

*Estudio de parámetros atómicos y
moleculares en espectroscopía de rayos x.
Aplicación a la cuantificación sin estándares.*

por

Silvina Paola Limandri

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía y Física como parte de
los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Octubre, 2011

© FaMAF-UNC 2011

Director: Dr. Jorge C. Trincavelli

Resumen

En este trabajo de tesis se determinaron parámetros atómicos y experimentales necesarios para la descripción de un espectro de emisión de rayos x. Para ello, se analizaron espectros de emisión inducidos por impacto de electrones y fotones, adquiridos con los dos sistemas de detección de rayos x comúnmente utilizados: espectrómetros dispersivos en energías y en longitudes de onda.

Dentro de la caracterización instrumental, desarrollamos un método experimental para la determinación de la eficiencia absoluta de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, basado en la comparación de un espectro medido con dicho sistema y otro adquirido con un sistema dispersivo en energías. Si bien la expresión que encontramos para la eficiencia es válida para el sistema particular de detección usado, el método puede aplicarse a otros espectrómetros y cristales.

Obtuvimos una expresión explícita para el cálculo de la función Voigt que describe el perfil de una línea de emisión. Dicha expresión se basa en la representación en términos de series de funciones trigonométricas e hiperbólicas de convergencia rápida. La expresión desarrollada permite una evaluación más rápida de la función Voigt que la asociada a otros algoritmos encontrados en la literatura, manteniendo además un nivel de precisión mayor que el requerido para aplicaciones espectroscópicas.

Estudiamos el comportamiento del área de la cola asimétrica hacia las bajas energías de los picos característicos de rayos x medidos con un detector de Si(Li) en función de la energía característica del fotón, de la energía de incidencia del electrón, del tiempo muerto y del tipo de detector utilizado. El comportamiento del área de la cola asimétrica con la energía del fotón característico es similar al del coeficiente de atenuación másica del material con el que está constituido el detector. No encontramos dependencia con la energía de incidencia del haz de electrones ni con el tiempo muerto asociado a la medición, al menos en los rangos estudiados. Encontramos además que, cuando se usan dos espectrómetros con el mismo tipo de detector y diferentes procesadores de pulsos, los picos son más asimétricos para menores valores de tiempos de procesamiento. Las diferencias son mayores cuando se usan distintos detectores.

Mediante simulaciones Monte Carlo, estudiamos los efectos relacionados con la atenuación y la deflexión que sufre el haz de electrones incidente al atravesar el recubrimiento conductor y una capa de óxido superficial. Se obtuvieron expresiones analíticas que permiten determinar la fracción electrones transmitidos, energía perdida y ángulo medio de deflexión del haz incidente al atravesar dichas capas en función de la energía del haz incidente, del número atómico del elemento oxidado y de los espesores másicos de las películas involucradas. A partir de estas expresiones, se propusieron correcciones a los modelos que describen el espectro de emisión de rayos x del sustrato, incluyendo además la contribución de los rayos x generados en la capa de óxido y en el recubrimiento conductor y la absorción de los rayos x en dichas capas.

Dentro de la determinación de parámetros atómicos, estudiamos la estructura fina del espectro $K\alpha$ y $K\beta$ para Mg, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Fe, Ni, y Zn. Para ello analizamos espectros medidos con alta resolución por impacto de electrones. Estudiamos la dependencia de los corrimientos de energías e intensidades relativas de las líneas satélites con el número atómico del átomo emisor. Presentamos además una discusión acerca de los diferentes mecanismos responsables de la creación de vacancias en la producción de líneas satélites de doble ionización y estudiamos el comportamiento de las intensidades de las líneas satélites de ionización múltiple en función de la energía de incidencia para Si. Determinamos anchos de líneas características M para Pb, Bi, Th y U y comparamos con las escasas determinaciones reportadas por otros autores.

Realizamos un estudio de la dependencia de la línea satélite $K\beta'$ en compuestos de Mn en función del espín nominal y efectivo del Mn, este último valor fue determinado mediante cálculos basados en la teoría de densidad funcional. Encontramos que la energía de la línea satélite $K\beta'$ aumenta linealmente con el espín efectivo del Mn para compuestos donde dicho elemento se encuentra en estado de oxidación 2. Analizamos además el comportamiento de la línea satélite mencionada basándonos en los efectos de interacción de intercambio y de transferencia de carga.

Determinamos experimentalmente secciones eficaces de ionización de capas K por impacto de electrones para C, O, Al, Si, y Ti. Para ello construimos películas delgadas sobre sustratos de carbono y de silicio y analizamos los espectros de emisión de rayos x de la capa, aplicando correcciones por la presencia del sustrato. Los resultados obtenidos fueron comparados con las escasas determinaciones experimentales disponibles en la literatura y con modelos empíricos y teóricos basados en la aproximación de Born de onda plana (PWBA), de onda distorsionada (DWBA) y en el modelo de Bethe con correcciones relativistas.

Los resultados alcanzados fueron aplicados al microanálisis con sonda de electrones para el perfeccionamiento de un programa de análisis cuantitativo sin estándares, basado en el refinamiento de parámetros (análogo al método Rietveld utilizado en difracción de rayos x).

Los estudios realizados en el marco de esta tesis permitirán contribuir al conocimiento de los procesos de interacción de electrones y fotones con la materia a partir de los parámetros atómicos estudiados. Los avances en este sentido, podrán extenderse a otras técnicas espectrométricas, o bien servirán para encarar situaciones no convencionales dentro del microanálisis con sonda de electrones, tales como el análisis sin estándares de partículas individuales y muestras rugosas o el estudio de enlaces químicos a partir de modificaciones en el espectro de rayos x característico.

Palabras Clave: microanálisis con sonda de electrones, EDS, WDS, asimetría de picos, eficiencia de detección, función Voigt, espectro de emisión de rayos x, sección eficaz de ionización, líneas satélites, cuantificación sin estándares.

PACS: 32.30.Rj, 33.70.Jg, 32.70.Jz, 32.70.Fw, 32.10.Fn, 36.20.Kd, 32.50.H, 07.85.Nc.

Abstract

In this thesis we have determined atomic and experimental parameters, which are necessary for the description of X-ray emission spectra. To this end, we have analyzed X-ray emission spectra induced by electron impact and acquired with the detection systems commonly used in X-ray spectroscopy: energy and wavelength dispersive spectrometers.

Regarding the instrumental characterization, an experimental method to determine the absolute efficiency of a wavelength dispersive spectrometer was developed, based on the comparison between spectra acquired with this spectrometer and with an energy dispersive system. Even though the analytical expression for the efficiency found here is valid for the particular detection system used, the method is applicable to other spectrometers and crystals.

We have obtained an analytical expression for the calculation of the Voigt function, which describes the emission line profile. Such expression is based on a representation in terms of series of hyperbolic and trigonometric functions and it converges rapidly. The developed expression allows to assess the Voigt function more rapidly than with previous algorithms found in the literature, reaching a degree of accuracy higher than the one required for spectroscopic applications.

We have studied the behavior of the area corresponding to the asymmetric tail appearing towards the low energy side in characteristic peaks acquired with an Si(Li) detector as a function of: the characteristic photon energy, the incident beam energy, the dead time and the kind of detector used. We observed that the dependence of the asymmetric tail area as a function of the characteristic photon energy is similar to that of the mass absorption coefficient of the material that constitutes the detector. We did not find a dependence neither with the incident beam energy nor with the dead time, at least in the studied ranges. In addition, we conclude that, when two spectrometers with the same kind of detector but different pulse processors are used, peaks become more asymmetric for the lower peaking time values. The differences are higher when different kinds of detectors are used.

By means of Monte Carlo simulations, we have studied effects related with the attenuation and deflection suffered by the incident electron beam when it passes through the conductive coating and an oxide layer on the surface of a bulk sample. Analytical expressions were obtained to determine the incident beam intensity and energy losses and the average deflection angle when it traverses these layers in terms of the incidence energy, the atomic number of the oxidized element and the film mass thicknesses. From these expressions, corrections for the models that describe the substrate X-ray emission spectrum, including the contribution of the X-rays generated in the oxide and conducting layers and the X-ray absorption in those layers were proposed.

With respect to the atomic parameter determination, we have studied the $K\alpha$ and $K\beta$ fine structure for Mg, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Fe, Ni and Zn by analyzing electron excited high resolution X-ray emission spectra. The dependence of the satellite line energy shifts and relative intensities with the atomic number of the emitter atom was studied. A discussion about different mechanisms responsible of multiple vacancy generation involved in double ionization satellite lines was presented, and the behavior of multiple ionization satellites as a function of the incidence energy for silicon was studied. We determined natural linewidths for characteristic M lines for Pb, Bi, Th, and U and our results were compared with the scarce determinations reported by other authors.

We have investigated the dependence of the $K\beta'$ satellite line for Mn-compounds as a function of the nominal and the effective Mn spin. The effective spin was determined by calculations based on density functional theory. We found that the $K\beta'$ energy linearly increases with the Mn effective spin for Mn^{2+} compounds. In addition, we analyzed the behavior of the $K\beta'$ in terms of exchange interaction and charge transfer effects.

Experimental *K*-shell ionization cross sections by electron impact were determined for C, O, Al, Si and Ti. For this purpose, thin films were deposited on carbon and silicon substrates and their X-ray emission spectra were analyzed, taking into account the influence of the substrate. The results obtained were compared with the scarce experimental data available in the literature and with empirical and theoretical models based on plane and distorted wave Born approximations (PWBA and DWBA, respectively) and with the Bethe model with relativistic corrections.

The results achieved in this thesis were applied in the field of electron probe microanalysis in order to improve a standardless quantification algorithm, based on parameters refinement (similar to the well known Rietveld Method, used in X-ray diffraction).

The researches performed in the framework of this thesis will contribute to a deeper knowledge of processes involved in electron and photon interaction with matter through the investigated atomic parameters. The advances may be extended to other spectrometric techniques, or will be useful to face non-conventional situations in electron microprobe analysis, such as standardless quantification of single particles and rough samples or chemical bounding analyses by studying modifications in the X-ray characteristic spectrum.

Key words: electron probe microanalysis, EDS, WDS, peak asymmetry, detection efficiency, Voigt function, ionization cross section, X-ray emission spectra, satellite lines, standardless quantification.

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que me han brindado su amistad, su compañía, su apoyo y sus consejos a lo largo de mi vida y especialmente durante esta etapa que está terminando. Algunas de ellas hoy están a mi lado, otras están bastante lejos y otras ya no están físicamente presentes, pero todas ocupan un lugar muy especial en mi corazón.

Al Dr. Jorge Trincavelli, mi director, por haber confiado en mí, por brindarme tanto de su tiempo, paciencia, entusiasmo y alegría con los que hemos trabajado todos estos años. Gracias por enseñarme con el ejemplo que para ser un buen investigador, primero hay que ser una buena persona.

A la Dra. Rita Bonetto, por su gran aporte en este trabajo y fundamentalmente por preocuparse por mí, por sus consejos, por recibirme en su casa, por las eternas y hermosas charlas y por su amistad. Gracias Rita por dar y dar sin esperar nada a cambio. Sos una gran persona y me enorgullece que seas mi amiga.

Al Dr. Marcos Vasconcellos y a la Dra Ruth Hinrichs de la UFRGS, por recibirme tan cálidamente sin siquiera conocerme, por compartir conmigo un mes inolvidable de trabajo, de enseñanzas y de paseos. Gracias por hacerme sentir como en mi casa, fue un placer para mí conocerlos.

A todos los integrantes del GEAN, quienes me han hecho sentir parte el grupo desde el primero momento, cuando comencé mi trabajo final allá por 2006. De cada uno de ustedes me llevo alguna enseñanza.

A todas las personas que forman parte de FaMAF, quienes simplemente con una sonrisa o un saludo me han mostrado lo privilegiada que soy al poder trabajar en esta facultad. Muchas gracias a mis compañeros de oficina, los viejos y los nuevos, y en especial a Sergio por tantos momentos, mates y cafés compartidos.

A mi familia y muy especialmente a mi mamá, por su cariño, su compañía, su comprensión, por alentarme y quererme tanto.

Muchísimas gracias a Víctor. Porque le diste sentido a mi vida, porque has estado conmigo en todo momento soportando valientemente mi mal humor y mis berrinches, siempre dispuesto a darme un gran abrazo. Te admiro y te amo por tu gran bondad.

Y finalmente, gracias a todos los organismos que con su financiación han permitido llevar a cabo esta tesis: CONICET, FaMAF, UNC, IUPAP y LNLS.

Índice

1. Introducción	1
1.1 Motivación	1
1.2 Aportes de este trabajo	3
1.3 Organización de la tesis	4
2. Consideraciones Generales	7
2.1 El espectro de emisión de rayos x: Fundamentos teóricos	7
2.1.1 El espectro de rayos x característicos: Las líneas de diagrama	7
2.1.2 Las líneas satélites	10
2.1.3 El espectro continuo de rayos x	15
2.2 Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)	15
2.2.1 Principios del análisis con microsonda de electrones	15
2.2.2 Interacción de los electrones con la materia	16
2.2.3 Radiación del continuo: Bremsstrahlung	17
2.2.4 Métodos de cuantificación	18
2.2.5 Expresiones para la determinación de las intensidades de líneas características	18
2.2.5-1 Corrección por número atómico	18
2.2.5-2 Corrección por absorción	21
2.2.5-3 Corrección por fluorescencia	22
2.2.5-4 Modelos para la función distribución de ionizaciones	22
2.3 Sistemas de detección de rayos x	23
2.3.1 Sistema dispersivo en energías	23
2.3.2 Sistema dispersivo en longitudes de onda	28
2.3.3 Eficiencia	30
2.3.4 Tiempo muerto	31
2.3.5 Picos espurios	31
3. Equipamiento y Métodos Utilizados	35
3.1 Equipamiento	35
3.2 Métodos: El programa POEMA	36
3.2.1 Descripción teórica del espectro	37
3.2.2 Procedimiento de minimización	45
4. Estudio de Parámetros Experimentales	49
4.1 Caracterización de un espectrómetro EDS	49
4.1.2 Asimetría de los picos característicos	50
4.1.2-1 Condiciones experimentales	51
4.1.2-2 Resultados y discusión	51
4.1.2-3 Conclusiones	57

4.1.3	Eficiencia de un detector dispersivo en energías	58
4.2	Caracterización de un espectrómetro WDS.....	60
4.2.1	La función Voigt	60
4.2.1-1	Implementación de la nueva expresión para la función Voigt	61
4.2.1-2	Comparación entre los perfiles Voigt y pseudo-Voigt.....	63
4.2.1-3	Calidad de la expresión dada para la función Voigt.....	65
4.2.1-4	Conclusiones	66
4.2.2	Método experimental para la determinación de la eficiencia de un WDS.....	66
4.2.2-1	Condiciones experimentales.....	67
4.2.2-2	Desarrollo del método	67
4.2.2-3	Resultados y discusión	70
4.2.2-4	Conclusiones	75
4.3	Influencia del recubrimiento conductor y de una capa de óxido superficial en EPMA	75
4.3.1	Condiciones experimentales y simulaciones	77
4.3.2	Resultados y discusión	77
4.3.3	Algunos ejemplos	87
4.3.4	Conclusiones	90
5.	Estudio de Parámetros Atómicos en Elementos Puros	91
5.1	Transiciones satélites K en elementos con $12 \leq Z \leq 30$	91
5.1.1	Condiciones experimentales.....	92
5.1.2	Líneas satélites en la región $K\alpha$ del espectro.....	92
5.1.2-1	Resultados y discusión	93
5.1.2-2	Conclusiones	101
5.1.3	Líneas satélites en la región $K\beta$	102
5.1.3-1	Resultados y discusión.....	103
5.1.3-2	Conclusiones	112
5.2	Estructura de los espectros de emisión M de Pb, Bi, Th y U.....	113
5.2.1	Condiciones experimentales.....	113
5.2.2	Resultados y discusión	114
5.2.3	Conclusiones	118
6.	Estudio de Líneas Satélites $K\beta$ en Compuestos de Mn.....	119
6.1	Compuestos de Mn: un sistema completo de estudio.....	119
6.2	Condiciones experimentales.....	121
6.3	Resultados y discusión	122
6.4	Conclusiones	129
7.	Determinación de Secciones Eficaces de Ionización en capas K para C, O, Al, Si y Ti.....	131
7.1	Motivación.....	131
7.2	Condiciones experimentales.....	133
7.3	Expresiones involucradas en la determinación de la sección eficaz.....	135
7.4	Resultados y discusión	137
7.5	Conclusiones	151

8. Aplicación a la Cuantificación Sin Estándares	153
8.1 Introducción	153
8.2 Condiciones experimentales.....	155
8.3 Resultados y discusión.....	155
8.3.1 Método de ajuste para la cuantificación con el programa POEMA	157
8.3.2 Método de cuantificación con el software sin estándares GENESIS Spectrum®.....	161
8.3.3 Comparación de resultados	162
8.4 Conclusiones	170
9. Conclusiones Finales	173
9.1 Comentarios y conclusiones generales.....	173
9.2 Perspectivas de investigación.....	178
Apéndice I: Algoritmo utilizado para el cálculo numérico de la función error.....	181
Apéndice II: Métodos usados para la construcción y caracterización de películas delgadas...	183
Bibliografía	189

Capítulo 1

Introducción

En esta tesis estudiamos parámetros atómicos e instrumentales en el marco de la espectroscopía de emisión de rayos x. Los resultados obtenidos fueron aplicados al microanálisis con sonda de electrones para el desarrollo de un sistema de análisis cuantitativo sin estándares y de caracterización de enlaces químicos. En este capítulo pretendemos mostrar los antecedentes más relevantes que motivaron el desarrollo de esta tesis y hacer un resumen de los avances alcanzados en el marco de la misma.

1.1 Motivación

Existen diversos parámetros que son claves para poder dar una descripción adecuada de los procesos que rigen la interacción de electrones y fotones con la materia; entre ellos se puede mencionar la sección eficaz de ionización, el coeficiente de producción de fluorescencia y las probabilidades relativas de transición en capas atómicas internas. Por otra parte, estos parámetros son esenciales en distintos métodos de análisis no destructivo sin estándares. A pesar de los numerosos modelos teóricos, semiempíricos y determinaciones experimentales de secciones eficaces (1; 2), coeficientes de producción de fluorescencia (3; 4) y probabilidades de transición radiativa (5-13) que se han llevado a cabo hasta el momento, la gran dispersión de datos en algunos casos y la escasez de resultados en otros (particularmente para las capas L y más aún para las M) hacen necesario un estudio sistemático que permita producir una base de datos completa y confiable.

El avance en el conocimiento de los parámetros mencionados constituye una contribución importante en el área de la física atómica y además, es fundamental para el desarrollo de una metodología de análisis cuantitativo no destructivo sin estándares. Por ejemplo, en la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA, por sus siglas en inglés), en la expresión que relaciona las intensidades características de un espectro de rayos x obtenido por impacto de electrones con las concentraciones de los elementos de la muestra, la sección eficaz de ionización y el coeficiente de producción de fluorescencia de la capa atómica de interés, así como la probabilidad relativa de transición de la línea considerada, aparecen como factores multiplicativos que se cancelan con los correspondientes de un patrón en el caso de análisis con estándares, pero que deben conocerse con precisión si se quiere abordar una metodología sin estándares (14; 15).

El análisis cuantitativo sin estándares mediante primeros principios ha sido uno de los desafíos principales para los investigadores de la técnica casi desde sus comienzos (16-18). Esto se debe a que, a las ventajas inherentes a la misma: análisis no destructivo y a escala micrométrica, se agregarían simplicidad, rapidez y generalidad propias de un método sin estándares. Abordar el desarrollo de un método para este tipo de análisis requiere de mucho trabajo y del conocimiento de una gran cantidad de parámetros atómicos y experimentales, ya que no es suficiente contar con una descripción cabal de los procesos básicos de interacción que dan lugar a los picos característicos y al espectro continuo sobre el que se hallan montados (19; 20), sino que es imprescindible además conocer en detalle las características del sistema de detección utilizado, sea este dispersivo en energías (EDS, por sus siglas en inglés) o en longitudes de onda (WDS, por sus siglas en inglés). Por ejemplo, en un EDS debe tenerse en cuenta la eficiencia del detector de Si(Li), gobernada por los espesores característicos de su ventana, el pico de fluorescencia interna del silicio, los picos suma, los picos de escape y la asimetría debida a la colección incompleta de cargas. En un WDS, por otro lado, hay que considerar con cuidado la focalización y colimación del haz incidente, la eficiencia de conteo del espectrómetro, la corrección por tiempo muerto, los picos de órdenes superiores a uno, la estabilidad del haz a lo largo del análisis, la probabilidad de generar un pico de escape por efecto fotoeléctrico en dicho gas, la reflectividad del cristal analizador, etc.

Las incertezas con las que se conocen ciertos parámetros atómicos e instrumentales hacen que en EPMA, los métodos de análisis cuantitativo sin estándares basados en primeros principios, es decir, en la descripción de la generación, propagación y detección del espectro de rayos x, tengan asociados errores considerables. Por este motivo, han perdido interés a lo largo del tiempo (21).

Las técnicas espectroscópicas de rayos x son poderosas no sólo para realizar análisis elementales sino también para estudiar la estructura electrónica de materiales, ya que los espectros de emisión y absorción de rayos x son sensibles al entorno químico de los elementos en las moléculas y sólidos (22; 23). Con los recientes avances en los espectrómetros de alta resolución, en las fuentes de rayos x de alta potencia y facilidades de la radiación sincrotrón, la espectroscopia de rayos x se ha convertido en una de las herramientas experimentales más apropiadas para estudiar procesos de correlación electrónica, dinámica de excitación, relajación y entorno químico del átomo emisor.

Las líneas fluorescentes que se originan en transiciones desde la banda de valencia a las capas atómicas más internas son las candidatas más seguras para reflejar cambios químicos, dado que los orbitales de esta banda son los que más cambian entre diferentes especies químicas. En los elementos del tercer período, estas líneas pertenecen al espectro $K\beta$. Las energías de las líneas satélites que acompañan a las transiciones principales pueden ser usadas para identificar el tipo elemental de ligando, mientras que las intensidades están relacionadas con el número de primeros vecinos y distancias a los ligandos (24; 25).

En el grupo de espectroscopia atómica y nuclear de esta facultad se realiza investigación en microanálisis con sonda de electrones y otras técnicas espectrométricas, desde el punto de vista básico, en lo referente a instrumental, a generación de estrategias de cuantificación y en aplicaciones analíticas de diversa índole, desde hace más de treinta años. En particular, a partir del año 1999 se ha comenzado a implementar una metodología de análisis basada en el refinamiento de parámetros (11; 13; 26; 27), análoga al método de Rietveld utilizado en difracción de rayos x (28-30). Este método consiste en minimizar las diferencias cuadráticas entre un espectro experimental y una función analítica que tiene en cuenta los picos característicos y la radiación del continuo de la muestra, así como distintos efectos de detección. El algoritmo, implementado en el programa POEMA (Parameter Optimization in Electron Microprobe Analysis) inicialmente para sistemas EDS, parte de ciertos valores iniciales para los diferentes parámetros involucrados, los cuales son optimizados mediante un proceso numérico

iterativo. Cuando se conocen con la precisión necesaria todos los otros parámetros en juego, es posible obtener por refinamiento las concentraciones másicas; en ese caso, estamos aplicando el método como herramienta de análisis cuantitativo. Esto último constituyó la motivación principal de mi tesis: lograr que el algoritmo de refinamiento funcione como un método confiable para la cuantificación sin estándares tanto para sistemas EDS como para WDS. No sólo apuntamos a eso, sino que también nos propusimos aplicar el programa para el estudio e identificación de especies químicas, es decir para la caracterización de enlaces químicos.

El desafío de lograr un método confiable de cuantificación sin estándares y de caracterización de enlaces químicos nos interesó no sólo por su objetivo final, sino también porque las etapas intermedias involucran aportes tanto al área de física básica como en la caracterización instrumental.

1.2 Aportes de este trabajo

Como se mencionó en la sección anterior y se comentará más en detalle en el capítulo 3, parte del algoritmo de refinamiento (implementado en el programa POEMA) que mejoramos en este trabajo fue desarrollado previamente a esta tesis. En particular, al comienzo de esta tesis, la rutina funcionaba como programa de refinamiento de espectros medidos en sistemas EDS, y para la realización de análisis semicuantitativos. Lo que se hizo en el marco de esta tesis fue extender su funcionamiento para sistemas WDS y completarlo para que funcione como herramienta más precisa de análisis cuantitativo y caracterización de enlaces químicos. Para ello se estudiaron parámetros involucrados en la descripción de un espectro completo de rayos x (incluyendo aspectos instrumentales) que hasta el momento se conocían con poca precisión. En este sentido, este trabajo de tesis contribuye tanto a la caracterización instrumental de sistemas de detección de rayos x, como a la física atómica básica, a través del estudio de diversos parámetros atómicos involucrados en la descripción de un espectro de emisión de rayos x.

En cuanto a la caracterización instrumental de espectrómetros dispersivos en longitudes de onda, desarrollamos un método experimental para la determinación de su eficiencia. Este método se basa en la comparación de las intensidades detectadas para la radiación de fondo en un espectro medido con un sistema WDS y en otro adquirido con un sistema EDS en las mismas condiciones de medición y para la misma muestra (31). En sistemas WDS el perfil de los picos característicos está dado por una función Voigt, la cual es difícil de implementar en algoritmos iterativos, ya que algunas expresiones numéricas para dicha función requieren mucho tiempo computacional de cálculo. Por este motivo, desarrollamos e implementamos un algoritmo rápido y preciso para la evaluación de la función Voigt (32). Por otro lado, para sistemas EDS caracterizamos la asimetría de los picos característicos, la cual está asociada al fenómeno de colección incompleta de cargas (33).

También estudiamos el efecto de la atenuación del haz de electrones incidente sobre una muestra y de los fotones característicos emitidos hacia el detector en presencia de la capa superficial de óxido que suele formarse en especies metálicas y de la capa conductora que usualmente se deposita sobre muestras no conductoras para disminuir daños por calentamiento y acumulación de carga eléctrica. Haciendo uso de simulaciones Monte Carlo, encontramos expresiones relativamente simples para describir los efectos mencionados y las incorporamos al programa de refinamiento POEMA (34).

En cuanto al estudio de parámetros atómicos, en esta tesis realizamos una caracterización completa de la zona *K* del espectro de rayos x de elementos puros con número atómico entre 12 y 30 (35; 36) incluyendo el estudio de líneas satélites asociadas a diferentes procesos y mecanismos de relajación: transiciones en presencia de agujeros espectadores, efecto Auger radiativo, interacción de

intercambio, etc. Además, finalizamos con el estudio de la estructura del espectro M de U, Pb, Bi y Th comenzado en mi trabajo final de licenciatura. Gracias al avance que logramos en la implementación de la función que describe los picos medidos con WDS, pudimos determinar anchos naturales de líneas M de dichos elementos (37). Además estudiamos la estructura fina del espectro $K\beta$ en compuestos de Mn, y pudimos relacionar de manera directa la intensidad de una de las líneas satélites (conocida como $K\beta'$) con el espín efectivo de la capa $3d$ del Mn (38). También determinamos experimentalmente secciones eficaces de ionización de la capa K para C, O, Al, Si y Ti, clarificando en algunos casos la discrepancia entre los escasos resultados experimentales encontrados en la literatura.

Finalmente luego de incorporar estos avances en el programa POEMA, evaluamos la calidad del algoritmo para la cuantificación sin estándares. Para ello, cuantificamos una serie de espectros de patrones minerales medidos con sistema EDS y los comparamos con los resultados arrojados por uno de los programas comerciales de cuantificación sin estándares que suele venir incorporado en las microsondas y microscopios electrónicos. Obtuvimos resultados superiores con nuestro programa, y además, las diferencias relativas a las concentraciones nominales obtenidas con POEMA resultaron menores que el 10% en el caso de elementos mayoritarios y minoritarios.

A lo largo de esta tesis daré una descripción detallada de los puntos resumidos anteriormente.

1.3 Organización de la tesis

Una breve introducción describiendo los antecedentes y motivaciones que dieron lugar al desarrollo de esta tesis junto con un resumen de los principales aportes de la misma fueron presentados en este capítulo.

Este trabajo se basa en el procesamiento y análisis de espectros de emisión de rayos x, la mayoría de los cuales han sido obtenidos mediante excitación con electrones; es por ello que en el capítulo 2 damos una introducción breve sobre los aspectos físicos de un espectro de rayos x y sobre la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA), abarcando todos los conceptos y expresiones necesarios para el entendimiento de la tesis.

En el capítulo 3 haremos referencia a los equipos de medición utilizados y a las metodologías empleadas para el análisis de espectros. Es en este capítulo donde describiremos el programa POEMA de refinamiento de parámetros en microanálisis con sonda de electrones, usado para el procesamiento de espectros y mejorado para la cuantificación sin estándares en esta tesis.

En el capítulo 4 nos centramos en la caracterización instrumental y experimental realizada. Comenzamos mostrando el análisis y los resultados obtenidos para el estudio de dos aspectos relacionados a sistemas EDS: la asimetría de los picos característicos y la eficiencia de un detector Si(Li). Continuamos con el estudio de sistemas WDS: presentamos el método experimental que desarrollamos para determinar la eficiencia de dicho espectrómetro y el algoritmo que implementamos para la evaluación de la función Voigt. Por último, mostramos y analizamos las expresiones propuestas para describir la influencia del recubrimiento conductor y de la oxidación espontánea (que suele darse en algunas especies metálicas) en el espectro de emisión de rayos x inducido por electrones.

En el capítulo 5 comenzamos a mostrar resultados relacionados con los parámetros atómicos estudiados. En la primera parte, presentamos la caracterización de líneas satélites que aparecen en la región del espectro de emisión $K\alpha$ y $K\beta$ para elementos puros con número atómico entre 12 y 30. En la

segunda parte del capítulo, se muestran los resultados obtenidos para los anchos naturales de líneas M en U, Pb, Bi y Th.

En el capítulo 6 abordamos el estudio de la estructura de la región $K\beta$ del espectro en compuestos de Mn. Decidimos presentar estos resultados en un capítulo aparte por dos motivos: el primero de ellos se debe al hecho de que en compuestos, el entorno químico es responsable de la aparición de líneas satélites adicionales a las que se presentan en elementos puros. El otro motivo es experimental, ya que los espectros de emisión de rayos x analizados fueron obtenidos con radiación sincrotrón, es decir con incidencia de fotones en el material, lo cual constituye una forma de excitación diferente a la utilizada para el resto de experimentos llevados a cabo en esta tesis (los cuales fueron realizados mediante excitación con haz de electrones).

En el capítulo 7 presentamos los resultados de las secciones eficaces de ionización para C, O, Al, Si, y Ti obtenidos a partir del análisis de los espectros de emisión correspondientes a películas delgadas (de 10 nm aproximadamente) de Al, Si, Ti, Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 depositados sobre sustrato de carbono. Primero se mostrará la caracterización de las capas (determinación de densidades y espesores) y del resto de los parámetros involucrados en la expresión que relaciona las intensidades características con las secciones eficaces de ionización (eficiencia de detección, ángulo sólido subtendido por el detector, etc). Los valores obtenidos para las secciones eficaces se comparan con otras determinaciones experimentales, teóricas y expresiones semiempíricas disponibles en la literatura.

El análisis de la performance del algoritmo de refinamiento de parámetros implementado en el programa POEMA como método para la cuantificación sin estándares se presenta en el capítulo 8. En este capítulo, luego de implementar en el programa POEMA las expresiones descritas en los capítulos anteriores, analizamos las diferencias de las concentraciones obtenidas con este programa para 36 patrones minerales respecto de las concentraciones nominales y comparamos nuestros resultados con los arrojados por otros programas de cuantificación sin estándares.

Finalmente, en el capítulo 9 resumimos las principales conclusiones de este trabajo y presentamos algunas ideas para trabajos futuros en esta línea de investigación. Dos apéndices se han incluido para agregar información complementaria. En el apéndice I, resumimos el algoritmo que utilizamos para calcular uno de los factores necesarios para obtener la función Voigt, descrita en el capítulo 4. En el apéndice II incluimos una descripción breve de las técnicas utilizadas para la fabricación y caracterización de las películas, cuyos espectros fueron analizados en el capítulo 7 para la obtención de secciones eficaces de ionización.

Capítulo 2

Consideraciones Generales

En este capítulo presentamos los conceptos fundamentales necesarios para el desarrollo de esta tesis. En la primera parte daremos una descripción de los procesos involucrados en la generación de un espectro de emisión de rayos x, incluyendo una discusión sobre los orígenes de las líneas satélites. La segunda parte tratará sobre la técnica central utilizada en este trabajo de tesis: el microanálisis con sonda de electrones. Se presentarán los principios involucrados en la generación de rayos x en un sólido debido específicamente a la incidencia de un haz de electrones, se describirán los factores que relacionan la intensidad de los rayos x característicos con las concentraciones de los elementos presentes en una muestra y se mencionarán algunos métodos de análisis cuantitativo con y sin estándares, haciendo especial hincapié en estos últimos. Finalmente presentaremos las características principales de los dos sistemas de detección de rayos x utilizados, incluyendo un resumen de los picos espurios asociados a cada sistema.

2.1 El espectro de emisión de rayos x: Fundamentos teóricos

Un espectro de emisión de rayos x consiste en un fondo de rayos x (conocido como espectro continuo), el cual se extiende hasta la energía correspondiente a la energía máxima de las partículas incidentes, superpuesto con picos y estructuras que aparecen a energías discretas (rayos x característicos, líneas y bandas satélites). El sistema de detección utilizado modifica las intensidades y la forma de las líneas e introduce nuevas estructuras conocidas como picos espurios.

2.1.1 El espectro de rayos x característicos: Las líneas de diagrama

Los rayos x característicos se emiten como consecuencia de transiciones electrónicas entre niveles atómicos internos del átomo. Para que tales transiciones sean posibles, primero debe ser creada una vacancia en un nivel interno del átomo y luego, un electrón procedente de un nivel más externo debe decaer, llenando la vacancia de manera radiativa. En fluorescencia de rayos x estas vacancias son creadas por rayos x como resultado del efecto fotoeléctrico. Éste involucra la absorción de un fotón y la eyección de un electrón del átomo, que queda en un estado excitado. En microanálisis con sonda de electrones, las vacancias se crean debido a ionizaciones producidas por los electrones del haz

incidente. Existen otras posibles fuentes de excitación tales como protones o iones, los cuales dan lugar a la técnica PIXE (particle induced X-ray emission).

Para poder arrancar un electrón de alguna capa electrónica es necesario que la energía de la partícula incidente sea mayor que la energía de ligadura de dicha capa. Los nombres de las capas atómicas en la notación de Barkla, de más interna a más externa son: *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, etc. Los electrones en cada capa se clasifican de acuerdo al momento angular y dirección de espín (39). La capa *K* está formada por un único nivel atómico ($1s_{1/2}$) mientras que la *L* consta de tres subcapas: L_1 , L_2 y L_3 , la *M* de cinco, la *N* de siete, la *O* de nueve, etc. Cada una de estas subcapas se designa de acuerdo al orden energético del orbital atómico correspondiente, por ejemplo en la capa *L*, la subcapa L_1 corresponde al orbital atómico $2s_{1/2}$, la L_2 al $2p_{1/2}$ y la L_3 al $2p_{3/2}$.

Cuando se crea una vacancia en las capas atómicas internas, el átomo queda en un estado muy inestable. El tiempo de vida medio τ de un hueco interno es del orden de 10^{-15} s (23). Este tiempo está relacionado con la incertidumbre en energía Γ del hueco a través del principio de incerteza de Heisenberg: $\Gamma\tau \approx \hbar \approx 10^{-16}$ eVs. De este modo, un tiempo de vida medio de 10^{-15} s implica un ensanchamiento mínimo de 0,1 eV.

Hay dos vías principales de decaimiento: mediante la emisión de un fotón característico (fluorescencia) o mediante la emisión de un electrón (efecto Auger o transiciones Coster Kronig). En el proceso de decaimiento tipo Auger, denotado por $A_l B_n C_m$, un electrón de una capa externa B_n llena la vacancia en la capa interna A_l y la energía involucrada en la transición es usada para arrancar un tercer electrón de la capa C_m , el cual se lleva el remanente de energía como energía cinética. Los elementos más livianos son más susceptibles a estos tipos de decaimiento. Las transiciones Coster Kronig (CK) son transiciones tipo Auger donde las vacancias son transferidas dentro de la misma capa atómica. La notación es similar a la de las transiciones Auger; por ejemplo, una transición CK $L_1 L_2 M_3$ implica que la vacancia inicial en la subcapa L_1 fue transferida a la subcapa L_2 con la emisión de un electrón de la subcapa M_3 (40).

Si se produce una vacancia en una de las capas atómicas internas del átomo y el decaimiento electrónico subsiguiente está acompañado por la emisión de un fotón característico, la energía de este fotón es igual a la diferencia de energía del átomo entre el estado inicial y el final. Por este motivo, la energía de tales fotones es característica del decaimiento particular y del elemento en el cual se produjo ese decaimiento.

Las líneas características correspondientes a la emisión de un fotón luego de una transición electrónica entre dos niveles atómicos (conocidas como líneas de diagrama) suelen dividirse en grupos, de acuerdo con la capa hacia la cual decae el electrón: el grupo de las líneas *K*, el grupo de las líneas *L*, el grupo de líneas *M*, etc. Cada grupo está compuesto de varias líneas que dependen de la subcapa de la cual decae el electrón. Hay dos notaciones establecidas para designar a las líneas características. La primera, históricamente utilizada en espectroscopía, es la notación de Siegbahn, en la cual mediante una letra mayúscula se indica la capa donde se creó la vacancia, con letras griegas se indica la intensidad del pico (generalmente en orden descendente, comenzando por α) y con números naturales en subíndice se muestra el desdoblamiento. Así por ejemplo, la línea $L\beta_1$ corresponde a una transición desde la subcapa M_4 hacia la subcapa L_2 . La segunda notación (más intuitiva que la anterior) es la de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), en la cual se menciona primero la subcapa hacia la cual decae el electrón y luego la subcapa desde la que proviene el electrón; de esta manera, en el ejemplo anterior, la línea se denotaría por L_2-M_4 . Ambas notaciones se utilizarán indistintamente en este trabajo de tesis. En la figura 2.1 se muestran esquemáticamente las transiciones de diagrama principales que involucran transiciones hacia el grupo *K* y *L*, junto con los dos tipos de notaciones asociadas.

Dada una vacancia en un átomo, existe una probabilidad P específica de que esa vacancia sea llenada por un decaimiento desde una cierta capa; ésta es la probabilidad de transición. El cálculo de la probabilidad de transición $P_{f,i}$ desde un estado atómico inicial i a un estado atómico final f , entre un instante t_o y un instante posterior t , puede calcularse a partir del operador transición $T(t,t_o)$ (23):

$$P_{f,i} = |\langle \psi_f | T(t,t_o) | \psi_i \rangle|^2 \quad (2.1)$$

donde ψ_f y ψ_i son las funciones de onda correspondientes a los estados final e inicial del electrón, respectivamente. Los estados del electrón están caracterizados por los números cuánticos n , l , y j , siendo n el número cuántico principal que indica la capa atómica, l denota el momento angular del orbital correspondiente y j representa al vector resultante de la suma del momento angular y el momento de espín. A partir de la conservación de la energía, del momento angular y de consideraciones acerca de la paridad de las funciones de onda del electrón, algunas de las $P_{f,i}$ resultan nulas en la aproximación dipolar del operador $T(t,t_o)$, es decir, hay transiciones que están “prohibidas”. Esto da lugar a las llamadas reglas de selección dipolar; en base a estas reglas, las transiciones permitidas son aquellas que satisfacen las siguientes condiciones para los números cuánticos: $\Delta n \geq 1$, $\Delta l = \pm 1$ y $\Delta j = 0$ ó ± 1 .

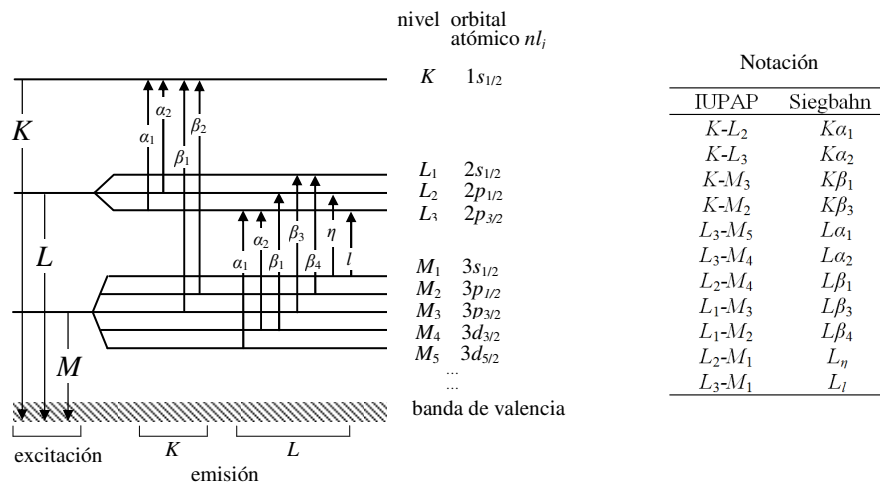


Figura 2.1: Diagrama esquemático de las líneas de emisión más comunes (izquierda) y las dos notaciones usadas para indicar las líneas de diagrama (derecha).

La probabilidad relativa de una transición desde la subcapa B_j hacia la subcapa A_j se define como el cociente entre la probabilidad de transición absoluta de ese decaimiento y la suma de todas las probabilidades absolutas de decaimientos que involucran la subcapa A_j .

La probabilidad de que el nivel A_j sea llenado por un decaimiento radiativo (sin importar la subcapa desde la cual ocurre) se denomina producción de fluorescencia ω_{A_j} de la subcapa A_j y se define como el número de fotones característicos producidos por decaimientos al nivel A_j dividido por el número de vacancias primarias que se generaron en ese nivel. Es importante notar que tanto la probabilidad de transición como la producción de fluorescencia son parámetros atómicos independientes de la partícula con la que se generó la vacancia (41).

En el caso de las transiciones Coster Kronig, la probabilidad de transferir una vacancia de la capa A_i a la A_j se denota por $f_{i,j}$. Notar que con esta definición i debe ser menor que j .

2.1.2 Las líneas satélites

La posibilidad de la reorganización no radiativa de un átomo ionizado en una capa interna tiene tres consecuencias importantes en el espectro de rayos x (42): influye en el ancho de las líneas de emisión, influye en la intensidad de las líneas de emisión, y causa la aparición de líneas satélites. Las líneas características de emisión de rayos x (o líneas de diagrama) usualmente están acompañadas de estas líneas satélites (cuyas energías no corresponden a diferencias de energía entre dos niveles), las cuales son conocidas como “estructura fina del espectro”. Estas estructuras satélites tienen distintos orígenes y pueden proveer información de los procesos de correlación electrónica, dinámica de excitación, relajación, estructura atómica y entorno químico del átomo emisor (43).

Para poder observar experimentalmente estas estructuras es necesario contar con espectrómetros de buena resolución y una buena estadística de conteo, ya que las mismas son muy débiles y además se encuentran muy cercanas a las transiciones de diagrama (separadas alrededor de 20 eV o menos). En las secciones siguientes haremos referencia al origen y clasificación de las líneas satélites que aparecen en la región del espectro de emisión K , estudiado en esta tesis.

Líneas satélites producidas por multivacancias

Resultan de reacomodamientos electrónicos simultáneos con el proceso de ionización durante los mecanismos de desexcitación de los átomos ionizados (43). Generalmente aparecen con energía mayores que el pico principal y son el resultado de transiciones en presencia de agujeros espectadores producidos por ionización múltiple. La presencia de una vacancia o agujero espectador no llenado durante una transición es responsable de la distorsión de los niveles de energía atómicos, y luego, de la existencia de líneas conocidas como líneas satélites de ionización múltiple. La energía e intensidad de estas líneas depende del nivel donde se encuentre/n el/los agujero/s espectador /es y de la probabilidad de generación de vacancias múltiples respectivamente.

En el caso de líneas K , cuatro mecanismos participan en la creación de agujeros espectadores: procesos shake-off, shake-up, two-step-one (TS1) y two-step-two (TS2) (44). Los primeros dos mecanismos también se conocen como mecanismos de un paso (one-step) y consisten en la eyección de un electrón atómico hacia el continuo (shake-off) o la excitación hacia un nivel ligado desocupado (shake-up) debido al cambio repentino en el potencial atómico que ocurre luego de una ionización en una capa interna (45). Los últimos dos procesos se conocen como mecanismos de dos pasos (two-step). En los mecanismos TS1, el electrón eyectado luego de la primera colisión interactúa con otro electrón ligado del mismo átomo creando una nueva vacancia. Por otro lado, TS2 hace referencia a un proceso en el cual ambas vacancias se generan secuencialmente por la misma partícula incidente. Por este motivo, el proceso TS2 no es posible para excitación con fotones. La probabilidad de los mecanismos de un paso es independiente de la partícula incidente, mientras que, para los mecanismos de dos pasos, depende de la energía y del tipo de proyectil. El proceso TS2 es el responsable de que las líneas satélites de ionización múltiple sean tan intensas como las líneas principales cuando se bombardea la muestra con iones pesados (46). A modo de ejemplo, en la figura 2.2 se muestra el espectro $K\alpha$ de aluminio y las líneas satélites, medido por Mauron et. al (47) bajo diferentes

condiciones: excitación con electrones a 20 keV y con fotones a 30 keV y los espectros medidos por Knudson et al. (46) mediante excitación con protones y con iones de nitrógeno a 5 MeV.

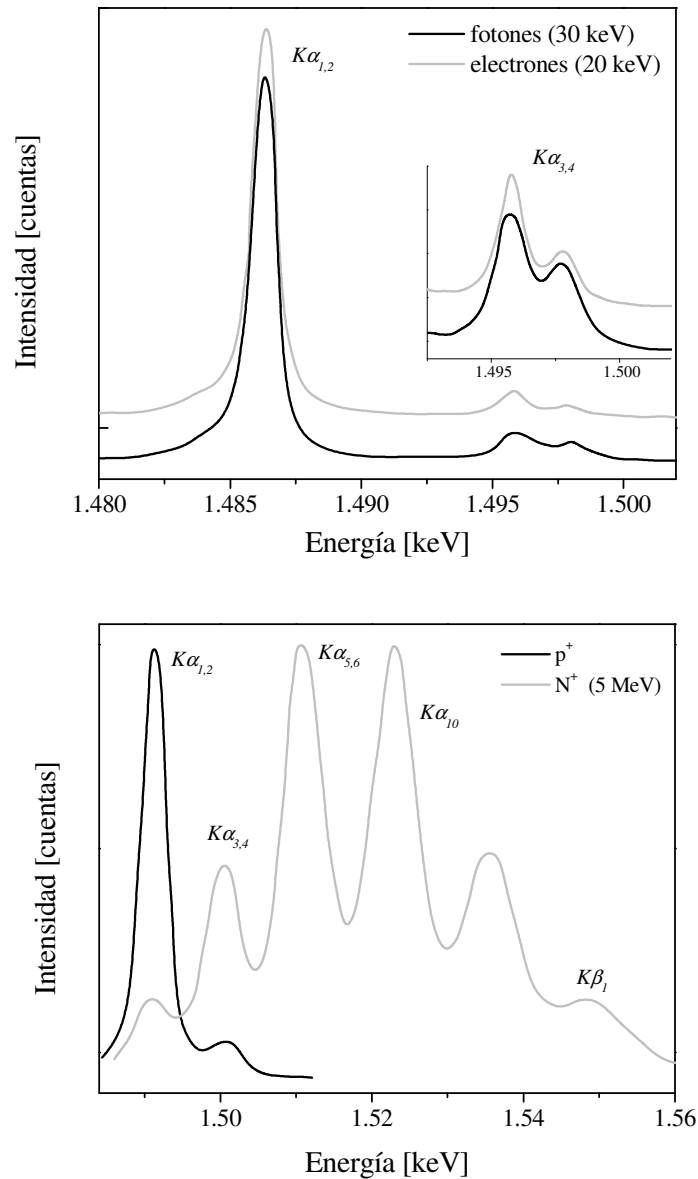


Figura 2.2: Espectro $K\alpha$ de Al. Gráfico superior: mediciones de Mauron et al. (47) mediante excitación con electrones a 20 keV y con fotones a 30 keV; gráfico inferior: mediciones de Knudson et. al (46) correspondientes a excitación con protones y con iones de nitrógeno a 5 MeV.

Hay dos terminologías utilizadas para denotar líneas satélites en presencia de huecos espectadores. La notación más utilizada en el área de excitación con iones involucra el nombre de la línea de diagrama en la notación de Siegbahn seguida por el nombre de la capa en la que se encuentran los agujeros espectadores y el número de huecos espectadores presentes en esa capa. En el caso de

líneas $K\alpha$ y $K\beta$ con n agujeros espectadores en las capas L y M respectivamente, la notación para una línea satélite de ionización múltiple sería $K\alpha L^n$ o $K\beta M^n$. La segunda notación involucra el nombre de la línea en la notación de Siegbahn seguida de un supraíndice en números romanos o subíndice en números arábigos que hace alusión a la capa donde se encuentra el hueco espectador y el número de huecos espectadores. Así por ejemplo, las líneas $K\beta^{\text{III}}$ y $K\beta^{\text{IV}}$ son transiciones $K\beta$ en presencia de un agujero espectador en las capas L_1 y L_2 ; las líneas $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$ son transiciones $K\alpha$ en presencia de dos huecos espectadores en la capa L . En la tabla 2.1 se resume la notación utilizada en este trabajo para las líneas satélites K debidas a la presencia de huecos espectadores y el significado de la misma.

Tabla 2.1: Notación utilizada en este trabajo para las líneas satélites de ionización múltiple.

Notación usada en este trabajo	Descripción de la línea satélite	Grupo satélite
$K\alpha_3$		
$K\alpha_4$	Transición $K\alpha$ en presencia de un hueco espectador en subcapa $2p$	$K\alpha L^1$
$K\alpha'$		
$K\alpha_5$	Transición $K\alpha$ en presencia de dos huecos espectadores en la capa L	$K\alpha L^2$
$K\alpha_6$		
$K\beta^{\text{III}}$	Transición $K\beta$ en presencia de un hueco espectador en la capa L	$K\beta L^1$
$K\beta^{\text{IV}}$		

Estructuras satélites debidas al Efecto Auger Radiativo

El efecto Auger radiativo (RAE, por sus siglas en inglés) es un proceso que compite con la emisión de una línea de diagrama, en el cual un hueco en una capa atómica interna se llena por una transición de un electrón de una capa más externa, resultando en la emisión de un fotón y de otro electrón de una capa externa (48; 49). El fotón emitido comparte la energía disponible con el electrón eyectado; luego esta energía es menor que la correspondiente línea de diagrama. La estructura RAE tiene una distribución en energías aproximadamente simétrica alrededor de un máximo conocido como pico RAE. La máxima energía de esta estructura, conocida como borde RAE corresponde a un electrón emitido con energía cinética igual a cero. A modo de ejemplo, en la figura 2.3 se muestra la estructura RAE en la zona $K\beta$ del espectro de Ti mediante excitación con fotones medido por Raju et al. (48).

La nomenclatura usada para denotar estas estructuras es similar a la usada para el efecto Auger no radiativo; una transición RAE KA_iB_j significa que la vacancia inicial en la capa K es llenada con un electrón de la capa A_i y acompañada por la emisión conjunta de un fotón y un electrón de la capa B_j (50-52). Es importante notar que energéticamente una transición RAE KA_iB_j es indistinguible de una transición RAE KB_jA_i . En general la tercera letra en la notación designa a la capa atómica más externa involucrada. El concepto importante es que, en una transición RAE KA_iB_j la vacancia inicial se encuentra en la capa K mientras que en el estado final el átomo tiene dos vacancias: una en la capa A_i y otra en la capa B_j .

Líneas satélites de baja energía en metales de transición

En el caso de metales de transición, la estructura denotada por $K\beta'$ es la principal responsable de la forma asimétrica hacia el lado de bajas energías del pico principal $K\beta_{1,3}$. Si bien esta línea ha sido estudiada por muchos autores, su origen todavía no está claro. Algunos autores establecen que para los metales de transición, la estructura $K\beta'$ es generada por el decaimiento de un electrón de la capa $3p$ acompañado por la excitación de un plasmón a la banda de conducción. La energía de la línea $K\beta_{1,3}$ es compartida entre este plasmón y el fotón emitido, dando lugar a la línea de menor energía $K\beta'$ (53; 54). Tsutsumi et al. (55) propusieron una explicación alternativa que involucra la interacción de intercambio entre la subcapa de valencia $3d$ y el electrón desapareado del estado $3p^5$ (el supraíndice

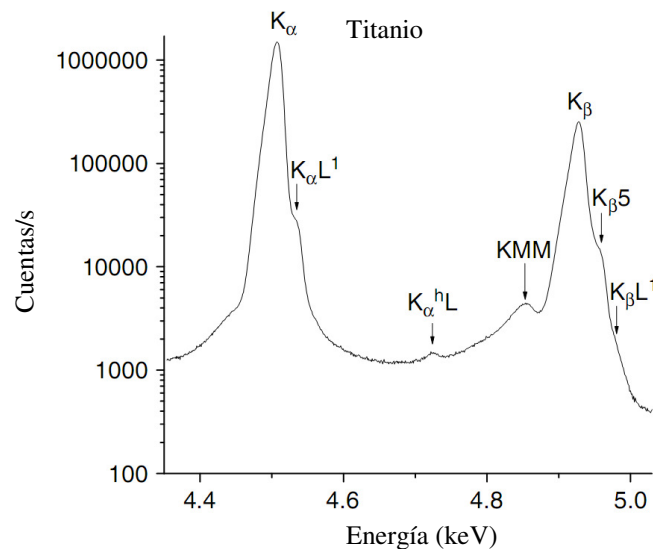


Figura 2.3: Estructura RAE en el espectro $K\beta$ de Ti. El espectro fue extraído de la referencia (48).

indica el número de electrones en esa subcapa). Todas estas interpretaciones sugieren que la intensidad de la estructura $K\beta'$ no depende del tipo ni de la energía del proyectil sino del proceso de relajación posterior a la ionización. Por otro lado, algunos autores (56-59) dicen que el principal mecanismo responsable de esta estructura es la transición en presencia de un agujero espectador en la capa M . Particularmente, medidas realizadas recientemente con excitación mediante fotones en cobre (58; 59), donde las interacciones de intercambio son menos importantes, indican que la estructura que aparece en la región de la línea $K\beta'$ presenta una intensidad dependiente de la energía de excitación cerca del borde de doble ionización, apoyando la última interpretación. El uso de diferentes partículas como fuentes de excitación podría ayudar a revelar la naturaleza de la estructura que aparece en esta región espectral, ya que partículas de distinto tipo tienen diferentes probabilidades de crear estados de doble vacancia como fue mencionado anteriormente. En el caso de espectros de Mn en compuestos donde el Mn se encuentra en estado de oxidación +2, Peng et al. (60) han observado que la región próxima al pico principal (aproximadamente 15 eV) del lado de bajas energías consiste de la línea $K\beta'$ y de otra estructura que suele denotarse como $K\beta_x$. Los orígenes de ambos picos fueron asociados por este autor a efectos de interacción de intercambio.

La línea satélite conocida como $K\beta''$ en espectros de metales de transición puros, que distorsiona el lado de mayores energías de la línea de diagrama $K\beta_{1,3}$, ha sido interpretada como debida a la presencia de un agujero espectador $3d$ (58; 59). El origen de esta transición para Ti y Cr ha sido atribuido también a excitaciones de plasmones producidas por un fotón $K\beta_5$ (61).

Líneas satélites originadas en la banda de valencia en compuestos

Los rayos x provenientes de transiciones desde la capa de valencia a orbitales internos (como es el caso de las líneas $K\beta$ en elementos con $Z < 30$) en elementos que están ligados a otros livianos, presentan líneas satélites de menor energía que el pico principal y cuya intensidad relativa es pequeña (entre el 5 y 30% de dicho pico). Para los metales de transición con $21 \leq Z \leq 30$, la línea satélite asociada a la transición de diagrama $K\beta_5$, conocida como $K\beta''$ (notar que tiene el mismo nombre que otra de las líneas que aparecen para metales de transición puros, pero su origen es diferente), se conoce como “transición cruzada” (cross-over transition) y está íntimamente relacionada con el tipo de ligando, número de vecinos y distancia metal-ligando. En este caso, la separación en energías entre el pico principal y la línea satélite es función del átomo ligante (62): alrededor de 20 eV para F, 15 eV para O, 11 eV para N, 8 eV para C, etc. Un ejemplo de estas líneas puede verse en la figura 2.4, que corresponde a espectros en la zona $K\beta_5$ para distintos compuestos de Mn, medidos por Bergmann et al. (24). En el caso de los elementos del tercer período ($10 < Z < 19$), las estructuras asociadas a transiciones cruzadas aparecen del lado de bajas energías de la transición de diagrama $K\beta_{1,3}$ y tienen una notación diferente a la utilizada para metales de transición. En los espectros de elementos de la tercera fila se utilizan los nombres $K\beta'$ y $K\beta_x$ para denotar las transiciones cruzadas.

Para entender el origen de estas estructuras debidas a la presencia del ligando, debemos recurrir al modelo de orbitales moleculares en vez de orbitales atómicos. Cuando se habla de líneas de diagrama (sección 2.1.2), las funciones de onda involucradas en las probabilidades de transición se escriben en

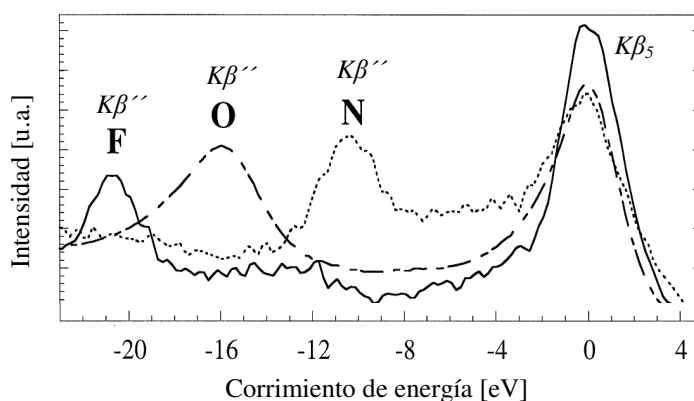


Figura 2.4: Espectros de Mn en la región de la línea de diagrama $K\beta_5$, medidos por Bergmann et al. (24), donde el metal se encuentra unido a distintos ligandos. Los compuestos corresponden a: MnF_2 (línea continua), MnO_2 (línea de raya-punto) y $Mn(\text{salen})N$ (línea de puntos). El término “salen” es una contracción entre los términos salicilamida y etilendiamina y hace referencia a un tipo de ligando especial que se encuentra en la molécula.

la aproximación de un electrón, es decir, se asume que solamente es necesario considerar los orbitales atómicos involucrados en la transición (aproximación de orbital congelado), lo cual es válido cuando se trata de transiciones que no involucran las capas de valencia. Cuando esto no ocurre, las funciones de ondas ψ_i y ψ_f en la ecuación (2.1) deben reemplazarse por orbitales moleculares, los cuales pueden ser escritos, en primera aproximación, como una combinación lineal de los orbitales atómicos del átomo emisor y del ligando.

Líneas debidas a transiciones dipolarmente prohibidas

Aproximaciones de orden superior (cuadrupolar o dipolar magnética) en el desarrollo en serie del operador transición dan lugar a transiciones prohibidas en la aproximación dipolar. Estas transiciones dipolarmente prohibidas son en realidad transiciones de diagrama, pero con probabilidad de ocurrencia de al menos tres órdenes de magnitud menor que las transiciones dipolares.

2.1.3 El espectro continuo de rayos x

El fondo de un espectro de rayos x es resultado de procesos de absorción y dispersión en la muestra, los cuales dependen del tipo de partícula incidente. Además, contribuyen efectos propios de la detección (63) que serán mencionados más adelante. En fluorescencia de rayos x, el espectro continuo se debe principalmente a la dispersión coherente e incoherente de la radiación incidente que ocurre en la muestra. La forma puede ser muy complicada y depende tanto de la forma del espectro de radiación incidente como de la composición de la muestra. El fondo en un espectro inducido por electrones se debe a la radiación de frenado o Bremsstrahlung. Para este caso, es posible una descripción analítica del mismo (19; 64).

2.2 Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)

En las próximas secciones se presentan los conceptos básicos relacionados con la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA, por sus siglas en inglés), principal técnica experimental utilizada en esta tesis.

2.2.1 Principios del análisis con microsonda de electrones

Cuando un haz de electrones finamente colimado incide sobre la superficie de una muestra sólida, en el interior de ésta se producen diversos tipos de interacciones; en particular se generan rayos x característicos de los elementos presentes en la muestra, superpuestos sobre un espectro continuo de radiación de frenado (Bremsstrahlung). La longitud de onda y la intensidad de las líneas características permite identificar los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo) y determinar sus concentraciones (análisis cuantitativo). El uso de un haz muy colimado proporciona para esta técnica la particular ventaja de permitir análisis químicos en volúmenes muy pequeños (del orden de unos pocos μm^3); por ello el nombre de microanálisis. Los electrones incidentes tienen energías que típicamente oscilan entre los 10 y los 30 keV y penetran dentro de la muestra hasta una distancia de alrededor de 1 μm , difundiéndose lateralmente una distancia similar. Esta dispersión constituye un límite para la resolución espacial de la técnica (65).

En microanálisis cuantitativo con sonda de electrones usualmente se comparan las intensidades características medidas para cada elemento presente en la muestra incógnita con las correspondientes a un estándar de composición conocida, las cuales son obtenidas generalmente bajo las mismas condiciones experimentales. Además, como cada línea característica está montada sobre el espectro continuo de rayos x, para realizar estos análisis es necesario sustraer a la intensidad total medida la parte correspondiente al continuo. Otros métodos permiten realizar un análisis cuantitativo sin estándares, algunos de los cuales requieren de la predicción teórica del espectro. Tanto para sustraer el fondo como para realizar análisis sin estándares y para separar picos parcialmente superpuestos es imprescindible un cabal conocimiento teórico (y por consiguiente una buena descripción) del espectro.

2.2.2 Interacción de los electrones con la materia

Cuando los electrones del haz incidente penetran en un medio material, experimentan una serie de colisiones con los átomos constituyentes del mismo. Estas colisiones pueden dividirse en dos grupos: interacciones con núcleos e interacciones con electrones atómicos. El proceso predominante es la colisión coulombiana, mediante la cual existe una interacción debido a las fuerzas eléctricas producidas entre la partícula incidente y los electrones o núcleos del material. Estos procesos producen las pérdidas de energía y deflexiones del haz incidente, las cuales se traducen como un ensanchamiento del haz de electrones dentro del material (66).

Interacciones con núcleos

- a) **Elásticas:** El electrón incidente es deflectado pero no se produce radiación, ni se excita al núcleo blanco. La partícula incidente pierde sólo la fracción de su energía cinética necesaria para conservar el momento de las dos partículas. Los electrones incidentes tienen alta probabilidad de experimentar este tipo de interacciones y en general las deflexiones son pequeñas, existiendo también baja probabilidad de deflexión a ángulos grandes.
- b) **Inelásticas:** Se produce cuando el electrón colisiona por interacción coulombiana con un núcleo. En estas deflexiones se emite radiación (Bremsstrahlung) y el electrón pierde una cantidad correspondiente de su energía cinética.

Interacciones con electrones atómicos

- a) **Elásticas:** El electrón incidente puede ser deflectado elásticamente en el campo creado por los electrones que componen el átomo. La energía y el momento se conservan y la energía transferida es generalmente menor que el potencial de excitación más bajo del electrón en el átomo, por lo que la interacción se produce con el átomo como un todo. Dichas colisiones son importantes sólo cuando los electrones incidentes tienen energías muy pequeñas (menores que 100 eV).
- b) **Inelásticas:** La transferencia de energía en este tipo de colisiones puede traducirse en excitaciones atómicas o ionizaciones. La probabilidad de que un electrón produzca una ionización está relacionada con la sección eficaz de ionización Q , la cual depende del tipo de átomo a ionizar, de la energía del electrón proyectil y de la capa atómica a ionizar. Esta sección eficaz se mide en unidades de longitud al cuadrado y puede ser visualizada como el área efectiva del átomo blanco para el proceso de ionización. Para que un electrón pueda ionizar una capa de un átomo, su energía debe ser mayor que la energía de ionización de dicha capa. Para la capa K, la sección eficaz de

ionización Q_K es del orden de 10000 barn (10^{-20} cm^2), que corresponde a un disco de alrededor de 0,001nm de diámetro, lo cual es alrededor de una centésima del diámetro atómico, reflejando la baja magnitud de la probabilidad de ionización. En la figura 2.5 se muestra un gráfico cualitativo de la sección eficaz Q_K de ionización para la capa K , en función del sobrevoltaje U , definido como el cociente entre la energía del electrón incidente E_o y la energía E_K de la capa K . Como puede verse en la figura, Q_K aumenta desde cero en $U=1$ (es decir, $E_o=E_K$) y alcanza su máximo aproximadamente en $U=2,5$, luego de lo cual decrece lentamente.

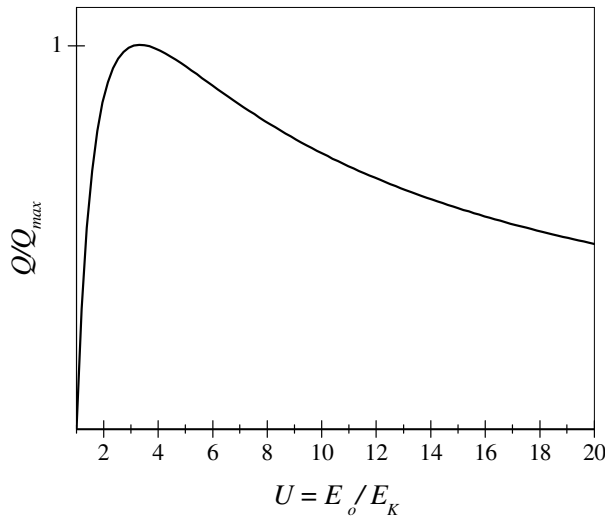


Figura 2.5: Comportamiento de la sección eficaz de ionización Q como función del sobrevoltaje U .

2.2.3 Radiación del continuo: Bremsstrahlung

Hemos dicho en la subsección anterior que los electrones que ingresan a la muestra, procedentes del haz incidente, además de gastar su energía en la producción de ionizaciones, también lo hacen emitiendo fotones a medida que se frenan en su marcha por el material. También vimos que esta radiación de frenado o “Bremsstrahlung” se produce cuando un electrón colisiona por interacción coulombiana con núcleo atómico. Las energías de los fotones de Bremsstrahlung se extienden hasta la energía del electrón incidente, conformando un espectro continuo, cuya distribución puede expresarse en forma aproximada, de acuerdo a la ley de Kramers como (67):

$$I_c(E) = \frac{aZ(E_o - E)}{E} \tag{2.2}$$

donde I_c es la intensidad del espectro continuo de una muestra gruesa en fotones por segundo por intervalo de energía, Z es el número atómico medio de la muestra, E_o es la energía de incidencia y a es una constante.

De acuerdo a la expresión (2.2), la intensidad tiende a infinito para energías próximas a cero, pero en realidad la intensidad del espectro continuo observada está afectada por la absorción de la radiación emergente dentro de la misma muestra (y eventualmente en la ventana del detector). El resultado es una violenta disminución de la intensidad para energías menores que 1 keV.

2.2.4 Métodos de cuantificación

El análisis cuantitativo más establecido en microanálisis con sonda de electrones está basado en la determinación del cociente de intensidades de rayos x característicos entre la muestra incógnita y el mismo pico para un estándar medido en similares condiciones de operación (68). Este cociente de intensidades, conocido como cociente k , es el punto de partida para la cuantificación con estándares. En una primera aproximación, el cociente k es proporcional al cociente de concentraciones entre la muestra incógnita y el estándar. El cociente de las intensidades características difiere del cociente de concentraciones debido a efectos de matriz (inter-elementales): retrodispersión de electrones, frenado de los electrones, absorción de rayos x y fluorescencia secundaria, los cuales dependen a su vez de las concentraciones de la muestra. Existen diversos métodos para modelar y calcular estas correcciones, incluyendo varias formulaciones de las correcciones “ZAF” (corrección Z por número atómico, A por absorción y F por fluorescencia), métodos basados en la función distribución de ionizaciones $\Phi(\rho z)$, y métodos empíricos (68). Estos procedimientos teóricos y/o empíricos permiten obtener las concentraciones incógnitas de los elementos presentes en la muestra mediante el uso de estándares convenientemente seleccionados. Una de las principales ventajas del cociente k es que hay algunos factores instrumentales y atómicos que se cancelan, como la eficiencia intrínseca y el ángulo sólido subtendido por el detector, la producción de fluorescencia, secciones eficaces y probabilidades de transición.

Por otro lado, los procedimientos sin estándares pueden dividirse en dos clases: los basados en primeros principios y los que involucran bases de datos de intensidades características. En el análisis por primeros principios, se necesita una correcta descripción de toda la física involucrada en el proceso de generación, propagación y detección de los rayos x para poder extraer las concentraciones a partir de las intensidades características. La implementación de este tipo de análisis puede realizarse mediante simulaciones Monte Carlo (69) o expresiones funcionales que describan el espectro (como haremos en este trabajo). En los procedimientos que incluyen bases de datos, se usa un conjunto de espectros experimentales de patrones (generalmente puros), medidos bajo distintas condiciones de excitación (energía de incidencia, ángulo de *take off*, etc) para crear una base de datos de intensidades características. El comportamiento de las intensidades características se interpola matemáticamente para los elementos o condiciones no medidas y dichas intensidades se toman como correspondientes a estándares para determinar los cocientes k y luego realizar la cuantificación (21).

El análisis sin estándares a partir de primeros principios es el más ambicioso de los métodos de cuantificación porque requiere del conocimiento preciso de cada uno de los aspectos relacionados con la generación, atenuación y detección de los rayos x. Éste constituye uno de los objetivos de este trabajo de tesis, por lo que, en las secciones siguientes haremos un repaso lo más breve posible de las expresiones generalmente utilizadas para relacionar las intensidades con las concentraciones. En el capítulo siguiente, haremos referencia a los modelos y relaciones implementadas en el programa de cuantificación que se perfeccionó en esta tesis.

2.2.5 Expresiones para la determinación de las intensidades de líneas características

2.2.5-1 Corrección por número atómico

Consideremos un haz de electrones atravesando una muestra multielemental; el número de ionizaciones dn (correspondiente a la línea de rayos x analizada) en una capa atómica dentro de la muestra, producidas por incremento de camino dx y por electrón, es igual a la sección eficaz de

producción de vacancias Q' de esa capa multiplicada por el número de átomos por unidad de volumen del elemento en cuestión (14):

$$dn = Q' C \frac{N_A \rho}{A} dx \quad (2.3)$$

donde N_A es el número de Avogadro; ρ , la densidad de la muestra; A , el peso atómico del elemento considerado y C , su concentración másica en la muestra.

El número total de ionizaciones n por electrón incidente puede calcularse a partir de (2.3), teniendo en cuenta que Q' es función de la energía de los electrones y , a través de ella, del camino recorrido por éstos. De esta manera, n puede escribirse así:

$$n = C \frac{N_A}{A} \int_{E_c}^{E_o} \frac{Q'}{d(\rho x)} dE \quad (2.4)$$

donde E_o es la energía de incidencia del haz de electrones y E_c es la energía de excitación del nivel considerado o "energía crítica". El factor $-dE/d(\rho x)$ en la integral en la expresión (2.4) es conocido como poder de frenado S , el cual tiene en cuenta la cantidad de energía depositada por los electrones por unidad de longitud másica atravesada en el material.

Como hemos dicho en la subsección 2.1.1, de las n ionizaciones calculadas con la expresión (2.4) sólo una parte será llenada radiativamente (es decir, es necesario considerar la producción de fluorescencia ω del nivel excitado), y sólo una fracción f corresponde a la línea analizada. Además, teniendo en cuenta los efectos de detección y multiplicando por el número de electrones incidentes (igual al producto del número de electrones del haz por unidad de tiempo i por el tiempo vivo de medición Δt), se obtiene la intensidad característica (número de fotones característicos) que se detectaría si no existieran otros efectos:

$$I = i \Delta t C \frac{N_A}{A} f \omega \frac{\Delta \Omega}{4\pi} \varepsilon \int_{E_c}^{E_o} \frac{Q'}{S} dE \quad (2.5)$$

siendo ε y $\Delta \Omega$ la eficiencia intrínseca y el ángulo sólido subtendido por el detector, respectivamente.

Electrones retrodispersados

Una fracción η de los electrones incidentes, después de sufrir algunas colisiones abandona la muestra por la superficie de entrada, debido fundamentalmente a colisiones elásticas. Este coeficiente tiene una dependencia suave con E_o y crece con el número atómico debido a que la desviación angular en las colisiones elásticas también aumenta con el número atómico (66). En la figura 2.6 se muestra el comportamiento de η como función de la energía (fig. 2.6a) y como función del número atómico para una energía de 20 keV (fig. 2.6b). La figura 2.6a corresponde a los datos experimentales medidos por Huger y Kuchler (70), mientras que la figura 2.6b fue construida utilizando la expresión de η dada por Love y Scott (71).

Los electrones retrodifundidos que abandonan la muestra con una energía $E > E_c$ dejan de producir algunos de los fotones característicos que fueron contados en (2.5). Para tener en cuenta esta pérdida de intensidad, debería multiplicarse el segundo miembro de (2.5) por el factor $R = 1 - \eta_x$, donde η_x representa la fracción de intensidad perdida por retrodispersión de electrones.

Al realizar análisis cuantitativos con estándares se comparan las intensidades características medidas para cada elemento presente en la muestra incógnita con las provenientes de un estándar de composición conocida. Luego, la ecuación (2.5) puede escribirse:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{CR \int_{E_c}^{E_p} \frac{Q'}{S} dE}{C_o R_o \int_{E_c}^{E_p} \frac{Q'}{S_o} dE} \quad (2.6)$$

donde el subíndice o se refiere al estándar. De esta manera, suele definirse el factor de corrección por número atómico Z como el producto de R/R_o por el cociente de las integrales del segundo miembro de (2.6).

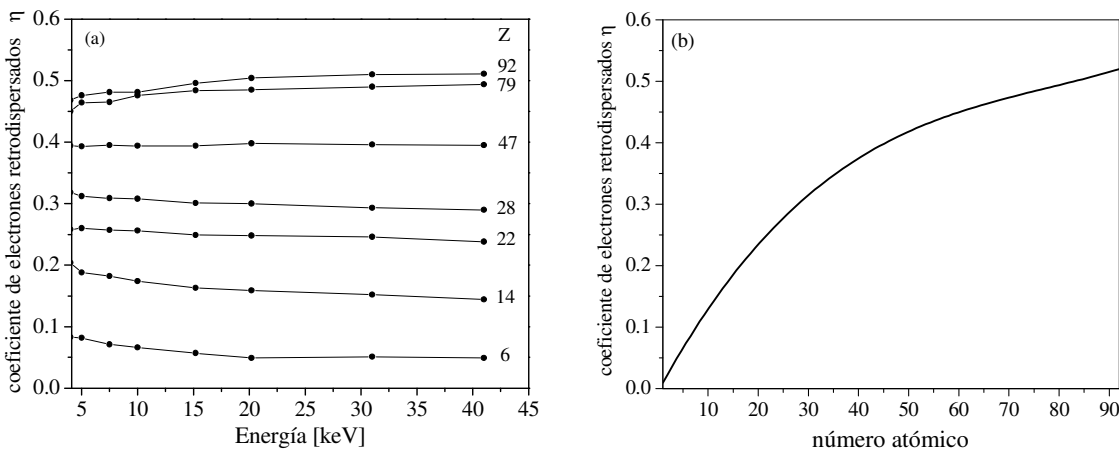


Figura 2.6: Comportamiento del coeficiente de electrones retrodispersados η como función de (a) la energía de incidencia de los electrones y (b) el número atómico.

Este factor tiene en cuenta la influencia de la composición de la muestra en la producción de rayos x, relacionada con el poder de frenado S y el factor de retrodispersión R . Es una corrección introducida para convertir razones de intensidades en razones de concentraciones y es de gran practicidad cuando se compara la muestra con un estándar. Este no es el objetivo del presente trabajo por lo que utilizaremos otra notación: definiremos la corrección z por número atómico en la muestra como el producto de R por la integral del numerador en (2.6); z_o se define similarmente para el estándar. Luego, podemos escribir la intensidad característica de la siguiente manera:

$$I = i \Delta t C \frac{N_A}{A} f \omega \epsilon \frac{\Delta \Omega}{4\pi} z \quad (2.7)$$

Función distribución de ionizaciones

Es posible definir una función distribución de producción de rayos x característicos $\Phi(\rho z)$ con la profundidad másica ρz medida a partir de la superficie, normalizada con respecto al número de fotones

del mismo tipo originados bajo las mismas condiciones de incidencia en una capa aislada de idéntica composición. Esta función $\Phi(\rho z)$ representa la intensidad de rayos x generada en la muestra por unidad de espesor másico relativa a la intensidad n_f generada por unidad de espesor másico en una capa aislada bajo las mismas condiciones. Entonces, la intensidad generada dentro de una muestra extensa para una línea dada puede calcularse integrando esta función:

$$I = n_f \int_0^{\infty} \Phi(\rho z) d(\rho z) \quad (2.8)$$

De esta manera comparando las expresiones (2.7) y (2.8) puede verse que el factor de corrección por número atómico z es igual a la integral del miembro de la derecha de la expresión (2.8) multiplicada por la sección eficaz de producción de vacancias evaluada en la energía de incidencia E_0 de los electrones.

2.2.5-2 Corrección por absorción

Distintos tipos de interacciones pueden ocasionar la absorción de los fotones emitidos por la muestra: efecto fotoeléctrico, dispersión Compton, producción de pares, dispersión Rayleigh, etc. La capacidad de un medio para absorber rayos x puede expresarse en términos del coeficiente de absorción másico μ según la ley de Beer-Lambert:

$$I' = I e^{-\mu \rho x} \quad (2.9)$$

donde I e I' son, respectivamente, las intensidades de un haz de rayos x colimado antes y después de atravesar una distancia x en la muestra cuya densidad es ρ y μ es el coeficiente másico de absorción de rayos x. Teniendo esto en cuenta, si el ángulo de salida (*take off*) de la radiación es ψ (ver figura 2.7), la intensidad emergente será:

$$I = n_f \int_0^{\infty} \Phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d(\rho z) \quad (2.10)$$

donde $\chi = \mu \operatorname{cosec} \psi$. En el caso de una muestra compuesta de varios elementos, el coeficiente de atenuación másico de la muestra debe calcularse como el promedio de los μ de los elementos que la componen pesado por las concentraciones másicas.

Se define el factor de corrección por absorción a en la muestra como la intensidad emergente dividida por la intensidad generada en la muestra:

$$a = \frac{\int_0^{\infty} \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d(\rho z)}{\int_0^{\infty} \phi(\rho z) d(\rho z)} \quad (2.11)$$

Las expresiones para a y z juntas son el resultado de una división artificial, resultando más natural y sencillo definir un factor za para la muestra de la siguiente manera (66):

$$za = Q(U_0) \int_0^{\infty} \phi(\rho z) e^{-\chi \rho z} d(\rho z) \quad (2.12)$$

donde $Q(U_0)$ es la sección eficaz correspondiente, evaluada en el sobrevoltaje U_0 ($U_0 = E_0/E_c$).

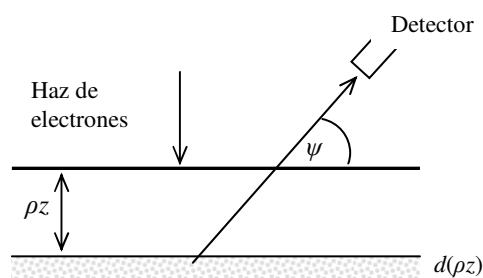


Figura 2.7: Producción de rayos x característicos en una capa de espesor $d(\rho z)$ situada a profundidad ρz

2.2.5-3 Corrección por fluorescencia

Los rayos x de la línea considerada del elemento estudiado pueden ser excitados por otros rayos x que posean una energía mayor que la energía crítica de la capa atómica a la que corresponde la vacancia primaria que dará lugar a dicha línea. La fluorescencia puede ser excitada por parte del espectro continuo o por fotones característicos de otros elementos. Si esto ocurre, es necesario corregir la intensidad primaria por un factor F definido de la siguiente manera:

$$F = 1 + \frac{\sum_i I_s^i + I_c}{I} \quad (2.13)$$

donde I_s^i es el reforzamiento por fluorescencia secundaria producida por el elemento i , I_c es el reforzamiento producido por la radiación del continuo e I , la intensidad primaria. Generalmente, la contribución del continuo es despreciable y el término I_s^i es importante cuando el elemento i es mayoritario y la energía del fotón característico de este elemento es levemente mayor al borde de ionización del elemento estudiado. Algunos modelos usados para I_s^i e I_c pueden verse en el libro de Reed (66).

2.2.5-4 Modelos para la función distribución de ionizaciones

Numerosas propuestas han sido realizadas para tener en cuenta las correcciones por efectos de matriz. Todas ellas han sido sometidas a cuidadosos estudios comparativos, utilizando bases de datos de microanálisis en patrones binarios bajo diferentes condiciones experimentales (72; 73).

La función $\Phi(\rho z)$ tiene el aspecto de la figura 2.8. En la capa superficial, la intensidad generada por los electrones incidentes resulta igual a la generada en una capa aislada, pero además es reforzada por los electrones retrodispersados que viajan hacia fuera de la muestra con energía suficiente para producir ionizaciones, de manera que la ionización superficial Φ_0 es mayor que 1. El crecimiento inicial de las curvas se debe al aumento progresivo de la dispersión de los electrones que penetran en la muestra; la deflexión angular hace que recorran una longitud mayor en cada capa elemental, aumentando la probabilidad de ionización (14). Luego, la intensidad generada decae a medida que se absorben los electrones.

