

Caracterización de materiales mediante fotones y electrones

Apuntes de clase 2009 - Gustavo Castellano

1. Fluorescencia de rayos x

Cuando se irradia un material con rayos x, las interacciones que ocurren dan lugar a la emisión de un espectro que por cierto contiene información sobre el material irradiado. En la técnica conocida como *fluorescencia de rayos x* (XRF, por *x-ray fluorescence*), la irradiación se realiza mediante un tubo de rayos x: sobre un blanco (de Mo, Cu, W, etc) inciden electrones de unas decenas de keV que producen fotones característicos y bremsstrahlung, conformando un espectro de rayos x que se utiliza a su vez para irradiar el material que se desea caracterizar.

En base a estos elementos que constituirán la base de la fluorescencia de rayos x, repasaremos brevemente conceptos relacionados con la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

1.1. Interacción de fotones con la materia

1.1.1. Dispersión Rayleigh o elástica

El fotón incidente es dispersado por los Z electrones del átomo irradiado sin cambiar su energía. La intensidad dispersada resulta de la suma de las contribuciones de todos los electrones, las que tienen un cambio de fase definido, de modo que si la longitud de onda es mayor que los radios característicos para las órbitas, la interferencia resulta siempre constructiva.

Este tipo de interacciones se da preferentemente para fotones de energías bajas y átomos dispersores de números atómicos Z altos.

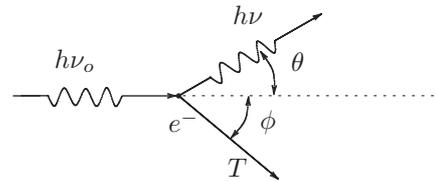
1.1.2. Dispersión Compton

Para describir el efecto Compton se supone que el fotón incidente interactúa con un electrón libre y en reposo. Esta hipótesis es perfectamente válida cuando el momento transferido al electrón es mucho mayor que el que posee inicialmente.

Si se plantea la conservación de la energía y el momento totales, cuando la energía del fotón incidente es $h\nu_o$ se obtiene para la energía del fotón dispersado

$$h\nu = \frac{h\nu_o}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)},$$

donde $\gamma \equiv h\nu_o/(m_o c^2)$, m_o es la masa en reposo del electrón y θ es el ángulo de dispersión (entre la dirección incidente y la emergente); para la energía transferida al electrón



$$T = h\nu_o \frac{\gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)}$$

y para el ángulo entre la dirección del fotón incidente y el electrón eyectado

$$\text{tg } \phi = \frac{1}{1 + \gamma} \cotg \frac{\theta}{2}.$$

Para fotones de energías bajas la sección eficaz correspondiente a esta interacción (Klein-Nishina, 1929) es simétrica alrededor de $\theta = 90^\circ$, mientras que para energías altas predomina la dispersión Compton hacia adelante.

1.1.3. Efecto fotoeléctrico

En esta interacción se absorbe el fotón y el átomo libera un electrón con cierta energía cinética. La vacancia resultante en una determinada capa i (K, L1, L2, L3, M1, etc.) puede llenarse mediante una emisión Auger, una transición Coster-Kronig —ambas son transiciones *no radiativas*—, o bien a través de la emisión de fotones característicos. En estos últimos se basa la caracterización de materiales mediante XRF.

La capa K es la más frecuentemente involucrada en el rango de energías de interés para la espectroscopía de rayos x, aunque para números atómicos bajos, la probabilidad a_i de emisión de electrones Auger se torna más importante. En capas múltiples (L, M, N, etc.) revisten importancia las transiciones Coster-Kronig, con probabilidad f_{ij} , que involucran subcapas i, j de una misma capa, y modifican la distribución primaria de vacancias. En la capa K la *producción de fluorescencia*, es decir la probabilidad de que una vacancia sea llenada radiativamente puede definirse como

$$\omega_K = \frac{\text{número de fotones K característicos}}{\text{número de vacancias K primarias}};$$

en las capas múltiples debe tenerse en cuenta las transiciones Coster-Kronig, de modo que

$$\omega_i + a_i + \sum_j f_{ij} = 1.$$

El efecto fotoeléctrico es el fenómeno que hace que aparezcan saltos en el coeficiente de atenuación de la radiación, ya que cuando la energía es apenas inferior a un borde de absorción los fotones incidentes no son capaces de provocar ionizaciones en esa capa, mientras que al tener un valor levemente superior a ese borde la probabilidad de interactuar es repentinamente mayor.

Por supuesto, pueden ocurrir efectos de segundo orden, como dobles ionizaciones, transiciones Auger radiativas, etc., aunque su probabilidad es muy inferior a los eventos “simples”, y sólo pueden ponerse en evidencia con experimentos especialmente diseñados con ese propósito.

Finalmente, vale la pena mencionar que, si bien los electrones que intervienen en la generación de rayos x característicos corresponden a las capas atómicas más internas, los enlaces químicos pueden afectar el proceso de emisión de tres maneras diferentes: por un lado, pueden modificarse las energías de emisión en algunos eV debido a cambios que se producen en el apantallamiento cuando los electrones de valencia participan de un enlace químico; en segundo lugar, la forma de los picos suele distorsionarse por la distribución de energías en los estados próximos a los de valencia; por último, es posible que se alteren las intensidades de las líneas características en virtud de que la presencia de electrones disponibles para cada transición modifica la probabilidad de un dado decaimiento.

1.2. Sistemas de detección

Todas estas interacciones dan origen al espectro de rayos x que debe procesarse para obtener información relevante al momento de procurar caracterizar el material irradiado. Este espectro consiste de una sucesión de líneas características y picos de dispersión elástica y Compton montados sobre un espectro continuo, originado en la dispersión del espectro continuo del tubo de rayos x, y en dispersiones inelásticas acumuladas asociadas con los picos característicos incidentes.

Estos espectros se registran mediante sistemas de detección dispersivos en energías (EDS) o dispersivos en longitudes de onda (WDS). Los primeros se construyen con materiales semiconductores, de modo que la radiación detectada excita electrones de valencia hacia la capa de conducción, y un voltaje aplicado colecta las cargas en sendos electrodos, las que son proporcionales a las energías depositadas por la radiación registrada. En estos sistemas se adquiere el espectro completo simultáneamente, y a través una cadena electrónica se amplifica la señal eléctrica registrada para luego procesarla mediante un analizador multicanal.

En los sistemas WDS el análisis se efectúa mediante un cristal analizador basado en la ley de Bragg, es decir asociando cada ángulo de difracción a una interferencia constructiva según la longitud de onda de la radiación detectada y su relación con el espaciado interplanar del cristal. El registro de los cuantos adquiridos se lleva a cabo con un contador proporcional sincronizado al movimiento del cristal

(goniómetro), logrando así discriminar las interferencias con órdenes de reflexión superiores. Si bien el *tiempo muerto* puede influir en ambos sistemas de detección, en este último caso se vuelve crítico ya que para un mismo pico los defectos en el conteo pueden distorsionar su forma.

Hay diferentes ventajas de un sistema frente al otro que influyen en el momento de decidir cuál utilizar. Brevemente, diremos aquí que los sistemas dispersivos en energías ofrecen la alternativa de adquirir un espectro más rápidamente, aunque la cadena electrónica asociada a ellos introduce una importante incertidumbre en las energías detectadas. Por ejemplo, el FWHM para un pico es típicamente de 150eV en un EDS, mientras que en un WDS es diez veces menor. Por otro lado, la precisión de los cristales utilizados, el goniómetro y su sincronización con el contador proporcional hacen que el precio de los WDS sea casi 10 veces mayor que el de los EDS.

El porcentaje de fotones efectivamente registrados por un detector en su volumen activo se denomina *eficiencia* y depende de la energía de la radiación que llega al mismo. Para energías muy pequeñas, la atenuación en las ventanas que sellan los distintos recintos, así como en algunos soportes o recubrimientos conductores, es muy importante y la eficiencia es muy baja. Lo mismo ocurre cuando las energías registradas son muy altas, ya que la probabilidad de escapar del volumen activo es muy elevada.

1.3. Análisis cualitativo

El primer intento que puede procurarse en la caracterización mediante XRF es la identificación de las líneas características detectables, obteniendo así información sobre los elementos presentes en el material irradiado. Aquí resulta importante distinguir el espectro continuo de los picos, así como la separación de picos espurios provenientes de excitaciones en elementos del espectrómetro y no del material a analizar. El ruido del sistema de detección también suele opacar las señales de interés, y su aislamiento puede ser un importante desafío.

Aunque las energías características en principio están muy bien definidas, las dificultades en los sistemas de detección hacen que surja un ensanchamiento de picos, más notorio en los sistemas dispersivos en energías, pues la electrónica asociada al detector contribuye con mucha incertidumbre. Esto hace que para la obtención de intensidades características deba recurrirse a un ajuste espectral que permita separar correctamente las cuentas de los picos de las del fondo, así como la solución a los problemas de solapamiento de líneas de energías próximas.

1.4. Análisis semicuantitativo

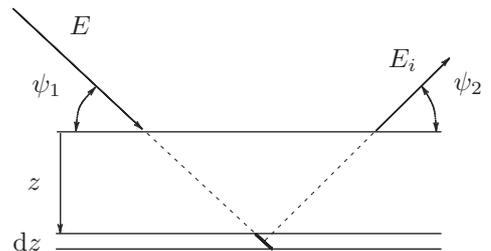
En primera aproximación es razonable pensar que la intensidad I_i correspondiente a un determinado analito i será mayor cuanto mayor sea su concentración másica C_i en el material irradiado. Se propone entonces como válida la proporcionalidad $I_i \propto C_i$, aunque como veremos más adelante sólo puede justificarse para muestras muy delgadas. Comparando las intensidades registradas con las I_i^o correspondientes a un patrón de concentración C_i^o , se tiene para la razón de intensidades

$$R_i \equiv \frac{I_i}{I_i^o} = \frac{C_i}{[C_i^o]} .$$

En el caso de que el patrón sea puro, $C_i^o = 1$, de modo que desaparece el denominador en la expresión de la derecha.

1.5. Análisis cuantitativo

La predicción de intensidades características que llegan al detector en un experimento de XRF ha sido desarrollada por Sherman en 1955, y es también conocida como *parámetros fundamentales*. Si el haz con que se irradia el material que se desea analizar tiene una intensidad $I_o(E)$ e incide formando un ángulo ψ_1 con la superficie de la muestra de concentraciones $\{C_j\}$ y densidad másica ρ , el número



de fotones característicos *primarios* para la línea de interés del elemento i provenientes de una capa de espesor diferencial dz a una profundidad z es

$$dI_i^{(p)} = I_o(E) e^{-\mu(E)\rho z \operatorname{cosec} \psi_1} \frac{\tau_i(E) C_i \rho dz}{\operatorname{sen} \psi_1} \left(1 - \frac{1}{r_i}\right) \omega_i f_i \frac{\Delta\Omega}{4\pi} e^{-\mu(E_i)\rho z \operatorname{cosec} \psi_2} \varepsilon_i ,$$

donde $\mu(E)$ y $\mu(E_i)$ son respectivamente los coeficientes de atenuación másica de la muestra para la radiación incidente y característica i , $\tau_i(E)$ es el coeficiente de absorción fotoeléctrica del elemento i para la energía E , r_i es el salto de τ_i correspondiente al borde de interés, ω_i es la probabilidad de que esas vacancias sean llenadas radiativamente, f_i es la probabilidad de que el fotón resultante corresponda a la línea característica observada, $\Delta\Omega$ es el ángulo sólido subtendido por el detector, ψ_2 es el ángulo entre la dirección de salida de la radiación y la superficie de la muestra y $\varepsilon_i \equiv \varepsilon(E_i)$ es la eficiencia del detector para la energía E_i . Si el espesor de la muestra es t , la integral resultante puede resolverse directamente, obteniendo

$$I_i^{(p)} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} I_o(E) \varepsilon_i \frac{C_i \tau_i(E) \omega_i f_i}{\operatorname{sen} \psi_1} \left(1 - \frac{1}{r_i}\right) \frac{1 - e^{-\rho t [\mu(E) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu(E_i) \operatorname{cosec} \psi_2]}}{\mu(E) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu(E_i) \operatorname{cosec} \psi_2} . \quad (1)$$

Vale la pena enfatizar que como la composición de la muestra es desconocida, también lo son los coeficientes $\mu(E) = \sum_j C_j \mu_j(E)$ y $\mu(E_i) = \sum_j C_j \mu_j(E_i)$, de modo que para obtener las concentraciones de la expresión anterior debe recurrirse a un proceso iterativo.

Si se desea incluir el espectro policromático de un tubo de rayos x, debe sustituirse $I_o(E)$ por infinitos “sumandos” $dI_o(E) \equiv n_o(E) dE$, y la expresión se completa integrando para todo el rango de energías involucrado en el espectro del tubo.

En el caso particular de muestras infinitas, el numerador del último factor se hace 1, simplificando un poco la expresión. Por otro lado, si se trata de muestras delgadas, todo el último factor se vuelve ρt y entonces sí puede obtenerse una expresión para C_i como función de la intensidad registrada, y por supuesto de todos los parámetros atómicos y experimentales. De todos modos, muchos de esos parámetros son imposibles de conocer, lo que hace que habitualmente se normalicen las intensidades con determinaciones idénticas en un patrón de composición conocida $\{C_j^o\}$, obteniendo así la última expresión de la sección anterior.

En la expresión (1) no se ha tenido en cuenta el *reforzamiento* de otros fotones característicos j , que al tener energía suficiente podrían ionizar a su vez el elemento de interés, provocando un aumento I_{ij} en la intensidad detectada. En principio, éste es un efecto de segundo orden, pero cuando el elemento de interés i se encuentra en concentraciones muy bajas y el elemento j es mayoritario, las correspondientes correcciones pueden ser muy importantes. La expresión anterior debe corregirse mediante un factor global $1 + \sum_j I_{ij}/I_i^{(p)}$, donde la suma debe abarcar todos los elementos de la muestra capaces de reforzar al elemento i . Se deja como ejercicio verificar que en el caso de radiación monocromática y espesores infinitos, cada sumando del reforzamiento se escribe como

$$\begin{aligned} \frac{I_{ij}}{I_i^{(p)}} &= \frac{1}{2} \tau_j(E) C_j \omega_j f_j \left(1 - \frac{1}{r_j}\right) \frac{\tau_i(E_j)}{\tau_i(E)} \\ &\times \left[\frac{1}{\mu(E) \operatorname{cosec} \psi_1} \ln \left(1 + \frac{\mu(E) \operatorname{cosec} \psi_1}{\mu(E_j)}\right) + \frac{1}{\mu(E_i) \operatorname{cosec} \psi_2} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_i) \operatorname{cosec} \psi_2}{\mu(E_j)}\right) \right] . \end{aligned} \quad (2)$$

1.5.1. Método de Rousseau

Los parámetros geométricos y atómicos que figuran en la expresión (1) son muy difíciles de determinar, por lo que habitualmente se recurre a un estándar de composición conocida, de modo que al realizar el cociente todos estos factores se cancelan. Teniendo presente esto, para el caso de una muestra “semiinfinita” reescribimos

$$I_i = G_i C_i \int_{E_c}^{E_{\max}} dE n_o(E) \frac{\tau_i(E)}{\mu(E) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu(E_i) \operatorname{cosec} \psi_2} \left[1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E) \right] ,$$

donde hemos elegido notar $I_{ij}/I_i^{(p)} \equiv C_j \delta_{ij}(E)$. Si se tiene el espectro incidente como un vector de intensidades $n_o(E_k) \Delta E_k$ correspondientes a energías en el intervalo $(E_k, E_k + \Delta E_k)$ y se define

$\mu_j^*(E_k) \equiv \mu_j(E_k) \operatorname{cosec} \psi_1 + \mu_j(E_i) \operatorname{cosec} \psi_2$, el denominador de la expresión anterior puede reemplazarse por

$$\begin{aligned} \sum_j C_j \mu_j^*(E_k) &= C_i \mu_i^*(E_k) + \sum_{j \neq i} C_j \mu_j^*(E_k) = \left[1 - \sum_{j \neq i} C_j \right] \mu_i^*(E_k) + \sum_{j \neq i} C_j \mu_j^*(E_k) \\ &= \mu_i^*(E_k) \left[1 + \sum_{j \neq i} C_j \left(\frac{\mu_j^*(E_k)}{\mu_i^*(E_k)} - 1 \right) \right] \equiv \mu_i^*(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \beta_{ij}(E_k) \right], \end{aligned}$$

donde se ve, de la última definición, que $\beta_{jj} = 0$. Resulta oportuno aquí introducir el parámetro

$$W_i(E_k) \equiv \frac{\tau_i(E_k) n_o(E_k) \Delta E_k}{\mu_i^*(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \beta_{ij}(E_k) \right]},$$

de modo que si se compara con un patrón puro, tendremos

$$I_i^o = G_i \sum_k \frac{\tau_i(E_k) n_o(E_k) \Delta E_k}{\mu_i^*(E_k)} = G_i \sum_k W_i(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \beta_{ij}(E_k) \right].$$

La razón de intensidades resulta entonces

$$R_i = \frac{C_i \sum_k W_i(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E_k) \right]}{\sum_k W_i(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \beta_{ij}(E_k) \right]},$$

de donde

$$C_i = R_i \frac{\sum_k W_i(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \beta_{ij}(E_k) \right]}{\sum_k W_i(E_k) \left[1 + \sum_j C_j \delta_{ij}(E_k) \right]}.$$

El factor que acompaña a R_i en el miembro de la derecha se denomina ‘corrección por efectos de matriz’, y al escribirlo de esta manera distinguimos las correcciones por *absorción* en el numerador, que tienen en cuenta las diferencias entre la atenuación de la radiación i por el elemento i y por el elemento j , mientras que en el denominador se corrige por *reforzamiento*. Aunque este último siempre es mayor o igual que 1, en el numerador el valor de β_{ij} puede ser negativo, por lo que la corrección por absorción puede ser mayor o menor que 1.

Podemos reescribir (una vez más) la expresión anterior como

$$C_i = R_i \frac{1 + \sum_j C_j \alpha_{ij}}{1 + \sum_j C_j \rho_{ij}}, \quad (3)$$

donde definimos los *coeficientes de influencia o interacción binaria*

$$\alpha_{ij} = \frac{\sum_k W_i(E_k) \beta_{ij}(E_k)}{\sum_k W_i(E_k)} \quad \text{y} \quad \rho_{ij} = \frac{\sum_k W_i(E_k) \delta_{ij}(E_k)}{\sum_k W_i(E_k)},$$

que pueden interpretarse como promedios pesados de las contribuciones para cada E_k . Claramente, α_{ij} y ρ_{ij} cambian con la composición de la muestra ($\{C_j\}$), de manera que no dependen sólo de los elementos i y j , y por consiguiente no pueden evaluarse por separado las contribuciones correspondientes a cada j .

A continuación analizaremos tres de los llamados “métodos empíricos”, intentando encontrar una conexión entre ellos y el método de parámetros fundamentales (3).

Lachance-Trail. Estos autores propusieron en 1966 la siguiente expresión para la corrección por efectos de matriz:

$$\frac{C_i}{R_i} = 1 + \sum_j C_j a_{ij}.$$

Esta expresión coincide con la (3) si

$$a_{ij} = \frac{\alpha_{ij} - \rho_{ij}}{1 + \sum_{\ell} C_{\ell} \rho_{i\ell}}.$$

Notemos que los coeficientes contienen *todos* los efectos de matriz (absorción y reforzamiento) juntos. Lachance y Traill originalmente tomaban $a_{ij} = \beta_{ij}$, una aproximación válida si no hay reforzamiento y si además el haz policromático incidente se reemplaza por uno monocromático con cierto valor promedio de energía.

Claisse-Quintin. El modelo propuesto por estos autores en 1967 era

$$\frac{C_i}{R_i} = 1 + \sum_j C_j a_{ij} + \sum_j C_j^2 a_{ijj} + \sum_j \sum_{\ell > j} C_j C_{\ell} a_{ij\ell}.$$

Coincide con la expresión de parámetros fundamentales (3) cuando

$$a_{ij} = \alpha_{ij} - \frac{\rho_{ij}}{1 + \sum_{\ell} C_{\ell} \rho_{i\ell}} \quad ; \quad a_{ijj} = -\frac{\alpha_{ij} \rho_{ij}}{1 + \sum_{\ell} C_{\ell} \rho_{i\ell}} \quad \text{y} \quad a_{ij\ell} = -\frac{\alpha_{ij} \rho_{i\ell} + \alpha_{i\ell} \rho_{ij}}{1 + \sum_m C_m \rho_{im}}.$$

Por supuesto, Claisse y Quintin no habían sugerido estas expresiones.