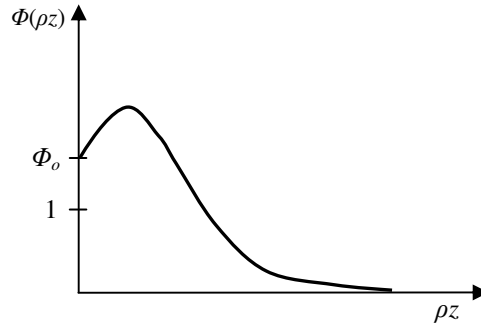


Figura 2.8: Aspecto general de la función distribución de ionizaciones

Si bien existen varios modelos que describen $\Phi(\rho z)$, en esta tesis utilizamos un modelo basado en la idea de Packwood y Brown (74), conocido como Gaussiana Modificada. En 1981 estos autores propusieron un modelo gaussiano para $\Phi(\rho z)$ basado en la hipótesis de que los electrones realizan una caminata al azar dentro del material irradiado. Para tener en cuenta que cerca de la superficie las trayectorias no están isotropizadas, corrigen la gaussiana centrada en el origen con una función exponencial:

$$\Phi(\rho z) = \gamma e^{-\alpha^2(\rho z)^2} \left[1 - \frac{\gamma - \Phi_0}{\gamma} e^{-\beta \rho z} \right] \quad (2.14)$$

Existen además diferentes modelos empíricos y semiempíricos para los parámetros α , β , γ y Φ_0 (72).

2.3 Sistemas de detección de rayos x

La colección de rayos x puede realizarse mediante dos sistemas de detección distintos: dispersivo en energías (EDS) y dispersivo en longitudes de onda (WDS). Ambos sistemas pueden usarse en forma complementaria dependiendo de los requerimientos de cada aplicación. Describiremos en las siguientes secciones ambos sistemas, los cuales fueron usados en distintas partes de este trabajo.

2.3.1 Sistema dispersivo en energías

En los sistemas EDS se convierte la energía de cada fotón en una señal de voltaje de amplitud proporcional a la energía de dicho fotón. La detección de un fotón de rayos x se realiza en tres etapas: primero, el rayo x incidente produce un pulso de carga debido a la excitación de electrones de valencia hacia la capa de conducción en un cristal semiconductor, luego esta señal de carga se transforma en una señal de voltaje a través de un preamplificador FET (Field Effect Transistor) y finalmente la señal de voltaje es amplificada y procesada mediante un procesador de pulsos.

En la figura 2.9 se muestra un esquema de un detector EDS convencional, el cual consta básicamente de (66):

Un **colimador**, que limita la entrada de los rayos x para asegurar que sólo los rayos x procedentes del área analizada de la muestra sean detectados, evitando el ingreso de radiación proveniente de otras partes del equipo de medición.

Una **trampa de electrones**, la cual es un imán que impide el ingreso de electrones al detector.

Una **ventana** que permite mantener el vacío dentro del detector y debe estar construida con un material lo más transparente posible a los rayos x. Hay dos materiales con los que usualmente se construyen estas ventanas; las más fuertes son de berilio, pero son suficientemente gruesas como para absorber en gran medida la radiación de elementos de número atómico menor que 12. El otro tipo de ventana es más delgada que la anterior y se construye con un polímero, permitiendo detectar elementos livianos (con número atómico mayor que 3). Debido a que estas ventanas son muy delgadas, se las monta sobre una grilla de soporte (usualmente de silicio) para que puedan resistir las variaciones de presión.

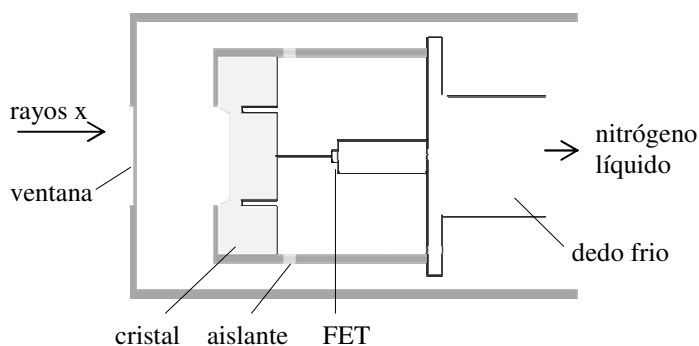


Figura 2.9: Diagrama esquemático de un detector de Si(Li) convencional.

Un **cristal semiconductor** a través del cual el fotón incidente se transforma en cargas eléctricas (cuyo número es proporcional a la energía de aquel) mediante el proceso de excitación de los electrones de valencia. El material comúnmente utilizado para estos cristales es el silicio. Las impurezas residuales causan niveles de energía adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción; por ejemplo, el boro da lugar a niveles de energía de tipo "aceptor" (cerca de la banda de valencia), hacia los cuales los electrones son fácilmente excitados por efecto de la temperatura. En ese caso, se dice que el silicio tiene propiedades tipo "p". Este material resultante es bastante conductor, lo cual no es deseado debido a que la corriente resultante tiende a tapar la señal producida por los rayos x. Para compensar estas impurezas se introduce litio en el cristal por medio de un proceso de difusión a temperaturas de alrededor de 100 °C con un campo eléctrico aplicado para controlar su distribución. Los átomos de litio donan electrones a los niveles de impureza y anulan su efecto, resultando en un material que actúa de manera similar al silicio puro. El detector suele denominarse "detector de Si(Li)" (14). Cuando un fotón de rayos x arriba al cristal, su energía es absorbida por una serie de excitaciones en el semiconductor que crean cierto número de pares electrón-hueco. Los electrones son excitados a la banda de conducción del semiconductor y quedan libres para moverse en la red cristalina. Este electrón deja un "hueco" en la banda de valencia que actúa como una carga positiva en el cristal. Aplicando un voltaje de colección entre los contactos eléctricos de la cara frontal y final del cristal para llevar los huecos y los electrones a sus

correspondientes electrodos, se genera una señal cuya magnitud es directamente proporcional a la energía del fotón incidente.

Un **transistor** FET que se posiciona detrás del cristal y constituye la primera etapa de amplificación de la señal. Su objetivo es convertir los pulsos producidos por fotones de rayos x aportando el menor ruido posible. El FET mide la carga liberada en el cristal y la convierte en un pulso de voltaje. Durante su operación, la carga se acumula en un capacitor. Hay dos fuentes de carga, una corriente de fuga del cristal causada por el voltaje aplicado a sus caras y la carga misma inducida por el fotón que desea medirse. La salida del FET causada por esta acumulación de cargas es una rampa de voltaje continuamente creciente debido a la corriente de fuga, la cual se superpone con escalones pronunciados, debido a la carga creada por cada interacción de los rayos x (ver figura 2.10). Esta acumulación de carga se restablece periódicamente para evitar la saturación del preamplificador mediante la descarga del capacitor. El ruido electrónico, que determina la resolución de este tipo de detectores, es fuertemente afectado por el FET. Debido a que la cadena electrónica introduce una incertidumbre importante en las energías determinadas, la resolución de los detectores EDS es del orden de las centenas de eV (típicamente 150 eV para energías de 6 keV).

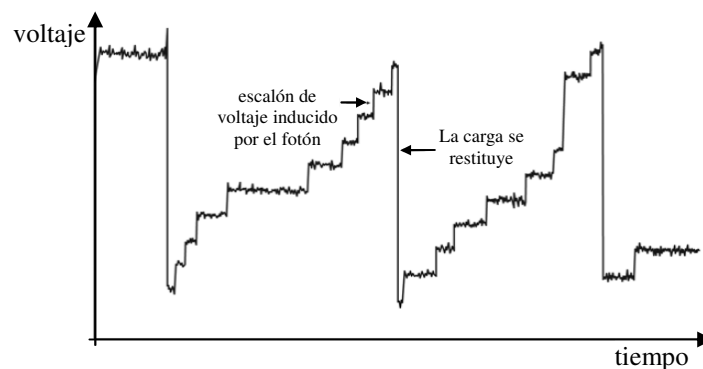


Figura 2.10: Rampa típica de voltaje de salida.

Un **criostato** o **dedo frío**, que se utiliza para enfriar el cristal y el FET para minimizar el ruido electrónico. El dedo frío se mantiene a temperaturas de 77 K (con nitrógeno líquido) y está lejos del cristal del detector para evitar la condensación de agua en el mismo.

Un **amplificador** lineal que amplifica y da forma al pulso de voltaje que sale del FET. La ganancia de éste puede ajustarse entre 100 y 5000 dependiendo de la aplicación. La constante de tiempo de este circuito se conoce como tiempo de conformación o “shaping time” y está relacionada con la capacidad para resolver pulsos cercanos en tiempo (76). La salida del amplificador se envía a un conversor analógico digital (ADC, por sus siglas en inglés) que convierte el pulso de voltaje en un número (canal) proporcional a la energía del fotón. En un ADC de tipo ‘Wilkinson’ o de rampa lineal la conversión se realiza mediante la comparación del pulso de voltaje incidente con el producido por un capacitor que se carga. El capacitor se carga hasta que su voltaje es igual a la amplitud del pulso incidente. Posteriormente, el capacitor se descarga linealmente produciendo una rampa de voltaje. En el momento en el que el capacitor comienza su descarga se inicia un pulso de entrada. Este pulso de entrada se genera hasta que el capacitor se descarga completamente; luego, la duración de este pulso es

directamente proporcional a la amplitud del pulso incidente (14). El tiempo requerido para que un pulso conformado alcance su máxima amplitud se conoce como “peaking time”.

El detector que acabamos de describir comenzó a desarrollarse en el año 1968 por Fitzgerald et al. (77) y es el detector EDS que más se ha utilizado en la mayoría de los equipos. Actualmente, los equipos nuevos incorporan otro tipo de detector EDS para aplicaciones que requieren altas tasas de conteo, que comenzó a desarrollarse en el año 1983 por Gatti y Rehak (78). Este detector, denominado detector SDD (silicon drift detector) se basa en el mismo principio físico que el que mencionamos anteriormente, pero tiene otro diseño y otras ventajas asociadas. El SDD consiste en un cilindro de sili-

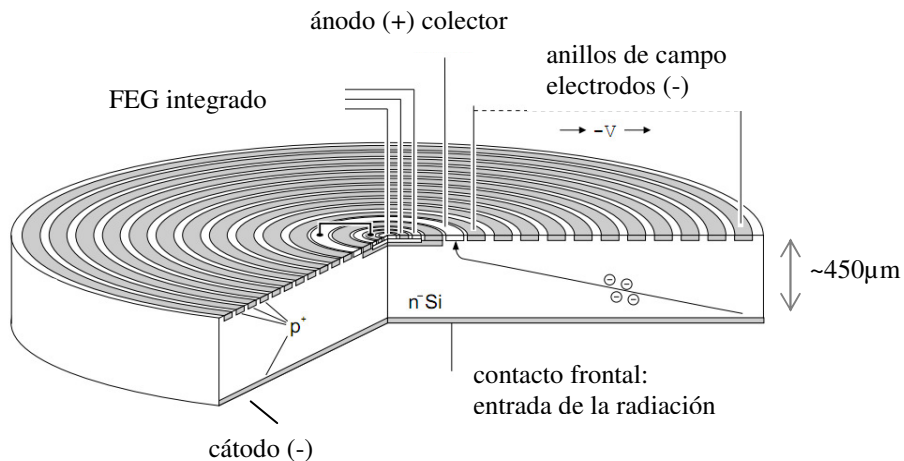


Figura 2.11: Diagrama esquemático de un detector SDD.

cio tipo n , con propiedades diferentes en sus caras frontales: la superficie donde los fotones de rayos x ingresan al detector es una juntura tipo $p-n$ homogénea y el lado opuesto consiste de una estructura de anillos circulares concéntricos dopados para formar un semiconductor tipo p (ver figura 2.11). Aplicando un voltaje negativo en la cara homogénea (donde entra la radiación) y un voltaje negativo en los anillos, creciente del centro hacia afuera del cilindro, se crea un potencial dentro del detector de manera tal que los electrones generados por la absorción de la radiación son conducidos hacia el pequeño ánodo colector localizado en el centro del dispositivo. La ventaja principal de este detector es la pequeña capacitancia del ánodo, prácticamente independiente del área activa del detector. Esto permite un conteo más rápido de los fotones incidentes. Además, este tipo de detector es enfriado enfriado por efecto Peltier, por lo que no se necesita utilizar nitrógeno.

Asimetría de picos: Colección incompleta de cargas

Hemos visto que, cuando un fotón arriba al cristal del detector (que supondremos de ahora en adelante constituido por un cristal de Si dopado con Li) se crea un gran número de pares electrón-hueco, los cuales se mueven hacia el ánodo y el cátodo bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. En sus caminos hacia los electrodos, estos portadores de carga pueden quedar atrapados en niveles de energía entre la banda de valencia del silicio y la banda de conducción debido a impurezas y

defectos en el cristal. Los electrones y los huecos pueden ser liberados posteriormente por excitaciones térmicas, pero su contribución al pulso de salida puede perderse parcialmente, dependiendo del tiempo que permanezcan atrapados. Este decrecimiento de la altura del pulso puede ser importante para tiempos de procesamiento cortos. Además, los electrones y huecos pueden recombinarse en los sitios de entrapamiento, perdiéndose definitivamente su contribución en este caso.

El efecto de este proceso de retención en el espectro de rayos x detectado se observa como una cola asimétrica hacia el lado de bajas energías de los picos característicos, ya que menos carga que la esperada puede ser colectada y por ende el pulso respectivo disminuye, siendo su energía asignada correspondientemente menor. En la superficie frontal del detector existe una primera región, conocida como capa muerta, que no es efectiva para la detección. Entre la zona activa del detector y la capa muerta existe una zona parcialmente activa, donde hay un número mayor de sitios de retención; luego, si los fotones característicos incidentes son eficientemente absorbidos en esa capa, la mayoría de los portadores de carga serán producidos en esa región (66).

Cuando un par electrón-hueco se genera en la zona activa del detector (prácticamente libre de sitios de retención), los electrones se moverán hacia el ánodo que se encuentra en la parte final del cristal en el caso de un Si(Li) (o en el centro en el caso de un SDD), mientras que los huecos irán al cátodo que está en la parte frontal (o en la parte externa para el SDD), pasando por la zona parcialmente activa que tiene alta probabilidad de atraparlos. La retención de los huecos no afecta demasiado la altura de los pulsos ya que dicha altura está principalmente formada por los electrones (su movilidad en el semiconductor es aproximadamente dos veces mayor que la movilidad del hueco). Por otro lado, cuando los portadores de carga se originan en la capa parcialmente activa, tanto los huecos como los electrones deben atravesarla con alta probabilidad de quedar atrapados. En este caso, el pulso colectado será menor que el esperado. Este hecho causa la asignación de un valor de energía para el fotón característico incidente menor que su valor verdadero, contribuyendo a la cola hacia bajas energías observada para ese pico característico.

El fenómeno de colección incompleta de cargas puede observarse en la figura 2.12 que corresponde a la región espectral $K\alpha$ del Mg (79). Puede verse que el ajuste con una función gaussiana simétrica (línea de puntos) no es adecuado, mientras que los resultados mejoran considerablemente si se tiene en cuenta la asimetría.

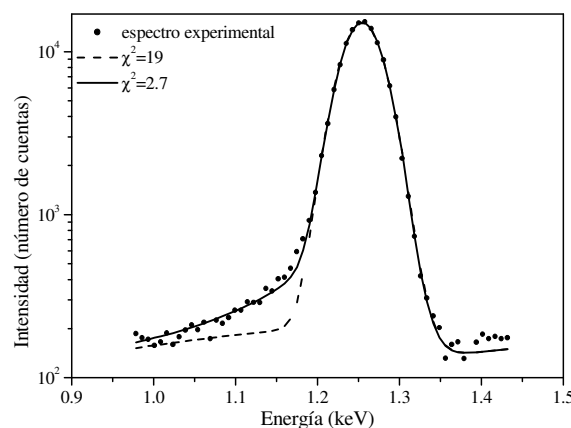


Figura 2.12: Colección incompleta de cargas para la línea $K\alpha$ de Mg. ●: espectro experimental; ----: ajuste sin asimetría; —: ajuste considerando la asimetría.

2.3.2 Sistema dispersivo en longitudes de onda

En los sistemas dispersivos en longitudes de onda, la configuración más sencilla (ver figura 2.13) es la de un cristal analizador plano cuya separación interplanar es d , que difracta el haz de fotones hacia un contador de rayos x en un ángulo θ respecto a la superficie del cristal, registrando las longitudes de onda λ que satisfacen la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.15)$$

donde n es un número entero. Rotando el cristal y el contador se puede barrer cierto rango de valores de θ , registrando el espectro de interés.

De la ecuación (2.15) se deduce que, además del primer orden ($n = 1$), pueden aparecer órdenes superiores en determinados ángulos. Un simple análisis de altura de pulsos (que se logra con el contador proporcional) es suficiente para eliminar este efecto indeseado, descartándose las longitudes de onda correspondientes a $n > 1$. El rango de energías que puede cubrir un cristal está determinado por su valor de d y por la disposición geométrica de arreglo experimental que limita los valores de θ .

Una característica distintiva de los sistemas dispersivos en longitudes de onda es su alta resolución (que puede ser hasta de algunos eV). Como contrapartida, las intensidades que se registran suelen ser bajas. Además, la configuración mencionada anteriormente implica que la condición de Bragg se cumple en una zona muy reducida del cristal. Para mejorar la eficiencia en la detección se utilizan cristales curvos que focalizan el haz difractado.

La disposición geométrica ideal contiene al emisor (muestra), el cristal y el detector en una circunferencia de radio R , que delimita el llamado círculo de Rowland; el radio de curvatura de los planos cristalinos debe ser $2R$, aunque su superficie debe estar pulida de modo que todos sus puntos pertenezcan a la circunferencia de radio R . En este diseño, conocido como geometría Johansson, la condición de Bragg se cumple para todas las reflexiones en el cristal (figura 2.14a). El pulido del cristal es muy difícil de realizar en algunos cristales, por lo que a veces se utiliza la configuración sin pulir, conocida como geometría Johann (figura 2.14b), perdiendo un poco de resolución.

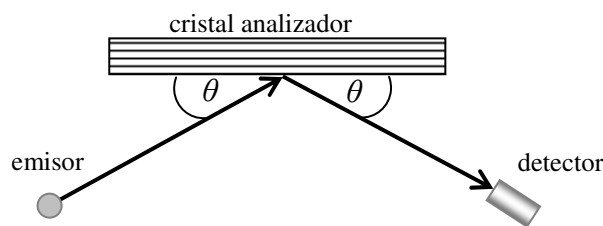


Figura 2.13: Configuración más sencilla para el sistema formado por el emisor, el cristal analizador y el detector.

La elección del radio de curvatura del círculo de Rowland depende de cuánto puede deformarse el cristal analizador, de cuánto pueda acercárselo a la muestra, de la resolución requerida, y también de la necesidad de mantener el recinto en alto vacío. Los valores típicos de R para espectrómetros incorporados a microsondas y microscopios electrónicos están entre los 10 y 25 cm.

En microanálisis, normalmente se desea mantener constante el ángulo de salida de la radiación respecto a la superficie de la muestra (o *take off*); para ello el cristal se mueve a lo largo de una recta que pasa por el emisor y además también rota para conseguir el ángulo θ correspondiente a la condición de Bragg, de manera que la distancia del emisor al centro del cristal vale $2R\text{sen}(\theta)$.

Los primeros cristales utilizados fueron cristales naturales tales como mica, calcita, cuarzo, etc. Actualmente han sido reemplazados por materiales sintéticos, logrando valores de d mayores que los

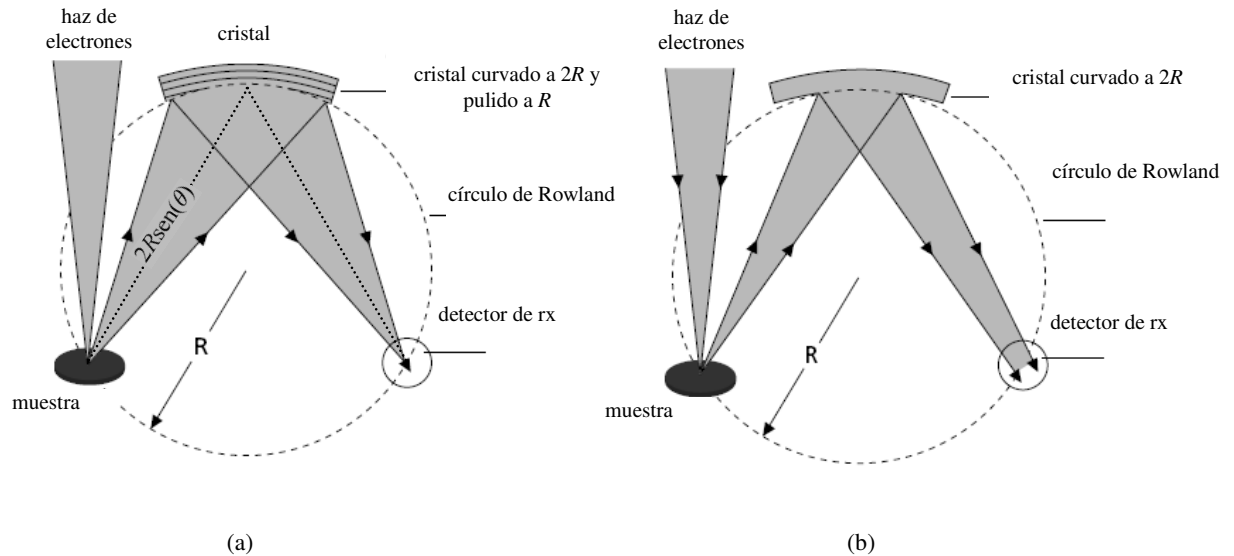


Figura 2.14: Geometrías de focalización (a) Johansson, y (b) Johann para un detector WDS.

tradicionales y haciendo posible la detección de elementos livianos. En la elección del cristal óptimo, las propiedades físicas son importantes: deben poder curvarse y pulirse para armar las geometrías antedichas, deben ser estables en el vacío, preferiblemente no higroscópicos y no sufrir grandes dilataciones con la temperatura. En la figura 2.15 se muestran algunos detalles de los cristales comúnmente usados y el rango de energía para los que la operación se realiza en condiciones óptimas (14).

Para el conteo de los rayos x que son reflejados por el cristal se utilizan generalmente contadores gaseosos en régimen proporcional. Éstos consisten en un cilindro de metal hueco, en cuyo eje hay un hilo conductor sujeto a los extremos por tapas aislantes. Dicho conductor se mantiene a un potencial positivo mientras el tubo sirve de cátodo. El tubo se llena con un gas adecuado, y una ventana lateral permite la entrada de la radiación (ver figura 2.16).

Los fotones incidentes son absorbidos en el gas por efecto fotoeléctrico, y la radiación emitida se absorbe nuevamente para producir nuevos electrones. Con un voltaje aplicado de 1000V- 2000V la aceleración de los electrones hace que se multiplique la señal entre 100 y 10000 veces, la cual resulta proporcional al número original de pares electrón-ion, que a su vez es proporcional a la energía depositada por el fotón registrado. En algunos casos, las delgadas ventanas permiten cierta fuga de gas del contador (usualmente gases nobles que sirven para evitar la recombinación antes de llegar a los electrodos), la que se compensa con un suministro continuo desde un reservorio, conformando los llamados contadores de circulación o de flujo continuo (*flow counters*). Suelen utilizarse *flow counters*

con un contador sellado a continuación, logrando una buena eficiencia en la detección de fotones para un amplio rango de longitudes de onda.

Nombre	Abrev.	Fórmula	Plano	2d (Å)
Fluoruro de Litio	LIF	LiF	200	4,028
Pentaerytriol	PET	C ₅ H ₁₂ O ₄	002	8,742
Estearato de plomo	STE			100
Ftalato ácido de Talio	TAP	C ₈ H ₅ O ₄ Tl	101	25,9

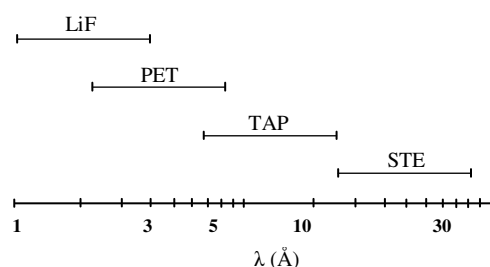


Figura 2.15: Características de los cristales analizadores usados en espectrometría de rayos x (arriba) y rango (en longitudes de onda) de los cristales comúnmente usados (abajo). El rango fue calculado considerando que el primer orden de la difracción esté contenido entre $\theta=15^\circ$ y $\theta=65^\circ$.

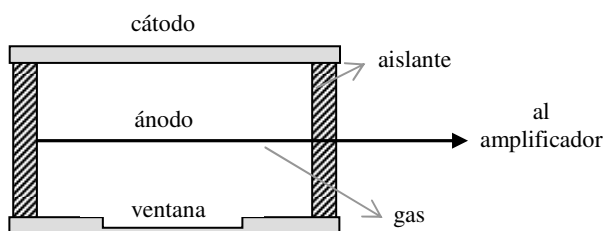


Figura 2.16: Esquema de un contador proporcional

2.3.3 Eficiencia

La eficiencia de detección de un espectrómetro es una medida de la probabilidad de detectar un fotón emitido por la muestra. Se define como el cociente entre el número de rayos x registrados en el detector y los que emite la muestra, para cada energía. Puede dividirse en dos factores: la eficiencia intrínseca y la eficiencia geométrica. El factor geométrico está dado por la fracción de radiación que llega al detector, mientras que la eficiencia intrínseca es la fracción de rayos x que llegan al detector que son realmente registrados.

La eficiencia depende de la energía del fotón y de ciertas características del espectrómetro. Como ya mencionamos anteriormente, un conocimiento detallado de la misma no es necesario para análisis cuantitativos con estándares, ya que se cancela al realizar el cociente de intensidades. Sin embargo, es importante su conocimiento para realizar análisis sin estándares y cuando se quiere determinar parámetros atómicos (12; 80; 81).

2.3.4 Tiempo muerto

En los sistemas de detección existe un mínimo tiempo que debe separar dos eventos para que puedan ser procesados como dos pulsos diferentes. Este tiempo puede estar dado por procesos propios del detector o por la electrónica asociada. El intervalo entre el tiempo de llegada de un pulso y el tiempo para el cual el sistema está preparado para recibir otro, se conoce como tiempo muerto τ del sistema. Como resultado de este efecto algunos pulsos pueden perderse y mientras mayor sea τ y mayor sea la tasa de pulsos que arriban, mayor será la probabilidad de no contarlos. El tiempo muerto puede ser ‘no extensible’ o ‘extensible’. En el primer caso, el arribo de un pulso durante el período de procesamiento de uno anterior no causa un incremento en dicho período. Por cada segundo, el sistema permanece ‘muerto’ por $n'\tau$ segundos, donde n' es la tasa de conteo medida. Luego, el ‘tiempo vivo’ será $1 - n'\tau$ y la tasa de conteo real n estará dada por (14; 76):

$$n = \frac{n'}{1 - n'\tau} \quad (2.16)$$

En el segundo caso, el arribo de un pulso durante el procesamiento de uno previo afecta el tiempo muerto del sistema. Como los pulsos que arriban lo hacen aleatoriamente, obedecen la estadística de Poisson y la fracción de intervalos mayores que τ será $\exp(-n'\tau)$ y la tasa real de conteo obedece la siguiente relación:

$$n = \frac{n'}{\exp(-n'\tau)} \quad (2.17)$$

Si $n\tau \ll 1$ las dos expresiones son equivalentes. En el caso de espectrómetros EDS se suele aplicar la fórmula (2.17) mientras que en WDS se aplica la relación (2.16) (14).

2.3.5 Picos espurios

Los sistemas de detección causan la aparición de picos no deseados en el espectro, conocidos como “picos espurios”. Estos picos deben ser correctamente deconvolucionados cuando se pretende realizar análisis cuantitativos ya que pueden solaparse con otros picos correspondientes a la muestra, o ser confundidos e interpretados como picos correspondientes a elementos de la muestra. Entre los picos espurios producidos podemos mencionar los siguientes:

Picos suma

Si un segundo pulso (correspondiente a un segundo fotón) arriba al sistema de procesamiento durante el tiempo de adquisición del primero, el conversor analógico digital verá un solo pulso de altura mayor. De este modo, se asignará a ese proceso una energía igual a la suma de la energía de los dos fotones que ingresaron casi conjuntamente, causando la aparición de un pico “suma”. Si t_r es el

tiempo de resolución de pulsos y r_s es la tasa de arribo de pulsos (cuya llegada se considera aleatoria), la tasa r_{sum} para la cual dos pulsos arriban al detector separados un intervalo de tiempo menor que t_r (causando un pico suma), será igual al número de pulsos que puede arribar durante el tiempo t_r (dado por $r_s t_r$), multiplicado por la tasa de arribo de pulsos r_s (76):

$$r_{sum} = r_s^2 t_r \quad (2.18)$$

La expresión anterior es válida bajo la suposición de que $r_s t_r \ll 1$ (es decir, que el tiempo muerto del sistema es despreciable). Si el pico suma se produce para dos fotones de energías características diferentes, debe tenerse en cuenta que dichos fotones tienen tasas de arribo diferentes, luego la forma más general de la expresión (2.19) es:

$$r_{sum1,2} = r_{s1} r_{s2} t_r \quad (2.19)$$

donde $r_{sum1,2}$ es la tasa de pico suma de los fotones tipo 1 y 2 y r_{s1} y r_{s2} son las tasas de arribo de los fotones tipo 1 y 2, respectivamente. De acuerdo a la expresión (2.19), los picos suma tendrán una intensidad proporcional al producto de la tasa de conteo de los picos involucrados (la cual es proporcional a la intensidad de dichos picos). En los detectores WDS, la tasa de conteo suele ser baja, por lo que usualmente los picos suma no se observan en espectros adquiridos con este sistema.

Picos de escape

La absorción de un fotón incidente en el cristal del detector EDS (o gas del contador proporcional en el caso de detectores WDS) es seguida por la emisión de un electrón Auger o de un fotón característico de Si (o del gas del contador proporcional). Los electrones Auger se absorben en una distancia pequeña, en tanto que los fotones pueden viajar una distancia mayor. En el caso de un detector de EDS con cristal de silicio, si un fotón Si- $K\alpha$ (de energía $E_{Si-K\alpha}$) se escapa del detector, el pulso adquirido para un fotón característico de energía E será equivalente al pulso producido por un fotón de energía $E - E_{Si-K\alpha}$. El resultado es la aparición de un pico, conocido como pico de escape, que se encuentra hacia bajas energías del pico primario, separado en una energía igual a $E_{Si-K\alpha}$. Lo mismo puede ocurrir si se escapa un fotón Si- $K\beta$, aunque la probabilidad es mucho menor y en general no se tiene en cuenta (66).

Para estos detectores, la fracción de los pulsos que aparecen en el pico de escape es igual al producto de los siguientes factores: (1) la proporción de ionizaciones primarias (producidas por el fotón característico) que ocurren en la capa K del Si –la cual es de 0,92 de acuerdo a Heinrich (66); (2) la proporción de ionizaciones en la capa K del Si seguidas por la emisión radiativa (la cual es igual al coeficiente de producción de fluorescencia ω_{SiK}) y (3) la fracción de fotones Si- K que se escapan del detector f_{esc} , la cual está dada por la siguiente expresión para un detector plano semi-infinito (82):

$$f_{esc} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\mu_{Si}}{\mu_i} \ln \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_{Si}} \right) \right] \quad (2.20)$$

donde μ_i y μ_{Si} son los coeficientes de atenuación del silicio para la radiación incidente y la radiación Si- K , respectivamente. La fracción de la intensidad total que aparece en el pico de escape está dada por el producto de estos tres factores.

Experimentalmente se observan variaciones de la intensidad de los picos de escape medidos y los predichos por la expresión calculada a partir de primeros principios (66). Existen otras expresiones empíricas para describir la intensidad de los picos de escape, como la propuesta por Statham (83):

$$\frac{I_e}{I} = \frac{0.0202}{[1 + (mE + b)E^2]} \quad m = 0,01517 \cos(\theta) - 0,000803 \quad b = 0,0455 \cos(\theta) + 0,01238 \quad (2.21)$$

donde I_e es la intensidad del pico de escape, I la intensidad total de la línea y θ el ángulo entre la normal a la superficie del detector y el haz de rayos x incidente.

En el caso de espectrómetros WDS, los picos de escape se producen cuando un fotón de Ar- $K\alpha$ se escapa del contador. El pico de escape producido en el contador de Xe es despreciable por dos motivos: primero, porque el borde de absorción K del Xe tiene una energía mayor que las utilizadas generalmente en microanálisis y segundo, porque los fotones L del Xe son fuertemente absorbidos en el mismo Xe. De todas maneras, el contador proporcional no se usa para determinar la energía de los picos (ya que eso lo hace el cristal analizador), sino que su función principal es contar el número de fotones emitidos independientemente de su energía; luego el efecto del pico de escape tiene pocas consecuencias en este caso.

Pico de fluorescencia interna

En espectrómetros EDS, cuando un fotón característico es absorbido en la capa muerta y se produce un fotón Si- K , éste puede ingresar en la zona activa y ser detectado como un fotón proveniente de la muestra. Si además los electrones generados en la capa muerta por el fotón incidente no ingresan en la zona activa, existe cierta probabilidad de que exista un pico K de silicio en el espectro (o del material del cristal semiconductor), aunque la muestra no posea este elemento. La capa muerta juega un papel importante en la producción de este pico de fluorescencia interna. La intensidad del pico depende, además de las características del detector, de los elementos de la muestra ya que es proporcional al número de fotones que se absorben en la capa muerta, el cual es mayor cuando los fotones característicos tienen energías justo por encima del borde K del Si.

Capítulo 3

Equipamiento y Métodos Utilizados

En este capítulo se describen las características de los equipos de medición utilizados en este trabajo de tesis. Se dará también una descripción general del programa de optimización utilizado para el procesamiento de la mayor parte de los espectros de emisión de rayos x analizados, incluyendo las expresiones utilizadas para la descripción de los mismos (algunas de los cuales fueron implementadas previamente al desarrollo de esta tesis). Se mencionarán además las modificaciones introducidas en este trabajo para la implementación del programa en el análisis cuantitativo sin estándares, el estudio de la estructura fina del espectro y la caracterización de enlaces químicos; aplicaciones que serán desarrolladas con mayor profundidad en capítulos posteriores.

3.1 Equipamiento

La parte experimental de este trabajo fue desarrollada mayoritariamente en el microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LabMEM) de la Universidad Nacional de San Luis. Allí se realizó parte de las mediciones que se describirán en los capítulos 4, 5 y 8. El microscopio cuenta con un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) marca EDAX Genesis 2000 con una resolución de 129 eV para la línea Mn- $K\alpha$ (5,893 keV); y con uno dispersivo en longitudes de onda (WDS) marca Oxford INCAWave. La resolución de este último es variable, ya que depende del tamaño del colimador utilizado.

El detector dispersivo en energías es un Si(Li) SUTW Sapphire con ventana ultradelgada de polímero y contacto óhmico de aluminio. El área frontal del cristal es de 10 mm², con un colimador circular con apertura de (7,7±0,2) mm². La ventana ultradelgada es marca Moxtex AP3.3 con una grilla de soporte de silicio de 380 μm de espesor y 77% de área abierta. La ventana misma tiene 300 nm de espesor nominal y consta de un polímero de 1,4 g/cm³ de densidad y con concentraciones másicas de 69% C, 3% H, 21% O y 7% N; también posee una capa de 20 nm de espesor de hidruro de boro de densidad igual a 2,0 g/cm³ (concentraciones másicas 92% B y 8% H). El contacto óhmico de aluminio tiene un espesor nominal de 30 nm y el espesor total del cristal de Si(Li) es de 0,3 cm.

El arreglo del sistema WDS es de tipo Johansson (ver capítulo 2, sección 2.3.2) para los cristales TAP, PET y LiF utilizados en este trabajo de tesis. Los fotones difractados en los cristales analizadores son colectados por dos contadores proporcionales operados en tandem: el primero de

ellos es un contador de flujo de P10 (90%Ar -10%CH₄) a presión 1 atm y el segundo es un contador sellado de Xe.

Una parte de la tesis (capítulo 4, sección 4.1.2) consistió en la finalización de la caracterización de las asimetrías asociadas a un detector de Si(Li), comenzado previamente (79). En dicho trabajo se procesaron espectros medidos en el microscopio electrónico Philips SEM 505 de barrido del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge Ronco de La Plata, el cual posee un espectrómetro EDAX Prime DX4, y un detector Si(Li) SUTW Sapphire con ventana ultradelgada de polímero y contacto óhmico de aluminio (igual al descrito en el párrafo anterior). La capa muerta de este detector fue estimada en 85 nm. La principal deferencia entre este detector y el EDS del microscopio LEO 1450VP de San Luis es el procesador de pulsos. A fin de comparar las asimetrías relacionadas con este detector utilizamos además espectros medidos con otros espectrómetros: el EDS de San Luis y el detector Si(Li) de la microsonda electrónica CAMECA SX-50 de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre-Brasil. Este último detector cuenta con ventana de Berilio de 9,2 μm de espesor, contacto óhmico de oro de 19 nm de espesor, y capa muerta estimada en 280 nm.

Los espectros analizados para la caracterización de líneas satélites en compuestos de Mn (capítulo 6) fueron medidos en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas Brasil, en la línea D12-XRD1, usando un espectrómetro WDS no convencional, basado en geometría de cuasi-retrodifracción, construido por Tirao et al. (84). El espectrómetro consiste en un cristal analizador Si(110) en configuración tipo Johann, geometría 1:1, operado cerca del régimen de retrodifracción para obtener una resolución de aproximadamente 2eV para la línea Mn-Kβ. El radio de curvatura del cristal analizador es de 41 cm. El área del analizador permite coleccionar la radiación emitida por la muestra en un ángulo sólido de 32 msr. La excitación y detección fue realizada en geometría 45°-45°. El conteo de fotones se realizó por medio de detectores tipo diodos PIN de 7 mm² de área activa. Todo el espectrómetro se mantuvo en vacío (presión de 0,05 mbar) para evitar la atenuación de rayos x.

Para la determinación de secciones eficaces de ionización (capítulo 7) se fabricaron películas delgadas por el método de sputtering en un equipo AJA International ATC Orion 8 – Emoc-380. Los espesores de dichas capas fueron determinados por reflectometría de rayos x, y los espectros correspondientes fueron adquiridos en un difractómetro Shimadzu LabX XRD-600, en geometría θ -2 θ , con radiación proveniente de un tubo de Cu y monocromador de salida de grafito. Las mediciones de los espectros de emisión de rayos x correspondientes a dichas películas fueron realizadas en el microscopio focalizado de haz dual de iones y electrones JEOL JIB-4500 con filamento de W y detector SDD Thermo Scientific Ultradry con ventana ultradelgada de Norvar de 300 nm de espesor, contacto óhmico de aluminio de 30 nm de espesor, capa muerta de 100 nm de espesor nominal y área de 10 mm². Los tres últimos equipos mencionados pertenecen al Instituto de Física de la Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil.

3.2 Métodos: El programa POEMA

Para deconvolucionar y extraer del espectro medido la intensidad generada de un pico de emisión característico en microanálisis con sonda de electrones, es necesario sustraer el fondo, separar correctamente los picos superpuestos, ajustar una función que describa fielmente la forma de cada pico y tener en cuenta que, para llegar a la intensidad generada en el interior de la muestra es necesario corregir el espectro experimental por la eficiencia de detección y autoabsorción de la radiación en el material.

El método de refinamiento que utilizamos para el ajuste de los espectros y que además mejoramos en esta tesis para la cuantificación sin estándares está implementado en el programa POEMA (27). El programa POEMA (Parameter Optimization in Electron Microprobe Analysis) comenzó a desarrollarse en el grupo de Espectroscopia Atómica y Nuclear de la FaMAF por la Dra. Rita Bonetto y colaboradores (85) a partir del año 1999 para espectrómetros dispersivos en energía. El desarrollo del programa puede dividirse en tres etapas: una etapa inicial donde se escribieron las rutinas principales (en la cual no he participado), una segunda etapa en la que se implementaron algunas modificaciones, como la extensión a sistemas WDS (104) y una tercera etapa en la que se encuadra esta tesis y donde se implementaron mejoras adicionales para lograr que el programa funcione para realizar análisis cuantitativos sin estándares.

El programa puede ser utilizado en distintas aplicaciones, según el parámetro a optimizar. Por ejemplo, puede usarse para la caracterización de detectores si se refinan los espesores efectivos de la ventana del detector o los parámetros que afectan al ensanchamiento de los picos (27). También pueden optimizarse parámetros atómicos tales como las probabilidades relativas de transición en distintas capas atómicas para diferentes números atómicos Z (11; 12).

Básicamente, el método consiste en minimizar las diferencias cuadráticas entre un espectro experimental y una función analítica que lo representa mediante el refinamiento de parámetros experimentales y atómicos que no son conocidos con buena precisión. Si I_i e I'_i son, respectivamente, las intensidades experimental y calculada para la energía E_i del i -ésimo canal, la cantidad a minimizar puede escribirse como:

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

donde N es el número total de canales y P , el número de parámetros a optimizar.

La estructura del método consta de dos grandes bloques: por un lado la descripción teórica completa del espectro adquirido en EPMA y por el otro, un procedimiento numérico robusto utilizado para minimizar la expresión (3.1). En las próximas secciones daremos un resumen de las expresiones implementadas en el algoritmo para la predicción del espectro, así como también algunas características básicas del programa POEMA.

3.2.1 Descripción teórica del espectro

En el algoritmo de refinamiento, la intensidad de la radiación característica detectada $P_{j,q}$ de la línea q (generada por una transición electrónica desde la capa B_m hacia la A_l) del elemento j se escribe como:

$$P_{j,q} = \beta C_j Q'_{j,l} \omega_{j,l} F_{j,q} (zAF)_{j,q} \varepsilon_{j,q} \quad (3.2)$$

donde β es una constante proporcional al número de electrones incidentes, C_j es la concentración másica del elemento j , z , A y F son las correcciones por número atómico, por absorción y por fluorescencia respectivamente, $F_{j,q}$ es la probabilidad relativa de transición de la línea q del elemento j , $\varepsilon_{j,q}$ es la eficiencia del detector evaluada en la energía de la línea q , $Q'_{j,l}$ es la sección eficaz de producción de vacancias en la subcapa A_l del elemento j para la energía de incidencia E_o de los electrones y $\omega_{j,l}$ es la producción de fluorescencia de la subcapa A_l hacia la que decae el electrón.

Como se explicó en el capítulo anterior, el espectro continuo $B(E)$ en microanálisis con sonda de electrones corresponde a la emisión de Bremsstrahlung. En el programa POEMA la intensidad de fotones del continuo en un intervalo de energía ΔE se expresa como una función analítica empírica de

la energía del fotón emitido E , del número atómico medio \bar{Z} y de la energía de los electrones incidentes sobre la muestra E_o de la siguiente manera (19):

$$B(E) = \alpha f(E, E_o, \bar{Z}) AR \varepsilon$$

con

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

donde las energías se miden en keV, α es una constante proporcional al número de electrones incidentes, A es la corrección por absorción, R tiene en cuenta las pérdidas de intensidad debido a los electrones retrodispersados y ε es la eficiencia del detector a la energía E .

El espectro calculado (número de fotones) para la energía E_i del canal i -ésimo tiene entonces la siguiente forma:

$$I_i' = \left(B(E_i) + \sum_{j,q} P_{j,q} H_{j,q}(E_i) \right) \Delta E \quad (3.4)$$

donde H es una función que describe la forma de los picos característicos, la cual está fuertemente relacionada con el tipo de sistema de detección utilizado y ΔE es el ancho asociado al i -ésimo canal. En el caso de espectrómetros EDS la forma de picos es gaussiana con cola asimétrica hacia bajas energías, mientras que para espectrómetros WDS es una función Voigt. Daremos más detalles de las funciones usadas en el capítulo siguiente.

Las expresiones anteriores son válidas para sistemas EDS. Similarmente a lo que pasa con la energía del canal i -ésimo en espectrómetros EDS, para los espectros adquiridos con sistema WDS existe una relación lineal entre el canal i -ésimo y la longitud de onda λ correspondiente:

$$\lambda = G \cdot i + Z_o \quad (3.5)$$

donde G y Z_o son la ganancia y el cero del espectrómetro, respectivamente.

Puesto que es necesario introducir en el programa los espectros experimentales en función de la energía, la intensidad medida I_i en el canal i correspondiente a la energía E se expresa como:

$$I_i'(E_i) = I_i' \left(\frac{hc}{G \cdot i + Z_o} \right) \quad (3.6)$$

donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. De la expresión (3.5) se deduce que, el espaciamiento ΔE entre canales contiguos es $\Delta E = GE^2/hc$ para un espaciado constante en λ ($\Delta\lambda = G$). Esto se traduce en el espectro como una acumulación de canales en regiones de bajas energías; por lo tanto, asumiendo una intensidad de fotones uniforme con la energía, a cada canal le correspondería un número de cuentas menor a medida que la energía (y el ancho de cada canal) disminuye; de esta manera se mantendría constante el área integrada (número total de cuentas) por intervalo de energía en distintas regiones de ese espectro uniforme hipotético. Este efecto es tenido en cuenta en el factor ΔE de la expresión (3.4).

Probabilidades de transición, energías características y energías críticas

La probabilidad de transición y la energía característica son dos de los parámetros que el programa permite refinar. No obstante, el refinamiento debe hacerse desde un valor cercano al verdadero para evitar que la expresión (3.1) llegue a un mínimo local en vez del mínimo global deseado. En esta tesis los valores iniciales de probabilidades de transición mayormente se extrajeron de las tablas de Scofield (5) en el caso de líneas K y de la recopilación hecha por Pia et al. (86) para el caso de las líneas L . Para las energías en general se utilizaron como estimaciones iniciales, los valores publicados por Bearden (87). Las energías críticas (bordes de absorción) no son parámetros refinables en el programa. La base de datos construida para este último parámetro fue extraída de los valores publicados por Perkins et al. (3), tanto para las capa K como para las L y las M . El borde de absorción de la capa M_2 para elementos con $Z=86, 88, 89, 90$ y 92 fue obtenido interpolando con una parábola los valores reportados en dicha publicación para $Z = 79-85, 91, 93$ y 94 .

Secciones eficaces de producción de vacancias

La sección eficaz de producción de vacancias Q' está íntimamente relacionada con la sección eficaz de ionización directa Q . Inicialmente, en el programa se utilizaba la aproximación $Q'=Q$. Esto es cierto para las líneas K , pero no para las L o M . En esta tesis mejoramos la expresión de Q' para el caso de líneas L , teniendo en cuenta los posibles reordenamientos debidos a transiciones Coster Kronig y las vacancias que pueden generarse en la capa L considerada debido a transiciones previas desde esa capa hacia la capa K . Las secciones eficaces de producción de vacancias Q'_{L_i} , luego del reordenamiento, en las capas L_i pueden escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} Q'_{L_1} &= Q_{L_1} \\ Q'_{L_2} &= Q_{L_2} + f_{1,2}Q_{L_1} + Q_K f_{\alpha_2} \\ Q'_{L_3} &= Q_{L_3} + f_{1,3}Q_{L_1} + f_{2,3}Q_{L_2} + f_{1,2}f_{2,3}Q_{L_1} + Q_K f_{\alpha_1} + f_{2,3}Q_K f_{\alpha_2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde $f_{i,j}$ es la probabilidad de transferencia de vacancia desde la subcapa L_i a la L_j por una transición Coster Kronig (CK), Q_{L_i} y Q_K son las secciones eficaces de ionización directa de las capas L_i y K respectivamente, f_{α_1} y f_{α_2} son, respectivamente, las probabilidades de transición $K-L_3$ y $K-L_2$. El primer término del lado derecho de las ecuaciones (3.7) corresponde a la posibilidad de generar vacancias en la subcapa L_i de manera directa, los otros términos tienen en cuenta las vacancias generadas por diferentes reordenamientos. En el caso de la capa L_1 , no hay posibilidades de reordenamientos CK que den lugar a vacancias en esa capa y debido a que las transiciones electrónicas de la capa L_1 a la K son prohibidas en la aproximación dipolar, puede despreciarse tal efecto. Luego, la única posibilidad de generar vacancias en esta subcapa es mediante una ionización directa (Q_{L1}). En cuanto a la capa L_2 , las vacancias pueden generarse por ionización directa (Q_{L2}), vía una transición CK que transfiera el hueco de la subcapa L_1 a la L_2 luego de una ionización en la capa L_1 ($f_{1,2}Q_{L1}$), y por una transición $K-L_2$ posterior a la ionización de la capa K ($Q_K f_{\alpha_2}$). De manera similar, una vacancia en la subcapa L_3 puede generarse por: una ionización directa (Q_{L3}), una transición CK de la subcapa L_1 a la L_3 o de la subcapa L_2 a la L_3 ($f_{1,3}Q_{L1} + f_{2,3}Q_{L2}$), una transición CK de la capa L_1 a la L_2 seguida de una CK de la L_2 a la L_3 ($f_{1,2}f_{2,3} Q_{L1}$), una transición $K-L_3$ ($Q_K f_{\alpha_1}$) o una transición $K-L_2$ seguida de una CK de la subcapa L_2 a la L_3 ($f_{2,3} Q_K f_{\alpha_2}$). Todas las secciones eficaces son valuadas en la energía del haz incidente.

Las expresiones introducidas en el programa para las secciones eficaces de ionización directa Q de capas K y L corresponden a las expresiones obtenidas por Campos et al. (88) a partir de cálculos

teóricos basados en la aproximación de Born de onda plana distorsionada de primer orden (DWBA). Para la capa M se incorporó el modelo rudimentario de Hutchins (89) con coeficientes dados por Pouchou and Pichoir (1). En esta tesis no se realizaron cuantificaciones a partir de líneas M , por lo que los resultados que se mostrarán en los capítulos posteriores, no serán afectados por la validez de dicha expresión.

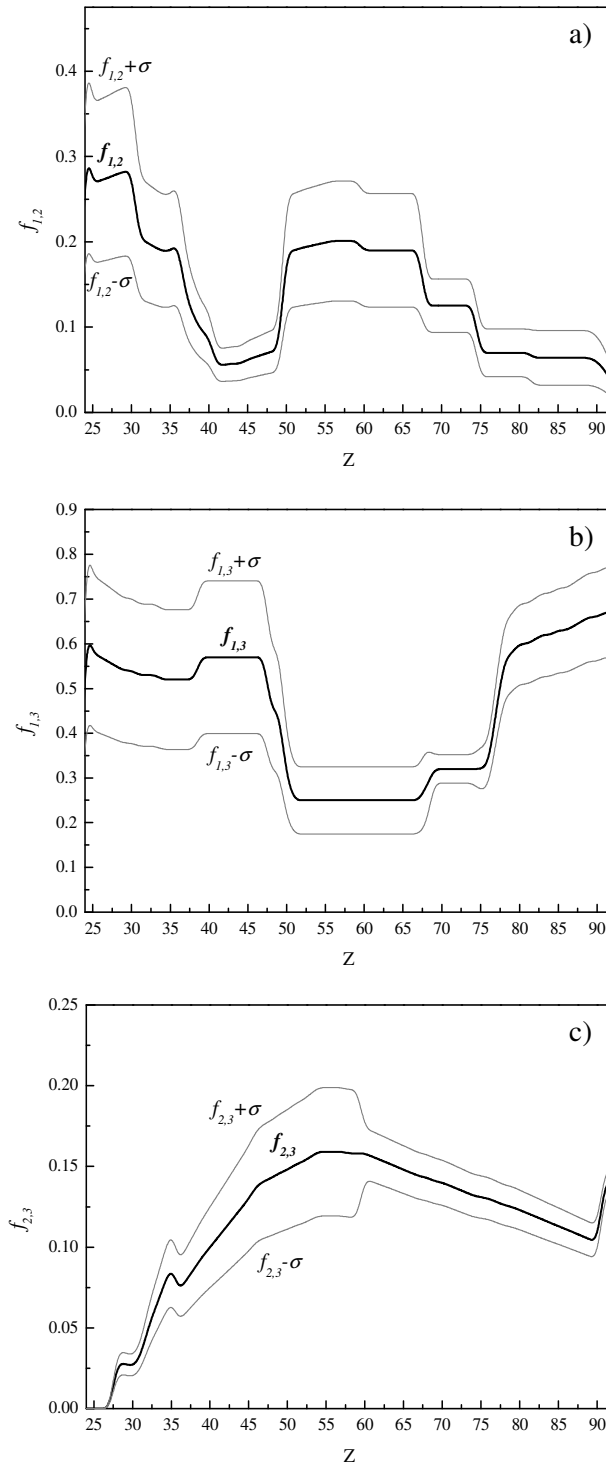


Figura 3.1: Probabilidades de transferencia de vacancias mediante transiciones Coster Kronig. (a) $f_{1,2}$; (b) $f_{1,3}$ y (c) $f_{2,3}$. Los datos incluidos en la figura corresponden a la base de datos incorporada en el programa POEMA (ver texto). Las líneas grises indican las bandas de error asociadas, de acuerdo a la referencia (90).

En cuanto a las probabilidades de transición CK, se armó una base de datos en función de la bibliografía existente. Para números atómicos entre 1 y 21 y para $Z=23$ se tomó $f_{1,2}=f_{1,3}=f_{2,3}=0$, debido a que no se encontraron valores en la literatura; además se sabe que para estos elementos, estas probabilidades CK son muy bajas. Para $Z=22$ y $Z=24$ se tomaron los valores calculados por McGuire (91) para $f_{1,2}$ y $f_{1,3}$. La probabilidad $f_{2,3}$ se tomó como cero para $Z<28$. En cuanto a $f_{1,2}$, para $25\leq Z\leq 59$ se utilizaron los valores calculados por Campbell (90) en la aproximación de Dirac-Hartree-Slater y para $60\leq Z\leq 92$ los valores recomendados por dicho autor. Para $f_{1,3}$ se incorporaron los datos recomendados por Krause (92) para $25\leq Z\leq 38$ y para el resto de los elementos, los valores recomendados en la referencia (90). Finalmente, para las probabilidades $f_{2,3}$ se usaron los valores dados en la referencia (92) para $28\leq Z\leq 35$ y para $36\leq Z\leq 92$ los recomendados por Campbell (90). En la figura 3.1 se muestran las probabilidades incorporadas en la base de datos, donde se agregan además las incertezas asociadas a los valores recomendados por Campbell (90).

Como puede verse en la figura 3.1, las incertezas asociadas pueden llegar al 50% en algunos casos, por lo que estos parámetros introducirán errores considerables en los resultados si se pretende cuantificar a partir de las líneas L . Además, las probabilidades CK pueden llegar a ser de hasta 0,6, lo cual introduce grandes modificaciones en el valor de Q en algunos casos.

No existen muchos datos experimentales de fa_1 y fa_2 por separado ya que se necesita una buena resolución del espectrómetro para poder deconvolucionar las líneas correspondientes. Sin embargo, existe una vasta bibliografía donde se determina experimentalmente la probabilidad conjunta $fa = fa_1 + fa_2$. En este trabajo, realizamos una interpolación de los datos de fa experimentales obtenidos por diversos autores (36; 93-95) y los cálculos teóricos de Scofield (5); luego, basados en los cálculos del último autor mencionado, aproximamos $fa_1\approx 2/3 fa$ y $fa_2\approx 1/3 fa$.

Para tener una idea de la magnitud de las correcciones introducidas, supongamos que queremos predecir la línea La_1 (L_3-M_5) del Zr ($Z=40$), cuando es excitada con electrones de 15 keV. De acuerdo a las expresiones dadas en la ecuación (3.5) y los datos de las secciones eficaces y probabilidades CK extraídos de las referencias mencionadas previamente, la sección eficaz de producción de vacancias para la capa L_3 resulta 1,23 veces mayor que la sección eficaz de ionización simple Q_{L_3} . Esto quiere decir que las ionizaciones debidas a los reordenamientos son muy importantes para este elemento, y bajo esas condiciones de excitación.

Producción de fluorescencia

La producción de fluorescencia ω es diferente para cada subcapa dentro de una misma capa atómica. En el caso de la capa K es única, mientras que para las L existen tres valores, para las M cinco, etc. El programa POEMA inicialmente incorporaba un valor de producción de fluorescencia promedio para cada capa atómica. Esto puede llevar a errores en la predicción del espectro cuando existen líneas L o M . En este trabajo ampliamos la base de datos de producción de fluorescencia para las subcapas L y modificamos la base existente para la capa K . Los valores incorporados en dicha base de datos para los coeficientes ω_K corresponden a los datos recopilados en la referencia (3). Para ω_{L_1} , ω_{L_2} y ω_{L_3} se incorporaron los valores publicados en la referencia (96) para $1\leq Z\leq 9$ y los reportados por Perkins et al. (3) para $10\leq Z\leq 25$. Para los coeficientes ω_{L_1} , se agregaron los datos por Krause (92) para $25\leq Z\leq 64$, y los recomendados por Campbell (97) para $65\leq Z\leq 92$. En cuanto a los coeficientes ω_{L_2} y ω_{L_3} , se incorporaron los datos de Krause (92) para $25\leq Z\leq 59$ y los recomendados por Campbell (90) para $60\leq Z\leq 92$. En la figura 3.2 se muestran los valores incluidos a la base de datos, junto con una estimación del error de cada parámetro, de acuerdo al análisis realizado por Campbell (90; 97; 98).

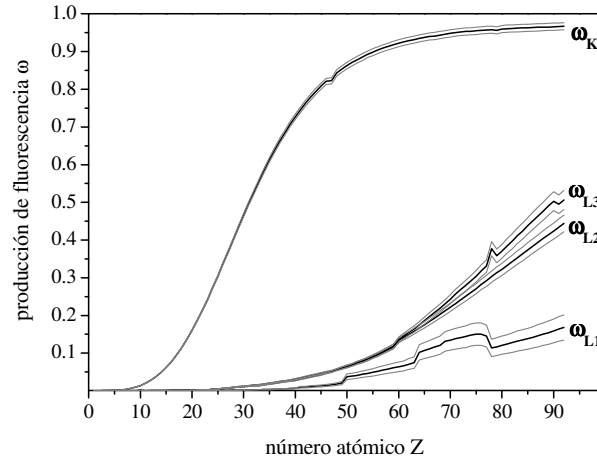


Figura 3.2: Coeficientes de producción de fluorescencia para las capa K y las subcapas L incorporados a la base de datos del programa POEMA. Se agregan, en líneas grises, estimaciones de las incertezas asociadas, de acuerdo al análisis realizado por Campbell (90; 97; 98).

Como puede verse en la figura 3.2 las incertezas asociadas a los coeficientes ω_K son pequeñas (menores que el 3% en todos los casos), mientras que para ω_L son bastante mayores, llegando al 30% en algunos casos (sobre todo en el caso de ω_{L1}). Esto constituye otra limitación si se pretende cuantificar sin estándares con líneas L , ya que el error en los factores ω_{L_i} afecta directamente a las concentraciones obtenidas.

Correcciones por efectos de matriz

En cuanto a las correcciones zAF , en el programa se utiliza la descripción de la interacción de electrones con la muestra a partir del formalismo de la función distribución de ionizaciones $\Phi(\rho z)$. La descripción dada por Packwood y Brown mencionada en la sección 2.2.4-4 se utiliza como base para un modelo más realista, el cual fue perfeccionado por Riveros et al. (99). Los parámetros α , β , γ y Φ_o involucrados en la función distribución de ionizaciones de ecuación (2.15), para la línea q del elemento j , se expresan de la siguiente manera:

$$(\alpha)_{j,q} = \sqrt{\frac{Z_m^{1,32}}{A_m} \sum_{i=1}^{N_{el}} C_i A_i Z_i^{1,32} \left(2,15 \times 10^5 \frac{Z_i^{1,32}}{A_i E_o^{1,25}} \right)^2 \ln \left(1,166 \frac{E_o}{J_i} \right)} \frac{1}{E_o - E_{c_{j,q}}} \quad (3.8)$$

$$(\Phi_o)_{j,q} = 1 + \eta_m U_o \frac{\ln(U_o)}{(U_o - 1)} \quad (3.9)$$

$$(\gamma)_{j,q} = U_o \frac{\ln(U_o)}{(U_o - 1)} (1 + \eta_m) \quad (3.10)$$

$$(\beta)_{j,q} = \frac{1,1 \times 10^5 Z_m^{1,5}}{(E_o - E_{c,j,q}) A_m} \quad (3.11)$$

donde Z_m y A_m son, respectivamente, el número atómico y el peso atómico medio de la muestra; C_i es la concentración; A_i , el peso atómico; Z_i , el número atómico; E_o , la energía del haz incidente; J , el potencial medio de ionización; el subíndice i indica el elemento y la sumatoria en la expresión (3.8) se realiza desde $i=1$ hasta el número total de elementos N_{el} en la muestra; $E_{c,j,q}$ es la energía crítica correspondiente a la línea q del elemento j ; η_m es el coeficiente de electrones retrodispersados en la muestra; U_o es el sobrevoltaje, definido como el cociente E_o y $E_{c,j,q}$.

Debido a la dependencia suave del coeficiente η de electrones retrodispersados con la energía del electrón incidente, involucrado en los parámetros de la función $\Phi(\rho z)$ –ecuaciones (3.9) y (3.10)–, se desprecia dicha variación y se considera este coeficiente dependiente sólo de la composición de la muestra. Los valores de η incorporados en el programa para cada número atómico corresponden a los valores dados por Love y Scott (100), los cuales corresponden a su vez, a una interpolación hecha a datos experimentales medidos a energías de incidencia de 20 keV. El coeficiente de electrones retrodispersados de la muestra η_m se toma como el promedio pesado por las concentraciones másicas de los η de los elementos de la muestra. La expresión propuesta por Castellano (73) se utiliza para la corrección por fluorescencia –factor F en la ecuación (3.2). La corrección por absorción A involucrada en la expresión del Bremsstrahlung de la ecuación (3.3) para una dada energía se toma como la corrección por absorción correspondiente a fotones característicos de la misma energía. Esto es aceptable, ya que, si bien la dependencia de la sección eficaz de Bremsstrahlung es diferente a la de ionización, las diferencias son suavizadas debido al “straggling” de los electrones en el material. Luego, es razonable considerar que la distribución en profundidad de la producción de rayos x del continuo es similar a la de la radiación característica (19). Para la corrección R se utiliza la expresión dada por Statham (101), la cual es función de la corrección por retrodispersión de los fotones característicos para la que se implementa la expresión de Love et al (102). Los coeficientes μ de absorción másica de rayos x se determinan a partir de las expresiones dadas por Heinrich (103).

Eficiencia del detector

Las expresiones implementadas para describir la eficiencia de los detectores EDS y WDS fueron estudiadas a lo largo de esta tesis y serán descritas en el capítulo 4.

Función respuesta del espectrómetro

La función respuesta del espectrómetro está relacionada con su resolución. En un espectro medido con sistema dispersivo en energías, el ensanchamiento asociado al detector es mucho mayor que la incerteza asociada al tiempo de vida media de la transición, por lo que los picos son gaussianos y tienen un ancho dado por la siguiente expresión (68):

$$\sigma = \sqrt{n^2 + \varepsilon_o FE} \quad (3.12)$$

donde n es el aporte al ancho debido el ruido electrónico asociado al proceso de amplificación, F es el factor de Fano, ε_o es la energía media requerida para la formación de un par electrón hueco en el cristal del detector y E , la energía característica de la línea de emisión considerada. El valor de ε_o en detectores de Si(Li) es de aproximadamente 3,76eV (76). El factor de Fano está relacionado a las

fluctuaciones de la carga eléctrica medidas por el detector para una misma energía y vale aproximadamente 0,1 para detectores EDS (68).

En el caso de espectrómetros WDS, el ancho asociado al sistema de detección es más difícil de predecir teóricamente. Una deducción del ancho asociado a estos espectrómetros fue realizada en mi trabajo final de licenciatura (104). Si asumimos que la curva de reflectividad del cristal es una delta de Dirac alrededor del ángulo de Bragg, el proceso de pérdida de resolución experimental estaría gobernado por la precisión de movimiento del cristal analizador. Con esta hipótesis, partiendo de la ley de Bragg se obtiene para la resolución experimental σ la siguiente expresión (105):

$$\sigma = \Delta\theta E \sqrt{\left(\frac{2d}{hc} E\right)^2 - 1} \quad (3.13)$$

donde $\Delta\theta$ es el paso angular del cristal (que debe medirse en radianes); d , el espaciado entre sus planos atómicos; h , la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. La expresión anterior es una cota mínima para la resolución experimental, pues también contribuyen factores como la divergencia del haz incidente, y el apartamiento de la curva de reflectividad del cristal analizador de una delta de Dirac (66).

Picos espurios

A la expresión (3.2) que predice analíticamente la intensidad medida, deben sumarse los picos espurios introducidos por el sistema de detección: picos de escape, picos suma y pico de fluorescencia interna. El programa tiene incorporados los picos espurios sólo para sistemas EDS, ya que, como dijimos en la subsección 2.3.5 del capítulo 2, estos picos son de menor importancia en sistemas WDS.

Para la predicción de los picos de escape se utiliza en el programa la expresión dada por Statham – ecuación (2.21)–, multiplicada por una constante que se puede refinar. En este trabajo, incorporamos al programa todos los picos suma debido al ingreso coincidente de dos fotones característicos al detector, despreciando la posibilidad de picos suma debido a los fotones del fondo o a la coincidencia de tres fotones o más. La intensidad de estos picos suma se toma como proporcional al producto de las intensidades características predichas (considerando sólo los fotones que logran salir de la muestra). La constante de proporcionalidad es única para todos los picos suma y es un parámetro refinable en el programa. Finalmente, el programa incorpora un pico gaussiano en la energía Si- $K\alpha$ para tener en cuenta el pico de fluorescencia interna del Si. Su altura se toma como un parámetro refinable dado que es muy difícil predecirla porque, como se mencionó en el capítulo anterior, depende de manera complicada del espectro de fotones y de la geometría del detector. No obstante, cuando el silicio está presente en la muestra, se hace necesario determinar la altura del pico de fluorescencia interna en una muestra de composición similar, pero sin silicio.

Recubrimiento con carbono y oxidación superficial

Como parte de las actividades de esta tesis, incorporamos en la predicción del espectro los efectos que tienen lugar en el recubrimiento conductor de carbono que suele realizarse en microanálisis para muestras no conductoras. Dichos efectos, están relacionados con la absorción de los rayos x emitidos por la muestra, y la generación de fotones en dicha capa. Incorporamos también los efectos en el espectro relacionados con una capa de óxido superficial, el cual suele crecer espontáneamente en muestras de carácter metálico. Las expresiones incorporadas serán descritas en el capítulo 4.

Película delgada sobre muestra extensa

Las expresiones mencionadas en el ítem anterior fueron extendidas para predecir el espectro resultante de una película delgada de cualquier composición sobre un sustrato de composición independiente a la de la capa. Una descripción más detallada se dará en el capítulo 4.

Parámetros refinables

A modo de resumen, los parámetros que pueden ser optimizados durante el refinamiento de un espectro de emisión de rayos x son los siguientes:

- Tres constantes globales de picos K , L , y M , relacionados con el parámetro β en la ecuación (3.2).
- La constante global de fondo, relacionada con el parámetro α en la ecuación (3.3).
- Los parámetros de caracterización del ancho instrumental: n y F en la ecuación (3.12) para espectrómetros EDS y $\Delta\theta$ en la expresión (3.13) para sistemas WDS.
- Parámetros relacionados con el detector EDS: espesor de la ventana, espesor de la capa muerta y espesor del contacto óhmico.
- Parámetros de calibración: G y Z_0 en la ecuación (3.5) que relaciona la longitud de onda con el canal correspondiente de un WDS y análogamente para las energías en sistemas EDS.
- Parámetros relacionados con las líneas características: energías, probabilidades de transición, dos parámetros de asimetría para sistemas EDS (ver capítulo 4), y posición, ancho e intensidad de un pico gaussiano correspondiente a una banda satélite asociada a la transición. Estos dos últimos parámetros han sido de gran utilidad para la caracterización de bandas satélites en líneas M (37; 106) y bandas RAE en líneas K (35).
- Constante de pico suma.
- Constante de pico de fluorescencia interna del Si.
- Espesor del recubrimiento conductor de carbono.
- Espesor de una capa de óxido de crecimiento espontáneo en muestras metálicas.
- Concentraciones de los elementos detectados de la muestra extensa.
- Concentraciones de los elementos de una capa fina depositada sobre la muestra extensa.
- Espesor de una capa delgada depositada sobre la muestra extensa.

Es importante mencionar que el programa permite declarar tanto el número atómico como la concentración de los elementos no detectados en el espectro de emisión de la muestra extensa, lo cual es importante a fines de tener en cuenta los efectos que producen estos elementos en la absorción de los fotones característicos emitidos por la muestra. Este hecho es muy importante si el espectro se mide con un detector EDS con ventana gruesa de Be, ya que la eficiencia del mismo no permite detectar elementos con $Z < 9$. Por otro lado, si el detector utilizado es un EDS con ventana ultradelgada, los elementos no detectados debido a la baja eficiencia del detector se reducen aquellos con $Z < 4$.

3.2.2 Procedimiento de minimización

El refinamiento de parámetros usando el espectro completo es una técnica muy utilizada en difracción de rayos x de polvos y ha sido ampliamente utilizado en el análisis de estructuras cristalinas. En esta área, el método fue implementado por primera vez por Rietveld (28-30) y tiene como ventaja adicional que puede ser usado para cuantificar muestras que contienen varias fases. La

extensión del método de refinamiento a la técnica de microanálisis con sonda de electrones fue iniciada por Bonetto et al. (85).

Como se mencionó en la sección anterior, el algoritmo consiste en ajustar por cuadrados mínimos el espectro experimental completo. La cantidad a minimizar es la función χ^2 expresada en la ecuación (3.1). Si pasamos al formalismo de matrices podemos escribir la intensidad medida como un vector y de $1 \times N$ componentes, donde la componente i -ésima es la intensidad correspondiente al canal i . De manera análoga, la intensidad predicha será un vector $y'(x)$ de $1 \times N$ componentes, será función del vector de parámetros x que se van a refinar (107). Entonces χ^2 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\chi^2 = [y - y'(x)]^T W [y - y'(x)] \quad (3.14)$$

donde W es una la matriz de peso, que en nuestro caso será la matriz $N \times N$ cuyos elementos en la diagonal sean iguales a $[(N-P)y_i]^{-1}$ y nulos fuera de la diagonal (matriz de covarianza). Si el modelo es lineal, entonces $y'(x) = Ax$ y el conjunto de parámetros \hat{x} que minimiza χ^2 se conoce como estimación de cuadrados mínimos y está dado por:

$$\hat{x} = (A^T W A)^{-1} A^T W y \quad (3.15)$$

Tanto en difracción de rayos x como en microanálisis, los modelos que describen la intensidad y' en función de los parámetros a refinar no son lineales. El procedimiento usual para aplicar el método de cuadrados mínimos a un modelo no lineal es encontrar de manera iterativa, mediante métodos numéricos, un conjunto de parámetros x' lo suficientemente cerca del punto en el cual el gradiente de χ^2 se anula para la aproximación en primer orden de y_i' :

$$y'_i(x) = y'_i(x') + \sum_{j=1}^P (x_j - x'_j) \frac{\partial y'_i(x')}{\partial x_j} \quad (3.16)$$

Entonces, la matriz A tiene elementos $A_{i,j} = \partial y'_i(x') / \partial x_j$ y la estimación de \hat{x} por cuadrados mínimos es:

$$\hat{x} = x' + (A^T W A)^{-1} A^T W [y - y'(x)] \quad (3.17)$$

Debido a que la aproximación (3.17) es tanto más válida como próximo sea \hat{x} al valor verdadero, es necesario realizar iteraciones hasta lograr la convergencia

Si bien no existe un procedimiento numérico perfecto para el proceso de minimización, las distintas rutinas existentes tienen características particulares que las hacen más convenientes para distintas aplicaciones. Entre las diferentes posibilidades, el algoritmo downhill simplex (108) – también conocido como método de Nelder-Mead simplex o amoeba– fue elegido e implementado en el programa POEMA porque, además de ser una rutina robusta, requiere sólo de la evaluación de funciones, no de derivadas (27). Este hecho es de mucha importancia cuando se tiene que tratar con funciones cuyas derivadas computacionales no direccionan con certeza el camino hacia el mínimo, usualmente por los errores de truncamiento en el método de evaluación de las mismas.

Es importante decir que los métodos de minimización pueden llevar a mínimos locales, en vez del mínimo global buscado. Es por ello que debe partirse de valores cercanos a los verdaderos. En este sentido, decimos que el método es un método de refinamiento y no de obtención de parámetros. Existen algunas maneras de chequear si la solución alcanzada corresponde a un mínimo global o no: una de ellas es recomenzar la rutina de minimización perturbando levemente algunos de los parámetros a refinar; otra es realizar nuevamente el refinamiento comenzando con estimaciones

distintas. Si se obtienen los mismos resultados, entonces es un indicio de que se ha arribado al mínimo global.

Hay muchas estrategias de refinamiento, dependiendo de los parámetros que se deseen optimizar. Una de los aspectos más importantes a tener en cuenta es no comenzar refinando todos los parámetros a la vez. Se puede comenzar optimizando dos parámetros, luego se fijan y se refinan otros dos o tres y cuando se han refinado todos los parámetros deseados, se comienza nuevamente el refinamiento liberando todos los parámetros juntos. Debe tenerse especial cuidado con los parámetros que están muy correlacionados.

Las incertezas en los parámetros refinados se determinan a partir de la matriz de varianza-covarianza $V_{\hat{x}}$, la cual está dada por la siguiente relación (107):

$$V_{\hat{x}} = (A^T W A)^{-1} \quad (3.18)$$

Las raíces cuadradas de los elementos de la diagonal de esta matriz corresponden a las desviaciones estándar de los correspondientes parámetros estimados. La correlación entre el parámetro \hat{x}_i i -ésimo y el j -ésimo está dado por el elemento i,j de la matriz de correlación:

$$corr(\hat{x}_i, \hat{x}_j) = \frac{V_{\hat{x}}(i, j)}{\sqrt{V_{\hat{x}}(i, i) V_{\hat{x}}(j, j)}} \quad (3.19)$$

De esta manera, si el valor de $corr(\hat{x}_i, \hat{x}_j)$ es próximo a uno, se dice que los valores \hat{x}_i y \hat{x}_j se encuentran muy correlacionados.

El programa POEMA, incorpora todas las rutinas de minimización mencionadas previamente y las expresiones involucradas en la descripción del espectro descritas en la subsección anterior. Este programa está escrito en lenguaje de programación Pascal, incluyendo una interfaz de usuario, donde se permite modificar de manera interactiva los valores iniciales de todos los parámetros, decidir cuáles se mantendrán fijos y cuales serán optimizados y grabar archivos de configuración, los cuales pueden ser cargados en otras ocasiones (109).

Capítulo 4

Estudio de Parámetros Experimentales

Para poder describir con precisión un espectro de emisión de rayos x es necesario, además del conocimiento de los parámetros atómicos involucrados, contar con una buena caracterización de los espectrómetros utilizados para la detección y modelar los diversos efectos inherentes a la técnica de medición usada y a características intrínsecas de algunas muestras medidas. En este capítulo, que puede ser dividido en tres partes, mostraremos los avances alcanzados en este sentido. Las dos primeras partes tratarán sobre la caracterización de espectrómetros EDS y WDS, incluyendo la determinación de la eficiencia de detección y el estudio de la contribución a la forma de los picos característicos asociada a cada sistema. En la última parte se considerarán los efectos en el espectro de emisión de rayos x debido al recubrimiento conductor de carbono y a una capa de óxido superficial para el caso de muestras metálicas.

Los resultados mostrados en este capítulo fueron publicados en los siguientes artículos:

- Visñovezky, C., Limandri, S., Canafoglia, M., Bonetto, R. y Trincavelli, J. 2007, *Spectrochim. Acta B*, Vol. 62, págs. 492-498.
- Trincavelli, J., Limandri, S., Carreras, A. y Bonetto, R. 2008, *Microsc. Microanal.*, Vol. 14, págs. 306-314.
- Limandri, S., Bonetto, R., Di Rocco, H. y Trincavelli, J. 2008, *Spectrochim. Acta B*, Vol. 63, págs. 962-967.
- Limandri, S., Carreras, A. y Trincavelli, J. 2010, *Microsc. Microanal.*, Vol. 16, págs. 583-593.

4.1 Caracterización de un espectrómetro EDS

Cuando se pretende procesar espectros de rayos x medidos con sistemas de detección dispersivos en energías (EDS), deben tenerse en cuenta dos efectos asociados a dicho sistema: el primero de ellos es la colección incompleta de cargas en el detector, responsable de la asimetría de los picos característicos hacia el lado de bajas energías; y el segundo es la eficiencia de detección, la cual da una medida de la capacidad del detector de contar efectivamente los fotones que llegan a él. En las próximas secciones describiremos cómo abordamos en esta tesis el estudio de los dos efectos mencionados.

4.1.2 Asimetría de los picos característicos

Como mencionamos en la sección 2.3.1, la asimetría de los picos característicos medidos con un detector de Si(Li) se debe principalmente al efecto de colección incompleta de cargas. Las impurezas y defectos en la estructura cristalina del Si pueden actuar como trampas para los huecos y los electrones en su viaje hacia los electrodos. Luego, la carga colectada y consecuentemente, la energía asociada, será menor que la esperada. El efecto global es que los picos característicos presentan una cola asimétrica hacia el lado de bajas energías. Este fenómeno es más importante para bajas energías (menores que 2,3 keV, en el caso del detector caracterizado aquí).

Es importante tener un buen conocimiento de la dependencia de los parámetros que caracterizan la asimetría con la energía del fotón para mejorar la calidad de la deconvolución espectral, particularmente para el ajuste de espectros que presentan fuerte solapamiento de picos, lo cual es necesario para obtener resultados más precisos en los análisis cuantitativos.

Como parte de este trabajo de tesis, finalizamos el estudio de las asimetrías asociadas a un detector de Si(Li), comenzado en (79). Para ello, analizamos líneas de emisión característica K obtenidas mediante excitación con electrones, para elementos con número atómico entre 7 y 20, a partir de espectros de muestras mono y multi elementales. Utilizamos energías de incidencia entre 5 y 25 keV y un detector de Si(Li) con ventana ultradelgada. Es sabido que la cola hacia bajas energías puede depender del detector y también de la electrónica asociada a él (110; 111). Para estudiar la dependencia con el tiempo de procesamiento de pulsos del espectrómetro, se procesaron espectros medidos con otros dos detectores diferentes. Los espectros fueron procesados con el programa POEMA, descrito en el capítulo anterior.

Descripción de los picos característicos

En el capítulo 2 dijimos que los picos característicos asociados a un detector EDS son básicamente gaussianos, pero presentan una cola asimétrica hacia bajas energías. Para la descripción de los mismos en el programa POEMA, se elige la función Hypermet H (112), donde el término correspondiente a la función escalón de Heaviside se excluye debido a que su comportamiento ya es debidamente tenido en cuenta en los bordes de absorción relacionados a los coeficientes de atenuación másica de rayos x. Luego, la expresión para $H_{j,q}(E_i)$ que describe la forma de la línea característica q del elemento j de la muestra en la ecuación (3.4) resulta:

$$H_{j,q}(E_i) = M[G_{j,q}(E_i) + T_{j,q}(E_i)] \quad (4.1)$$

donde M es un factor de normalización de manera que la integral en energías de $H_{j,q}(E_i)$ sea igual a la unidad, $G_{j,q}(E_i)$ es una función gaussiana normalizada de ancho $\sigma_{j,q}$ –expresión (3.12)–, centrada en la energía característica $E_{j,q}$ de la línea q del elemento j y $T_{j,q}(E_i)$ es una cola hacia bajas energías caracterizada por dos parámetros, el ancho $\beta_{j,q}$ y la amplitud $t_{j,q}$ (refinados en el procedimiento de optimización):

$$T_{j,q}(E_i) = t_{j,q} e^{(E_i - E_{j,q})/\beta_{j,q}} \frac{e^{-\frac{\sigma_{j,q}^2}{2\beta_{j,q}^2}}}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{E_i - E_{j,q}}{\sqrt{2}\sigma_{j,q}} + \frac{\sigma_{j,q}}{\sqrt{2}\beta_{j,q}}\right) \quad (4.2)$$

Es importante aclarar que la expresión (4.2) corresponde a la expresión completa resultante de la convolución entre la gaussiana normalizada $G_{j,q}(E_i)$ y una cola exponencial $Exp_{j,q}(E_i)$, la cual está definida de la siguiente manera (113):

$$Exp_{j,q}(E_i) = \begin{cases} t_{j,q} e^{(E_i - E_{j,q})/\beta_{j,q}} & \text{para } E_i \leq E_{j,q} \\ 0 & \text{para } E_i > E_{j,q} \end{cases} \quad (4.3)$$

Con estas definiciones, la constante M de normalización es:

$$M = 1 + t_{j,q} \beta_{j,q} \quad (4.4)$$

Inicialmente, utilizamos la expresión (4.2) excluyendo el tercer factor, por lo que la constante de normalización resultó diferente. No obstante, los resultados obtenidos para el área relativa de la cola asimétrica no cambian debido a que la constante de normalización es un factor que se cancela.

4.1.2-1 Condiciones experimentales

Se procesaron espectros de emisión de rayos x, por un lado, de patrones minerales: CaSO_4 (anhidrita), $\text{Na}_4\text{BeAlSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$ (tugtupita), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ (apatita), $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ (diopsida), $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita) y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (nitrato de magnesio). Por otro lado, se utilizaron tres patrones monoelementales: Al, Si y Mg. Los espectros fueron obtenidos mediante excitación con electrones a energías de incidencia de entre 5 y 25 keV, con corrientes de sonda de entre 0,013 y 1,89 nA, resultando en tiempos muertos entre 0,6% y 12%.

Usamos diferentes espectrómetros para investigar la influencia del sistema de detección en la asimetría de los picos: el detector del centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. Jorge Ronco (CINDECA), La Plata (en adelante, sistema 1); el detector del Laboratorio de Microscopía y Microanálisis (LabMEM) de la Universidad Nacional de San Luis (sistema 2) y el detector instalado en la microsonda de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (sistema 3). Las características de cada uno de estos espectrómetros se detallan en la sección 3.1 del capítulo 3. Los valores de peaking time fueron ajustados en 70 μs y 51,2 μs en los sistemas 1 y 2 respectivamente.