Rasberry-Heinrich. En 1974 estos autores propusieron

$$\frac{C_i}{R_i} = 1 + \sum_j A_{ij} C_j + \sum_j \frac{B_{ij}}{1 + \sum_{\ell} C_{\ell} \rho_{i\ell}} C_j,$$

que coincide con la (3) cuando

$$A_{ij} = \frac{\alpha_{ij}}{1 + \sum_{\ell} C_{\ell} \rho_{i\ell}} \quad \text{y} \quad B_{ij} = -\rho_{ij}$$

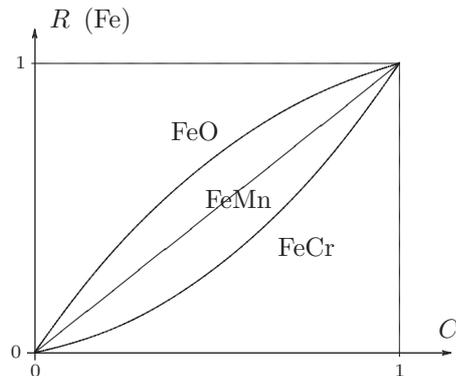
y además $C_i = \sum_j C_j \rho_{ij}$, lo que no siempre es cierto. En particular Rasberry y Heinrich afirmaban que cuando hay reforzamiento $B_{ij} \neq 0$ y $A_{ij} = 0$, lo cual es falso.

Cuando no hay reforzamiento, $\rho_{ij} = 0$, y la expresión de Lachance y Traill coincide con la de Claisse y Quintin.

1.5.2. Curvas de calibración

Cuando se necesita realizar una serie sistemática de análisis, se suele escoger la alternativa de obtener una curva de calibración R_i versus C_i , representativa de los coeficientes de influencia. Ya hemos dicho que estos coeficientes sólo serán útiles cuando no cambie la matriz, de modo que su uso debe limitarse exclusivamente a esos casos.

La figura ilustra los distintos casos que pueden presentarse cuando el estándar elegido es puro. La recta representa la situación en la que no hay efectos de matriz ‘netos’, es decir que la matriz dispersa y absorbe a la radiación i de manera similar al propio elemento i . La curva inferior corresponde al caso en que la matriz ofrece mayor absorción que el patrón puro, mientras que la curva superior vale para una matriz ‘liviana’, en la que la radiación i se absorbe menos que en el estándar i . Por último, la curva restante ilustra la posibilidad de que la matriz posea elementos que pueden reforzar por fluorescencia secundaria al elemento i .



1.6. Incertidumbres en un análisis

Cualquiera sea la aproximación utilizada para llevar adelante la caracterización mediante XRF, el conjunto de concentraciones tendrá errores en virtud de que las intensidades I_i son determinadas con alguna incertidumbre. Veamos a continuación cuáles pueden ser las fuentes de error

1.6.1. Errores aleatorios

Si un espectro medido presenta N cuentas en un canal, no hay ninguna certeza de que un próximo espectro adquirido bajo las mismas condiciones experimentales repita ese valor: siempre habrá variaciones que inducen a asociar esa magnitud N con una *variable aleatoria* regida por cierta distribución de probabilidades, alrededor de cuyo valor medio se halla nuestra eventual determinación de N . En realidad la detección de un fotón con una determinada energía es un evento regido por una *distribución binomial*: cada fotón que se registra puede “aparecer” o no en el canal de interés. Como el número total de experimentos es muy grande (el total de fotones que conforma el espectro), la variable N estará regida por una distribución de Poisson con un valor medio \bar{N} y una desviación estándar $\sigma_N = \sqrt{\bar{N}}$. El error relativo asociado con N cuentas puede estimarse como $\epsilon_N = 1/\sqrt{N}$, de modo que cuando el número de cuentas registrado en un canal sea suficientemente grande, se tendrá poca incertidumbre sobre su valor.

El aparato de medición además puede presentar variaciones en su respuesta, fundamentalmente debido a fluctuaciones relacionadas con las diferentes conexiones involucradas, las cuales también poseen un carácter aleatorio. En general estos errores instrumentales son independientes del error estadístico, lo cual puede resumirse como una incertidumbre global asociada a los errores aleatorios

$$\sigma^2 = \sigma_N^2 + \sigma_{\text{inst}}^2 .$$

La incertidumbre σ_{inst} puede a su vez conformarse a través de varias componentes.

1.6.2. Errores sistemáticos

Cuando los errores no son de carácter aleatorio debe buscarse la forma de evitarlos, pues al ignorarlos se corre el riesgo de distorsionar la información que se adquiere, obteniéndose resultados falaces a pesar del esmero que pueda ponerse en el diseño y el cuidado de las determinaciones experimentales.

Tiempo muerto. Los sistemas de detección siempre requieren de cierto tiempo para poder procesar la señal generada por los fotones registrados. Éste se denomina *tiempo muerto* τ , y representa el lapso durante el cual el sistema se bloquea cada vez que arriba un fotón. Si bien este tiempo muerto es pequeño, la inactividad a que se refiere hace que el número de cuentas registrado por unidad de tiempo R_m sea menor que el número de fotones R que realmente llega al detector. Se deja como ejercicio deducir que estas cantidades están relacionados según

$$R = \frac{R_m}{1 - \tau R_m} .$$

El tiempo muerto es suficientemente pequeño como para que en general $R_m \simeq R$, aunque para tasas de conteo suficientemente altas esta corrección se vuelve importante (no es válida la expresión anterior) y no se la puede ignorar si se desea caracterizar seriamente una muestra. En particular, en sistemas dispersivos en longitudes de onda la corrección por tiempo muerto puede variar de una línea a otra, e incluso dentro del intervalo angular correspondiente a un único pico, con lo cual la distorsión de los resultados puede volverse exagerada.

Corrección por efectos de matriz. Todos los algoritmos pueden tener sus deficiencias, por lo que es importante evitar simplificaciones cuando no existe justificación para hacerlo. La elección de métodos más sencillos permite caracterizar más directamente algún conjunto de muestras, pero puede también llevar a errores sistemáticos excesivos, por lo que es necesario conocer exactamente en qué situaciones pueden realizarse las mencionadas simplificaciones.

1.7. Límite de detección mínima

Hemos dicho que las intensidades I_i decrecen con la concentración C_i del analito i , de modo que cuando C_i es muy pequeña el pico de interés puede “desaparecer” entre las fluctuaciones del fondo debajo del mismo. Retomando la discusión referida a las incertidumbres estadísticas, cuando la tasa de detección para la línea I_i es $n_i = I_i/t$, el error asociado al adquirir durante un intervalo t será

$$\sigma_I = \sqrt{n_i t}.$$

Para poder asegurar que en esta muestra el elemento i aporta una señal por encima de las $n_F t$ cuentas del fondo, debemos tener

$$I_i \geq 3\sqrt{n_F t}$$

Si suponemos que el estándar no contribuye al error sabemos que la cota inferior para las C_i estará dada por

$$C_{i,\text{mín}} = \frac{I_i}{I_i^o} = \frac{3\sqrt{n_F t}}{n_i^o t} = \frac{3}{n_i^o} \sqrt{\frac{n_F}{t}},$$

siempre que los efectos de matriz no cambien demasiado en el rango de composiciones analizado. Esta cantidad se conoce como *límite de detección mínima*, y vemos que cuanto mayor sea el tiempo de adquisición, menor es esta cota mínima, aunque si se extiende demasiado predominará la influencia de los errores instrumentales, que aquí se han despreciado.

1.8. Métodos alternativos

El método de parámetros fundamentales —o alguna de las versiones simplificadas— suele complementarse con otros métodos, cuya conveniencia dependerá de la situación experimental particular. A continuación se presentan sintéticamente algunos de ellos.

1.8.1. Estándar interno

En este método se agrega un elemento s en una proporción conocida tanto a las muestras incógnitas como a los estándares. La idea central es que para el “estándar interno” s , los efectos de matriz sean similares a los correspondientes al analito i —por supuesto, no siempre es posible lograr este objetivo. Si esto ocurre, podemos sintetizar las relaciones entre I_i e I_s como

$$I_i = M_i C_i \quad \text{y} \quad I_s = M_s C_s$$

donde M_i y M_s representan las correspondientes correcciones por efecto de matriz. Si bien M_i y M_s no son iguales, al variar levemente la composición de la muestra, la razón M_i/M_s se mantendrá constante, de modo que

$$\frac{I_i}{I_s} = \frac{M_i}{M_s C_s} C_i \Rightarrow \frac{I_i}{I_s} C_s = K C_i.$$

La constante K puede determinarse mediante una regresión lineal sobre las muestras patrones, y luego la concentración de i en las muestras se determina directamente.

1.8.2. Adición de estándares

Cuando sólo se desea determinar un elemento *traza*, es decir, un analito en concentraciones muy bajas, y la matriz es también de composición desconocida, se puede controlar el agregado de una concentración ΔC_i que provocará variaciones ΔI_i en la intensidad detectada. En virtud de que $I_i = M_i C_i$, como el analito i siempre es traza, el valor de M_i permanece inalterado, con lo cual

$$I_i + \Delta I_i = M_i (C_i + \Delta C_i),$$

es decir, se cumple una relación lineal entre $I_i + \Delta I_i$ y ΔC_i , que son justamente las magnitudes que se determinan experimentalmente:

$$(I_i + \Delta I_i) = a \Delta C_i + b.$$

La pendiente de esta recta es la corrección por efectos de matriz M_i y la abscisa al origen (cambiada de signo), la concentración original C_i que se desea averiguar.

1.8.3. Dilución

Al diluir en una matriz conocida la muestra incógnita y el estándar, pueden eliminarse o reducirse las variaciones de los efectos de matriz. Por supuesto, esto también provocará una reducción en las intensidades características, de modo que debe considerarse el compromiso más conveniente. Usando el diluyente adecuado, también pueden reducirse los efectos de reforzamiento.

2. Microanálisis con sonda de electrones

Ahora la técnica consiste en irradiar el material de interés con electrones monoenergéticos, cuyas interacciones provocan la emisión de diferentes señales a través de las cuales se obtiene diversa información sobre el material irradiado.

En las microsondas convencionales el haz de electrones se produce mediante la emisión termoiónica de un filamento de tungsteno, y un poco más recientemente se ha estabilizado el uso del hexaboruro de lantano (LaB_6). Los electrones poseen carga eléctrica, por lo que, a diferencia de los fotones, pueden enfocarse mediante *lentes magnéticas*: un sistema de lentes condensadoras forma primero una imagen reducida del filamento de alrededor de $1\mu\text{m}$, y luego una lente objetivo reduce esta imagen a unas decenas de Å. La carga de los electrones permite además acelerarlos hacia la muestra (conductora) mediante una diferencia de potencial adecuada, logrando seleccionar con precisión la energía del haz.

Sintéticamente, la emisión termoiónica representa la probabilidad de que electrones de conducción —que pueden tratarse como fermiones libres— puedan escapar de un pozo de potencial. La expresión para la corriente de emisión obtenida de este modo se conoce como ley de Richardson, y como la función trabajo en el caso del LaB_6 es 3,0 eV esta corriente es bastante mayor que para el W, cuya función trabajo es 4,5 eV. Los filamentos mencionados anteriormente trabajan a una temperatura aproximada de 2000°C , para la cual las densidades de corriente de emisión típicas son de 10 A/cm^2 en el caso del W, y 100 A/cm^2 para el LaB_6 , correspondiendo a corrientes de haz entre 1 nA y 100 nA.

Cuando el campo eléctrico aplicado en las proximidades del cátodo es muy intenso, se reduce el ancho de la barrera de potencial frente al cátodo, con lo cual se favorece el efecto túnel que permite a los electrones escapar del material. Este efecto se conoce como *emisión por campo intenso* (field emission), y los cañones que lo utilizan deben operar a un alto vacío (menor que 10^{-7} Pa) para evitar el deterioro del material que constituye la fuente de electrones —a diferencia de los anteriores, que funcionan a unos 10^{-3} Pa . Si bien estos emisores pueden trabajar a temperatura ambiente, lo habitual es que se los utilice a unos 1000 K, logrando corrientes de emisión 1000 veces mayores a las fuentes de emisión termoiónica, con la ventaja adicional de requerir una sola lente condensadora (en lugar de dos) para lograr un tamaño de sonda de 1 nm sobre la muestra. La estabilidad del haz en todos los casos se logra a temperaturas altas, en el llamado régimen de saturación, de fundamental importancia cuando se comparan intensidades de rayos x emitidos en dos mediciones diferentes.

El barrido de la microsonda se provoca con una bobina de deflexión que hace recorrer el haz por la muestra en sincronía con la señal que se recoge en un monitor, conformando así imágenes mediante la detección de electrones. Éstos pueden ser electrones retrodispersados del haz original o electrones secundarios, además del espectro de rayos x que da lugar al microanálisis.

2.1. Interacción de electrones con la materia

Los procesos elementales que ocurren al irradiar un material con un haz de electrones son interacciones elásticas e inelásticas, aunque la señal final es el resultado de la difusión que éstos sufren como consecuencia de la pérdida gradual de la energía, y del ensanchamiento de las trayectorias del haz (*straggling*) en virtud de las sucesivas deflexiones que sufren los electrones. Evidentemente, aquí se pone en evidencia la importancia del concepto de ‘rango’ de los electrones, en cualquiera de sus definiciones. En particular, como consecuencia de las sucesivas interacciones que va sufriendo el electrón, se torna imposible la descripción de las trayectorias, y sólo puede recurrirse a valores medios.

2.1.1. Interacciones elásticas

Estas interacciones ocurren cuando el electrón se encuentra con un núcleo, cuya masa es siempre mucho mayor, sin pérdida apreciable de energía. En general las deflexiones son menores ($\sim 5^\circ$), aunque también pueden tener lugar dispersiones más importantes —de hasta 180° .

2.1.2. Interacciones inelásticas

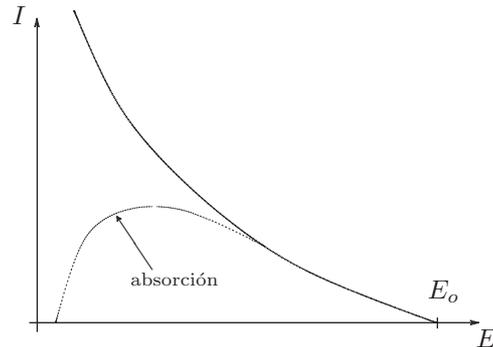
Éstas ocurren disipando energía en la red, y preferentemente con electrones atómicos. En ese caso los ángulos de dispersión son pequeños, pues ahora las masas de proyectil y blanco dispersor son iguales. La transferencia de energía puede traducirse en excitaciones atómicas o ionizaciones (con la consiguiente emisión de rayos x característicos), lo que suele referirse como *frenado de electrones*. Estas pérdidas de energía son evidentemente discontinuas y ocurren al azar; sin embargo la energía que en promedio se disipa en un evento es pequeña, por lo cual puede pensarse que la energía del electrón decrece suavemente a medida que penetra la muestra. Teniendo esto en mente, suelen realizarse los cálculos bajo la suposición de pérdidas continuas, siguiendo la aproximación de frenado continuo propuesta por Bethe y Ashkin (1953), que expresa el *poder de frenado*, es decir la cantidad de energía depositada por unidad de longitud másica atravesada en el material de número atómico Z y densidad ρ , como

$$-\frac{dE}{d(\rho s)} = 78500 \frac{Z}{AE} \ln \left(1, 166 \frac{E}{J} \right) \quad \left[\frac{\text{eV cm}^2}{\text{g}} \right],$$

donde A es el peso atómico del material irradiado y J es el potencial medio de ionización, que representa la energía media perdida en cada colisión, y suele estimarse como $J = 13,5 Z$ (en eV).

2.1.3. Bremsstrahlung

Por supuesto, la interacción de los electrones con el campo coulombiano de los núcleos es otro mecanismo mediante el cual se pierde energía, aunque habitualmente se lo separa de las interacciones inelásticas con los electrones del material irradiado. Para el caso de una muestra semiinfinita irradiada con un haz de electrones de energía E_o suele utilizarse la expresión desarrollada por Kramers (1923)



a partir de la pérdida de energía de Thomson-Whiddington (1912), suponiendo que el fondo se conforma con la suma de las contribuciones de sucesivas capas delgadas

$$I(E) dE = b Z \frac{E_o - E}{E} dE,$$

donde b es una constante. La curva llena representa los fotones generados, que luego son atenuados al emerger del material hacia el detector (línea punteada). Vemos que el espectro se extiende hasta una energía máxima (límite de Duane-Hunt) igual a E_o .

2.2. Las señales detectadas en una microsonda

Al igual que en la fluorescencia de rayos x, el microanálisis con sonda de electrones se basa en la relación entre las intensidades características y la composición de la muestra, aunque veremos que en esta técnica el espectro continuo suele tener mayor utilidad. De cualquier manera, en una microsonda se generan otras señales que resultan de interés:

Electrones retrodifundidos. Los electrones incidentes pueden tener pocas interacciones elásticas con grandes ángulos de dispersión, lo que puede provocar que abandonen la muestra por la superficie irradiada. La fracción de electrones retrodifundidos, conocida como coeficiente de retrodispersión η , depende fuertemente del número atómico del material, creciendo desde menos del 10 % para el carbono hasta más

de 50% para el uranio. Esta dependencia se evidencia en un *contraste de número atómico*, de modo que la detección de esta señal puede brindar información acerca de la composición química de la región irradiada.

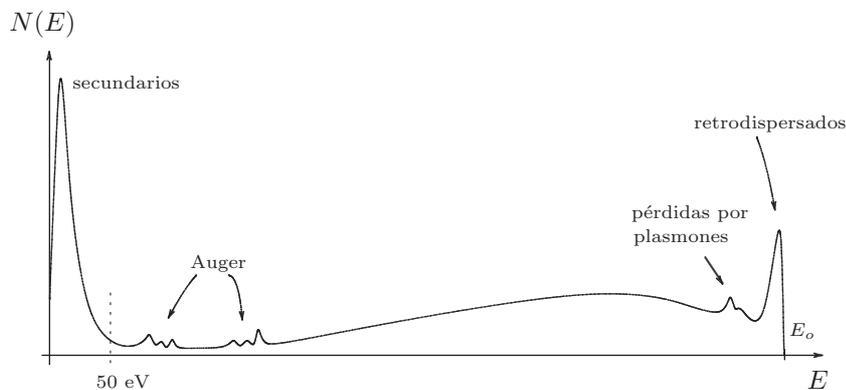
Mediante el mecanismo de barrido descrito más arriba se consigue una imagen de electrones retrodispersados, cuya resolución está limitada por el ensanchamiento natural del haz en el material irradiado, ya que los electrones que emergen tienen preferentemente energías muy próximas a la de incidencia.

Electrones secundarios. Las interacciones de los electrones incidentes incluyen las ionizaciones, por lo que los electrones arrancados de los átomos de la muestra pueden eventualmente emerger también por la superficie irradiada. Estos electrones poseen energía mucho menor que la de los electrones primarios: la gran mayoría alrededor de 3 eV, pudiendo excepcionalmente llegar a algunas decenas de eV. Por consiguiente sólo pueden provenir de capas superficiales del material estudiado, de modo que el ensanchamiento del haz no limita tanto la resolución, que guarda una íntima relación con el ancho de sonda que se logra sobre la muestra. Más precisamente, los electrones primarios pueden producir una señal de electrones secundarios restringida al área directamente irradiada; esta señal está montada sobre una meseta correspondiente a la señal de electrones secundarios arrancados por los electrones retrodispersados, de manera que adecuando la ganancia de los detectores, la resolución espacial está relacionada con la región impactada por los electrones incidentes. Por convención, todos los electrones que emergen del material irradiado con energía menor que 50 eV son tenidos en cuenta como secundarios.

El número medio de electrones secundarios que produce cada electrón incidente varía aproximadamente entre 0,1 y 0,2, sin cambiar demasiado con Z .

Electrones Auger. Las ionizaciones provocadas pueden relajarse a través de la emisión Auger, que también proporciona información proveniente de la superficie del material irradiado. Las energías E_A de los electrones Auger están bien definidas, ya que debe compensarse el decaimiento del átomo llevando una vacancia de la capa con energía de ligadura E_1 a otra con energía de ligadura E_2 , y vencer la energía de ligadura E_3 de la capa de donde “proviene” el electrón Auger, además de la función trabajo W correspondiente al potencial electrostático aplicado a la muestra:

$$E_A = (E_1 - E_2) - (E_3 + W) .$$



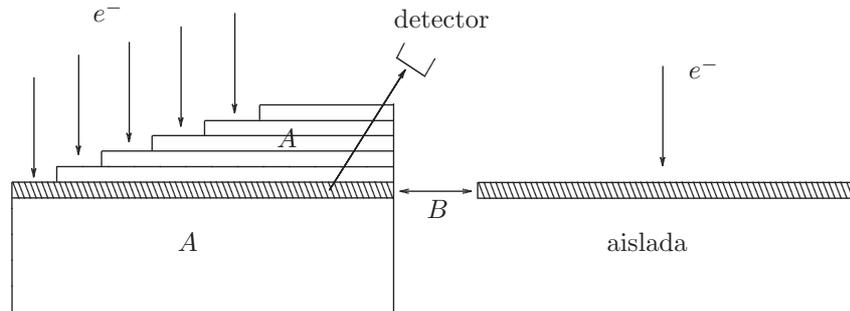
Espectro de rayos x. Al igual que en XRF, las líneas características están montadas sobre un espectro continuo, originado en el frenado de los electrones en el material. Sin embargo, la secuencia de dispersiones elásticas e inelásticas con la consiguiente pérdida gradual de la energía de los electrones hace imposible contar con una expresión cerrada para cuantificar en microanálisis de manera similar al método de parámetros fundamentales. Diversos modelos han sido propuestos para disponer de alguna expresión que permita asociar intensidades con concentraciones, de las cuales las más confiables están basadas en la distribución de ionizaciones con la profundidad, que desarrollaremos a continuación.