4.1.2-2 Resultados y discusión

La estrategia de optimización utilizada en el refinamiento fue similar para todos los espectros analizados. A modo de ejemplo, los pasos seguidos para optimizar la línea $\text{Na-K}\alpha$ en el patrón de tugtupita (medido con el sistema 1) se detallan a continuación (ver figura 4.1a). En un primer paso, en una zona amplia del espectro (entre 0,36 y 4 keV, como puede verse en la figura 4.1b) se refinó la constante de fondo, el cero y la ganancia del espectrómetro. En el segundo paso, se refinó el factor de escala de picos y luego se agregaron al refinamiento los parámetros relacionados con el ancho de los picos (ruido electrónico y factor de Fano). Como puede verse en la figura 4.1b, la escala logarítmica resalta el gran desacuerdo entre el espectro experimental y la predicción teórica alrededor de los picos $\text{O-K}\alpha$ y $\text{Na-K}\alpha$. La discrepancia se debe a que, al comienzo del proceso de optimización, el valor $t_{j,q}$ en la expresión (4.2) fue puesto igual a cero. En un próximo paso, el factor de escala de picos y el ruido electrónico fueron refinados en una región reducida del espectro (entre 0,5 y 1 keV alrededor del pico considerado, dependiendo de su ancho), manteniendo la constante de fondo, el factor de Fano, la ganancia y el cero fijos. Finalmente, se agregaron los parámetros de asimetría $\beta_{j,q}$ y $t_{j,q}$ en la misma región espectral reducida. El espectro de tugtupita presenta una complicación adicional ya que el pico de escape del $\text{Cl-K}\alpha$ aparece muy cerca de la cola hacia bajas energías asociada a la línea $\text{Na-K}\alpha$. No obstante, como el programa POEMA incluye los picos de escape, se obtiene un muy buen ajuste (figura 4.1c). El intervalo seleccionado para ajustar los parámetros de asimetría es muy importante, ya

que, si la región espectral utilizada para optimizar el fondo es muy pequeña, el espectro continuo podría aumentar a expensas de una reducción en la asimetría, manteniendo un ajuste bueno, pero físicamente incorrecto. Los parámetros de asimetría, en cambio, deben ajustarse en una zona cercana al pico considerado porque son parámetros que dependen fuertemente de la energía, de manera que cada pico debe ajustarse por separado.

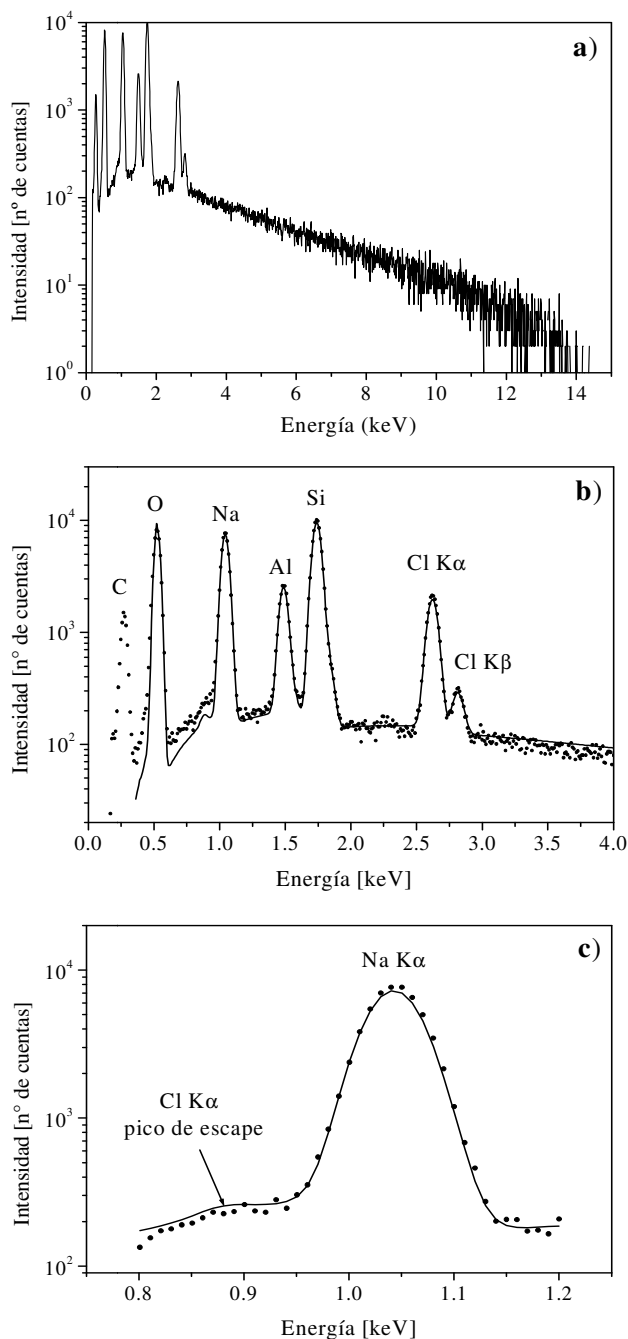


Figura 4.1: Espectro de tugtupita medido a 15 keV con el sistema 1. ●: datos experimentales; —: ajuste. a) Espectro completo. b) La constante de fondo y de pico, los parámetros de calibración y de ancho de picos fueron ajustados en una zona espectral grande ($\chi^2=9$). c) Refinamiento de los parámetros de asimetría para la línea Na-K α en una zona espectral menor ($\chi^2=3$).

Dependencia de la asimetría de los picos con el tiempo muerto y la energía de incidencia

Para estudiar una posible dependencia de la asimetría con el tiempo muerto (DT) se midieron espectros de Si puro con el sistema 1 con distintas corrientes de sonda y por ende, con distintos valores de DT. Pudimos verificar que el efecto de la colección incompleta de cargas no depende del nivel de saturación del detector, al menos en el rango de DT estudiado. De hecho, como puede verse en la figura 4.2, los valores de $A_{j,q}$, definida como la fracción de área del pico que corresponde a la cola asimétrica, resultan indistinguibles para diferentes valores de tiempo muerto considerando las incertezas asociadas a cada determinación. La incertezas de $A_{j,q}$ incorporadas en las figuras 4.2 y 4.3 fueron estimadas por propagación de errores en la ecuación usada para la determinación de $A_{j,q}$, que resulta de integrar $T_{j,q}$ y $H_{j,q}$ –ver ecuaciones (4.1) y (4.2).

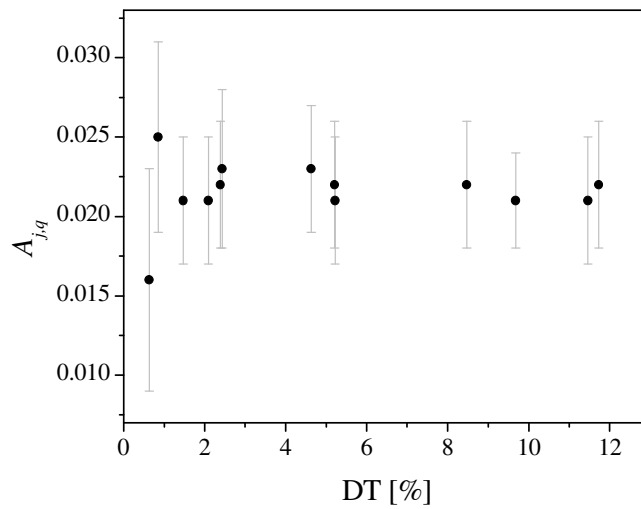


Figura 4.2: Fracción del área de la corrección asimétrica como función del tiempo muerto (DT) para el patrón de Si puro medido con el sistema 1.

Por otro lado, la posible dependencia de la asimetría con la energía de incidencia E_o de los electrones fue investigada a partir de los espectros correspondientes a Si puro, medidos a distintas energías de incidencia con el sistema 1. En este caso, como puede verse en la figura 4.3, tampoco se encontró dependencia de la asimetría con este parámetro.

Dependencia de la asimetría con la energía característica

El próximo paso seguido fue el estudio de la dependencia de la asimetría con la energía del fotón característico. Con este propósito, se procesaron los espectros medidos para cada muestra con el sistema 1 a diferentes E_o y corrientes de sonda. Debido a que no existe dependencia con la energía ni con el tiempo muerto, esta estrategia es equivalente a repetir el espectro, mejorando la estadística.

Observamos que los parámetros $\beta_{j,q}$ y $t_{j,q}$ están fuertemente correlacionados, sobre todo para picos de baja energía, especialmente para el O-K. Esto significa que, aun cuando estos parámetros por separado presenten gran dispersión (alrededor del 300% para el O-K en diopsida), los correspondientes

valores de $A_{j,q}$ resultan mucho más próximos entre sí (dispersión de alrededor del 30% para el mismo ejemplo).

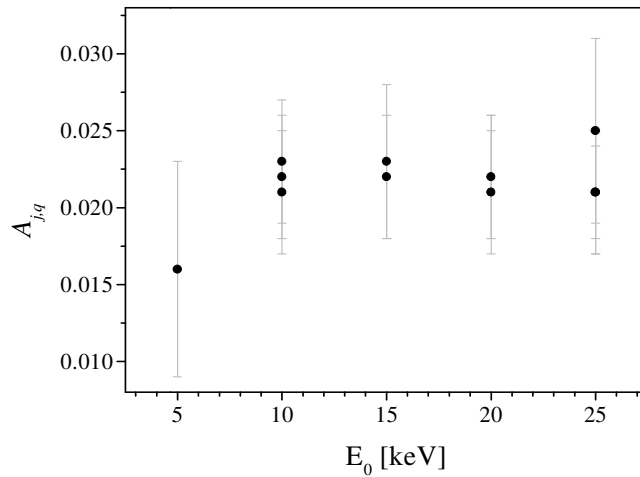


Figura 4.3: Fracción del área de la corrección asimétrica como función de la energía E_0 de los electrones incidentes para el patrón de Si puro, medido con el sistema 1.

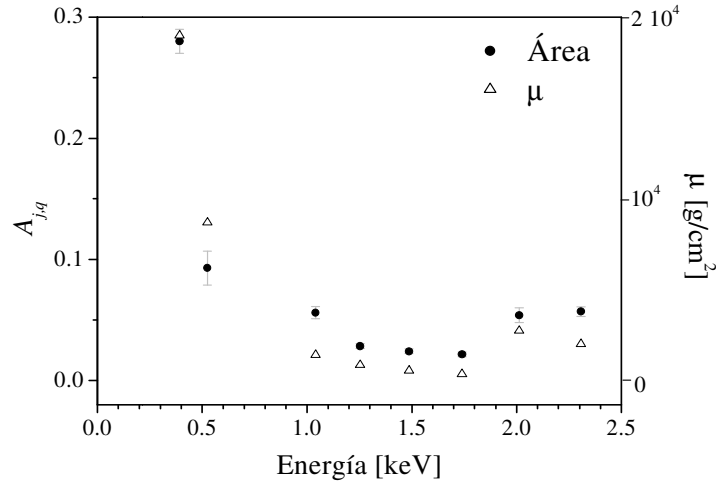


Figura 4.4: Fracción del área asimétrica promedio (\bullet) y coeficiente de absorción másica del silicio μ_{Si} (Δ) como función de la energía característica.

Si bien los parámetros ajustados fueron $\beta_{j,q}$ y $t_{j,q}$, el valor más significativo es el de la fracción de área $A_{j,q}$, ya que este parámetro da una medida de la asimetría del pico. En la figura 4.4 se muestra el coeficiente $A_{j,q}$ promedio como función de la energía característica, junto con el coeficiente de absorción másica μ_{Si} del silicio para dicha energía, determinado con el software XCOM (114). Ambas

variables, muestran comportamientos similares, lo cual puede ser explicado teniendo en cuenta la alta concentración de sitios de atrapamiento en la zona parcialmente activa del detector. Mientras mayor sea el coeficiente de absorción, mayor será la probabilidad de absorción en esta primera región, y por ende, mayor la probabilidad de colección incompleta de carga.

El área asimétrica decrece cuando aumenta la energía hasta el borde de absorción del Si, mostrando una tendencia similar a la de μ_{Si} . La asimetría fue observada para energías características de hasta 2,3 keV con el sistema 1 de detección. Para mayores energías, los picos se vuelven más simétricos y pueden ser correctamente descritos con funciones gaussianas.

Comparación con otros espectrómetros

Para estudiar la dependencia con el tailing (o peaking time) del sistema, se compararon los resultados obtenidos para sistemas con el mismo tipo de detector pero con procesadores de pulsos diferentes. Las figuras 4.5 y 4.6 muestran la zona del espectro correspondiente a la región Ca-K para un patrón de diopsida medido con los sistemas 1 y 2, respectivamente.

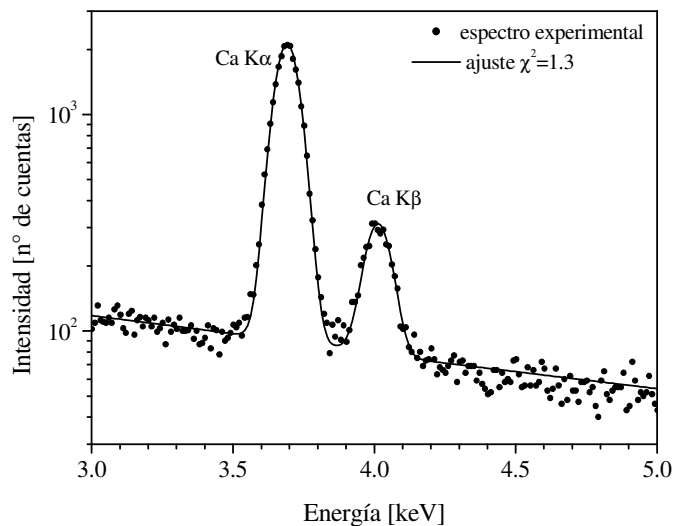


Figura 4.5: Líneas Ca-K correspondientes al espectro de diopsida medido con el sistema 1. Los picos son simétricos y pueden ser descritos apropiadamente con funciones gaussianas. ●: datos experimentales; —: ajuste.

Como fue mencionado anteriormente, para el sistema 1, los picos característicos pueden ser descritos por una gaussiana para energías características mayores que 2,3 keV. Para el sistema 2, en cambio, puede observarse una pequeña asimetría para el pico Ca-K α (3,69 keV). Cuando esta asimetría es tomada en cuenta, el ajuste resulta mejor, lo cual puede verse en el decrecimiento de χ^2 (ver figura 4.6).

Este resultado pone en evidencia que la cola hacia bajas energías depende no sólo del detector en sí mismo sino también de la electrónica asociada a él, lo cual está de acuerdo con trabajos previos

(110; 111). Esta diferencia proviene de los distintos valores de peaking time usados en cada procesador de pulsos. Para el sistema 1, el peaking time del amplificador fue ajustado en $70 \mu\text{s}$, mientras que para el procesador digital del sistema 2, este valor fue establecido en $51,2 \mu\text{s}$. El tiempo total de procesamiento de pulso es en el primer caso, $2 \times 70 \mu\text{s} + \sim 40 \mu\text{s} = 180 \mu\text{s}$. En el segundo caso, el tiempo total de procesamiento de pulso es de $2 \times 51,2 \mu\text{s} + \sim 10 \mu\text{s} = 112,4 \mu\text{s}$. El área de la cola asimétrica obtenida para el Ca fue nula en el sistema 1; $0,06 \pm 0,02$ para el sistema 2 y $0,132 \pm 0,008$ para el sistema 3 (ver figura 4.7).

La asimetría en el sistema 2 puede ser explicada teniendo en cuenta que, para menores peaking times, los portadores de carga atrapados no pueden ser contados, aun cuando un evento de liberación ocurre, ya que son liberados después de que el pulso es procesado.

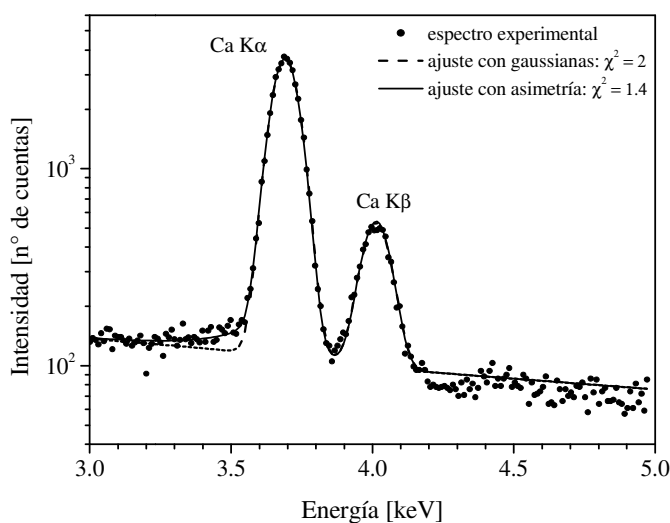


Figura 4.6: Líneas Ca-K correspondientes al espectro de diopsida medido con el sistema 2. Puede observarse una pequeña asimetría. ●: datos experimentales; - - -: ajuste sin asimetría —: ajuste considerando la asimetría.

En el caso del sistema 3, donde el detector es totalmente diferente a los anteriores (tanto el tipo de ventana como el contacto óhmico, como el espesor de la capa muerta), se observan diferencias más importantes aún (ver figura 4.7). Teniendo en cuenta que la capa muerta del detector en el sistema 3 es mucho mayor que la del sistema 1, es razonable pensar que la zona parcialmente activa del detector es también más gruesa en el sistema 3. Otra causa posible de la diferencia de asimetrías podría provenir de los diferentes materiales de los contactos óhmicos: oro para el sistema 3 y aluminio para el sistema 1. En el primer caso, es posible que los átomos de oro migren hacia el interior del cristal, debido particularmente al campo aplicado durante la polarización del detector. Se sabe que las impurezas de oro ocupan sitios sustitucionales en el Si, introduciendo niveles de energía entre la banda de valencia y la de conducción del silicio, las cuales pueden actuar como trampas para los portadores de carga (76). Por otro lado, en el caso del sistema 1, el aluminio tiene tres electrones de valencia, constituyéndose en lo que se conoce como una impureza aceptora, similar al boro. Este último tipo de impurezas son compensadas por la difusión de litio, por lo que su presencia contribuye poco a la asimetría.

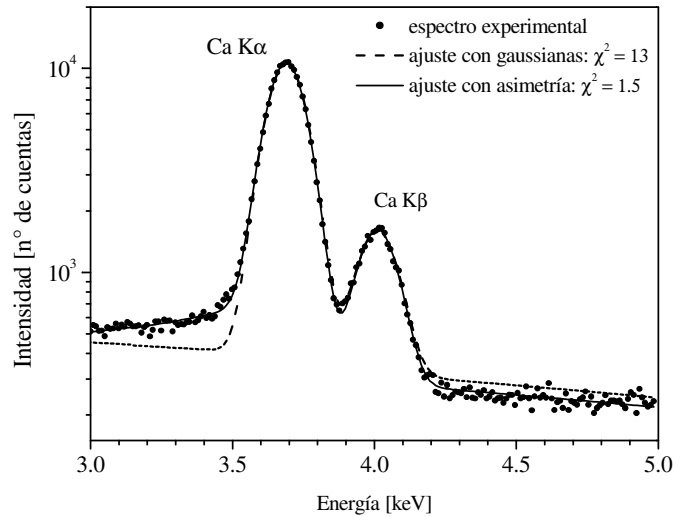


Figura 4.7: Líneas Ca-K correspondientes al espectro de dolomita medido con el sistema 3. El pico Ca-K α presenta una gran asimetría. ●: datos experimentales;: ajuste sin asimetría —: ajuste considerando la asimetría.

4.1.2-3 Conclusiones

Se implementó un método para corregir el área de los picos característicos entre 0,39 y 2,3 keV considerando la asimetría hacia el lado de bajas energías, para un detector de Si(Li) con ventana ultradelgada de polímero. El comportamiento del área asimétrica depende fuertemente de la zona parcialmente activa del detector. Para el detector del sistema 1, los picos se vuelven completamente simétricos para energías mayores que 2,3 keV.

Por otro lado, encontramos una dependencia de la asimetría con los parámetros del procesador de pulsos. Cuando se compararon dos procesadores de pulsos diferentes asociados a detectores de similares características, los picos resultaron más asimétricos para menores valores de “peaking time”. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que, en esa situación, los portadores de carga atrapados, aunque sean liberados, no pueden llegar a ser efectivamente contados.

Cuando se utiliza un detector distinto las diferencias son más importantes. El detector con capa muerta más gruesa, probablemente acompañado de una zona parcialmente activa mayor, produce picos más asimétricos. La influencia del material del contacto óhmico en los parámetros de la asimetría es un tema que debe ser investigado con más detalle.

Observamos que el área correspondiente a la corrección asimétrica se comporta de manera similar al coeficiente de absorción del cristal del detector (silicio en nuestro caso). Este hecho es esperable ya que para mayores valores del coeficiente de absorción, los fotones tienen más probabilidad de ser absorbidos en la zona parcialmente activa, y por lo tanto los portadores de carga allí generados tendrán más probabilidad de quedar atrapados, dando lugar a un mayor efecto de colección incompleta de carga.

La función propuesta en la ecuación (4.1) describe adecuadamente la forma de los picos característicos en un detector EDS, teniendo en cuenta la colección incompleta de carga. Aun cuando el área asimétrica mostrada es específica del detector particular estudiado, la metodología es extensible

para otros detectores si se sigue el procedimiento descrito en este trabajo. Además, es posible interpolar los valores de $t_{j,q}$ y $\beta_{j,q}$ para energías no analizadas que pertenecen al rango estudiado.

Debido a que los parámetros de asimetría dependen sólo de la energía del fotón y no del elemento considerado, estos valores pueden ser usados para líneas L o M de elementos pesados, cuyas líneas características caigan dentro del rango estudiado.

4.1.3 Eficiencia de un detector dispersivo en energías

Para determinar la eficiencia intrínseca ε'_{EDS} de un detector dispersivo en energías debe tenerse en cuenta que, para que un fotón sea correctamente contado, debe llegar a la zona activa del detector, pasando a través de distintas capas: la ventana (que mantiene el sistema en vacío), el contacto óhmico y la capa muerta (DL), donde la colección no es posible. Teniendo esto en cuenta y usando la ley de Beer-Lambert –ecuación (2.10)–, la eficiencia intrínseca del detector $\varepsilon'_{O.A.}$ en el área abierta, es decir, en el área que no está tapada por la grilla de soporte (ver subsección 2.3.1 del capítulo 2), está dada por:

$$\varepsilon'_{O.A.} = e^{-(\mu\rho x)_{win}} e^{-(\mu\rho x)_{oh}} e^{-(\mu\rho x)_{DL}} \left(1 - e^{-(\mu\rho x)_{det}}\right) \quad (4.5)$$

donde $(\mu\rho x)_i$ es el producto del coeficiente de absorción másico, la densidad y el espesor de la capa i del detector. El primer factor del lado derecho de la ecuación (4.5) está relacionado con la atenuación de los fotones incidentes en la ventana, el segundo tiene en cuenta las pérdidas de fotones en el contacto óhmico, el tercero está relacionado con la absorción en la capa muerta y el último tiene en cuenta la probabilidad de que un fotón sea absorbido en la zona activa del detector.

Considerando además la grilla que actúa como soporte en el caso de ventanas ultradelgadas, la siguiente expresión puede obtenerse para la eficiencia intrínseca:

$$\varepsilon'_{EDS} = f_{O.A.} \varepsilon'_{O.A.} + (1 - f_{O.A.}) \varepsilon'_{O.A.} e^{-\mu_{Si} \rho_{Si} x_{Grid}} \quad (4.6)$$

donde $f_{O.A.}$ es la fracción de área abierta (no tapada por la grilla), x_{Grid} es el espesor de la grilla de soporte y μ_{Si} y ρ_{Si} son los coeficientes de absorción másico y la densidad del material de la grilla (generalmente de silicio), respectivamente. El primer término de la ecuación (4.6) tiene en cuenta la llegada de los fotones al área abierta del detector, mientras que el segundo da cuenta de los fotones que arriban al detector atravesando la grilla de soporte.

Para el detector dispersivo en energías del LabMEM de la Universidad de San Luis (ver capítulo 3, sección 3.1 para más detalles del equipo), usando un espesor de capa muerta de 70 nm, se obtiene la curva para la eficiencia ε'_{EDS} mostrada en la figura 4.8. Para el cálculo de ε'_{EDS} , los coeficientes de atenuación másico fueron obtenidos con el programa FFAST (115), el cual tiene una base de datos mejor que el programa XCOM (114) para energías bajas.

Como puede verse en el gráfico 4.8, la eficiencia varía considerablemente para energías entre 0 y 2 keV. Para bajas energías, la curva puede ser bien aproximada por la línea de puntos, que representa la eficiencia obtenida excluyendo el área ocupada por la grilla de soporte, es decir, que corresponde a la eficiencia de un detector con un área efectiva igual a $f_{O.A.}$.

Para fotones de mayor energía, la curva tiende a la que se obtiene considerando toda el área del detector como área efectiva, es decir, ignorando la grilla de soporte. Esta tendencia es esperada ya que los fotones de mayor energía tienen mayor probabilidad de atravesar la grilla y llegar al área activa del detector. Por otro lado, si la energía del fotón es suficientemente grande (mayor que 20 keV) puede ocurrir que dichos fotones traspasen el área activa del detector y por lo tanto la eficiencia se hace

menor. Si el detector es un SDD con las mismas características que las mencionadas previamente (grilla de soporte, espesores y composición de la ventana frontal de polímero y contacto óhmico), el espesor de la capa activa es bastante menor y, por ende, la curva de eficiencia comienza a descender para energías del orden de los 9 keV.

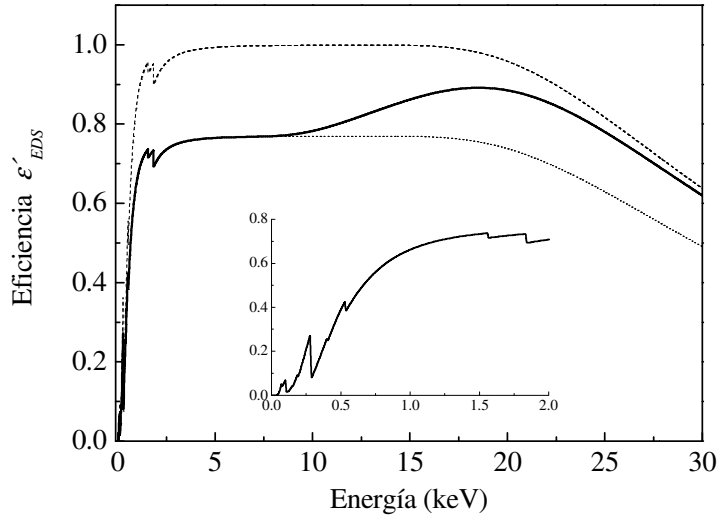


Figura 4.8: Eficiencia intrínseca para un sistema dispersivo en energías con ventana ultradelgada (—) junto con las aproximaciones para bajas energías, es decir, excluyendo el área que ocupa la grilla de soporte (---) y para altas energías, es decir, ignorando el efecto de la grilla de soporte (.....). Gráfico interior: ampliación para bajas energías.

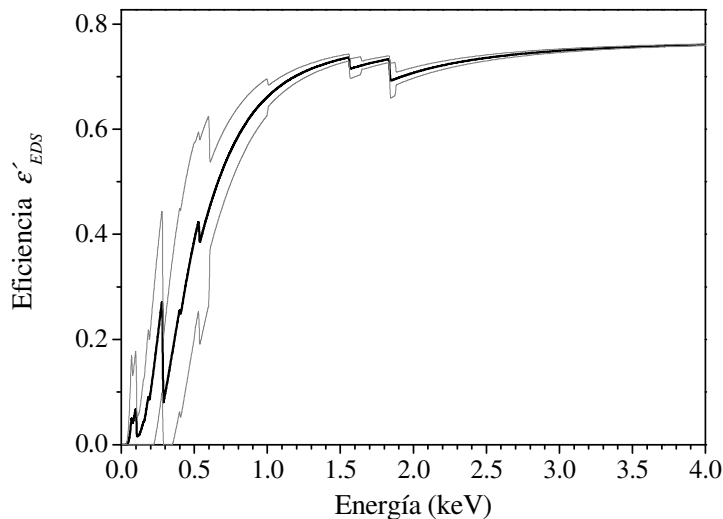


Figura 4.9: Incertezas asociadas a ϵ'_{EDS} en el rango de energías entre 0 y 4 keV. La eficiencia se muestra en línea de color negro, mientras que los valores máximos y mínimos ϵ'_{EDS} asociados con las incertezas en los espesores máscicos y coeficientes de absorción se muestran en líneas de color gris.

Con el objetivo de estimar los errores asociados a los valores de ε'_{EDS} se propagaron errores en la ecuación (4.6), asumiendo una incerteza del 25% en los espesores másicos característicos del detector y usando las incertezas de los valores de los coeficientes de atenuación másica dados por Chantler (115). En el gráfico 4.9 se muestran dichas incertezas en el rango de 0 a 4 keV. Como puede verse, los errores relativos son mayores que el 60% para energías menores que 0,27 keV, luego decrecen para energías mayores, siendo inferiores al 5% para energías mayores que 1 keV.

4.2 Caracterización de un espectrómetro WDS

La ventaja principal de los sistemas de detección dispersivos en longitudes de onda es su resolución, la cual suele ser de algunos eV, dependiendo del cristal analizador y de su configuración. Esta resolución es del orden del ancho natural de las líneas características, el cual está relacionado con el tiempo de vida media del electrón en el estado excitado. El hecho de que el ancho asociado al instrumento de medición y el ancho natural de línea sean similares, hace que la descripción de la forma final de los picos detectados presente algunas complicaciones cuando se la pretende implementar en programas de optimización. El problema es que no existe una expresión cerrada explícita para la función Voigt que describe de manera realista los perfiles de línea. Su evaluación a través de su representación integral consume mucho tiempo de cálculo, lo cual juega en contra cuando deben realizarse millones de evaluaciones, como es el caso de los programas de ajuste iterativos. Existen diversos algoritmos para la evaluación de dicha función, muchos de los cuales requieren grandes tiempos computacionales volviéndolos inútiles para aplicaciones que requieren de muchas evaluaciones (como nuestro caso); otras aproximaciones son válidas en rangos cortos, y otras son muy difíciles de implementar pues requieren de representaciones en series infinitas donde deben sumarse muchos términos para alcanzar un grado aceptable de convergencia. Esto nos motivó para desarrollar e implementar un algoritmo rápido y preciso para la evaluación de la función Voigt, el cual será descrito en la sección siguiente.

Por otro lado, es necesario conocer con precisión la eficiencia de detección de los sistemas WDS porque es un factor que aparece en la predicción de un espectro de rayos x, que no se cancela cuando uno quiere realizar análisis cuantitativos sin estándares y que es de suma importancia cuando se desea estudiar parámetros atómicos a partir del análisis espectral. Si bien existen tres métodos en la literatura para la determinación de la eficiencia de un WDS, todos presentan grandes desventajas. Por este motivo, desarrollamos en esta tesis un método experimental para su obtención, el cual está basado en la comparación de espectros medidos con sistemas EDS y WDS. Dicho método será presentado en la sección 4.2.2 del presente capítulo.

4.2.1 La función Voigt

La función Voigt $V(x)$ es muy importante en muchos campos de la física y de la matemática aplicada. Esta función es la convolución de dos distribuciones de probabilidad: una gaussiana $G(x)$ y una lorentziana $L(x)$. Es muy útil en el estudio de atmósferas estelares, espectroscopía de rayos x y plasmas, física relacionada a la fisión nuclear, etc.

Particularmente, en física atómica algunas probabilidades de transición y anchos naturales, los cuales están relacionados con el tiempo de vida de los decaimientos correspondientes, requieren de determinaciones precisas debido a la gran discrepancia de los datos publicados. La aplicación de la

función Voigt en este campo, permite describir los perfiles característicos de manera realista, ya que involucra una contribución gaussiana debido a las características instrumentales y una componente lorentziana, intrínseca de la naturaleza del proceso de emisión.

Debido a la falta de expresiones cerradas para la función Voigt, una aproximación usual en espectroscopía es utilizar una función pseudo Voigt (43; 116-118). Esta función es una combinación lineal de una gaussiana y una lorentziana. Muchos intentos se han hecho con el fin de encontrar una expresión para la función Voigt; por ejemplo, la aproximación empírica publicada por Liu et al. (119). Otra aproximación a la función de Voigt estandarizada fue hecha por Kielkopf (120) y los procedimientos computacionales existentes fueron recopilados por Drayson (121). Thompson (122) realizó un resumen de los diferentes tipos de aproximaciones para $V(x)$ y Brablec et al. (123) propusieron un método de deconvolución general basado en B-splines para el problema de inversión relacionado. Recientemente, Di Rocco (124) desarrolló una expresión de $V(x)$ basada en series de potencias. Si bien la expresión para $V(x)$ dada en la ecuación (14) de su publicación, basada en una solución a una ecuación diferencial de primer orden es errónea; la expansión en serie de potencias dada en las expresiones (6) y (7) de esa publicación en término de las funciones de Kummer es correcta (125).

En este trabajo de tesis, partimos de la ecuación diferencial de segundo orden correcta (126; 127), y arribamos a una expresión simple para describir la función Voigt. Mostraremos más adelante que la fórmula obtenida requiere para su cálculo menos tiempo computacional que los algoritmos desarrollados por otros autores y además, el grado de precisión que se obtiene es mayor que el requerido para aplicaciones espectroscópicas. La expresión obtenida fue implementada en el programa POEMA para describir los picos característicos medidos con sistemas WDS.

4.2.1-1 Implementación de la nueva expresión para la función Voigt

Para que el desarrollo matemático sea claro, vamos a remarcar en estos primeros párrafos la nomenclatura que utilizaremos. Tanto la función gaussiana $G(x)$, como la lorentziana $L(x)$ y la Voigt $V(x)$ serán normalizadas a la unidad, esto es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1$$

donde x es la variable independiente (longitud de onda, energía, etc.) y P hace referencia a la función de interés. La mitad del ancho a mitad de altura (FWHM/2) se denotará por γ y los subíndices G , L y V harán referencia a la gaussiana, la lorentziana y la función Voigt, respectivamente. Luego, las distribuciones normalizadas pueden escribirse de la siguiente manera:

$$G(x) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi} \gamma_G} \exp \left[- \ln 2 \left(x / \gamma_G \right)^2 \right] \quad (4.8a)$$

y

$$L(x) = \frac{1}{\pi \gamma_L} \frac{\gamma_L^2}{(x^2 + \gamma_L^2)} \quad (4.8b)$$

Entonces, la convolución está dada por:

$$V(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x') L(x - x') dx' = \frac{\sqrt{\ln 2} \gamma_L}{\pi^{3/2} \gamma_G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp \left[- \ln 2 \left(x' / \gamma_G \right)^2 \right]}{(x - x')^2 + \gamma_L^2} dx' \quad (4.9)$$

Es conveniente definir un parámetro a adimensional que de idea de la función dominante en la convolución. Dicho parámetro se define como:

$$a = \sqrt{\ln 2} \gamma_L / \gamma_G \quad (4.10)$$

De este modo, cuando a tiende a cero la contribución gaussiana se vuelve muy importante. Definiendo además las variables adimensionales y y b como:

$$y = \sqrt{\ln 2} x' / \gamma_G ; \quad b = \sqrt{\ln 2} x / \gamma_G \quad (4.11)$$

la ecuación (4.9) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$V(a,b) = \frac{a^2}{\gamma_L \pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{(y-b)^2 + a^2} dy \quad (4.12)$$

De acuerdo a publicaciones previas (126; 127), derivando la ecuación (4.12) se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2 V(a,b)}{db^2} + 4b \frac{dV(a,b)}{db} + [4b^2 + 2(2a^2 + 1)] V(a,b) = \frac{4a^2}{\pi \gamma_L} \quad (4.13)$$

La solución de la ecuación (4.13), dada por Roston y Obaid (126) es:

$$V(a,b) = \frac{a}{\gamma_L \sqrt{\pi}} \left\{ e^{a^2-b^2} \operatorname{erfc}(a) \cos(2ab) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2} \left[\cos(2ab) \int_0^b e^{u^2} \operatorname{sen}(2au) du - \operatorname{sen}(2ab) \int_0^b e^{u^2} \cos(2au) du \right] \right\} \quad (4.14)$$

donde erfc denota la función error complementaria. Para evitar problemas de ineficiencia relacionados con el cálculo de dos integrales, la expresión (4.14) puede reescribirse en términos de una única integral usando identidades trigonométricas, como ha sido expresado por Zaghloul (128):

$$V(a,b) = \frac{a}{\gamma_L \sqrt{\pi}} \left\{ e^{a^2-b^2} \operatorname{erfc}(a) \cos(2ab) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^b e^{-(b^2-u^2)} \operatorname{sen}[2a(b-u)] du \right\}$$

En este trabajo seguimos una estrategia alternativa; las integrales de la ecuación (4.14) fueron expresadas en términos de la función error erf con argumento complejo, como se muestra en la ecuación siguiente:

$$V(a,b) = \frac{a e^{a^2-b^2}}{\gamma_L \sqrt{\pi}} \left\{ \operatorname{erfc}(a) \cos(2ab) + \cos(2ab) [\operatorname{erf}(a) - \operatorname{Re}(\operatorname{erf}(a+ib))] + \operatorname{sen}(2ab) [\operatorname{Im}(\operatorname{erf}(a+ib))] \right\} \quad (4.15)$$

La ecuación (4.15) no involucra integrales explícitas, pero está expresada en términos de la función error, la cual está disponible en la mayoría de los programas de cálculo. Si se requiere una expresión en términos de argumentos reales, se puede usar alguna expansión en serie de la función error con argumento complejo, por ejemplo la expansión dada por Abramowitz y Stegun (129):

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(a+ib) &= \operatorname{erf}(a) + \frac{\exp(-a^2)}{2\pi a} [(1 - \cos(2ab)) + i \operatorname{sen}(2ab)] \\ &+ \frac{2}{\pi} \exp(-a^2) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2/4)}{n^2 + 4a^2} [f_n(a,b) + i g_n(a,b)] + \varepsilon(a,b) \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde,

$$\begin{aligned} f_n(a,b) &= 2a - 2 \operatorname{cosh}(nb) \cos(2ab) + n \operatorname{senh}(nb) \operatorname{sen}(2ab) \\ g_n(a,b) &= 2a \operatorname{cosh}(nb) \operatorname{sen}(2ab) + n \operatorname{senh}(nb) \cos(2ab) \\ |\varepsilon(a,b)| &\approx 10^{-16} |\operatorname{erf}(a+ib)| \end{aligned}$$

Lo cual permite reescribir la ecuación (4.15) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} V(a,b) &= \frac{a \exp(-b^2)}{\gamma_L \sqrt{\pi}} \left\{ \operatorname{erfc}(a) \exp(a^2) \cos(2ab) + \frac{1}{2\pi a} (1 - \cos(2ab)) \right. \\ &\left. + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2/4)}{n^2 + 4a^2} [g_n(a,b) \operatorname{sen}(2ab) - f_n(a,b) \cos(2ab)] \right\} \end{aligned} \quad (4.17)$$

El producto $\operatorname{erfc}(a) \exp(a^2)$ debe ser evaluado cuidadosamente ya que puede conducir a errores debidos a problemas de *overflow/underflow* para valores grandes de a . Con este fin, utilizamos la expresión propuesta por Cody (130) –ver Apéndice I. El nivel de incerteza de esta expresión es muy bajo, siendo los errores relativos menores que 10^{-18} en el rango de a indicado por el autor. De todas maneras, la expresión para el parámetro a mantiene un nivel de exactitud de 10^{-12} cuando el límite inferior de a es extendido de 0,46875 hasta 0,01.

La expresión (4.17) para la función Voigt fue incorporada en el programa POEMA truncando la serie con diferentes valores de n , dependiendo de la exactitud requerida. A fin de disminuir el tiempo computacional de cálculo, la ecuación (4.17) fue usada para $b \leq 75$, mientras que para valores mayores de b se utilizó la expansión asintótica dado por Di Rocco y Aguirre Téllez (131).

$$V(a,b) \sim \frac{a^2}{\pi \gamma_L (a^2 + b^2)} \left\{ 1 - \frac{\cos[3 \operatorname{artg}(b/a)]}{2(a^2 + b^2) \cos[\operatorname{artg}(b/a)]} \right\} \quad (4.18)$$

Las variables utilizadas en el presente desarrollo se relacionan de la siguiente manera con las variables del programa POEMA: el parámetro x involucrado en la expresión de b es igual a la diferencia entre la energía del canal donde se está evaluando la función Voigt y la energía de la línea característica considerada, el valor $2\gamma_L$ relacionado con el ancho lorentziano es igual al ancho natural de la línea considerada, mientras que $2\gamma_G$ es igual al ancho instrumental –ecuación (3.13)– multiplicado por 2,355.

4.2.1-2 Comparación entre los perfiles Voigt y pseudo-Voigt

Si bien la función pseudo-Voigt ha sido ampliamente usada como una aproximación para describir los perfiles de línea característicos (43; 116), puede conducir a errores importantes en algunos casos. A modo de ejemplo mostraremos cómo pueden cambiar los resultados usando una función pseudo-Voigt o una función Voigt en el caso del estudio de una línea característica.

La figura 4.10 muestra el ajuste que se obtuvo para el espectro experimental correspondiente a la línea $M\beta$ del uranio mediante el uso de una función Voigt y una función pseudo-Voigt. El espectro fue

medido en el microscopio electrónico del LabMEM con sistema WDS –ver referencia (37) para mayores detalles de las condiciones experimentales. La banda satélite hacia el lado de altas energías fue ajustada con una función gaussiana. La bondad del ajuste, dada por el parámetro χ^2 (capítulo 3, sección 3.2) es similar en ambos casos, lo cual indica que se logra una buena descripción del espectro con las dos estrategias. No obstante, ambas aproximaciones conducen a resultados diferentes para el ancho característico. El valor $2\gamma_L$ obtenido usando el perfil Voigt (4,78 eV) está mucho más cerca de otros valores experimentales –entre 3,6 y 4,3 eV de acuerdo a las referencias (132-134)– y teóricos – 4,7 eV determinado de acuerdo a las referencias (135; 136)– que el valor obtenido usando la función pseudo-Voigt (6,12 eV).

Teniendo en cuenta que el perfil pseudo Voigt PV puede escribirse como:

$$PV(x) = wG(x) + (1-w)L(x) \tag{4.19}$$

es importante notar que este perfil involucra, además de los anchos γ_L y γ_G , un factor de peso w (cuyo valor resultó 0,212 en el presente ejemplo). Este parámetro adicional permite realizar un buen ajuste, pero los correspondientes anchos carecen de significado físico. Este hecho puede no ser muy significativo en algunos casos, pero puede llevar a una interpretación errónea del espectro cuando se quieren determinar parámetros atómicos o experimentales. Por ejemplo, en espectroscopía de rayos x, dijimos en secciones anteriores que el ancho lorentziano está relacionado con el tiempo de vida media de la vacancia en el estado inicial y el gaussiano con el ancho instrumental. Otro ejemplo es el estudio de atmósferas estelares, donde γ_L y γ_G están relacionadas con efectos de presión y ensanchamiento Doppler, respectivamente.

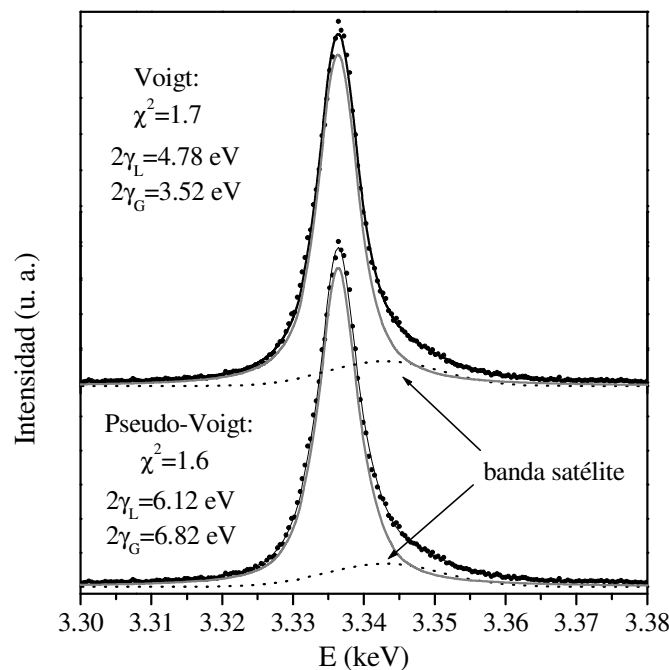


Figura 4.10: Línea característica $M\beta$ del uranio ajustado con una función Voigt (arriba) y con una función pseudo-Voigt (abajo). ●: espectro experimental, —: predicción, —·—: línea de diagrama,: banda satélite.

4.2.1-3 Calidad de la expresión dada para la función Voigt

Con el objetivo de evaluar la performance de la expresión presentada en las ecuaciones (4.17) y (4.18) para el cálculo de la función Voigt, tomamos valores de a entre 0,01 y 15 y de b entre 0 y 200. La función Voigt puede considerarse como una gaussiana pura para $a < 0,01$, mientras que para $a > 15$ puede tomarse como una lorentziana pura, con el grado de certeza necesario para muchas aplicaciones espectroscópicas. Por otro lado, dentro del rango de a estudiado, para $b > 200$, la función Voigt toma valores de entre 10^2 y 10^6 veces menores que su máximo valor, lo cual es usualmente comparable con las fluctuaciones estadísticas.

La precisión de las expresiones presentadas fue evaluada comparando los valores obtenidos a partir de nuestra expresión con los resultados publicados por Zaghoul (128), ya que los datos publicados por este autor presentan errores relativos muy pequeños (menores a 10^{-13}) dentro del rango de a y b estudiado en esta tesis. Para poder realizar tal comparación, es necesario multiplicar las ecuaciones (4.17) y (4.18) por el factor de escala, ya que estas ecuaciones están normalizadas y las expresiones de Zaghoul no. Las diferencias relativas entre ambos métodos se muestran en la figura 4.11. El salto observado para $b=75$ se debe a la aproximación asintótica –ecuación (4.18)– usada para b mayores que este valor.

Para obtener la precisión mostrada en la figura anterior, la serie de la expresión (4.17) fue sumada hasta un valor N que depende del rango de b . Los valores de N y los correspondientes valores medios de tiempo requerido para realizar una evaluación de la función Voigt se muestran en la tabla 4.1. La última fila de la tabla muestra el rango de b para el cual se usa la aproximación asintótica, dada en la ecuación (4.18).

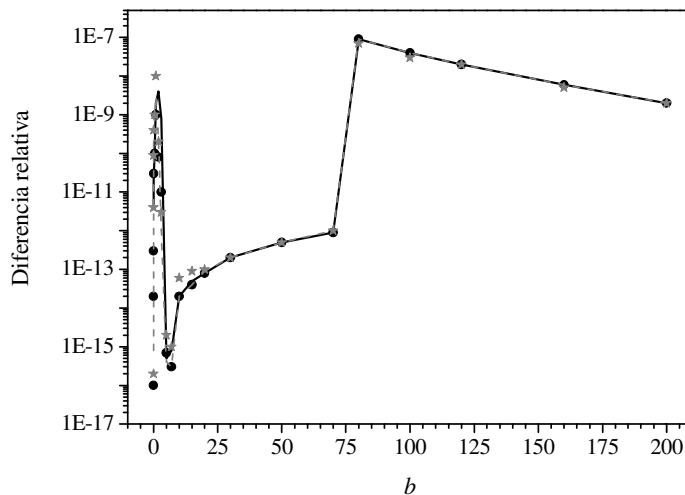


Figura 4.11: Diferencias relativas entre los valores de la función Voigt calculados mediante las ecuaciones (4.17) y (4.18) y los obtenidos por Zaghoul (128) para $a = 0,01$ (—); $0,5$ (●); 5 (.....) y 15 (★).

El tiempo requerido para una evaluación de la función Voigt mediante el algoritmo desarrollado en este trabajo es mucho menor que el reportado por Zaghoul (128) –del orden de los milisegundos. El error relativo en el caso menos favorable es de 9×10^{-8} , lo cual es dos, cuatro y cinco órdenes de

magnitud menor que los reportados por Letchworth y Benner (137), Dryson (121) y Hui et al. (138), respectivamente.

Tabla 4.1: Número N de términos usados en la evaluación de la serie involucrada en la ecuación (4.17) para cada rango de b . Se indica también el tiempo medio por evaluación requerido.

N	Rango de b	Tiempo por evaluación (μ s)*
15	[0,3]	24
50	(3,20]	73
110	(20,50]	155
150	(50,75]	211
expansión asintótica	(75, ∞)	0,1

* Los cálculos fueron llevados a cabo con un microprocesador AMD Sempron 1,60 GHz con memoria RAM de 512 MB.

4.2.1-4 Conclusiones

Desarrollamos una expresión simple para la función Voigt en términos de la función error complementaria de argumentos complejos, la cual, a su vez fue expresada en términos de series de funciones trigonométricas de argumentos reales. Lejos del máximo, se usó una expansión asintótica muy simple.

La expresión propuesta tiene una precisión mejor a 10^{-8} dentro del rango estudiado, lo cual se compara favorablemente con la mayoría de los algoritmos disponibles, y excede ampliamente los requerimientos para aplicaciones espectroscópicas. Más aún, el tiempo requerido por evaluación, del orden de las decenas de microsegundos, lo hace muy útil para aplicaciones rigurosas que requieren millones de evaluaciones.

Dimos explícitamente todas las expresiones necesarias para implementar el algoritmo de evaluación, lo que facilita su uso. El algoritmo propuesto fue implementado con éxito en el programa POEMA de refinamiento de parámetros para describir de manera adecuada el perfil de línea en un espectro de emisión medido con un sistema dispersivo en longitudes de onda.

4.2.2 Método experimental para la determinación de la eficiencia de un WDS

A diferencia de los espectrómetros EDS, la eficiencia de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda ϵ_{WDS} es difícil de predecir ya que depende de la eficiencia de conteo del contador proporcional, de factores geométricos y de la reflectividad del cristal analizador, entre otras cosas. Existen en la literatura tres métodos semiempíricos para determinar ϵ_{WDS} . Uno de ellos consiste en medir las intensidades características de distintos elementos puros: el cociente entre las intensidades medidas y las predichas mediante un modelo analítico se usa como estimación para ϵ_{WDS} (18). En el segundo método, se mide un espectro para una muestra mono-elemental sin líneas características en la región de interés y se compara con una predicción analítica para el Bremsstrahlung o espectro

continuo (139). El tercer método, desarrollado por Merlet et al. (81) y por Merlet y Llovet (80) es similar al anterior, con la diferencia de que la emisión de Bremsstrahlung se obtiene por simulación Monte Carlo en vez de funciones empíricas.

La desventaja de estos métodos es que requieren de una descripción muy buena del espectro, lo cual no siempre puede ser dado con el grado de certeza necesaria. Además, estos métodos están restringidos al uso de electrones como partículas incidentes. El tercer método involucra la predicción del Bremsstrahlung de blancos delgados en vez de muestras gruesas, esto lo hace más preciso que los otros métodos, aunque las incertezas asociadas pueden llegar al 10% para energías de alrededor de 1 keV.

En este trabajo de tesis seguimos una estrategia diferente para la obtención de ϵ_{WDS} , la cual está basada en la comparación de dos espectros experimentales: uno medido con EDS y otro adquirido con el WDS, cuya eficiencia quiere determinarse.

4.2.2-1 Condiciones experimentales

Las mediciones fueron realizadas en el microscopio electrónico del LabMEM de la Universidad Nacional de San Luis (para más detalles del equipo, ver capítulo 3). En este equipo se midieron espectros de emisión de rayos x correspondientes a un patrón de carbono: tres de ellos fueron medidos con sistema WDS (uno para cada uno de los cristales TAP, PET y LiF) y otro fue medido con el sistema EDS, todos ellos en modo “scan”, bajo las condiciones experimentales que se muestran en la tabla 4.2. La distancia muestra-detector para la medición EDS fue de 69,3 mm.

Tabla 4.2: Condiciones experimentales para las mediciones de los espectros de carbono usados para la determinación de la eficiencia del WDS.

Espectrómetro (y cristal)	Potencial (kV)	Ángulo de <i>Take off</i>	Corriente media de sonda (nA)	Tiempo vivo de adquisición
WDS (TAP)	15	29°	114	3 h. 34 min.
WDS (PET)	15	29°	162	6 h. 18 min.
WDS (LiF)	15	29°	117	3 h. 14 min.
EDS	15	29°	0,516	2 h. 50 min.

Para determinar la eficiencia ϵ_{WDS} , la corriente del haz debe ser conocida para cada longitud de onda en los espectros WDS. El equipo no permite una medida directa de esta corriente mientras el espectro está siendo adquirido, pero, en cambio, da información acerca de la corriente que fluye de la muestra a tierra (conocida como corriente de espécimen). Las fluctuaciones en la corriente del haz fueron monitoreadas a partir de las variaciones registradas en la corriente de espécimen, en base a la relación constante entre esas dos corrientes para una dada muestra y energía incidente.

4.2.2-2 Desarrollo del método

Como ya dijimos anteriormente, la eficiencia de un espectrómetro es una medida del cociente entre la intensidad de rayos x registrada por el detector y la intensidad emitida por la muestra. En el

caso de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, la eficiencia ϵ_{WDS} depende de dos factores: el ángulo sólido subtendido desde la muestra hasta la región del cristal capaz de difractar y de la eficiencia intrínseca del contador proporcional (140). La eficiencia ϵ_{WDS} podría ser predicha teóricamente considerando los factores mencionados, pero en su determinación deberían hacerse aproximaciones gruesas y se tendrían grandes incertezas. Asumiendo que todos los rayos x difractados llegan al sistema de contadores proporcionales, lo cual es razonable debido a la gran área de su ventana, la eficiencia absoluta podría ser expresada como:

$$\epsilon_{WDS}^{pred}(E) = \frac{\Delta\Omega(E)}{4\pi} \epsilon'_{WDS}(E) \quad (4.20)$$

donde ϵ'_{WDS} denota la eficiencia intrínseca de los contadores, la cual es la eficiencia intrínseca de todo el sistema completo. El factor $\Delta\Omega$ puede estimarse considerando que los rayos x que inciden en el cristal fuera del plano del círculo de Rowland forman un ángulo $\theta - \Delta\theta$ menor que el ángulo θ de aquellos que inciden en dicho plano. Debido al pequeño valor de la reflectividad integrada R_i del cristal, las reflexiones ocurren sólo en una pequeña banda alrededor del centro del cristal (ver figura 4.12). De acuerdo a Reed (66), para cristales en geometría Johansson (como los que usamos en este trabajo), el ángulo sólido puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$\Delta\Omega = \frac{l}{r} \sqrt{2R_i \cotg\theta} \quad (4.21)$$

donde l es la longitud del área iluminada del cristal a lo largo de su dimensión curvada.

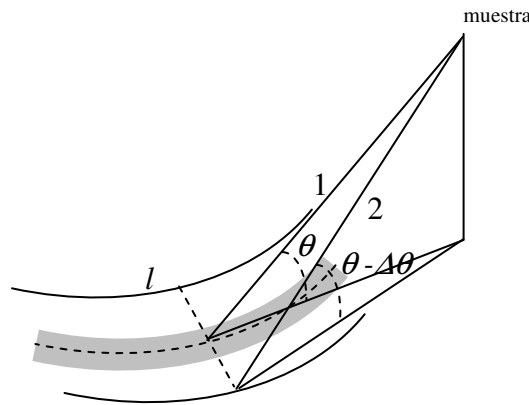


Figura 4.12: Incidencia fuera del plano del círculo de Rowland en geometría Johansson. El ángulo de Bragg para el rayo 2 es levemente menor que el ángulo θ correspondiente al rayo 1. La franja gris en el centro del cristal indica el área en la cual puede ocurrir la difracción.

En cuanto a la eficiencia ϵ'_{WDS} , todas las especificaciones necesarias para su determinación (dimensiones de los contadores proporcionales, espesores de las ventanas, espesor del recubrimiento de aluminio, presiones de los gases, etc.) generalmente no están disponibles para el investigador. Por otro lado, no hay información general disponible sobre la reflectividad integrada de cristales no perfectos. Debido a estas dificultades, decidimos medir la eficiencia absoluta ϵ_{WDS} . Para lograr este

objetivo, tomamos dos grupos de espectros para una muestra mono-elemental: el primer grupo adquirido con un WDS y el otro con un EDS, a la misma energía de incidencia y ángulo de *take off*.

El número de cuentas N_j adquiridas con el sistema de detección j para cada espectro en la región libre de picos durante el intervalo Δt puede escribirse como:

$$N_{EDS}(E) = (i\Delta t)_{EDS} f(Z, E_o, E) \Delta E_{EDS} A R \varepsilon'_{EDS}(E) \frac{\Delta\Omega_{EDS}}{4\pi} \quad (4.22)$$

$$N_{WDS}(\lambda) = (i\Delta t)_{WDS} f(Z, E_o, \lambda) \frac{\Delta E_{WDS}}{\Delta\lambda} \Delta\lambda A R \varepsilon'_{WDS}(\lambda) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \quad (4.23)$$

donde i es la corriente del haz incidente, Δt caracteriza el tiempo de medición, f es una función que describe la generación de fotones de Bremsstrahlung por electrón incidente y por intervalo de energía como función del número atómico medio Z , la energía de incidencia E_o y la energía del fotón emitido E (o su longitud de onda λ), ΔE_{EDS} es el ancho de cada canal en el EDS, A es la corrección por absorción, R tiene en cuenta las pérdidas de intensidad debido a los electrones retrodispersados, $\varepsilon'(E)$ es la eficiencia intrínseca del sistema de detección, $\Delta\Omega_{EDS}$ es el ángulo sólido subtendido por el detector de Si(Li), $\Delta\Omega$ es el ángulo sólido subtendido desde la muestra hasta el área reflectante del cristal mencionado previamente, $\Delta E_{WDS} = E(\lambda) - E(\lambda + \Delta\lambda)$ es el intervalo de energías correspondiente al ancho de canal $\Delta\lambda$ del WDS. El parámetro Δt indica el tiempo vivo de adquisición en el caso del EDS y el tiempo de adquisición por canal en el caso del WDS.

Para poder realizar una comparación entre ambos espectros, procesamos los espectros WDS transformando sus canales de longitudes de onda a energías y luego agrupamos las cuentas de tal manera que cada nuevo canal represente un intervalo de 10 eV, igual al ancho del canal ΔE_{EDS} del sistema dispersivo en energías. La expresión para el número de cuentas obtenido con el WDS puede reescribirse a partir de la ecuación (4.23) de la siguiente manera:

$$N_{WDS}^{agrup}(E) = n_{agrup}(E) (i\Delta t)_{WDS} f(Z, E_o, E) \frac{E^2}{hc} \Delta\lambda A R \varepsilon'_{WDS}(E) \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \quad (4.24)$$

donde $n_{agrup}(E)$ es el número de canales agrupados alrededor de la energía E . La relación entre la longitud de onda y la energía ($E = hc/\lambda$) fue usada para calcular $\Delta E_{WDS}/\Delta\lambda$, donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz en el vacío. El número de canales agrupados depende de la energía de la siguiente manera:

$$n_{agrup}(E) = hc \frac{\Delta E_{EDS}}{\Delta\lambda} \frac{1}{E^2} \quad (4.25)$$

En la figura 4.13 se muestra el espectro correspondiente a la muestra de carbono medido con los tres cristales, junto con el espectro obtenido mediante el procesamiento de canales mencionado previamente. La figura 4.14 muestra el espectro EDS de la misma muestra.

El producto fAR , que requeriría de una expresión teórica no depende del espectrómetro, ya que el ángulo de *take off* es el mismo para ambos sistemas de detección (ver tabla 4.2) y se cancela cuando se hace el cociente entre el espectro WDS procesado y el EDS. Luego, a partir de las ecuaciones (4.22), (4.24) y (4.25) puede obtenerse una buena estimación de la eficiencia absoluta del sistema dispersivo en longitudes de onda:

$$\varepsilon_{WDS}(E) = \frac{N_{WDS}^{agrup}(E) (i\Delta t)_{EDS}}{N_{EDS}(E) (i\Delta t)_{WDS}} \frac{\Delta\Omega_{EDS}}{4\pi} \varepsilon'_{EDS}(E) \quad (4.26)$$

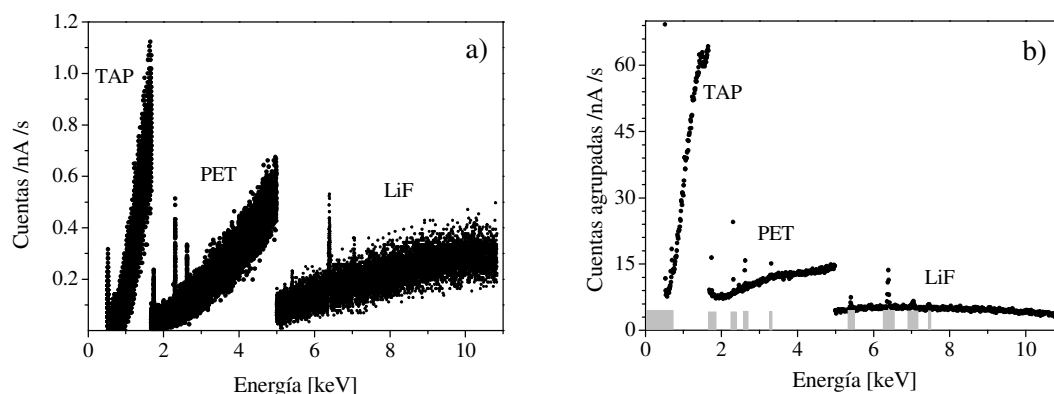


Figura 4.13: Espectros WDS normalizados por la corriente del haz y el tiempo de adquisición para la muestra de carbono puro medidos con los tres cristales: TAP, PET y LiF. a) Espectro sin procesar, b) Número de cuentas agrupadas de acuerdo al ancho del canal EDS –ver ecuaciones (4.24) y (4.25). Las barras grises corresponden a las líneas C-K y O-K conjuntamente; Si-K, S-K, Cl-K, K-K, Cr-K α , Fe-K α , Fe-K β y Ni-K β en orden creciente de energía.

Es interesante notar que el número de cuentas involucrado en la ecuación (4.26) corresponde al Bremsstrahlung; otra alternativa posible sería comparar las cuentas de los picos obtenidos con ambos espectrómetros. Esta estrategia es menos conveniente ya que requiere del procesamiento de un gran número de picos, con los problemas inherentes a la deconvolución, y además debe trabajarse con varios espectros.

4.2.2-3 Resultados y discusión

Como mencionamos en el apartado anterior, el método para determinar la eficiencia fue aplicado a una muestra de carbono, debido a que no presenta picos característicos por encima de 0,3 keV. No obstante, pequeñas cantidades de impurezas y radiación espuria produjeron algunos picos adicionales que debieron ser sustraídos. Los intervalos de energía donde dichos picos son apreciables en los espectros medidos con WDS se muestran en barras grises en las figuras 4.13b y 4.14. Como puede verse, algunos picos presentes en el espectro WDS, aun después del agrupamiento de canales, no son apreciables en el espectro EDS. La baja estadística del espectro WDS original, a pesar de que el tiempo de medición total llevó varias horas (ver tabla 4.2), se debe a la baja emisión del carbono. Este problema se resolvió al agrupar canales asemejando un espectro EDS.

Como puede verse en la ecuación (4.26), para determinar la eficiencia del WDS mediante el presente método, es necesario conocer la eficiencia del EDS. El cálculo de la eficiencia intrínseca ϵ'_{EDS} del EDS se explicó en la sección 4.1.2, en tanto que la eficiencia geométrica, dada por la fracción de ángulo sólido subtendido por el detector fue calculado teniendo en cuenta el área del detector y la distancia detector-muestra.

A partir de la ecuación (4.26), de la expresión derivada para ϵ'_{EDS} –ecuación (4.6)– y de la fracción de ángulo sólido subtendido por el detector EDS calculada, se obtuvieron los valores de ϵ_{WDS} como función de la energía de los fotones. Los resultados correspondientes pueden verse en la figura 4.15. Las barras de error (no visibles para TAP) fueron calculadas despreciando las incertezas de la eficiencia EDS, y realizando una propagación de errores en las cuentas registradas N_{EDS} y N_{WDS}^{agrup} .

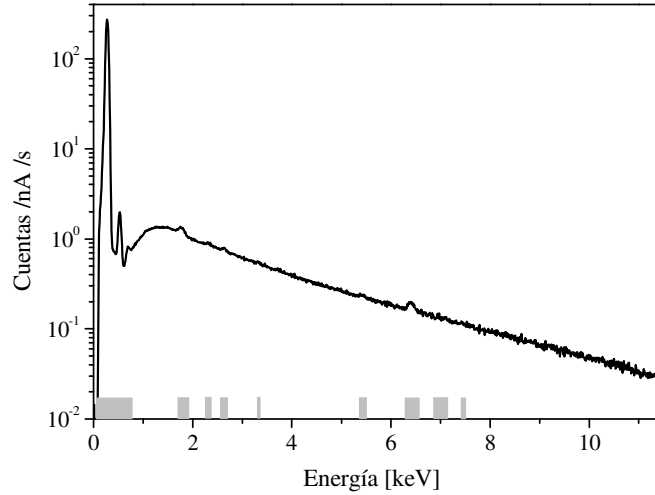


Figura 4.14: Espectro EDS normalizado por la corriente del haz incidente y por el tiempo de adquisición para la muestra de carbono. Las barras grises indican las regiones de los picos que fueron sustraídos del espectro (correspondientes a impurezas en la muestra y a radiación), los cuales pueden observarse con más claridad en los espectros WDS de la figura 4.13. Estas regiones corresponden a C-K y O-K conjuntamente; Si-K, S-K, Cl-K, K-K, Cr-K α , Fe-K α , Fe-K β y Ni-K β en orden creciente de energía.

Pueden verse discontinuidades en las energías correspondientes a los límites del rango de cada uno de los cristales. Estos *gaps* se deben a dos razones: por un lado, al cambio en la reflectividad, y por otro, a la variación en la distancia interplanar d , y en consecuencia al cambio en el ángulo de Bragg. Haciendo el cociente entre el número de cuentas experimentales agrupadas obtenidas con dos cristales i y j en la energía de transición (donde están los cortes), a partir de la ecuación (4.24) y asumiendo que la estimación dada en la ecuación (4.21) es adecuada, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{\Delta\Omega_i}{\Delta\Omega_j} = \frac{\sqrt{R_i^i \cotg \theta_i}}{\sqrt{R_i^j \cotg \theta_j}} = \left(\frac{R_i^i}{R_i^j}\right)^{0,5} \left(\frac{4d_i^2 E^2 - 12,398^2}{4d_j^2 E^2 - 12,398^2}\right)^{0,25} \quad (4.27)$$

de la cual pueden determinarse las reflectividades integradas relativas, que, de acuerdo a nuestros datos resultan:

$$\frac{R_i^{TAP}}{R_i^{PET}} = 17,5 \quad \frac{R_i^{PET}}{R_i^{LIF}} = 3,5 \quad (4.28)$$

La información disponible para la reflectividades integradas en cristales no perfectos es muy escasa, por eso es importante contar con datos experimentales, aun cuando estos sean de reflectividades relativas.

Como puede verse en la figura 4.16, los valores obtenidos para ε_{WDS} presentan una tendencia suave para cada cristal. Por esta razón se ajustaron polinomios de segundo orden para obtener expresiones analíticas que describan la eficiencia WDS:

$$\varepsilon_{WDS} = a_0 + a_1 E + a_2 E^2 \quad (4.29)$$

Si la energía del fotón se expresa en keV, las constantes toman los valores que se muestran en la tabla 4.3.

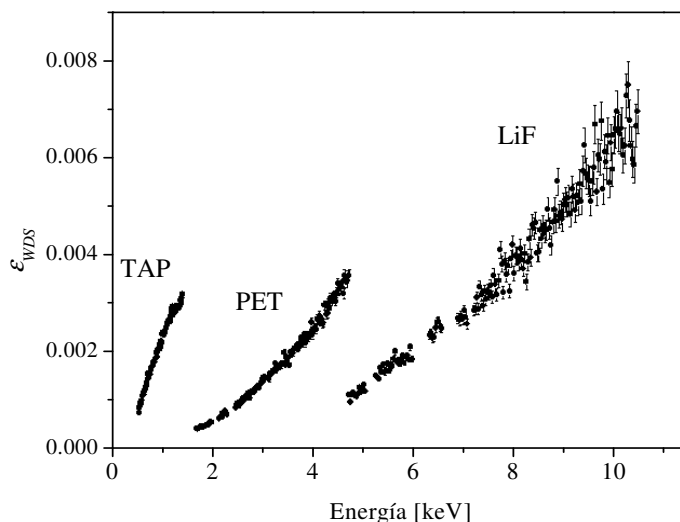


Figura 4.15: Eficiencia WDS absoluta obtenida a partir de la ecuación (4.26), para los tres cristales estudiados: TAP, PET y LiF.

La gran dispersión de los datos para el cristal LiF se debe a la baja emisión del carbono combinada con el pequeño número de canales agrupados, los cuales decrecen con E^2 (ver ecuación 4.25). Esta dispersión introduce incertezas importantes en los coeficientes de ajuste.

Tabla 4.3: Coeficientes del ajuste para la eficiencia WDS.

Cristal	$a_0 (\times 10^{-4})$	$a_1 (\times 10^{-4})$	$a_2 (\times 10^{-4})$
TAP	-28 ± 2	59 ± 3	-14 ± 1
PET	$1,4 \pm 0,7$	$-1,8 \pm 0,4$	$1,74 \pm 0,06$
LiF	3 ± 3	$-2,1 \pm 0,8$	$0,77 \pm 0,05$

El método desarrollado involucra dos fuentes de error: incertezas asociadas a la medición de los espectros (presente en cualquiera de los métodos mencionados en la medición) e incertezas en la determinación de la eficiencia del EDS. En cuanto a la primera fuente, los errores pueden estimarse a partir de la estadística de conteo, mientras que en la segunda, la principal dificultad es conocer con precisión todos los espesores característicos del detector y los correspondientes coeficientes de absorción másica. Considerando incertezas del 25% en los espesores característicos involucrados en el cálculo de ε'_{EDS} y teniendo en cuenta las incertezas en los coeficientes de atenuación másica dados por Chantler (115) –ver subsección 4.1.3–, los errores relativos de ε'_{EDS} en la región donde determinamos la eficiencia del WDS van desde el 7,9% para energías de 0,77 keV y disminuyen rápidamente hasta el 0,06% para energías cercanas a 7 keV (ver figura 4.9). Teniendo esto en cuenta, podemos decir que la incerteza total está determinada principalmente por los errores asociados a los coeficientes de ajuste, dados en la tabla 4.3. La figura 4.16 muestra el ajuste de las curvas de eficiencia

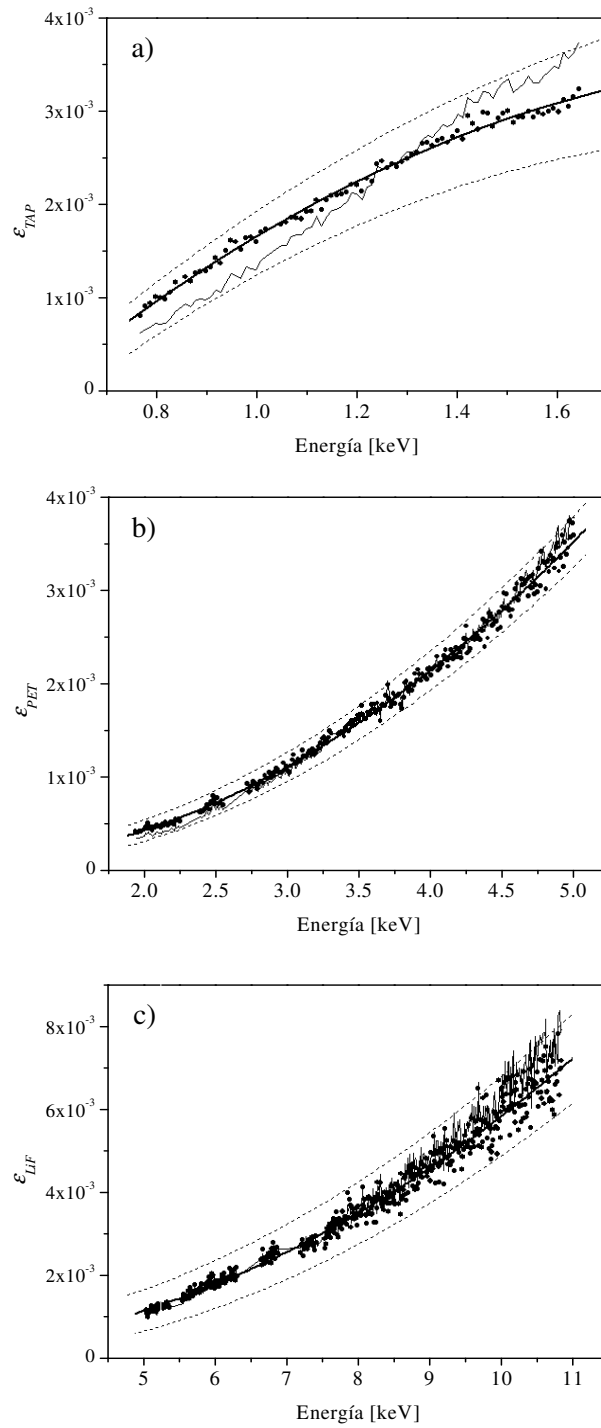


Figura 4.16: Curvas de ajuste para la eficiencia absoluta de los cristales a) TAP, b) PET y c) LiF. Valores obtenidos en este trabajo (●), ajuste polinomial (—), bandas de error (.....) y resultados obtenidos con el método de Smith y Reed (139) (—).

para cada cristal estudiado, junto con las bandas de error, obtenidas por propagación de errores en los correspondientes coeficientes de ajuste.

Para realizar una comparación con otros autores, los valores obtenidos mediante el método propuesto por Smith y Reed (139) se muestran también en la figura 4.16. De acuerdo a este modelo, para la estimación de la eficiencia, se usa el cociente entre el número de cuentas medido y el calculado, excepto por un factor de escala. Para aplicar el método propuesto por estos autores, la generación de Bremsstrahlung fue predicha mediante el modelo dado por Smith y Gold (141), el cual corresponde al modelo de fondo sugerido en el artículo original de Smith y Reed (139), mientras que, para la corrección por absorción y retrodispersión, utilizamos el modelo incorporado en el programa POEMA (ver sección 3.2.1 del capítulo 3).

La principal desventaja de calcular la eficiencia con el modelo de Smith y Reed (139) es que se requiere de una expresión precisa para predecir el Bremsstrahlung, lo cual es un problema debido a la gran discrepancia entre los modelos propuestos y los valores experimentales. Estas discrepancias son mayores en la región de bajas energías, donde el espectro continuo presenta un máximo. Más aún, la corrección por absorción es muy importante en esa zona (llegando a ser un factor 0,26 para la menor energía estudiada $E = 0,77\text{keV}$), y las incertezas en el modelo usado y en los coeficientes de atenuación másica afectan fuertemente la eficiencia determinada. Como fue observado por Castellano et al. (20), las discrepancias entre los datos experimentales de Bremsstrahlung y las predicciones pueden llegar a ser mayores que el 25% para los modelos más exitosos.

Las comparaciones en la figura 4.16 fueron realizadas multiplicando las curvas obtenidas con el método de Smith y Reed (139) por factores de escala, obtenidos para que coincidan con los datos experimentales medidos en este trabajo en el centro del rango de energías de cada cristal. Puede verse que la función resultante se aproxima bastante bien a los valores obtenidos en este trabajo para los cristales PET y LiF, mientras que para el cristal TAP las discrepancias pueden ser mayores que el 20%.

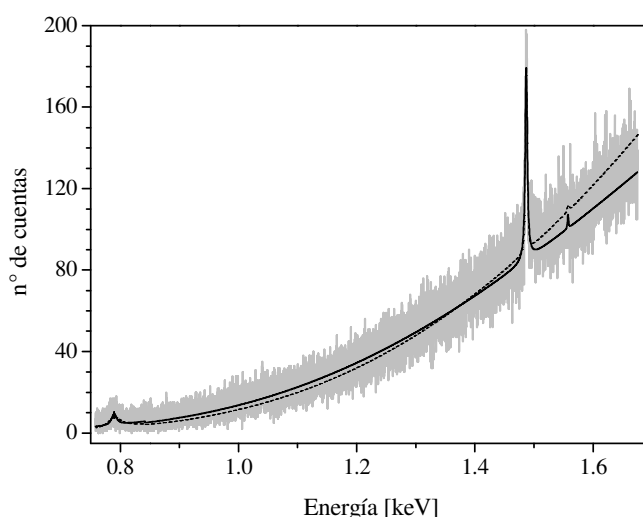


Figura 4.17: Espectro de hematita medido con el cristal TAP. Espectro medido (—), ajuste obtenido con el modelo de eficiencia desarrollado en este trabajo (— · —) y resultados obtenidos usando el modelo de eficiencia de Smith y Reed (139) (.....). Los picos que aparecen en el espectro corresponden a $\text{Fe-L}\beta_{3,4}$, $\text{Al-K}\alpha$ y $\text{Al-K}\beta$, en orden creciente de energía. Los picos de aluminio se deben a una impureza.

Con el objetivo de observar la influencia de estas discrepancias, tomamos un espectro de hematita medido con el cristal TAP y lo ajustamos con el programa POEMA, incluyendo, por un lado, el modelo de eficiencia propuesto por Smith y Reed (139) y por otro, la expresión obtenida en este trabajo. Los resultados se muestran en la figura 4.17. Los valores obtenidos para la calidad del ajuste, dada por el parámetro χ^2 (ver capítulo 3, sección 3.2), fueron de 1,17 y 1,27 con el modelo de eficiencia dado en este trabajo y el obtenido con el método de Smith y Reed (139), respectivamente. El mayor valor de χ^2 obtenido con el último método se debe a una sobreestimación hacia altas energías y una subestimación hacia bajas energías. La comparación fue realizada sólo con el modelo de Smith y Reed (139) debido a que los otros métodos publicados involucran la predicción de picos característicos, lo cual introduce grandes incertezas, o el uso de un código de simulación Monte Carlo, lo cual no está siempre disponible.

4.2.2-4 Conclusiones

Desarrollamos un método para la determinación de la eficiencia absoluta de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda. Este parámetro es necesario para desarrollar y aplicar rutinas de cuantificación sin estándares, y para determinar parámetros atómicos a partir del análisis espectral. El método presentado se basa en realizar cocientes entre un espectro medido con WDS y otro con EDS, corrigiendo el cociente por una estimación de la eficiencia absoluta de este último. Las incertidumbres introducidas por dicha estimación en el rango de energías estudiado son pequeñas comparadas con las incertezas asociadas a cualquier modelo que describa la radiación característica o la emisión de Bremsstrahlung. Luego, el presente método conduce a resultados más precisos que los métodos previos que requieren predicciones del espectro.

Se obtuvieron funciones analíticas simples de las curvas de eficiencia para energías entre 0,77 keV y 10,83 keV para los tres cristales utilizados: TAP, PET y LiF. Aun cuando estas expresiones corresponden a un espectrómetro particular, el método es de aplicabilidad general y puede ser extendido a otros espectrómetros, tanto para microanálisis con sonda de electrones, como para fluorescencia de rayos x, siempre que se disponga de un EDS y un WDS.

Los resultados obtenidos fueron comparados con los deducidos a partir del método desarrollado por Smith y Reed (139). Pudimos observar que este último funciona mejor para energías intermedias y altas. No obstante, presenta grandes discrepancias con los valores experimentales obtenidos en este trabajo, en la región de energías donde opera el cristal TAP. Estas diferencias se deben principalmente a las grandes incertezas asociadas a la predicción del Bremsstrahlung para bajas energías, lo cual no se requiere en el presente método.

4.3 Influencia del recubrimiento conductor y de una capa de óxido superficial en EPMA

La adquisición de imágenes en microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la caracterización química mediante microanálisis con sonda de electrones (EPMA) en muestras con baja conductividad eléctrica presenta inconvenientes debido a la acumulación de carga. Este efecto afecta la generación de electrones secundarios y retrodispersados y la excitación de rayos x característicos. Por esta razón es usual realizar un recubrimiento conductor en este tipo de muestras para evitar el efecto de acumulación de carga y además, para reducir el calentamiento de la muestra.

Los elementos comúnmente usados en SEM para el recubrimiento son carbono, oro, plata, platino, paladio y cromo. El oro en particular, tiene una tasa alta de emisión de electrones secundarios, lo cual mejora la calidad de la imagen. No obstante, la principal desventaja de los recubrimientos con oro o plata es su tendencia a migrar formando islas o partículas, que empeoran la conductividad macroscópica y enmascaran algunos detalles sutiles de la superficie. Para imágenes de muy alta resolución se usan recubrimientos con menor tamaño de partículas, como platino o cromo. De todas maneras, para las mejores resoluciones alcanzadas en SEM (142) aun esos elementos tienen tamaños de grano medible. Para mejorar el poder de resolución, se suelen usar recubrimientos de osmio, ya que su tamaño de grano es menor y el recubrimiento requerido para lograr conductividad superficial con este material es de alrededor de 1 nm, contra los varios nm necesarios para los otros elementos usados para el recubrimiento.

Para microanálisis, el carbono suele ser el material elegido, debido a su excelente transparencia a los electrones, rayos x y a su buena conductividad eléctrica. Los efectos que ocurren en el recubrimiento conductor, tales como la atenuación y desviación de los electrones del haz incidente, absorción de los rayos x emitidos por la muestra y generación de fotones, generalmente no son tenidos en cuenta en EPMA, ya que requieren del conocimiento del espesor del recubrimiento conductor, lo cual no siempre es posible. Estos efectos también se producen en la capa de óxido que suele crecer espontáneamente en muestras metálicas. Luego, en análisis típicos de muestras metálicas, sobre el material a analizar existe una capa de óxido, sobre la cual suele realizarse el recubrimiento conductor.