2.3. Distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$

Para una muestra de densidad másica ρ , es útil estudiar la distribución de producción de rayos x característicos con la profundidad másica ρz medida a partir de la superficie. Esta función está definida

como el número de fotones característicos primarios producidos por electrón en una capa delgada a la profundidad ρz , normalizada con respecto al número de fotones del mismo tipo originados en una capa aislada de idéntica composición y espesor.

Para realizar determinaciones experimentales de la distribución de ionizaciones con la profundidad másica ρz , Castaing y Descamps idearon en 1955 el *método del trazador*. Éste consiste en depositar, sobre un sustrato del elemento A que se desea describir, una delgada capa de un elemento B similar al anterior, y cubrirlo escalonadamente con sucesivas capas delgadas del elemento A , como se esquematiza en la figura.

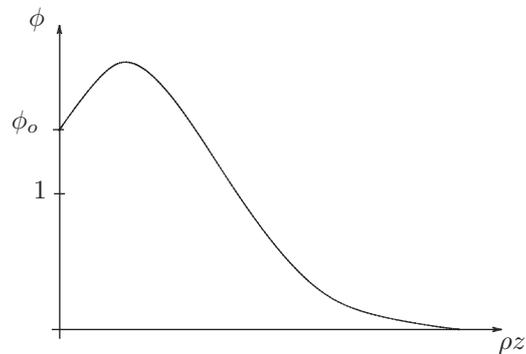


La idea de reemplazar una capa de elemento A por otro elemento es que de esta manera puede discriminarse la radiación proveniente de una determinada profundidad del conjunto de la radiación A emergente de toda la muestra; de este modo se va determinando la intensidad $\Delta I(\rho z)$ a diferentes profundidades (con la correspondiente corrección por atenuación). Siempre que el elemento B posea propiedades dispersivas similares al A (números atómicos muy próximos), no se verá alterada la distribución de ionizaciones de A , la cual se normaliza comparando con la radiación ΔI^o correspondiente a la capa aislada

$$\phi(\rho z) = \frac{\Delta I(\rho z)}{\Delta I^o} .$$

La función $\phi(\rho z)$ tiene el aspecto de la figura. Los rasgos esenciales de estas curvas pueden interpretarse en términos de la dispersión del haz incidente:

- En la capa superficial, la intensidad generada por los electrones incidentes resulta igual a la generada en la capa aislada, pero es además 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_o 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 mayor longitud en cada capa elemental $d(\rho z)$, aumentando la probabilidad de ionizar los átomos un poco más alejados de la superficie. Por otra parte, la sección eficaz de ionización alcanza su valor máximo cuando la energía de los electrones ha disminuido hasta aproximadamente el doble de la energía de excitación de la capa de interés, contribuyendo a elevar la producción de radiación cuando el electrón comienza a perder energía durante los primeros pasos dentro del material.

- Una vez alcanzada la isotropización del haz, la intensidad generada decae a medida que se absorben los electrones.

- Cuando aumenta la energía de incidencia E_o , la forma de $\phi(\rho z)$ se conserva, pero las curvas se expanden a lo largo del eje ρz debido al aumento en el rango de los electrones.

Vale la pena mencionar que no siempre pueden realizarse experimentos para determinar el función $\phi(\rho z)$ mediante el método del trazador, por lo que suelen complementarse las mediciones con simulaciones Monte Carlo.

2.4. Intensidad de rayos x emitidos

A partir de la distribución de ionizaciones de un elemento i puede obtenerse la intensidad de rayos x primarios *generada* en la muestra como la suma de las contribuciones correspondientes a las diferentes capas en las que se divide el material

$$G_i = \sum_j \phi_i(\rho z_j) \Delta I_i^o .$$

Introduciendo el número de ionizaciones n_i^o generadas en una capa aislada de espesor másico unitario

$$\Delta I_i^o = n_i^o \Delta(\rho z) ,$$

y pensando en el proceso de límite correspondiente a $\Delta(\rho z) \rightarrow 0$, podemos escribir

$$G_i = n_i^o \int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z) .$$

Del mismo modo, la intensidad primaria que emerge de la muestra, y que corresponde a la que se detecta experimentalmente, debe computarse como la suma de las contribuciones provenientes de cada capa sumergida a una profundidad z_j :

$$I_i = \sum_j \phi_i(\rho z_j) e^{-\mu(E_i)\rho z_j \operatorname{cosec} \psi} \Delta I_i^o = n_i^o \int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z) e^{-\mu(E_i)\rho z \operatorname{cosec} \psi} . \quad (4)$$

Con estos elementos, y definiendo $\chi_i \equiv \mu(E_i) \operatorname{cosec} \psi$, podemos calcular la fracción de radiación detectada como

$$f(\chi_i) \equiv \frac{I_i}{G_i} = \frac{\int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z) e^{-\chi_i \rho z}}{\int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z)} .$$

El lector puede verificar que para el caso de la capa K , en una muestra de composición $\{C_j\}$ irradiada durante un lapso Δt con una corriente i , el número de ionizaciones generadas en una capa aislada de espesor másico unitario puede calcularse a partir de la sección eficaz de ionización Q_i como

$$n_i^o = i \Delta t Q_i(E_o) C_i \frac{N_o}{A_i} \omega_i f_i \frac{\Delta \Omega}{4\pi} ,$$

La expresión (4) permite, en principio relacionar las intensidades características con las concentraciones $\{C_j\}$ incógnitas, aunque lo habitual es comparar estas intensidades con las I_i^o correspondientes a un estándar

$$k_i \equiv \frac{I_i}{I_i^o} = \frac{C_i \int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z) e^{-\chi_i \rho z}}{C_i^o \int_0^\infty d(\rho z) \phi_i^o(\rho z) e^{-\chi_i^o \rho z}} .$$

Esta razón es análoga a la R_i definida en XRF; como en aquel caso, de este modo se evitan las imprecisiones inherentes a Q_i , ω_i , f_i o las transiciones Coster-Kronig, así como la dificultad de caracterizar el ángulo sólido $\Delta \Omega$ subtendido por el detector. Las matrices pueden ser similares como para que las integrales de esta expresión se cancelen; sin embargo, éste no es el caso general, ya que la dependencia de k_i con la composición involucra a las posibles diferencias en las $\phi(\rho z)$, así como en los χ (o, lo que es lo mismo, los μ).

A las expresiones anteriores deben agregarse los reforzamientos por fluorescencia de otros elementos de la muestra, así como los correspondientes a fotones del espectro continuo. De este modo estaremos en condiciones de comparar nuestras predicciones con las razones de intensidades medidas. El factor de "proporcionalidad" entre k_i y el cociente C_i/C_i^o suele invocarse como correcciones por efectos de matriz, tradicionalmente llamadas *correcciones ZAF*. Al igual que en XRF, en primera aproximación puede proponerse que la razón de intensidades es muy parecida al cociente de concentraciones, al cual en este caso se le aplican tres factores de corrección

$$k_i = \frac{C_i}{C_i^o} \times ZAF .$$

La corrección por efectos de matriz originalmente tenía en cuenta, en forma separada, tres efectos relacionados con la producción y el comportamiento de los rayos x diferentes en la muestra y en el estándar:

- a) la generación de rayos x, puesto que hay diferencias en la sección eficaz de ionización, el poder de frenado y la dispersión de electrones (corrección \mathcal{Z});
- b) la absorción de la radiación generada (corrección \mathcal{A});
- c) el reforzamiento por fluorescencia secundaria (corrección \mathcal{F}).

A pesar de que se mantiene la costumbre de llamar ‘corrección ZAF’ a los efectos de matriz, la mayoría de los modelos de corrección actualmente en vigencia evitan la separación de los factores \mathcal{Z} y \mathcal{A} . Esto se debe a que, además de que dicha separación es artificial, las aproximaciones se acumulan sin justificación, provocando desviaciones en los resultados mayores que los niveles deseados.

En nuestra notación, estas correcciones se expresan como

$$\mathcal{Z} = \frac{\int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z)}{\int_0^\infty d(\rho z) \phi_i^o(\rho z)} \quad ; \quad \mathcal{A} = \frac{\int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z) e^{-\chi_i \rho z} / \int_0^\infty d(\rho z) \phi_i(\rho z)}{\int_0^\infty d(\rho z) \phi_i^o(\rho z) e^{-\chi_i^o \rho z} / \int_0^\infty d(\rho z) \phi_i^o(\rho z)} \quad ;$$

$$\mathcal{F} = \frac{1 + \sum_j \frac{I_{ij}}{I_i^{(p)}} + \frac{I_{i,\text{cont}}}{I_i^{(p)}}}{1 + \sum_j \frac{I_{ij}^o}{I_i^{o(p)}} + \frac{I_{i,\text{cont}}^o}{I_i^{o(p)}}} .$$

No se ha explicitado aquí la expresión correspondiente a la corrección \mathcal{F} , que se torna particularmente complicada; se deja como ejercicio escribirla también en términos de $\phi(\rho z)$.

2.4.1. Partículas y muestras rugosas

Existen diversas propuestas para llevar a cabo la caracterización de materiales en los que no es posible conseguir una superficie pulida. Está claro que cuando la muestra ofrece una superficie rugosa, no son válidas las expresiones que hemos deducido para la intensidad detectada o para las correcciones \mathcal{Z} y \mathcal{A} . Sin embargo, suele recurrirse al hecho de que el continuo debajo de las líneas se genera aproximadamente en las mismas regiones que los picos, de manera que las atenuación que sufren son similares, con lo cual al realizar el cociente de las intensidades detectadas se consigue minimizar los efectos de matriz.

En el caso del análisis de partículas, influyen además los efectos de tamaño y de forma. El primero se asocia al hecho de que el volumen de interacción que correspondería a una muestra extensa excede los límites de la partícula, con la consiguiente reducción en la intensidad emitida. El segundo efecto está relacionado con esta reducción en la radiación generada, que no es la misma para dos partículas de diferente forma aunque tengan el mismo volumen, debido a que los electrones pueden emerger por diferentes puntos de la superficie de la misma. Al igual que en el caso anterior, uno de los modelos más popularizados corresponde a realizar el cociente de intensidades correspondientes a los picos y los fondos respectivos debajo de los mismos, minimizando los efectos de matriz.

2.5. Algunos modelos de corrección

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. Aquí citamos algunos de los modelos que han sobrevivido a estas comparaciones.

2.5.1. Gaussiana modificada

Packwood y Brown propusieron en 1981 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, se corrige la gaussiana centrada en el origen con una función exponencial:

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

Diferentes modelos empíricos o semiempíricos para los parámetros α , β , γ y ϕ_o han sido propuestos con el propósito de mejorar las descripciones, con éxito y honestidad dispares.