Varias técnicas permiten medir el espesor de una película. Estas técnicas pueden dividirse en destructivas, tales como la realización de secciones transversales en microscopía de transmisión y barrido y “sputter depth profiling” (143), y no destructivas, como por ejemplo, espectroscopía de fotoelectrones (XPS) (144) difracción de rayos x (XRD) (145), fluorescencia de rayos x (XRF) (146), reflectometría de rayos x (XRR) (145; 147), elipsometría (148), espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS) (149), emisión de rayos x inducida por protones (PIXE) (150), microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) (68), etc. Las principales desventajas asociadas a las técnicas de análisis no destructivo mencionadas están relacionadas con la disponibilidad, resolución lateral, rango de espesores permitidos, dificultad en el procesamiento de datos, y necesidad de estándares. Por ejemplo, RBS requiere un acelerador de partículas y en XPS se necesita ultra alto vacío, además ambas técnicas no son comúnmente disponibles. Tampoco son precisas para determinar espesores menores que 20 nm y mayores que 10 nm, respectivamente. Otra desventaja de RBS es su resolución limitada para pequeñas diferencias de número atómico. Por otro lado, XRD funciona bien sólo para espesores mayores a 100 nm; los métodos que involucran XRF y PIXE se basan en curvas de calibración, las cuales deben hacerse para cada configuración particular. Las técnicas de XRR y elipsometría tienen resolución lateral pobre, particularmente de algunos mm para esta última, la cual requiere además un tratamiento de datos complicado. Finalmente, para poder realizar determinaciones absolutas con QCM debe realizarse una calibración previa con otra técnica (151; 152).

Los espectros de rayos x medidos en EPMA pueden usarse para determinar espesores a escala nanométrica, en la cual se encuentran los espesores de oxidación espontánea y recubrimiento conductor. Por ejemplo, se han realizado curvas de calibración a partir de espectros de capas particulares (151) o sustratos (152; 153). Algunos esfuerzos adicionales se han hecho para lograr un método general capaz de determinar los espesores en una muestra tipo película/sustrato con composiciones arbitrarias (151; 154). Más aún, algunos software comerciales, tales como X-FILM (155), MLA (156), STRATAGEM, y LAYERF (157), permiten determinar espesores y composiciones de películas delgadas en configuraciones más complejas, tales como muestras estratificadas. Cada uno de estos programas, asume un modelo particular para la función distribución de ionizaciones $\Phi(\rho z)$ en

una muestra extensa. Luego, construyen una función $\Phi(\rho z)$ sobre la base de una muestra homogénea ficticia. De la integración de esta expresión para $\Phi(\rho z)$ a lo largo del espesor másico atravesado por los electrones en cada capa y de las intensidades experimentales, se obtienen las concentraciones y espesores de las capas, luego de un proceso iterativo complicado. El método se hace más difícil cuando el mismo elemento está presente en la película y en el sustrato o en más de una capa.

En este trabajo de tesis estudiamos los efectos producidos por el recubrimiento de carbono y una capa de óxido en muestras metálicas, y su influencia en la predicción del espectro fue analizada por separado. La atenuación y deflexión que sufre el haz incidente en ambas capas fue estudiado mediante simulaciones Monte Carlo. Encontramos expresiones analíticas para las pérdidas de energía e intensidad del haz de electrones primario y para su deflexión. A partir de estas expresiones analíticas, introdujimos correcciones en el programa POEMA para tener en cuenta estos efectos, incluyendo la contribución al espectro de emisión de los rayos x generados en la capa de óxido y en el recubrimiento de carbono y la absorción de los rayos x característicos de la muestra en dichas capas.

Si estos efectos son ignorados, los análisis cuantitativos no darán resultados confiables en algunos casos, tales como mediciones con energía de incidencia bajas, capas de carbono o de óxido gruesas, o análisis usando radiación característica de baja energía. En estos casos se introducirían errores considerables en los análisis sin estándares o convencionales cuando la muestra y el estándar no tienen la misma capa conductora o presentan una capa de óxido.

4.3.1 Condiciones experimentales y simulaciones

Se utilizó la subrutina PENCYL del software PENELOPE (158) para las simulaciones Monte Carlo del haz de electrones incidiendo perpendicularmente sobre una muestra compuesta de una capa de carbono depositada en una capa de óxido. Las simulaciones se realizaron para óxidos de varios elementos (Mg, Si, Sc, Cr, Ni, Zn), distintas energías de incidencia (3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, y 27 keV), espesores de carbono x_C (5, 10, 30, 60 y 100 nm) y espesores de óxido x_{Ox} (5, 10, 20, 50, 80 y 150 nm). En total se realizaron más de 1600 corridas en 270 horas de simulación aproximadamente. Cada simulación comprende varios millones de trayectorias de los electrones primarios. Las densidades asumidas en la simulación fueron 2; 3,6; 2,533; 3,86; 5,2; 6,7 y 5,6 g/cm³ para C, MgO, SiO₂, Sc₂O₃, Cr₂O₃, NiO, y ZnO, respectivamente.

Por otra parte, se realizaron mediciones de los espectros de emisión de rayos x en el microscopio electrónico de barrido del LabMEM (San Luis) con el detector dispersivo en energías (ver capítulo 3 para una mayor descripción del equipo). Estos espectros, que se usaron para corroborar los resultados obtenidos mediante las simulaciones, corresponden a patrones SPI #02751 de Si y Mg y fueron medidos a energías de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 keV, con corrientes de haz en el rango de 1,1 a 1,7 nA durante un tiempo vivo de adquisición de 100 segundos por espectro.

4.3.2 Resultados y discusión

Desde el punto de vista de las correcciones por efectos de matriz en EPMA, cuatro efectos principales son causados por la presencia del recubrimiento y la capa de óxido: atenuación de la corriente del haz de electrones incidente, disminución de la energía de los electrones, deflexión del haz de electrones y atenuación de rayos x. Estos efectos fueron estudiados separadamente por Kato (159) y Osada (160), pero sólo en algunas muestras.

Para estudiar los tres primeros efectos consideramos tres parámetros: la fracción de energía perdida por el haz de electrones incidente f_E , la fracción de electrones transmitidos f_N , y el ángulo de deflexión promedio θ con respecto a la dirección de incidencia. El cuarto efecto está directamente relacionado con los espesores de las capas. El comportamiento de los parámetros mencionados fue investigado como función de E_o , del espesor másico total $\rho z = \rho_C z_C + \rho_{Ox} z_{Ox}$, y de la suma de los espesores másicos pesados por los números atómicos $S = Z_C \rho_C z_C + Z_{el} \rho_{Ox} z_{Ox}$, donde ρ_i , Z_i y z_i son la densidad, el número atómico y el espesor del material i respectivamente, particularmente Z_{el} corresponde al elemento oxidado y los subíndices C y Ox corresponden a las capas de carbono y óxido, respectivamente.

El procesamiento de datos fue realizado en diferentes etapas. Primero, se estudió para cada óxido particular y para cada espesor de carbono y óxido la dependencia de los tres parámetros con la energía de incidencia, obteniendo una serie de coeficientes de ajuste. El comportamiento de f_E , f_N y θ como función de E_o se muestra en la figura 4.18 para MgO, Cr₂O₃ y ZnO con espesores $z_{Ox}=150, 50$ y 5 nm, respectivamente y $z_C=10$ nm. En un segundo paso, se parametrizaron los coeficientes obtenidos en el primer paso, en términos de ρz y S .

Las funciones obtenidas para los tres parámetros se describen a continuación. Todos ellos deben evaluarse utilizando energías en keV, densidades másicas en g/cm³, espesores en cm y deflexiones angulares en grados.

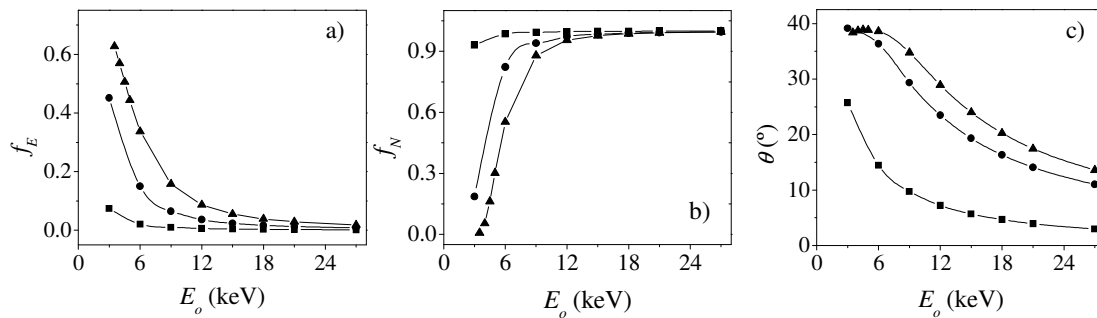


Figura 4.18: Parámetros f_E , f_N y θ obtenidos mediante simulación Monte Carlo como función de E_o para un espesor de carbono de 10 nm sobre MgO (\blacktriangle), Cr₂O₃ (\bullet) y ZnO (\blacksquare). Los espesores de los óxidos mostrados corresponden a 150 nm para MgO, 50 nm para Cr₂O₃ y 5 nm para ZnO. Las barras de error arrojadas por la simulación quedan cubiertas por los símbolos en todos los casos.

Fracción de energía perdida por el haz de electrones incidentes

Algunas consideraciones preliminares serán útiles para encontrar una función de ajuste adecuada para el parámetro f_E . La energía media perdida por un electrón de energía cinética E mientras atraviesa un camino pequeño ds a través del material se conoce como poder de frenado (ya mencionamos esto en el capítulo 2), el cual puede expresarse haciendo uso de las aproximaciones semiclásicas dadas por Bethe (161) y modificadas por Luo y Joy (162) para describir el comportamiento a bajas energías:

$$\frac{dE}{ds} = -7,85 \times 10^{-2} \frac{Z\rho}{AE} \ln\left(\frac{1,166E}{J^*}\right) \quad (4.30)$$

$$\text{con } J^* = \frac{J}{1+k/E}$$

donde $J \approx 0,0115 Z$ (en keV) es el potencial medio de ionización del átomo, $k=0,731+0,0688\log_{10}(Z)$, y A es el peso atómico. Como puede verse en la ecuación (4.30), la dependencia del poder de frenado con Z es muy débil ya que el cociente Z/A es prácticamente constante y la dependencia a través de J es suavizada por la función logaritmo. Luego, la expresión (4.30) puede aproximarse por:

$$\frac{dE}{ds} = \text{const} \times \frac{\rho}{E}$$

Entonces, la fracción de energía perdida al cruzar una capa delgada de espesor z está dada básicamente por:

$$\frac{\Delta E}{E} = \text{const} \times \frac{\rho z}{E^2} \quad (4.31)$$

Teniendo en cuenta el comportamiento funcional esperado –mostrado en la ecuación (4.31) –, la expresión propuesta para el ajuste de f_E de los datos obtenidos a partir de las simulaciones es:

$$f_E = \frac{a}{b + E_o^2} \quad (4.32)$$

Es importante aclarar que más allá de la simplicidad de la función de ajuste dada en la ecuación (4.32), los datos ajustados contienen toda la física considerada en el modelo realista incorporado en el software de simulación Monte Carlo (158).

Los valores obtenidos para los coeficientes a y b para cada espesor másico se muestran en la figura 4.19, junto con las funciones utilizadas para su parametrización, cuyas expresiones son:

$$a = a_1 \rho z + a_2 (\rho z)^2 + a_3 (\rho z)^3 + a_4 (\rho z)^4 \quad (4.33)$$

$$b = b_0 + b_1 \rho z + b_2 (\rho z)^2 + b_3 (\rho z)^3 + b_4 (\rho z)^4 \quad (4.34)$$

En la tabla 4.4 se muestran los coeficientes a_i y b_i para estas funciones. La función encontrada para f_E –ecuación (4.32) – depende sólo del espesor másico y de la energía de incidencia, al igual que la expresión derivada de la fórmula del poder de frenado –ecuación (4.31) –. Además, como puede verse a partir de la figura 4.19, el coeficiente a depende casi linealmente de ρz , mostrando el mismo comportamiento que el numerador de la ecuación (4.31). Por otro lado, los denominadores de las ecuaciones (4.31) y (4.32) presentan comportamientos similares con la energía de incidencia, ya que el coeficiente b es más pequeño que E_o^2 para todos los casos donde f_E no es despreciable.

Las diferencias entre la expresión para f_E dada en las ecuaciones (4.32), (4.33) y (4.34) y los datos simulados correspondientes son menores que 0,02 para el 91% de los casos, mientras que están entre 0,02 y 0,05 para el 7% de los valores; el restante 2% corresponde a datos predichos con diferencias menores que 0,05. Es importante decir que las diferencias entre los valores evaluados con la ecuación (4.32) y los simulados no presentan ninguna tendencia apreciable con el espesor másico, aunque la predicción es algo peor para bajas energías de incidencia.

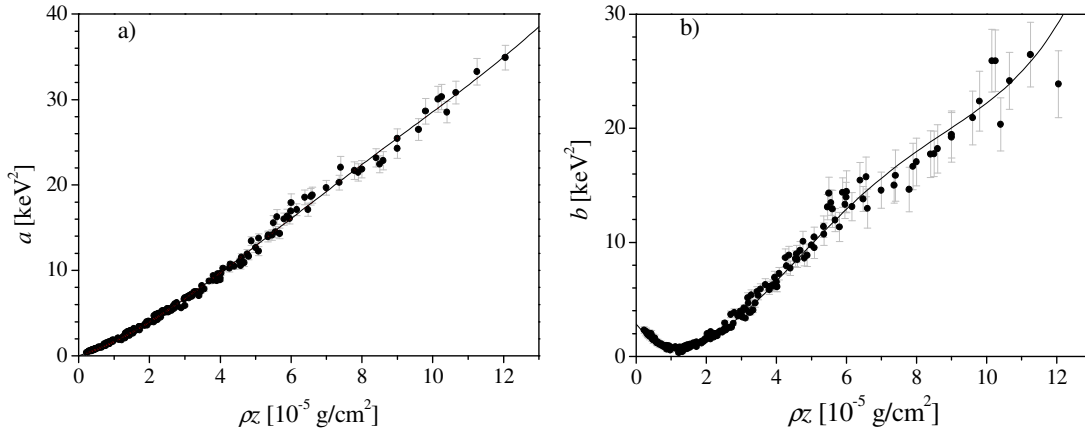


Figura 4.19: Coeficientes a y b para el parámetro f_E según la ecuación (4.32). Los puntos representan los valores obtenidos a partir de las simulaciones; las barras de error corresponden a la desviación estándar. Las líneas en (a) y (b) corresponden a las parametrizaciones dadas en las ecuaciones (4.33) y (4.34), respectivamente.

Fracción de electrones transmitidos

La expresión encontrada para la fracción de electrones transmitidos f_N está dada por la ley de atenuación exponencial:

$$f_N = \text{máx} \begin{cases} 1 - e^{-c(E_o - d)} \\ 0 \end{cases} \quad (4.35)$$

En la figura 4.20 se muestran los coeficientes c y d obtenidos para cada S y ρz , respectivamente, junto con sus correspondientes funciones de ajuste, las cuales están dadas por:

$$c = c_1 S^{-c_2} \quad (4.36)$$

$$d = d_1 (\rho z \cdot 10^5 - d_2)^{d_3} \quad (4.37)$$

La expresión entre paréntesis en la ecuación (4.37) debe ser positiva o cero, de lo contrario debe reemplazarse por cero. En la tabla 4.4 se dan los coeficientes c_i y d_i . Puede observarse a partir de la ecuación (4.35) y de las expresiones para los parámetros c y d –ecuaciones (4.36) y (4.37)– que la fracción de electrones transmitidos depende no sólo de E_o y ρz , sino también de S .

La fracción de electrones transmitidos está relacionada con efectos combinados tanto de procesos inelásticos como elásticos; luego, es esperable encontrar una dependencia con E_o , con ρz y con Z , debido a la dependencia con el número atómico de la sección eficaz σ de dispersión elástica con núcleos para ángulos de dispersión mayores que φ . De acuerdo a Evans (163) esta sección eficaz puede escribirse como:

$$\sigma(> \varphi) = 1,62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \cotg^2 \left(\frac{\varphi}{2} \right) \text{ cm}^2 / \text{átomo} \quad (4.38)$$

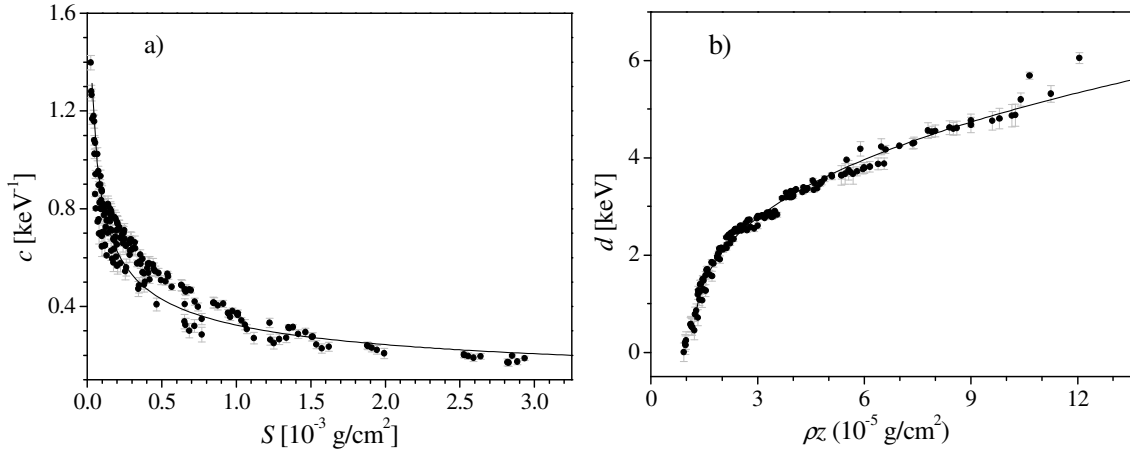


Figura 4.20: Coeficientes c y d para el parámetro f_N según la ecuación (4.35). Los puntos representan los valores obtenidos a partir de las simulaciones; las barras de error corresponden a la desviación estándar. Las líneas en (a) y (b) corresponden a las parametrizaciones dadas en las ecuaciones (4.36) y (4.37), respectivamente.

Análogamente a lo que ocurre con el parámetro f_E , las mayores discrepancias ocurren para bajas energías, aunque las diferencias entre el modelo para f_N y los valores simulados no presentan ninguna tendencia apreciable con las variables ρz y S . Las diferencias entre la expresión dada para f_N –ecuación (4.35)– y los datos simulados son menores que 0,02 para el 75% de los casos, mientras que están entre 0,02 y 0,05 para el 14% de los valores.

Ángulo promedio de deflexión

Ajustamos una función analítica a los resultados obtenidos a partir de las simulaciones para los ángulos de deflexión, poniendo especial atención a los espesores másicos intermedios y grandes, donde las desviaciones angulares producen efectos apreciables en la generación y atenuación de la radiación característica. La función obtenida es la siguiente:

$$\theta = 39,3^\circ \frac{1 + m \operatorname{tgh}(p - nE_o)}{1 + m \operatorname{tgh}(p)} \quad (4.39)$$

En la figura 4.21 se muestran los coeficientes m y n para cada valor de S , y el coeficiente p para cada espesor másico, junto con las funciones de parametrización respectivas, cuyas expresiones están dadas por:

$$m = m_0 + m_1 S + m_2 S^2 + m_3 S^3 \quad (4.40)$$

$$n = n_0 + n_1 S + n_2 S^2 + n_3 S^3 + n_4 S^4 \quad (4.41)$$

$$p = p_0 + p_1 \rho z + p_2 (\rho z)^2 + p_3 (\rho z)^3 \quad (4.42)$$

Los coeficientes m_i , n_i y p_i se dan en la tabla 4.4. El ángulo de deflexión está determinado principalmente por las interacciones inelásticas –ver ecuación (4.38). Por esta razón, es esperable que θ dependa de E_o , ρz y S . Para espesores mayores o energías de incidencia bajas, la ecuación (4.39)

tiende al valor finito $39,3^\circ$. La existencia de este límite superior puede entenderse teniendo en cuenta que el ángulo medio de deflexión puede expresarse como:

$$\theta = \frac{\int_0^{\pi/2} 2\pi n_\phi \phi \operatorname{sen} \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} 2\pi n_\phi \operatorname{sen} \phi d\phi} \quad (4.43)$$

donde n_ϕ es el número de electrones transmitidos con ángulo entre ϕ y $\phi+d\phi$. En el caso de deflexiones isotrópicas, n_ϕ es constante y la ecuación (4.43) da el valor $\theta = 1$ rad (es decir, 57°). De todas maneras, como la isotropización comienza debajo de la superficie superior, se favorecen los ángulos de deflexión menores, ya que los electrones dispersados a grandes ángulos deben viajar una distancia mayor dentro de la capa antes de alcanzar la superficie inferior. Considerando además que existe una fracción de electrones que son transmitidos sin interactuar, n_ϕ debería corresponder a una distribución que presente un máximo para ϕ pequeños. Por esta razón, el ángulo medio de deflexión resultante de las simulaciones es menor que el correspondiente al caso isotrópico.

Como puede verse en la figura 4.21, los parámetros n y p son predichos pobremente con las funciones propuestas para valores pequeños de S y ρz , respectivamente. No obstante, estos casos corresponden a capas finas, donde la influencia de θ en el modelado del espectro de rayos x no es muy importante. Más aún, las correcciones relacionadas a este parámetro son menos importantes que las asociadas a f_N y f_E , lo cual será discutido más adelante. Para todo el conjunto de datos, las diferencias entre la expresión para θ dada en las ecuaciones (4.39), (4.40), (4.41) y (4.42) y los resultados obtenidos de las simulaciones son menores que 2° para el 78% de los casos, mientras que están entre 2° y 4° para el 19% de los valores.

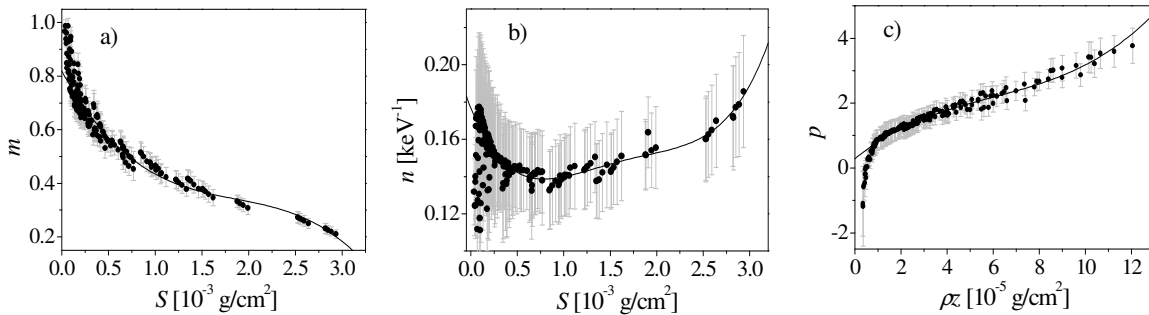


Figura 4.21: Coeficientes m , n , y p para el parámetro θ según la ecuación (4.39). Los puntos representan valores obtenidos a partir de las simulaciones; las barras de error corresponden a la desviación estándar. Las líneas en (a), (b) y (c) corresponden a las parametrizaciones dadas en las ecuaciones (4.40), (4.41) y (4.42), respectivamente.

El comportamiento general de los parámetros f_E , f_N y θ se muestra en las figuras 4.22a, b y 4.22c, respectivamente. La figura 4.22a involucra todos los materiales estudiados, mientras que las figuras 4.22b y 4.22c corresponden a una capa de carbono de 20 nm en películas de NiO de diferentes espesores, aunque su comportamiento es similar para el resto de los óxidos. Puede verse que la fracción de electrones transmitidos crece con la disminución del espesor del óxido y el aumento de energía de incidencia, como era esperado. Por otro lado, el ángulo de deflexión decrece con E_o y aumenta con el espesor de la capa, alcanzando un valor de saturación, como fue explicado previamente.

Tabla 4.4: Coeficientes para los parámetros f_E , f_N y θ correspondientes a las ecuaciones (4.33), (4.34), (4.36), (4.37), (4.40), (4.41), y (4.42).

Coeficiente	i = 0	i = 1	i = 2	i = 3	i = 4
a_i		$1,2874 \cdot 10^5$	$4,244 \cdot 10^9$	$-4,035 \cdot 10^{13}$	$1,3584 \cdot 10^{17}$
b_i	2,8114	$-3,5736 \cdot 10^5$	$1,8168 \cdot 10^{10}$	$-2,0223 \cdot 10^{14}$	$7,5682 \cdot 10^{17}$
c_i		$1,905 \cdot 10^{-2}$	0,41		
d_i		2,226	1,188	0,36719	
m_i	0,8192	$-6,3419 \cdot 10^2$	$3,0414 \cdot 10^5$	$-5,446 \cdot 10^7$	
n_i	0,1766	$-1,2325 \cdot 10^2$	$1,3484 \cdot 10^5$	$-5,72 \cdot 10^7$	$8,8025 \cdot 10^9$
p_i	0,2878	$5,7188 \cdot 10^4$	$-6,429 \cdot 10^8$	$3,6016 \cdot 10^{12}$	

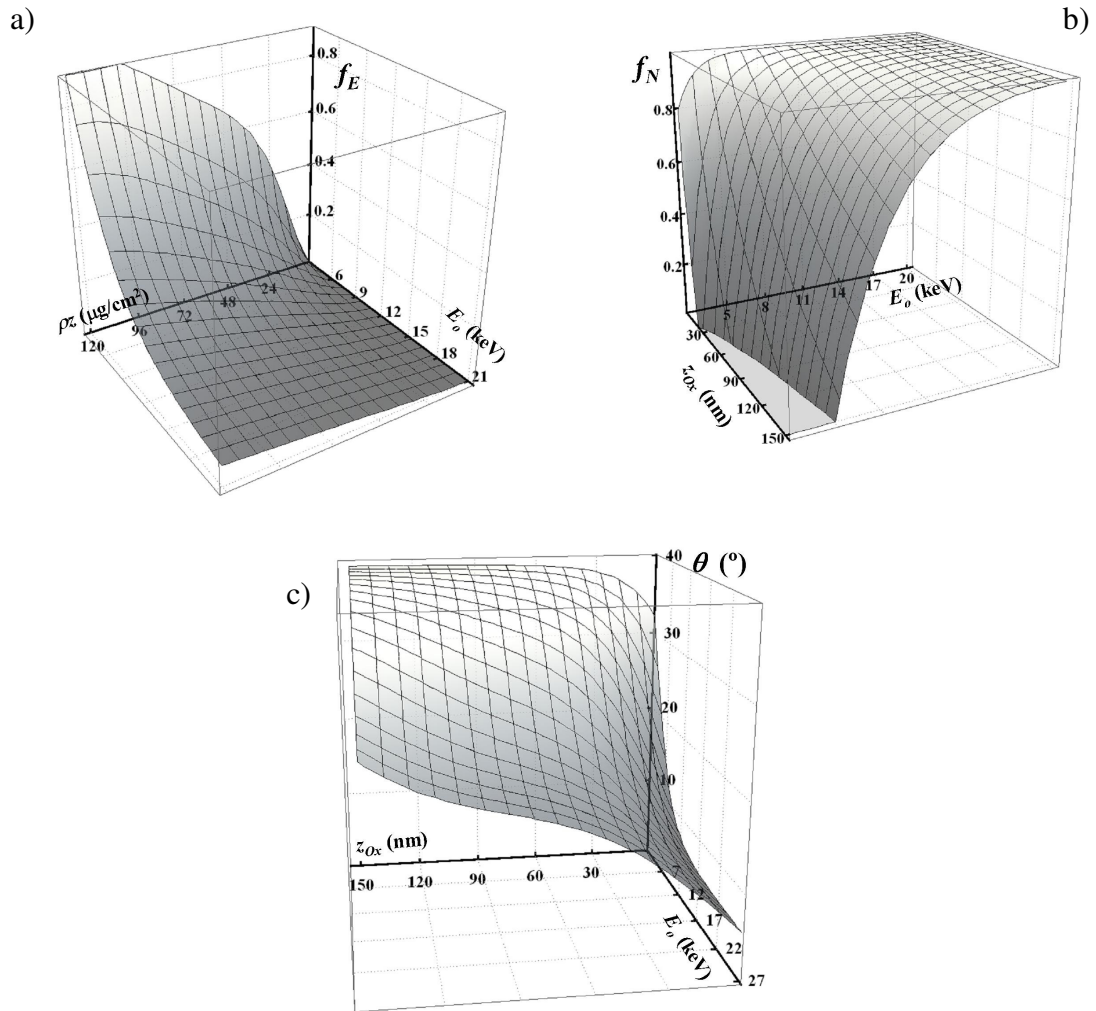


Figura 4.22: Representación de los parámetros f_E , f_N y θ estudiados. (a) f_E como función del espesor másico total y E_0 , (b) f_N y (c) θ como funciones del espesor de óxido y E_0 . Los gráficos (b) y (c) corresponden a una capa de 20nm de carbono sobre películas de NiO de diferentes espesores.

Influencia de los parámetros estudiados en el espectro de emisión de rayos x

Los efectos de los parámetros f_E , f_N y θ debido a la presencia de la capa de óxido y del recubrimiento de carbono fueron incluidos en el programa POEMA (descrito en el capítulo 3). Consideremos una muestra metálica mono-elemental con una capa de óxido superficial de espesor z_{Ox} y una capa de carbono de espesor z_C . Estas capas emiten rayos x y atenúan la radiación que proviene del sustrato. Su influencia en las intensidades detectadas se describirá en los próximos párrafos, indicando cada una de las expresiones incorporadas y/o modificadas en el programa.

La energía de incidencia efectiva influye en las secciones eficaces de ionización y en el valor de la ionización superficial relacionada con la capa de óxido. Estos parámetros son los principales responsables de la emisión de radiación característica del oxígeno y del elemento oxidado en esta capa.

En cuanto a la producción de radiación característica en el sustrato, la pérdida de una fracción de la energía incidente en las capas de la superficie afecta directamente el sobrevoltaje, el cual influye en los parámetros involucrados en la función distribución de ionizaciones $\Phi(\rho z)$ (mencionada en el capítulo 2). Además, la emisión de Bremsstrahlung del sustrato también depende de la energía de incidencia efectiva.

El hecho de que sólo una fracción de los electrones incidentes logre llegar a la capa de óxido y al sustrato implica una disminución de la corriente efectiva del haz, lo cual es proporcional a la intensidad de rayos x emitidos tanto por el óxido como por el sustrato. Por otro lado, el decrecimiento del número de electrones que llegan al sustrato modifica la ionización superficial en la capa de óxido, lo cual afecta la emisión de rayos x en esta capa.

Debido al apartamiento de la dirección de incidencia normal, el coeficiente de electrones retrodispersados η aumenta, con un aumento correspondiente en la función $\Phi(\rho z)$ y por ende, de la intensidad de los rayos x emitidos.

La incidencia en la capa de óxido tampoco es perpendicular a su superficie, debido al recubrimiento de carbono que se encuentra encima de dicha capa. Esta desviación provoca dos efectos: un aumento en el espesor efectivo de la capa de óxido y un incremento en el número de electrones retrodispersados en dicha capa, lo cual afecta el número de ionizaciones del carbono del recubrimiento. El primer efecto contribuye a una generación mayor de fotones característicos O- $K\alpha$, así como un incremento en la radiación característica producida por el metal que conforma el óxido.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, las expresiones modificadas e introducidas en el programa POEMA para tener en cuenta los efectos de la capa de carbono y óxido superficial serán indicadas a continuación. La notación seguida es similar a la que utilizamos en el capítulo 3.

La relación que predice la intensidad del pico $K\alpha$ de carbono detectado $P_{C,K\alpha}^{recub}$ debido a la presencia del recubrimiento conductor de carbono es:

$$P_{C,K\alpha}^{recub} = i\Delta t Q_{C,K} \frac{\rho_C z_C}{A_C} \omega_{C,K} \Phi_{o,C} \epsilon_{C,K\alpha} \quad (4.44)$$

siendo i el número de electrones del haz incidente por unidad de tiempo (proporcional a la corriente del haz), Δt el tiempo vivo de medición, $Q_{C,K}$ la sección eficaz de ionización de la capa K del carbono evaluada en la energía nominal de incidencia del haz, ρ_C y A_C son la densidad y el peso atómico del carbono, respectivamente, $\omega_{C,K}$ es la producción de fluorescencia correspondiente, $\Phi_{o,C}$ es la ionización superficial del material que está debajo de la capa de carbono y tiene en cuenta la posibilidad de que los electrones retrodispersados en la muestra o en el óxido ionicen la capa de carbono y $\epsilon_{C,K\alpha}$ es la eficiencia del detector evaluada en la energía C- $K\alpha$. Para la predicción de esta

intensidad, hemos usado la aproximación de película delgada, es decir que cada electrón incidente interactúa no más de una vez con la capa de carbono. El valor de $\Phi_{o,C}$ involucra en su expresión al coeficiente η_C , definido de la siguiente manera:

$$\eta_C = \eta_{sust} f_N f_N^{ox} + \eta_{ox} f_N^C (1 - f_N^{ox}) \quad (4.45)$$

donde η_{sust} es el coeficiente de electrones retrodispersados del sustrato (que se calcula como el promedio de los coeficientes η de los elementos que componen el sustrato pesado por sus concentraciones másicas), f_N es la fracción de electrones incidentes que logran llegar al sustrato, f_N^{ox} es la fracción de los electrones que pasaron el sustrato de carbono que logran atravesar la capa de óxido (el cual se obtiene evaluando la expresión (4.35) considerando sólo el espesor de óxido, es decir tomando como cero el espesor de carbono), η_{ox} es el coeficiente de electrones retrodispersados del óxido y f_N^C es la fracción de electrones incidentes que llegan al óxido, logrando atravesar la capa de carbono. El primer término de la ecuación (4.45) da cuenta de los electrones que llegan al sustrato y son retrodispersados en él ($\eta_{sust} f_N$), y además logran atravesar nuevamente de regreso la capa de óxido para llegar al recubrimiento de carbono (factor f_N^{ox}); mientras que, en el segundo término se considera la posibilidad de que los electrones que atravesaron la capa de carbono (f_N^C) sean retrodispersados en la capa de óxido (η_{ox}) y logren regresar hacia la capa de carbono. En la expresión (4.45) se obtiene bajo la aproximación de que las trayectorias de los electrones en la capa de carbono que son retrodispersados en el óxido no se alejan demasiado de la dirección de incidencia del haz.

Una expresión análoga a la dada por la relación (4.44) se utiliza para predecir el aporte de la capa de oxidación superficial a la intensidad O- $K\alpha$:

$$P_{o,K\alpha}^{óxido} = i f_N^C \Delta t Q_{O,K} C_{O,Ox} \frac{\rho_{Ox} z_{Ox}}{A_o \cos(\theta_C)} \omega_{O,K} \Phi_{o,Ox} \epsilon_{O,K} e^{-\mu_C \rho_C z_C \csc(\theta_{OFF})} \quad (4.46)$$

donde $i f_N^C$ es el número de electrones por unidad de tiempo que logra atravesar la capa de carbono, Δt es el tiempo vivo de medición, $Q_{O,K}$ la sección eficaz de ionización de la capa K del oxígeno evaluada en la energía E_{ofE}^C (siendo E_o la energía de incidencia nominal y f_E^C la fracción de energía perdida por los electrones al atravesar la capa de carbono), $C_{O,Ox}$ es la concentración másica del oxígeno en el óxido, ρ_{Ox} es la densidad de óxido y A_o el peso atómico del oxígeno, $\omega_{O,K}$ es la producción de fluorescencia correspondiente, θ_C es el apartamiento medio del haz respecto de la dirección de incidencia luego de atravesar la capa de carbono, $\Phi_{o,Ox}$ es la ionización superficial, $\epsilon_{O,K}$ es la eficiencia del detector evaluada en la energía O- K , μ_C es el coeficiente de atenuación de rayos x del carbono evaluado en la energía O- $K\alpha$, $TOFF$ es el ángulo de salida de la radiación (conocido como *take off*). El último factor en la ecuación (4.46) tiene en cuenta la disminución de la intensidad detectada debido a la atenuación en la capa de carbono. Para considerar la disminución del número de electrones y su energía en el cálculo de la ionización superficial, se reemplaza el valor del coeficiente η_{sust} de electrones retrodispersados en el sustrato, por $\eta_{sust} f_N$ y se utiliza la energía efectiva E_{ofE}^C .

La contribución al pico K correspondiente al elemento oxidado se determina de la siguiente manera:

$$P_{el,K}^{óxido} = i f_N^C \Delta t Q_{el,K} C_{el,Ox} \frac{\rho_{Ox} z_{Ox}}{A_{el} \cos(\theta_C)} \omega_{el,K} \Phi_{o,Ox} \epsilon_{el,K} e^{-\mu_C \rho_C z_C \csc(\theta_{OFF})} \quad (4.47)$$

donde los subíndices *el* hacen referencia al elemento oxidado, y los parámetros involucrados son análogos a los utilizados para la predicción del pico de oxígeno debido al óxido. En la ecuación (4.47), el coeficiente de atenuación de rayos x del carbono μ_C debe evaluarse en la energía de la línea característica K del elemento que compone el óxido.

A la expresión para la intensidad de rayos x característicos asociada a la línea q del elemento j perteneciente al sustrato, indicada en la ecuación (3.2) deben aplicarse las siguientes correcciones:

1. Corrección por atenuación de la radiación emitida en las capas de carbono y óxido. Para ello se agrega a la expresión (3.2) el factor:

$$e^{-(\mu_C \rho_C z_C + \mu_{Ox} \rho_{Ox} z_{Ox}) \csc(\theta)} \quad (4.48)$$

donde los subíndices C y Ox hacen referencia al carbono y óxido, respectivamente y los coeficientes de atenuación μ deben evaluarse en la energía de la línea j del elemento q .

2. Corrección por fracción de energía perdida. Todos los parámetros que en las ecuaciones (3.2) a (3.11) eran evaluados en la energía nominal E_o , ahora deben evaluarse en $E_q f_E$, siendo f_E la fracción de energía perdida por electrón incidente –dada por la ecuación (4.32).
3. Corrección por pérdida de una fracción f_N de electrones incidentes. La corriente de sonda i en la ecuación (3.2) se reemplaza por el valor $i' = i f_N$.
4. Corrección en el coeficiente de electrones retrodispersados. El coeficiente de electrones retrodispersados del sustrato, involucrado en el cálculo de la función distribución de ionizaciones debe ser corregido de la siguiente manera (164):

$$\eta_{sust} = \eta_{sust}^o e^{1-\cos(\theta)}$$

donde η_{sust} y η_{sust}^o son los coeficientes de electrones retrodispersados para incidencia formando un ángulo θ ó 0 , respectivamente, con respecto a la normal a la superficie de la muestra.

Finalmente, en la predicción del bremsstrahlung emitido por el sustrato –ecuación (3.3)– para una energía E debe reemplazarse el valor de E_o por $E_q f_E$, y además debe agregarse una corrección por absorción en las capas, análoga a la expresión (4.48), donde los coeficientes de atenuación másica deben ser evaluados en E .

Hasta aquí hemos descrito las expresiones introducidas en el programa para dar cuenta de los efectos del recubrimiento de carbono realizado sobre un sustrato cualquiera, y para el caso de muestras metálicas mono-elementales considerando que además del recubrimiento puede existir una capa de óxido formada espontáneamente. Esto limita bastante el rango de muestras abarcado, motivo que nos llevó a realizar estudios posteriores para incluir en el programa la posibilidad de tener una película de cualquier composición sobre un sustrato de composiciones arbitrarias, sin relación estricta entre las concentraciones y/o elementos de la película y del sustrato. Para ello, las expresiones para f_E , f_N y θ dadas en las ecuaciones (4.32), (4.35) y (4.39) deben extenderse para incorporar cualquier capa de espesor z_{film} , densidad ρ_{film} y número atómico medio Z_{film} (el cual es el promedio de los números atómicos de los elementos de la capa, pesado por sus concentraciones másicas). La manera más natural de extender estas ecuaciones es tomar $\rho z = \rho_C z_C + \rho_{film} z_{film}$ y $S = Z_C \rho_C z_C + Z_{film} \rho_{film} z_{film}$. La validez de estas nuevas expresiones fue chequeada en el marco de esta tesis mediante simulaciones Monte Carlo para el caso de capas mono-elementales sobre sustratos arbitrarios, obteniendo resultados promisorios. No obstante, estudios más profundos deben realizarse para evaluar la calidad de las correcciones para otros tipos de películas delgadas.

Para el caso de capas de composición arbitraria, agregamos a la predicción del espectro, los picos característicos K y L asociados a cada uno de los elementos de la película mediante expresiones similares a la dada en la ecuación (4.46). Además, a los picos característicos de los elementos del sustrato se le aplicó la corrección 1 reemplazando $\mu_{Ox} \rho_{Ox} z_{Ox}$ por $\mu_{film} \rho_{film} z_{film}$ y las correcciones 2 a 4 utilizando las nuevas expresiones para f_E , f_N y θ .

En el caso particular de películas mono-elementales de metales (los cuales fueron usados para determinaciones de secciones eficaces –ver capítulo 7), agregamos también correcciones en el espectro relacionadas con la posible oxidación superficial de la película.

Es importante resaltar que con estas nuevas expresiones, el programa POEMA permite refinar, además de los parámetros globales y los relacionados al sustrato, las concentraciones y espesores de una capa depositada sobre un sustrato arbitrario. Además, en el caso de una película metálica, puede refinarse también el espesor de la capa de óxido superficial asociada a dicha capa.

4.3.3 Algunos ejemplos

En la figura 4.23 se muestran ejemplos de la influencia de estas capas en un espectro de Mg (figura de la izquierda) medido a una energía de incidencia de 15 keV, y para uno de Si (figura de la derecha) medida a 3 keV. En las figuras 4.23a, la presencia de las capas es completamente ignorada y como puede verse, los picos de C- $K\alpha$ y O- $K\alpha$ no son predichos. Además, la radiación característica producida en el sustrato es sobreestimada, principalmente porque la atenuación en las capas superficiales es ignorada. En las figuras 4.23b se muestran las mejoras alcanzadas en el ajuste cuando se tiene en cuenta la atenuación de los rayos x del sustrato y la contribución a la generación de rayos x del carbono, del oxígeno y del elemento oxidado. No obstante, la predicción sigue aún incompleta, debido a que los efectos introducidos por los parámetros f_E , f_N y θ no han sido tenidos en cuenta. Finalmente, cuando la corrección completa, dada por las ecuaciones (4.32), (4.35) y (4.39) es considerada (figuras 4.23c), se logra una buena descripción del espectro. La calidad del ajuste se ve reflejada en el parámetro χ^2 , el cual fue introducido en el capítulo 3. Como puede verse, el decrecimiento de χ^2 indica una mejora en la descripción espectral a medida que se introducen más correcciones.

Como se mencionó anteriormente, la intensidad predicha para el pico C- $K\alpha$ es proporcional a z_C , a la eficiencia intrínseca del detector evaluada en esa energía característica y a otros parámetros atómicos independientes de la energía del fotón (como la producción de fluorescencia y el ángulo sólido subtendido por el detector). Si se busca determinar el espesor con buena precisión, deben conocerse con certeza la eficiencia intrínseca ε del detector y el resto de los parámetros involucrados. Como vimos en la sección 4.1.3 del presente capítulo, la eficiencia se conoce pobremente para bajas energías, debido a que los coeficientes de absorción másica tienen mucho error en ese rango de energías. De todas maneras, el producto εz_C , requerido para describir el espectro, y eventualmente para llevar a cabo análisis cuantitativos, puede obtenerse a partir del refinamiento, aun cuando la eficiencia no sea bien conocida. Un razonamiento similar se aplica al pico O- $K\alpha$ y al espesor z_{Ox} .

Para cada espectro de Mg y Si medido a diferentes energías de incidencia, se estimaron los espesores de la capa de carbono y óxido a partir del procedimiento de optimización. Los valores medios obtenidos para los espesores másicos son: $z_C = (1,06 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ y $(6,9 \pm 0,8) \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$; $z_{Ox} = (3,5 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ y $(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ para los estándares de Mg y Si, respectivamente. Asumiendo las densidades dadas en la sección 4.3.1, estos valores corresponden a espesores lineales $z_C = 53,1 \pm 1,3 \text{ nm}$ y $34 \pm 4 \text{ nm}$; $z_{Ox} = 97 \pm 4 \text{ nm}$ y $8 \pm 2 \text{ nm}$ para los estándares de Mg y Si, respectivamente. La incerteza relativa en la estimación del espesor de SiO_2 es grande debido a que su principal indicador, dado por la intensidad del pico O- $K\alpha$ es muy pequeña en este caso. Teniendo esto en mente, podemos decir que el límite para la determinación de espesores mediante este método es de algunos nanómetros.

Puede verse en las figuras 4.23a y 4.23b correspondientes a Si que, aunque la capa de SiO_2 es mucho más delgada que la de MgO, la influencia de estas capas superficiales es más importante en el

espectro de Si, debido a la baja energía de incidencia usada para su medición. De hecho, los valores obtenidos a partir de las ecuaciones (4.32), (4.35) y (4.39) son $f_E=0,05$ y $0,14$; $f_N=0,99$ y $0,94$; $\theta=21^\circ$ y 31° , para los patrones de Mg y Si, respectivamente, es decir, que los efectos son más importantes para Si. Además, la gruesa subestimación en la descripción de la zona del pico C-K α en el espectro de Si sin realizar ninguna corrección (figura 4.23a) es esperada debido a que la baja energía de excitación es muy efectiva para la ionización de los átomos de carbono en el recubrimiento conductor.

Por otro lado, debe tenerse en cuenta que un error en el valor de la energía de incidencia efectiva puede producir errores importantes en la evaluación de las secciones eficaces de ionización. En el caso ilustrado en la figura 4.23b, por ejemplo, el valor de la sección eficaz para Si es sobrestimada en un 33,5% cuando la energía de incidencia se toma igual al valor nominal, en vez de tomar el valor efectivo luego de que el haz atraviesa ambas capas.

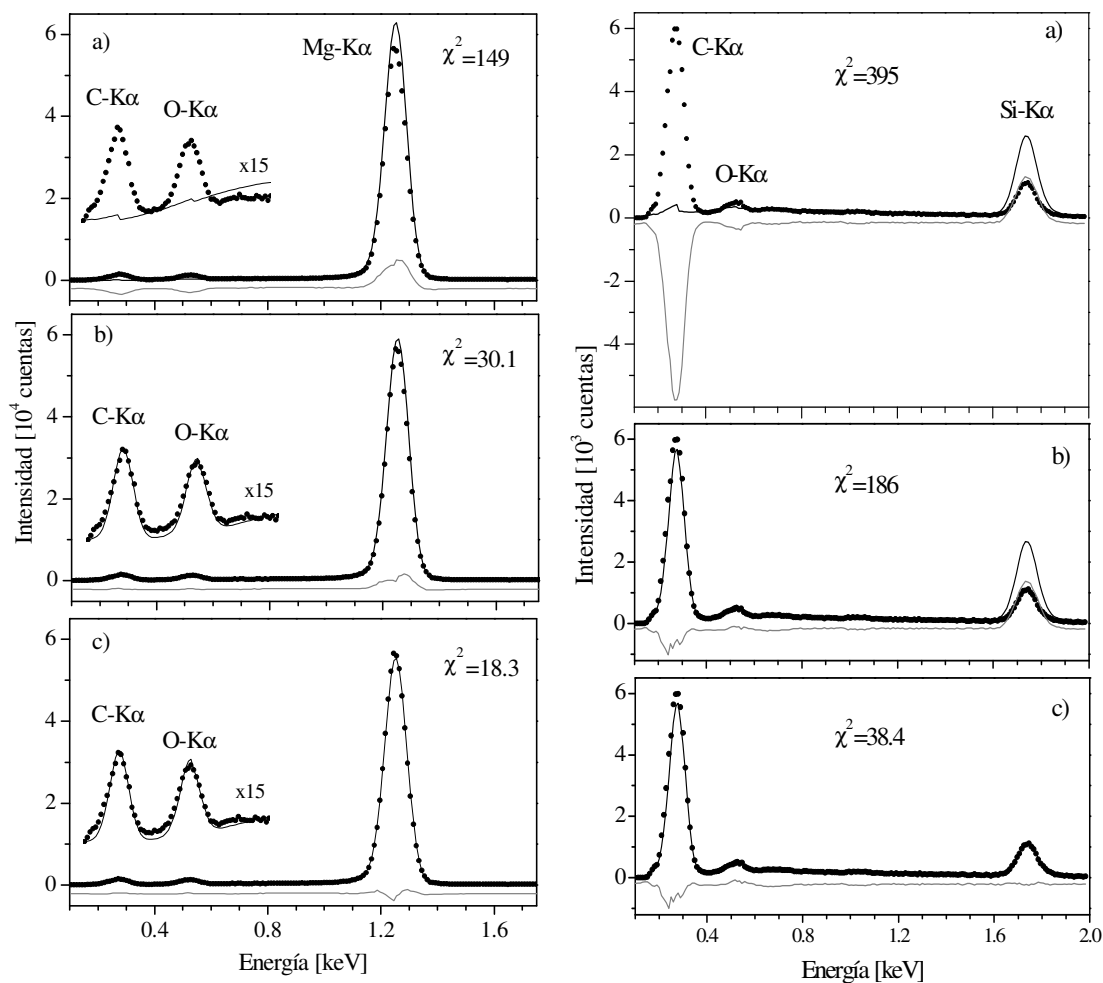


Figura 4.23: Ejemplos de las diferentes etapas en la predicción de un espectro medido con un EDS de Mg a $E_o = 15$ keV (izquierda), y de Si a 3 keV (derecha), relacionados con la presencia de una capa de óxido y recubrimiento de carbono. Puntos: datos experimentales; línea negra: predicción; línea gris: diferencia entre el espectro medido y el calculado. (a): Se ignora la presencia de ambas capas. (b): Espectro predicho teniendo en cuenta sólo la generación de rayos x y atenuación en ambas capas. (c): Se agrega además la influencia de los parámetros f_E , f_N y θ .

Las correcciones introducidas por los diferentes parámetros se pueden observar con mayor detalle en la figura 4.24, que corresponde a un espectro de Mg medido con $E_o=6$ keV. Al igual que en los ejemplos anteriores, los picos de C-K α y O-K α revelan la presencia de las capas de carbono y óxido.

Como puede verse en la figura 4.24a, si se ignoran estas capas el espectro no puede ser predicho adecuadamente. La predicción del espectro incluye también un pico alrededor de 0,7 keV de radiación espuria Fe-L proveniente de la cámara de vacío. Este pequeño pico es sobreestimado debido que su atenuación en las capas de óxido no es tomada en cuenta en esta primera etapa. La generación de rayos x característicos en ambas capas y la atenuación de la radiación proveniente del sustrato en dichas capas es considerado en la figura 4.24b. Como puede verse, aun cuando los picos C-K α and O-K α son adecuadamente descritos, el pico característico de Mg es subestimado. En la figura 4.24c se muestra la mejora introducida al considerar la energía efectiva de incidencia introduciendo el parámetro f_E . La predicción mejora cuando se introduce el número real de electrones transmitidos (figura 4.24d) a través del parámetro f_N . Finalmente, en la figura 4.24e se incluyen todas las correcciones y se logra el

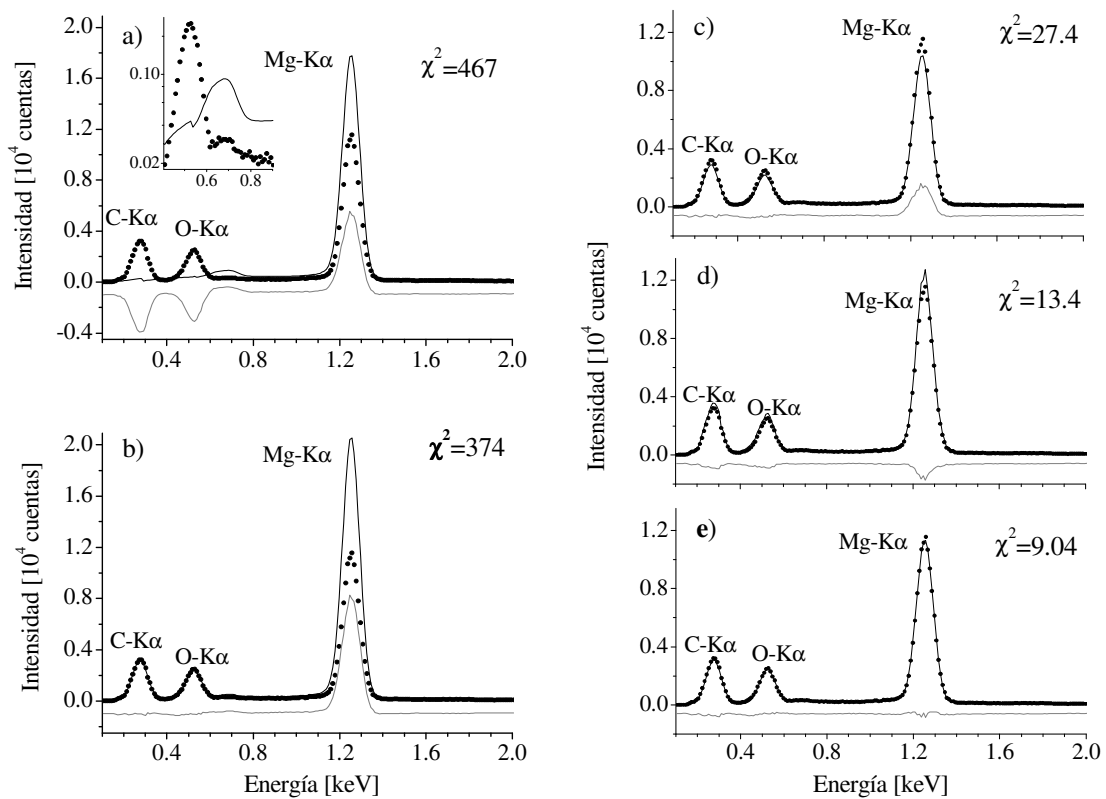


Figura 4.24: Ejemplo de las diferentes etapas en la predicción de un espectro de Mg medido con un EDS a $E_o=6$ keV, relacionado con la presencia de una capa de óxido y recubrimiento de carbono. Puntos: datos experimentales; línea negra: predicción; línea gris: diferencia entre el espectro medido y el calculado. (a): Se ignora la presencia de ambas capas. Gráfico interior: detalle de la región O-K α en escala logarítmica. (b): Espectro predicho teniendo en cuenta sólo la generación de rayos x y atenuación en ambas capas. (c): Se agrega el parámetro f_E . (d): Se agrega el parámetro f_N . (e): Todas las correcciones son tenidas en cuenta (generación de rayos x y atenuación en ambas capas, y los parámetros f_E , f_N y θ).

mejor ajuste. La importancia de los efectos estudiados decrece desde la figura 4.24a hasta la 4.24e, como puede verse en los valores de χ^2 correspondientes. En este caso particular, el parámetro, más influyente es f_E , el segundo f_N y el tercero θ , no obstante el orden de importancia podría ser diferente en otros casos.

4.3.4 Conclusiones

La influencia en el espectro de emisión inducido por electrones de los efectos asociados a la presencia de un recubrimiento de carbono y una capa de óxido espontáneo en superficies metálicas fue estudiada de manera separada. La fracción de energía perdida por los electrones incidentes al atravesar las capas, la fracción de electrones transmitidos y el ángulo de deflexión promedio fueron estudiados mediante simulaciones Monte Carlo. Se obtuvieron expresiones analíticas para los tres parámetros mencionados a partir de los resultados de las simulaciones en función de la energía de incidencia, los espesores máxicos y los números atómicos involucrados. Estas expresiones fueron implementadas en el programa POEMA para la determinación de espesores y la realización de análisis cuantitativos. La presencia de las capas afecta el modelado del espectro a través de diferentes procesos que involucran la generación y la atenuación de los rayos x característicos y de Bremsstrahlung en el sustrato y en las capas.

Las correcciones introducidas al modelo espectral fueron evaluadas con espectros experimentales correspondientes a estándares de Mg y Si medidos a diferentes energías de excitación. Los espectros fueron ajustados de manera satisfactoria cuando todos los efectos estudiados fueron considerados.

Los espesores de ambas capas fueron determinados asumiendo ciertos modelos para los factores que aparecen en la ecuación (4.44) y (4.46). De todas maneras, algunos de ellos no se conocen bien para bajas energías, particularmente la eficiencia de detección del espectrómetro EDS. No obstante, logramos una buena descripción del espectro, lo cual es necesario para realizar análisis cuantitativos confiables.

Deben hacerse investigaciones adicionales tanto para incluir el Bremsstrahlung generado en las capas, como para extender este estudio a otros materiales típicamente usados como recubrimientos conductores en EPMA.

Finalmente debe remarcarse que la capa conductora y óxido superficial también afectan la emisión de los electrones retrodispersados en el sustrato. Por esta razón, sería de interés investigar su influencia en las imágenes de contraste químico que pueden obtenerse mediante este tipo de señal.

Capítulo 5

Estudio de Parámetros Atómicos en Elementos Puros

El conocimiento de los parámetros atómicos involucrados en la descripción de un espectro de emisión de rayos x es necesario para realizar análisis cuantitativos sin estándares, pero además es muy importante en el área de física atómica. Un análisis detallado de la estructura fina del espectro de emisión puede revelar la existencia de algunos procesos que dan lugar a la relajación atómica. En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en relación al estudio de la estructura fina en las regiones $K\alpha$ y $K\beta$ para elementos con número atómico entre 12 y 30. Se mostrarán además los resultados obtenidos para los anchos naturales de líneas de diagrama del espectro M de Pb, Bi, Th y U.

Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en los siguientes artículos:

- Limandri, S., Trincavelli, J., Bonetto, R. y Carreras, A. 2008, *Phys. Rev. A*, Vol. 78, págs. 022518 1-10.
- Limandri, S., Carreras, A., Bonetto, R. y Trincavelli, J. 2010, *Phys. Rev. A*, Vol. 81, págs. 012504 1-10.
- Limandri, S., Bonetto, R., Carreras, A. y Trincavelli, J. 2010, *Phys. Rev. A*, Vol. 82, págs. 032505 1-9.

5.1 Transiciones satélites K en elementos con $12 \leq Z \leq 30$

En el capítulo 2 hemos dado una descripción de los distintos orígenes y clasificación de las líneas satélites que acompañan las transiciones de diagrama. El estudio de estas líneas satélites es de gran interés ya que provee información sobre correlaciones intra-atómicas, dinámica de excitación, relajación, efectos moleculares y de estado sólido y otros mecanismos que afectan los procesos de emisión.

Respecto a las transiciones $K\alpha$ y $K\beta$, se han realizado algunos trabajos para el estudio de líneas satélites inducidas mediante impacto de fotones (47; 48; 59; 93; 165-179), protones (180-183), iones (180; 184-187), y electrones (44; 50; 59; 93; 188-195), y también se han obtenido resultados a través de cálculos teóricos (50; 188; 193; 196-202), aunque la mayoría de los estudios se focalizan en unas pocas transiciones o elementos particulares. Por otra parte, los resultados disponibles en la literatura presentan discrepancias importantes y para algunos elementos son muy escasos o no disponibles en el caso de incidencia de electrones. Además existen ciertas aéreas inexploradas y grandes discusiones sobre el origen de algunas líneas, particularmente en metales de transición.

En este trabajo de tesis estudiamos transiciones satélites $K\alpha$ y $K\beta$ para Mg, Al, Si, Sc, Ti, Cr, Fe, Ni y Zn, a partir de espectros obtenidos mediante excitación con electrones y medidos con sistema WDS. Luego de un cuidadoso procesamiento espectral, estudiamos para las líneas satélites observadas la dependencia con el número atómico de los corrimientos en energía e intensidades, relativos a las correspondientes líneas de diagrama. Los resultados fueron comparados con otras determinaciones experimentales y teóricas disponibles en la literatura. Además estudiamos para Si la dependencia de dos líneas satélites $K\alpha$ de ionización múltiple con la energía de incidencia.

5.1.1 Condiciones experimentales

Los espectros de emisión K fueron medidos para patrones puros de Mg, Al, Si, Sc Ti, Cr, Fe, Ni y Zn en el microscopio electrónico del LabMEM de la Universidad Nacional de San Luis con el sistema de detección dispersivo en longitudes de onda (ver capítulo 3 para mayor información del equipo). Los espectros fueron adquiridos utilizando una corriente de sonda de 110 nA aproximadamente y un ángulo de *take off* de 29° . Las restantes condiciones experimentales se detallan en la tabla 5.1. Se midieron además espectros de Si a diferentes energías de incidencia E_o para estudiar la dependencia de las líneas satélites con el sobrevoltaje $U_o=E_o/E_c$ donde E_c es la energía de ionización de la capa K en el caso de ionización simple, o la suma de las energías de ionización de las capas atómicas involucradas, en el caso de ionización múltiple.

Tabla 5.1: Condiciones experimentales utilizadas en la medición de los espectros K.

Elemento	Energía de incidencia E_o (keV)	Cristal (plano)	Tamaño del colimador (mm)
Mg, Al	18	TAP (101)	2,5
Si	3-6-9-12-15-18	PET (002)	2,5-2,5-2,5-2,5-2,5-0,9
Sc, Ti	21	PET (002)	0,02
Cr, Fe, Ni, Zn	21	LiF (200)	0,02

El ajuste de los espectros fue realizado con el programa POEMA (ver capítulo 3). Todas las líneas de diagrama fueron ajustadas con una sola función Voigt, excepto la transición Si- $K\beta_{1,3}$, para la cual debimos utilizar dos funciones Voigt para lograr una buena descripción del espectro. Las líneas satélites también fueron ajustadas con funciones Voigt, salvo las transiciones RAE y estructura correspondiente a Fe- $K\beta'$, las cuales fueron ajustadas con funciones gaussianas, debido a su perfil ancho. El espectro de Al correspondiente a la zona $K\alpha$ no fue procesado, debido a que presentaba un problema en el pico principal relacionado al sistema de detección.

5.1.2 Líneas satélites en la región $K\alpha$ del espectro

Estas líneas corresponden, en orden creciente de energías a dos líneas denotadas por $K\alpha_{22}$ y $K\alpha_{12}$ que distorsionan las líneas de diagrama ($K\alpha_1$ y $K\alpha_2$), a la transición $K\alpha'$ localizada hacia el lado de altas energías del pico $K\alpha_1$ y a las líneas $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$. Si bien los orígenes de la mayoría de

estas líneas fueron mencionados en el capítulo 2, conviene incluir aquí un pequeño resumen de su proveniencia.

Las líneas $K\alpha_{22}$ y $K\alpha_{12}$ se encuentran hacia el lado de bajas energías y son las más cercanas a las líneas principales $K\alpha_2$ y $K\alpha_1$ respectivamente. Estas líneas pueden atribuirse a distorsiones de los niveles de energía producidas por un agujero espectador en la capa $3d$ (44; 59; 174), es decir, que serían transiciones de tipo $K\alpha M^1$ (transiciones $K\alpha$ en presencia de un agujero espectador en la capa M). Otra explicación posible está basada en un proceso RAE KLM en el cual la vacancia inicial en la capa K se llena con un electrón de la capa L y el balance de energía se alcanza con la emisión conjunta de un fotón y un electrón de la capa M (50; 51; 203).

Las transiciones $K\alpha'$, $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$ provienen de transiciones que ocurren en presencia de un agujero espectador $2p$ (conocidas como transiciones $K\alpha L^1$) (166), y las transiciones $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$ involucran ionizaciones triples con dos agujeros espectadores en la capa $2p$ (transiciones $K\alpha L^2$).

5.1.2-1 Resultados y discusión

En la figura 5.1 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros experimentales y los ajustes correspondientes a la zona $K\alpha$ de magnesio, silicio, cromo y níquel. Como puede verse, tanto los picos principales como los satélites son descritos adecuadamente con el programa POEMA. Estos cuatro ejemplos presentan las características principales observadas en todos los elementos estudiados. Los detalles acerca de estas características serán dados más adelante. Las energías y probabilidades de transición relativas a todo el grupo de las líneas en la región $K\alpha$ obtenidas en este trabajo se muestran en las tablas 5.2 a 5.4. Las incertezas estimadas que figuran en estas tablas corresponden a los errores determinados por el programa POEMA a partir de la matriz de varianza-covarianza (ver capítulo 3).

Los anchos naturales de las líneas de diagrama $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ fueron extraídos del trabajo de Campbell y Papp (204) para todos los elementos estudiados, y las energías características de estas dos líneas fueron tomadas del trabajo de Bearden (87), excepto para silicio. En este último caso, la energía de la línea $K\alpha_2$ fue determinada a partir del análisis espectral, obteniendo un valor de $1,73962 \pm 0,00001$ keV, muy próximo al valor dado por dicho autor, $1,73938 \pm 0,00004$ keV. En el caso del magnesio, las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ fueron consideradas como un doblete $K\alpha_{1,2}$ en $1,2536$ keV, de acuerdo a Bearden (ver figura 5.1). Para el resto de los elementos, la presencia del pico $K\alpha_{12}$ entre las líneas de diagrama (ver por ejemplo figuras 5.1c y 5.1d) y la resolución del espectrómetro en el rango de energías correspondiente complica el ajuste y no permite determinar la energía de la línea $K\alpha_2$. En cuanto a las líneas satélites, todos los parámetros involucrados en su descripción, es decir las energías características, intensidades relativas y anchos de picos fueron refinados durante del procesamiento espectral. Los anchos naturales no se reportan debido a que sus valores son un poco menores que la resolución experimental, y por ende presentan mucho error.

Para obtener una descripción más realista del espectro, las intensidades fueron ligadas de manera que satisfagan los cocientes teóricos: $K\alpha_1/K\alpha$ propuestos por Scofield (5) para ionizaciones simples. De hecho, una parte de las cuentas correspondientes a las líneas de diagrama se reparte entre las líneas satélites. Teniendo esto en cuenta, en primera aproximación, la probabilidad de un decaimiento particular (desde la capa L_2 o la L_3) hacia la capa K no se ve afectada por una pequeña distorsión de los niveles atómicos producida por los huecos espectadores. Luego, la fracción de intensidad que corresponde a estas satélites proveniente de cada una de las líneas de diagrama satisface el cociente teórico basado en el modelo de vacancia simple. De esta manera, la intensidad asociada al grupo $K\alpha_1$ (o $K\alpha_2$) fue obtenida sumando las intensidades de la línea $K\alpha_1$ (o $K\alpha_2$) más las intensidades de las satélites multiplicadas por el cociente teórico entre $K\alpha_1$ (o $K\alpha_2$) y $K\alpha$, dado por Scofield.

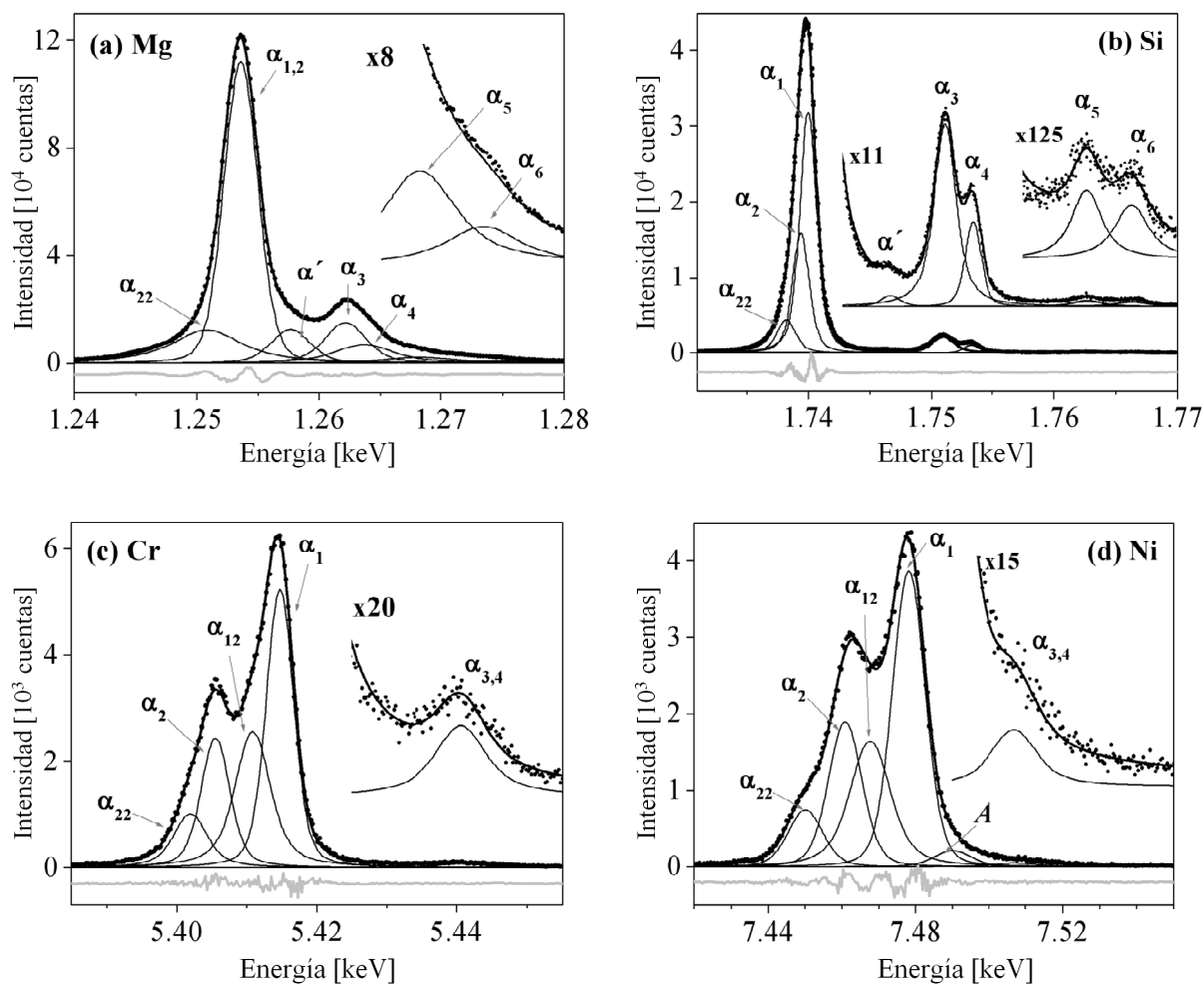


Figura 5.1: Espectros $K\alpha$ de (a) magnesio, (b) silicio, (c) cromo y (d) níquel. ●: espectros medidos, —: espectros predichos, —: diferencias entre el espectro medido y el analítico. La contribución de cada línea se indica con líneas negras finas. Los gráficos interiores muestran vistas amplificadas de las regiones espectrales que presentan picos de muy baja intensidad.

Tabla 5.2: Energías (E) y probabilidades de transición relativas al grupo $K\alpha$ (PRT) para Mg, Si y Sc. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Mg		Si		Sc	
	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT
$K\alpha_{22}$	1,2508 (2)	0,163 (8)	1,73864 (7)	0,178 (7)		
$K\alpha_2$			1,73962 (1)	0,250 (4)	4,0861 ^a	0,330 (2)
$K\alpha_1$	1,2536 ^a	0,554 (4)	1,73998 ^a	0,495 (7)	4,0906 ^a	0,650 (2)
$K\alpha'$	1,25766 (8)	0,075 (7)	1,7464 (2)	0,0017 (3)		
$K\alpha_3$	1,2622 (1)	0,10 (2)	1,75091 (3)	0,0547 (9)	4,110 (2)	0,008 (4)
$K\alpha_4$	1,2637 (6)	0,07 (3)	1,75322 (2)	0,0170 (9)	4,1156 (4)	0,012 (4)
$K\alpha_5$	1,2682 (4)	0,028 (8)	1,7627 (2)	0,0022 (4)		
$K\alpha_6$	1,2734 (4)	0,012 (4)	1,7663 (3)	0,0022 (5)		

^a Energías características tomadas de Bearden (87)

Tabla 5.3: Energías (E) y probabilidades de transición relativas al grupo $K\alpha$ (PRT) para Ti, Cr y Fe. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Ti		Cr		Fe	
	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT
$K\alpha_{22}$			5,4019 (3)	0,106 (7)	6,384 (3)	0,08 (4)
$K\alpha_2$	4,5049 ^a	0,331 (2)	5,40551 ^a	0,203 (4)	6,39084 ^a	0,21 (3)
$K\alpha_{12}$			5,41082 (7)	0,283 (7)	6,3970 (2)	0,305 (6)
$K\alpha_1$	4,5108 ^a	0,651 (2)	5,41472 ^a	0,398 (3)	6,40384 ^a	0,402 (6)
$K\alpha_{3,4}$	4,5347 (2)	0,0185 (6)	5,4406 (3)	0,0114 (6)	6,4327 (6)	0,0067 (8)

^a Energías características tomadas de Bearden (87)

Tabla 5.4: Energías (E) y probabilidades de transición relativas al grupo $K\alpha$ (PRT) para Ni y Zn. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Ni		Zn	
	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT
$K\alpha_{22}$	7,4501 (4)	0,089 (5)	8,5987 (4)	0,064 (3)
$K\alpha_2$	7,46089 ^a	0,213 (7)	8,61578 ^a	0,193 (5)
$K\alpha_{12}$	7,4677 (4)	0,247 (9)	8,6234 (3)	0,254 (9)
$K\alpha_1$	7,47815 ^a	0,415 (9)	8,63886 ^a	0,375 (7)
A ^b	7,4901 (9)	0,028 (6)	8,6555(6)	0,11 (1)
$K\alpha_{3,4}$	7,507 (2)	0,009 (3)	8,680 (3)	0,009 (8)

^a Energías características tomadas de Bearden (87)

^b Pico de origen desconocido (ver subsección 5.2.1-1: “Línea $K\alpha'$ ”)

Líneas $K\alpha_{22}$ y $K\alpha_{12}$

Estas dos líneas fueron encontradas en los espectros de Cr, Fe, Ni y Zn (ver por ejemplo las figuras 5.1c y 5.1d), los cuales fueron medidos con el cristal LiF. Las líneas $K\alpha_{22}$ y $K\alpha_{12}$ no fueron observadas en Sc y Ti, debido a que el cristal PET con el que fueron medidos los espectros Sc- $K\alpha$ y Ti- $K\alpha$ posee una resolución menor en esas zonas, complicando la deconvolución del grupo $K\alpha$. Además para Mg y Si, sólo fue observada la línea $K\alpha_{22}$ ya que los picos principales $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ se encuentran muy próximos y se logró un buen ajuste sin la necesidad de ningún otro pico adicional (ver figuras 5.1a y 5.1b)

El origen de estas estructuras puede atribuirse a un proceso Auger Radiativo KLM (50-52; 204) o a transiciones en presencia de huecos espectadores $3d$ (44; 56; 93; 176; 205). Las intensidades obtenidas a partir del procesamiento de los espectros son muy sensibles a la función analítica usada para describir los perfiles. Por ejemplo, si se utiliza una función lorentziana para describir los picos principales, las intensidades de las líneas $K\alpha_{22}$ y $K\alpha_{12}$ resultan notablemente subestimadas, ya que esta función decae más suavemente que la función Voigt que describe los picos de manera más realista.

De acuerdo a los resultados de Hölzer et al. (93), la línea $K\alpha_{22}$ ($K\alpha_{12}$) se encuentra alrededor de 1,4 eV (1,7 eV) hacia el lado de menor energía del pico principal $K\alpha_2$ ($K\alpha_1$) para elementos con $24 \leq Z \leq 30$ y además estos corrimientos no muestran una tendencia clara con el número atómico. Los corrimientos de energía para las líneas $K\alpha_{22}$ y $K\alpha_{12}$ encontrados en este trabajo son mayores para ese rango de elementos (ver tablas 5.3 y 5.4), y muestran una tendencia creciente con Z, similar al comportamiento encontrado para las otras líneas satélites. No obstante, las intensidades correspondientes son similares a las publicadas por Hölzer et al. (93) y por otros autores (56; 176; 206), como puede verse en la figura 5.2.

El hombro hacia el lado de bajas energías en el espectro de Ni y Zn, correspondiente a la línea $K\alpha_{22}$ se aparta bastante (más de 10 eV) del pico principal $K\alpha_2$ (ver figura 5.1d para níquel). El espectro medido con mejor resolución por Hölzer et al. (93), no presenta esta estructura en ese rango de energías. La razón de esta discrepancia todavía no está clara, pero puede deberse a una posible dependencia de la línea $K\alpha_{22}$ con la energía de excitación, ya que el sobrevoltaje utilizado por Hölzer et al. (93) fue alrededor de 3,6; mientras que en el presente estudio fue de 2,5.

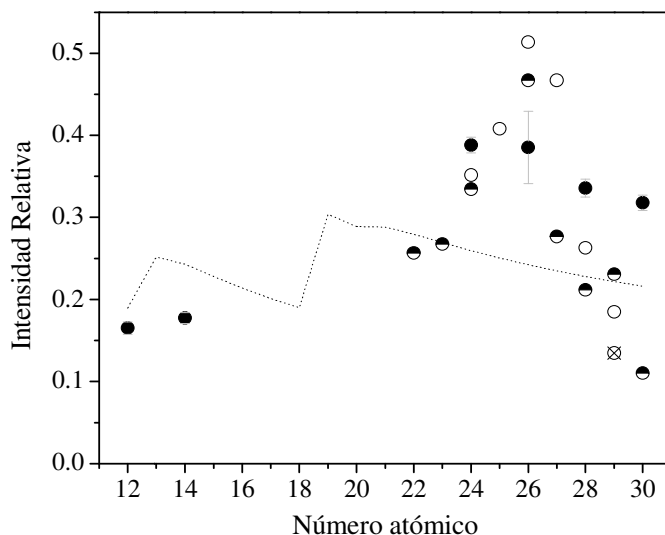


Figura 5.2: Intensidades relativas $K\alpha_{22}:K\alpha$, para $Z=12$ y 14 , y $(K\alpha_{22}+K\alpha_{12}):K\alpha$ para $Z=22-30$ como función del número atómico. ●: resultados obtenidos en este trabajo, ○: (93); ⊠: (56); ⊙: (176). La línea de puntos (.....) representa los resultados teóricos de probabilidades shake de las capas más externas, dadas por la referencia (206)

Línea $K\alpha'$

Esta transición fue observada sólo para Mg y Si (los elementos con menor Z en el rango estudiado). Si bien se encontró un hombro hacia el lado de altas energías del pico principal $K\alpha_1$ para Ni y Zn (el pico “A” en la figura 5.1d), ni su posición ni su intensidad relativa siguen la tendencia con el número atómico reportada por otros autores para la línea $K\alpha'$ (169; 190; 193), de modo que esta estructura debe ser sujeta a investigaciones posteriores. De acuerdo a los resultados disponibles en la literatura, la energía de la línea $K\alpha'$ relativa a la línea $K\alpha_1$ presenta un comportamiento creciente con el

número atómico. Los resultados presentes siguen esa tendencia, aun cuando corresponden a números atómicos bajos, (ver figura 5.3a). Los datos presentados aquí son los primeros obtenidos mediante excitación con electrones para esta transición en Mg y Si; particularmente, de acuerdo a nuestro conocimiento, no hay resultados publicados para Mg (medidos mediante ningún tipo de excitación). En cuanto a la intensidad relativa al grupo $K\alpha$, el valor presentado para Si también parece seguir la tendencia general (ver figura 5.3b). En cambio, el dato para Mg parece estar por encima de dicha tendencia, aunque la falta de datos en esta región de Z no nos permite realizar una comparación fehaciente. Debe notarse que, en el espectro de Mg, la línea $K\alpha'$ presenta un fuerte solapamiento con el doblete $K\alpha_{1,2}$ (ver figura 5.1a), mientras que para Si, estas líneas están claramente separadas (ver figura 5.1b), lo cual hace que la intensidad obtenida para este último elemento sea más confiable.

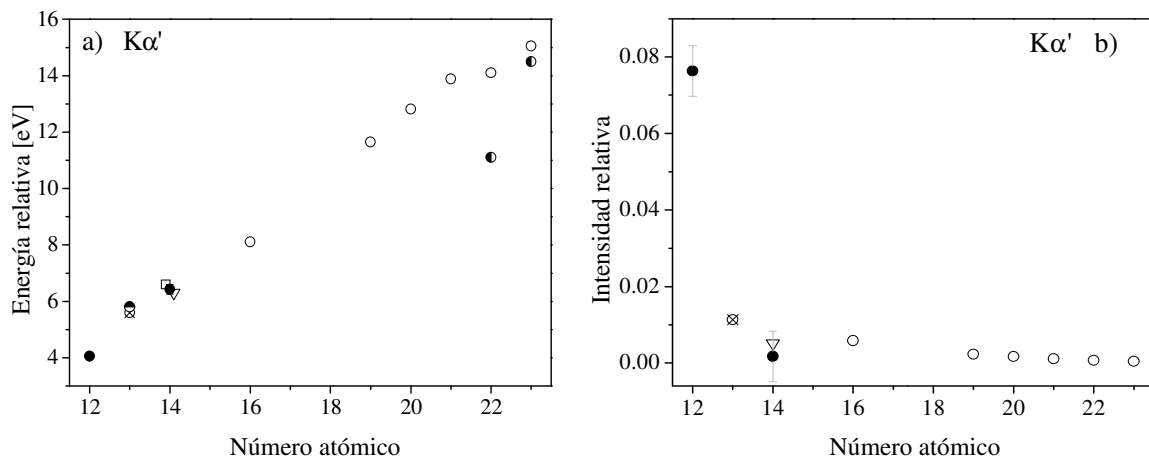


Figura 5.3: Parámetros relacionados con la línea $K\alpha'$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) y protones (cuadrados). ●: resultados obtenidos en este trabajo; ○: (190); ●: (44) y ●: (193); ⊠: (191); ▽: (166); □: (182). a) Corrimientos de energía relativos a la línea $K\alpha_1$. b) Intensidad relativa al grupo $K\alpha$.

Líneas $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$

Estas transiciones fueron observadas para todos los elementos estudiados, aunque fueron consideradas como un doblete para Ti, Cr, Fe, y Zn. Las intensidades y energías relativas como función del número atómico se muestran en la figura 5.4, junto con otros datos teóricos y experimentales. Para Mg, Si y Sc, la energía del grupo $K\alpha_{3,4}$ fue determinada tomando el promedio pesado por las intensidades de las energías de las líneas $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$, mientras que la intensidad correspondiente fue calculada como la suma de las intensidades de $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$. Para poder realizar una comparación entre todos los resultados disponibles, el mismo procedimiento fue realizado para los datos publicados por aquellos autores que trataron de manera separada ambos picos.

Como puede verse en la figura 5.4a, el aumento lineal del corrimiento de energía está en excelente acuerdo con los resultados experimentales y teóricos obtenidos por otros autores usando diversas fuentes de excitación. Este acuerdo es esperable, ya que la distorsión de los niveles de energía depende de la capa donde se encuentre la vacancia, pero no del proceso que la originó. Las intensidades relativas también presentan un buen acuerdo con los resultados obtenidos por otros

autores mediante excitación con electrones y fotones, aunque difieren mucho de los datos determinados mediante otras fuentes de excitación.

Las intensidades relativas están relacionadas con la probabilidad de producción de vacancias múltiples, la cual aumenta con la masa y la carga de la partícula incidente. Entre los mecanismos que producen vacancias múltiples (mencionados en el capítulo 2): shake up, shake off, TS1 y TS2, el último puede ocurrir sólo para partículas cargadas y su probabilidad depende del tipo proyectil. Las probabilidades de shake up y shake off son, en cambio independientes de la fuente de excitación y, de

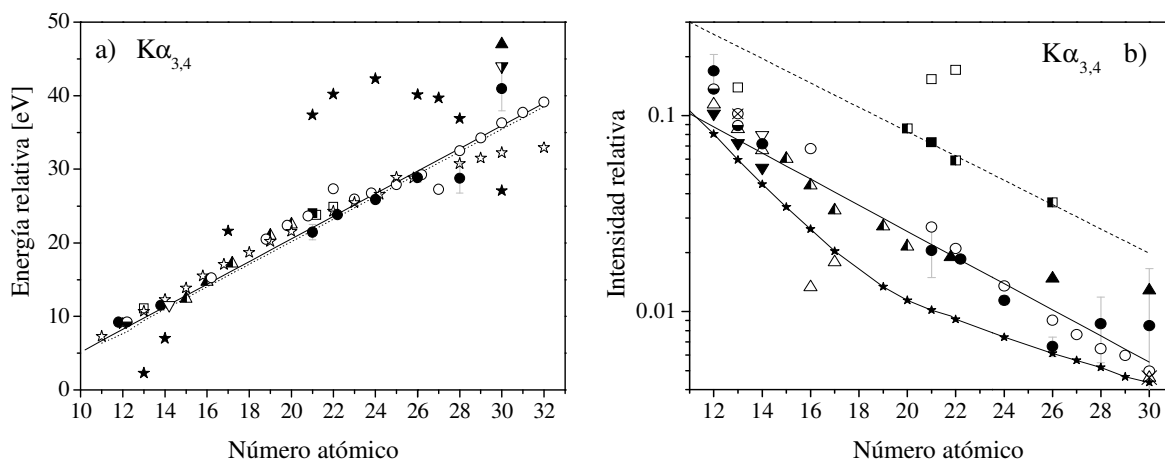


Figura 5.4: Parámetros relacionados con el grupo $K\alpha_{3,4}$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) iones pesados y protones (cuadrados). a) Corrimientos de energía relativos a la línea $K\alpha_1$. ●: resultados obtenidos en el presente trabajo; ○: (190); ◐: (207); ▲: (171); △: (168); ▴: (166); ▽: (172); ■: (180); □: (184). Se agregan también los resultados teóricos dados en (201) (★) y (199) (★), y datos compilados en (186) (---). La línea negra es un ajuste lineal a nuestros resultados. b) Intensidad relativa al grupo $K\alpha$. ●: resultados obtenidos en el presente trabajo; ○: (190); ◐: (191); ◑: (207); ▲: (171); △: (168); ▽: (47); ⦿: (165); ▴: (174); ▽: (166); ■: (180); □: (184); ◒: (181). La línea — es un ajuste lineal a los resultados obtenidos por incidencia de electrones y fotones; mientras que la línea --- es un ajuste lineal para los datos obtenidos por incidencia de protones. Finalmente, la línea ★ representa los resultados teóricos de (206).

acuerdo a cálculos teóricos (206), su probabilidad decrece con el número atómico. El buen acuerdo entre los resultados obtenidos con excitación de electrones y fotones mostrado en la figura 5.4b sugiere que los procesos TS2 no son dominantes en el mecanismo de creación de vacancias múltiples para los sobrevoltajes considerados. A partir de la comparación entre cálculos teóricos de probabilidades shake (206) y las intensidades experimentales para excitación con fotones y electrones, podemos concluir que aun cuando los procesos shake son los que más contribuyen a la creación de vacancias espectadoras, los mecanismos de tipos “two step” deben ser considerados. Debido a que el mecanismo TS2 no puede ocurrir para incidencia de fotones, el proceso TS1 es el mecanismo adicional responsable de la aparición del grupo $K\alpha_{3,4}$.

Todas las intensidades mostradas en la figura 5.4b presentan un decrecimiento exponencial con Z, excepto los obtenidos por incidencia de iones (184). Además, las intensidades obtenidas por impacto de electrones y protones presentan la misma pendiente en escala logarítmica. En otras palabras, el

cociente entre la probabilidad de creación de doble vacancia por protones y por electrones es el mismo para todos los elementos estudiados aquí, tomando el valor de 1,5 aproximadamente. Los pocos datos disponibles para incidencia de iones muestran una dependencia diferente con Z, lo cual sugiere que otros procesos están involucrados en la creación de huecos espectadores.

Líneas $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$

Estas transiciones fueron observadas sólo para Mg y Si. Las energías e intensidades obtenidas pueden verse en la tabla 5.2 y en la figura 5.5. En esta figura, para poder comparar con otras determinaciones, ambas líneas fueron agrupadas en un doblete, como en el caso de las líneas $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$. Similarmente a las otras líneas satélites estudiadas asociadas a agujeros espectadores, los

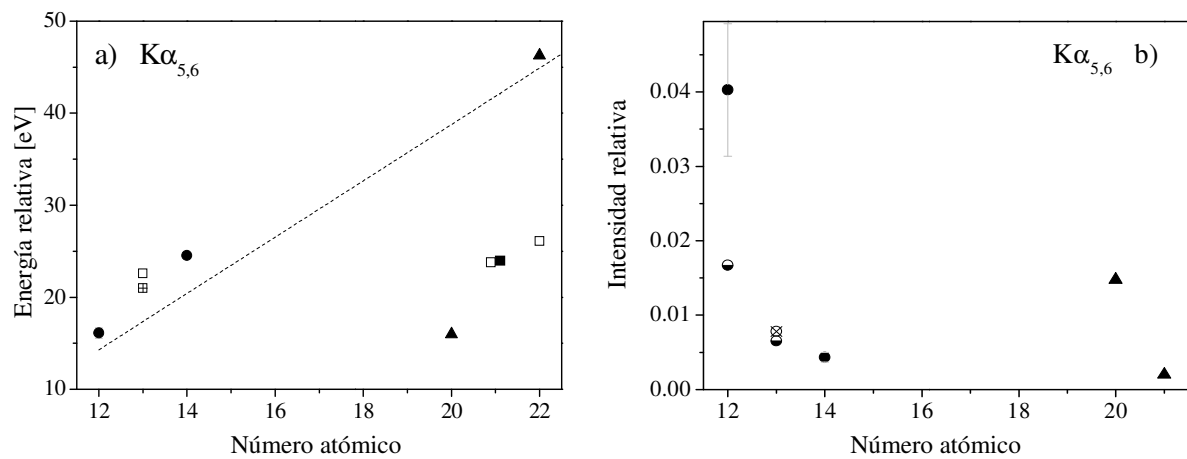


Figura 5.5: Parámetros relacionados con el grupo $K\alpha_{5,6}$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) iones pesados y protones (cuadrados). a) Corrimientos de energía relativos a la línea $K\alpha_1$. ●: resultados obtenidos en el presente trabajo; ▲: (171); ■: (180); □: (184); ☒: (46). Se agregan también los datos compilados en (186) (----). b) Intensidad relativa al grupo $K\alpha$. ●: resultados obtenidos en el presente trabajo; ☒: (191); ○: (186); ▲: (171).

corrimientos de energía aumentan, mientras que las intensidades relativas decrecen con el número atómico. Puede verse que nuestros datos para los corrimientos de energía siguen la tendencia mostrada en la compilación de datos realizada por Török et al. (186).

En cuanto a las intensidades relativas, si bien no existen datos suficientes para poder determinar una tendencia, nuestros resultados son del mismo orden que los pocos datos disponibles en la literatura. Según nuestro conocimiento, no existen resultados experimentales previos para las energías relativas en Mg y Si, y no se han encontrado resultados de la intensidad relativa para Si. En vista de la escasez de datos relativos a las transiciones $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$, sería de gran interés realizar estudios experimentales de estas líneas para diferentes elementos y diferentes fuentes de excitación.

Influencia de la energía de incidencia en la emisión satélite Si-K α

Como se mencionó previamente, la emisión satélite de Si en la región K α fue estudiada para diferentes energías de incidencia $E_o=3, 6, 9, 12, 15,$ y 18 keV. Para lograr esto, el procesamiento de los espectros fue realizado imponiendo el vínculo de normalización explicado al inicio de la sección 5.1.2-1. Todas las energías de las líneas y anchos naturales fueron fijados de acuerdo a los valores obtenidos para el espectro medido a 18 keV, para el cual la resolución y la estadística es mejor. Las intensidades relativas para las líneas satélites de Si se muestran en la tabla 5.5 y figura 5.6. Como puede verse en la tabla, para todas las líneas satélites se observa una tendencia decreciente a medida que aumenta la energía a partir de 6 keV, excepto para las líneas K α_6 y K α_{22} , las cuales no presentan un comportamiento claro con la energía de incidencia. Además todas las líneas satélites muestran una variación abrupta entre 3 y 6 keV. La línea K α' no pudo ser distinguida del fondo en el espectro medido a 3 keV.

Tabla 5.5: Probabilidades relativas de transición para las transiciones satélites en la región Si-K α a diferentes energías de incidencia. Los números entre paréntesis representan las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Energía de incidencia					
	3 keV	6 keV	9 keV	12 keV	15 keV	18 keV
K α_{22}	0,17 (4)	0,19 (2)	0,19 (2)	0,19 (2)	0,19 (2)	0,178 (7)
K α'		0,0027 (6)	0,0023 (6)	0,0022 (6)	0,0022 (6)	0,0017 (3)
K α_3	0,052 (4)	0,063 (2)	0,059 (2)	0,057 (2)	0,055 (2)	0,0547 (9)
K α_4	0,013 (4)	0,017 (2)	0,018 (2)	0,018 (2)	0,017 (2)	0,0170 (9)
K α_5	0,001 (2)	0,0027 (8)	0,0025 (8)	0,0023 (8)	0,0023 (8)	0,0022 (4)
K α_6	0,002 (3)	0,003 (1)	0,002 (1)	0,002 (1)	0,002 (1)	0,0022 (5)

La intensidad de las líneas satélites de doble ionización (K $\alpha'+K\alpha_3+K\alpha_4$) relativa al grupo K α está asociada al cociente entre las secciones eficaces de doble ionización Q_{KL} y la suma de la sección eficaz de doble ionización más la de simple ionización $Q_{KL}+Q_K$. En la figura 5.6a se muestra este cociente para Si como función del sobrevoltaje (es decir de la energía de incidencia relativa a la energía umbral de doble ionización, E_o/E_{KL}), junto con los resultados experimentales dados por Mauron y Dousse (44) para incidencia de electrones en Al, Ca y Co. Esta energía umbral se toma como:

$$E_{KL}(Z)=E_K(Z)+E_{L_3}(Z+1)$$

donde $E_K(Z)$ and $E_{L_3}(Z+1)$ son las energías de ligadura de las capas K y L_3 para los elementos con número atómico Z y Z+1, respectivamente.

Como puede verse, la probabilidad de doble ionización presenta un crecimiento importante a partir de la energía umbral y luego de alcanzar el valor máximo, decrece suavemente, mostrando un comportamiento similar a la sección eficaz de ionización simple. No obstante, para cualquier sobrevoltaje, la probabilidad de doble ionización decrece con Z. Los resultados presentados aquí son los primeros reportados para Si, y siguen el comportamiento exhibido por los valores dados en la referencia (44).

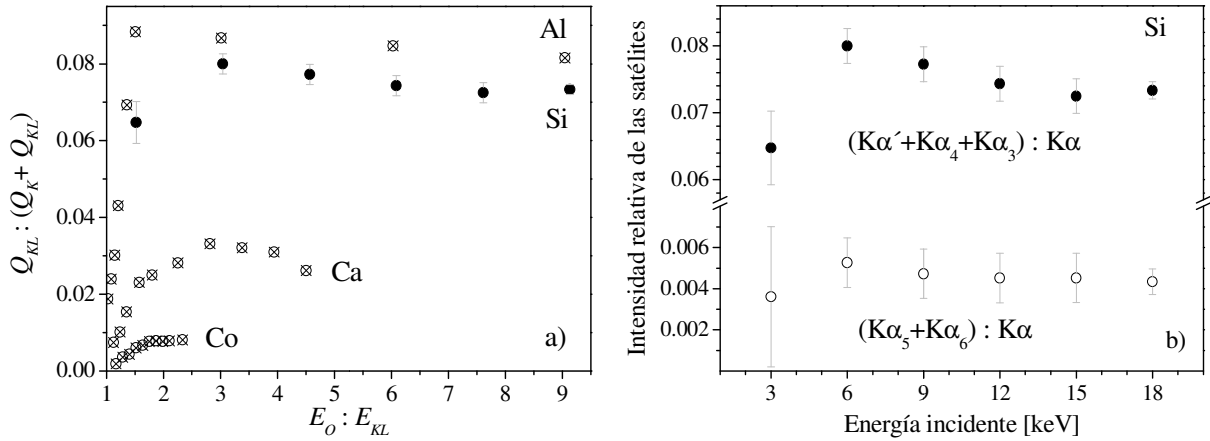


Figura 5.6: Intensidad de las líneas satélites como función de la energía de incidencia de los electrones. a) Sección eficaz de doble ionización relativa a la suma de las secciones eficaces de simple y doble ionización como función de la energía de los electrones incidente normalizada por la energía umbral de doble ionización. ●: resultados obtenidos en el presente trabajo; ☒ : (44). b) Intensidad de líneas satélites de múltiple ionización relativa al grupo $K\alpha$ para silicio como función de la energía de incidencia. ○: líneas de triple ionización ($K\alpha_5 + K\alpha_6$); ●: líneas de doble ionización ($K\alpha' + K\alpha_3 + K\alpha_4$).

Los resultados obtenidos por Kawatsura et al. (172) para la intensidad relativa del grupo $K\alpha_{3,4}$ mediante excitación con fotones a diferentes energías de incidencia en Fe, Ni y Zn, también presentan un comportamiento similar al de la figura 5.6a, aunque los cocientes de intensidades son menores que los de la figura 5.6a.

En la figura 5.6b, se muestra la intensidad relativa de las satélites debidas a ionización triple $K\alpha L^2$ ($K\alpha_5 + K\alpha_6$) y a ionización doble $K\alpha L^1$ ($K\alpha' + K\alpha_3 + K\alpha_4$) como función de la energía incidente. Puede verse que la intensidad de las líneas $K\alpha L^2$ se comporta de la misma manera que las líneas $K\alpha L^1$, pero es un orden de magnitud menor, debido al hecho que los procesos de ionización triple son menos probables que los eventos de ionización doble.

5.1.2-2 Conclusiones

Estudiamos la emisión satélite de líneas $K\alpha$ asociadas a distintos procesos de relajación atómica para ocho elementos en el rango de $12 \leq Z \leq 30$ mediante incidencia de electrones y espectroscopía dispersiva en longitudes de onda. Determinamos, a partir de un cuidadoso procesamiento espectral, los corrimientos en energía e intensidades relativas de las líneas $K\alpha_{22}$, $K\alpha_{12}$, $K\alpha'$, $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$ and $K\alpha_6$.

Según nuestro conocimiento, no se habían reportado hasta ahora datos para la intensidad Si- $K\alpha_{22}$, la energía e intensidad de Mg- $K\alpha'$, energías de Mg- $K\alpha_6$, Si- $K\alpha_5$ y Si- $K\alpha_6$ e intensidades de Si- $K\alpha_5$ y Si- $K\alpha_6$. Además, no encontramos datos en la literatura relacionados a la línea Si- $K\alpha'$ mediante incidencia de electrones.

Los resultados obtenidos acuerdan con las tendencias generales observadas por otros autores: todas las líneas satélites asociadas a huecos espectadores $2p$ presentan un comportamiento creciente para el corrimiento de energías y decreciente para las intensidades en función del número atómico.

A partir del buen acuerdo entre los valores de las intensidades relativas del grupo $K\alpha_{3,4}$ obtenidos mediante excitación con electrones y fotones, y la comparación con los cálculos teóricos de

probabilidades “shake”, podemos concluir que, aunque estos procesos son los mecanismos más importantes en la creación de vacancias múltiples, los procesos TS1 también contribuyen a la emisión $K\alpha_{3,4}$, mientras que los mecanismos TS2 son de menor importancia en el caso de incidencia de electrones. A partir de la comparación con los resultados obtenidos mediante impacto de protones, podemos concluir además que el cociente entre probabilidades de generación de doble vacancia por protones y electrones es el mismo (aproximadamente 1,5) para elementos con $12 \leq Z \leq 30$. Por otro lado, el comportamiento de los datos obtenidos por otros autores con incidencia de iones pesados sugiere que hay otros procesos involucrados en la creación de agujeros espectadores para este tipo de excitación.

El estudio relacionado con la emisión de líneas satélites en Si inducida por electrones a diferentes energías de incidencia llevado a cabo en este trabajo, es el primero reportado en la literatura. Los resultados obtenidos presentan un buen acuerdo con el comportamiento observado por otros autores para otros elementos. Finalmente, podemos decir que las intensidades del grupo $K\alpha L^2$ se comportan de manera similar al grupo $K\alpha L^1$, aunque son un orden de magnitud menor, debido a la menor probabilidad de ionización triple.

5.1.3 Líneas satélites en la región $K\beta$

La región $K\beta$ del espectro de emisión de rayos x en elementos puros involucra la línea más intensa, correspondiente a la línea de diagrama $K\beta_{1,3}$, estructuras debidas a transiciones Auger radiativas, la transición cuadrupolar $K \rightarrow M_1$, las líneas $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$ asociadas a procesos de doble ionización, las estructuras $K\beta'$ y $K\beta''$ y las transiciones de diagrama $K\beta_2$ y $K\beta_5$. Al igual que en la sección 5.1.2, se dará un resumen en los párrafos siguientes sobre el origen de estas líneas. Un tratamiento más extenso puede encontrarse en el capítulo 2 y referencias incluidas en él.

El efecto Auger radiativo (RAE) es un proceso competitivo con la emisión de líneas de diagrama, en el cual una vacancia en una capa atómica interna es llenada por un electrón de una capa más externa, con la emisión conjunta de un fotón y de otro electrón de una capa externa. El fotón emitido comparte su energía con el electrón y entonces posee una energía menor que la línea de diagrama correspondiente. Las emisiones RAE forman una estructura ancha y se presentan hacia el lado de bajas energías del pico principal.

Los elementos de menor número atómico ($Z < 13$) no tienen electrones en la capa $3p$, luego, en estos elementos el decaimiento $1s \rightarrow 3p$ (línea $K\beta_{1,3}$) no es posible. En magnesio, hay dos electrones $3s$ que pueden llenar la vacancia mediante una transición prohibida en la aproximación dipolar, dando lugar a un fotón $K-M_1$. La línea que proviene de estos decaimientos dipolarmente prohibidos y que puede observarse claramente para Mg y Na, generalmente no se observa para otros elementos porque se encuentra tapada por la línea proveniente del decaimiento $K\beta_{1,3}$ mucho más intenso.

La presencia de uno o más agujeros espectadores durante la transición es responsable de la distorsión de los niveles atómicos y por lo tanto de la existencia de líneas satélites, generalmente hacia el lado de mayores energías del pico principal, conocidas como líneas satélites de ionización múltiple. Las transiciones $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$, investigadas por varios autores (48; 180; 181; 191; 194; 207-209), se originan de transiciones $1s \rightarrow 3p$ en presencia de un hueco espectador $2p$.

La línea conocida como $K\beta'$ se presenta del lado de bajas energías del pico principal, mientras que la línea $K\beta''$ aparece del lado de mayores energías. Los orígenes de ambas líneas no han sido totalmente esclarecidos. La interpretaciones del origen de la línea $K\beta'$ se basan en las teorías de interacción de intercambio, excitación de plasmones y agujeros espectadores en la capa $3d$. En cuanto

al origen de transición $K\beta''$, algunos autores lo asocian a excitaciones de plasmones producidas por la línea de diagrama $K\beta_{2,5}$ (61) y otros, a agujeros espectadores $3d$ (56; 58).

5.1.3 -1 Resultados y discusión

En la figura 5.7 se muestra la estructura del espectro $K\beta$ y los ajustes realizados para magnesio, silicio, cromo y níquel. Los espectros fueron elegidos como ejemplos de los elementos estudiados, debido a que involucran los diferentes tipos de líneas y bandas presentes en todo el conjunto de elementos estudiados. Al igual que para la región $K\alpha$, el ajuste obtenido es muy bueno.

Las energías y probabilidades de transición obtenidas se presentan en las tablas 5.6 a 5.8. El refinamiento de parámetros en la zona $K\beta$ fue realizado manteniendo fija la energía de la línea principal $K\beta_{1,3}$ para Sc, Ti, Cr, Fe, Ni y Zn y la energía de la línea $K\alpha_1$ en Mg, Al y Si, para los cuales se usaron los valores publicados por Bearden (87). Las probabilidades de transición reportadas en este capítulo son relativas a todo el grupo $K\beta$ en todos los casos.

Transiciones Auger radiativas

Los resultados obtenidos para la energía y la intensidad relativa de estas estructuras se muestran en la figura 5.8. Tres transiciones RAE diferentes (KM_1M_1 , $KM_1M_{2,3}$ y $KM_{2,3}M_{4,5}$) fueron asignadas para los elementos estudiados. La asignación fue realizada con la ayuda de datos publicados por otros autores y por medio de la comparación de los corrimientos de los picos respecto de la línea $K\beta_{1,3}$ con las energías de ligadura del electrón Auger eyectado.

Cuando la energía de la relajación involucrada en una transición $K \rightarrow M_i$ es compartida entre un fotón de energía $h\nu$ y un electrón Auger eyectado desde la capa M_j con energía cinética E_{el} , el balance de energías puede ser escrito de la siguiente manera:

$$h\nu + E_{el} = EK - EM_i - EM_j \quad (5.1)$$

donde los términos del lado derecho de la igualdad hacen referencia a las energías de ligadura de las capas K , M_i y M_j , respectivamente.

El borde de energía RAE E_e es la máxima energía del fotón en un proceso RAE, la cual corresponde al caso en el que el electrón sale eyectado con energía cinética nula. Luego,

$$E_e = EK - EM_i - EM_j \quad (5.2)$$

De la ecuación (5.2) se ve que este borde RAE es igual a la diferencia entre la energía de la línea de diagrama y la energía de ligadura del electrón Auger. La energía del máximo E_m de la banda RAE esta siempre unos pocos electronvoltios por debajo de este borde. Para el caso de transiciones RAE asociadas a la línea $K\beta_{1,3}$, podemos reescribir la ecuación (5.2) de la siguiente manera:

$$E_m \cong E_e = EK\beta_{1,3} - EM_j$$

donde $EK\beta_{1,3}$ es la energía de la línea $K\beta_{1,3}$.

En el caso de Mg, en cambio, la única transición RAE KMM posible involucra la capa M_1 , ya que los electrones más externos involucrados en el proceso sólo pueden pertenecer al nivel $3s$. La energía EM_1 del borde M_1 , es difícil de obtener con certeza; por ejemplo, si se usa la energía de la transición $L_{2,3} \rightarrow M_1$ y el borde $L_{2,3}$ dados por Bearden (87) se obtiene un valor de 0,43 eV, mientras que si se toma el valor del borde de absorción del trabajo de Bearden y Burr (210), la energía EM_1 resulta ser de

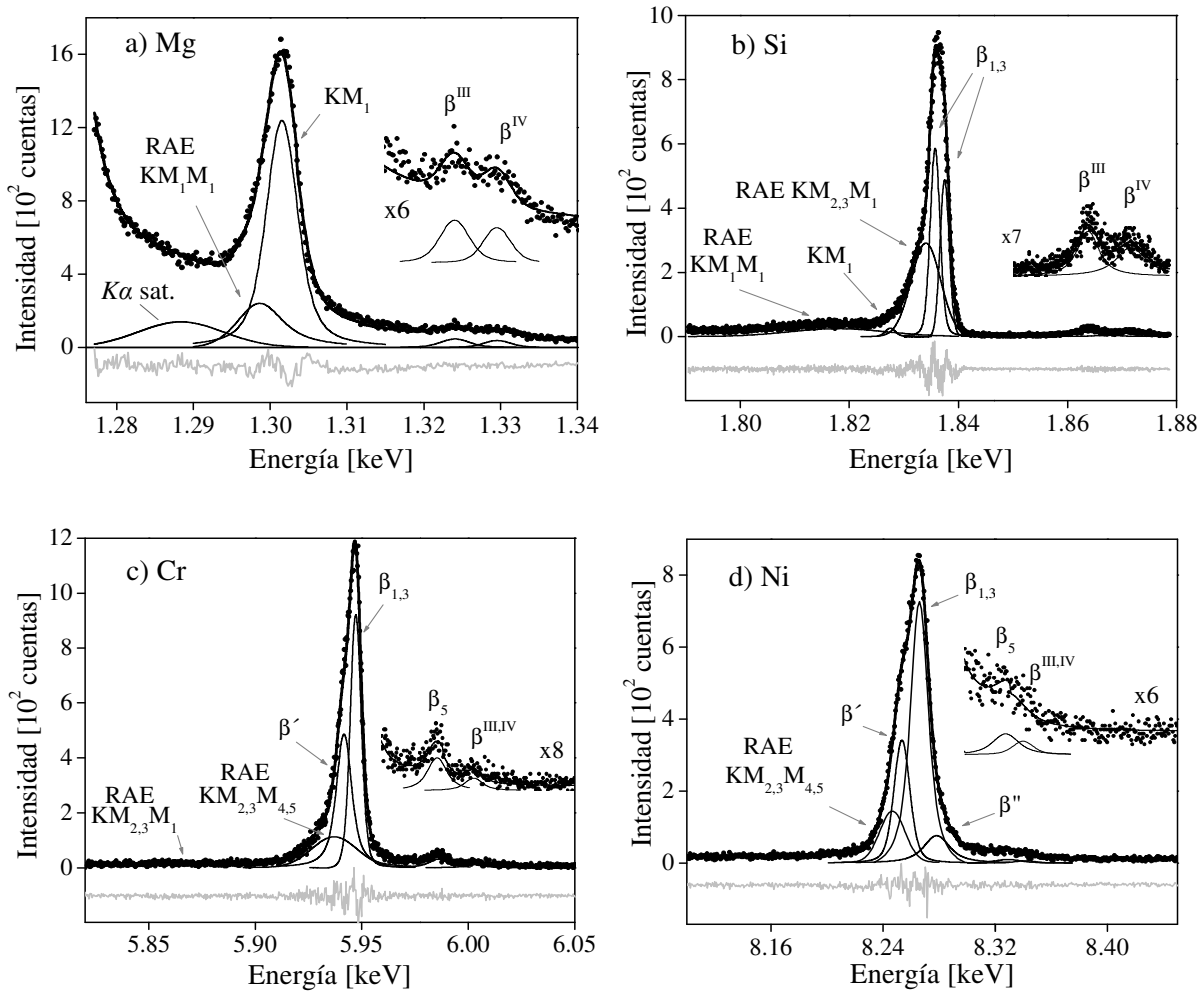


Figura 5.7: Espectros $K\beta$ de a) magnesio, b) silicio, c) cromo y d) níquel. ●: espectro experimental, —: ajuste, - - -: diferencia entre el espectro experimental y el predicho. Los perfiles correspondientes a las diferentes líneas satélites y de diagrama se indican en las figuras con líneas negras finas. El nombre “ $K\alpha$ sat.” denota una estructura cuya causa podría ser una transición satélite $K\alpha$.

2,1 eV. Por otro lado, el valor publicado por Perkins et al. (3) para la energía de ligadura del este nivel es de 6,89 eV. Teniendo en cuenta que el valor de E_m obtenido en este trabajo es 2,8 eV menor que la energía de la línea $K-M_1$ (ver tabla 5.6) y considerando la gran incerteza en la estimación de EM_1 , la banda más cercana a la línea principal $K-M_1$ mostrada en la figura 5.8a puede ser atribuida razonablemente a una transición tipo RAE KM_1M_1 . Otra estructura puede observarse para magnesio con un máximo 14,3 eV menor que el pico principal. Esta banda no puede ser ni una RAE KMM , ni KLM , debido a que la energía $EL_{2,3}$ para Mg es de 51,4 eV (210). Una posible explicación para esta transición podría ser una satélite asociada al grupo $K\alpha$. También para aluminio, la transición RAE KM_1M_1 fue la única observada, aun cuando este elemento posee un electrón $3p$; no obstante, no podemos asegurar que no existe otra banda RAE para este elemento, ya que la estadística del espectro correspondiente es más baja que la de los otros espectros. Como puede verse en la figura 5.8b dos transiciones RAE fueron observadas para silicio: KM_1M_1 y $KM_1M_{2,3}$. Para Sc y Ti, sólo se observó la banda RAE $KM_1M_{2,3}$, mientras que para Cr se encontró una banda RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$ muy cercana a la

línea principal $K\beta_{1,3}$ (ver figura 5.8c). Finalmente, para Fe, Ni y Zn, la única estructura RAE observada fue la $KM_{2,3}M_{4,5}$ (ver figura 5.8d).

La asignación de los picos RAE observados a una específica transición RAE no es trivial. Debe tenerse en cuenta que la energía máxima de la RAE KM_iM_j relativa a la línea principal $K\beta_{1,3}$ no puede exceder el valor $-EM_j$ –ver ecuación (5.2). Para el caso particular de las transiciones RAE KM_1M_1 en Al y Si, estos corrimientos no pueden ser mayores que $EM_{2,3}-2EM_1$. Estos límites superiores se muestran en la figura 5.8a, donde se agregaron los bordes de absorción M_j de acuerdo a los datos publicados por Bearden y Burr (210), completando los datos con valores obtenidos a partir de energías Auger KM_1M_1 (211) y de $K\beta_{1,3}$ (87). La diferencia entre la energía del máximo E_m relativa al pico principal $K\beta$ y la correspondiente diferencia para el límite superior es aproximadamente igual a la mitad del ancho del pico RAE; teniendo esto en mente, y considerando los anchos experimentales involucrados, puede hacerse la asignación de las RAE.

Debido a la resolución experimental, las transiciones RAE interpretadas en este trabajo como $KM_1M_{2,3}$ incluyen contribuciones de las transiciones KM_1M_1 y $KM_{2,3}M_{2,3}$ para Sc, Ti y Cr. Estas tres estructuras RAE han sido estudiadas por varios autores (48; 61; 171; 212-216), aunque sólo se reportan intensidades relativas en los últimos cuatro trabajos mencionados, en los cuales las contribuciones dadas por KM_1M_1 , $KM_1M_{2,3}$ y $KM_{2,3}M_{2,3}$ se consideran juntas. Como puede verse en la figura 5.8a, la energía RAE relativa presentada en este trabajo está en buen acuerdo con los valores publicados por otros autores.

Con respecto a las energías de las transiciones RAE KM_1M_1 , no existen datos para; Mg, Al y Si, según nuestro conocimiento. Los valores de E_m presentados aquí para esos elementos se comportan de manera similar a sus límites superiores esperados, manteniéndose levemente por debajo; además estos datos parecen seguir la tendencia observada por Raju et al. (48) para elementos de número atómico mayor.

En cuanto a las estructuras RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$, debe tenerse en cuenta que tanto su energía como su intensidad podrían depender del criterio de ajuste, debido a que estas bandas interfieren con la estructura $K\beta'$. Luego, la identificación en el espectro de estas transiciones no está libre de cierta ambigüedad, considerando la resolución experimental y debido a la falta de datos en la literatura que permitan fijar algunos de los parámetros característicos de estas estructuras.

En la figura 5.8b se muestran las intensidades RAE relativas al grupo $K\beta$ en función del número atómico, junto con determinaciones experimentales publicadas por los autores mencionados más arriba. El comportamiento decreciente con Z mostrado para cada transición RAE estudiada, está en buen acuerdo con el comportamiento de las probabilidades de emisión Auger con el número atómico. Los datos de intensidades relativas son más escasos que los de las correspondientes energías. Más aún, algunos autores (171; 216) no pueden discriminar las contribuciones de los diferentes niveles M a las emisiones RAE debido a la resolución experimental limitada. Por estas razones, es difícil realizar una comparación directa con los datos presentados aquí. Los valores reportados por Verma (171) como RAE KMM fueron asignados a RAE $KM_1M_{2,3}$ debido a su posición en el espectro. Puede verse en la figura 5.8b que los datos publicados por Bé et al. (216) y por Verma (171) presentan un comportamiento diferente al de los valores reportados por Servomma y Kesky-Rahkonen (213), Keski-Rahkonen y Ahopelto (214), Johansson et al. (215) y los presentados en este trabajo.

Tabla 5.6: Energías (E) y probabilidades de transición relativas al grupo $K\beta$ (PRT) para Mg, Al, y Si. El nombre “ $K\alpha$ satélite” indica una línea que podría deberse a una transición satélite del grupo $K\alpha$. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Mg		Al		Si	
	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT
$K\alpha$ satélite	1,287 (4)	0,11 (2)				
$K\beta_{1,3}$			1,5577 (1)	0,70 (6)	1,836 (2) ^a	0,44 (8) ^a
RAE KM_1M_1	1,2985 (4)	0,20 (5)	1,555 (1)	0,22 (4)	1,8177 (5)	0,095 (8)
RAE $KM_1M_{2,3}$					1,834 (1)	0,33 (2)
$K-M_1$	1,30126 (3)	0,56 (1)			1,8275 (3)	0,012 (3)
$K\beta^{\text{III}}$	1,3241 (5)	0,080 (7)			1,8638 (9)	0,069 (9)
$K\beta^{\text{IV}}$	1,3295 (5)	0,059 (6)	1,5852 (4)	0,09 (1)	1,8717 (1)	0,062 (9)

^a Estructura ajustada con dos funciones Voigt. La energía media fue estimada promediando las energías de los máximos pesadas por sus aéreas correspondientes. Los valores de PRT fueron calculados sumando ambas PRT.

Tabla 5.7: Energías (E) y probabilidades de transición relativas al grupo $K\beta$ (PRT) para Sc, Ti y Cr. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Sc		Ti		Cr	
	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT
$K\beta_{1,3}$	4,4605 ^a	0,950 (5)	4,93181 ^a	0,964 (6)	5,94671 ^a	0,49 (1)
RAE $KM_1M_{2,3}$	4,398 (1)	0,0139 (8)	4,857 (1)	0,0112 (2)	5,855 (5)	
RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$					5,937 (1)	0,13 (1)
$K\beta^{\text{III, IV}}$	4,5135 (5)	0,019 (1)	4,989 (2)	0,0078 (9)	6,0026 (8)	0,015 (2)
$K\beta'$					5,9413 (6)	0,33 (2)
$K\beta_5$	4,4878 (3)	0,0165 (8)	4,9634 (6)	0,017 (1)	5,9854 (4)	0,032 (2)

^a Energías características de acuerdo a la referencia (87).

Tabla 5.8: Energías (E) y probabilidades de transición relativas al grupo $K\beta$ (PRT) para Fe, Ni y Zn. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Fe		Ni		Zn	
	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT	E (keV)	PRT
$K\beta_{1,3}$	7,05798 ^a	0,59 (2)	8,26466 ^a	0,58 (1)	9,5720 ^a	0,47 (4)
RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$	7,043 (1)	0,174 (8)	8,243 (1)	0,076 (4)	9,540 (1)	0,061 (4)
$K\beta^{\text{III, IV}}$	7,119 (2)	0,010 (2)	8,3401 (6)	0,007 (5)		
$K\beta'$	7,048 (1)	0,20 (3)	8,2522 (5)	0,23 (1)	9,555 (3)	0,22 (2)
$K\beta''$			8,277 (2)	0,099 (5)	9,5953 (6)	0,23 (2)
$K\beta_2^b$					9,6580 ^a	0,003 (2)
$K\beta_5$	7,106 (1)	0,020 (2)	8,328 (1)	0,013 (4)	9,6501 ^a	0,016 (4)

^a Energías características de acuerdo a la ref. (87).

^b Transición asignada a un decaimiento $K\beta_2$ de acuerdo a la ref. (87).

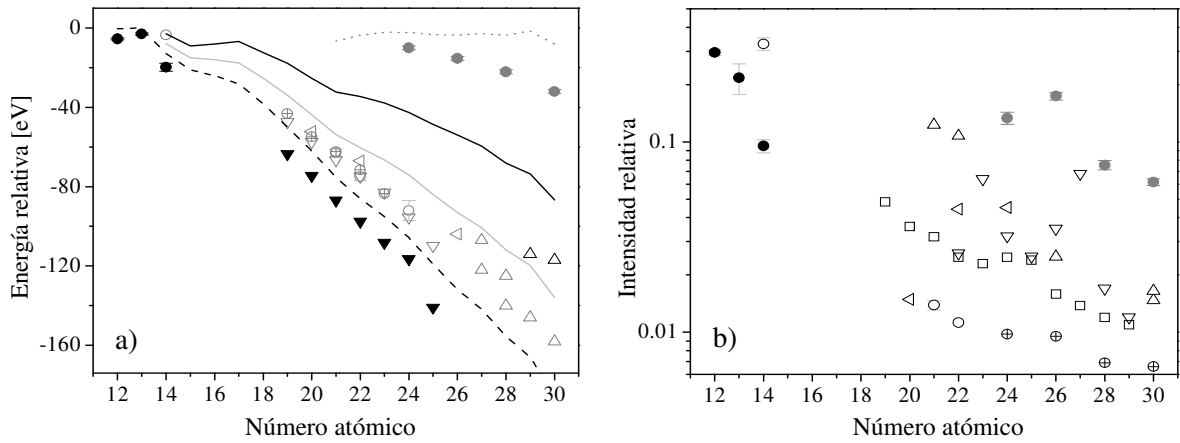


Figura 5.8: Parámetros relacionados con las transiciones RAE del grupo $K\beta$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) iones pesados y protones (cuadrados). a) Corrimiento de energías relativas a la línea $K\beta_{1,3}$. El color de los puntos denota las transiciones RAE específicas: KM_1M_1 (símbolos negros llenos), $KM_1M_{2,3}$ (símbolos grises vacíos), $KM_{2,3}M_{2,3}$ (símbolos negros vacíos) and $KM_{2,3}M_{4,5}$ (símbolos grises llenos); \bullet \circ \bullet \circ : resultados obtenidos en este trabajo; \oplus : (212); Δ \triangle : (214), \triangleleft : (171), y \blacktriangledown \blacktriangledown : (48). Las líneas corresponden a las energías de los bordes M (ver el texto): $EM_{2,3}-2EM_1$ (-----), $-EM_1$ (—), $-EM_{2,3}$ (—) and $-EM_{4,5}$ (— · — ·). b) Intensidades relativas al grupo $K\beta$. \bullet \circ \bullet \circ : resultados obtenidos en este trabajo; \oplus : (213) para $Z=24$ y 26 y (214) para $Z=28$ y 30 ; Δ : (211); \triangleleft : (171); ∇ : (216) y \square : (215).

Transición cuadrupolar $1s \rightarrow 3s$

El decaimiento $1s \rightarrow 3s$ (que da lugar a la línea $K-M_1$), prohibido por las reglas de selección dipolar es la única transición de diagrama posible para Mg en la región $K\beta$. Para números atómicos mayores, esta línea comienza a solaparse con la línea mucho más intensa $K\beta_{1,3}$ ($1s \rightarrow 3p$). En el caso de Mg, la energía de la línea $K-M_1$ obtenida en este trabajo (1,30126 keV) está en buen acuerdo con el valor reportado por Bearden (87) $-1,3022$ keV-. A diferencia del Mg, no encontramos datos en la literatura referidos a la energía de la línea $K-M_1$ para Si, la cual se puede observar a una energía de 1,8275 keV de acuerdo a nuestros resultados (ver figura 5.8b y tabla 5.6). Para este último elemento, la energía característica de la transición $1s \rightarrow 3p$, calculada a partir de los bordes de absorción K $-1,8400$ keV (87)- y M_1 $-0,0135$ keV (3)- resulta 1,8265 keV, lo cual está en buen acuerdo con nuestra determinación. Este decaimiento prohibido no fue observado para aluminio debido a la menor estadística del correspondiente espectro.

Transiciones en presencia de huecos espectadores $2p$: $K\beta^{III}$ and $K\beta^{IV}$

La resolución experimental y la estadística de los espectros medidos nos permitieron separar las líneas $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$ sólo para Mg y Si (ver figuras 5.8a y 5.8b), mientras que un único pico $K\beta^{III,IV}$ fue ajustado para cada uno de los elementos estudiados restantes (ver figuras 5.8c y 5.8d). En la figura 5.9 se muestran los corrimientos de energía respecto del pico principal $K\beta_{1,3}$ y las intensidades relativas al grupo $K\beta$ como función de Z . Para Mg y Si, los datos graficados corresponden al promedio de las energías pesado por las intensidades (figura 5.9a) y a la suma de las intensidades relativas de $K\beta^{III}$ y

$K\beta^{III,IV}$ (figura 5.9b). Como puede verse, los valores de energía están en buen acuerdo con otras determinaciones experimentales llevadas a cabo mediante excitación con electrones, fotones, protones y iones. Por otro lado, como es de esperar, las intensidades mostradas son un poco diferentes de los datos obtenidos mediante otras fuentes de excitación. La excitación con protones y con iones produce satélites más intensas de doble ionización, ya que la probabilidad de creación de vacancias múltiples por procesos TS2 es mayor en estos casos, comparados con incidencia de electrones. Para incidencia de electrones, sólo se encontraron en la literatura valores de intensidad para Na y Mg con electrones de 6 keV y Al con electrones de 3,25 keV (207). Con respecto a las fuentes de fotones, en la figura 5.9b

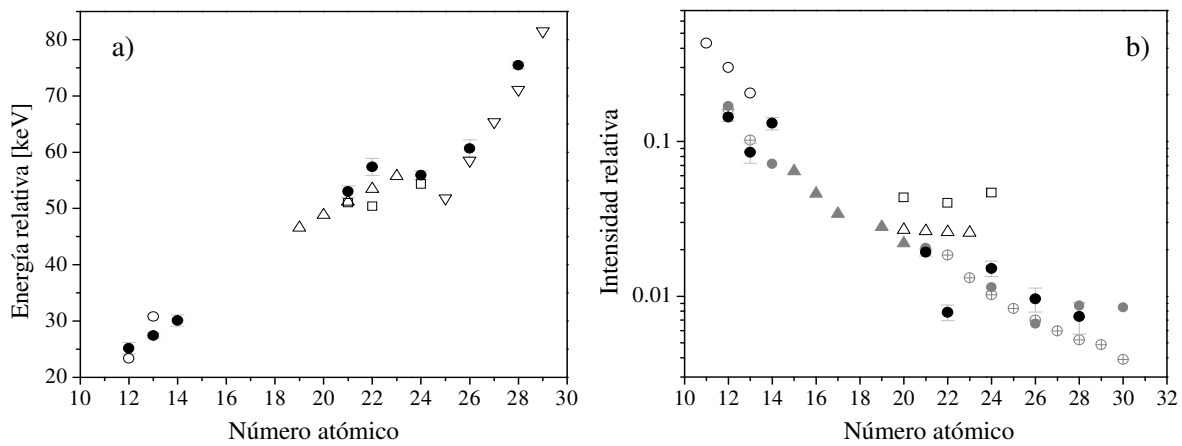


Figura 5.9: Parámetros relacionados con el grupo $K\beta^{III,IV}$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) iones pesados y protones (cuadrados). a) Corrimiento de energía respecto a la línea $K\beta_{1,3}$. ●: resultados obtenidos en el este trabajo; ○: (191) para $Z=13$ y (207) para $Z=12$; □: (208) para $Z=22$ y 24 y (180) para $Z=21$; △: (48) y ▽: (209). b) Intensidad relativa al grupo $K\beta$. ●: resultados obtenidos en este trabajo; ○: (207); △: (48); □(208). Los símbolos grises corresponden a los datos experimentales para la intensidad del grupo $K\alpha_{3,4}$ relativa al grupo $K\alpha$. ●: nuestros resultados; ⊕: (190) para $Z=21-30$ y (217) para $Z=12$ y 13 ; ▲: (168).

se agregaron los datos obtenidos por Raju et al. (48) para Z entre 19 y 25 y excitación mediante un tubo de rayos x de Rh. Finalmente, se incluyen los datos medidos por Uršič et al. (208) para Ca, Ti y Cr con excitación de protones a energías de 2 MeV.

En vista de la escasez de datos para las intensidades del grupo $K\beta^{III,IV}$ y de la mayor disponibilidad de este parámetro para el grupo $K\alpha_{3,4}$ (el cual corresponde a líneas satélites con el mismo tipo de huecos espectadores, pero generadas en transiciones $K\alpha$), es útil encontrar una relación entre ellas que permita comparar las tendencias generales. Teniendo en cuenta que la intensidad del grupo $K\beta^{III,IV}$ es proporcional a la probabilidad de generación de doble vacancia, y asumiendo que la probabilidad de una emisión $K\alpha$ o $K\beta$ no se ve afectada (en primera aproximación) por la presencia de un hueco espectador, los cocientes de intensidades $K\beta^{III,IV}/K\beta$ y $K\alpha_{3,4}/K\alpha$ deberían ser iguales. En la figura 5.9b se han agregado los valores experimentales del cociente $K\alpha_{3,4}/K\alpha$ obtenidos por otros autores mediante excitación con fotones (168) y electrones (190; 217), y los datos obtenidos por nosotros (ver figura 5.4b). Como puede verse, estos datos agregados presentan un comportamiento similar a los correspondientes a $K\beta^{III,IV}/K\beta$, obtenidos aquí. Debemos mencionar que los valores

presentados en este trabajo para Al y Ti, que están un poco por debajo de la tendencia general, fueron obtenidos a partir de espectros con menor estadística a la de los otros.

Transiciones $K\beta'$ y $K\beta''$

En este trabajo, la estructura cercana a la línea $K\beta_{1,3}$ que contribuye a su cola asimétrica hacia bajas energías fue denotada como $K\beta'$, más allá de su origen. Dentro de la gran dispersión de los valores experimentales y teóricos, la energía de $K\beta'$ relativa de al pico principal $K\beta_{1,3}$ (figura 5.10a) pareciera decrecer con Z hasta $Z=25$, mientras que no existe una tendencia general para números atómicos mayores. Es este último rango, de acuerdo con nuestros datos, los corrimientos continúan decreciendo con Z ; mientras que los datos publicados por Bearden y Shaw (209) y los cálculos teóricos de Salem et al. (188) presentan una tendencia opuesta; y los datos experimentales de estos últimos autores y los resultados teóricos de Srivastava et al. (53) no siguen una tendencia clara. Con respecto a las intensidades relativas $K\beta'/K\beta$, la dispersión de los datos, tanto teóricos como experimentales, es muy importante (figura 5.11b); los únicos conjuntos de datos que muestran cierto grado de acuerdo son los presentados en este trabajo y obtenidos por Srivastava et al. (53) mediante cálculos teóricos. Aun cuando la deconvolución se torna complicada debido a la proximidad entre la línea $K\beta'$ y la banda RAE $KM_{2,3}M_{4,5}$, parece estar claro que los cálculos teóricos de Salem et al. (188), basados en los efectos de interacción de intercambio, se encuentran muy por encima de los resultados obtenidos aquí y los otros valores disponibles en la literatura. No obstante, cálculos más recientes (60; 218), también realizados en el marco de la interacción de intercambio para compuestos, presentan un mejor acuerdo con los resultados experimentales. Sería de gran interés para obtener datos más confiables de intensidades relativas, realizar estos cálculos *ab initio* para metales puros.

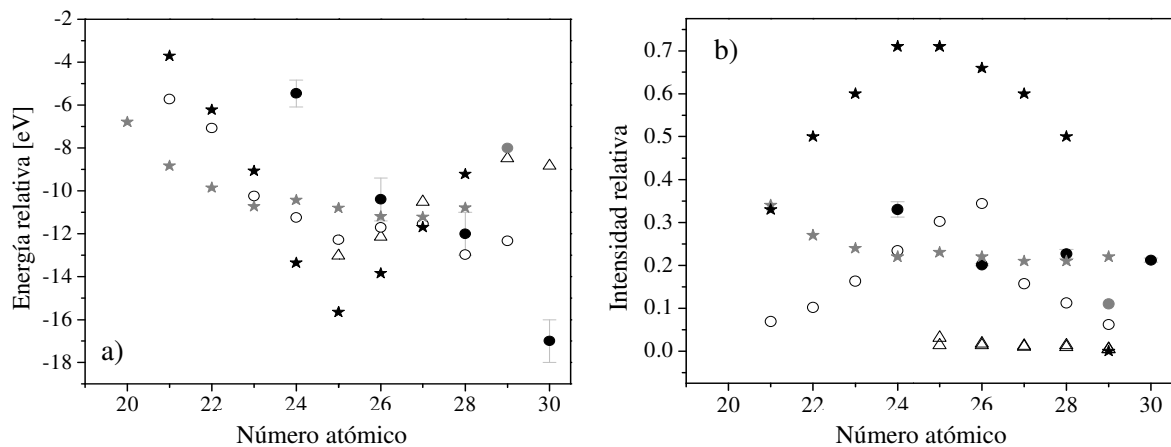


Figura 5.10: Parámetros relacionados con la línea $K\beta'$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos). ●: resultados obtenidos en el este trabajo; ○: (188); ●: (59); Δ: (209); se agregaron también los resultados teóricos dados en (188) (★) y (53) (★). a) Corrimientos de energía respecto a la línea $K\beta_{1,3}$. b) Intensidad relativa al grupo $K\beta$.

La línea $K\beta''$ corresponde a una transición aún menos estudiada que la anterior. Algunos autores (56; 58; 59; 219) atribuyen su origen a la presencia de un agujero espectador muy externo ($3d$) para el

caso particular del cobre. Por otro lado, Gokhale et al. (61) propusieron que el origen de esta línea para Ni y Zn se debe a excitaciones de plasmones. Los datos publicados por Deutsch et al. (56) para la intensidad relativa dan un valor de 0,16 para Cu, mientras los valores correspondientes a Ni y Zn de acuerdo a nuestros resultados son de 0,099 y 0,23, respectivamente (ver tabla 5.8). Estos resultados muestran un comportamiento creciente con Z , aunque deberían estudiarse más elementos para obtener una tendencia acreditable. Por otro lado, los valores medidos por Bearden y Shaw (209) muestran un comportamiento similar, aunque son un orden de magnitud menor, lo cual lleva a dudar de su procedimiento de ajuste. Los corrimientos de energía con respecto a la $K\beta_{1,3}$ obtenidos en este trabajo para Ni y Zn (ver tabla 5.8) son mayores que el valor de 5,4 eV obtenido por Deutsch et al. (59) para Cu, mientras que el valor medido por Bearden y Shaw (209) para Zn (9,596 keV) coincide con el obtenido aquí, considerando las incertezas experimentales involucradas en ambas determinaciones.

Transiciones $K\beta_2$ y $K\beta_5$

En la figura 5.11, se muestra la energía de la línea $K\beta_5$ relativa a la línea principal $K\beta_{1,3}$ y la intensidad relativa al grupo $K\beta$ obtenidas en este trabajo, junto con datos teóricos y experimentales publicados por otros autores. Como puede verse, existe un muy buen acuerdo para las energías, mientras que las intensidades presentan discrepancias. En relación a esto último, los datos correspondientes a Asada et al. (220), Blokhin and Svejcer (221) y Török et al. (186) fueron obtenidos a partir de la figura 4 publicada en la referencia (186). De acuerdo a los dos primeros conjuntos de datos, la intensidad de la $K\beta_5$ decrece monótonamente con Z , mientras que las referencias (208) y (186) presentan un comportamiento opuesto para Z entre 20 y 24. En realidad, es esperable encontrar un máximo en la intensidad de $K\beta_5$ en el rango de los elementos estudiados, ya que para Z mayor que 20 la capa $3d$ comienza poblarse, completándose para $Z=30$; no obstante, si Z excede el valor 24, los electrones $3d$ comienzan a aparearse y los efectos moleculares y de estado sólido involucrados en esta

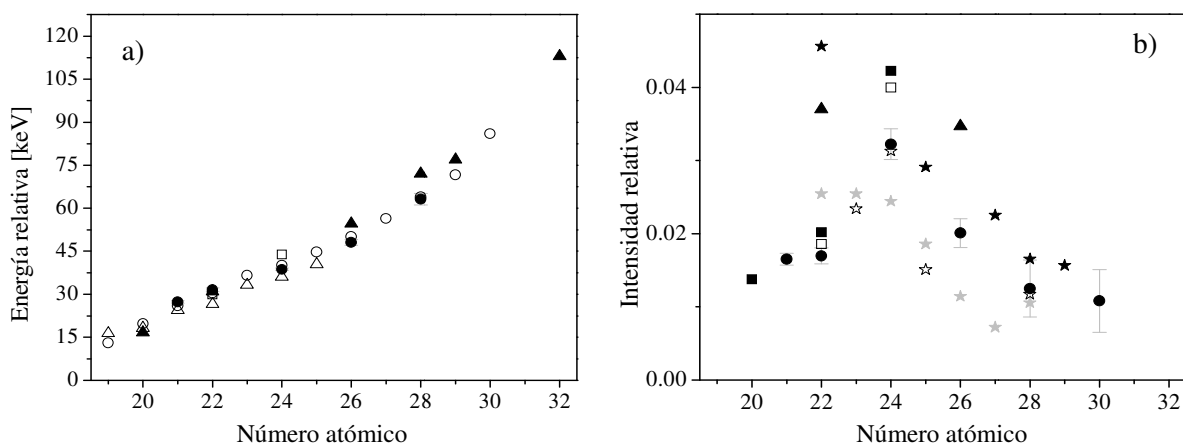


Figura 5.11: Parámetros relacionados con la línea $K\beta_5$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos), iones (cuadrados). ●: resultados obtenidos en este trabajo. a) Corrimiento de energía relativo a la línea $K\beta_{1,3}$. ○: (87); ▲: (58) para $Z=29$ y (171) para $Z=26, 28$ y 32; △: (48); □: (208). b) Intensidad relativa al grupo $K\beta$. □: (208); ▲: (171); ■: (186). Se agregan a la figura los datos compilados por Török et al. (186) correspondientes a los valores experimentales obtenidos por: (221) (★), (220) (★) y (224) (★).

capa comienzan a disminuir. Luego, la $K\beta_5$ es débil tanto para menores como para mayores números atómicos debido a la falta de electrones o a las reglas de selección dipolar, respectivamente. En cambio, en la región intermedia del rango estudiado, la transición $K\beta_5$ es más probable.

De acuerdo a los datos bien establecidos de longitudes de onda publicados por Bearden (87) e implementados en varias bases de datos (222; 223), la línea a 9,658 keV en el espectro del Zn corresponde a una transición $K\beta_2$. No obstante, no existe una razón clara para realizar dicha asignación ya que esta transición corresponde a un decaimiento $K \rightarrow N_{2,3}$, pero el Zn no tiene electrones $N_{2,3}$ en su estado fundamental. Con el objetivo de investigar esta línea ajustamos un pico en la energía sugerida por Bearden (87). El corrimiento de energía propuesto y la intensidad obtenida siguen la tendencia del grupo $K\beta^{III,IV}$ (ver tablas 5.7 y 5.8). Luego, puede inferirse que esta línea se debe a la presencia de un agujero espectador $3p$ en vez de una transición de diagrama $K\beta_2$.

Cociente de intensidades $K\beta/K\alpha$

Es interesante aprovechar los resultados obtenidos en este trabajo para comparar los cocientes de intensidades $K\beta/K\alpha$ con algunas de las determinaciones experimentales y teóricas disponibles en la literatura. Estos cocientes se muestran en la figura 5.12. Como puede verse, existe un buen acuerdo entre nuestros resultados y los otros datos experimentales y teóricos. Debe tenerse en cuenta que, de acuerdo a la aproximación dipolar, no existen transiciones en el grupo $K\beta$ para Mg; luego, la única contribución a la intensidad $K\beta$ en este elemento proviene de términos de mayor orden, particularmente del decaimiento $1s \rightarrow 3s$.

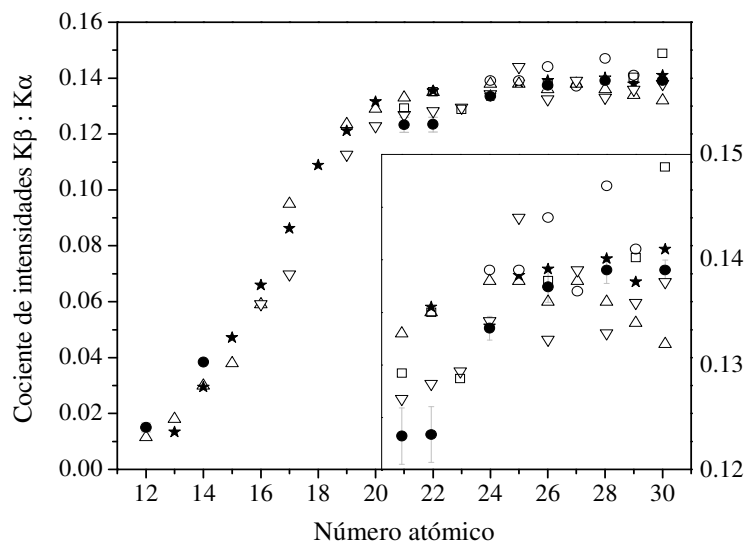


Figura 5.12: Cociente de intensidades $K\beta/K\alpha$ como función del número atómico. La forma de los puntos indica la fuente de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) iones pesados y protones (cuadrados). ●: resultados obtenidos en el presente trabajo; ○: (93); □: (51); △: (94), ▽: (95). Se agregan también los cálculos teóricos dados en (5) (★). El gráfico interior muestra una vista ampliada de los datos para $21 \leq Z \leq 30$.

5.1.3-2 Conclusiones

Estudiamos líneas del grupo $K\beta$ para nueve elementos con $12 \leq Z \leq 30$ mediante excitación de electrones y espectroscopía dispersiva en energías. Determinamos a través de un cuidadoso procesamiento espectral, energías relativas y probabilidades de transiciones RAE KM_1M_1 , $KM_1M_{2,3}$ y $KM_{2,3}M_{4,5}$, líneas satélites $K\beta^{III}$, $K\beta^{IV}$, $K\beta'$ y $K\beta''$, transición dipolarmente prohibida $1s \rightarrow 3s$ y $K\beta_5$ y para el Zn estudiamos una transición asignada por Bearden (87) a la débil línea de diagrama $K\beta_2$. No encontramos datos previos experimentales obtenidos mediante excitación de electrones para 17 (de las 37) energías y para 22 (de las 44) intensidades determinadas. Más aún, según nuestro conocimiento, no existen datos experimentales previos medidos con ninguna fuente de excitación para 10 de las energías de transición y 15 de las intensidades determinadas aquí.

Los corrimientos de energías presentados están en buen acuerdo con otros valores teóricos y experimentales, cuando existen datos que permiten efectuar la comparación. Además siguen la tendencia general con el número atómico, cuando los datos existentes permiten observar una tendencia, a pesar de los escasos resultados publicados previamente. En cuanto a las intensidades relativas, los resultados obtenidos constituyen una contribución de interés, ya que los datos experimentales existentes están bastante dispersos.

En algunos casos, es difícil decidir qué transición RAE particular se asocia a cada estructura en el espectro experimental. Es útil comparar la energía del máximo RAE con la línea principal, ya que su diferencia no puede exceder la energía de ligadura del correspondiente electrón Auger.

La suposición de que la probabilidad de transición relativa $K\beta/K\alpha$ no se ve afectada por la presencia de un agujero espectador es útil para comparar tendencias generales de las intensidades relativas $K\beta^{III,IV}/K\beta$ y $K\alpha_{3,4}/K\alpha$. Para estas transiciones satélites $K\beta$, la intensidad relativa decrece con Z y es mayor para excitación con protones o iones pesados. Este comportamiento está relacionado con la producción de vacancias múltiples, el cual es menos probable para átomos pesados y aumenta con la masa y carga de la partícula incidente. Por otro lado, el aumento del corrimiento de energía de las líneas satélites $K\beta L^2$ relativo a la línea principal $K\beta_{1,3}$ puede ser explicado considerando que la presencia de un hueco espectador $2p$ distorsiona más la energía de los niveles atómicos cuanto más grande es la carga nuclear. No obstante, este efecto no aumenta suavemente con Z , sino que pareciera depender del orden en el que se llenan los niveles de energía; particularmente, se observa una disminución de la energía relativa para Cr ($Z=24$), el cual cambia la secuencia de la configuración electrónica respecto al V ($Z=23$).

El máximo en la intensidad relativa de la línea $K\beta_5$ presentado en la compilación realizada por Török et al. (186) fue corroborada con las mediciones realizadas en este trabajo. Este máximo puede ser explicado por la combinación de dos efectos a medida que aumenta el número atómico: por un lado, el crecimiento de la ocupación en la capa $3d$ y por otro lado, el decrecimiento en la participación de los orbitales $3d$ en efectos moleculares y de estado sólido.

De acuerdo a la tendencia general seguida por el grupo $K\beta^{III,IV}$ para todos los elementos estudiados, la línea usualmente atribuida a una transición de diagrama $K\beta_2$ para Zn (87), fue asignada a una transición en presencia de un agujero espectador $3p$. Contrariamente a la asignación adoptada comúnmente, esta identificación permite mantener la hipótesis de átomos en estado fundamental.

En cuanto a las estructuras $K\beta'$ y $K\beta''$, cuyo origen ha sido explicado por la contribución de diferentes efectos, sería de gran interés realizar mediciones con diferentes fuentes de excitación y a diferentes energías de incidencia lejos del borde K para evitar posibles efectos de estructura fina. Este tipo de experimentos permitirán ver en qué medida la intensidad de estas líneas depende del proyectil, lo cual arrojará luz sobre su origen.

5.2 Estructura de los espectros de emisión M de Pb, Bi, Th y U

En mi trabajo final de licenciatura (104) comenzamos el estudio de la estructura del espectro M en elementos con $82 \leq Z \leq 92$. Determinamos secciones eficaces de producción de rayos x, probabilidades de transición y caracterizamos las estructuras satélites que aparecen hacia el lado de altas energías (aproximadamente a 10 eV) de los picos M principales, debidas a la presencia de agujeros espectadores. En ese momento utilizamos funciones pseudo Voigt (ver capítulo 4) para describir los picos y funciones gaussianas para las estructuras satélites, por lo cual los anchos naturales obtenidos para las líneas de diagrama resultaron inadecuados. Como fue expuesto en el capítulo 4, en esta tesis incorporamos al programa POEMA de refinamiento utilizado para el procesamiento de los espectros, la posibilidad de describir los picos característicos con funciones Voigt. Esto nos permitió obtener los anchos naturales de manera confiable.

Es importante decir que la información concerniente a la estructura de los espectros de emisión M de elementos pesados es muy escasa, debido a que las características de la emisión M no son bien conocidas debido a algunas dificultades teóricas y experimentales relacionadas con la complejidad de las capas atómicas más externas. En cuanto a determinaciones teóricas, Chen y Crasemann (225) calcularon probabilidades de transición con el modelo relativista de Dirac-Fock en aproximación de orbital congelado para Pb y U. Keski-Rakkonen y Krause (133) y Ohno (134) realizaron determinaciones experimentales relacionadas a las líneas Ma y $M\beta$ mediante el estudio de fotoelectrones utilizando rayos x como fuente de excitación (técnica conocida como PAX, por sus siglas en inglés). Además Raboud de Villarsiviriaux y colaboradores (132; 226) realizaron mediciones cuidadosas del espectro M de Th y U con espectroscopía de rayos x de alta resolución, aunque en sus trabajos no proveen información sobre probabilidades de transición.

5.2.1 Condiciones experimentales

Las mediciones se realizaron en el microscopio electrónico de barrido del LabMEM (Universidad Nacional de San Luis) –ver más detalles del equipo en el capítulo 3–, con el sistema de detección dispersivo en longitudes de onda. Se estudiaron espectros de Pb, Bi, Th y U a partir de patrones puros, colectados con una energía de incidencia de 15 keV, ángulo de *take off* de 29° , cristal analizador PET y tamaño de colimador de 0,01 mm. Las demás condiciones experimentales se resumen en la tabla 5.9. Para más detalles ver referencias (37) y (104).

Tabla 5.9: Condiciones experimentales para los espectros de líneas M analizados.

Elemento	Corriente del haz (nA)	Tiempo de adquisición (min.)	Rango estudiado (keV)
Pb	186	85	1,66-4,13
Bi	190	95	1,68-5,00
Th	125	68	2,07-5,00
U	186	53	2,36-5,00

Los ajustes fueron realizados con el programa POEMA, las transiciones de diagrama fueron ajustadas con funciones Voigt y las bandas satélites debidas a la presencia de vacancias espectadoras fueron ajustadas con funciones gaussianas, debido a su ancha estructura.

5.2.2 Resultados y discusión

Como ejemplo de ajuste, en la figura 5.13 se muestra el espectro de uranio medido, junto con la descripción analítica correspondiente. Logramos un ajuste muy bueno para todos los espectros estudiados. En la figura 5.14 se muestran también para uranio las bandas satélites que distorsionan los picos principales y complican la deconvolución espectral. No mostraremos aquí la caracterización completa de estas bandas ya que la misma fue realizada previamente en el marco de mi trabajo final de licenciatura (37).

Para obtener los anchos naturales 2χ introducidos en la ecuación (4.8), debimos determinar previamente la resolución instrumental γ_G , involucrada en la expresión (4.7). El parámetro relacionado con la divergencia angular, indicado en la expresión (3.13) es prácticamente constante para la geometría Johansson (66). Para determinar la “constante” $\Delta\theta$, se obtuvieron los valores de γ_G con el programa de ajuste para las líneas M_4-N_6 de Pb, Bi, Th y U refinando dicho parámetro junto con el ancho natural de las líneas mencionadas y de allí se extrajo el valor buscado para $\Delta\theta$. Aunque estas líneas presentan una estructura satélite asociada, se eligieron debido a su buena estadística; otra posibilidad podría haber sido la elección de las transiciones M_5-N_7 , pero esta opción fue descartada debido a que estas líneas, además de presentar satélites debidas a agujeros espectadores, se encuentran fuertemente solapadas con las líneas M_5-N_6 . Finalmente, con el valor obtenido para $\Delta\theta$, se determinaron los anchos naturales de línea en el proceso de ajuste para 40 de las 52 transiciones estudiadas. Los anchos naturales correspondientes se muestran en las tablas 5.10 y 5.11, junto con otros resultados teóricos y experimentales.

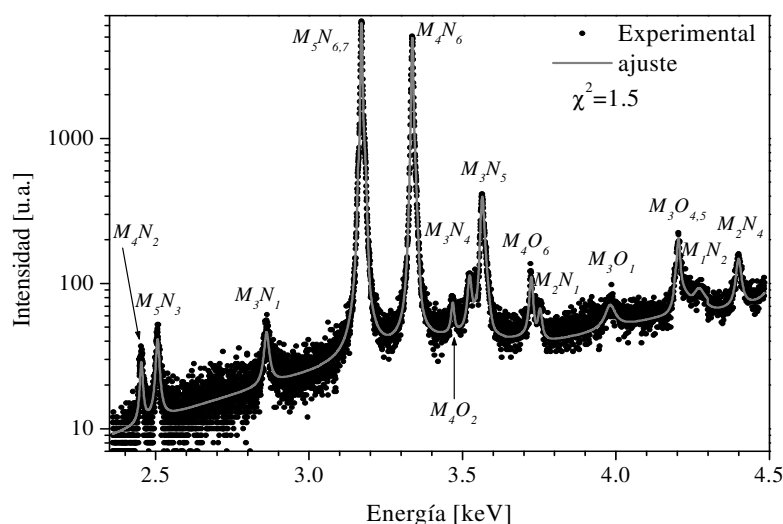


Figura 5.13: Espectro experimental y descripción analítica para el espectro de emisión M de uranio.

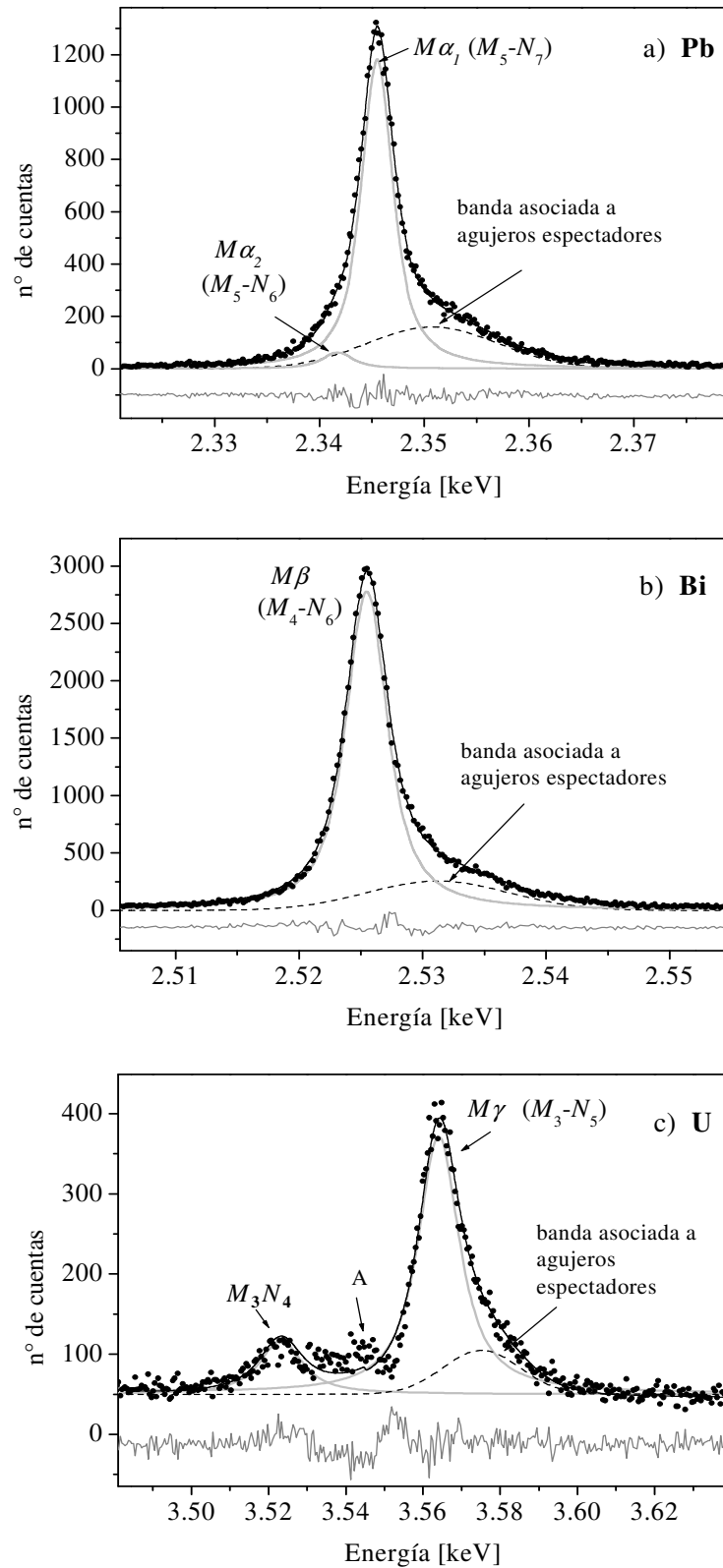


Figura 5.14: Espectros de plomo (a), bismuto (b) y uranio (c) en regiones correspondientes a las líneas $M\alpha$, $M\beta$ and $M\gamma$, respectivamente. ●: datos experimentales, —: ajuste, —: líneas de diagrama, ----: bandas asociadas a la presencia de agujeros espectadores y —: residuos. La región denotada por "A" en la figura (c) corresponde a posibles estructuras M_5-P_1 , M_4-O_3 , M_5-P_3 y RAE KM_3N_4N .

Diferentes complicaciones surgieron en la determinación de los anchos naturales; las más importantes están indicadas en las tablas. Por ejemplo, la transición principal M_5-N_7 ($M\alpha_1$) está afectada por la influencia de la línea M_5-N_6 ($M\alpha_2$) y por la proximidad de la banda satélite hacia mayores energías, originada por transiciones en presencia de multivacancias. Bandas similares afectan también a las líneas M_4-N_6 ($M\beta$), M_3-N_5 ($M\gamma$) y $M_3-O_{4,5}$. Otro problema surgió en relación a la transición M_3-N_5 : entre este decaimiento y el correspondiente a M_3-N_4 aparece una estructura ancha para uranio, torio y plomo, la cual podría ser atribuida a una transición cuadrupolar M_5-P_1 , y algunas líneas no resueltas, asignadas tentativamente a satélites RAE M_3N_4N y a transiciones M_4-O_3 y M_5-P_3 (226). Debido a estos problemas, no pudimos realizar una determinación confiable de los anchos de las líneas M_3-N_4 para los elementos mencionados y por ello no fueron incluidas en las tablas 5.10 y 5.11.

En el caso del U, los anchos de línea obtenidos se comparan con los resultados obtenidos con espectroscopía de alta resolución (134; 226) y con valores experimentales medidos con PAX (133). Los anchos de línea teóricos que figuran en la sexta columna de la tabla 6 fueron obtenidos por Raboud et al. (226) sumando los anchos de los niveles M y N involucrados en cada transición, los cuales fueron tomados de los cálculos teóricos de McGuire (referencias (135) y (136), respectivamente).

Tabla 5.10: Anchos naturales de línea (en eV) correspondientes a transiciones M de Pb, Bi y Th. Los resultados obtenidos son comparados con otras determinaciones experimentales y teóricas. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	Pb		Bi		Th			
	este trabajo	Ref. (227)	este trabajo	Ref. (227) (228)	este trabajo	Ref. (226)	Ref. (135) (228)	Ref. (227) (228)
M_5-N_3	13 (2)	8,1	8,1 (8)	8,4	9,4 (8)	14,3 (7)	10,4	10,6
M_5-N_7	2,88 (5) ^a	2,8	3,07 (4) ^a	2,9	4,16 (5) ^a	3,5 (1)	3,1	3,5
M_4-N_2	8 (2)	9,6	7 (1)	10,2	9 (1)	17 (1)	11,5	10,6
M_4-N_6	3,04 (4)	2,8	3,11 (3)	2,9	4,15 (2)	3,5 (1)	3,4	3,5
M_4-O_2			12 (2)	4,6 ^c	12 (2)			8,1 ^c
M_3-N_1			15 (2)	17,7	19 (2)			18,8
M_3-N_4			8 (2)	12,1				
M_3-N_5	12,7 (7)	11,9	12,3 (6)	11,9	13,1 (4) ^b	12,1 (6)	18,2	11,5
M_3-O_1			22 (3)					
$M_3-O_{4,5}$	7,0 (9)		9 (1)	8,2 ^c	10,4 (8)	7,7 (1)		8,3 ^c
M_2-N_4			17 (2)	15,8	22 (2)	17,7 (2)	20,8	18,6
M_2-O_4			17 (4)	12,1 ^c	10 (4)			15,1 ^c
M_1-N_3			29 (7)	23,7				

^a Doblete y banda debido a agujero espectador.

^b Dos estructuras satélites.

^c Anchos de línea estimados usando los anchos de los niveles O dados por Fuggle and Alvarado (228).

Los valores de $2\mathcal{L}$ dados por Keski-Rakhonen y Krause (133) para la línea M_3-N_5 ($M\gamma$) son indicados por estos autores como distorsionados por el borde M_5 . Este inconveniente fue solucionado en nuestro trabajo teniendo en cuenta todos los bordes de absorción involucrados en la descripción analítica del espectro.

Las líneas M del torio también fueron comparadas con los resultados medidos y calculados en la referencia (226). No encontramos datos en la literatura para Pb y Bi; por esta razón, para poder realizar una comparación, se realizó una estimación de los anchos sumando los anchos de los niveles involucrados, de acuerdo al ajuste a los resultados experimentales compilados por Campbell y Papp (227) con los anchos de las capas O determinados por Fuggle y Alvarado (228). Este procedimiento también se usó como fuente adicional de datos para uranio y torio.

Tabla 5.11: Anchos naturales (en eV) correspondientes a las transiciones M de U. Los resultados obtenidos son comparados con otras determinaciones experimentales y teóricas. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

Transición	U					
	Este trabajo	Ref. (226)	Ref. (133)	Ref. (134)	Ref. (135) (136)	Ref. (227) (228)
M_5-N_3	13,2 (8)	12,8 (3)	15 (2)		10,8	11,1
M_5-N_7	4,87 (4) ^a	3,5 (1)	4,1 (3)	3,8 (2)	4,45	3,8
M_4-N_2	11 (1)	15 (1)	13 (2)		11,9	12,6
M_4-N_6	4,83 (4)	3,6 (1)	4,3 (3)	3,9 (2)	4,7	3,8
M_4-O_2	11 (2)					8,0 ^c
M_4-O_6	8,2 (8)					
M_3-N_1	20 (1)	20,2 (8)			24,4	19,1
M_3-N_5	11,3 (3) ^b		14 ^d			11,5
$M_3-O_{4,5}$	9 (1)	8,2 (1)				8,4 ^c
M_2-N_1	19 (2)					27,3
M_2-N_4	18 (1)	18,1 (2)			24,4	19,8

^a Doblete y banda debido a agujero espectador.

^b Dos estructuras satélites.

^c Anchos de línea estimados usando los anchos de los niveles O dados por Fuggle and Alvarado (228).

^d Línea distorsionada por el borde de absorción M_5 .

Como puede verse en las tablas 5.10 y 5.11, hay una gran discrepancia entre las diferentes determinaciones de anchos de línea. Si bien los valores presentados aquí presentan un buen acuerdo para el 70% de los casos, considerando las incertezas involucradas (asumidas como 0,1 eV en los valores obtenidos sumando los anchos de los niveles), existe una gran discrepancia para algunas de las líneas más intensas.

Raboud et al. (226) realizaron sus ajustes para los espectros de U y Th en regiones pequeñas de alrededor de los picos. Incluyeron uno o dos perfiles Voigt para describir los multipletes relacionados

a la presencia de agujeros espectadores, sin dar una justificación clara del criterio usado en cada caso. Otros autores, (133; 134), en vez de ajustar las estructuras satélites junto con las líneas de diagrama, ajustaron solamente las líneas de diagrama y asignaron los residuos a estas bandas satélites. Esta estrategia introduce sobreestimaciones sistemáticas en la intensidad de las líneas de diagrama, ya que parte de la cola producida por las estructuras satélites es contada como parte del pico principal. El método de ajuste usado en este trabajo está basado en un proceso de minimización, el cual es llevado a cabo en rango un espectral amplio considerando conjuntamente tanto las líneas de diagrama como las estructuras satélites.

La buena resolución en otros espectrómetros usados en algunos trabajos previos no es suficiente para obtener valores de precisos $2\gamma_L$, ya que estos anchos naturales son lo suficientemente grandes como para complicar la deconvolución en algunos casos, particularmente para los picos acompañados de líneas satélites. Es necesario un método robusto no sólo por lo anteriormente expuesto, sino para tener en cuenta todos los procesos involucrados de manera realista. En este sentido, el método de refinamiento que usamos ha mostrado tener una buena performance.

5.2.3 Conclusiones

En este trabajo, completamos la caracterización del espectro de emisión M para Pb, Bi, Th y U iniciada previamente (104). La descripción de los picos característicos de manera realista, por medio de la función Voigt implementada en el programa de refinamiento POEMA, nos permitió determinar los anchos naturales de línea para 40 de las 52 transiciones observadas.

Los resultados obtenidos para los anchos naturales presentan un acuerdo razonable con los datos dados por otros autores, los cuales presentan grandes dispersiones entre ellos. Además, según nuestro conocimiento, para tres de los anchos determinados, los cuales corresponden a las líneas U M_4-O_6 , Bi M_3-O_1 y Pb $M_3-O_{4,5}$, no se encuentran datos en la literatura. Si bien las líneas U M_4-O_6 , Bi M_3-O_1 presentan muy poca estadística, los anchos estimados para ellas sirven como punto de partida para posteriores determinaciones.

Una de las condiciones para obtener de manera confiable los anchos naturales de línea es contar con una resolución instrumental del orden o menor que el ancho que se pretende estudiar. El equipo de medición utilizado, posee una resolución de entre 5 y 10 eV, lo cual está dentro del rango de los anchos de las líneas M estudiadas. Esto no es así para el caso de las líneas K en elementos con $12 \leq Z \leq 30$ mencionadas en las secciones previas (cuyos anchos naturales no superan 1 eV en algunos casos). Por este motivo los anchos naturales para las líneas K no fueron reportados en esta tesis.

Capítulo 6

Estudio de Líneas Satélites $K\beta$ en Compuestos de Mn

En los últimos años, gracias al advenimiento de las fuentes de luz del alto flujo y al desarrollo de espectrómetros de alta resolución, ha quedado demostrado que la espectroscopía de emisión de rayos x puede ser utilizada no sólo para realizar análisis elementales, sino también para estudiar el entorno químico y la estructura electrónica en materiales. En este capítulo mostraremos los resultados del estudio que realizamos en una zona del espectro $K\beta$ de emisión de rayos x para compuestos de Mn, con el objetivo de caracterizar la dependencia de las líneas observadas con el entorno químico del átomo emisor.

Los resultados de este capítulo fueron publicados en el artículo:

- Limandri, S., Ceppi, S., Tirao, G., Stutz, G., Sánchez, C. y Riveros, J. 2010, Chem. Phys., Vol. 367, págs. 93-98.

6.1 Compuestos de Mn: un sistema completo de estudio

Los experimentos actuales relacionados con las técnicas espectroscópicas de emisión de rayos x de alta resolución, junto con determinaciones teóricas, contribuyen a un mejor entendimiento de los procesos físicos involucrados en la emisión de rayos x y su relación con el entorno químico del átomo emisor. Este entorno, es responsable principalmente de pequeños corrimientos de energía y variaciones en la intensidad de las líneas de emisión. El efecto es mayor cuando en las transiciones electrónicas se generan desde la banda de valencia hacia las capas atómicas internas (24). Particularmente, en compuestos de metales de transición, el espectro de emisión $K\beta$ (resultado de transiciones electrónicas de la capa atómica $3p$ a la $1s$) consiste en la línea principal de diagrama $K\beta_{1,3}$ y estructuras satélites que pueden proveer información sobre el estado de oxidación del metal, tipo de ligando y distancias de ligadura (24; 55; 60; 229-232).