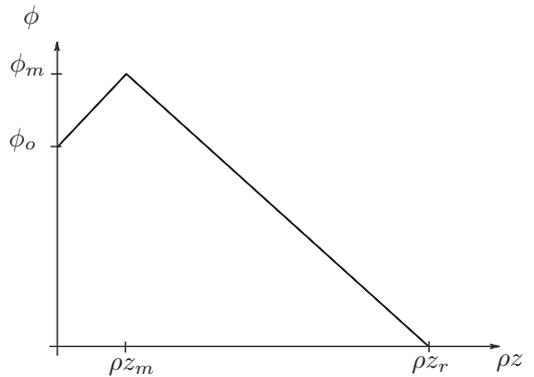
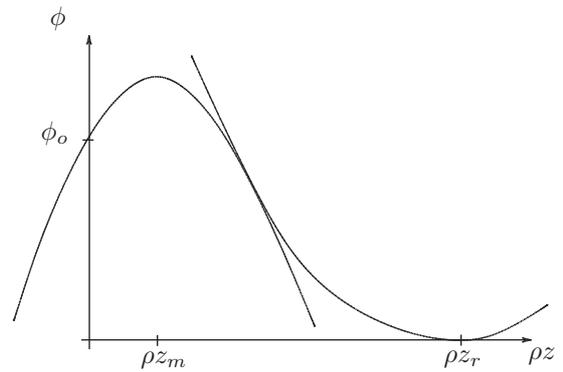
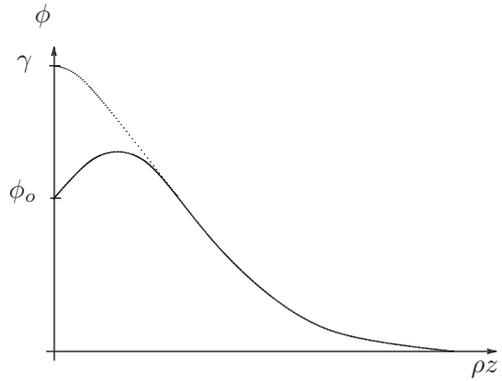
2.5.2. Modelo parabólico

Pouchou y Pichoir encontraron en 1984 la manera de describir $\phi(\rho z)$ mediante dos parábolas empalmadas suavemente a cierta profundidad, prediciendo la intensidad total generada y respetando el valor ϕ_o en la superficie, de modo que alcance el valor máximo en ρz_m , y se anule (con pendiente nula) a una profundidad ρz_r relacionada con el rango del electrón.

Los cuatro parámetros que definen esta aproximación son ϕ_o , ρz_m , ρz_r y el área bajo la curva. Desafortunadamente, el origen de las expresiones propuestas para éstos es desconocido, pero este algoritmo ha tenido mucho éxito al implementarse en diversos programas de cuantificación.

2.5.3. Modelo cuadrilateral

La propuesta de Love, Sewell y Scott (1984) es aproximar la función distribución mediante dos rectas determinadas por la ionización superficial ϕ_o , el valor máximo ϕ_m , la profundidad ρz_m correspondiente a este máximo y la profundidad ρz_r en la cual $\phi(\rho z)$ cae a cero, relacionada con el rango del electrón. Estos parámetros fueron determinados con experimentos y simulaciones Monte Carlo de $\phi(\rho z)$, además de una optimización sobre un conjunto de datos experimentales de microanálisis. Sin embargo, los efectos de matriz se tienen en cuenta separando artificialmente la corrección por número atómico de la corrección por absorción.



2.6. Aspectos instrumentales y experimentales

Alineación del haz. Para optimizar el funcionamiento de la microsonda, el haz de electrones debe pasar por el eje de las lentes magnéticas. La dirección del haz es muy sensible a la posición del filamento, y no sólo es imposible su ubicación exacta desde un comienzo, sino que además puede modificarse con el uso. El filamento requiere una alineación periódica, o al cambiar el filamento una vez cumplida su vida útil. Este centrado se controla preferentemente desde fuera del sistema de vacío maximizando la corriente mientras está emitiendo el cañón, ya que al alejarse del centro de la grilla que lo aloja disminuye la emisión. Este ajuste es fundamental para no reducir la vida útil del filamento —de algunos cientos de horas—, pues la temperatura de saturación depende de su ubicación.

Por otro lado, los elementos de la columna (cañón, lentes, etc.) siempre pueden estar levemente desalineados, y actualmente se corrigen mediante bobinas magnéticas que encaminan el haz por el trayecto correcto y pueden ajustarse buscando la máxima corriente en el haz final; estos dispositivos han reem-

plazado los ajustes mecánicos tradicionales.

Control de la corriente del haz. La corriente que alcanza la muestra es una variable particularmente importante para realizar análisis cuantitativo, por lo que debe monitorearse adecuadamente. Puede medirse la *corriente de espécimen*, que es la que fluye de la muestra a tierra, pero ésta depende de la emisión de electrones retrodispersados y secundarios. Un registro más adecuado se logra mediante una ‘copa de Faraday’, que consiste de un cilindro conductor hueco tapado en un extremo, con un orificio en la tapa que permite el paso del haz y colecta toda la carga de exceso depositada en la muestra. Típicamente este dispositivo es retráctil, de modo que permite hacer determinaciones antes y después de una medición de intensidades de rayos x.

Las corrientes típicas en una microsonda oscilan entre 10 y 100 nA, aunque en equipamientos modernos se alcanzan algunos mA. Por el contrario, cuando el interés está centrado en la microscopía, las corrientes pueden reducirse hasta ~ 100 pA.

Portamuestras. La cámara portamuestras sirve para ubicar la muestra adecuadamente en relación con la lente objetivo y los detectores de rayos x, al tiempo que permiten movimientos *x-y* (perpendiculares al eje de la columna) y en *z* (paralelos al eje) para caracterizar diferentes áreas del material analizado. El portamuestras propiamente dicho suele ser metálico, para facilitar una descarga a tierra con un amperímetro que releve la corriente de espécimen, y habitualmente se lo diseña para albergar varias muestras y patrones, con el objeto de evitar pérdidas de tiempo al recuperar el vacío entre espectros de diferentes materiales.¹

Los equipos modernos suelen incluir un microscopio óptico con una lente objetivo reflectora coaxial con el haz, lo que permite visualizar la muestra durante la irradiación, para tener certeza de que los rayos x se emiten desde un plano bien definido, como lo requiere el análisis con espectrómetros WDS. Los microscopios ópticos permiten también observar la *cátodoluminiscencia*, que es la emisión de luz que se produce en algunos materiales al irradiar con electrones; de este modo se puede relevar exactamente el punto de impacto del haz.

Vacío. El sistema de vacío es crucial, pues para no degradar el haz el vacío debe ser al menos de 10^{-1} Torr (mmHg) = 13,332 Pa. Los equipos complementan una bomba rotativa con una bomba difusora para tener vacíos menores a 10^{-3} Pa, evitando al máximo posibles oxidaciones del filamento. Esto hace que pueda contaminarse el punto de impacto del haz con depósito de carbono proveniente de hidrocarburos del aceite del sistema de vacío, con la potencial alteración de las intensidades medidas. Mediante un ‘dedo frío’ (por ej. de cobre) en las proximidades de la muestra se favorece la condensación de esas moléculas espurias, reduciendo la presión parcial de los vapores residuales.

Preparación de las muestras. Como ya hemos dicho, la superficie del material que se analiza en una microsonda debe estar pulida. Sin embargo, a veces es imposible cumplir con este requisito en algunas muestras, lo cual reduce la precisión del análisis.

Para llevar a cabo el pulido, suele embeberse la muestra en una resina, preparada en moldes cilíndricos de modo que luego sea de fácil manipulación, y simplificándose el proceso de pulido.

Las muestras deben ser conductoras para que sea posible drenar el exceso de carga. Cuando el material analizado no es conductor, se hace necesario un recubrimiento metálico, lo más delgado posible para no afectar las intensidades emitidas. Cuando el objetivo es la cuantificación el material preferido para estos recubrimientos es el carbono, pues tiene la mínima influencia en la atenuación de las intensidades de rayos x.² El método habitual de recubrimiento con carbono es la evaporación desde puntas a través de las cuales se hace circular una corriente eléctrica para calentar este material a baja presión. Otra opción es la de ‘rociado’ (*sputtering*), que se logra aplicando una diferencia de potencial entre la muestra y un electrodo de metal en bajo vacío; esta alternativa suele escogerse al emplear aluminio, cobre, plata u oro para efectuar el metalizado.

¹Por este mismo motivo la cámara portamuestras suele estar aislada de la columna.

²Si en la caracterización es importante tomar imágenes de electrones, el carbono no es la mejor alternativa, debido a la baja emisión de electrones secundarios. En estos casos conviene utilizar oro, aunque puede empeorar la adquisición de intensidades características.

Daño por irradiación. La mayor parte de la energía de los electrones se convierte en calor en el punto de impacto, es decir concentrado en una región muy reducida. Si la energía de incidencia E_o se expresa en keV y la corriente i del haz en μA , el aumento de temperatura en K puede estimarse como

$$\Delta T = 4,8 \frac{E_o i}{k d},$$

donde k es la conductividad térmica ($\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$) y d el diámetro del haz en μm . En metales este aumento es despreciable, pero en materiales de baja conductividad térmica, este calentamiento puede superar los 100 K fácilmente, lo que puede dar lugar a pérdidas irregulares de material, anulando todo el esmero puesto en el pulido y modificando en general la composición de la muestra.

Elección de las condiciones experimentales. De todos los parámetros que se pueden controlar, el más importante es la energía de incidencia. Ésta debe ser superior al mayor borde de excitación de los elementos de la muestra, preferentemente mayor que el doble de esa energía de excitación para obtener intensidades razonables.

En general, las intensidades de los picos crecen con el voltaje acelerador, al igual que las razones pico/fondo. No obstante, la mayor penetración y dispersión lateral de los electrones de mayor energía puede significar una importante reducción en la resolución espacial. El compromiso de estas condiciones en general impone energías de incidencia entre 15 keV y 25 keV, aunque algunos casos merecen consideraciones más cuidadosas. Por ejemplo, cuando se analizan elementos traza la resolución espacial puede no ser importante.

Por otro lado, las intensidades registradas son obviamente proporcionales a la corriente del haz, pero valores exagerados pueden llevar a un rápido deterioro del material analizado. Además, en algunas situaciones el tiempo muerto del sistema de detección puede condicionar los valores de corriente utilizados.

Detectores de electrones. Generalmente los electrones (secundarios o retrodispersados) son detectados mediante un ‘centellador’ consistente en un material plástico o cristalino que produce luz al irradiarse con electrones, con una respuesta rápida y eficiencia razonable. Esta luz se convierte en una señal eléctrica por medio de un fotomultiplicador, cuya salida se amplifica para conformar la imagen en un monitor. En el caso de detectar electrones secundarios, para atraerlos se aplica un voltaje acelerador a un recubrimiento metálico delgado del centellador, pues la energía de estos electrones es muy baja.