Decimos que los compuestos de manganeso forman un sistema completo de estudio, debido a que son interesantes desde el punto de vista de la física tanto básica como aplicada. Desde el punto de vista de la física básica, el manganeso es el metal de transición que más estados de oxidación presenta, es el 11° elemento en términos de abundancia en la corteza terrestre, y sus óxidos han ganado especial interés debido presumiblemente a la fuerte correlación electrónica que presentan (233), la cual da lugar a interesantes fenómenos como magnetorresistencia colosal, y estructuras magnéticas exóticas. Desde

el punto de vista aplicado, los compuestos de Mn en estados de oxidación +2,+3 y +4 son de gran interés en el área industrial, geológica, química y biológica.

En compuestos de Mn^{II} (compuestos con Mn en estado de oxidación +2), donde el manganeso tiene cinco electrones $3d$ desapareados, el pico principal $K\beta_{1,3}$ se desdobra en multipletes que se dispersan en una región de alrededor de 15 eV. La estructura menos intensa hacia el lado de bajas energías se conoce como $K\beta'$. Peng et al. (60) explicaron satisfactoriamente esta estructura para MnF_2 basándose en el modelo de interacción de intercambio $3p3d$. De acuerdo a este modelo, y asumiendo un efecto de transferencia de carga despreciable, cuando se crea un hueco $1s$, el acoplamiento entre dicho hueco y los electrones $3d^5$ da lugar a dos estados intermedios, denominados 5S y 7S . Considerando que un electrón de la capa $3p$ va a decaer hacia la capa $1s$ dejando una vacancia $3p$, de acuerdo a las reglas de transición dipolar, los estados finales posibles (5P y 7P) resultan de las dos orientaciones del espín del electrón desapareado $3p$ relativo al espín de la capa $3d$. El término menos ligado 7P da origen a la línea $K\beta_{1,3}$ y ocurre cuando el electrón $3p$ tiene espín en el mismo sentido que la capa $3d$, mientras que término 5P está relacionado con la estructura $K\beta'$ y se da cuando el espín del electrón $3p$ se aparea con el espín de la capa $3d$. La diferencia de energía entre los términos 5P y 7P se debe a la interacción de intercambio $3p3d$ y está relacionada con la separación entre las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$. El estado final 5P también da lugar a un pico menos intenso que aparece cuando un electrón $3d$ cambia su espín. Esta estructura se conoce como $K\beta_x$ y aparece como un hombro hacia bajas energías de la línea principal.

El primer modelo basado en interacción de intercambio fue propuesto por Tsutsumi et al. (55), quienes propusieron las siguientes relaciones entre la energía e intensidad de las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$:

$$E_{K\beta_{1,3}} - E_{K\beta'} = J(2S + 1) \quad (6.1)$$

$$\frac{I_{K\beta'}}{I_{K\beta_{1,3}}} = \frac{S}{S + 1} \quad (6.2)$$

donde I y E corresponden a las intensidades y energías, respectivamente; los subíndices hacen referencia a cada línea, J es la integral de intercambio y S es el espín nominal de la capa $3d$ del metal de transición.

Estas aproximaciones y modelos han sido mejorados posteriormente y usados para interpretar algunos datos espectrales de compuestos de metales de transición con $Z \leq 25$ (55; 60; 234). Sin embargo, el acuerdo con los datos experimentales para $Z \geq 25$ no es tan bueno. Para este último rango de Z , Kawai et al. (235) propusieron que los efectos de transferencia de carga son los que más contribuyen a la línea $K\beta'$. Los espectros de fotoelectrones (XPS) de compuestos de Co, Ni y Cu fueron interpretados satisfactoriamente por Lenglet (236) basándose también en efectos de transferencia de carga. En el mecanismo de transferencia de carga, luego de la creación de una vacancia en la capa $1s$ del metal, los electrones p del ligando (con energías próximas a la del orbital $3d$ del metal) son atraídos por el metal y llenan parcialmente las vacancias $3d$. Como consecuencia, y dependiendo de la carga transferida, el pico principal se desdobra dando lugar a la estructura $K\beta'$.

En este trabajo de tesis estudiamos la dependencia de las estructuras $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$ con el estado de oxidación y el espín nominal de la capa $3d$ del Mn para diversos compuestos. Mediante cálculos teóricos *ab initio* estudiamos más en detalle las variaciones del espectro con la carga neta y con el espín $3d$ efectivo del Mn en compuestos de Mn^{II} .

6.2 Condiciones experimentales

Los espectros de alta resolución estudiados corresponden a polvos policristalinos de los siguientes compuestos: MnX_2 (con $X=Cl, F$ y O), MnX (con $X=O, S$ y Se), Mn_2O_3 , MnF_3 , $MnSO_4$, $MnCO_3$, $KMnO_4$ y K_2MnO_4 . Los polvos fueron compactados a una presión de alrededor de 1 GPa para formar las pastillas apropiadas para la medición. Los espectros fueron medidos en el Sincrotrón de Campinas, Brasil, con el espectrómetro de alta resolución descrito en el capítulo 3. El haz incidente no fue monocromatizado para tener mayor estadística y el tiempo de adquisición por espectro fue de 600 s. Para eliminar las posibles fluctuaciones del haz incidente de fotones, los espectros fueron normalizados a la intensidad incidente. La energía de los fotones fluorescentes se escaneó con un cristal analizador de $Si(4,4,0)$ alrededor de la energía de la línea principal $Mn K\beta_{1,3}$, en pasos de 0,6 eV aproximadamente. El ángulo de Bragg para dicho cristal a la energía $Mn K\beta_{1,3}$ es de $84,3^\circ$. La resolución en energías del espectrómetro fue estimada en 2,4 eV (84). Los espectros se calibraron utilizando como referencia el espectro del Mn metálico, para el cual la posición del pico $K\beta_{1,3}$ fue tomada como el valor dado por Bearden (87) (6,49045 keV).

Es importante destacar que la excitación en este caso se realizó con fotones y no con electrones como en el resto de los espectros procesados en esta tesis. Por este motivo, el análisis de los espectros se llevó a cabo con otro programa de ajuste, el programa Peak Fit® (237). Se utilizaron funciones Voigt para representar los picos $K\beta_{1,3}$, $K\beta'$ y $K\beta_x$ y el fondo fue ajustado con una función lineal. Para los compuestos de Mn^{III} (MnF_3 , y Mn_2O_3) el ajuste con 3 funciones Voigt resultó insuficiente para describir correctamente el espectro, por lo que se agregó una función Voigt extra entre el pico $K\beta'$ y $K\beta_x$.

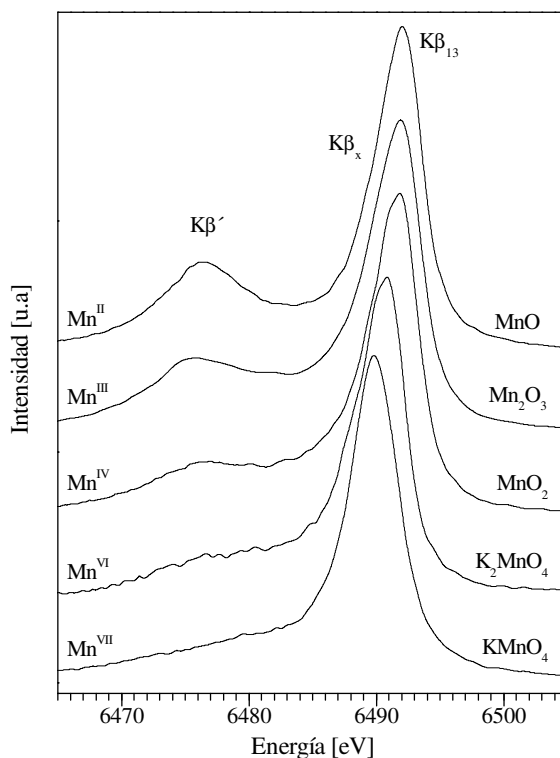


Figura 6.1: Espectros experimentales correspondientes a la región $K\beta$ estudiada para los compuestos Mn—O. El estado de oxidación del Mn en cada compuesto se indica del lado izquierdo.

6.3 Resultados y discusión

A fin de observar cualitativamente las diferencias que se presentan para los distintos compuestos, en la figura 6.1 se muestran los espectros de emisión $K\beta$ en la zona estudiada para los compuestos donde el Mn se encuentra ligado al oxígeno como primer vecino, los cuales serán llamados de ahora en adelante: “compuestos Mn—O”. En la figura 6.2 se muestra el ajuste obtenido para el caso del MnF_2 , donde la estructura $K\beta'$ se observa claramente. Se agregaron al gráfico las energías e intensidades arrojadas por los cálculos teóricos de Peng et al (60), los cuales están basados en la teoría de interacción de intercambio y, como dijimos en la sección 6.1, predicen el espectro satisfactoriamente para este compuesto.

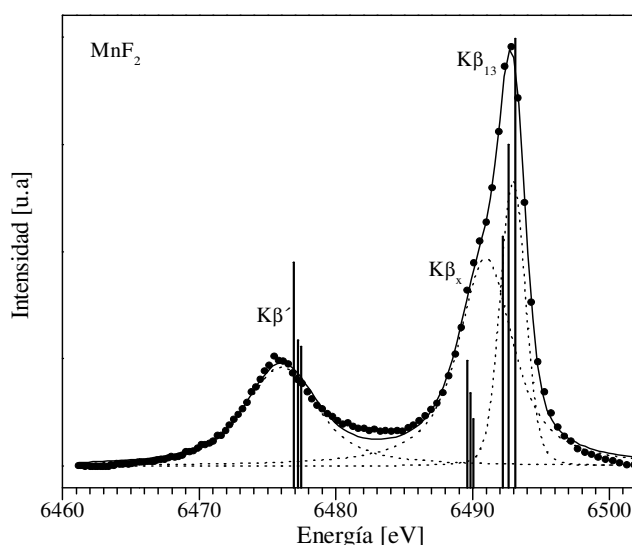


Figura 6.2: Espectro $K\beta$ de Mn en la región estudiada para el compuesto MnF_2 . ●: datos experimentales; — : ajuste,: contribución de cada transición. Las líneas verticales muestran la posición en energía y la intensidad para los resultados teóricos obtenidos por Peng et al. (60). Los dos grupos de líneas menos energéticas corresponden a los estados ^5P (líneas $K\beta'$ y $K\beta_x$), mientras que el grupo restante corresponde al estado ^7P (línea $K\beta_{1,3}$).

Cálculos teóricos

A fin de estudiar la variación de los distintos parámetros que caracterizan la estructura del espectro de emisión en compuestos de Mn^{II} , se realizaron cálculos teóricos para determinar el espín efectivo en la capa $3d$ y la carga neta del Mn en cada compuesto. Los cálculos fueron realizados por el Prof. Dr. Cristián Sánchez de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, mediante el programa SIESTA (238), basado en la teoría de densidad funcional (239; 240) en el marco de aproximaciones de densidad local (241). Daremos aquí un breve resumen de los modelos y características de las simulaciones (más información puede encontrarse en las referencias incluidas en el texto). En esta teoría se tiene en cuenta el efecto de los electrones de las capas más internas (“core”) mediante los pseudopotenciales separables de Troullier-Martins (242). La base numérica de orbitales atómicos descritos en (243) se usa para expandir los orbitales de Kohn-Sham de un electrón. Se usa una doble base ζ más funciones de polarización de capa simple para los estados de

valencia de todos los átomos en la celda unidad con un radio de localización correspondiente a un corrimiento de energías de 0,025 eV (243). Los elementos de matriz del Hamiltoniano de Hartree y de las partes de intercambio y correlación fueron obtenidos numéricamente en una grilla uniforme en el espacio real (238) con espaciado equivalente a una onda de corte plana de 100 Ryd. El muestreo en el espacio recíproco fue hecho con una malla Monkhorst-Pack correspondiente a un espacio real de corte de 26Å.

Las estructuras cristalinas usadas para todos los materiales simulados, excepto para $MnSO_4$ y $MnCO_3$, fueron obtenidos de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (244) y usadas sin modificación, arrojando fuerzas residuales y tensiones menores que 0,05eV/Å. Las geometrías usadas para $MnSO_4$ y $MnCO_3$, tomados del ICSD, debieron ser optimizadas para llegar a fuerzas menores que 0,05eV/Å. Las posiciones atómicas presentaron diferencias respecto a lo valores dados en ICSD menores a 0,14 Å para $MnSO_4$ y 0,01 Å para $MnCO_3$.

La carga neta q_{Mn} del Mn fue calculada a partir de la diferencia entre la carga de valencia Z_A y la suma de las poblaciones de Mulliken de los orbitales (245) del átomo de Mn.

$$q_{Mn} = Z_{Mn} - \sum_{\mu \in Mn} (PS)_{\mu\mu} \quad (6.3)$$

donde $(PS)_{\mu\mu}$ es el elemento diagonal del producto entre las matrices densidad de población y de solapamiento correspondientes al orbital μ . El espín efectivo de la capa 3d del Mn (S_{eff}) se calculó como la mitad de la diferencia entre las poblaciones de Mulliken con espín up y down (245) de los orbitales 3d del átomo de Mn:

$$S_{eff} = \frac{1}{2} \left(\sum_{\substack{\mu \in Mn \\ l(\mu)=2}} (P^\uparrow S)_{\mu\mu} - \sum_{\substack{\mu \in Mn \\ l(\mu)=2}} (P^\downarrow S)_{\mu\mu} \right) \quad (6.4)$$

donde P^\uparrow y P^\downarrow son las matrices densidad de población de espín up y down respectivamente y $l(\mu)$ es el momento angular del orbital μ . Los valores de carga efectiva del Mn y el espín neto de la capa 3d obtenidos mediante estos cálculos teóricos se muestran en la tabla 6.1.

Tabla 6.1: Carga efectiva del Mn (q_A) y espín neto en la capa 3d (S_{eff}) del Mn obtenidos mediante cálculos teóricos basados en la teoría de densidad funcional, para los compuestos estudiados en este trabajo.

Compuesto	q_{Mn}	S_{eff}
MnSe	0,697	2,4035
MnCl ₂	0,850	2,4160
MnS	0,868	2,3935
MnSO ₄	1,025	2,4325
MnO	1,070	2,4065
MnF ₂	1,127	2,4395
MnCO ₃	1,151	2,4255

Línea $K\beta_{1,3}$

En el capítulo anterior hemos mostrado que, a veces, la deconvolución espectral mediante el ajuste de picos en el espectro puede llevar a resultados erróneos, porque la posición de los picos y sus

intensidades dependen fuertemente del tipo de perfil usado y del ancho instrumental establecido. En vez de realizar este tipo de análisis, existen otros parámetros que, para ser calculados, utilizan sólo las intensidades y energías del espectro y no dependen del modelo usado para describir el perfil. Uno de esos parámetros, propuesto por Glatzel y Bergmann (246), es el primer momento (M1) de la distribución espectral determinado en una zona particular. Si $I(E)$ es la intensidad del espectro para la energía E , entonces el primer momento en una zona comprendida entre las energías E_1 y E_2 se calcula de la siguiente manera:

$$M1 = \frac{\int_{E_1}^{E_2} I(E)E dE}{\int_{E_1}^{E_2} I(E) dE} = \frac{\sum_{I_1}^{i_2} I(E_i)E_i \Delta E_i}{\sum_{I_1}^{i_2} I(E_i) \Delta E_i} \quad (6.5)$$

donde, i_1 e i_2 son los canales correspondientes a la energía E_1 y E_2 , respectivamente, E_i es la energía del canal i -ésimo y ΔE_i es el ancho de dicho canal.

El parámetro M1 es adecuado, no para determinaciones absolutas de la energía del pico principal $K\beta_{1,3}$, sino para estudiar los corrimientos de energía que sufre este pico al cambiar el estado de oxidación del Mn. Otro parámetro que se podría utilizar es el que se conoce como IAD, el cual fue utilizado satisfactoriamente por Vankó et al. (247) para evidenciar cambios en el espectros correspondiente a compuestos de Fe y Co. Para determinar este parámetro debe calcularse la integral del valor absoluto de la diferencia del espectro a estudiar y un espectro de referencia. Sin embargo, este parámetro presenta dos inconvenientes: por un lado, requiere de la realización de mediciones con exactamente las mismas condiciones experimentales, y por otro, no presenta una relación directa con los corrimientos de energía del pico estudiado, ni con su intensidad. Las mediciones procesadas en este trabajo fueron medidas en años diferentes, por lo cual no podemos asegurar que las condiciones de medición fueron exactamente las mismas para todos los espectros. Por estos motivos decidimos utilizar el parámetro $M1$ para caracterizar de los corrimientos de energía del pico $K\beta_{1,3}$.

Los primeros momentos de la línea $K\beta_{1,3}$, denotados por $M1-K\beta_{1,3}$, fueron calculados en un intervalo de energías fijo: [6,485;6,495] keV. Este intervalo incluye la mayor parte de la línea $K\beta_{1,3}$, y minimiza la influencia de la estructura $K\beta'$. Los valores obtenidos para $M1-K\beta_{1,3}$ se muestran en la figura 6.3 como función del estado de oxidación del Mn en el compuesto. Las barras de error que aparecen en la figura se determinaron teniendo en cuenta tanto los errores asociados a la estadística de medición, como los errores introducidos por incertezas en el posicionamiento de las muestras en el círculo de Rowland (estimadas en 0,1 mm). Como puede verse en la figura 6.3, $M1-K\beta_{1,3}$ presenta un comportamiento decreciente con el estado de oxidación del Mn. Si asumimos que las variaciones en la posición del pico $K\beta_{1,3}$ están dadas por los cambios en $M1-K\beta_{1,3}$ podemos decir que el pico $K\beta_{1,3}$ se mueve poco con el estado de oxidación, siendo la máxima separación igual a 1,8 eV. Los valores correspondientes a los compuestos de Mn^{II} se encuentran dispersos en una región de 0,2 eV y no presentan una relación directa con el grado de covalencia del enlace (relacionado con la carga efectiva q_{Mn} del Mn) ni con el espín efectivo de la capa $3d$.

Hay dos factores que influyen en el corrimiento de la línea de diagrama con el estado de oxidación. El primero está relacionado con el cambio en el potencial que produce la capa $3d$ a medida que aumenta el estado de oxidación. La falta de electrones $3d$ para mayores estados de oxidación hace que los niveles de energía del átomo se corran hacia mayores energías de ligadura, siendo mayor el corrimiento para la capa $3p$; de esta manera los estados $1s$ y $3p$ se acercan, disminuyendo la energía de la transición principal. El otro factor está relacionado con la interacción de intercambio del electrón desapareado $3p$ con los electrones $3d$ (22; 248). Fue mostrado por algunos autores (23; 248; 249) que

el factor más influyente es el segundo. El momento angular total del hueco en la capa $3p$ y su interacción de intercambio con los electrones $3d$ hacen que el nivel energético de la capa $3p$ sea sensible a la cantidad de electrones desapareados en la banda $3d$. Cuando el estado de oxidación decrece, la interacción de intercambio aumenta y la estructura satélite se aleja más del centro de gravedad del espectro, apartándose del pico principal. Como este centro es independiente de la valencia (23), el pico principal debe correrse en la dirección opuesta.

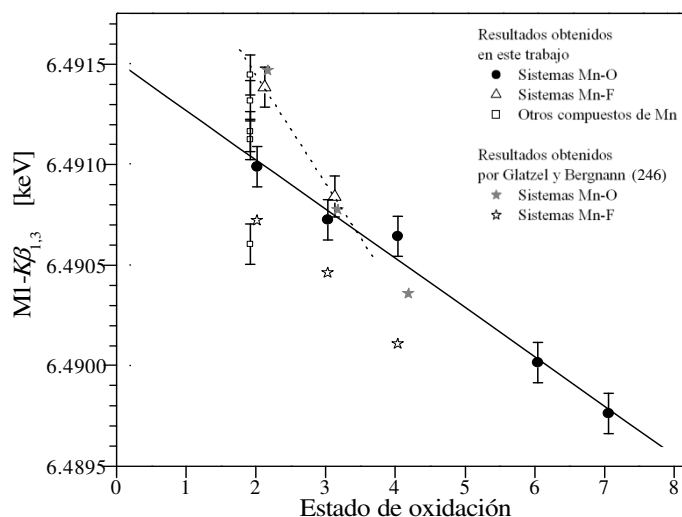


Figura 6.3: Primer momento de la línea $K\beta_{1,3}$ como función del estado de oxidación del Mn. Resultados obtenidos en el presente trabajo para compuestos de Mn—O (●), compuestos Mn—F (Δ), los demás compuestos de Mn^{II} (□) en orden creciente de energía corresponden a: MnSe, MnS, MnCl₂, MnCO₄, MnSO₄. Se agregaron los datos experimentales de Glatzel y Bergmann (246) para compuestos de Mn—O (★) y Mn—F (★). Algunos puntos fueron corridos levemente en el eje horizontal para una visión más clara. La línea negra sólida (—) representa un ajuste lineal a los datos obtenidos en este trabajo para compuestos de Mn—O. Línea de puntos (.....) se ha dibujado para guiar el ojo del lector y corresponde a la recta que pasa por los dos puntos obtenidos en este trabajo para los compuestos de Mn—F.

Para compuestos Mn—O, el parámetro $M1-K\beta_{1,3}$ presenta un corrimiento de $(-0,25 \pm 0,02)$ eV por incremento unitario en el estado de oxidación. Si bien se midieron sólo dos compuestos para el caso de los fluoruros, la tendencia parecería mostrar que la tasa de variación es aproximadamente un factor 2 veces mayor (en valor absoluto) que la obtenida en el caso anterior. Es decir, para una serie de compuestos de Mn con el mismo ligando, la tasa de corrimiento dependería del carácter iónico del enlace. Estos resultados están en buen acuerdo con las observaciones de Glatzel y Bergmann (246).

Línea satélite $K\beta'$

Como mencionamos en el capítulo 5, varios modelos teóricos han sido usados para describir el origen de la estructura $K\beta'$ en metales de transición. Dos de ellos son los más populares para explicar

el comportamiento del espectro en compuestos; el primero involucra la interacción de intercambio $3p3d$ (55; 60; 248), mientras que el otro se basa en efectos de transferencia de carga (235; 236).

Si observamos los resultados basados en el modelo de interacción de intercambio simplificado, propuesto por Tsutsumi et al. (55) –ecuaciones (6.1) y (6.2), la línea $K\beta'$ no debería aparecer cuando no hay electrones desapareados en el nivel $3d$, lo cual corresponde a compuestos de Mn^{VII} . Sin embargo, en el espectro experimental del compuesto correspondiente a ese estado de oxidación (ver figura 6.1), aparece una cola extensa hacia bajas energías. Esto podría deberse a la existencia de transiciones RAE (que fueron vistas para metales de transición puros en el capítulo 5), o a que es necesario incorporar correcciones al modelo simplificado de Tsutsumi et al. En cuanto a esto último, trabajos más recientes basados en el modelo de interacción de intercambio han mejorado la predicción del espectro $K\beta'$ para estados de oxidación más altos (218; 250; 251); von dem Borne et al. (251) mostraron que el espectro de fotoelectrones $3p$ en metales de transición puros se predice mejor teniendo en cuenta además mecanismos de interacción de configuración. Estos autores proponen que en los espectros de metales de transición puros y de compuestos de metales de transición, los efectos de interacción de intercambio son importantes, aunque son suavizados por ensanchamientos debidos al tiempo de vida media de los estados, efectos de multipletes relacionados con el hueco $3p_{1/2}$ o $3p_{3/2}$, y efectos de estado sólido. Además, ha sido visto por algunos autores que las relaciones obtenidas por Tsutsumi et al. para la intensidad de $K\beta'$ sobreestiman los valores observados experimentalmente. Esta sobreestimación se debe al hecho de que el modelo simple no considera los efectos de intra-atómicos (249; 251). Los trabajos más recientes basados en el modelo de multipletes incluyendo interacción de configuración (218; 251) mejoran bastante la descripción de la estructura $K\beta'$. Sin embargo, las predicciones todavía siguen siendo insatisfactorias para algunos compuestos de Mn.

Por otro lado, el modelo de Kawai et al. (235) de transferencia de carga, parece describir mejor el espectro de emisión $K\beta$ para los elementos donde el nivel $3d$ del metal tiene una energía levemente mayor que la del nivel p del ligando. Estos compuestos se conocen como compuestos de transferencia de carga (CT), y generalmente corresponden a compuestos de metales de transición con $Z \geq 25$. Los resultados satisfactorios dados por el modelo de Kawai et al. (235) para compuestos de Ni, fueron obtenidos sumando las diferentes configuraciones del estado inicial que surgen al tener en cuenta las posibles cargas transferidas del ligando al metal, pesadas por la ocupación correspondiente a esos estados. De Groot et al. (218) mejoraron aún más las predicciones permitiendo una mezcla entre las configuraciones de los estados inicial y final. Este modelo funciona mejor para compuestos CT, aunque no describe de manera correcta el comportamiento para la mayoría de los compuestos con $Z \leq 25$. En este rango de Z , la diferencia entre el nivel $3d$ del metal y el nivel p del ligando es mayor que en el caso anterior, y los compuestos se conocen como aislantes de tipo Mott Hubbard (MH). Entonces podría decirse que para compuestos MH funciona mejor la teoría de interacción de intercambio, mientras que para compuestos CT, el espectro $K\beta$ puede describirse apropiadamente mediante mecanismos de transferencia de carga. El problema es que los compuestos de Mn están en el medio de esta clasificación.

La clasificación de compuestos en CT o MH se basa en la diferencia entre dos parámetros que generalmente se usan para describir los compuestos de metales de transición (252): la energía de transferencia de carga Δ y la energía U de interacción coulombiana $d-d$. Para los compuestos de Mn^{II} , Δ es comparable con U , por lo que pueden considerarse que están en la región intermedia entre los compuestos de tipo CT y MH y su comportamiento depende fuertemente del ligando. Peng et al. (60) mostraron que no hay efectos considerables debido a transferencia de carga para MnF_2 , lo cual es consistente con lo expresado anteriormente debido a que varios autores han caracterizado este compuesto como de tipo MH (253; 254). En el caso de MnO , no existe un consenso en cuanto a su

procedimiento que usamos para procesar los espectros medidos en este trabajo. Como puede verse en la figura 6.4, tanto el comportamiento como los valores están en buen acuerdo con nuestros resultados. El máximo de la línea $K\beta'$ se aparta entre 8,8 y 15,6 eV del pico principal, dependiendo del estado de oxidación del Mn, lo cual implica que el parámetro $\Delta E-K\beta'$ es más sensible al entorno químico del Mn que el corrimiento del pico principal.

La mayor cantidad de compuestos de Mn^{II} medidos, en relación a los otros estados de oxidación, permite estudiar variaciones más finas para este estado de oxidación nominal. Se observa en este caso una dispersión grande (de alrededor de 2 eV), siendo los compuestos de MnF_2 y el $MnSe$ los extremos superior e inferior, lo cual coincide con el mayor y menor grado de ionicidad del enlace con F y Se, respectivamente. Este comportamiento fue propuesto por Tyson et al. (248) y Glatzel y Bergmann (246), quienes sugirieron que la dispersión se debe al grado de covalencia del compuesto y a la itinerancia de los electrones en los sitios de Mn como consecuencia de alteraciones en la estructura molecular producida por los diferentes aniones. En este trabajo nos preguntamos si existe una relación cuantitativa directa entre $\Delta E-K\beta'$ y la covalencia del enlace o si $\Delta E-K\beta'$ está relacionada con otra propiedad del compuesto. Para responder esta cuestión graficamos $\Delta E-K\beta'$, por un lado, en función de la carga neta del Mn (la cual está directamente relacionada con el grado de covalencia) y por otro lado, en función del espín neto del Mn en la capa 3d. Los resultados pueden verse en la figura 6.5.

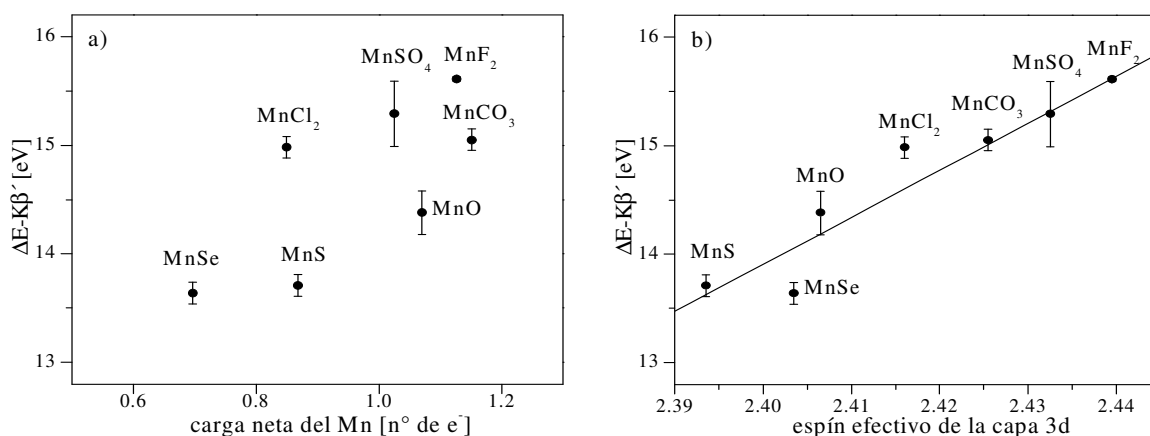


Figura 6.5: Energía de la línea satélite $K\beta'$ relativa a la línea principal $K\beta_{1,3}$ como función a) de la carga neta de Mn y b) del espín efectivo de la capa 3d del Mn. La línea corresponde a un ajuste lineal.

Si bien, a grandes rasgos, $\Delta E-K\beta'$ crece con la carga neta del Mn, la tendencia es mucho más clara cuando se observa $\Delta E-K\beta'$ en función del espín neto de la capa 3d. Podemos decir entonces que la energía de la estructura $K\beta'$ está más relacionada al espín efectivo de la capa 3d del metal que a la carga efectiva del Mn. La intensidad deducida del ajuste para la estructura $K\beta'$ relativa a todo el grupo $K\beta$ estudiado, el cual incluye la intensidad de la estructura $K\beta'$ más la intensidad del pico principal $K\beta_{1,3}$, se muestra en la figura 6.6 como función del estado de oxidación para todos los compuestos estudiados. Esta suma de las intensidades de la línea $K\beta'$ y el pico principal por la cual divide la intensidad de la línea $K\beta'$ debería permanecer invariante ante alteraciones químicas según Bergmann et al. (24). Las barras de error en la figura 6.6, que corresponden a los errores asociados al método

ajuste, son considerables (hasta 25%) para mayores estados de oxidación. Esto se debe a que la deconvolución se torna más difícil debido a que la estructura satélite se suaviza y comienza a integrarse con el pico principal. Aun cuando algunos autores (232; 246) encuentran tendencias similares a las mostradas en este trabajo, existen grandes discrepancias en los valores de las intensidades. Por otro lado, los datos publicados por Sakurai y Eba (230) no muestran una tendencia clara con el estado de oxidación. Creemos que estas variaciones pueden deberse a los distintos criterios de ajuste utilizados. Sólo la tendencia decreciente con el estado de oxidación nominal deducida de la ecuación (6.2) es confirmada por los resultados presentados aquí, ya que los valores calculados por Tsutsumi sobreestiman los datos experimentales.

En cuanto a los compuestos de Mn^{II} se observa a grandes rasgos que la intensidad de $K\beta'$ decrece con el espín nominal de la capa $3d$ del Mn (ver figura 6.5b). Sin embargo el rango de variación de este parámetro es mucho menor que el de $\Delta E-K\beta'$ y los errores asociados son mayores, haciendo que la intensidad no sea el parámetro más adecuado para el estudio del entorno químico.

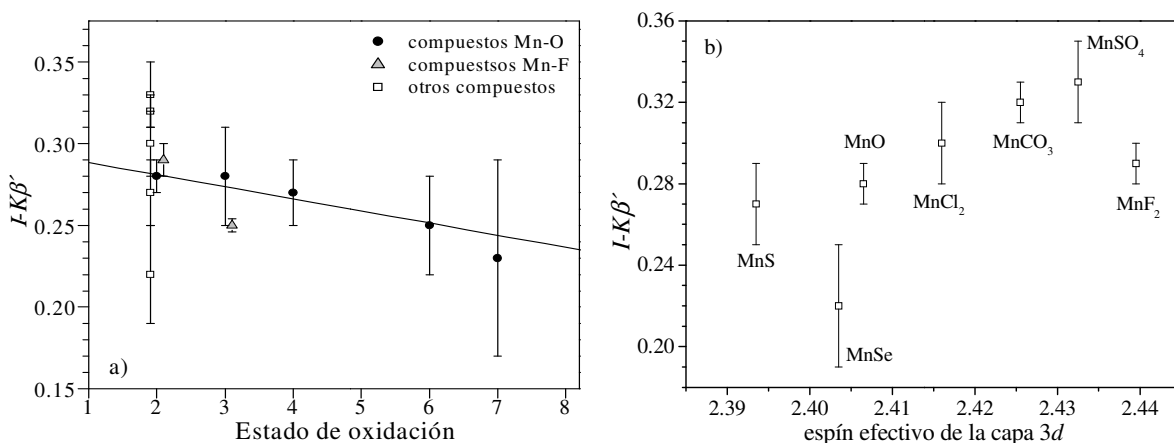


Figura 6.6: Intensidad relativa de la línea satélite $K\beta'$ relativa a la intensidad total de la región $K\beta$ como función (a) del estado de oxidación nominal del Mn para todos los compuestos estudiados y (b) como función del espín efectivo de la capa $3d$ para los compuestos de Mn^{II} . ●: compuestos Mn-O; ▲: compuestos Mn-F; □: resto de los compuestos estudiados. En la figura (a) algunos de los compuestos de Mn^{II} y Mn^{III} fueron corridos levemente en el eje horizontal para una mejor visualización. La línea corresponde al ajuste lineal para los compuestos de Mn-O.

6.4 Conclusiones

En este capítulo, analizamos una región del espectro $K\beta$ para compuestos de Mn en diferentes estados de oxidación y con diferentes ligandos. Los espectros fueron medidos utilizando un espectrómetro no convencional de alta resolución en geometría de cuasiretrodifracción. Caracterizamos de manera separada el comportamiento de la línea principal $K\beta_{1,3}$ y la estructura $K\beta'$ con el estado de oxidación y con el espín de la capa $3d$ del metal.

Se utilizó el primer momento, determinado en una región de energías fija alrededor del pico principal para caracterizar los corrimientos de la línea $K\beta_{1,3}$. Sin bien las variaciones de este parámetro son como máximo de 0,2 eV, encontramos una dependencia decreciente con el estado de oxidación.

La dispersión de los valores obtenidos para los compuestos de Mn^{II} no presenta ninguna tendencia clara con el espín $3d$ efectivo, ni con la carga efectiva del Mn.

La energía de la estructura $K\beta'$ es el parámetro más sensible al estado de oxidación del metal. En compuestos de Mn—O la estructura $K\beta'$ está 14,5 eV alejada del pico principal para MnO y disminuye su separación a razón de 1,2 eV por incremento unitario de estado de oxidación. En compuestos de Mn^{II} corroboramos la dependencia cualitativa con la covalencia del enlace, relacionada con la carga efectiva del Mn predicha por otros autores y encontramos una clara tendencia linealmente creciente con el espín efectivo de la capa del metal. Tanto la carga neta como el espín efectivo fueron determinados por medio de cálculos basados en la teoría de densidad funcional.

La intensidad de la línea $K\beta'$ presenta un comportamiento similar al de la energía. Este parámetro varía menos que el anterior y presenta errores relativos de hasta el 20% en algunos casos. La tendencia coincide con las observaciones experimentales de otros autores, aunque los valores obtenidos son diferentes, debido a los criterios de ajuste utilizados.

Capítulo 7

Determinación de Secciones Eficaces de Ionización en capas K para C, O, Al, Si y Ti

La sección eficaz de ionización de una capa atómica por impacto de electrones es una medida de la probabilidad de que un electrón incidente arranque un electrón de dicha capa. En este capítulo mostraremos los resultados obtenidos en esta tesis en relación a la determinación experimental de secciones eficaces de ionización en capas atómicas K para C, O, Al, Si y Ti.

7.1 Motivación

El conocimiento de los mecanismos y probabilidades de ionización en capas K por impacto de electrones tiene importancia en estudios tanto básicos como aplicados. Las secciones eficaces de ionización necesitan conocerse para describir la interacción de los electrones con la materia y para comprender cuantitativamente el daño por radiación con electrones en un gran número de campos de la física. También se necesita de valores confiables de dichas secciones para un rango amplio de energías si se pretende realizar análisis cuantitativos sin estándares mediante microanálisis con sonda de electrones (EPMA), espectroscopia Auger (AES) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS). Por ejemplo, conociendo la sección eficaz, puede determinarse la composición y espesor en muestras estratificadas en EPMA (258) y la presencia de contaminantes en AES y EELS.

Existe una gran cantidad de tratamientos teóricos que encaran el problema de la determinación de secciones eficaces de ionización Q_K para las capas K . Algunos se basan en la mecánica clásica y otros en la mecánica cuántica. Cada tratamiento teórico tiene algún dominio de validez en el número atómico y en la energía incidente. El modelo clásico de Gryzinski (259), que tiene importancia histórica, funciona razonablemente bien en gran rango de números atómicos; aunque falla para sobrevoltajes U menores a 4. El formalismo cuántico basado en la aproximación relativista de Born de onda plana (PWBA, por sus siglas en inglés) también ha sido implementado para la descripción de Q . Esta aproximación está basada en la teoría convencional del frenado de partículas cargadas de alta energía (260). La aproximación PWBA da valores confiables de secciones eficaces cuando la energía cinética del electrón incidente es mayor que 20 veces la energía crítica de la capa a ionizar. La aproximación empeora cuando la energía del electrón incidente decrece, principalmente porque la teoría desprecia la distorsión de la función de onda del proyectil debida al campo electrostático del

átomo blanco y, en el caso de colisiones electrónicas, no tiene en cuenta efectos de intercambio (que provienen de la indistinguibilidad entre los electrones del átomo y el electrón proyectil) (261). Una descripción teórica más elaborada se obtiene mediante la aproximación relativista de Born de onda distorsionada (DWBA), la cual incluye tanto los efectos de distorsión como los de intercambio (2; 261). Las secciones eficaces calculadas a partir de la teoría DWBA involucran la expansión de las funciones de onda de los estados libres como serie de ondas parciales que tienen en cuenta en sí mismas una parte del potencial de perturbación (dado por la interacción núcleo-electrón) (262). Como la convergencia de la serie de ondas parciales empeora cuando aumenta la energía cinética del electrón incidente, los cálculos basados en este formalismo son posibles sólo para proyectiles con energías relativamente bajas. Si bien los cálculos teóricos realizados por Bote et al. (261) basados en una combinación de las aproximaciones PWBA y DWBA han arrojado valores razonables en un rango de energías mayor, ninguno de los formalismos anteriores cubre el rango completo de números atómicos y energías de incidencia. Por otro lado, estos métodos son difíciles de implementar en general, ya que requieren de gran cantidad de tiempo computacional y además no conducen directamente a funciones analíticas para su uso inmediato. Debido a esto, existe un gran número de expresiones empíricas y semiempíricas. Estos modelos tienen la ventaja de ser muy útiles en algoritmos de procesamiento, como el que pretendemos mejorar en esta tesis. Análogamente al tratamiento teórico, cada modelo tiene un rango de validez en número atómico y energía. Por ejemplo, el modelo de Green y Cosslett (263) es válido en la región $1 < U < 3$, mientras que el de Quarles (264) funciona para un amplio rango de U , pero para un número limitado de elementos. La fórmula de Hombourger (265) funciona relativamente bien en el rango $1 < U < 20$ y $5 < Z < 79$ y la de Campos et al. (88) parece funcionar mejor en un rango de U más grande que el anterior. La gran mayoría de las fórmulas empíricas se basan en modificaciones de la fórmula analítica propuesta por Bell et al. (266).

Para la determinación experimental de secciones eficaces de ionización Q para un elemento, debe medirse la intensidad de rayos x característicos de ese elemento emitidos por una muestra lo suficientemente delgada como para que los electrones incidentes interactúen sólo una vez en la muestra; de esta manera, la intensidad característica será directamente proporcional a la sección eficaz que se pretende determinar. Construir estas películas (de algunos nanómetros de espesor) de manera autosoportada suele ser difícil, por lo que en general se las suele depositar en un sustrato (de número atómico bajo), teniendo en cuenta en el procesamiento posterior del espectro los efectos de dicho sustrato. Entre las técnicas utilizadas para la construcción de las películas podemos mencionar: deposición química de vapor, sputtering de iones, métodos electroquímicos de crecimiento, etc. Para determinar con precisión Q , además de tener una película suficientemente fina, deben conocerse con precisión todos los factores instrumentales y atómicos que relacionan la intensidad de la radiación característica con dicha sección eficaz: la eficiencia intrínseca y el ángulo sólido subtendido por el detector, el espesor másico de la película, las concentraciones de los elementos en la película, el efecto del sustrato, la producción de fluorescencia y las probabilidades relativas de transición involucradas. El espesor másico de la película y la eficiencia absoluta del detector (producto de la eficiencia intrínseca y el ángulo sólido) son las determinaciones que más incertezas suelen traer aparejadas (267). Si bien existen varias técnicas para la determinación de espesores (algunas de las cuales fueron comentadas en el capítulo 4), la que comúnmente se utiliza es la de backscattering de Rutherford (una de las técnicas por haz de iones más importante en el estudio de superficies). Sin embargo, la gran desventaja que presenta es la necesidad de contar un acelerador de iones. Como mencionamos en el capítulo 4, en el caso de detectores dispersivos en energía la eficiencia intrínseca presenta grandes incertezas en la región de bajas energías, por lo que la precisión con la que se determinan las secciones eficaces de ionización para las capas K de elementos livianos (cuyas energías características son

menores a 1 keV) se ve afectada fuertemente por la incerteza de este factor. Por otro lado, pequeñas modificaciones en la distancia detector–muestra y en el área efectiva del detector pueden traer aparejadas grandes incertezas en el valor del ángulo sólido. La gran complejidad experimental que implica la medición de Q hace difícil evaluar la calidad de los modelos teóricos en base a determinaciones experimentales. Es por ello que los datos experimentales que permiten corroborar la validez de una teoría y/o fórmula empírica son bastante escasos. Una compilación de los datos existentes para las secciones eficaces Q_K de ionización de las capas K puede encontrarse en las referencias (268) y (269). Si bien las secciones K vienen siendo estudiadas desde hace tiempo, existen grandes discrepancias entre los datos experimentales de diferentes autores. Estas inconsistencias a veces son mayores que las incertezas experimentales asociadas por cada autor.

En este capítulo, presentamos los resultados obtenidos en relación a la determinación experimental de secciones eficaces de ionización de capas K en Al, Si y Ti a partir del análisis de espectros de emisión de rayos x de películas correspondientes a dichos elementos y a los óxidos asociados a ellos, para energías de incidencia entre 2,5 y 25 keV. Determinamos además, la sección eficaz de ionización del oxígeno a partir de las películas correspondientes a los óxidos y la sección eficaz del carbono a partir de la contribución del sustrato al espectro medido. Los espesores máxicos fueron caracterizados por reflectometría de rayos x y los espectros de emisión de rayos x fueron procesados con el programa POEMA, a fin de tener en cuenta todos los efectos debidos a la presencia del sustrato y de la capa delgada. Incorporamos además correcciones debidas a la presencia de una capa de óxido superficial espontánea en las películas metálicas. Los resultados obtenidos fueron comparados con otras determinaciones experimentales, teóricas y modelos semiempíricos disponibles en la literatura.

7.2 Condiciones experimentales

Fabricamos películas delgadas de Si, SiO₂, Al, Al₂O₃, Ti y TiO₂ sobre sustratos de grafito y de silicio mediante el método de sputtering (en el anexo II se da una descripción de dicha técnica) con un espesor nominal de 10 nm. Para ello utilizamos el equipo perteneciente al Instituto de Física de la Universidad Federal de Río Grande do Sul (UFRGS), descrito en la sección 3.1 del capítulo 3. Las deposiciones de las capas del mismo tipo sobre los dos sustratos diferentes (grafito y silicio) fueron realizadas de manera conjunta para asegurar homogeneidad en el espesor. La presión base utilizada fue de 3×10^{-8} Torr, mientras que la presión a la que se realizó la deposición osciló entre 2×10^{-3} y 3×10^{-3} Torr. El espesor nominal fue establecido como el producto de la tasa por el tiempo de deposición. La tasa de deposición se determinó previamente a la fabricación de las películas realizando una deposición del material de interés en un cristal de calibración y haciendo uso de la densidad nominal del material a depositar. El resto de las condiciones experimentales utilizadas para la fabricación de las películas se resumen en la tabla 7.1.

Los espectros de reflectometría de rayos x (XRR) fueron medidos a partir de las películas depositadas sobre sustrato de silicio debido a que este sustrato, además de presentar baja rugosidad, tiene un espesor relativamente pequeño (de aproximadamente 1 mm, a diferencia de espesor del sustrato de carbono, que es de 5 mm), permitiendo una mejor alineación de la muestra en el equipo. Para las mediciones se utilizó el difractómetro marca Shimadzu de la UFRGS (ver capítulo 3 para mayores detalles del equipo) con una corriente de 40 mA y voltaje de 30 kV. Se realizaron dos mediciones por capa delgada, una de ellas con el objetivo de determinar la posición del cero del equipo, en el rango angular de $-0,1^\circ$ hasta $1,2^\circ$ con pasos de $0,004^\circ$ en 2θ , filtro de Al y tiempo por

paso de 1 s. La otra medición se realizó desde 0,6° hasta 7° con pasos de 0,004° en 2θ , sin filtro y con un tiempo por paso de 2 s, para determinar los espesores máxicos. Los espectros de XRR fueron procesados utilizando dos programas de ajuste: la aplicación MotoFit, incluida en el programa IGOR Pro (270), y el programa X'Pert Reflectivity® de Philips.

Tabla 7.1: Condiciones experimentales para la deposición de las películas sobre sustrato de C y Si.

Película	Deposición		Espesor nominal
	tasa [$\text{\AA}/\text{s}$]	tiempo [s]	[nm]
Si	0,3	333	10,0
SiO ₂	0,2	580	11,8
Ti	4,2	34	14,3
TiO ₂	0,09	1112	10,0
Al	4,5	34	15,3
Al ₂ O ₃	0,08	1250	10,0

Para las películas depositadas sobre grafito y para el sustrato de grafito solo (sin capa depositada) se midieron espectros de emisión de rayos x en el microscopio focalizado de haz dual de electrones y iones de la UFRGS (ver capítulo 3 para más detalles), con el sistema de detección dispersivo en energías. Estos espectros se midieron en las capas depositadas sobre dicho sustrato debido a que el carbono es (de los sustratos disponibles) el que menos interfiere en el espectro característico de las capas. Las mediciones se realizaron con un ángulo de *take off* de 35°, tiempo vivo de medición de 300 s, distancia muestra-detector de 58 mm y se utilizó una corriente de sonda tal que la corriente de espécimen resultante fuera de 4 nA. Se midió además, para cada caso, la corriente del haz correspondiente mediante una copa de Faraday. Las energías de incidencia utilizadas se resumen en la tabla 7.2. Los espectros de emisión de rayos x fueron procesados con el programa POEMA, al cual le incorporamos las expresiones necesarias para describir la emisión de una película sobre sustrato (capítulo 4), incluyendo los efectos de la capa de oxidación superficial para el caso de películas metálicos. En la próxima sección daremos un resumen de dichas expresiones.

Tabla 7.2: Energías de incidencia utilizadas para la adquisición de espectros de emisión de rayos x de las películas sobre sustrato de carbono y del sustrato de C sin película depositada.

Muestra	Energía [keV]
Si/C y SiO ₂ /C	2,5; 3; 4; 5; 7; 10; 15; 20
Ti/C y TiO ₂ /C	6; 7; 8; 9; 10; 12; 15; 20; 25
Al/C y Al ₂ O ₃ /C	2,5; 3; 4; 5; 7; 10; 15; 20
Sustrato C	2,5; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 12; 15; 20; 25

Con el objetivo de determinar el ángulo sólido subtendido por el detector, realizamos simulaciones Monte Carlo utilizando la subrutina PENCYL del programa PENELOPE (158) para obtener el número de fotones por partícula incidente correspondiente al espectro continuo en la región entre 3 keV y 6 keV de una muestra extensa de carbono a una energía de incidencia de 15 keV. La subrutina fue modificada (271) para tener en cuenta sólo los fotones que salen en la dirección dada por el ángulo polar correspondiente al ángulo de *take off* experimental (35°) con una aceptación angular de $\pm 5^\circ$, contando los fotones en todos los ángulos acimutales para mejorar la estadística. Se simularon las trayectorias de 1240 millones de partículas, totalizando 230 horas de simulación.

7.3 Expresiones involucradas en la determinación de la sección eficaz

Si bien en el capítulo 4 mencionamos todas las expresiones incorporadas al programa POEMA para la predicción del espectro generado por el sustrato y distintos tipos de capas depositadas en él, incluyendo el recubrimiento conductor; conviene hacer aquí un repaso breve mencionando las expresiones involucradas en esta determinación particular de secciones eficaces. Es importante aclarar que en las muestras estudiadas, no se realizó un recubrimiento conductor; por lo que, la relación entre la intensidad integrada $P_{j,q}$ de la línea característica q del elemento j de la capa se escribe de la siguiente manera:

$$P_{j,q} = \alpha \varepsilon C_j (\rho x)_{film} \frac{N_A}{A_j} \omega f \Phi_{o,C} Q^j \quad (7.1)$$

siendo Q^j la sección eficaz de ionización de la capa primaria (la capa K en este caso) involucrada en la generación de la línea q ; ε , la eficiencia intrínseca del detector; C_j , la concentración del elemento j ; $(\rho x)_{film}$, el espesor másico de la película; ω_j , la producción de fluorescencia; f , la probabilidad relativa de transición radiativa para la línea considerada; y α , el producto de la corriente i del haz incidente (en electrones por unidad de tiempo) por el tiempo vivo de medición Δt y por la fracción de ángulo sólido subtendido por el detector $\Delta\Omega/4\pi$. El parámetro $\Phi_{o,C}$ es la ionización superficial en el sustrato, de carbono en este caso, que se calcula de la siguiente manera:

$$\Phi_{o,C} = 1 + 2\eta_C f_{Nfilm} \quad (7.2)$$

donde f_{Nfilm} es la fracción de electrones que logran llegar al sustrato y η_C es el coeficiente de electrones retrodispersados para el carbono. Este factor tiene en cuenta la posibilidad de que los electrones retrodispersados en el sustrato ionicen la película. La ecuación (7.1) es válida cuando la capa es lo suficientemente delgada como para que los electrones incidentes interactúen con los átomos de la película una vez como máximo. Puede verse en las ecuaciones (7.1) y (7.2) que la influencia del sustrato en la intensidad de rayos x de la capa está dada por $\Phi_{o,C}$, el cual se relaciona con el coeficiente de electrones retrodispersados del material de soporte. Es por ello que resulta conveniente utilizar un sustrato liviano para el cual η sea pequeño. Dentro de los sustratos disponibles, el carbono presenta el menor coeficiente η (2,5 veces menor que el de Al, por ejemplo).

En el caso de una película metálica, la presencia de una capa de oxidación espontánea o capa pasivante del metal puede influir en el espectro de rayos x. Si bien esta capa de oxidación superficial es muy delgada (entre 1 y 7 nm, dependiendo del material), la presencia de oxígeno se observa claramente en los espectros de las películas metálicas. A modo de ejemplo, en la figura 7.1 se muestran los espectros de las capas de Al, Al₂O₃ y del sustrato de carbono sin capa depositada,

medidos a 3 keV. El pico que aparece en la región de O-K en el espectro correspondiente al sustrato solo es el pico suma de carbono, que aparecerá en todos los espectros medidos.

La contribución del pico de oxígeno $P_{O,sup}$, debida a la capa de oxidación superficial en las películas metálicas, se tuvo en cuenta mediante la siguiente expresión:

$$P_{O,sup} = \alpha \epsilon C_O (\rho x)_{oxido\ sup} \frac{N_A}{A_O} \omega_O \Phi_{oC} Q_{O,K} \quad (7.3)$$

donde el subíndice o hace referencia al oxígeno y los parámetros involucrados se definen de manera análoga a los de la ecuación (7.1).

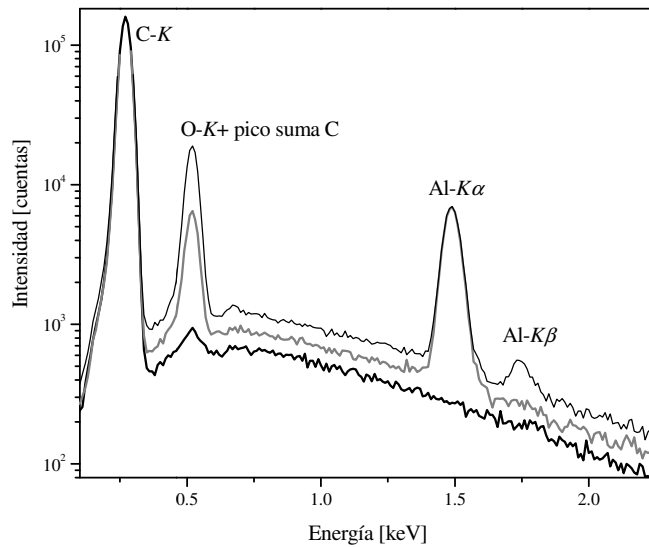


Figura 7.1: Evidencia de la presencia de una capa de oxidación superficial en la capa de Al. Los espectros corresponden a las películas de Al_2O_3 (—) y Al (—) sobre sustrato de C y al sustrato de C solo (—), medidos a 3 keV.

En el programa POEMA, la expresión que predice la intensidad I_i' (en fotones por intervalo de energía) para la energía E_i del canal i -ésimo se escribe de la siguiente manera:

$$I_i' = \left(B(E_i) + \sum_{j,q} P_{j,q} H_{j,q}(E_i) + P_{O,sup} H_{O,sup}(E_i) + \sum_{sust} P_{sust} H_{sust}(E_i) + I'_{esp} H_{esp}(E_i) \right) \Delta E \quad (7.4)$$

donde $B(E_i)$ es la función que predice la radiación del continuo —ecuación (3.3)—, $P_{j,q}$ es la intensidad del pico característico de la línea q del elemento j de la película, $P_{O,sup}$ es la contribución al pico de oxígeno debido a la presencia de óxido superficial en el caso de películas metálicas, P_{sust} es la intensidad del pico C-K del sustrato, $H(E_i)$ es la función que modela la forma de los picos (ver subsección 4.1.2 del capítulo 4), I'_{esp} tiene en cuenta la contribución al espectro de la radiación espuria (pico suma de carbono, picos de escape y pico de fluorescencia interna de silicio) y ΔE es el ancho asociado a cada canal (igual a la ganancia del espectrómetro cuando la detección se realiza con sistema EDS).

7.4 Resultados y discusión

Es necesario conocer todos los parámetros involucrados en la expresión (7.1) y su nivel de precisión para determinar las secciones eficaces Q^j y estimar su incerteza. Despejando la sección eficaz Q^j en la ecuación (7.1) y sumando en cuadratura los errores relativos asociados a cada parámetro involucrado, se obtiene la siguiente cota para el error relativo de Q^j :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta Q^j}{Q^j}\right)^2 = & \left(\frac{\Delta C_j}{C_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(N_A/A_j)}{N_A/A_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\Phi_{oC}}{\Phi_{oC}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f}{f}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_{j,K}}{P_{j,K}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\omega_{jK}}{\omega_{jK}}\right)^2 \\ & + \left(\frac{\Delta\rho_{film}}{\rho_{film}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta x_{film}}{x_{film}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{\Delta i}{i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta\Omega)}{\Delta\Omega}\right)^2 \end{aligned} \quad (7.5)$$

donde cada sumando corresponde al cuadrado del error relativo del parámetro en cuestión, $P_{j,K}$ es la intensidad de la línea característica K del elemento j y los últimos tres sumandos del miembro de la derecha de la ecuación (7.5) corresponden al error relativo del parámetro α definido en la ecuación (7.1).

Para estimar las incertezas en la sección eficaz, estudiaremos a continuación cada sumando del segundo miembro de la ecuación (7.5). Las incertezas relativas asociadas a las intensidades características de las líneas K estudiadas en este trabajo son siempre menores al 1%. La incerteza del coeficiente de electrones retrodispersados del carbono (involucrado en el cálculo de Φ_o) es muy pequeña comparada con las otras fuentes de error, al igual que la incerteza de las concentraciones, del número de Avogadro y del peso atómico, por lo que se suponen despreciables. El factor ω para las capas K de los elementos estudiados, se conoce con buena precisión (errores relativos menores al 2%), como puede verse en la figura 3.2 del capítulo 3. Como se mostró en el capítulo 4, las incertezas relativas introducidas por la eficiencia del detector dependen de la precisión con la que se conozcan los espesores del detector y los coeficientes de atenuación másica de rayos x y pueden ser muy importantes para las energías C-K y O-K (del orden del 10% asumiendo incertezas del alrededor del 8% en los espesores característicos del detector), mientras que el error relativo disminuye para los otros elementos, siendo alrededor del 1% para las energías Al-K α y Si-K α y 0,2% para Ti-K α . El valor de la corriente de sonda fue determinado en nuestros experimentos con un error relativo menor que el 1%, mientras que el tiempo vivo de medición tiene error completamente despreciable. La determinación de los dos parámetros que quedan: $\Delta\Omega$ y ρx y su error asociado, se discutirá en los próximos apartados.

Determinación de los espesores másicos

Los valores de x y ρ fueron determinados a partir de los espectros de XRR, los cuales fueron adquiridos utilizando las películas depositadas sobre sustrato de Si. Como mencionamos en la sección 7.2, se eligió este sustrato debido a la baja rugosidad que presenta y al espesor relativamente pequeño que permite un mejor alineamiento de la muestra en el difractómetro. En un espectro XRR, el ángulo crítico θ_c permite determinar el valor de ρ , mientras que la amplitud y periodicidad de las oscilaciones permite deducir x (ver apéndice II).

El ángulo crítico determinado experimentalmente debe ser corregido por la posición del cero θ_z del equipo, el cual se determinó como el valor de θ para el cual el haz de rayos x incidente llega al detector sin interactuar con la muestra (correspondiendo al máximo de intensidad en los espectros medidos desde $-0,1^\circ$ hasta $1,2^\circ$). El ángulo crítico fue calculado como el valor de θ para el cual la

intensidad en el espectro de reflectividad cae a la mitad de la intensidad máxima registrada. En la figura 7.2 se muestran los espectros XRR, junto con la posición del ángulo crítico para cada uno de las películas estudiadas.

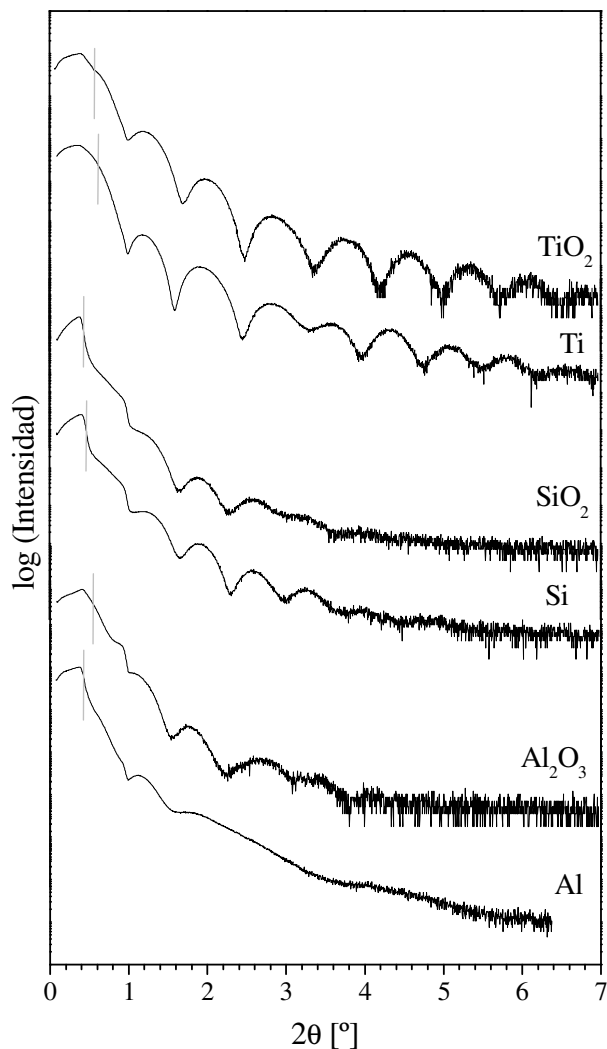


Figura 7.2: Espectros XRR medidos de las películas estudiadas. Se indica además la posición del ángulo crítico para cada espectro.

El espesor lineal puede determinarse a partir de las posiciones de los mínimos y los máximos de las oscilaciones en el espectro, o a partir de la transformada de Fourier del espectro. Debido a que las oscilaciones están montadas sobre una función decreciente, no es trivial extraer la posición de los máximos y mínimos en el espectro. Además, la determinación se complica en algunos espectros debido a la estadística de medición y rugosidad de la capa depositada que suaviza las oscilaciones. Por este motivo, decidimos determinar la posición de los mínimos y los máximos a partir del espectro que resulta de restarle al espectro original, una función, que llamaremos “función base”, que describa el comportamiento decreciente. Esta función base se determinó de dos maneras:

(1) Mediante un ajuste lineal en escala log-log en las regiones de mínimos (función base 1); esto da una función que está en la base del espectro.

(2) Mediante un ajuste lineal en escala log-log en toda la región de las oscilaciones (función base 2); esto da una función base que pasa aproximadamente por el medio de las oscilaciones del espectro (los máximos quedan por encima y los mínimos por debajo).

Luego de restar cada función base a los espectros originales, se obtuvieron los valores de los máximos y mínimos de intensidad, los cuales fueron introducidos en el programa X'Pert Reflectivity para la determinación de espesores por el método conocido como "método directo". Para cada par de mínimos (o máximos) consecutivos se obtuvo un valor de espesor. Se realizó un promedio de estos valores y se determinó la desviación estándar asociada. Los resultados se muestran en la tabla 7.3, junto con los espesores obtenidos por el método de transformada de Fourier, aplicado con el mismo programa de ajuste.

También es posible determinar los espesores a partir del ajuste de los espectros completos. Los programas de ajuste para los espectros de reflectividad son similares a los utilizados para los espectros de difracción de polvos: el espectro se predice en función de ciertos parámetros refinables, entre los cuales se encuentran los espesores, las densidades, las rugosidades, etc. Realizamos los ajustes con dos programas diferentes (X'Pert Reflectivity y la aplicación MotoFit de Igor Pro) a fin de comparar los resultados. La predicción de los espectros de XRR obtenidos en equipos convencionales es bastante más difícil que la de los obtenidos mediante fuentes más colimadas (radiación de sincrotrón, por ejemplo), debido a que la divergencia del haz y otros efectos asociados al equipo degradan los espectros y dificultan la predicción. Creemos que por este motivo los ajustes globales no fueron óptimos (ver figura 7.3 a modo de ejemplo). De todas maneras, los resultados obtenidos a partir del ajuste de los espectros con ambos programas se incluyeron en la tabla 7.3 a modo de comparación.

El programa X'Pert Reflectivity no da una estimación del error asociado al espesor, en tanto que los errores arrojados por la aplicación de IGOR Pro son muy pequeños (subestimados según nuestro punto de vista).

Tabla 7.3: Parámetros relacionados con el espesor másico de las películas estudiadas, obtenidos a partir de los espectros de reflectometría de rayos x. La columna $\rho(\theta_c)$ corresponde a las densidades obtenidas a partir de los ángulos críticos; la columna FT corresponde a los espesores lineales obtenidos mediante el método de transformada de Fourier. En las dos últimas columnas se han incorporado los espesores obtenidos a partir de los ajustes con los dos programas utilizados.

Película	θ_z (°)	θ_c (°)	$\rho(\theta_c)$ (g/cm ³)	$\rho_{nominal}$ (g/cm ³)	Espesor (nm)			
					Método Directo	FT	Ajustes X'Pert IGOR	
Si	0,017	0,2185	2,28±0,04	2,32	12,8±0,5	12,4	12,2	12,00±0,01
SiO ₂	0,016	0,2095	2,14±0,04	2,64	12,7±0,6	--	--	--
Ti	0,016	0,2669	3,86±0,05	4,5	11,3±1,0	10,7	11,2	11,35±0,01
TiO ₂	0,018	0,2661	3,56±0,04	4,26	10,9±0,8	10,2	10,6	10,80±0,08
Al	0,018	0,2167	2,31±0,02	2,7	--	--	11,5	11,3±0,1
Al ₂ O ₃	0,016	0,2592	3,29±0,05	3,97	12±2	12	11,7	12,1±0,7

Como puede verse en la tabla, los espesores obtenidos con los distintos métodos resultaron bastante similares, presentando diferencias menores que el 7% en los casos en los que es posible realizar una comparación. Los valores obtenidos por el método directo son los que presentan mayor error, no obstante, creemos que tanto el espesor como la incerteza determinada por este método es más representativa, por lo que decidimos utilizar dichos valores para el cálculo de la sección eficaz. En el caso de Al, no fue posible aplicar este método debido a que presenta pocos mínimos y máximos visibles (ver figura 7.2). Para este caso, utilizamos un valor medio entre las determinaciones obtenidas a partir de los ajustes, asociando una incerteza del 10% a este valor. Los errores relativos asociados a los espesores van desde el 4% hasta el 17%, lo cual implica que es una de las fuentes de error más influyentes en la determinación de las secciones eficaces.

En cuanto a los valores obtenidos para las densidades, puede verse que en todos los casos la densidad $\rho(\theta_c)$ determinada a partir del ángulo crítico mediante la fórmula (II.1) es menor que el valor nominal. Esto puede deberse a la manera en la que los átomos se acomodan para estas capas de espesor nanométrico y además puede estar relacionado con la técnica de deposición utilizada. Los errores asociados fueron obtenidos por propagación en la ecuación (II.8), tomando el valor del paso angular en θ ($0,002^\circ$) como incerteza para el ángulo crítico. Los errores relativos resultantes son menores al 2% en todos los casos. Una gran discrepancia se observa entre los espesores nominales (producto de la tasa por el tiempo de deposición) y los determinados por XRR; esto podría estar relacionado a la determinación de la tasa de deposición, la cual se realiza asumiendo determinadas densidades.

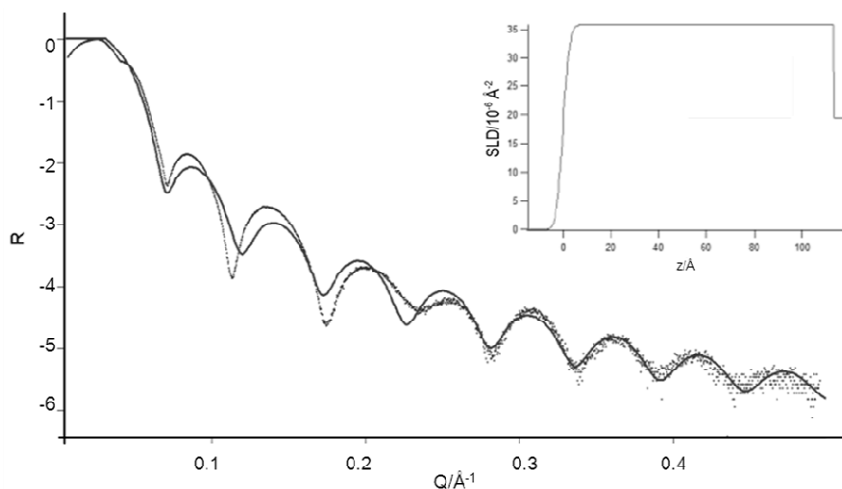


Figura 7.3: Ejemplo de ajuste con la aplicación MotoFit del programa IGOR Pro del espectro XRR correspondiente a la película de Ti depositado sobre sustrato de Si. Los puntos corresponden al espectro experimental y la línea al ajuste. El gráfico más grande corresponde al logaritmo de la reflectividad R en función del módulo de la transferencia de momento Q , mientras que el gráfico interior corresponde a la densidad de longitud de scattering (Scattering Length Density –SLD), en función de la profundidad z medida desde la superficie de la película.

Determinación de $\Delta\Omega$

El cálculo del ángulo sólido subtendido por el detector es una de las determinaciones que más problemas trae aparejada. De acuerdo a los datos provistos por el fabricante, para el detector de 10

mm² de área ubicado a 58 mm de la muestra, el ángulo sólido $\Delta\Omega$ es de $3,0 \times 10^{-3}$ sr. Si tenemos en cuenta que el área activa del detector suele ser un poco menor al área nominal, el valor del ángulo sólido provisto por el fabricante estaría sobreestimado. Por otro lado, pequeñas incertezas en la distancia detector-muestra introducen grandes errores en la determinación del ángulo sólido. Por ejemplo, un error de 3 mm en la posición del detector implica una incerteza del 10% en el valor del ángulo sólido. Debido a que es difícil el acceso al interior de la cámara donde se encuentra el detector, resulta muy dificultoso corroborar mediante mediciones directas el valor de la distancia muestra-detector y el área del detector. Por estos motivos optamos por una estrategia diferente para determinar $\Delta\Omega$, la cual se basa en la comparación de una zona del espectro de emisión experimental correspondiente al continuo y la misma zona del espectro obtenido mediante simulación Monte Carlo.

Sea $b(E, \Delta E_{sim}, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ el valor dado por la simulación para el número de fotones del continuo por partícula incidente por intervalo de energía ΔE_{sim} que salen de la muestra con energía entre E y $E+\Delta E_{sim}$ para un ángulo de *take off* ψ , en un ángulo sólido $\Delta\Omega_{sim}$, y a una energía de incidencia E_o . La intensidad medida de fotones del continuo $I(E)$ con energía entre E y $E+\Delta E$ por intervalo de energía se relaciona con $b(E, \Delta E_{sim}, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ mediante la siguiente expresión:

$$I(E) = i\Delta t \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{1}{\Delta E} \varepsilon(E) \frac{b(E, \Delta E_{sim}, E_o, \Delta\Omega_{sim}) \Delta E_{sim}}{\frac{\Delta\Omega_{sim}}{4\pi}} \quad (7.6)$$

donde i y Δt son, respectivamente, la corriente y el tiempo vivo de medición; $\Delta\Omega$ es el ángulo sólido experimental (que queremos determinar); ΔE , el ancho de cada canal en el espectro medido (igual a la ganancia del detector) y $\varepsilon(E)$ es la eficiencia del detector para la energía E .

Comparando el espectro experimental –miembro izquierdo de la ecuación (7.6)– con los valores de $b(E, \Delta E_{sim}, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ arrojados por la simulación Monte Carlo puede determinarse el valor del ángulo sólido, suponiendo conocidos el resto de los parámetros involucrados en la relación (7.6). En este trabajo realizamos la comparación para el caso de la muestra de carbono (correspondiente al sustrato sin capa depositada) medida a una energía de incidencia de 15 keV (ver sección experimental). Realizamos la comparación en la zona del espectro entre 3 keV y 6 keV ya que en dicha zona puede aproximarse $\varepsilon(E)$ por 0,77, que corresponde al valor de la fracción del área activa del detector (ver subsección 4.1.3 del capítulo 4). Además, el intervalo energía ΔE_{sim} se eligió igual al valor ΔE , simplificando la expresión (7.6). Para realizar la comparación, ajustamos con una parábola los valores de $b(E, \Delta E_{sim}, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ arrojados por la simulación en función de la energía E y realizamos el cociente entre dicha parábola y el espectro experimental para todas las energías en el intervalo antedicho. Dichos cocientes fueron promediados y de allí se estimó el ángulo sólido mediante la siguiente expresión:

$$\Delta\Omega = \frac{\sum_i \frac{I(E)}{b_{ajust}(E)}}{N_{canal}} \Delta\Omega_{sim} \frac{1}{i\Delta t} \quad (7.7)$$

donde el primer factor del lado derecho de la ecuación (7.7) corresponde al promedio de los cocientes entre las intensidades experimentales $I(E)$ y la parábola de ajuste $b_{ajust}(E)$, N_{canal} es el número de canales en el espectro en la región de energías donde se realiza la comparación ($N_{canal}=3000$ en nuestro caso) y la suma se realiza sobre todos los canales que corresponden a energías entre 3 keV y 6 keV.

El ángulo sólido obtenido a partir de la expresión (7.7) fue de $(2,01 \pm 0,12) \times 10^{-3}$ sr, donde el error se determinó en base a la desviación estándar del promedio. Como puede verse, el valor encontrado es 1,5 veces menor al valor dado por el fabricante. En la figura 7.4 se muestra el espectro de carbono

medido en la zona donde se realizó la comparación, junto con la expresión para $I(E)$ obtenida a partir del lado derecho de la ecuación (7.6) utilizando el valor de $\Delta\Omega$ obtenido mediante de la expresión (7.7) y los valores de $b(E, \Delta E_{sim}, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ arrojados por la simulación. Además, se incorporó a la figura el espectro que resulta utilizando la parábola de ajuste $b_{ajust}(E)$ en vez de los valores de $b(E, \Delta E, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ en la ecuación (7.6).

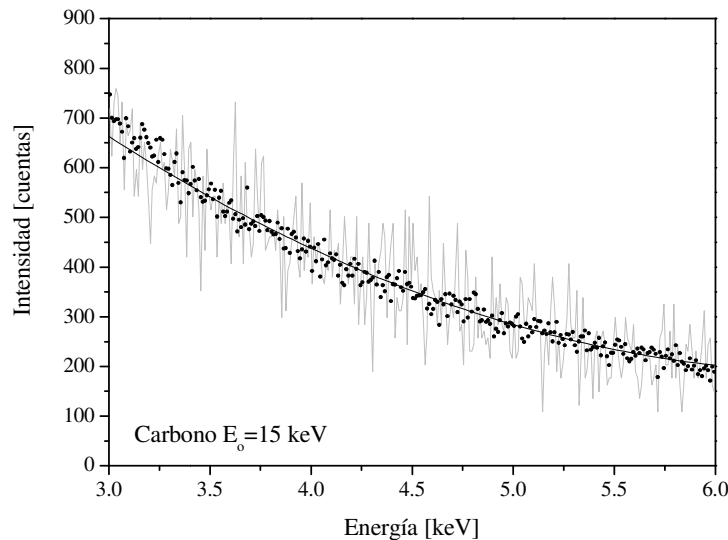


Figura 7.4: Espectro correspondiente al sustrato de carbono medido con una energía de incidencia de 15 keV.

●: espectro experimental; —: valores de $b(E, \Delta E, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ obtenidos mediante la simulación Monte Carlo multiplicados por los factores involucrados en el miembro de la derecha de la expresión (7.6) y - - -: valores de $b_{ajust}(E)$ determinados a partir del ajuste de los datos de $b(E, \Delta E, E_o, \Delta\Omega_{sim})$ multiplicados por el mismo factor antes mencionado.

Procesamiento de los espectros de rayos x

Como mencionamos anteriormente, los espectros de emisión de rayos x fueron medidos en las películas depositadas sobre sustrato de carbono. El carbono es el sustrato óptimo dentro de los sustratos disponibles porque presenta un coeficiente de electrones retrodispersados menor, contribuyendo en menor medida al espectro de rayos x medido. Sin embargo, presenta un problema: el pico suma de carbono cae exactamente en la zona del pico O- $K\alpha$. Por ello, hay que ser cuidadosos cuando se quiere determinar la sección eficaz K del O, o el espesor de la capa de oxidación espontánea en las películas metálicas. Para tener en cuenta la contribución del pico suma de carbono se procesaron los espectros correspondientes al sustrato de carbono sin capa depositada medidos a distintas energías de incidencia. Se determinó, por un lado, la energía media de dicho pico suma y, por otro lado, su intensidad I_{suma} como función del cuadrado de la intensidad I_C^2 del pico principal C- $K\alpha$. Utilizando los parámetros de calibración (ganancia y cero) nominales, encontramos que el pico suma de carbono tiene su centro en $0,536 \pm 0,005$ keV; esto es un poco diferente a el doble de la energía C- $K\alpha$ publicada por Bearden (0,554 keV), lo cual puede deberse a efectos del detector, ya que para energías cercanas al pico C- $K\alpha$ o menores la calibración deja de ser lineal, el ruido electrónico asociado al preamplificador del detector limita la eficiencia del sistema de rechazo de pulsos superpuestos (pile-up rejection) (272).

Además, la energía del pico suma depende del grado de solapamiento de las señales que ingresan al detector (76): mientras menos solapadas estén las señales, menor será la energía del pico suma. En cuanto a la intensidad del pico suma, de acuerdo a la expresión (2.20), su relación con I_C^2 debe ser lineal, con ordenada al origen nula. Nosotros corroboramos esta relación lineal; pero, en el rango de energías estudiadas, observamos que la recta que mejor ajusta los puntos tiene ordenada al origen distinto de cero (ver figura 7.5). La pendiente y la ordenada al origen obtenidas fueron incorporadas al programa POEMA para el procesamiento posterior de los espectros correspondientes a las películas delgadas estudiadas.

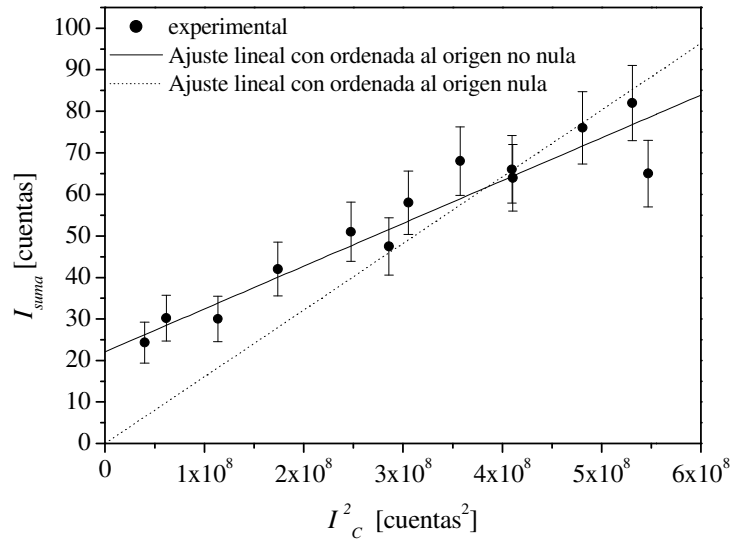


Figura 7.5: Intensidad del pico suma de carbono I_{suma} en función del cuadrado de la intensidad del pico C-K. Ajuste lineal a los datos experimentales con ordenada al origen no nula (—) y nula (.....).

Una vez predicho correctamente el pico suma de C, ajustamos con el programa POEMA los espectros correspondientes a las películas delgadas y determinamos, para cada energía de incidencia y para cada elemento de cada muestra, los parámetros α , involucrados en las expresiones (7.1) a (7.4). Como dijimos anteriormente, si todos los factores en (7.1) fueran correctos, entonces los valores de α deberían ser iguales al producto de la corriente de sonda i por el tiempo vivo de medición Δt y por el ángulo sólido subtendido por el detector $\Delta\Omega/4\pi$. Cualquier apartamiento de α con el producto antedicho es asociado a una corrección a la sección eficaz Q incorporada en el programa POEMA (ver capítulo 3). De esta manera, la corrección ξ_Q al modelo de sección eficaz incorporada en el programa puede escribirse de la siguiente manera:

$$\xi_Q = \frac{\alpha}{i\Delta t \frac{\Delta\Omega}{4\pi}} \quad (7.8)$$

y entonces la sección eficaz experimental está dada por el producto $\xi_Q Q$. La estrategia seguida para los ajustes fue la siguiente: primero, en una zona amplia del espectro (que incluya todos los picos característicos presentes), se refinaron los parámetros de fondo, escala de picos –factor α en la

ecuación (7.4)–, parámetros de calibración (ganancia y cero), parámetros de ancho de picos (ruido electrónico y Fano) y el espesor del óxido superficial en el caso de las películas metálicas. Posteriormente, se ajustó el fondo y el parámetro α en una zona de amplitud aproximadamente de 500 eV alrededor del pico característico a estudiar. A la expresión (7.5) para el cálculo del error de la sección eficaz se le sumó en cuadratura el error relativo de α arrojado por el programa, el cual está ligado a errores del ajuste. De todas maneras, el error relativo de α resultó en todos los casos menor que el 0,8%, lo cual es despreciable frente al resto de las incertezas involucradas en (7.5).

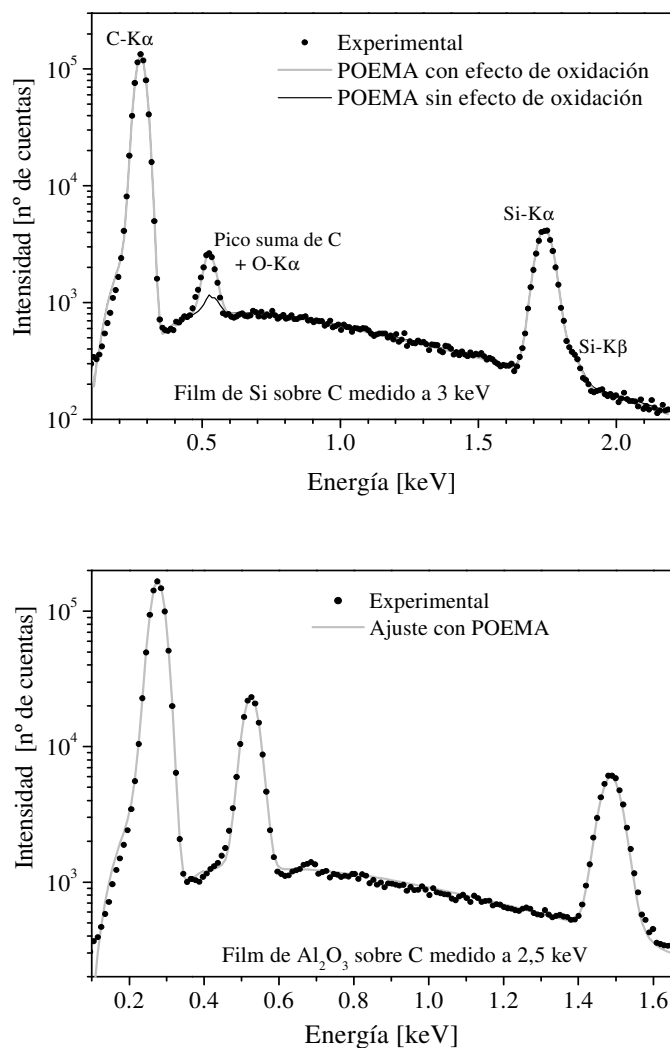


Figura 7.6: Espectros de emisión de rayos x para las capas de Si y Al₂O₃, medidos a 3 keV y 2,5 keV, respectivamente. ●: espectros experimentales; —: ajuste final, considerando todos los efectos del sustrato y de la oxidación superficial; - - -: ajuste sin considerar la presencia de oxidación superficial.