2.7. Técnicas complementarias

La facilidad de enfocar partículas cargadas ha permitido el diseño de diferentes instrumentos para caracterizar materiales. El *microscopio de transmisión* opera con haces de electrones de energía por encima de los 100 keV para irradiar muestras delgadas, lo que implica una importante reducción en la dispersión lateral de las trayectorias, permitiendo de este modo mejorar la resolución espacial. Sin embargo, en el llamado ‘modo transmisión’ (TEM) el haz de electrones se desenfoca completamente para conformar un frente de ondas plano: si la dirección está bien definida, la componente transversal del impulso de los electrones es muy cercana a cero, de modo que la incertidumbre cuántica nos impide conocer la localización lateral de las partículas; es imposible entonces pretender análisis mediante rayos x, pues éstos provienen de toda el área irradiada. A un electrón de 200 keV corresponde una longitud de onda de De Broglie de 0,02 Å, aunque el sistema de detección sólo permite una resolución de algunos Å.

En el modo barrido (STEM) el haz se focaliza logrando una resolución 3 ó 4 veces mayor que en el modo TEM, aunque en este caso se cuenta con la posibilidad de realizar microanálisis mediante la detección de rayos x.

Muchos microscopios de transmisión permiten también la espectrometría de pérdida de energía de electrones (EELS), que se basa en la asociación de los saltos en el espectro de energías de los electrones transmitidos con las ionizaciones de capas atómicas internas. El avance que han tenido recientemente los detectores de electrones ha jerarquizado notablemente a esta técnica.

En otro ámbito, en lugar de mantener en alto vacío la cámara portamuestras de una microsonda de barrido, la *microsonda atmosférica* (ESEM: environmental scanning electron microscope) trabaja con presiones relativamente altas ($\sim 130 \text{ Pa}$), aunque el diseño permite mantener el vacío en la columna. De

este modo se pueden analizar materiales que no soportan alto vacío, al tiempo que no se requiere de recubrimientos metálicos en muestras no conductoras, pues el haz ioniza el gas de esa atmósfera y no se acumula carga en la muestra.

3. XRF con Radiación de Sincrotrón

Cuando partículas cargadas, en particular electrones o positrones, se aceleran de modo que realicen órbitas cerradas irradian energía electromagnética. A velocidades relativistas, estos fotones son emitidos hacia delante en un cono estrecho, tangente a la órbita, con energías que van desde el infrarrojo (décimas de eV) hasta los rayos x ($\sim 1 - 50$ keV). Los aceleradores que hacen esto se denominan sincrotrones, y aunque originalmente se los utilizaba preferentemente en física nuclear, se fueron optimizando paulatinamente para la producción de rayos x.

Básicamente se dispone de una fuente de electrones o positrones que alcanzan energías de unos 100 MeV mediante un acelerador lineal, de donde se introducen primero en un *booster* ('impulsor'), que es un sincrotrón intermedio que sirve para enfocar y acelerar el haz de electrones, pues tiene algunos tramos rectos con campos eléctricos muy intensos. De allí finalmente se inyectan con una energía de algunos GeV en el *anillo de almacenamiento*, que también tiene un campo eléctrico en tramos rectos para compensar las pérdidas de energía de las partículas por la emisión de radiación. Este mecanismo permite obtener un haz estable cuya vida media es de más de 20 horas.

3.1. Características principales

La radiación de sincrotrón posee propiedades muy peculiares:

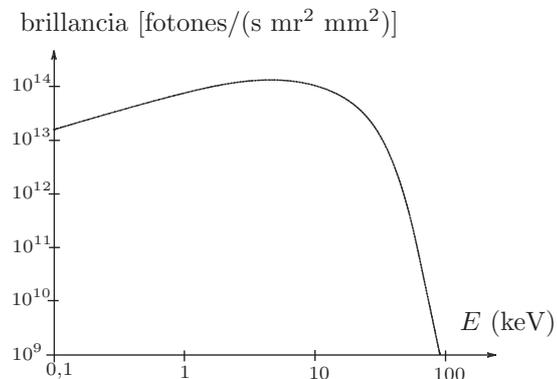
- el haz es sumamente intenso, pudiendo ofrecer una emisión dos o tres órdenes de magnitud mayor que un tubo de rayos x convencional;³
- el espectro emitido es continuo, permitiendo el uso de monocromadores para seleccionar una energía particular;
- está altamente polarizada en el plano de las órbitas, lo que permite reducir notablemente el fondo debajo de los picos;
- el haz es muy colimado en la dirección vertical, con una apertura de entre $\sim 0,1$ mrad - 1 mrad;
- la emisión es en pulsos cortos, en paquetes de alrededor de 1 ns separados por unos 20 ns.

Los parámetros característicos de un sincrotrón suelen definirse de diversos modos, pero los que más frecuentemente se utilizan son la corriente dentro del anillo y el brillo del haz.

★ La corriente dentro del anillo toma valores típicamente entre 100 mA y 1 A, y en algunos casos (como el difunto sincrotrón LURE de Orsay, París) las partículas involucradas son positrones en lugar de electrones.

La vida media del haz suele rondar las 24 horas, aunque en el caso de positrones puede ser mayor, ya que no hay degradación por combinación con iones positivos provenientes de gases residuales del sistema de vacío.

★ El brillo del haz (o alguna definición alternativa) representa el número de fotones emitidos por unidad de tiempo y de ángulo sólido, con algunas variantes según cómo se defina la 'brillancia', 'brillo' o 'flujo', entre otras posibilidades. En el gráfico se muestra cómo cambia la intensidad emitida con la energía de los fotones, presentando un máximo alrededor de los 10 keV, según cuál sea la energía de las partículas en el



³Recientemente se han comenzado a construir los sincrotrones de 'tercera generación', con partículas que alcanzan energías de 7 GeV y producen intensidades 10.000 veces mayores que los mencionados más arriba.

anillo (en este caso, 2,5 GeV). Vale la pena notar que la escala en estos gráficos es logarítmica, de modo que la intensidad puede reducirse notablemente al alejarnos demasiado de las energías más probables. La forma de esta curva nos indica que la radiación de sincrotrón es muy eficiente para excitar rayos x K hasta $Z \approx 40$ y L para todo el rango de números atómicos.

3.1.1. Dispositivos de inserción

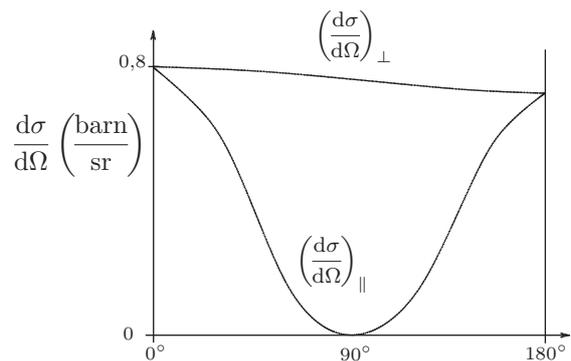
En distintos tramos rectos del anillo se insertan estructuras periódicas de algunas decenas de imanes con campos magnéticos intensos que permiten aumentar la intensidad de la radiación emitida en algunos órdenes de magnitud. En el caso de los *wigglers* ('meneadores'), las piezas magnéticas producen deflexiones pronunciadas en un plano, forzando a las partículas a realizar una trayectoria sinusoidal, de modo que se refuerza la emisión en cierto rango continuo de energías. En los *onduladores* en cambio, la intensidad del campo magnético es menor y las deflexiones son leves, pudiendo además salir del plano original en trayectorias helicoidales; el mecanismo de reforzamiento en este caso es por interferencia, y la emisión es prácticamente monocromática.

3.2. Excitación con espectro continuo

En el caso de utilizar todo el espectro emergente en una línea, se obtiene una eficiencia *pareja* para excitar todos los elementos del material irradiado. Esta modalidad requiere menor sofisticación, y para reducir el tamaño del haz pueden emplearse colimadores de algunos μm^2 ⁴ sin sacrificar el alto flujo de fotones disponible. Por ejemplo en Brookhaven (EEUU) con una corriente de 100 mA en el anillo, se logra un flujo de $3 \cdot 10^8$ fotones/(s μm^2). La colimación resulta esencial para la microscopía de rayos x, una de las aplicaciones más interesantes de la radiación de sincrotrón.

Es sumamente importante la alineación del detector en el plano de las órbitas de las partículas, ya que la marcada polarización del haz inhibe dispersiones de la radiación incidente hacia el detector cuando el ángulo de dispersión es de 90° . Vale la pena notar que la alineación emperora notablemente al desviar el montaje apenas unas décimas de milímetro en el plano vertical: no sólo cambia el grado de polarización, sino también la distribución en energías del haz.

Los límites de detección mínima con esta modalidad oscilan en valores levemente menores a 1 ppm (1 $\mu\text{g/g}$).



3.3. Excitación con haz monocromático

Esta alternativa permite excitar selectivamente un elemento, reduciendo el daño en materiales, en particular cuando éstos son orgánicos. Por otro lado se tienen menores limitaciones en lo referente a la saturación de detectores, ya que se elimina el conteo de muchos eventos. La posibilidad de sintonizar la energía de incidencia permite además evitar interferencia de líneas (como en el caso de arsénico y plomo) o evitar en general la excitación particular de algunos elementos. Por ejemplo, una alternativa al realizar mapas de rayos x es adquirir una imagen con una energía mayor que cierto borde de absorción y restar la imagen lograda con una energía menor que dicho borde.

La reducción del flujo de fotones que implica la monocromatización del haz perjudica la posibilidad de realizar microscopía de rayos x, ya que al utilizar colimadores disminuye sustancialmente la estadística en cada punto. Esto hace que las ópticas focalizadoras se vuelvan tan importantes para mantener altos flujos de fotones, permitiendo óptimas resoluciones espaciales en esta modalidad. El haz siempre pasa primero por los monocromadores para luego ser focalizados mediante un cristal curvo especial, que puede ser de grafito, de vidrio cubierto con platino, o de silicio curvado, entre otras alternativas. Así se logran *spots* de $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ a $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$, con flujos monoenergéticos de hasta 10^5 fotones/(s μm^2 mA).

⁴Es imposible contar con colimadores más estrechos, pues el calentamiento por efecto del haz de fotones puede resultar en un cambio de tamaño. Por otro lado, la difracción puede limitar la resolución espacial cuando se reduce en exceso la apertura.

De este modo, los niveles mínimos de detección son similares a los obtenidos con haz blanco, aunque en algunos laboratorios se los ha alcanzado en un tiempo vivo sorprendentemente reducido a sólo algunos segundos.