En la figura 7.6 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste obtenido para la película de Si medido a 3 keV y para la capa de Al₂O₃ medido a 2,5 keV. Puede verse cómo mejora la predicción del espectro cuando se tiene en cuenta la oxidación superficial (figura 7.6 a) presente en la capa de Si. Los

espesores máxicos de los óxidos espontáneos determinados a partir del refinamiento para las capas de Al y Si son de $(0,21 \pm 0,08) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ y $(0,061 \pm 0,002) \mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente, los cuales corresponden a espesores lineales de $(5,4 \pm 0,2) \text{ nm}$ y $(2,3 \pm 0,1) \text{ nm}$ si se utilizan las densidades nominales $3,97 \text{ g}/\text{cm}^3$ y $2,64 \text{ g}/\text{cm}^3$ para el Al_2O_3 y SiO_2 respectivamente. Para el espectro de titanio, no fue posible refinar el espesor de la capa de óxido superficial debido a que, además de ser de baja intensidad del pico de oxígeno, las líneas L del metal se superponen con la línea O-K α . Por este motivo, en el refinamiento se fijó el espesor máxico del óxido en $0,1704 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (que corresponde a una capa de 4 nm de espesor, tomando la densidad de TiO_2 como la correspondiente a una muestra extensa, es decir $4,26 \text{ g}/\text{cm}^3$) y se incorporaron las líneas Ti-L de acuerdo a las energías propuestas por Bearden y con probabilidades de transición obtenidos por extrapolación de los datos de Pia et al. (86).

En las figuras 7.7 a 7.11 se muestran las secciones eficaces de ionización para la capa K obtenidas para Al, Si, Ti, O y C, respectivamente, junto con determinaciones experimentales, teóricas y empíricas de otros autores. A partir de las figuras 7.7, 7.8 y 7.9 puede verse que las secciones eficaces obtenidas en este trabajo a partir de los espectros de emisión correspondientes a las películas puras y las capas de los óxidos, son indistinguibles dentro del error experimental para las capas de Al y Ti puro y las capas de los óxidos correspondientes; mientras que, para Si y SiO_2 las discrepancias son algo mayores. Esta diferencia puede deberse a la determinación del espesor de la capa de Si. Recordemos que los espesores se determinaron a partir de los espectros XRR correspondientes a las muestras depositadas sobre sustrato de Si. En el caso de la película de Si sobre sustrato de Si, si bien la densidad cambia al pasar de la película al sustrato (dando lugar a las oscilaciones que se observan en la figura 7.2), el número atómico no lo hace, por lo que es esperable tener errores mayores cuando la capa y el sustrato están compuestos del mismo material –ver ecuaciones (II.2) y (II.8) del apéndice II–. El error experimental no nos permite deducir si el tipo de ligadura del metal o metaloide afecta la sección eficaz de ionización de la capa K. Es razonable que ello no suceda (o que la variación sea muy pequeña), debido a que las capas internas son las menos afectadas por efectos químicos.

En la tabla 7.4 se presentan, para las energías de incidencia estudiadas, los valores correspondientes a los promedios pesados por la inversa de los errores de las secciones eficaces para Al, Si, Ti, O y C. Estos valores de \bar{Q}_K^j que figuran en la tabla se determinaron mediante la siguiente relación:

$$\bar{Q}_K^j = \frac{\sum_i \frac{Q_{K,i}^j}{\Delta Q_{K,i}^j}}{\sum_i \frac{1}{\Delta Q_{K,i}^j}} \quad (7.9)$$

donde $Q_{K,i}^j$ es la sección eficaz de ionización de la capa K determinada experimentalmente para el elemento j (Al, Si, Ti, O ó C) de la muestra i, $\Delta Q_{K,i}^j$ es el error asociado a dicha determinación –ecuación (7.5)– y la suma se realiza sobre las muestras que involucran determinaciones de secciones eficaces del elemento considerado: películas del elemento puro y el óxido correspondiente en el caso de Al, Si y Ti; muestras correspondientes a Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 para O. Para carbono, la suma se extiende a las secciones eficaces de ionización de C determinadas a partir del análisis de la influencia del sustrato en el espectro de emisión de todas las capas estudiadas más los espectros del sustrato sin capa depositada. Los errores $\sigma \bar{Q}_K^j$ incluidos en la tabla fueron estimados de la siguiente manera:

$$\sigma \bar{Q}_K^j = \text{Max} \left\{ \frac{|Q_{K,i}^j - Q_{K,l}^j|}{2} \quad i, l = \{\text{muestras estudiadas}\} \right\} \quad (7.10)$$

donde el miembro de la derecha corresponde a la mitad de la máxima diferencia entre las secciones eficaces determinadas para el elemento j .

A modo de comparación, en las figuras 7.7 a 7.11 se incorporaron expresiones derivadas a partir de cálculos teóricos dadas por Campos et al. (88) y por Bote et al. (261). Campos et al. (88) obtuvieron funciones analíticas de las secciones eficaces a partir del ajuste de los datos teóricos basados en la aproximación DWBA calculados por Seguí et al. (2) y Bote et al. (261) determinaron funciones analíticas a partir de la parametrización de cálculos teóricos realizados por dicho autor combinando las aproximaciones DWBA y PWBA. En las figuras 7.10 y 7.11 correspondientes a las secciones eficaces de O y C, respectivamente, se agregaron los resultados teóricos basados en la aproximación PWBA de Barlett y Stelbovics (273) y los de Tiwari y Tomar (274); estos dos últimos autores incorporaron además efectos intercambio, coulombianos y relativistas junto con contribuciones de interacción transversal. Para Al, C, y O se agregaron además los resultados teóricos de Khare et al. (275), quienes utilizaron la aproximación PWBA introduciendo modificaciones que tienen en cuenta la aceleración del electrón incidente debida al campo del núcleo del átomo blanco. Finalmente, en la figura 7.11 correspondiente a las secciones eficaces de carbono se agregaron los cálculos basados en la versión relativista del modelo binary-encounter Bethe (RBEB), publicados por Santos et al. (276).

A fin de realizar comparaciones con algunas de las expresiones empíricas y semiempíricas disponibles en la literatura, se agregaron en todas las figuras las expresiones empíricas obtenidas por Hombourger (265) a partir del ajuste de datos experimentales; la función determinada por Haque et al. (277), quienes utilizaron como base para el ajuste de datos experimentales la fórmula de Bell et al. (266)

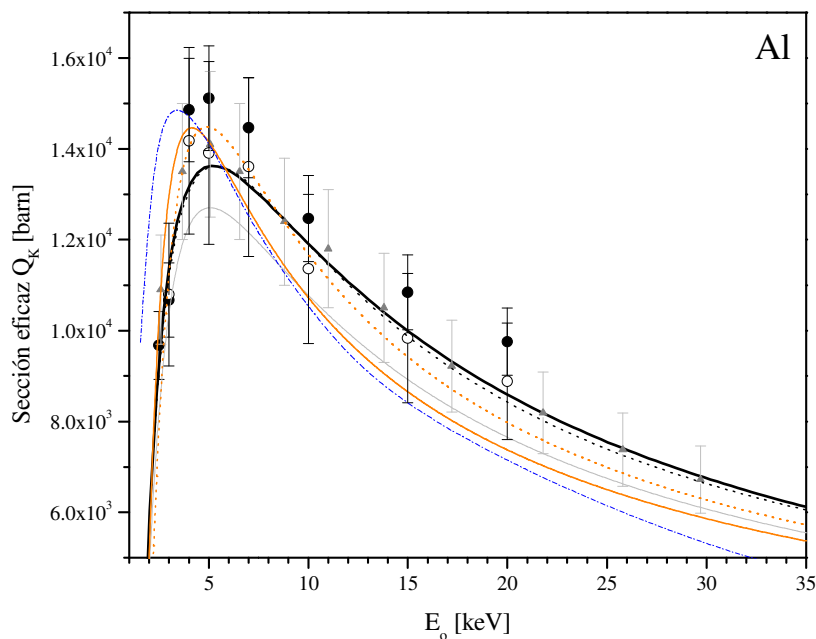


Figura 7.7: Sección eficaz de ionización para la capa K de aluminio en función de la energía E_0 de los electrones incidentes. Los puntos indican datos experimentales. Datos obtenidos en el presente trabajo a partir del análisis de las películas de Al (●) y de Al_2O_3 (○); ▲: Ref. (279). Las líneas indican expresiones empíricas y datos teóricos: —: Ref. (265), —: Ref. (277),: Ref. (261), —: Ref. (88);: Ref. (278) y -.-.-: Ref. (275).

incorporando correcciones relativistas y por efectos iónicos y la expresión propuesta por Talukder et al. (278), quienes también utilizaron como base una versión simplificada de la fórmula de Bell, incorporando correcciones relativistas y por efectos iónicos similares a los utilizados por Haque et al. Para evaluar las funciones empíricas propuestas por estos autores, se utilizaron las energías de ionización de la capa K reportadas por Bearden y Burr (210). En el caso de la expresión publicada de Talukder et al. (278), debido a que los coeficientes publicados en su artículo presentan un error de impresión, se utilizaron coeficientes comunicados por dichos autores de manera privada para la fórmula de Bell.

Los determinaciones experimentales incorporadas en las figuras 7.7 a 7.11 corresponden a los datos publicados por Hink y Ziegler (279) para Al, Shchagin et al. (280) para Si, Platten et al. (281) para Si y O, Jessenberger y Hink (282) y He et al. (283) para Ti, Glupe y Mehlhorn (284) para Ti, Tawara et al. (285) para O y C y Hink y Paschke (286) para C. Los datos de estos autores se encuentran en la recopilación de los datos existentes en la literatura hasta diciembre del año 1999 realizada por Liu et al. (268). En el caso de Ti, agregamos en la figura 7.9 los valores publicados por An et al. (267) en 2003. Según nuestro conocimiento, estos son los todos los datos experimentales existentes en la literatura hasta el momento para los elementos y energías estudiadas en este trabajo.

En general, los datos experimentales obtenidos aquí están en buen acuerdo con la mayoría de los resultados experimentales de otros autores, excepto con los valores obtenidos por Shchagin et. al (280) y He et al. (283) para silicio y titanio, respectivamente. Los datos de las secciones eficaces de Ti obtenidos por He et al. (283) caen sistemáticamente por debajo del resto de las determinaciones, tanto

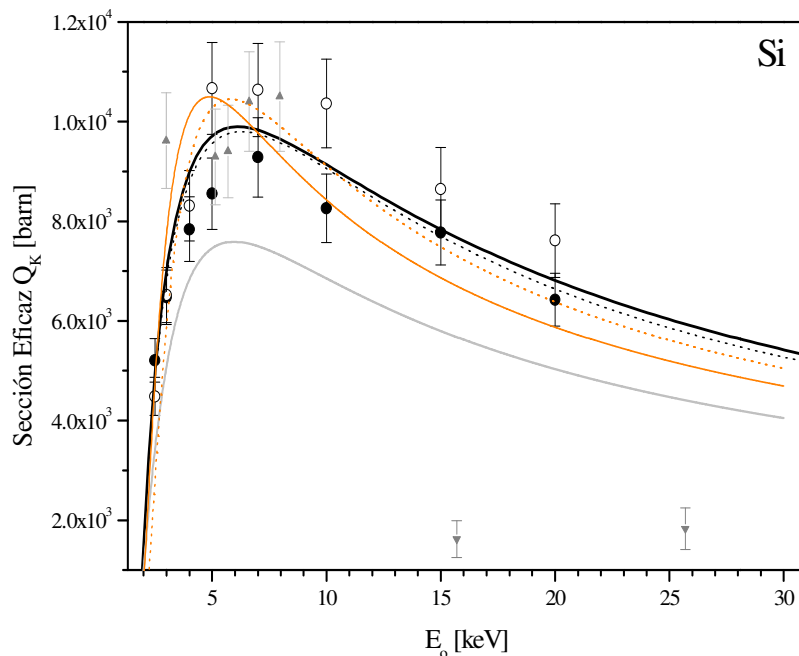


Figura 7.8: Sección eficaz de ionización para la capa K de silicio en función de la energía E_0 de los electrones incidentes. Los puntos indican datos experimentales. Datos obtenidos en el presente trabajo a partir del análisis de las películas de Si (●) y de SiO₂ (○); ▲: Ref. (281); ▼: Ref. (280). Las líneas indican expresiones empíricas y datos teóricos: —: Ref. (265), —: Ref. (277), - - - -: Ref. (261), —: Ref. (88) y: Ref. (278).

experimentales como teóricas y empíricas. Como fue propuesto por An et al. (267), esto puede atribuirse al método de determinación de los espesores utilizado por dicho autor, mediante el cual el espesor de la capa se dedujo a partir del pesado de un área conocida del material con una balanza de precisión. Los valores experimentales de Jessenberger y Hink (282) para Ti están en muy buen acuerdo con las expresiones empíricas y teóricas.

La expresión empírica de Hombourger (265) se encuentra por debajo de la tendencia global para Al y Si, y se aproxima más al resto de los datos para Ti, O y C. Las expresiones empíricas de Haque et al. (277) y Hombourger (265) no predicen las secciones tan bien como las fórmulas analíticas de Bote et al. (261) y Campos et al. (88) deducidas a partir de los cálculos teóricos basados en DWBA. Las secciones eficaces de Al y Ti determinadas aquí son levemente mayores que las predichas por Campos et al. (88) para la mayoría de las energías.

Las secciones eficaces para Al arrojadas por los cálculos teóricos basados en la aproximación PWBA, realizados por Khare et al. (275) no representan de manera correcta la tendencia de los datos experimentales para energías mayores a 9 keV ya que decaen muy rápidamente para esas energías. En el caso de Ti, nuestros datos y los datos experimentales de An et al. (267) parecen indicar que, para energías mayores a 12 keV, las secciones eficaces serían alrededor del 10% mayores que las predicciones de los modelos DWBA y las expresiones empíricas de Hombourger (265) y Haque et al. (277).

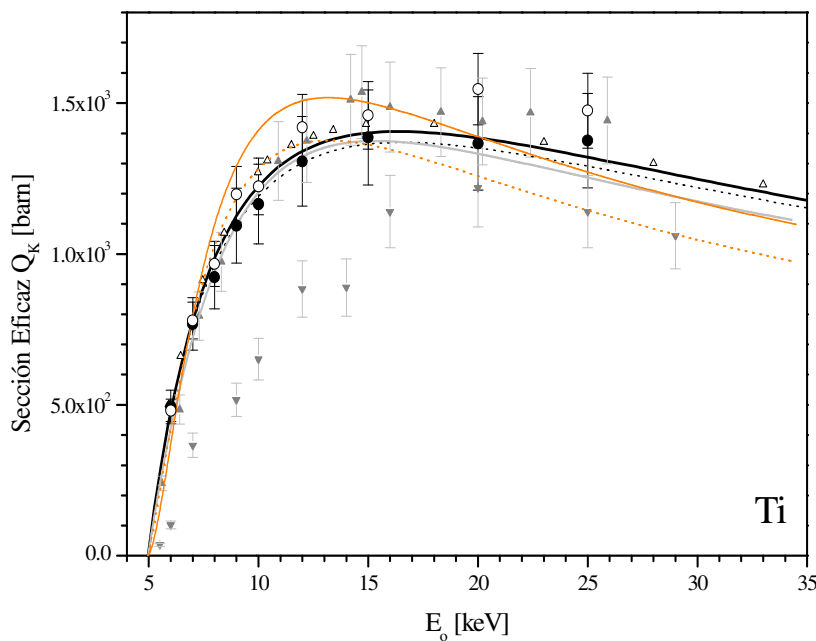


Figura 7.9: Sección eficaz de ionización para la capa K de titanio en función de la energía E_0 de los electrones incidentes. Los puntos indican datos experimentales. Datos obtenidos en el presente trabajo a partir del análisis de las películas de Ti (●) y de TiO_2 (○); ▲: Ref. (267); ▼: Ref. (283); Δ: Ref. (282). Las líneas indican expresiones empíricas y datos teóricos: —: Ref. (265), —: Ref. (277),: Ref. (261), —: Ref. (88) y: Ref. (278).

Para las determinaciones individuales de secciones eficaces de Al, Si, y Ti, de las fuentes de error mencionadas al comienzo de la sección –ecuación (7.5)–, las más influyentes corresponden a las incertezas del ángulo sólido subtendido por el detector (6%), y a las incertezas en los espesores (10%, 17%, 4%, 7%, 9% y 5% para Al, Al₂O₃, Si, SiO₂, Ti y TiO₂, respectivamente), es decir, nuestras determinaciones individuales están sujetas a incertezas de entre 7% y 18%. De todas maneras, los errores de los valores promedio determinados a partir de la dispersión de las determinaciones individuales –ecuación (7.10)– no superan el 12% (ver tabla 7.4).

Los valores medios de la sección eficaz del O en función de la energía obtenidos a partir de las películas de SiO₂, Al₂O₃ y TiO₂ se muestran en la figura 7.10, mientras que las secciones eficaces para C, determinadas a partir de los espectros de emisión de las capas sobre dicho sustrato y al sustrato solo pueden verse en la figura 7.11. Para cada determinación individual, a las dos fuentes de error más influyentes mencionadas en el párrafo anterior debe agregarse en estos casos la incerteza en la eficiencia del detector (estimada en alrededor del 10% para C y 8% para O asumiendo incertezas del 8% en los espesores característicos del detector). Estas tres fuentes de error implican incertezas entre el 12% y el 22% en las determinaciones individuales.

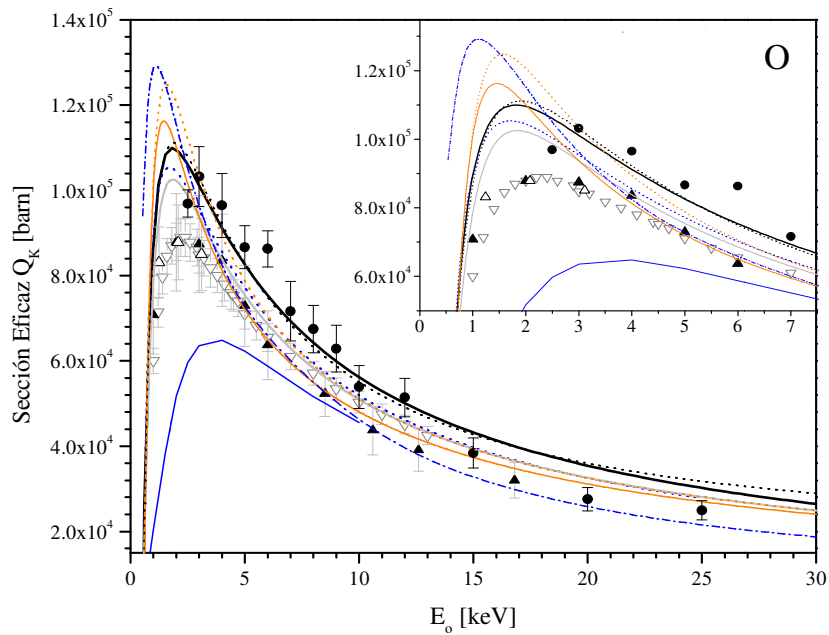


Figura 7.10: Sección eficaz de ionización para la capa K de oxígeno en función de la energía E_0 de los electrones incidentes. Los puntos indican datos experimentales. ●: promedios de los valores obtenidos a partir de las secciones determinadas con las películas de SiO₂, TiO₂ y Al₂O₃; ▲: Ref. (285); ▽: Ref. (284); △: Ref. (281). Las líneas indican expresiones empíricas y datos teóricos: —: Ref. (265), —: Ref. (277),: Ref. (261), —: Ref. (88) y: Ref. (278),: Ref. (274) y —: Ref. (273). El gráfico interior es un zoom para energías entre 0 y 7 keV, se han quitado las barras de error de los datos experimentales para mejor visualización de los puntos y curvas.

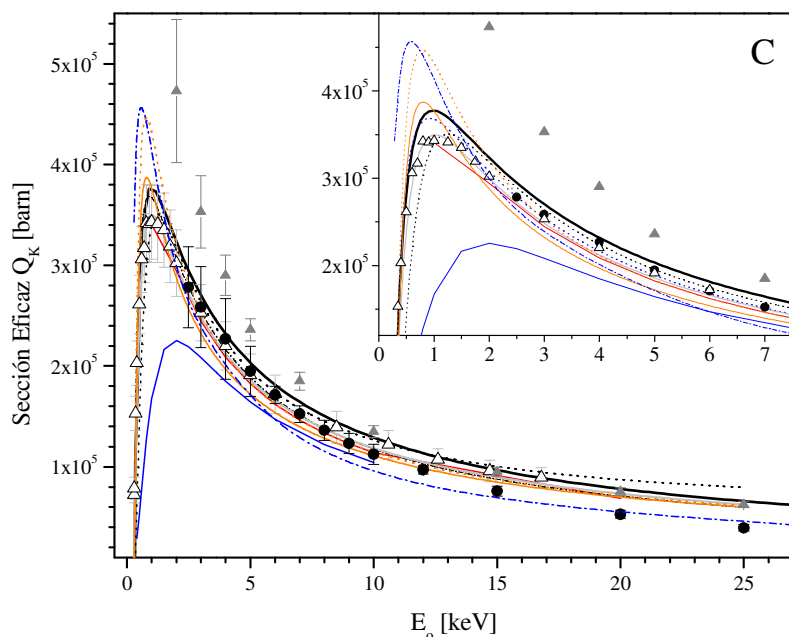


Figura 7.11: Sección eficaz de ionización para la capa K de carbono en función de la energía E_0 de los electrones incidentes. Los puntos indican datos experimentales. ●: promedios de los valores obtenidos a partir de las secciones determinadas con las películas de Si, SiO₂, Ti, TiO₂, Al, Al₂O₃ y con el sustrato de carbono sin capa depositada; △: Ref. (285); ▲: Ref. (286). Las líneas indican expresiones empíricas y datos teóricos: —: Ref. (265), —: Ref. (277),: Ref. (261), —: Ref. (88) y: Ref. (278),: Ref. (274), —: Ref. (273) y —: Ref. (276). El gráfico interior es un zoom para energías entre 0 y 7 keV, se han quitado las barras de error de los datos experimentales para mejor visualización de los puntos y curvas.

Las determinaciones experimentales de secciones eficaces K de O obtenidas aquí están por encima de las predicciones teóricas y modelos empíricos para energías menores a 9 keV (exceptuando el dato para energía de 2,5 keV), mientras que las mediciones reportadas en (284) y (285) caen por debajo de las predicciones del modelo DWBA para esas energías. Para energías mayores a 15 keV, los datos experimentales existentes (incluidos los de este trabajo) se encuentran por debajo de las determinaciones experimentales, las empíricas y las teóricas basadas en DWBA. Nuestros datos están en buen acuerdo con las determinaciones experimentales de secciones eficaces de C realizadas por Tawara et al. (285), mientras que los valores publicados por Hink y Paschke (286) parecen sobreestimar las secciones eficaces de C para energías menores a 7 keV.

Tanto para las secciones eficaces de ionización K de O como de C, los cálculos teóricos de Barlett y Stelbovics (273) caen muy por debajo de la tendencia general, lo cual indica que los cálculos basados en la aproximación PWBA no son buenos para determinar las secciones eficaces de estos elementos en el rango de energías estudiado aquí. Sin embargo, cuando se incorporan otros efectos a esta aproximación, como los incorporados por Khare et al. (275), los cálculos mejoran significativamente. Por otro lado, el resto de los modelos presenta grandes discrepancias en la región donde la sección eficaz es máxima (energías de alrededor de 2,8 veces la energía crítica del elemento considerado).

Es importante aclarar que las secciones eficaces para el carbono fueron determinadas a partir del análisis de la contribución al espectro de rayos x del sustrato y de los espectros del sustrato sin capa depositada. En este caso, al tratarse de una muestra extensa, debe incorporarse a la predicción de las intensidades características del sustrato correcciones por efectos de matriz. En el capítulo 3 se presentaron los modelos utilizados en el programa POEMA para dar cuenta de estos efectos. El buen acuerdo global obtenido para las secciones eficaces de carbono está indicando que las correcciones por efectos de matriz incorporadas funcionan de manera correcta para predecir la intensidad de rayos x del sustrato.

Tabla 7.4: Secciones eficaces de ionización de la capa K para Al, Si, Ti, O y C obtenidas en este trabajo. Los valores indicados corresponden al promedio de las secciones eficaces pesado por los errores asociados determinaciones realizadas para cada elemento y energía. En todos los casos, el error se estimó como el máximo valor absoluto de las diferencias de las secciones eficaces con las que se realizó el promedio.

E_o [keV]	Sección eficaz \overline{Q}_K^j [10^3 barn]				
	Al	Si	Ti	O	C
2,5	9,7 \pm 0,4	4,8 \pm 0,3		97 \pm 7	278 \pm 43
3	10,65 \pm 0,05	6,59 \pm 0,05		104 \pm 7	258 \pm 42
4	14,5 \pm 0,4	8,1 \pm 0,3		97 \pm 2	227 \pm 39
5	14,6 \pm 0,7	9,5 \pm 1,0		86 \pm 2	195 \pm 24
6			0,485 \pm 0,005	86 \pm 10	171 \pm 9
7	14,1 \pm 0,5	9,9 \pm 0,7	0,773 \pm 0,005	71 \pm 2	152 \pm 9
8			0,946 \pm 0,020	67 \pm 5	136 \pm 10
9			1,15 \pm 0,05	62 \pm 5	124 \pm 9
10	12,0 \pm 0,6	9,1 \pm 1,1	1,20 \pm 0,02	54 \pm 3	112 \pm 11
12l			1,37 \pm 0,05	51 \pm 4	97 \pm 4
15	10,5 \pm 0,6	8,2 \pm 0,5	1,43 \pm 0,04	38 \pm 2	76 \pm 5
20	9,4 \pm 0,5	6,9 \pm 0,6	1,50 \pm 0,09	28 \pm 3	53 \pm 4
25			1,43 \pm 0,05	25 \pm 2	39 \pm 3

7.5 Conclusiones

En este capítulo presentamos valores experimentales de secciones eficaces de ionización de la capa K de C, O, Al, Si, Ti para energías de incidencia entre 2,5 y 25 keV. Es importante contar con determinaciones experimentales para poder chequear la precisión de modelos teóricos y para desarrollar aproximaciones empíricas más representativas.

Para el procesamiento de los espectros de emisión de rayos x utilizamos el programa POEMA, al cual le incorporamos correcciones para tener en cuenta la presencia de una capa de óxido superficial en las películas metálicas. La presencia de dicha capa es claramente apreciable en el pico de O que aparece en los espectros de estas películas de mono elementales. Además, mediante el refinamiento pudimos estimar los espesores de dichos óxidos superficiales para Al y Si. Por otro lado, la influencia de los electrones retrodispersados en el sustrato fue tenida en cuenta en el procesamiento, aunque dicha influencia es mínima debido a que se utilizó un sustrato de bajo número atómico, con la consecuente baja emisión de electrones retrodispersados.

Cuatro fuentes principales de error afectan a la determinación experimental de secciones eficaces de ionización: incertezas asociadas a la eficiencia intrínseca del detector, incertezas debidas al ángulo sólido subtendido por el detector, errores en la determinación de los espesores y de las densidades de las películas. La incerteza en la eficiencia del detector influye significativamente en las secciones eficaces de elementos livianos, cuyas energías características están entre 0 y 0,6 keV. En esa región, los coeficientes de atenuación másica de rayos x no se conocen con buena precisión y además la eficiencia disminuye rápidamente en esa zona, modulada por los saltos en los bordes de absorción de los elementos que componen las ventanas del detector; todo ello implica que la incerteza relativa asociada alcance valores del orden del 10% y 8% para las energías C-K y O-K respectivamente. Por otro lado es importante contar con una determinación confiable del ángulo sólido subtendido por el detector. La medición directa de dicho parámetro resulta difícil ya que a veces no se tiene acceso al interior de la cámara donde se encuentra el detector y además, el área efectiva del cristal está limitada por colimadores ubicados en la parte frontal del detector, los cuales son difíciles de medir. En este trabajo, optamos por determinar el ángulo sólido a partir de la comparación de una región correspondiente al fondo de un espectro experimental con simulaciones Monte Carlo. De esta manera pudimos determinar el ángulo sólido con una incerteza relativa del 6%.

En cuanto al espesor y a la densidad, en este trabajo utilizamos la técnica de XRR para su determinación. Esta técnica, permite obtener por separado el espesor y la densidad. La densidad está íntimamente relacionada con el ángulo crítico, y las oscilaciones en el espectro permiten obtener el espesor de la capa. Una alineación incorrecta del equipo introduce errores en el ángulo crítico y por consiguiente en la densidad deducida a partir de dicho ángulo; por otro lado, si el sustrato es muy rugoso o el haz muy divergente estas oscilaciones se suavizan. Esto hace difícil establecer en algunos casos la posición de los máximos y mínimos y complica el ajuste con programas que parten de primeros principios. Una combinación de estos efectos ocurrió en este trabajo con las películas de Al_2O_3 y Al, por lo cual los espesores determinados estuvieron sujetos a errores considerables (17% y 10% para Al_2O_3 y Al, respectivamente). Sería bueno, para reducir el error asociado a estas últimas determinaciones, contar con otra técnica para contrastar los resultados obtenidos para los espesores másicos, por ejemplo, RBS.

En el caso de Ti y Si, los datos presentados clarifican las discrepancias entre algunos conjuntos de valores experimentales existentes. Comparando con los modelos teóricos y expresiones empíricas existentes, podemos decir que las expresiones obtenidas por Bote et al. (261) y Campos et al. (88) a partir de cálculos teóricos basados en la aproximación DWBA en general representan mejor la tendencia de los datos experimentales existentes para Al, Si, Ti y C. En el caso del oxígeno, si bien nuestros datos están de acuerdo con el comportamiento predicho por la teoría DWBA, otros conjuntos de datos experimentales caen sistemáticamente por debajo de los cálculos basados en esa teoría. Los cálculos teóricos de Barlett y Stelbovics (273), basados en la aproximación PWBA, no predicen correctamente las secciones eficaces para O y C, al menos en el rango de energías estudiado; aunque los resultados mejoran significativamente cuando se tienen en cuenta en dicha teoría los efectos relativistas, coulombianos y de intercambio (274). Si bien la expresión empírica de Taluker et al (278) predice bastante bien las secciones para Si, Al, O y C, presenta desviaciones mayores para Ti.

Capítulo 8

Aplicación a la Cuantificación Sin Estándares

Los avances alcanzados en el marco de esta tesis fueron implementados en el algoritmo de refinamiento de parámetros implementado en el programa POEMA para microanálisis con sonda de electrones. En este capítulo, mostraremos la capacidad del algoritmo como método de cuantificación sin estándares.

8.1 Introducción

El microanálisis con sonda de electrones es un método de análisis no destructivo que ha sido aplicado en una gran cantidad de campos en diferentes disciplinas como ciencia de materiales, metalurgia, geología, arqueología, arte, ciencia forense, entre otros. El espectro de emisión, en primera aproximación, es independiente del estado físico y del entorno químico del material a estudiar. Además permite obtener información cualitativa acerca de los elementos presentes en la muestra de manera directa. Sin embargo, la obtención de las concentraciones de dichos elementos de manera cuantitativa no ha sido ni es un tema trivial para los espectroscopistas (65).

Como mencionamos en el capítulo 2, el método de cuantificación más tradicional en EPMA involucra el uso de estándares. El cociente (conocido como “cociente k ”) entre la intensidad de los rayos x característicos de un elemento en la muestra y la intensidad correspondiente de un patrón se usa como punto de partida en estos procedimientos. A este cociente se le aplican correcciones por efectos de matriz (efectos relacionados a los otros elementos presentes en la muestra y en los patrones) para tener en cuenta la absorción de la radiación en la muestra, la diferencia en número atómico, la fluorescencia secundaria, etc. Existen dos métodos para la determinación de estas correcciones: las formulaciones “ZAF” y los modelos basados en la función distribución de ionizaciones $\Phi(\rho z)$ (una descripción más detallada de estos métodos puede verse en el capítulo 2 y referencias allí mencionadas). Hace más de 50 años que las correcciones al cociente k vienen siendo estudiadas en diversos tipos de muestras. Estos estudios han llevado a los métodos de cuantificación con estándares a reducir significativamente los errores relativos asociados a las concentraciones máxicas en los métodos de cuantificación con estándares. Cuando se utilizan espectrómetros dispersivos en longitudes de onda (WDS), las incertezas relativas asociadas a las concentraciones son en general del orden del 5% para elementos mayoritarios y minoritarios (concentraciones mayores que 10% y entre 1 y 10%, respectivamente), y algo mayores para los elementos traza (21), aun cuando las incertezas en los coeficientes de atenuación máxica son considerables en ciertas situaciones. En el caso especial de

muestras minerales, los errores relativos de las concentraciones másicas se reducen al 2% en la mayoría de los casos (287). Una de las ventajas de este procedimiento es que gran cantidad de condiciones experimentales, parámetros atómicos e instrumentales y modelos físicos que describen la emisión de rayos x se cancelan al hacer el cociente k . Desafortunadamente, si se utilizan varios estándares las mediciones pueden requerir demasiado tiempo, y además, a veces no es fácil encontrar el estándar apropiado para cada elemento.

El desarrollo de sistemas dispersivos en energía (EDS) ha permitido observar el espectro de emisión completo (aunque con menor resolución que con un WDS), en un tiempo razonable de medición, debido a que la colección de los fotones emitidos se realiza en paralelo (es decir, se colectan fotones de todas las energías a la vez). Hace alrededor de 40 años, los espectroscopistas comenzaron a ver atractiva la idea de realizar procedimientos cuantitativos que involucren sólo efectos interelementales en la muestra en vez de realizar correcciones a los cocientes k . Estos procedimientos, conocidos como análisis cuantitativos sin estándares eliminan la necesidad de utilizar patrones de referencia y en general se aplican a espectros medidos con sistemas de detección EDS. Actualmente, los procedimientos sin estándares vienen incorporados a los equipos comerciales y se aplican rutinariamente (21). El mayor problema que presentan es que requieren del conocimiento de todos los aspectos relacionados con la generación, propagación y detección de los rayos x. La distribución de los rayos x con la profundidad puede describirse con dos métodos: mediante simulaciones Monte Carlo (158) y con aproximaciones analíticas (65; 288), algunas de las cuales se obtienen a partir de parametrizaciones de determinaciones experimentales. Los métodos Monte Carlo son más precisos, aunque requieren mucho tiempo computacional. Las aproximaciones analíticas han sido muy estudiadas, alcanzando un nivel de precisión aceptable para la mayoría de los casos (289; 290). Como mencionamos en el capítulo 2, los métodos de cuantificación sin estándares pueden dividirse en dos clases: los basados en primeros principios y los que involucran bases de datos. En el análisis por primeros principios, se necesita una correcta descripción de toda la física involucrada en el proceso de generación, propagación y detección de los rayos x para poder extraer las concentraciones a partir de las intensidades características

Además de las incertezas asociadas a la medición, las principales fuentes de error en los procedimientos sin estándares radican en el conocimiento de parámetros atómicos y , en el caso de elementos con líneas características en la zona de bajas energías (menores que 0.7 keV), en la eficiencia de detección. Uno de los parámetros atómicos involucrados es la sección eficaz de ionización Q . Algunos modelos empíricos que describen Q presentan desviaciones mayores que el 30% para algunos elementos y rangos de energía. Afortunadamente, las secciones eficaces basadas en la aproximación de Born de onda distorsionada (DWBA) presentan incertezas mucho menores (88). Por otro lado, si se pretende cuantificar utilizando líneas L ó M , aparecen otros parámetros atómicos que se conocen con escasa precisión: las probabilidades de transición Coster Kronig (291). La incerteza en estas probabilidades, junto con la falta de determinaciones precisas de probabilidades de transición radiativa y de los coeficientes de producción de fluorescencia involucradas en estas capas, hacen que la cuantificación a partir de líneas L y M esté afectada por un error mayor. La eficiencia de detección afecta principalmente a los elementos con energías características menores a 0.7 keV ($Z < 9$ en el caso de líneas K).

Si bien lo expuesto anteriormente lleva a pensar que los procedimientos sin estándares son menos precisos que los basados en el uso de patrones, la pregunta clave que queremos responder es cuáles son las capacidades reales y las incertezas asociadas a estos análisis sin estándares. Newbury et al. (21) en 1995 evaluaron la capacidad del programa de cuantificación sin estándares incorporado en NIST/NIH (National Institute of Standards and Technology/National Institute of Health) Desktop

Spectrum Analyzer (DTSA) (292), incorporando diversos modelos de secciones eficaces para capas K , L y M . Básicamente, el programa DTSA determina cocientes k , donde la intensidad del estándar puro es predicha mediante primeros principios, en vez de ser medida. En su trabajo, estos autores cuantificaron con el programa DTSA 238 constituyentes individuales pertenecientes a 41 patrones de referencia, mediante el análisis mayoritario de líneas K (aunque también incluyeron líneas L y M) con energías características mayores que 1 keV. Los resultados a los que arribaron no fueron muy alentadores: considerando sólo los elementos con concentraciones nominales mayores o iguales que el 1%, solamente el 25% de las concentraciones máxicas determinadas presentó errores relativos menores que el 10%.

En este capítulo, estudiamos la performance del algoritmo de refinamiento de parámetros en microanálisis con sonda de electrones, implementado en el programa POEMA, como método de cuantificación sin estándares. Para ello, analizamos las desviaciones relativas de las concentraciones obtenidas con el programa respecto de los valores nominales para 159 constituyentes pertenecientes a 36 patrones minerales. Los resultados obtenidos se comparan con los arrojados por el software comercial de cuantificación sin patrones GENESIS Spectrum de EDAX® para los mismos espectros analizados con POEMA y con los resultados reportados por Newbury et al. (21) para otro conjunto de muestras.

8.2 Condiciones experimentales

Los espectros de emisión de rayos x utilizados en este trabajo corresponden a patrones minerales SPI #02753-AB y fueron medidos en el microscopio electrónico de barrido del LABMEM (ver capítulo 3 para una descripción más detallada del equipo), con el sistema de detección dispersivo en energías. Las demás condiciones experimentales se resumen en la tabla 8.1. Los espectros fueron cuantificados con el programa POEMA (ver capítulo 3) y con el software comercial GENESIS SPECTRUM® (EDAX) en su modo de cuantificación sin estándares.

Todos los patrones se encuentran recubiertos con carbono. Debido a que los estándares fueron recubiertos nuevamente en el año 2010, el espesor medio de la capa conductora es diferente para los espectros medidos en años anteriores a 2010 y para los medidos durante el año 2011. Los espesores medios del recubrimiento obtenidos con el programa POEMA y los factores relacionados arrojados por el software GENESIS se mostrarán más adelante.

8.3 Resultados y discusión

Como explicamos en el capítulo 3, la predicción del espectro de emisión implementado en el programa POEMA involucra diversos parámetros atómicos (secciones eficaces, energías y probabilidades de transición, etc.), instrumentales (eficiencia de detección, asimetría de picos, parámetros de calibración y ancho, picos espurios, etc.) y parámetros relacionados con todos los elementos constituyentes de la muestra (correcciones por efectos de matriz, concentraciones de los elementos presentes, entre otros). Si se pretende usar el algoritmo como método de cuantificación, es necesario fijar la mayor cantidad de parámetros posibles y establecer una metodología adecuada para no arribar a un mínimo local en el refinamiento. Por ejemplo, en el proceso de cuantificación no

Tabla 8.1: Condiciones experimentales utilizadas para la medición de los espectros de emisión de rayos x utilizados para la cuantificación. E_0 es la energía de incidencia, LT es el tiempo vivo de medición, I es la corriente del haz incidente, WD es la distancia de trabajo y T-off, el ángulo de *take off*. Se indica además el año en el que fue medido cada espectro.

Mineral	E_0 (keV)	LT (s)	I (pA)	WD Mm	T-off (°)
Anhidrita*	15	400	~250	15	30
Calcita*	15	300	~250	14,5	29,6
Diopsida*	15	350	~250	15	30
Dolomita*	15	500	~250	15	30
Kaersutita*	15	350	300	15	30
Olivina*	20	280	260	15	30
Pentlandita*	20	500	140	15	30
Plagioclasa*	15	250	~250	14,5	29,6
Tugtupita*	15	300	300	15	30
Willemita*	20	300	260	15	30
Cuarzo*	15	200	300	17	33,4
Hematita*	15	200	300	17	33,4
Rutilo*	15	200	300	17	33,4
Esfalerita*	15	600	350	17	33,4
Skutterudita*	15	600	350	17	33,4
Albita	15	300	414	15	30
Almandina	15	300	414	15	30
Apatita	15	300	414	15	30
Biotita	15	300	424	15	30
BN	15	300	426	15	30
Bustamita	15	300	424	15	30
Cuprita	15	300	424	15	30
Clorita	15	300	424	15	30
Cr ₂ O ₃	15	300	424	15	30
Esposumeno	15	300	426	15	30
Fluorita	15	300	424	15	30
GaAs	15	300	426	15	30
Granate piropo	15	300	425	15	30
Jadeita	15	300	424	15	30
Magnetita	15	300	424	15	30
Ni ₂ Si	15	300	426	15	30
Obsidiana	15	300	425	15	30
Periclasa	15	300	424	15	30
Pirita	15	300	425	15	30
Rodonita	15	300	426	15	30
Sanidina	15	300	426	15	30

* Espectros medidos antes del año 2010

pueden optimizarse conjuntamente las concentraciones de los elementos en la muestra y los espesores característicos del detector (que determinan la eficiencia del mismo), pues si la muestra está constituida por elementos livianos, probablemente se obtengan concentraciones erróneas. Un fenómeno similar ocurre si se agrega al refinamiento la asimetría de los picos característicos. Por este motivo, es necesario determinar ciertos parámetros previamente a realizar la cuantificación y fijarlos luego en el proceso de obtención de las concentraciones. Por otro lado, si se utiliza el software de cuantificación sin estándares incorporado en el equipo, debe conocerse a priori el espesor del recubrimiento conductor, pues éste no es un valor obtenible mediante dicho programa.

Las metodologías de cuantificación implementadas con el programa POEMA y con el software GENESIS Spectrum de EDAX se describen más profundamente en las subsecciones siguientes. No es el objetivo de este capítulo reescribir las expresiones y modelos implementados en el programa POEMA, sino reparar en la determinación de algunos de los parámetros involucrados en la predicción, particularmente la eficiencia de detección y la asimetría de picos característicos (ver sección 3.2 del capítulo 3).

8.3.1 Método de ajuste para la cuantificación con el programa POEMA

Antes de abordar la cuantificación, es necesario conocer la asimetría de los picos característicos y la eficiencia ϵ del detector. Como mencionamos en el capítulo 4, la asimetría está determinada por los parámetros $t_{j,q}$ y $\beta_{j,q}$ —ecuación (4.2), los cuales dependen de la energía del fotón característico del pico correspondiente, mientras que la eficiencia del detector está gobernada por los espesores característicos del mismo. Conocer la dependencia de la asimetría con la energía es muy importante para lograr una correcta deconvolución espectral y de este modo, mejorar la calidad del análisis cuantitativo, especialmente en el caso donde existe solapamiento de picos mayoritarios y minoritarios. Por otro lado, los parámetros $t_{j,q}$ y $\beta_{j,q}$ para bajas energías (menores que 0.5 keV) dependen fuertemente del valor que tome la eficiencia del detector en esas energías. En este sentido, los valores de $t_{j,q}$, $\beta_{j,q}$ y ϵ se encuentran interrelacionados, por lo que se necesita un procedimiento iterativo para la determinación de cada uno de ellos.

En este trabajo, determinamos $t_{j,q}$ y $\beta_{j,q}$ en función de la energía del fotón característico conjuntamente con el espesor de la capa muerta (x_{DL}) del detector mediante un ajuste iterativo de los espectros correspondientes a willemita, anhidrita, olivina, calcita, dolomita, diopsida, plagioclasa, tugtupita y kaersutita. En este proceso iterativo, se fijaron los demás espesores característicos del detector (ventana de polímero, capa de hidruro de boro y contacto óhmico del Al) de acuerdo a los valores informados por el fabricante y también las concentraciones nominales de los elementos presentes en los patrones. Inicialmente, se partió del valor nominal para el espesor de la capa muerta y se refinaron los parámetros de asimetría para cada uno de los espectros mencionados anteriormente. Luego, para cada energía característica, se realizó un promedio de los valores obtenidos para $t_{j,q}$ y $\beta_{j,q}$, se fijaron estos parámetros y se refinó x_{DL} . Posteriormente, fijamos el valor medio de los espesores x_{DL} obtenidos en el paso anterior y se optimizaron nuevamente los parámetros de asimetría. El procedimiento se repitió hasta llegar a la convergencia. El valor del espesor de la capa muerta determinado fue de 32 ± 3 nm. Los valores de $t_{j,q}$ y $\beta_{j,q}$ fueron ajustados para obtener una expresión sencilla en función de la energía del fotón característico, la cual fue implementada para los análisis cuantitativos.

Una vez determinada la eficiencia del detector y los parámetros de asimetría, se procedió a la cuantificación de los espectros. Para ello, y a fines de chequear la convergencia del método de ajuste partimos de concentraciones iniciales lejanas a los valores nominales. Las concentraciones de partida

fueron estimadas a partir de los cocientes de intensidad de los picos característicos de los elementos presentes en la muestra. Las energías de los picos característicos fueron extraídas del artículo de Bearden (210). Las probabilidades relativas de transición hacia las capas K y L fueron tomadas de las referencias (36) y (86), respectivamente. Inicialmente, en una zona del espectro que involucrara todos los picos característicos presentes, se ajustaron parámetros globales: constante de fondo, constante de escala de picos K y L , parámetros de calibración y parámetros relacionados con el ancho de los picos. Luego, se agregaron al refinamiento las concentraciones y el espesor de la capa conductora de carbono. En el caso de picos de baja intensidad (correspondientes a elementos traza), se ajustó el fondo y la escala global de pico en una zona pequeña alrededor del mismo y el cociente entre la escala de pico determinada de esa manera y la escala determinada en la zona mayor del espectro fue tomado como factor de corrección para la concentración de dicho elemento. Luego se volvió al paso inicial, pero esta vez fijando las concentraciones de los picos minoritarios. Este procedimiento se repitió hasta llegar a la convergencia.

Como se mencionó anteriormente, el espesor de la capa conductora de carbono se refinó durante la cuantificación, excepto en los minerales que presentan carbono como un elemento constituyente (calcita y dolomita). Para esos minerales se fijó el espesor del recubrimiento de acuerdo al valor medio de los espesores obtenidos a partir de las otras cuantificaciones (correspondientes a espectros medidos en el mismo año).

Es importante aclarar que todas las concentraciones obtenidas a través del refinamiento de espectros fueron determinadas a partir del ajuste de las líneas K , cuando esta situación era posible. Si bien la constante de pico (presentada en el capítulo 3, sección 3.2.2), relacionada con el tiempo de medición y la corriente de sonda, debería ser idéntica para las líneas L y K , se observó que una sola constante no ajusta bien las regiones espectrales L y K . Esta diferencia está asociada a errores en los parámetros atómicos que involucran las capas L , los cuales se conocen con poca precisión en algunos casos. Por este motivo se decidió no cuantificar con las líneas L , a menos que sea estrictamente necesario, es decir, cuando la energía del haz incidente no fuera suficiente para ionizar la capa K del elemento considerado (éste es el caso del Ba en el espectro de sanidina).

En el caso de GaAs, el espectro se optimizó en una zona que contempló sólo las líneas Ga- K y As- K . Un caso especialmente difícil resultó el rutilo, debido a que las líneas L del Ti se solapan fuertemente con la línea O- K , por lo que es necesario describir lo mejor posible el espectro L para poder deconvolucionar el pico de oxígeno. La deconvolución se complica aún más ya que la resolución del detector no permite diferenciar las distintas contribuciones al espectro L y además, las probabilidades de transición de líneas L no se conocen con certeza. Para realizar el ajuste, partimos de concentraciones alejadas de los valores nominales, de las fracciones de línea L deducidas mediante la extrapolación de los gráficos de Pia et al. (86) y refinamos el espectro de la siguiente manera: en una zona amplia (de 10 eV a 6 keV) refinamos el espesor del recubrimiento conductor, la constante de picos K , la constante de picos L , las concentraciones de O y Ti y los parámetros de ancho y calibración de picos. Luego nos centramos en una zona alrededor de las líneas Ti- L y refinamos las fracciones de línea de dichos picos L . Posteriormente repetimos el paso inicial. Una metodología similar fue seguida para el espectro de hematita.

A modo de ejemplo, en la figura 8.1 se muestran los ajustes obtenidos para los espectros de kaersutita, rutilo y GaAs. Se eligieron estos espectros porque son representativos de todo el conjunto estudiado: la figura 8.1a corresponde a un mineral con muchos elementos, la 8.1b a un mineral compuesto por dos elementos, uno de los cuales tiene líneas L intensas en la región de O- $K\alpha$ y la 8.1c corresponde a una muestra que tiene elementos de número atómico alto sin presencia de oxígeno.

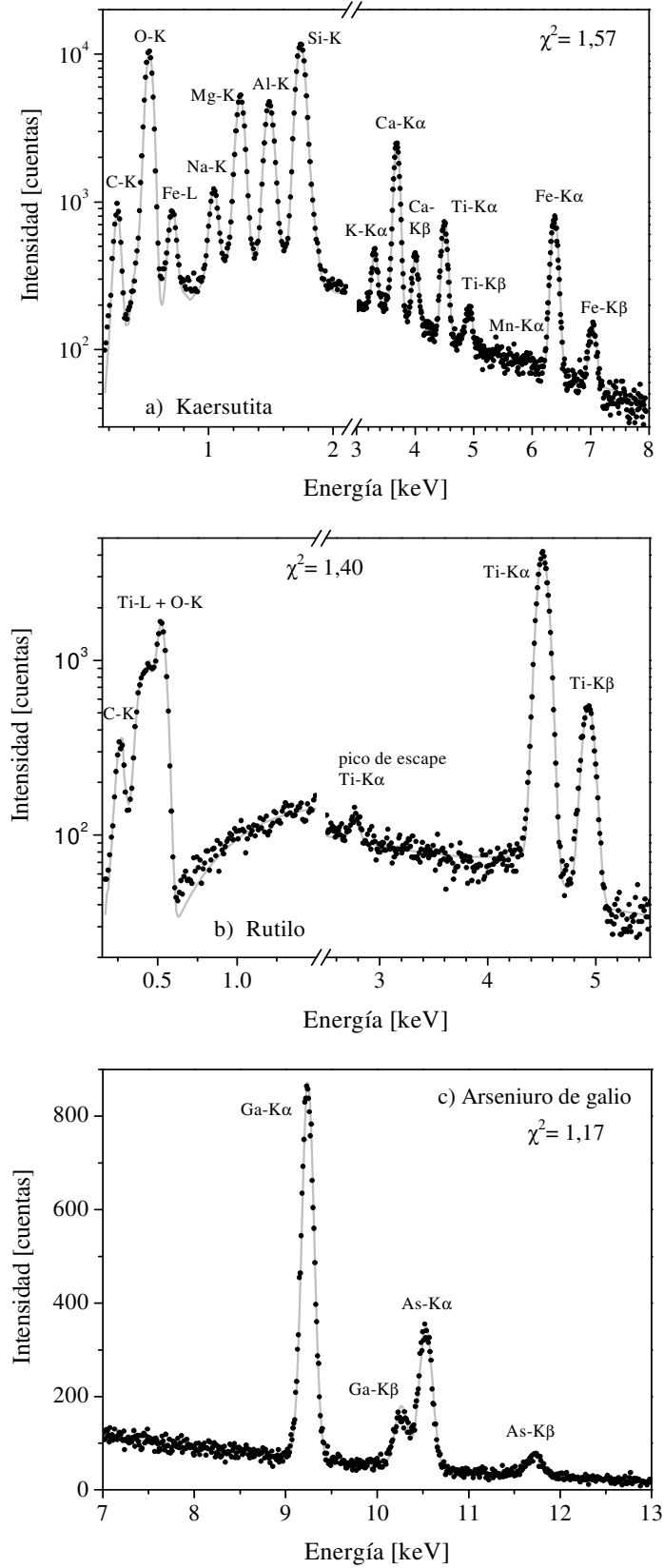


Figura 8.1: Ajustes finales obtenidos para los espectros de a) kaersutita, b) rutilo y c) GaAs. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas grises el ajuste con el programa POEMA.

Estimación de los errores asociados a las concentraciones determinadas con el programa POEMA

Los errores que afectan a las expresiones que predicen la intensidad pueden clasificarse en 5 grandes grupos (293):

1. Errores asociados a la estadística de conteo.
2. Errores asociados a las muestras y su preparación (superficies no perfectamente planas o sucias, inhomogeneidades, etc)
3. Errores en el proceso de medición (incertezas en la corriente del haz) y en el procesamiento de datos (determinación de intensidades características, sustracción del fondo, deconvolución de picos, etc)
4. Errores asociados a las bases de datos utilizadas para los parámetros físicos e instrumentales involucrados (poder de frenado, potenciales medios de ionización, coeficientes de electrones retrodispersados, ionización superficial, producción de fluorescencia, secciones eficaces, probabilidades de transición, coeficientes de atenuación, eficiencia de detección, etc).
5. Errores asociados a los modelos utilizados para la descripción y corrección de las intensidades medidas en el espectro (correcciones por efectos de matriz, predicción del fondo, corrección por recubrimiento conductor, etc).

Las fuentes de error que más afectan la determinación de probabilidades de transición y de energías características corresponden a los grupos 1 y 3. Esto se debe a que una probabilidad de transición básicamente se obtiene a partir de un cociente de intensidades. En dicho cociente, se cancelan algunos parámetros como la sección eficaz de ionización o el coeficiente de producción de fluorescencia y el cociente de otros parámetros (como la eficiencia del detector) es cercano a 1. Por otra parte, para determinar la posición en energías de un pico lo más importante es lograr una correcta deconvolución y sustracción de fondo. Las posiciones en energía pueden determinarse aún cuando no se conozcan todos los parámetros físicos involucrados en el proceso de generación del fotón.

En el caso de los programas de cuantificación sin estándares, la mayor fuente de error corresponde a los grupos 4 y 5, ya que una gran cantidad de expresiones que se cancelan al utilizar un estándar, deben conocerse cuando se opta por dicho método de cuantificación. En este sentido, la precisión de estos parámetros, determina en gran medida la precisión del análisis. En el caso de elementos traza, las incertezas asociadas a la estadística de medición (grupo 1) suelen ser las que determinan las incertezas en la cuantificación.

Se debe ser muy cuidadoso a la hora de dar una cota para el error de las concentraciones. Una estimación del error sumando directamente en cuadratura los errores asociados a cada uno de los grupos antes mencionados dará una cota demasiado grande. Por ejemplo, si miramos el oxígeno, sumando (en cuadratura) las incertezas asociadas a la eficiencia del detector (que pueden llegar al 35% si las incertezas en los espesores del detector son del 25% –ver capítulo 4), a la producción de fluorescencia (aproximadamente 2% –ver capítulo 3) y a la sección eficaz –3% de acuerdo a la dispersión de valores dados por la referencia (291)–, se obtendrá una cota para el error relativo de aproximadamente 36%. Esto es, sin contar los errores asociados a los modelos para correcciones por efectos de matriz y predicción de bremsstrahlung, y la influencia de las incertezas de los parámetros físicos en dichos modelos. Por otro lado, si se consideraran únicamente los errores determinados por el programa, asociados a la estadística de conteo (ver capítulo 3), se estaría dando una cota demasiado pequeña para el error.

Si bien, cada parámetro por sí solo puede presentar incertezas considerables, gran parte de las expresiones involucradas en la predicción de la intensidad son optimizadas en conjunto previamente o durante la cuantificación, para que la descripción del espectro y los parámetros refinados en el proceso

de obtención de concentraciones sean realistas. Por ejemplo, supongamos que tenemos un parámetro a en base al cual se genera una expresión $f(a)$ que se utiliza en la descripción del espectro. Esta expresión es evaluada y mejorada en forma iterativa para que produzca resultados acordes con la información que se disponga para $f(a)$ y los fenómenos en que intervenga. Si el parámetro a se conoce con mucho error, no sería correcto asignar la incerteza a la corrección mediante propagación de errores en la función f , porque aun cuando no se conozca con certeza a , la función $f(a)$ fue optimizada utilizando información adicional que muchas veces es difícil de precisar. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, con la eficiencia del detector. Mediante el procedimiento iterativo descrito más arriba para la determinación del espesor de la capa muerta y de los parámetros de asimetría de manera conjunta, se obtuvo una expresión para la eficiencia que funciona de manera “correcta” en la cuantificación. El error que aporta la eficiencia a la cuantificación ya no es del 35% (como se comentó más arriba), sino que ahora resulta ser alrededor del 2% para el caso O- $K\alpha$. Esta estimación se determinó a partir del promedio de las desviaciones relativas de las concentraciones obtenidas con el programa POEMA respecto de las nominales, para los espectros utilizados en la determinación de la eficiencia y los parámetros de asimetría.

Es importante tener en cuenta además que el programa POEMA estima parte de los errores a partir de la matriz de varianza-covarianza (ver capítulo 3). Los errores así estimados surgen de propagar las incertezas asociadas a la estadística de medición a través de las funciones que describen el espectro, haciendo la gruesa suposición de que los modelos utilizados y los parámetros de los cuales éstos dependen no tienen error. Para obtener una estimación de la cota del error más realista, sumamos en cuadratura el error relativo estimado por el programa, el error relativo estimado para la corrección por eficiencia (entre 15% y 0.5%, dependiendo de la energía de la línea analizada) y los errores relativos asociados a ciertos parámetros que componen la base de datos del programa. Estos parámetros fueron elegidos entre los que no fueron estimados en el procedimiento de ajuste; particularmente son los que influyen más marcadamente en el error de las concentraciones por actuar como factores multiplicativos. Los de estos parámetros que más aportan son: el error de la sección eficaz de ionización, estimado en un 3% para líneas K (88; 291) y el error de la producción de fluorescencia (del orden del 2% en el caso de las líneas K –ver capítulo 3).

Otro problema inherente a la estimación de errores es que parámetros muy correlacionados conllevan incertezas muy grandes si se los refina conjuntamente. Sin embargo, la asignación de errores que efectúa el software POEMA depende sólo de cuántos y cuáles parámetros se refina en la última corrida del programa y no tiene en cuenta el proceso completo que consiste usualmente en numerosas corridas.

8.3.2 Método de cuantificación con el software sin estándares GENESIS Spectrum®

Por tratarse de un software comercial, es limitada la información que disponemos sobre los modelos implementados en él. Sabemos que en esta rutina de cuantificación, los cocientes k se calculan dividiendo la intensidad medida por la intensidad correspondiente al elemento puro (calculada a partir de primeros principios). Luego, el cociente es corregido por efectos de matriz para tener en cuenta la influencia de los otros elementos presentes en la muestra. La versión básica del programa (que fue la utilizada en este trabajo por ser la única disponible) incorpora correcciones tipo ZAF, aunque también existe una licencia disponible en el mercado para dos opciones más: PhiRhoZ y Phi-ZAF. Lamentablemente, no se dispone de mayor información sobre las expresiones utilizadas para cada corrección.

El programa permite incorporar correcciones relacionadas al recubrimiento de carbono, aunque esta corrección, relacionada con el espesor del depósito de carbono debe conocerse *a priori* y correcciones relacionadas con el detector utilizado. Para las cuantificaciones realizadas en este trabajo utilizamos los parámetros del detector incorporados por defecto en el software y determinamos dos correcciones por recubrimiento conductor: una para los espectros medidos con anterioridad al 2010 y otra para los medidos en 2011 (recordar que los patrones fueron recubiertos nuevamente en 2010). La determinación se realizó tomando tres espectros representativos de las mediciones anteriores a 2010 (correspondientes a tugtupita, dolomita y diopsida) y tres para las realizadas en 2011 (albita, almandina y bustamita), dichos espectros fueron cuantificados con distintos factores de corrección por la capa conductora a fin de determinar el factor óptimo que arrojará concentraciones más parecidas a las nominales en la cuantificación. Los factores obtenidos fueron 12 y 16 para las mediciones anteriores a 2010 y para las del 2011, respectivamente. Si bien sabemos que estos factores están relacionados con el espesor de la capa conductora, no se aclara en el manual del programa si estos factores son directamente los espesores o qué relación existe entre el factor y el espesor. Una vez fijados los factores del recubrimiento conductor se procedió a cuantificar por elementos los diferentes espectros a partir de las intensidades K , siempre que fuera posible utilizar dicha intensidad (en caso contrario se utilizaron las líneas L).

8.3.3 Comparación de resultados

Las concentraciones másicas obtenidas con ambos programas se muestran en la tabla 8.2. En dicha tabla se incorporan además los espesores de la capa conductora de carbono obtenidos mediante el refinamiento con el programa POEMA. En todos los casos, las concentraciones de los elementos detectados fueron normalizadas a 1, tanto para las concentraciones nominales como para las determinadas con los dos software.

Los valores en negrita en la tabla 8.2 corresponden a las concentraciones que más se asemejan al valor nominal. A fin de comparar la calidad de los programas para la cuantificación de elementos con líneas características de bajas energías (C y O, por ejemplo), las cuantificaciones fueron realizadas por “elementos”, es decir, no se utilizó ninguna relación estequiométrica para ligar la concentración de algún elemento a las concentraciones del resto. Como puede verse, el 74% de las concentraciones determinadas con el programa POEMA se aproxima más a las concentraciones nominales que las determinadas con el software comercial de EDAX.

Tabla 8.2: Concentraciones másicas determinadas con el software de cuantificación sin estándares POEMA mejorado en este trabajo de tesis y con el algoritmo comercial GENESIS Spectrun de EDAX®. En la última columna se muestra el espesor del recubrimiento de carbono arrojado por el programa POEMA. Los números entre paréntesis corresponden a las incertezas estimadas en los últimos dígitos. Los números resaltados en letra negrita corresponden a las concentraciones que más se asemejan a las nominales.

Muestra	Z	Concentraciones			Espesor C (nm)
		Nominal	EDAX	POEMA	
Anhidrita	O	0,4701	0,4833	0,4757 (190)	35 (2)
	S	0,2355	0,2355	0,2361 (90)	
	Ca	0,2944	0,2812	0,2882 (110)	

Muestra	Z	Nominal	Concentraciones		Espesor C (nm)
			EDAX	POEMA	
Calcita	C	0,1202	0,0921	0,1269	(200)
	O	0,4799	0,5036	0,4753	(190)
	Ca	0,3999	0,4043	0,3979	(150)
Diopsida	O	0,4439	0,436	0,4446	(180)
	Mg	0,1125	0,12	0,1117	(45)
	Si	0,2593	0,273	0,2638	(100)
	Ca	0,1843	0,1673	0,1799	(70)
Dolomita	C	0,1306	0,1124	0,1708	(260)
	O	0,5208	0,5173	0,4907	(190)
	Mg	0,1308	0,1499	0,1244	(50)
	Ca	0,2178	0,2204	0,2141	(80)
Kaersutita	O	0,4309	0,4396	0,4303	(170)
	Na	0,0182	0,0186	0,0187	(40)
	Mg	0,0762	0,0817	0,0788	(30)
	Al	0,0658	0,0697	0,0685	(30)
	Si	0,1886	0,1953	0,1936	(70)
	K	0,0098	0,0082	0,00799	(40)
	Ca	0,0831	0,0743	0,0808	(30)
	Ti	0,0304	0,0291	0,0310	(13)
	Mn	0,0014	0,0012	0,00107	(10)
Fe	0,0957	0,0824	0,0893	(35)	
Olivina	O	0,4393	0,4343	0,4375	(170)
	Mg	0,3044	0,3139	0,3044	(120)
	Si	0,1946	0,1975	0,1940	(70)
	Fe	0,0587	0,0518	0,0611	(25)
	Ni	0,003	0,0025	0,00308	(40)
Pentlandita	S	0,3301	0,3347	0,3189	(120)
	Fe	0,3077	0,3026	0,2978	(110)
	Co	0,001	-	0,00197	(60)
	Ni	0,3612	0,3627	0,3813	(140)
Plagioclasa	O	0,4717	0,4738	0,4661	(190)
	Na	0,0324	0,0345	0,0320	(10)
	Al	0,1513	0,1555	0,1552	(60)
	Si	0,2539	0,2525	0,2566	(100)
	K	0,0034	0,0024	0,00251	(90)
	Ca	0,0845	0,0783	0,0842	(30)
	Fe	0,0029	0,003	0,0033	(10)

Muestra	Concentraciones					Espesor C (nm)
	Z	Nominal	EDAX	POEMA		
Tugtupita	O	0,4185	0,4151	0,4166	(170)	31,7 (5)
	Na	0,2004	0,209	0,1976	(80)	
	Al	0,0588	0,0597	0,0587	(20)	
	Si	0,2449	0,2481	0,2497	(90)	
	Cl	0,0773	0,0681	0,0773	(30)	
Willemita	O	0,294	0,3006	0,3087	(140)	35 (1)
	Si	0,1313	0,1395	0,1154	(80)	
	Mn	0,0373	0,0382	0,0330	(10)	
	Zn	0,5374	0,5217	0,5429	(200)	
Cuarzo	O	0,5326	0,5147	0,5148	(200)	25 (1)
	Si	0,4674	0,4853	0,4852	(180)	
Hematita	O	0,3006	0,3153	0,2871	(120)	25 (1)
	Fe	0,6994	0,6847	0,7129	(260)	
Rutilo	O	0,4006	0,4119	0,4003	(160)	23 (1)
	Ti	0,5994	0,5881	0,5997	(230)	
Esfalerita	S	0,3292	0,3172	0,3189	(130)	74 (2)
	Zn	0,6708	0,6828	0,6811	(300)	
Skutterudita	Fe	0,0095	0,0096	0,00948	(55)	83 (2)
	Co	0,1547	0,1351	0,1478	(90)	
	Ni	0,044	0,0409	0,0440	(20)	
	As	0,7918	0,8143	0,7988	(290)	
Albita	O	0,4876	0,4842	0,4854	(190)	81 (7)
	Na	0,086	0,0834	0,0855	(40)	
	Al	0,1034	0,1051	0,1021	(410)	
	Si	0,3203	0,3234	0,3240	(120)	
	K	0,0018	0,0017	0,00149	(50)	
	Ca	0,0009	0,0021	0,00148	(90)	
Almandina	O	0,4201	0,4231	0,4252	(170)	84 (3)
	Mg	0,0645	0,0605	0,0596	(20)	
	Al	0,1167	0,1192	0,1149	(50)	
	Si	0,1832	0,1916	0,1852	(70)	
	Ca	0,03	0,027	0,0276	(10)	
	Mn	0,0046	0,0061	0,00291	(20)	
	Fe	0,1809	0,1725	0,1846	(70)	
Apatita	O	0,3807	0,4046	0,4038	(170)	85 (2)
	F	0,0377	0,0263	0,0420	(20)	
	P	0,1842	0,1829	0,1765	(70)	
	Ca	0,3974	0,3862	0,3777	(140)	

Muestra	Z	Nominal	Concentraciones		Espesor C (nm)	
			EDAX	POEMA		
Biotita	O	0,4419	0,4460	0,4574	(180)	91 (1)
	Mg	0,1184	0,1245	0,1196	(50)	
	Al	0,0805	0,0814	0,0778	(30)	
	Si	0,1820	0,1885	0,1791	(70)	
	K	0,0828	0,0764	0,0798	(30)	
	Ti	0,0107	0,0113	0,0104	(70)	
	Fe	0,0838	0,0719	0,0759	(40)	
BN	B	0,4356	0,5592	0,3432	(530)	99 (4)
	N	0,5644	0,4408	0,6570	(500)	
Bustamita	O	0,3841	0,4005	0,3983	(160)	85 (1)
	Na	0,0004	0,0012	0,0004	(50)	
	Mg	0,0013	0,0024	0,00123	(20)	
	Si	0,2248	0,2406	0,2260	(90)	
	Ca	0,1357	0,1251	0,1300	(50)	
	Mn	0,1885	0,1713	0,1785	(70)	
	Fe	0,0633	0,0577	0,0606	(30)	
	Zn	0,002	0,0013	0,0050	(70)	
Clorita	O	0,5198	0,5093	0,5254	(215)	88 (2)
	Mg	0,2054	0,204	0,1968	(80)	
	Al	0,0973	0,1054	0,1004	(40)	
	Si	0,1427	0,1471	0,1415	(70)	
	Cr	0,0068	0,0096	0,00951	(80)	
	Fe	0,0261	0,0242	0,0250	(20)	
	Ni	0,0019	0,0004	0,00135	(20)	
Cr ₂ O ₃	O	0,3157	0,3886	0,3561	(140)	67 (1)
	Cu	0,6843	0,6114	0,6439	(240)	
Cuprita	O	0,1118	0,1364	0,1145	(50)	74 (1)
	Cu	0,8882	0,8636	0,8855	(330)	
Espodumeno	O	0,5359	0,524	0,5399	(220)	86 (1)
	Al	0,1506	0,1517	0,1446	(60)	
	Si	0,3135	0,3243	0,3155	(120)	
Fluorita	F	0,4867	0,4587	0,4921	(200)	85 (2)
	Ca	0,5133	0,5413	0,5079	(190)	
GaAs	Ga	0,482	0,4088	0,4639	(180)	79 (2)
	As	0,518	0,5912	0,5361	(220)	

Muestra	Z	Concentraciones			Espesor C (nm)
		Nominal	EDAX	POEMA	
Granate piropo	O	0,4434	0,4465	0,4516	(180)
	Mg	0,1167	0,1214	0,1184	(50)
	Al	0,1129	0,1125	0,1097	(40)
	Si	0,194	0,2028	0,1961	(70)
	Ca	0,0332	0,0285	0,0289	(20)
	Ti	0,007	0,0064	0,00656	(60)
	Cr	0,0039	0,0033	0,00305	(50)
	Mn	0,0021	0,0023	0,00210	(30)
	Fe	0,0868	0,0763	0,0837	(40)
Jadeita	O	0,4735	0,4685	0,4782	(200)
	Na	0,1119	0,105	0,1068	(40)
	Al	0,1304	0,1277	0,1248	(50)
	Si	0,2771	0,2881	0,2816	(110)
	Ca	0,0055	0,0069	0,00655	(30)
	Fe	0,0016	0,0038	0,00204	(10)
Magnetita	O	0,2767	0,294	0,2752	(110)
	Cr	0,0014	0,0018	0,00060	(10)
	Fe	0,7219	0,7042	0,7242	(270)
Ni ₂ Si	Si	0,193	0,2117	0,1876	(70)
	Ni	0,807	0,7883	0,8124	(310)
Obsidiana	O	0,48845	0,483	0,4961	(200)
	Na	0,03023	0,029	0,0298	(10)
	Al	0,06971	0,0702	0,0657	(30)
	Si	0,34713	0,3609	0,3474	(130)
	Cl	0,00362	0,0032	0,00294	(30)
	K	0,04198	0,03754	0,0413	(20)
	Ca	0,00542	0,00492	0,005	(55)
	Fe	0,01346	0,01124	0,0118	(10)
Periclasa	O	0,3969	0,4034	0,4048	(170)
	Mg	0,6031	0,5966	0,5952	(240)
Pirita	S	0,5345	0,541	0,5281	(200)
	Fe	0,4655	0,459	0,4719	(180)
Rodonita	O	0,3708	0,3908	0,3729	(150)
	Mg	0,0053	0,0049	0,00468	(60)
	Si	0,2146	0,2294	0,2208	(80)
	Ca	0,0456	0,041	0,0413	(20)
	Mn	0,2915	0,2664	0,2895	(110)
	Fe	0,012	0,0156	0,0122	(100)
	Zn	0,0602	0,052	0,0586	(70)

Muestra	Concentraciones				Espesor C (nm)
	Z	Nominal	EDAX	POEMA	
Sanidina	O	0,4635	0,4552	0,4665	(190)
	Na	0,0223	0,0226	0,0243	(10)
	Al	0,0995	0,1036	0,0984	(40)
	Si	0,3028	0,3171	0,3083	(120)
	K	0,1007	0,0887	0,0955	(40)
	Fe	0,0014	0,0015	0,0013	(30)
	Ba	0,0098	0,0113	0,00574	(65)
	O	0,4635	0,4552	0,4665	(190)

En los histogramas de la figura 8.2 se condensa la información mostrada en la tabla 8.2. Allí se comparan las diferencias relativas porcentuales $\Delta C/C$ asociadas a las concentraciones másicas obtenidas con ambos programas. El valor de $\Delta C/C$ se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta C}{C} = 100 \frac{(C - C_{nominal})}{C_{nominal}} \quad (8.1)$$

donde $C_{nominal}$ y C son las concentraciones másicas nominales y determinadas con el programa de cuantificación considerado.

Los centros de los histogramas se encuentran en valores de 2,4% y 0,04% y las desviaciones estándar corresponden a 26% y 18% para las cuantificaciones realizadas con el software GENESIS y con el programa POEMA, respectivamente. Esto evidencia la superioridad de nuestro programa como método de cuantificación sin estándares, respecto al software comercial utilizado. Se han agregado además al histograma los resultados del trabajo de Newbury et al. (21; 288), en el cual se utilizó para la cuantificación sin estándares el programa DTSA (292). Si bien el conjunto de muestras, condiciones experimentales y expresiones analíticas utilizadas por dichos autores no son las mismas que las utilizadas en este trabajo, resulta interesante realizar esta comparación. En el estudio realizado por Newbury et al. (21) se cuantificó una serie de materiales pulidos metalográficamente, junto con otra serie de materiales de relación estequiométrica conocida. Los problemas de deconvolución fueron evitados por estos autores, seleccionando las muestras de manera que la interferencia entre los picos característicos fuera despreciable en casi todos los casos. En su análisis, trabajaron mayoritariamente con líneas K , aunque también incorporaron líneas L y M al estudio. Finalmente, es importante remarcar que dicho estudio fue realizado sólo para elementos presentes en composiciones mayores o iguales que el 1%, es decir, no consideraron los elementos trazas. Además, abordaron el problema de cuantificar elementos livianos como O mediante el uso de relaciones estequiométricas. La menor energía de las líneas características analizada por estos autores fue de 0,93 keV, correspondiente a la energía Cu- $L\alpha$. El histograma correspondiente a los datos de estos autores está centrado aproximadamente en -0,71% con una desviación estándar de 36%.

Considerando los constituyentes mayoritarios, minoritarios y trazas, un apartamiento de las concentraciones nominales menor que el 5% ocurre para el 51% de las concentraciones determinadas con el software GENESIS, mientras que dicha cifra asciende al 72% con el programa POEMA. Como es esperable, ambos programas presentan las mayores diferencias relativas para los elementos traza. Esto es inherente a todos los métodos de análisis, sean con o sin estándares, y se debe principalmente a

que las incertezas asociadas a la estadística de medición son importantes cuando los picos tienen baja intensidad. En estos casos, las diferencias pueden llegar hasta el 150% y 200% para las cuantificaciones realizadas con el programa POEMA y GENESIS, respectivamente. Sin embargo, cuando se excluyen los elementos traza, la amplitud total de los dos histogramas antedichos se reduce considerablemente (ver gráfico interior de la figura 8.2), y las mayores desviaciones se reducen al 32%. En este último caso, el 93% de nuestros resultados presenta valores $\Delta C/C$ entre -10% y 10%, lo cual es bastante superior al 68% obtenido con GENESIS y al 25% obtenido por Newbury et al. (21).

Por otro lado, si bien las concentraciones nominales en el espectro de BN son superiores al 40%, ambos programas utilizados en esta tesis presentan dificultades en la cuantificación de los elementos involucrados. Esto puede deberse a que los picos de B-K y N-K se encuentran a energías muy bajas (0,183 keV y 0,392 keV respectivamente), para las cuales la eficiencia del detector es un factor muy importante. Para cuantificar estos elementos tanto mediante el programa POEMA como mediante el software de EDAX, debería primero determinarse la eficiencia a bajas energías haciendo uso de patrones sin cubierta conductora (para evitar los efectos relacionados a dicha capa) que contengan dichos elementos. Por otro lado, el funcionamiento del detector (conteo de pulsos, calibración, ruido asociado al proceso de amplificación de la señal, etc) no se conoce con buena precisión en este rango de energías. Además, las correcciones por efectos de matriz pueden no estar bien predichas para los dos elementos involucrados; particularmente para el boro. Por todo lo antedicho, es esperable que la cuantificación de elementos livianos ($Z < 9$) sea en general más dificultosa que la de elementos de Z mayor. Las desviaciones respecto a los valores nominales para las concentraciones de O (elemento

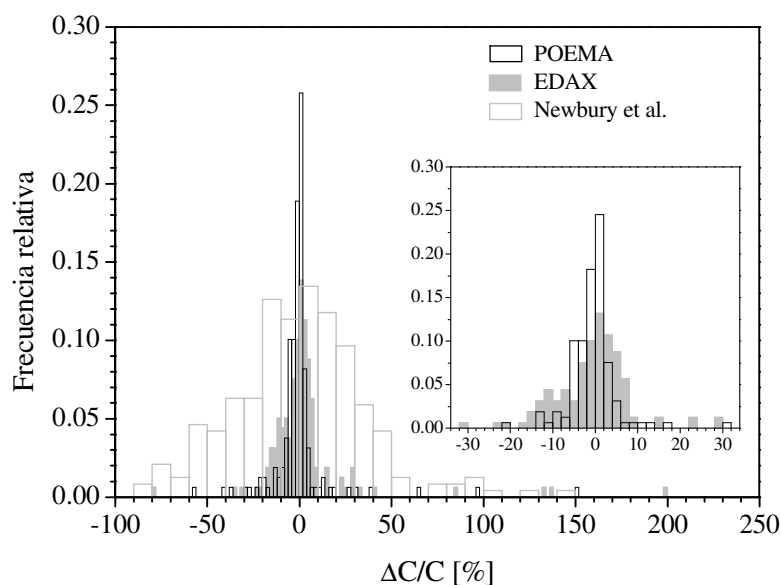


Figura 8.2: Histograma de las diferencias porcentuales de concentraciones relativas a las concentraciones nominales obtenidas en este trabajo mediante los programas de cuantificación sin estándares POEMA (barras negras vacías) y GENESIS Spectrum EDAX® (barras grises llenas). Se agregaron además los resultados obtenidos por Newbury et al. (21) para la cuantificación con el programa DTSA de otro conjunto de estándares –ver texto. El gráfico interior corresponde al histograma que se obtiene al excluir los elementos traza (de concentraciones menores que el 1%).

mayoritario en todos los casos estudiados) determinadas con el programa POEMA fueron menores que el 6% para 27 de los 28 espectros estudiados que presentaron dicho elemento. Esto quiere decir que tanto la eficiencia de detección, como el resto de los parámetros atómicos implementados en este programa funcionan correctamente para este elemento. La cuantificación de carbono es aún más dificultosa debido a la presencia del recubrimiento conductor realizado con el mismo elemento. Sólo dos espectros de patrones que contienen carbono fueron cuantificados en este trabajo, y sólo uno de ellos fue cuantificado con buena precisión ($\Delta C/C=5,6\%$).

Si no se tienen en cuenta los efectos del recubrimiento conductor en el espectro pueden cometerse errores importantes en la cuantificación, sobre todo cuando se trata de elementos livianos, cuyos fotones característicos son fuertemente absorbidos por el carbono (este es el caso de los fotones O- $K\alpha$). A modo de ejemplo, si se cuantifica el espectro de olivina ignorando la influencia de la capa conductora, la concentración de oxígeno resulta de 0,410, mientras que su valor nominal es 0,439, y la concentración obtenida teniendo en cuenta el recubrimiento resulta de 0,438 (ver tabla 8.2).

A diferencia del software GENESIS, el programa POEMA permite refinar el espesor del recubrimiento de carbono junto con las concentraciones nominales. Es importante aclarar que el espesor reportado en la tabla 8.2 se obtuvo asumiendo una densidad para el carbono de $2,27 \text{ g/cm}^3$. De acuerdo a Reed (66), la densidad del carbono evaporado puede ser bastante menor que este valor, por lo que, en realidad es el producto del espesor por la densidad el valor que se determina en el refinamiento, ya que es este producto el que aparece involucrado en las expresiones que predicen el efecto de la capa conductora. Estos valores de espesor másico además son fuertemente dependientes del modelo de eficiencia utilizado. La intensidad del pico de C- $K\alpha$ debido a la capa conductora es, en primera aproximación, proporcional al espesor másico de dicha capa. Haciendo el cociente entre los espesores medios determinados mediante el programa POEMA para los espectros medidos en 2011 y los adquiridos antes del 2010 se obtiene un factor igual a 2,71. El cociente de los factores relacionados con la corrección por recubrimiento conductor arrojados por el programa GENESIS da un valor de 1,33. En la figura 8.3 se comparan los espectros de rodonita medidos antes y después del año 2010 (a-

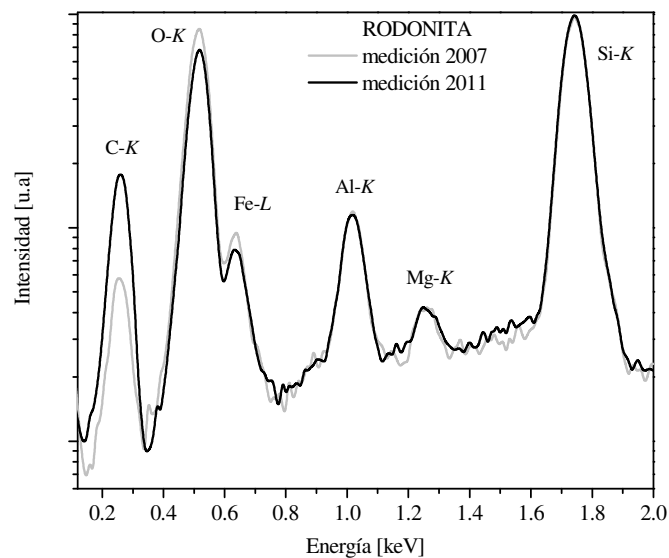


Figura 8.3: Evidencia del cambio en el espesor del recubrimiento conductor. Espectros correspondientes al patrón mineral de rodonita, medido antes (línea gris) y después (línea negra) del año 2010.

ño en el que se metalizaron nuevamente los patrones). Allí se puede ver el crecimiento del pico de carbono como indicativo del aumento del espesor de la capa conductora. Para estos espectros, el cociente de las intensidades del pico de C resulta ser de 2,67, lo cual está en excelente acuerdo con lo observado con nuestro algoritmo de refinamiento. Si bien en nuestras expresiones no tenemos en cuenta el efecto de la fluorescencia secundaria en la capa de carbono, este efecto es de menor importancia que la ionización directa de los electrones incidentes en dicha capa, lo cual implica que el pico de carbono es directamente proporcional al espesor del recubrimiento sea una buena aproximación.

Otra de las ventajas de nuestro algoritmo es que permite tener una estimación del error asociado a cada determinación. La principal desventaja del refinamiento mediante el programa POEMA es que la obtención de concentraciones no es inmediata. El refinamiento requiere seguir ciertos pasos y en cada etapa se debe chequear si los parámetros globales del espectro tienen sentido físico o si en realidad están derivando hacia un mínimo local.

8.4 Conclusiones

En este capítulo analizamos la performance del algoritmo de refinamiento de parámetros implementado en el programa POEMA. Cuantificamos 159 constituyentes individuales correspondientes a 36 espectros de patrones minerales y comparamos nuestros resultados con los arrojados por el software de cuantificación sin estándares GENESIS Spectrum comercializado por EDAX Inc. De los 159 elementos cuantificados 26 corresponden a elementos traza, es decir, elementos presentes en concentraciones menores que el 1%.

Antes de realizar la cuantificación se estudió en detalle el comportamiento de la asimetría de picos característicos en función de la energía del fotón característico y la eficiencia del detector utilizado en este caso particular.

Encontramos que las cuantificaciones realizadas con el software que perfeccionamos en esta tesis son mejores que las obtenidas con el software comercial GENESIS Spectrum en el 74% de los casos estudiados, por lo que estos resultados nos permiten afirmar que el método de cuantificación sin estándares presentado aquí es más exacto que el software comercial antedicho. Además, si se comparan las concentraciones mayoritarias y minoritarias, excluyendo los elementos traza, el 93% de las concentraciones obtenidas en este trabajo presentan diferencias relativas menores que 10%.

Ambos software presentan discrepancias importantes cuando se analizan espectros que contienen elementos livianos como B, N y C. Conocer la eficiencia y el funcionamiento del detector en esta zona es crucial para la determinación de las concentraciones, por lo que un estudio exhaustivo del comportamiento del detector en la zona de muy bajas energías (menores que 0,3 keV) debe realizarse en un futuro próximo.

Es importante aclarar que, por lo expuesto en la sección 8.3.1, la estimación de errores es un problema muy complejo y que los criterios utilizados para efectuarla no están exentos de algún grado de arbitrariedad. Por este motivo, algunos software de cuantificación (como los considerados en esta tesis) directamente no dan información sobre las incertezas. El programa POEMA permite estimar las incertezas de los parámetros refinados; en particular, de las concentraciones, lo cual, sin duda representa una ventaja. Sin embargo, el diseño de una estrategia más sistemática y objetiva para la estimación de las incertezas es una tarea que debe profundizarse ya que sería de gran interés para el analista.

Además de la mayor exactitud en las concentraciones obtenidas, la principal ventaja de nuestro método es que permite el refinamiento del espesor de la capa conductora conjuntamente con las concentraciones másicas. La principal desventaja es que requiere de una cuidadosa estrategia de aplicación, que involucra varios pasos, lo cual conlleva tiempos mayores en el proceso de cuantificación.

Hemos mostrado que se pueden lograr buenas cuantificaciones a partir de algoritmos sin estándares, siempre que se conozca con detalle qué correcciones se están aplicando y cómo tenerlas en cuenta. En este sentido, es importante que los software (sean comerciales o de libre acceso) incluyan una descripción de las correcciones implementadas para el cálculo de las cuantificaciones, de manera que no se conviertan en una caja negra para el usuario.

Capítulo 9

Conclusiones Finales

9.1 Comentarios y conclusiones generales

En este trabajo de tesis nos planteamos el problema de lograr una descripción adecuada y precisa de un espectro de emisión de rayos x inducido por impacto de electrones. Para ello, debimos estudiar ciertos parámetros instrumentales y atómicos, algunos de los cuales son conocidos muy pobremente o desconocidos por completo. Los avances, tanto en el área de física básica como instrumental fueron incorporados en un algoritmo de refinamiento para la cuantificación sin estándares, logrando resultados muy alentadores.

Si bien las discusiones centrales y conclusiones finas se han incorporado en cada uno de los capítulos donde fueron presentados los resultados obtenidos, creemos que es conveniente realizar un resumen de las conclusiones globales y principales a las que hemos arribado.

Todo proceso de medición involucra la interacción de algún instrumento o sensor con el sistema de estudio. Generalmente, esta interacción introduce algunas perturbaciones en la señal detectada. Es importante conocer cuáles son estas modificaciones para poder separar la contribución asociada a la detección del proceso físico que estamos midiendo. Este fue el punto de partida en esta tesis.

Luego de la interacción de los electrones incidentes con la muestra de estudio, la señal de rayos x emitida por la misma es detectada en sistemas que pueden ser dispersivos en energía o en longitudes de onda. Estos detectores y su electrónica asociada son los responsables de modificar de manera diferente la intensidad de los picos detectados debido a que la eficiencia de detección no es la misma para distintas energías. Además, el sistema de detección produce una modificación en la forma de los picos, la cual se representa como una contribución gaussiana al pico que físicamente es lorentziano con un ancho “natural” asociado a la incerteza de los niveles involucrados. En el caso de espectrómetros dispersivos en energías, el ancho instrumental es muy superior al ancho natural, por lo que los picos se vuelven prácticamente gaussianos; mientras que en el caso de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, ambas contribuciones pueden ser del mismo orden, y los picos detectados resultan de la convolución de las funciones antedichas, dando lugar a perfiles Voigt. Otro fenómeno que ocurre en sistemas dispersivos en energías es una modificación en la distribución de la intensidad detectada, dando lugar al fenómeno de colección incompleta de cargas.

La función utilizada para describir la asimetría de los picos característicos adquiridos con un sistema EDS resultó muy adecuada. A partir de los estudios realizados para el área de la corrección asimétrica como función de la energía del fotón característico pudimos comprobar que dicha área se comporta de manera similar al coeficiente de absorción del cristal del detector. Este hecho es esperable ya que para mayores valores del coeficiente de absorción, los fotones tienen más probabilidad de ser absorbidos en la zona parcialmente activa, y por lo tanto los portadores de carga allí generados tendrán más probabilidad de quedar atrapados, dando lugar a un mayor efecto de colección incompleta de carga. En este sentido, es importante recalcar que el comportamiento del área asimétrica depende fuertemente de la zona parcialmente activa del detector. Por otro lado, menores valores de tiempo de procesamiento de pulsos, implican una menor posibilidad de que los portadores de carga (aun cuando sean liberados) puedan ser correctamente contados, contribuyendo al fenómeno de asimetría.

El método experimental para la determinación de la eficiencia de un espectrómetro dispersivo en energías que desarrollamos (capítulo 4) es el único de los métodos disponibles que no requiere de la descripción de alguna parte del espectro (sea radiación característica o de frenado). El método es muy sencillo y se basa en realizar cocientes entre un espectro medido con WDS y otro con EDS, corrigiendo el cociente por una estimación de la eficiencia absoluta de este último. Las incertidumbres introducidas por dicha estimación en el rango de energías estudiado (de 0,7 a 8 keV) son pequeñas comparadas con las incertezas asociadas a cualquier modelo que describa la radiación característica o la emisión de Bremsstrahlung. Nuestros resultados muestran que la eficiencia presenta saltos bruscos cuando se produce un cambio en el cristal analizador, lo cual es esperable debido al cambio en la reflectividad y en el ángulo de Bragg que se produce al cambiar de cristal. Si bien la expresión que encontramos para la eficiencia es válida para el sistema particular de detección usado, el método es aplicable a otros espectrómetros y cristales.

Es imprescindible contar con una descripción confiable de la eficiencia cuando se necesita relacionar un espectro medido en una zona que abarque dos o más cristales analizadores, o cuando el espectro a procesar abarca un rango amplio en energías, donde la eficiencia varía considerablemente. Esto suele darse generalmente cuando se quieren estudiar probabilidades de transición de líneas M o cuando se pretende cuantificar muestras que presentan elementos con números atómicos diferentes, que presenten líneas características bastante separadas en energía.

Para el modelado de los picos adquiridos con un sistema WDS debimos implementar una función Voigt. Como precisábamos implementar este perfil de línea en un algoritmo iterativo de refinamiento de parámetros, necesitábamos contar con una expresión que permitiera evaluar esta función en tiempos razonables millones de veces en miles de iteraciones. Todos los algoritmos que encontramos en la literatura presentaban algún problema que impedía su implementación: o eran muy lentos o partían de expresiones demasiado complejas y utilizaban series de funciones que a su vez eran más complejas todavía. Es por ello que desarrollamos un algoritmo rápido y preciso para la evaluación de la función Voigt (capítulo 4). Luego de someter nuestra expresión a diversos tests de convergencia y velocidad mostramos que la expresión desarrollada permite una evaluación más rápida de la función Voigt que la asociada a otros algoritmos encontrados en la literatura, manteniendo además un buen nivel de precisión.

Los efectos relacionados a la preparación de muestras también deben conocerse cuando se pretende “hilar fino” en la descripción del espectro. La presencia de un recubrimiento conductor atenúa (en número y energía) y defleca a los electrones incidentes, modificando la interacción de los electrones con la muestra de interés. Por otro lado, los elementos que componen el recubrimiento conductor contribuyen a la emisión de rayos x, lo cual puede complicar el análisis si la muestra y el recubrimiento tienen elementos comunes. A partir de las expresiones analíticas para los parámetros f_E ,

f_N y θ obtenidos mediante simulación Monte Carlo, propusimos una serie de correcciones a la predicción del espectro de rayos x para tener en cuenta la atenuación y deflexión del haz de electrones incidente, e incorporamos además efectos relacionados a la emisión de picos característicos de la capa conductora y óxido superficial y la atenuación en las capas de los rayos x emitidos por el sustrato. Hemos mostrado con algunos ejemplos que las correcciones implementadas permiten describir el espectro satisfactoriamente (capítulo 4).

Las correcciones mencionadas en el párrafo anterior involucran una serie de factores para los que deben asumirse ciertos modelos, los cuales tienen asociadas incertezas, como por ejemplo la eficiencia del detector para bajas energías. Otro de los factores de los que dependen las correcciones es el espesor de las capas consideradas. Este último parámetro, la mayoría de las veces no es conocido. Por este motivo, decidimos incorporarlo al algoritmo de optimización como un parámetro refinable. De esta manera se pueden estimar los espesores de dichas capas, sin perder de vista que se han utilizado modelos (con incertezas asociadas) para el resto de los factores que aparecen en las correcciones, por lo que el espesor estimado será más exacto, mientras mejores sean los modelos implementados.

No nos quedamos conformes incluyendo sólo correcciones por recubrimiento conductor y oxidación superficial. Hoy en día, hay muchas muestras (sobre todo las de interés tecnológico) que consisten de una (o varias) capas de espesor nanométrico soportado sobre algún sustrato, donde los elementos del sustrato y de las capas no presentan ninguna relación definida, es decir, a veces la capa depositada no es un óxido ni un compuesto del sustrato, sino que es otro compuesto, que puede contener o no elementos comunes al sustrato. Esto nos llevó a extender las correcciones mencionadas anteriormente, para contemplar la presencia de una película de composición arbitraria sobre un sustrato de composición también arbitraria. Si bien estas correcciones fueron muy útiles para la determinación de secciones eficaces (que comentaremos más abajo), todavía no hemos explotado la potencialidad y precisión de estas expresiones para determinar espesores (ni la sensibilidad a pequeñas variaciones de los mismos) a partir del espectro de emisión de rayos x.

Una vez que finalizamos con la caracterización instrumental, nos abocamos a estudiar algunos parámetros atómicos. Una de las primeras tareas que realizamos fue completar la caracterización de la estructura del espectro M en elementos pesados (Pb, Bi, Th y U). La implementación de la función Voigt nos permitió determinar anchos naturales (capítulo 5); de esta manera contribuimos a la literatura con datos para este parámetro (algunos de los cuales no habían sido reportados previamente, según nuestro conocimiento).

Luego nos dedicamos a estudiar la estructura fina del espectro K (capítulo 5). Cuando se mide con buena resolución, comienzan a verse ciertas estructuras en el espectro de emisión: los picos se desdoblán, se deforman, aparecen picos “nuevos” poco intensos, entre otras cosas. Las estructuras que aparecen permiten obtener información más fina del átomo emisor y de diversos mecanismos que dan lugar a la relajación atómica. En este trabajo, comenzamos estudiando el espectro K para elementos puros.

Cualitativamente, vimos que estos espectros están constituidos básicamente por las líneas de diagrama y por líneas satélites, algunas de las cuales se encuentran hacia el lado de altas energías del pico principal, y se deben principalmente a ionizaciones múltiples y otras bandas satélites, ubicadas hacia el lado de bajas energías asociadas a transiciones Auger radiativas. Cuantitativamente, estudiamos la dependencia con el número atómico de los corrimientos de energía e intensidad relativa de estas estructuras satélites.

Los mecanismos principales que dan lugar a la generación de vacancias múltiples pueden dividirse en cuatro grupos: procesos shake up, shake off, TS1 y TS2. Si bien una discusión de estos procesos fue dada a lo largo de esta tesis, queremos remarcar que, de estos cuatro procesos, los de tipo

TS1 y TS2 son dependientes del tipo de proyectil con el que se está bombardeando, y particularmente, el proceso TS2 no es posible para incidencia de fotones. Para todas las transiciones relacionadas a la presencia de agujeros espectadores (o sea, a la producción de vacancias múltiples) se observó claramente que la energía relativa al pico principal correspondiente crece con el número atómico del átomo emisor, mientras que su intensidad disminuye. Esto quiere decir que la presencia de un hueco espectador en cierta capa atómica distorsiona más el resto de los niveles atómicos cuando el átomo tiene un número atómico mayor, lo cual se debe a que el hueco espectador se encuentra en este caso en una capa que puede considerarse más interna, por lo cual su influencia es más grande. Por otro lado, el decrecimiento de la intensidad se debe a una disminución de las probabilidades de generación de vacancias múltiples. Es decir, existe una relación inversa entre la energía de ligadura de la capa donde se encuentra el agujero espectador y la probabilidad de que se genere dicho agujero. Eso es razonable si consideramos que en los procesos de tipo shake up y shake off el agujero espectador se crea por la emisión de un electrón debido al cambio repentino del potencial del átomo al sufrir una ionización primaria, por lo que los electrones más afectados por procesos tipo shake son los más externos. Para una dada capa donde se encuentre el agujero espectador, los electrones pertenecientes a dicha capa serán más externos mientras menor sea el número atómico del átomo. Por otro lado, en los procesos de tipo TS1 y TS2 la vacancia espectadora es creada, respectivamente, por una ionización generada por un electrón primario arrancado o por el proyectil incidente. Esta ionización (que podemos llamar “secundaria”) también es más probable para los electrones más externos, o sea para menores números atómicos cuando se considera una capa particular donde estará la vacancia espectadora.

A partir de la similitud de los datos obtenidos por nosotros con incidencia de electrones y por otros autores con incidencia de fotones para las intensidades del grupo $K\alpha_{3,4}$ pudimos concluir que los procesos TS2 no son los mecanismos dominantes en la creación de vacancias múltiples, al menos para los sobrevoltajes utilizados en este trabajo. Además, comparando con cálculos teóricos de probabilidades shake arribamos a la conclusión que, aun cuando los procesos shake son los principales contribuyentes a la creación de vacancias espectadoras, no puede despreciarse el mecanismo TS1.

Por otro lado, para las transiciones asociadas a efectos de tipo Auger radiativo (RAE), que afectan el lado de bajas energías de los picos principales, las energías e intensidades relativas presentan un comportamiento con el número atómico similar al descrito para las líneas de ionización múltiple. A medida que aumenta el número atómico, las estructuras RAE se alejan más del pico principal y su intensidad disminuye. Para cada una de las probabilidades RAE, ocurre algo similar a lo descrito anteriormente: es más fácil que el electrón Auger sea eyectado cuando la capa a la cual pertenece corresponde a una capa externa. La asignación de los picos RAE a cada transición particular no es una tarea sencilla. Para asignar de manera correcta los picos RAE es necesario, primero, deconvolucionar adecuadamente las estructuras y segundo, realizar una comparación del máximo de la banda RAE con las energías de los niveles donde se encontrarían los electrones eyectados como consecuencia del proceso. A veces la asignación está sujeta a incertezas considerables, sobre todo cuando los niveles posibles tienen energías de ligadura similares.

Un resultado interesante se observó para la intensidad de la transición $K\beta_5$. Esta línea es una línea de diagrama, que corresponde a una transición electrónica desde el nivel $M_{4,5}$ hacia la capa K prohibida en la aproximación dipolar, por lo que su intensidad es muy baja. Observamos que la intensidad de esta línea crece con el número atómico hasta $Z=24$ y a partir de allí comienza a decrecer. Este máximo fue asociado a una competencia entre dos fenómenos que aportan a la intensidad de manera opuesta en el rango de número atómico (Z) estudiado en este trabajo. Por un lado, a partir del Ca, al aumentar Z , la capa $M_{4,5}$ empieza a poblarse, completándose para $Z=30$; este fenómeno aporta un crecimiento en la probabilidad de decaimiento desde esa capa por el simple hecho de que aumenta el número de

electrones disponibles. Sin embargo, si Z es mayor que 24, los electrones de la capa $M_{4,5}$ comienzan a aparearse y los efectos moleculares comienzan a disminuir, con lo cual la aproximación dipolar debe cumplirse en mayor medida. Esto hace que la probabilidad de decaimiento disminuya para Z mayores que 24.

Nuestro estudio de la estructura fina del espectro continuó con el análisis del espectro $K\beta$ en compuestos de metales de transición (capítulo 6). Estudiamos una zona pequeña del espectro $K\beta$ (20 eV hacia el lado de bajas energías de la línea principal $K\beta_{1,3}$) para compuestos de Mn. Decidimos estudiar compuestos de Mn porque este elemento permite cubrir un rango amplio de estados de oxidación, y además los compuestos presentan un interés tecnológico. A primera vista, observamos cambios notables de la estructura hacia el lado de bajas energías del pico principal con el estado de oxidación. La estructura, asociada principalmente a la línea $K\beta'$, se aparta del pico principal y aumenta su intensidad cuando disminuye el estado de oxidación del Mn. No obstante, observamos una dispersión para compuestos de Mn con estado de oxidación +2. Los cálculos teóricos realizados por el Dr. Sánchez nos permitieron concluir que esta dispersión está directamente relacionada con el espín efectivo de la capa $3d$ del Mn y no con la carga neta del Mn, como fue sugerido previamente por otros autores.

Otro de los parámetros atómicos que estudiamos fue la sección eficaz de ionización de la capa K para elementos de número atómico 6, 8, 13, 14 y 22 (capítulo 7). La determinación experimental de secciones eficaces K es particularmente difícil, debido a que se necesitan conocer con mucha precisión todos los parámetros que ligan la intensidad de los rayos x emitida con la sección eficaz de ionización. Además debe disponerse de una película de espesor nanométrico (para asegurar que los electrones incidentes interactúen a lo sumo una vez con la capa), para el cual debe conocerse su densidad y espesor con una incerteza menor que la deseada para la sección eficaz. O sea, el primer problema está relacionado a la caracterización de la película. Sería conveniente abordar este problema utilizando diversas técnicas y comparando los resultados. En este trabajo utilizamos sólo una, la técnica de reflectometría de rayos x. De todas maneras, las secciones eficaces determinadas están en buen acuerdo con otras determinaciones experimentales y en algunos casos fueron útiles para clarificar tendencias globales. Concluimos también que las expresiones basadas en la aproximación de Born de onda distorsionada (DWBA) son las que mejor reproducen los datos experimentales en el rango estudiado. Es importante mencionar que pudimos tener en cuenta los efectos de la capa de oxidación superficial que ocurre para las películas metálicas, a través de las correcciones que habían sido estudiadas previamente mediante simulación Monte Carlo.

Cada avance logrado en esta tesis fue incorporado en el algoritmo de refinamiento de parámetros que fuimos mejorando y completando (programa POEMA). Además de ello, actualizamos la mayoría de las bases de datos utilizadas para la descripción del espectro y chequeamos algunas rutinas que no funcionaban correctamente (como la descripción de picos suma). El objetivo final de esta tesis era aplicar esta versión mejorada del algoritmo como método de cuantificación sin estándares (capítulo 8). En efecto, fue necesario realizar cada uno de los pasos descritos a lo largo de esta tesis para poder alcanzar esta meta. Para evaluar la performance del programa POEMA como método de cuantificación sin estándares analizamos las desviaciones relativas de las concentraciones obtenidas a partir del ajuste de los espectros de emisión de rayos x con el programa POEMA respecto de los valores nominales para un conjunto de muestras correspondientes a patrones minerales. Comparamos nuestros resultados con los arrojados por un software comercial de cuantificación sin estándares de EDAX® para los mismos espectros analizados con nuestro programa y también con los resultados reportados por Newbury et al. (21), quienes utilizaron otro conjunto de muestras y otro software de cuantificación. Las cuantificaciones realizadas con nuestro programa y con el software de EDAX® presentan

desviaciones relativas a las concentraciones nominales mucho menores a las reportadas por Newbury et al (21). Comparando las cuantificaciones dadas por el programa EDAX® y por nuestro programa, obtuvimos que en el 74% de los casos, las cuantificaciones obtenidas con el programa POEMA son mejores que las arrojadas por el software comercial de EDAX®. Los errores asociados a la cuantificación de elementos minoritarios fueron reducidos considerablemente respecto a las incertezas de otros programas de cuantificación sin estándares. Mostramos que el método implementado en el programa POEMA está funcionando de manera apropiada para la cuantificación a partir de líneas *K*, pero aún presenta algunas dificultades cuando se pretende utilizar las líneas *L*.

9.2 Perspectivas de investigación

A partir de los estudios y discusiones presentados aquí, las perspectivas de trabajo futuras en la línea de investigación en la que se enmarca esta tesis se orientan en varias direcciones:

En primer lugar, continuando con el estudio de los detectores de Si(Li), sería muy interesante profundizar en la relación que existe entre la asimetría de los picos y el material que compone el contacto óhmico del detector. Por otro lado, un estudio similar al abordado en esta tesis para un detector convencional de Si(Li), debe hacerse para obtener una completa descripción de los nuevos detectores de estado sólido, incorporados en los microscopios y microsondas electrónicas más recientes: los SDD. Si bien su funcionamiento es similar a los detectores Si(Li), es importante chequear si la asimetría sigue siendo descrita correctamente por las funciones propuestas aquí o si existen modificaciones relacionadas con la alta tasa de conteo de estos nuevos detectores. Además, la eficiencia para los SDD es, como mencionamos en esta tesis, bastante diferente para energías medias y altas (mayores que 9 keV). Es necesario estudiar en detalle los efectos relacionados a estos nuevos sistemas.

En segundo lugar, en cuanto a las correcciones implementadas para tener en cuenta los efectos de una película delgada sobre un sustrato resultaría interesante incorporar un efecto de magnitud menor que los estudiados en esta tesis, pero que es observable para bajas energías de incidencia, donde la presencia de la película es más importante. Dicho efecto es la contribución de la radiación de fondo generada en la capa delgada. Para incorporar este efecto es preciso estudiar y modelar cómo es la generación de radiación de fondo en una capa delgada, respaldando los resultados con mediciones experimentales. Por otro lado, la capa conductora y óxido superficial también afectan la emisión de los electrones retrodispersados en el sustrato. Por esta razón, sería de interés investigar su influencia en las imágenes de contraste químico que pueden obtenerse mediante este tipo de señal.

Otro avance relacionado al estudio de películas delgadas sería extender el programa de refinamiento para que incluya la posibilidad de analizar espectros de muestras constituidas por multicapas, es decir, por varias capas de composición arbitraria, sobre un sustrato cualquiera.

En tercer lugar y relacionado al estudio de estructuras satélites en la región *K* del espectro, sería interesante extender los estudios abordados en esta tesis a otros elementos. De acuerdo a nuestro conocimiento, el estudio de líneas satélites en regiones *L* es algo que ha sido muy poco estudiado hasta el momento (menos aún en el caso de líneas *M*). Estudiar aspectos muy poco conocidos es, por sí mismo un desafío interesante.

Dentro del campo de la estructura fina del espectro, pero para el caso de compuestos, deben estudiarse con mayor profundidad las líneas que están directamente relacionadas con los ligandos (conocidas antiguamente como transiciones cruzadas). Además sería interesante estudiar si existen relaciones entre las líneas satélites asociadas a ionización múltiple o transiciones RAE con el ligando.

En cuarto lugar, existen algunos parámetros atómicos relacionados con las capas L que deben ser determinados con mayor precisión. Este es el caso de la producción de fluorescencia y de las probabilidades de transición Coster Kronig. Hemos mostrado en esta tesis que la bibliografía existente presenta una gran dispersión en los valores de estos parámetros. El conocimiento de los mismos, además de ser un gran aporte en el área de física básica, permitirá avanzar en la cuantificación sin estándares con líneas L .

En quinto y último lugar, es importante mencionar que el estudio de secciones eficaces de ionización simple y múltiple, tanto desde el punto de vista teórico como experimental para diversos elementos y compuestos, capas atómicas, energías de incidencia y fuentes de excitación es un área que todavía espera aportes importantes.

Apéndice I

Algoritmo utilizado para el cálculo numérico de la función error

El método desarrollado para la evaluación de la función Voigt (descrito en el capítulo 3) involucra el cálculo numérico de una expresión que utiliza la función error complementaria. En este apéndice se mostrarán las fórmulas necesarias para la determinación de dicha expresión.

El producto $erfc(a) \exp(a^2)$ usado en la ecuación (4.17) fue evaluado de acuerdo al algoritmo propuesto por Cody (130), el cual establece que:

$$erfc(a) \exp(a^2) = \begin{cases} \frac{\sum_{j=0}^8 p_j a^j}{\sum_{j=0}^8 q_j a^j} & 0,46875 \leq a \leq 4 \\ \frac{1}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{a^2} \frac{\sum_{j=0}^5 s_j a^{-2j}}{\sum_{j=0}^5 t_j a^{-2j}} \right) & a \geq 4 \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

En este trabajo de tesis, el límite inferior en la expresión $erfc(a) \exp(a^2)$ fue extendido hasta 0,01 manteniendo un alto grado de precisión.

Los coeficientes p_j , q_j , s_j y t_j necesarios para la evaluación de (I.1) se muestran en la tabla I.1

Tabla I.1: Coeficientes necesarios para el cálculo del producto $erfc(a) \exp(a^2)$ dado en la ecuación (I.1).

j	p	q	s	t
0	1.23033935479799725272E3	1.23033935480374942043E3	6.58749161529837803157E-4	2.33520497626869185443E-3
1	2.05107837782607146532E3	3.43936767414372163696E3	1.60837851487422766278E-2	6.05183413124413191178E-2
2	1.71204761263407058314E3	4.3626190901432471582E3	0.125781726111229246204	0.527905102951428412248
3	8.81952221241769090411E2	3.29079923573345962678E3	0.360344899949804439429	1.87295284992346047209
4	2.98635138197400131132E2	1.62138957456669018874E3	0.305326634961232344035	2.56852019228982242072
5	66.1191906371416294775	5.37181101862009857509E2	0.0163153871373020978498	1.0
6	8.88314979438837594118	1.17693950891312499305E2		
7	0.56418849698867008918	15.7449261107098347253		
8	2.15311535474403846343E-8	1.0		

Apéndice II

Métodos utilizados para la construcción y caracterización de películas delgadas

En este apéndice se dará una breve descripción de las técnicas utilizadas para la construcción de películas delgadas y para la caracterización de los mismos, llevadas a cabo en este trabajo de tesis (capítulo 7). No pretendemos desarrollar toda la teoría aquí, sino sólo reparar en la descripción fenomenológica y en algunas ecuaciones importantes. Una descripción más detallada podrá encontrarse en los libros específicos de las técnicas y en las referencias citadas a lo largo del texto.

II.1 Construcción de películas delgadas: Método de “magnetron sputtering”

En pocas palabras, el método de sputtering es una técnica que permite la deposición de capas y la realización de recubrimientos superficiales. La técnica de deposición por “magnetron sputtering” es una variante mejorada de la técnica de sputtering original, donde se utilizan en combinación campos eléctricos fuertes y magnéticos para mejorar la performance, alcanzando tasas de deposición mayores.

La técnica de sputtering se usa en la actualidad para realizar recubrimientos en una amplia variedad de materiales tales como metales, semiconductores y aislantes, tanto a nivel industrial como a escalas de laboratorio.

Cuando la superficie de un material sólido se bombardea con partículas muy energéticas (como iones acelerados), ocurre una cascada de colisiones, causando que una gran cantidad de átomos de la superficie sean eyectados del material, el cual suele denominarse como material “blanco”. Este fenómeno se conoce como “sputtering”. Además de los átomos eyectados, se emiten electrones secundarios del material blanco, los cuales son necesarios para mantener el estado de plasma y permiten que el proceso de deposición ocurra.

Muchas de las técnicas desarrolladas para la deposición de capas delgadas utilizan el fenómeno de sputtering. El sistema principal utilizado consiste en un par de electrodos planos: el ánodo donde se ubica el sustrato a recubrir y el cátodo donde se coloca el material blanco que será usado para la deposición de átomos en el sustrato. Los dos electrodos son colocados en una cámara, la cual debe alcanzar presiones menores a 10^{-3} Torr antes de comenzar el proceso de sputtering. Cuando se arriba a la presión apropiada, se introduce un flujo controlado de gas, conocido como “gas de sputtering”, que usualmente suele ser un gas inerte como argón. Esto hace que la presión aumente hasta la presión de trabajo, que suele ser de alrededor de 10 Torr.

Una vez que se aplica un voltaje negativo a la superficie del material blanco, cualquier ión positivo de Ar será acelerado hacia el cátodo y luego de chocar contra él, una pequeña corriente de átomos o clusters de átomos serán arrancados del blanco. Una pequeña porción de ellos impactará en la superficie del sustrato (ánodo), permitiendo la formación de una película delgada sobre él. Para mantener el proceso en funcionamiento, se necesita mantener un cierto número de ionizaciones en el gas, y esto se logra con la ayuda de los electrones secundarios que colisionan con los átomos neutros del gas, generando nuevos iones (ver figura II.1). La tasa de sputtering, que determina el número de átomos removidos por ión incidente, depende fuertemente de la energía del ion, del material y de la estructura con el que esté constituido el blanco.

Para aumentar la performance del método, se han desarrollado modificaciones al principio básico explicado anteriormente. Una de las modificaciones involucra el uso de campos magnéticos cerca del

plano del cátodo. De esta manera, los electrones secundarios generados durante el proceso de sputtering son atrapados por este campo, permaneciendo cerca del cátodo. Los electrones siguen trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo magnético, y entonces son forzados a viajar distancias mayores dentro de la cámara produciendo entonces mayor cantidad de ionizaciones y por ende, amentando la tasa de sputtering. El uso de campos magnéticos tiene varias ventajas: además de aumentar la tasa de sputtering, aumentan la densidad del plasma y permiten mantener el estado de plasma para presiones menores, o sea para menores cantidades de gas en la cámara (294).

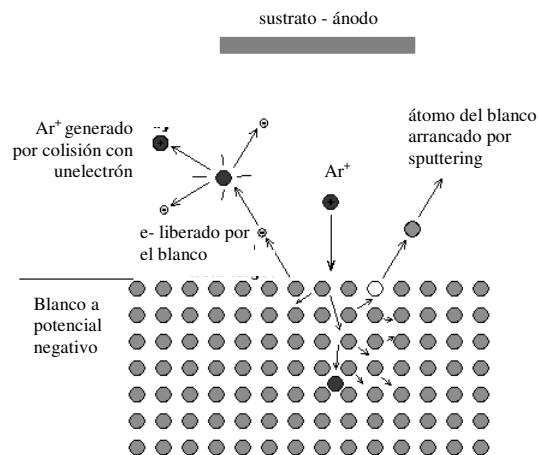


Figura II.1: Diagrama esquemático del proceso de sputtering

Casi cualquier tipo de material puede depositarse por esta técnica. El uso de fuentes de corriente continua es óptimo para la deposición de metales, mientras que las fuentes de radio frecuencia permiten depositar mejor semiconductores y aislantes. Además el uso de gases reactivos en vez de inertes, permite depositar el producto de la reacción entre el gas y los átomos del blanco.

II.2 Caracterización de películas delgadas: Reflectometría de rayos x

La técnica de reflectometría de rayos x (XRR, por sus siglas en inglés) se ha convertido en los últimos años en una técnica muy útil para el estudio de la estructura y organización de materiales que han sido crecidos como películas delgadas a escala submicrométrica y atómica. Muchas aplicaciones tecnológicas requieren de capas de espesores bien definidos, debido a que algunas propiedades de las películas dependen de su espesor. Por ello, la determinación precisa del espesor es crucial para esas aplicaciones. La técnica de XRR es una técnica no destructiva para la determinación de espesores de entre 2 y 200 nm con precisiones de 1-3 Å (en condiciones óptimas). Además de la determinación del espesor, la técnica permite el cálculo de la densidad y la rugosidad de las capas.

Básicamente, la medición de un espectro de XRR consiste en el monitoreo de la intensidad de rayos x del haz incidente que se refleja a ángulos de incidencia rasantes. Hay varias configuraciones experimentales posibles. Por ejemplo, en el escaneo $\theta:2\theta$ Un haz de rayos x monocromático de longitud de onda λ se utiliza para irradiar la muestra a un ángulo de incidencia θ y se colecta la intensidad de rayos x reflejada para ángulos 2θ .

La reflexión en la superficie y en las interfaces se debe a las diferencias en la densidad electrónica en las distintas capas, que corresponde a diferentes índices de refracción. Para ángulos de incidencia menores al ángulo crítico θ_c (el cual se mide desde la superficie del material) ocurre el fenómeno de reflexión total externa. Cuando el ángulo de incidencia es mayor, la reflexión en las diferentes interfaces interfiere y da lugar a franjas de interferencia. El período de estas franjas y la caída global de la intensidad está relacionada con el espesor y la rugosidad de la capa o las capas en el caso de existir multicapas.

II.2.1 Densidad de la película

El fenómeno de reflexión puede analizarse utilizando la teoría clásica (ecuaciones de Fresnel). El índice de refracción complejo n en la región de rayos x es levemente menor que 1 y está dado por:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (\text{II.1})$$

Donde δ y β dan cuenta de la dispersión y absorción, respectivamente. Para frecuencias mayores a la de resonancia del átomo, δ puede escribirse de la siguiente manera:

$$\delta = \frac{r_o \lambda^2}{2\pi} n_e \quad (\text{II.2})$$

Donde r_o es el radio clásico del electrón y n_e la densidad del electrónica del material, dada por $n_e = Z \cdot n_{atom}$ siendo Z el número atómico y n_{atom} el número de átomos por unidad de volumen. Un cálculo más complejo implica reemplazar Z por el factor de forma atómico $f = Z + f' + if''$. El término $f' + if''$ se debe a la dispersión y absorción respectivamente. Luego podemos escribir δ y β de la siguiente manera:

$$\delta = \frac{r_o \lambda^2}{2\pi} (Z + f') n_{atom} \quad (\text{II.3})$$

$$\beta = \frac{r_o \lambda^2}{2\pi} f'' n_{atom} \quad (\text{II.4})$$

Teniendo en cuenta que la densidad atómica puede escribirse en función de la densidad ρ , del número de avogadro N_A y del peso atómico A , se obtiene la siguiente relación:

$$n_{atom} = \frac{N_A}{A} \rho \quad (\text{II.5})$$

Vemos que existe una relación entre la densidad de la película y los parámetros δ y β . La relación (II.5) puede extenderse para una película multicomponente. Para el caso particular de una capa cuya fórmula química sea $B_x C_y$ (este es el caso de las películas correspondientes a los óxidos estudiados en esta tesis) la densidad electrónica n_e involucrada en la fórmula (II.2) puede escribirse de la siguiente manera:

$$n_e = N_A \rho \frac{Z_B x + Z_C y}{x A_B + y A_C} \quad (\text{II.6})$$

Donde Z_i y A_i corresponden, respectivamente al número y peso atómico del material i .

Para el caso de una única capa sobre un sustrato, puede hacerse un análisis cualitativo suponiendo, en primera aproximación, que la absorción de los rayos x en la capa es despreciable

($\beta=0$). Consideremos entonces la reflexión en la interfaz aire-película, cuyos índices de refracción serán 1 y $1-\delta_{film}$, respectivamente. Para ángulos mayores al ángulo crítico θ_c ocurre la reflexión total externa. Aplicando la ley de Snell y considerando que el valor de θ_c es lo suficientemente pequeño se obtiene la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \text{sen}(90^\circ - \theta_c) &= 1 - \delta \\ 1 - \frac{\theta_c^2}{2} &= 1 - \delta \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

De allí se deduce que

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (\text{II.8})$$

Lo cual implica que existe una relación entre la densidad (involucrada en la determinación de δ) y el valor del ángulo crítico, que se determina experimentalmente en el espectro de XRR como el valor del ángulo para el cual la intensidad se reduce a la mitad del valor máximo.

1.2.2 Espesor de la película

Cuando el haz de rayos x penetra dentro de la película (cuya superficie supondremos también plana y paralela a la interfaz película-sustrato) la reflexión se da, además de en la primera interfaz (película-aire), en la interfaz película-sustrato. La interferencia entre los rayos reflejados en cada una de estas superficies da lugar a la aparición de máximos y mínimos en el espectro XRR. Tratando la reflexión desde el punto de vista clásico (lo cual es correcto para ángulos pequeños, donde la densidad de electrones puede considerarse como continua). La amplitud total de la onda reflejada puede escribirse teniendo en cuenta la continuidad de las componentes correspondientes del campo eléctrico y magnético de la onda en las interfaces. Esto conduce a las relaciones de Fresnel. Todos los cálculos y relaciones que surgen de las ecuaciones de Fresnel pueden encontrarse en la referencia (295). No es nuestro objetivo ahondar en ese tema, solo queremos expresar e interpretar el efecto que da lugar a la interferencia. A groso modo, podemos pensar que la interferencia entre el haz que ha sido reflejado en la superficie externa (interfaz película-aire) y la interfaz película-sustrato será máxima cuando la diferencia de camino entre las ondas reflejadas en cada interfaz sea un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Esto conduce a la siguiente relación:

$$m\lambda = 2d\sqrt{\theta_m^2 - 2\delta} \quad (\text{II.9})$$

donde θ_m es m -ésimo ángulo para el cual la interferencia es máxima, m es un número entero, y d es el espesor de la película. Si el sustrato es ópticamente más denso que la capa delgada, ocurre una diferencia de fase extra de π y entonces m debe reemplazarse por $m+1/2$. La diferencia entre dos máximos consecutivos permite obtener una estimación de d :

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_c^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}} \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\theta_{m+1} - \theta_m} \quad (\text{II.10})$$

donde se ha supuesto además que $\theta_m > \theta_c$. De esta manera vemos que el espesor está relacionado con la separación entre los máximos (y mínimos) de intensidad en el espectro.

La rugosidad del sustrato y/o de la capa también puede estudiarse a partir del espectro XRR. La rugosidad es la responsable de que ocurra el efecto de scattering difuso, resultando en una pérdida de intensidad debida a que la reflexión deja de ser especular en la misma dirección. Esto puede ser muy

útil si se necesita determinar rugosidades, pero puede ocasionar problemas cuando lo que se pretende es encontrar el espesor de la película.

Bibliografía

1. **Pouchou, J. y Pichoir, F.** *Electron Probe Quantitation*. [ed.] K. Heinrich y D. Newbury. New York : Plenum Press, 1991.
2. **Segui, S., Dingfelder, M. y Salvat, F.** 2003, Phys. Rev. A, Vol. 67, págs. 062710 1-12.
3. **Perkins, S., Cullen, D., Chen M., Hubbell, J., Rathkopf, J. y Scofield, J.** *Tables and Graphs of Atomic Subshells and Relaxations Data derived from LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL) Z=1-100*. s.l. : Lawrence Livermore National Laboratory Report, 1991. UCRL-50400 Vol. 30.
4. **Hubbell, J., Trehan, P., Singh, N., Chand, B., Mehta, D., Garg, M., Garg, R., Singh, S. y Puri, S.** 1994, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 23, págs. 339-364.
5. **Scofield, J.** 1974, Phys. Rev. A, Vol. 9, págs. 1041-1049.
6. **Mukoyama, T. y Kagawa, T.** 1984, Phys. Rev. A, Vol. 29, págs. 1055-1058.
7. **Dasmahapatra, B. y Mukherjee, A.** 1995, Phys. Rev. A, Vol. 51, págs. 3546-3550.
8. **Scofield, J.** 1974, Phys. Rev. A, Vol. 10, págs. 1507-1510.
9. **Salem, S., Panossian, S. y Krause, R.** 1974, At. Data Nucl. Data Tables, Vol. 14, págs. 91-109.
10. **Lide, D.** *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 79th. Boca Raton, FL : CRC Press, 1998.
11. **Castellano, G., Bonetto, R., Trincavelli, J., Vasconcellos, M. y Campos, C.** 2002, X-Ray Spectrometry, Vol. 31, págs. 184-187.
12. **Trincavelli, J., Castellano, G. y Bonetto, R.** 2002, Spectrochimica Acta B, Vol. 57, págs. 919-928.
13. **Bonetto, R., Carreras, A., Trincavelli, J. y Castellano, G.** 2004, J. Phys. B, Vol. 37, págs. 1477-1488.
14. **Scott, V., Love, G. y Reed, S.** *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*. 2nd. s.l. : Hemel Hempstead: Ellis Horwood Ltd., 1995.
15. **Ducumb, P.** 1999, J. Anal. At. Spectrom., Vol. 14, págs. 357-366.
16. **Russ, J.** Ottawa (Canadá) : s.n., 1974. Proc. 9th Ann. Conf. Microbeam Analysis Soc. paper 22.
17. **Russ, J.** Ann Arbor (EEUU) : s.n., 1978. Proc. 13th Ann. Conf. Microbeam Analysis Soc. paper 46.
18. **Wernisch, J.** 1985, X-Ray Spectrom., Vol. 14, págs. 109-119.
19. **Trincavelli, J., Castellano, G. y Riveros, J.** 1998, X-Ray Spectrom., Vol. 27, págs. 81-86.
20. **Castellano, G., Osán, J. y Trincavelli, J.** 2004, Spectrochim. Acta B, Vol. 59, págs. 313-319.
21. **Newbury, D., Swyt, C. y Myklebust, R.** 1995, Anal. Chem., Vol. 67, págs. 1866-1871.
22. **Meisel, A., Leonhardt, G. y Szargan, R.** *X-Ray Spectra and Chemical Bonding*. Springer Series in Chemical Physics. Berlín : Springer-Verlag, 1989.
23. **de Groot, F. y Kotani, A.** *Core Level Spectroscopy of Solids*. [ed.] G. Kotliar y Y. Tokura D. Samra. s.l. : Boca Raton: CRC Press, 2008.
24. **Bergmann, U., Horne, C., Collins, T., Workman, J y Cramer, S.** 1999, Chem. Phys. Lett., Vol. 302, págs. 119-124.
25. **de Groot, F.** 2005, Coord. Chem. Reviews, Vol. 249, págs. 31-63.
26. **Carreras, A., Bonetto, R., Stutz, G., Trincavelli, J. y Castellano, G.** 2002, X-Ray Spectrom., Vol. 31, págs. 173-177.
27. **Bonetto, R., Castellano, G. y Trincavelli, J.** 2001, X-Ray Spectrom., Vol. 30, págs. 313-319.
28. **Rietveld, H.** 1966, Acta Cryst., Vol. 20, págs. 508-513.
29. **Rietveld, H.** 1967, Acta Cryst., Vol. 22, págs. 151-152.

30. **Rietveld, H.** 1969, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 2, págs. 65-71.
31. **Trincavelli, J., Limandri, S., Carreras, A. y Bonetto, R.** 2008, *Microsc. Microanal.*, Vol. 14, págs. 306-314.
32. **Limandri, S., Bonetto, R., Di Rocco, H. y Trincavelli, J.** 2008, *Spectrochim. Acta B*, Vol. 63, págs. 962-967.
33. **Visñovezky, C., Limandri, S., Canafoglia, M., Bonetto, R. y Trincavelli, J.** 2007, *Spectrochim. Acta B*, Vol. 62, págs. 492-498.
34. **Limandri, S., Carreras, A. y Trincavelli, J.** 2010, *Microsc. Microanal.*, Vol. 16, págs. 583-593.
35. **Limandri, S., Carreras, A., Bonetto, R. y Trincavelli, J.** 2010, *Phys. Rev. A*, Vol. 81, págs. 012504 1-10.
36. **Limandri, S., Bonetto, R., Carreras, A. y Trincavelli, J.** 2010, *Phys. Rev. A*, Vol. 82, págs. 032505 1-9.
37. **Limandri, S., Trincavelli, J., Bonetto, R. y Carreras, A.** 2008, *Phys. Rev. A*, Vol. 78, págs. 022518 1-10.
38. **Limandri, S., Ceppi, S., Tirao, G., Stutz, G., Sánchez, C. y Riveros, J.** 2010, *Chem. Phys.*, Vol. 367, págs. 93-98.
39. **Jenkins, R.** *An Introduction to X Ray Spectrometry*. Heyden, New York : s.n., 1976.
40. **Fink, E.** *Handbook of Spectroscopy*. [ed.] J. Robinson. s.l. : CRC Press, Cleveland, 1974.
41. **Muller, R.** *Spectrochemical Analysis with X-Rays*. New York : Plenum Press, 1972.
42. **Bonetto, R.** *El Efecto Auger*. Córdoba, Argentina : Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba, 1976. Seminario de Licenciatura en Física.
43. **Remond, G., Myklebust, R., Fialin, M., Phillips, M. y Roques-Carmes, C.** 2002, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, Vol. 107, págs. 509-529.
44. **Mauron, O., Dousse, J.** 2002, *Phys. Rev. A*, Vol. 66, págs. 042713 1-14.
45. **Krause, M. y Carlson, T.** 1965, *Phys. Rev.*, Vol. 140, págs. A1965-A1064.
46. **Knudson, A., Nagel, D., Burkhalter, P. y Dunning, K.** 1971, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 26, págs. 1149-1152.
47. **Mauron, O., Dousse, J., Hoszowska, J., Marques, J., Parente, F., y Polasik, M.** 2000, *Phys. Rev. A*, Vol. 62, págs. 062508 1-11.
48. **Raju, S., Seetharami Reedy, B., Murti, M. y Mombasawala, L.** 2007, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 36, págs. 35-41.
49. **Soni, S. y Nigan, A.** 1981, *J. Phys. C*, Vol. 14, págs. 3289-3295.
50. **Maskil, N., Deutsch, M.** 1988, *Phys. Rev. A*, Vol. 38, págs. 3467-3472.
51. **Cipolla, S.** 1999, *Nucl. Instr. Meth. A*, Vol. 422, págs. 546-550.
52. **Herren, Ch., Dousse, J.** 1997, *Phys. Rev. A*, Vol. 56, págs. 2750-2758.
53. **Srivastava, K., Singh, S., Srivastava, A., Nayal, R., Chaubey, A. y Gupta, P.** 1982, *Phys. Rev. A*, Vol. 25, págs. 2838-2844.
54. **Koster, A. y Mendel, H.** 1970, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 31, págs. 2511-2522.
55. **Tsutsumi, K., Nakamori, H. y Ichikawa, K.** 1976, *Phys. Rev. B*, Vol. 13, págs. 929-933.
56. **Deutsch, M., Hölzer, G., Härtwig, J., Wolf, J., Fritsch M., y Förster, E.** 1995, *Phys. Rev. A*, Vol. 51, págs. 283-296.
57. **Song, Y., Lee, S. y Chang, C.** 1995, *Chinese J. Phys.*, Vol. 33, págs. 671-680.
58. **Enkisch, H., Sternemann, C., Paulus, M., Volmer, M. y Schülke, W.** 2004, *Phys. Rev. A*, Vol. 70, págs. 022508 1-7.
59. **Deutsch, M., Förster, E., Hölzer, G., Härtwig, J., Hämäläinen, K., Kao, C., Huotari, S. y Diamant, R.** 2004, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, Vol. 109, págs. 75-98.
60. **Peng, G., deGroot, F., Hämäläinen, K., Moore, J., Wang, X., Grush, M., Hastings, J., Siddons, D., Armstring, W., Mullins, O. y Cramer, S.** 1994, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 116, págs. 2914-2920.
61. **Gokhale, B., Rai, S. y Rai, S.** 1977, *J. Phys. F*, Vol. 7, págs. 299-301.
62. **Esmail, E., Nichollsm, C. y Urch, S.** 1973, *Analyst*, Vol. 98, págs. 725-731.
63. **Van Grieken, R. y Markowicz, A.** *Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques*. s.l. : Marcel Dekker, Inc., 1993.
64. **Ducumb, P., Barkshire, I. y Statham, P.** 2001, *Microsc. Microanal.*, Vol. 7, págs. 341-365.

65. **Reed, S.** *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. s.l. : Cambridge University Press, 1996.
66. **Reed, S.** *Electron Microprobe Analysis*. 2nd. Cambridge : Cambridge University Press, 1993.
67. **Kramers, H.** 1923, *Philos. Mag.*, Vol. 46, págs. 836-871.
68. **Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. y Michael, J.** *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3rd. s.l. : Plenum Press: New York.
69. **Steinbrecher, S.** *A Unified Monte Carlo Approach for Quantitative Standardless X-Ray Fluorescence and Electron Probe Microanalysis inside the Scanning Electron Microscope*. s.l., Alemania : Facultad de Matemática y Física - Universidad Eberhard Karls de Tübingen, 2004. Tesis Doctoral en Física.
70. **Kuchler, L. y Hunger, H.** 1979, *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 56, págs. K45- K48.
71. **Scott, V. y Love, G.** 1978, *J. Phys. D*, Vol. 11, págs. 1369-1376.
72. **Trincavelli, J.** *Nuevos Aportes al Microanálisis con Sonda de Electrones en Muestras Extensas y Partículas*. Córdoba, Argentina : Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba, 1993. Tesis Doctoral en Física.
73. **Castellano, G.** *Avances para una Descripción más Realista de la Función Distribución de Ionizaciones. Aplicación a la Microsonda de Electrones*. Córdoba, Argentina : Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba, 1995. Tesis Doctoral en Física.
74. **Packwood, R. y Brown, J.** 1981, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 10, págs. 138-146.
75. **Sewell, D., Love, G. y Scott, V.** 1985, *J. Phys. D.*, Vol. 18, págs. 1245-1268.
76. **Knoll, G.** *Radiation Detection and Measurement*. 3ra. s.l. : John Wiley & Sons, 2000.
77. **Fitzgerald, R., Keil, K. y Heinrich, K.** 1968, *Science*, Vol. 159, págs. 528-530.
78. **Gatti, E. y Rehak, P.** 1984, *Nucl. Instr. and Meth.* , Vol. 225, págs. 608-614.
79. **Visñovezky, C.** *Estudio de la Colección Incompleta de Cargas de un Detector de Si(Li)*. Córdoba, Argentina : Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba, 2007. Trabajo Final de Licenciatura en Física.
80. **Merlet, C. y Llovet, X.** 2006, *Microchim. Acta*, Vol. 155, págs. 199-204.
81. **Merlet, C., Llovet, X. y Fernández-Varea, J.** 2006, *Phys. Rev. A*, Vol. 73, págs. 062719 1-10.
82. **Reed, S. y Ware, N.** 1972, *J. Phys. E.*, Vol. 5, págs. 582-584.
83. **Statham, P.** 1976, *J. Phys. E.*, Vol. 9, págs. 1023-1025.
84. **Tirao, G., Stutz, G. y Cusatis, C.** 2004, *J. Synchrotron Rad.*, Vol. 11, págs. 335-342.
85. **Bonetto, R.** *Determinación de Parámetros Físicos a partir de Señales Provenientes del Microscopio Electrónico de Barrido*. La Plata, Argentina : Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata, 2005. Tesis Doctoral en Física.
86. **Pia, M., Saracco, P. y Sudhakar, M.** 2009, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Vol. 56, págs. 3650-3661.
87. **Bearden, J.** 1967, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 39, págs. 78-124.
88. **Campos, C., Vasconcellos, M., Trincavelli, J. y Segui, S.** 2007, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* , Vol. 40, págs. 3835-3841.
89. **Hutchins, G.** *Characterization of Solid Surfaces*. [ed.] P. y Larrabee, G. Kane. New York : Plenum Press, 1974.
90. **Campbell, J.** 2003, *At. Data Nucl. Data Tables*, Vol. 85, págs. 291-315.
91. **McGuire, E.** 1971, *Phys. Rev. A*, Vol. 3, págs. 587-594.
92. **Krause, M.** 1979, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 8, págs. 307-327.
93. **Hölzer, G., Fritsch, M., Deutsch, M., Härtwig, J. y Föster E.** 1997, *Phys. Rev. A*, Vol. 56, págs. 4554-4568.
94. **Salem, S., Falconer, T. y Winchell, R.** 1972, *Phys. Rev. A*, Vol. 6, págs. 2147-2150.
95. **Ertuğral, B., Apaydın, G., Çevik, U., Ertuğrul, M. y Kobya, A.** 2007, *Rad. Phys. Chem.*, Vol. 76, págs. 15-22.
96. **Robinson, J.** *Handbook of Spectroscopy*. Boca Raton : CRC Press, 1974. Vol. 1.
97. **Campbell, J.** 2009, *At. Data Nucl. Data Tables*, Vol. 95, págs. 115-124.

98. **Campbell, J.** Universidad de Canberra. *A report prepared for the International Initiative on X-ray Fundamental*. [En línea] <http://www.canberra.edu.au/irps/archives/vol24no1/xray.pdf>.
99. **Riveros, J., Castellano, G. y Trincavelli, J.** 1992, *Mikrochim. Acta*, Vol. 12, págs. 99-105.
100. **Love, G. y Scott, V.** 1978, *J. Phys. D*, Vol. 11, págs. 1369-1376.
101. **Statham, P.** 1979, *Proc. Annu. Conf. Microbeam Anal. Soc.*, Vol. 14, pág. 247.
102. **Love, G., Cox, M. y Scott, V.** 1978, *J. Phys. D*, Vol. 11, págs. 7-22.
103. **Heinrich, K.** *Mass Absorption Coefficients for Electron Probe Microanalysis*. [ed.] J. y Packwood R. Brown. s.l. : University of Western Ontario, 1987. págs. 67-119. 11th Intl. Congress on X-Ray. Optics and Microanalysis (ICXOM-11).
104. **Limandri, S.** *Determinación Experimental de Parámetros Atómicos que involucran a las Capas M para Pb, Bi, Th y U*. Córdoba, Argentina : Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba, 2007. Trabajo Final de Licenciatura en Física.
105. **Limandri, S., Visñovezky, C., Carreras, A., Bonetto, R. y Trincavelli J.** 2007, *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X*, Vol. 14, págs. 90-86.
106. **Andrada, H.** Córdoba, Argentina : Facultad de Ciencias Químicas - Universidad Nacional de Córdoba, 2011. Trabajo de Practicanato de Licenciatura en Química.
107. **Young, R.** *The Rietveld Method*. s.l. : Oxford University Press, 1993.
108. **Nelder, J. y Mead, R.** 1965, *Computer Journal*, Vol. 7, págs. 308-313.
109. **Trincavelli, J., Bonetto, R. y Castellano, G.** 2004, *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X*, Vol. XIII.
110. **Papp, T.** 2003, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 32, págs. 458-469.
111. **Papp, T.** 2005, *Anal. Sci.*, Vol. 21, págs. 737-745.
112. **Phillips, G. y Marlow, K.** 1976, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.*, Vol. 137, págs. 525-536.
113. **Campbell, J. y Maxwell, J.** 1997, *Nucl. Instr. Meth. B*, Vol. 129, págs. 297-299.
114. National Institute of Standards and Technology. [En línea] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/download.html>.
115. **Chantler, C., Olsen, K. Dragoset, R., Chang, J. Kishore, A., Kotochigova, S. y Zucker, D.** *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1)*. [En línea] National Institute of Standards and Technology. URL: <http://physics.nist.gov/ffast>, 2005. Originalmente publicado por Chantler, C. (2000), *J. Phys. Chem. Ref. Data* 29, 597-1048; y Chantler, C. (1995). *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24, 71-643.
116. **Fournier, C., Merlet, C., Dungne, O. y Fialin, M.** 1999, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 14, págs. 381-386.
117. **Huang, T. y Lim G.** 1986, *X-Ray Anal.*, Vol. 29, págs. 461-468.
118. **Rémond, G., Campbell J., Packwood, R. y Fialin, M.** 1993, *Scanning Microsc. Suppl.*, Vol. 7, págs. 89-135.
119. **Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y., Duan, C.** 2001, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 18, págs. 666-672.
120. **Kielkopf, J.** 1973, *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 18, págs. 987-995.
121. **Drayson, S.** 1976, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 16, págs. 611-614.
122. **Thompson, W.** 1993, *Comput. Phys.*, Vol. 7, págs. 627-631.
123. **Brablec, A., Trunec, D. y Stanstny, F.** 1999, *Phys. Rev. D*, Vol. 32, págs. 1870-1875.
124. **Di Roco, H.** 2005, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 92, págs. 231-237.
125. **Di Rocco, H., Iriarte, D. y Pomarico, J.** 2001, *Appl. Spectrosc.*, Vol. 55, págs. 822-826.
126. **Roston, G. y Obaid, F.** 2005, *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 94, págs. 255-263.
127. **Andersen, T.** 2005, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 94, págs. 169-171.
128. **Zaghloul, M.** 2007, *R. Astron. Soc.*, Vol. 375, págs. 1043-1048.
129. **Abramowitz, M., Stegun, I.** *Handbook of Mathematical Functions*. New York : Dowe Publications, Inc., 1970.
130. **Cody, W.** 1969, *Math. Comput.*, Vol. 23, págs. 631-637.
131. **Di Rocco, H. y Aguirre Téllez, M.** 2004, *Acta Phys. Pol. A*, Vol. 106, págs. 817-826.

132. **Raboud de Villarsiviriaux, P.** *Atomic Level Widths and Shake Probabilities as inferred from High Resolution Measurements of X-ray Emission Spectra*. s.l., Suiza : Universidad de Friburgo, 2001. Tesis Doctoral en Física.
133. **Keski-Rakkonen, O. y Krause, M.** 1977, Phys. Rev. A, Vol. 15, págs. 959-966.
134. **Ohno, M., Laakkonen, A., Vuoristo, A. y Graeffe, G.** 1986, Phys. Scr., Vol. 34, págs. 146-150.
135. **McGuire, E.** [ed.] R., Manson, S., Palms, J. y Rao, P., Flink. Atlanta, U. S. : s.n. en Proceedings of the Conference on Inner Shell Ionization Phenomena and Future Applications. CONF-720404 (Natl. Tech. Information Service, U. S. Dept. of Commerce, Springfield, Va., 1973) p.662..
136. **McGuire, E.** 1974, Phys. Rev. A, Vol. 9, págs. 1840-1851.
137. **Letchworth, K. y Benner, D.** 2007, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 107, págs. 173-192.
138. **Hui, A., Armstrong, B. y Wray, A.** 1978, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 19, págs. 509-516.
139. **Smith, D. y Reed, S.** 1981, X-Ray Spectrom., Vol. 10, págs. 198-202.
140. **Reed, S.** 2002, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Vol. 107, págs. 497-502.
141. **Smith, D. y Gold, C.** [ed.] D. Newbury. *A Fortran IV Computer Program for Processing Wavelength- and/or Energy-Dispersive Electron Microprobe Analyses*. San Francisco : San Francisco Press, 1979. En Proceedings 14th Annual Conference of the Microbeam Analysis Society.
142. **Suzuki, E.** 2002, Journal of Microscopy, Vol. 208, págs. 153-157.
143. **Hoffmann, S.** 1998, Rep. Prog. Phys., Vol. 61, págs. 827-888.
144. **Alexander, M. Thompson, G. Zhou, X., Beamson, G. y Fairley, N.** 2002, Surface and Interface Analysis, Vol. 34, págs. 485-489.
145. **Terada, S. Murakami, H. y Nishihagi K.** *Thickness and Density Measurement for New Materials with Combined X-ray Techniques*. 23 de Abril de 2001. SEMICON Europa.
146. **Kolbe, M., Beckhoff, B., Krumrey, M. y Ulm, G.** 2005, Spectrochim. Acta B, Vol. 60, págs. 505-510.
147. **Thomsen-Schmidt, P., Hasche, K., Ulm, G., Hermann, K., Krumrey, M., Stümpel, J., Busch, I., Schädlich, S., Schindler, A., Frank, W., Hirsch, D., Procop, M. y Beck, U.** 2004, Appl. Phys. A, Vol. 78, págs. 625-649.
148. **Liu, C., Erdmann, J. y Macrander, A.** 1999, Thin Solids films, Vol. 355, págs. 41-48.
149. **Chu, W., Meyer, J. y Nicolet, M.** *Backscattering Spectrometry*. New York : Academic Press, 1978.
150. **Demortier, G. y Rubalcaba Sil, J.** 1996, Nucl. Intr. Meth. Phys. Res. B, Vol. 118, págs. 352-358.
151. **Bastin, G. y Heijligers, H.** 2000, X-Ray Spectrom., Vol. 29, págs. 373-397.
152. **Campos, C. Coleoni, E., Trincavelli, J., Kashny, J., Hubbler, J., Soares, M. y Vasconcellos, M.** 2001, X-Ray Spectrom, Vol. 30, págs. 253-259.
153. **Campos, C., Vasconcellos, M., Llovet, X. y Salvat, F.** 2002, Phys. Rev. A, Vol. 66, págs. 012719 1-9.
154. **Kyser, D. y Murata, K.** 1974, IBM J. Res. Dev., Vol. 18, págs. 352-363.
155. **Merlet, C.** [ed.] E. Etz. *A New Quantitative Procedure for Stratified Samples in EPMA*. Nueva York : VHC Publishers, 1995. en Proceedings 29th Annual Conference of the Microbeam Analysis Society.
156. **Bastin, G., Dijkstra, J. Heijligers, H y Klepper, D.** [ed.] X., Merlet, C. y Salvat, F. Llovet. *In-Depth Profiling with the Electron Probe Microanalyzer*. Barcelona : Universitat de Barcelona, 1998. págs. 25-55. En Proceedings EMAS'98 3rd Regional Workshop.
157. **Pouchou, J. y Pichoir, F.** 1990, Scanning, Vol. 12, págs. 221-224.
158. **Salvat, F., Fernández-Varea, J. y Sempau, J.** *PENELOPE-a Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*. Francia : OECD/NEA Data Bank, Issy-les-Molineaux, 2003.
159. **Kato, T.** 2007, Geostand. Geoanal. Res., Vol. 31, págs. 89-94.
160. **Osada, Y.** 2005, X-Ray Spectrom., Vol. 34, págs. 96-100.
161. **Bethe, H.** 1930, Ann. Phys., Vol. 397, págs. 325-400.
162. **Luo, D. y Joy, S.** 1989, Scanning, Vol. 11, págs. 176-180.
163. **Evans, E.** *The Atomic Nucleous*. New York : Mc Graw-Hill, 1955.
164. **Reed, S.** *Electron Probe Microanalysis*. 1st. [ed.] J. Woolfson y M. Ziman,. Cambridge : Cambridge University Press, 1975.
165. **Shaw, C. y Parrat, G.** 1936, Phys. Rev. A, Vol. 50, págs. 1006-1012.

166. Graeffe, G., Juslén, H. y Karras, M. 1977, J. Phys. B, Vol. 10, págs. 3219-3227.
167. Chevallier, P., Tavernier, M. y Briand, J. 1978, J. Phys. B, Vol. 11, págs. L171-L174.
168. Babu, G., Gopalakrishna, V., Raju, M., Parthasaradhi, K., Murty, V., Murti, V. y Rao, K. 1987, Phys. Rev. A, Vol. 36, págs. 386-389.
169. Fritsch, M., Kao, C. m Hämäläinen, K., Gang, O., Förster, E. y Deutsch, M. 1998, Phys. Rev. A, Vol. 57, págs. 1686-1697.
170. Anagnostopoulos, D., Sharon, R., Gotta, D. y Deutsch, M. 1999, Phys. Rev. A, Vol. 60, págs. 2018-2033.
171. Verma, H. 2000, J. Phys. B, Vol. 33, págs. 3407-3415.
172. Kawatsura, K., Morikawa, T., Takahiro, K., Oura, M., Yamaoka, H., Maeda, K., Hayakawa, S., Ito, S., Terasawa M. y Mukoyama, T. 2003, J. Phys. B, Vol. 36, págs. 4065-4072.
173. Shigeoka, N., Oohashi, H., Tochio, T., Ito Y., Mukoyama, T., Vlaicu, A. y Fukushima, S. 2004, Phys. Rev. A, Vol. 69, págs. 052505 1-5.
174. Yokoi, K., Oohashi, H., Ito, Y., Tochio, T. y Shoji, T. 2006, Rad. Phys. Chem., Vol. 75, págs. 1461-1464.
175. Diamant, R., Huotari, S., Hämäläinen, K., Sharon, R., Kao, C. y Deutsch, M. 2006, Rad. Phys. Chem., Vol. 75, págs. 1434-1446.
176. Ito, Y., Tochio, T., Oohashi, H. y Vlaicu, A. 2006, Rad. Phys. Chem., Vol. 75, págs. 1534-1537.
177. Murty, V., Parthasaradhi, K. y Murti, M. 1998, X-Ray Spectrom., Vol. 27, págs. 23-25.
178. Anagnostopoulos, D., Borchert, G., Gotta, D., Rashid, K., Jakubassa-Amundsen, D. y Amundsen, P. 1998, Phys. Rev. A, Vol. 58, págs. 2797-2814.
179. Sorum, H. 1987, J. Phys. F, Vol. 17, págs. 417-425.
180. Hodge, B., Kauffman, R., Moore, C. y Richard, P. 1973, J. Phys. B, Vol. 6, págs. 2468-2472.
181. Kavčič, M., Budnar, M., Mühleisen, A. y Török, I. 1998, Nucl. Inst. Meth. B, Vol. 136, págs. 173-178.
182. Kavčič, M. 2003, Phys. Rev. A, Vol. 68, págs. 022713 1-7.
183. Kavčič, M., Karydas, A. y Zarkadas, Ch. 2004, Nucl. Inst. Meth. B, Vol. 222, págs. 601-608.
184. Jamison, K., Woods, C., Kauffman, R. y Richard, P. 1975, Phys. Rev. A, Vol. 11, págs. 505-508.
185. Jamison, K., Hall, J., Oltjen, J., Woods, C., Kauffman, R., Gray, T. y Richard, P. 1976, Phys. Rev. A, Vol. 14, págs. 937-945.
186. Török, I., Papp, T. y Raman, S. 1999, Nucl. Instr. Meth. B, Vol. 150, págs. 8-13.
187. Török, I. y Bondár, T. 1999, Nucl. Inst. Meth. B, Vol. 154, págs. 272-275.
188. Salem, S., Hockney, G. y Lee, P. 1976, Phys. Rev. A, Vol. 13, págs. 330-334.
189. Parrat, L. 1936, Phys. Rev., Vol. 49, págs. 502-507.
190. Parrat, L. 1936, Phys. Rev., Vol. 50, págs. 1-15.
191. Fischer, D. y Baun, W. 1965, J. Appl. Phys., Vol. 36, págs. 534-537.
192. Misra, U. y Watson, L. 1987, Phys. Scr., Vol. 36, págs. 673-675.
193. Salem, S. y Scott, B. 1987, Phys. Rev. A, Vol. 35, págs. 1607-1610.
194. Soni, S. 1997, Phys. Lett. A, Vol. 237, págs. 48-52.
195. Küchler, D., Lehnert, U. y Zschornack, G. 1998, X-Ray Spectrom., Vol. 27, págs. 177-182.
196. Gianturco, F. 1968, J. Phys. B, Vol. I, págs. 614-619.
197. Hodge, B. 1977, Phys. Rev. A, Vol. 16, págs. 1543-1548.
198. Deutsch, M. 1989, Phys. Rev. A, Vol. 39, págs. 1077-1081.
199. Deutsch, M. 1989, Phys. Rev. A, Vol. 39, págs. 3956-3959.
200. Kawai, J. 1999, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Vols. 101-103, págs. 847-850.
201. Mukherjee, T. y Mukherjee, P. 1999, Phys. Scr., Vol. 59, págs. 219-221.
202. Kavčič, M. y Tókési, K. 2007, Rad. Phys. Chem., Vol. 76, págs. 542-545.
203. Nigan, A. y Soni, N. 1980, J. Phys. C, Vol. 13, págs. 1567-1570.
204. Campbell, J. y Papp, T. 2001, Atom. Data. Nucl. Data Tables, Vol. 77, págs. 1-56.
205. Galambosi, S., Sutinen, H., Mattila, A., Hämäläinen, K., Sharon, R., Kao, C. y Deutsch, M. 2003, Phys. Rev. A, Vol. 67, págs. 022510 1-5.
206. Mukoyama, T. y Taniguchi, K. 1987, Phys. Rev. A, Vol. 36, págs. 693-698.

207. **Keski-Rahkonen, O., Mikkola, E., Reinikainen, K. y Lehkonen, M.** 1985, *J. Phys. C*, Vol. 18, págs. 2961-2975.
208. **Uršič, M., Kavčič, M. y Budnar, M.** 2003, *Nucl. Inst. Meth. B*, Vol. 211, págs. 7-14.
209. **Bearden, J. y Shaw, C.** 1935, *Phys. Rev.*, Vol. 48, págs. 18-30.
210. **Berden, J. y Burr, A.** 1967, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 39, págs. 125-142.
211. **Marageter, E., Wegscheider, W. y Müller, K.** 1984, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 13, págs. 78-82.
212. **Ford, O.** 1932, *Phys. Rev.*, Vol. 41, págs. 577-587.
213. **Servomaa, A. y Keski-Rahkonen, O.** 1975, *J. Phys. C*, Vol. 8, págs. 4124-4131.
214. **Keski-Rahkonen y Ahopelto, J.** 1980, *J. Phys. C*, Vol. 13, págs. 471-482.
215. **Johansson, S., Campbell, J. y Malmqvist, K.** *Particle Induced X-ray Emission Spectroscopy PIXE*. New York : Wiley, 1995.
216. **Bé, M., Lépy, M., Plangard, J. y Duchemin, B.** 1998, *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 49, págs. 1397-1372.
217. **Mikkola, E., Keski-Rahkonen, O., Lahtinen, J. y Reinikainen, K.** 1983, *Phys. Scr.*, Vol. 28, págs. 188-192.
218. **de Groot, F., Fontaine, A., Kao, C y Krisch, M.** 1994, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 6, págs. 6875-6884.
219. **LaVilla, R.** 1979, *Phys. Rev. A*, Vol. 19, págs. 717-720.
220. **Asada, E., Takiguchi, T. y Suzuki, Y.** 1975, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 4, págs. 186-189.
221. **Blokhin, M., y Svejcer, L.** *Nauka Moscow : s.n.*, 1982. *Rentgenospektralny Spravochnik*. Tabla 12.1, pág. 70.
222. **Deslattes, R., Kessler Jr., E., Indelicato, P., de Billy, L., Lindroth, E., Anton, J., Coursey, J., Schwab, J., Chang, C., Sukumar, R., Olsen, K. y Dragoset, R.** *X-ray Transition Energies (version 1.2)*. [En línea] 2005. <http://physics.nist.gov/>.
223. *California Institute of Technology (CALTECH), Division of Physics, Mathematics & Astronomy*. [En línea] <http://www.pma.caltech.edu/~dons/ph3-7/xray.dat>.
224. **Meyer, T. y Veröff. W.** 1929, *Siemens-Konzern*, Vol. 7, pág. 108.
225. **Chen, M. y Crasemann, B.** 1984, *Phys. Rev. A*, Vol. 30, págs. 170-176.
226. **Raboud, P., Dousse, J., Hozzowska, J. y Savoy, I.** 1999, *Phys. Rev. A*, Vol. 61, págs. 012507 1-13.
227. **Campbell, J. y Papp, T.** 1995, *X-Ray Spectrom.*, Vol. 24, págs. 307-319.
228. **Flugge, J. y Alvarado, S.** 1980, *Phys. Rev. A*, Vol. 22, págs. 1615-1624.
229. **Hua, W., Zhou, K., Huang, Y., Qian, Q., He, W., Ma, S., Chu, W., Hu, T., Hu, Z. y Wu, Z.** 2008, *Spectrochim. Acta A*, Vol. 70, págs. 462-465.
230. **Sakurai, K. y Eba, H.** 2003, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 199, págs. 391-395.
231. **Qian, Q., Tyson, T., Kao, C., Rueff, J., de Groot, F., Croft, M., Cheong, S., Greenblatt, M. y Subramanian, M.** 2000, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 61, págs. 457-460.
232. **Gamblin, S. y Urch, D.** 2001, *J. Electron. Spectrosc.*, Vol. 113, págs. 179-192.
233. **Franchini, C., Podloucky, R., Paier, J., Marsman, M. y Kresse, G.,** 2007, *Phys. Rev. B*, Vol. 75, págs. 195128 1-11.
234. **Torres Deluigi, M., Tirao, G., Stutz, G., Cusatis, C. y Riveros J.** 2006, *Chem. Phys.*, Vol. 325, págs. 477-484.
235. **Kawai, J., Takami, M. y Satoko, C.** 1990, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 65, págs. 2193-2196.
236. **Lenglet, M.** 1997, *Trends Chem. Phys.*, Vol. 6, págs. 121-142.
237. *SigmaPlot*. [En línea] <http://www.sigmaplot.com/products/peakfit/peakfit.php>.
238. **Soler, M., Artacho, E., Gale, J., García, A., Juquera, J., Ordejón, P. y Sánchez Portal, D.** 2002, *J. Phys. Cond. Matter*, Vol. 14, págs. 2745-2780.
239. **Hohenberg, P. y Kohn, W.,** 1964, *Phys. Rev.*, Vol. 136, págs. B864-B871.
240. **Kohn, W. y Sham, L.** 1965, *Phys. Rev.*, Vol. 140, págs. A1133-A1138.
241. **Perdew, J. y Zunger, A.** 1981, *Phys. Rev. B*, Vol. 23, págs. 5048-5079.
242. **Troullier, N. y Martins, J.** 1991, *Phys. Rev. B*, Vol. 43, págs. 1993-2006.

243. **Artacho, E., Sánchez-Portal, D., Ordejón, P., García, A. y Soler, J.** 1999, *Phys. Status Solidi B*, Vol. 215, págs. 809-817.
244. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). [En línea] <http://icsd.ill.eu/icsd/index.html>.
245. **Mulliken, R.** 1955, *J. Chem. Phys.*, Vol. 23, págs. 1833-1840.
246. **Glatzel, P. y Bergmann, U.** 2005, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 249, págs. 65-95.
247. **Vankó, G., Neisius, T., Molnár, G., Renz, F., Kárpárti, S., Shukla, A. y de Groot, F.** 2006, *Phys. Chem. B*, Vol. 110, págs. 11647-11653.
248. **Tyson, T., Qian, Q., Kao, C., Rueff, J., de Groot, F., Croft, M., Cheong, M., Greenblatt, M. y Subramanian, M.** 1999, *Phys. Rev. B*, Vol. 60, págs. 4665-4674.
249. **Glatzel, P., Bergmann, U., de Groot, F. y Cramer, S.** 2001, *Phys. Rev. B*, Vol. 64, págs. 045109 1-10.
250. **de Groot, F., Fuggle, J., Thole, B. y Sawatzky, G.** 1990, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, págs. 5459-5468.
251. **vom dem Borne, A., Johnson, R., Sonntag, B., Talkenberg, M., Verweyen, A., Wernet, Ph., Schulz, J., Tiedtke, K., Gert, Ch., Obst, B., Zimmermann, P y Hansen, J.** 2000, *Phys. Rev. A*, Vol. 62, págs. 052703 1-12.
252. **Zaanen, J., Sawatzky, G. y Allen, J.** 1985, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 55, págs. 418-421.
253. **Pollini, I.** 2006, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom.*, Vol. 152, págs. 107-114.
254. **Oh, S., Gweon, G. y Park, J.** 1982, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 68, págs. 2850-2853.
255. **Lad, R. y Heinrich, V.** 1988, *Phys. Rev. B*, Vol. 38, págs. 10860-10869.
256. **Kotani, T.** 1995, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, págs. 2989-2992.
257. **Tsuda, N., Nasu, K., Fujimori, K. y Sinatori, K.** *Electronic Conduction in Oxides*. 2nd. New York : Springer-Verlag, 2000.
258. **Bhide, V., Salkalachen, S., Rastog, A., Rao, C. y Hegdem M.,** 1971, *J. Phys. D*, Vol. 14, págs. 1647-1656.
259. **Gryzinski, M.** 1965, *Phys. Rev.*, Vol. 138, págs. A336-A358.
260. **Inokuti, M.** 1971, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 43, págs. 297-347.
261. **Bote, D., Salvat, F., Jablonski, A. y Powel, C.** 2009, *At. Data Nucl. Data Tables*, Vol. 95, págs. 871-909.
262. **Eichler, J.** *Lectures on Ion-Atom Collisions*. Amsterdam : Elsevier, 2005.
263. **Green, M. y Cosslett, V.** 1961, *Proc. Phys. Soc. London*, Vol. 78, págs. 1206-1214.
264. **Quarles, C.** 1975, *Phys. Rev. A*, Vol. 13, págs. 1278-1280.
265. **Hombourger, C.** 1998, : *Phys. B*, Vol. 31, págs. 3693-3702.
266. **Bell, K., Gilbody, H., Hughes, A., Kingston, A. y Smith, F.** 1983, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 12, págs. 891-916.
267. **An, Z., Liu, M., Fu, Y., Luo, Z., Tang, C., Li, C., Zhang, B. y Tang, Y.** 2003, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 207, págs. 268-274.
268. **Liu, M., An, Z., Tang, C., Luo, Z., Peng, X. y Long, X.** 2000, *At. Data Nucl. Data Tables*, Vol. 76, págs. 213-234.
269. **Joy, D.** Electron Solid Interaction Database. [En línea] 2001. <http://web.utk.edu/~srcutk/htm/interact.htm>.
270. Wavemetrics. Technical Graphing and Data Analysis Software for Scientists and Engineers. [En línea] <http://www.wavemetrics.com/>.
271. **Galván Josa, V., Bertolino, S. Laguens, A. y Riveros, J.** 2010, *Microchem. Journal*, Vol. 96, págs. 259-268.
272. **Reed, S.** 1972, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Vol. 5, págs. 997-1000.
273. **Barlett, P. y Stelbovics, A.** 2004, *At. Data Nucl. Data Tables*, Vol. 86, págs. 235-265.
274. **Tiwari, N. y Tomar, S.** 2011, *J. At. Mol. Sci.*, Vol. 2, págs. 109-116.
275. **Khare, S., Saksena, V. y Wadehra, J.** 1993, *Phys. Rev. A*, Vol. 48, págs. 1209-1213.
276. **Santos, J., Parente, F. y Kim, Y.** 2003, *J. Phys. B*, Vol. 36, págs. 4211-4224.
277. **Haque, A., Uddin, M., Basak, A., Karim, K. y Saha, B.** 2006, *Phys. Rev. A*, Vol. 73, págs. 012708 1-7.
278. **Talukder, M., Bose, S. y Takamura, S.** 2008, *Int. J. Mass Spectrom.*, Vol. 269, págs. 118-130.
279. **Hink, W y Ziegler, A.** 1969, *Z. Phys.*, Vol. 269, págs. 222-227.
280. **Shchagin, A., Pristupa, V. y Khizhnyak, N.** 1994, *Nucl. Intr. Meth. Phys. Res. B*, Vol. 84, págs. 9-13.

-
281. **Platten, H., Schiwietz, G. y Nolte, G.** 1985, Phys. Lett. A, Vol. 107, págs. 83-86.
282. **Jessenberger, J., y Hink, W.** 1975, Z. Phys. A, Vol. 275, pág. 331.
283. **He, F., Peng, F., Long, X., Luo, Z. y An, Z.** 1997, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, Vol. 129, págs. 445-450.
284. **Gluppe, G. y Mehlhorn, W.** 1967, Phys. Lett. A, Vol. 25, págs. 274-275. (y referencias allí citadas).
285. **Tawara, H., Harrison, K., De Heer, F.** *Physica*. 1973, Vol. 63, págs. 351-367.
286. **Hink, W. y Paschke H.** 1971, Phys. Rev. A, Vol. 4, págs. 507-511.
287. **Merlet, C.** 2003, Microsc. Microanal., Vol. 9 (Suppl. 2), págs. 524-525.
288. **Newbury, D.** 1999, Microsc. Microanal., Vol. 4, págs. 585-597.
289. **Pouchou, J.** 1, 1994, Mikrochim. Acta, Vol. 114, págs. 33-52.
290. **Merlet, C.** 1, 1994, Mikrochim. Acta, Vol. 114, págs. 363-376.
291. **Joy, D.** 2001, Microsc. Microanal., Vol. 7, págs. 159-167.
292. DTSA. [En línea] <http://www.cstl.nist.gov/div837/Division/outputs/DTSA/DTSA.htm>.
293. **Lábar, J.** 1993, Scanning Microscopy, Vol. 7, págs. 133-151.
294. **Smith, L.** *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. s.l. : McGraw-Hill Professional, 1995.
295. **Girbaud, A. y Hazra, S.** 2000, Current Science, Vol. 78, págs. 1467-1477.