Respecto de la **cuantificación**, se utilizan los mismos algoritmos basados en parámetros fundamentales que hemos desarrollado para XRF convencional. Por supuesto, en el caso de utilizar haz monocromático, las ecuaciones se simplifican notablemente.

El alto flujo del haz en un área reducida hace desviar la atención a los posibles **daños por irradiación**. Si bien toda irradiación significa depósito de energía, en el caso de muestras biológicas esto reviste mayor importancia, pues los electrones secundarios que se van liberando pierden energía rompiendo enlaces moleculares pudiendo provocar la pérdida de material de manera irregular, con lo cual se altera la composición del mismo a medida que se lo irradia.

4. XRF por Reflexión total

En esta técnica se emplea un tubo de rayos x para proveer un haz colimado de fotones que incide en forma *rasante* en un sustrato plano sobre el que se deposita una muestra delgada que se desea caracterizar. El término *rasante* alude al hecho de que por debajo de cierto ángulo de incidencia crítico la radiación electromagnética no penetra en el material del sustrato irradiado, de modo que la radiación proveniente del mismo (dispersada y fluorescente) es mínima, con lo cual la relación pico-fondo para las líneas características correspondientes a la muestra delgada será muy alta, permitiendo alcanzar niveles de detección mínima unas cien veces menores que en XRF convencional (10^{-4} ppm).

Si bien el fenómeno de la reflexión total fue descubierto por Compton en 1923 y estudiado en general por diversos investigadores, su incorporación como herramienta analítica a los espectrómetros de rayos x fue realizada por primera vez en 1971 por Yoneda e Horiuchi, y luego ampliada y acondicionada por Wobrauschek a partir de 1974. En general, los dispositivos de reflexión total para XRF (TXRF o TRXRF) se utilizan con espectrómetros dispersivos en energía, y el análisis puede involucrar dos objetivos diferentes: el análisis de la muestra delgada que se coloca sobre el sustrato plano mencionado más arriba, o bien la caracterización superficial de la muestra plana que se utiliza en la condición de reflexión total.

4.1. Parámetros característicos de la reflexión total

Los aspectos que determinan el fenómeno de la reflexión total son descritos adecuadamente por la teoría electromagnética, cuyo desarrollo no daremos aquí, sino que nos remitiremos al análisis de los principales parámetros involucrados.

4.1.1. Ángulo crítico

El índice de refracción en la materia puede escribirse como

$$n = 1 - \delta - i\beta,$$

donde δ es un número real $\sim 10^{-6}$ - 10^{-5} para rayos x⁵, mientras que la atenuación es descrita en términos del coeficiente de atenuación lineal μ y la longitud de onda λ de la radiación incidente mediante el parámetro $\beta = \mu\lambda/(4\pi)$. A través de la teoría de dispersión clásica puede obtenerse una expresión para δ en términos de la densidad de electrones en el material $n_e = N_A \rho Z/A$ (N_A es el número de Avogadro y ρ la densidad del material), válida lejos de bordes de absorción

$$\delta = \frac{n_e e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2}, \quad (5)$$

donde e y m son la carga y la masa del electrón respectivamente y c es la velocidad de la luz.

⁵Recordemos que para el visible δ es negativo.

A partir de la ley de Snell, la condición para el ángulo crítico ϕ_c se escribe

$$\cos \phi_c = 1 - \delta .$$

Como δ es pequeño, también lo será ϕ_c , de modo que puede realizarse una expansión en serie de Taylor obteniendo

$$\phi_c = \sqrt{2\delta} .$$

Si escribimos $\lambda [\text{\AA}] = 12,4/E [\text{keV}]$ y reemplazamos la expresión (5) en la fórmula anterior, obtenemos

$$\phi_c = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{Z \rho}{A}}$$

en minutos (de grado sexagesimal). Los valores típicos de ϕ_c rondan los 10 min; este valor no necesariamente debe ser conocido con precisión, sino más bien debe utilizarse para saber en qué rango aproximado se cumple la condición de reflexión total.

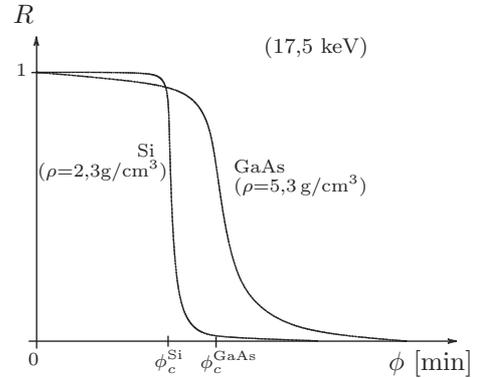
4.1.2. Reflectividad

Este parámetro está definido como el cociente entre la intensidad reflejada por la interfase y la intensidad incidente sobre la misma. La expresión para este parámetro es conocida como *ecuación de Fresnel*:

$$R = \frac{\left[\sqrt{2} X - \sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} + \sqrt{X^2 - 1} \right]^2 + \sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} - (X^2 - 1)}{\left[\sqrt{2} X + \sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} + \sqrt{X^2 - 1} \right]^2 + \sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} - (X^2 - 1)},$$

donde se han definido $X \equiv \phi/\phi_c$ y $Y \equiv \beta/\delta$.

El gráfico muestra las curvas de R en función del ángulo de incidencia ϕ en un rango que incluye a ϕ_c para un reflector de silicio puro y otro de arseniuro de galio. Como vemos, la información que provee el parámetro R no es equivalente a la incluida en ϕ_c : si así fuera, sólo bastaría cambiar la escala de las abscisas para obtener una curva a partir de cualquier otra curva para R . En el caso del silicio, hay una baja atenuación de la radiación, de manera que la curva de reflectividad exhibe valores muy próximos a 1 por debajo de ϕ_c ; por el contrario, la diferente atenuación de los fotones de 17,5 keV en el reflector de GaAs hace que la curva se separe apreciablemente del 100% antes de arribar al correspondiente valor de ϕ_c .



4.1.3. Profundidad de penetración

Se define así a la distancia z_p (normal a la superficie) a la cual la intensidad del haz reduce su valor en $1/e$. Siguiendo la notación incorporada en la sección anterior, puede mostrarse que la expresión correspondiente es

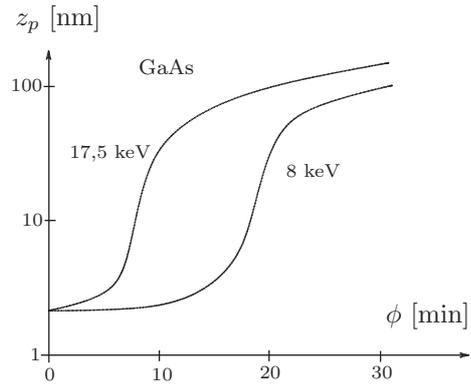
$$z_p = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\delta}\sqrt{\sqrt{(X^2 - 1)^2 + Y^2} - (X^2 - 1)}} .$$

Típicamente esta profundidad de penetración ronda los 5 nm cuando el ángulo de incidencia es aproximadamente $\phi_c/2$; en ese caso, la reflectividad toma valores cercanos a 0,95, pudiendo reducirse incluso a $\sim 0,88$ según cuál sea el material reflector y la energía de los fotones incidentes.

La figura muestra un gráfico de z_p en función de ϕ para un reflector de GaAs, mostrando las diferencias para un tubo de Cu (8 keV) y de Mo (17,5 keV). En algunos casos particulares la expresión para z_p se

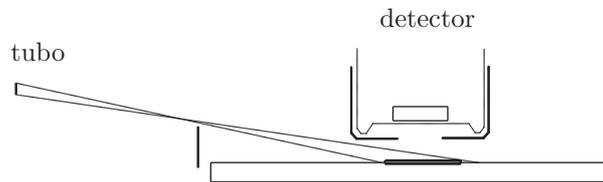
reduce a expresiones sencillas:

- $z_p = 3,4 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{A}{Z\rho}}$ para $\phi \rightarrow 0$
- $z_p = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi\mu}}$ para $\phi = \phi_c$
- $z_p = \frac{\phi}{\mu}$ para $\phi \gg \phi_c$



4.2. Diseños experimentales

Como la cantidad de material irradiada es reducida, es importante lograr un diseño que favorezca un buen conteo de fotones en el sistema de detección. Para tener una buena señal, en general se procura que la colección de la radiación abarque el mayor ángulo sólido sobre la muestra, es decir, se acerca el detector a la muestra siempre que esto no reduzca la llegada del haz incidente sobre la muestra.



La divergencia del haz incidente facilita la posibilidad de abarcar una gran área sobre la muestra irradiada, aunque evidentemente deben colocarse obturadores y colimadores para no coleccionar radiación espuria proveniente de regiones que no son de interés. Una forma de avanzar en esa dirección es ubicar la muestra y el generador en un mismo plano y desviar el haz con un reflector, asegurando que al detector sólo llegue radiación desde la muestra. Este reflector puede a su vez ser curvo para focalizar y aumentar así el flujo de fotones primarios, aunque los elementos planos se utilizan de todos modos, pues su reflectividad decae rápidamente a partir de cierta energía crítica ($\sim 20 \text{ keV} - 25 \text{ keV}$), permitiendo cierta selectividad en la excitación de los elementos de la muestra.

Como ejemplos de aplicaciones referidas a la caracterización de muestras delgadas sobre sustratos reflectores podemos citar estudios de contaminación ambiental en lluvias, ríos, mar, aerosoles atmosféricos y suelos, investigaciones en mineralogía, oceanografía, biología y medicina; en todos estos casos, los algoritmos de análisis corresponden al de muestras delgadas, es decir, despreciando efectos de matriz. Respecto del análisis de superficies, la TXRF se utiliza para determinar impurezas en *wafers* de silicio, muy importante en el diseño de circuitos integrados. Por otro lado, una variante interesante de este método es la de modificar el ángulo de incidencia de la radiación, con el objeto de acceder así a diferentes profundidades en estructuras multicapas; esta caracterización involucra complicaciones en las ecuaciones de Fresnel, por lo que debe recurrirse a la resolución numérica de las mismas.

5. Sistemas de detección

El análisis de los rayos x emitidos por una muestra irradiada implica la adecuada determinación de sus correspondientes energías e intensidades. Esencialmente, existen dos posibles espectrómetros para dichas mediciones. El primero de ellos utiliza un cristal analizador, que a partir de la difracción de Bragg en sus planos cristalinos dispersa los rayos x hacia un detector, habitualmente un contador gaseoso; como la explicación de esta difracción está basada en la longitud de onda de los fotones, se la identifica como “espectrómetro dispersivo en longitudes de onda” (WDS, wavelength-dispersive spectrometer). El segundo método ubica el detector de rayos x para registrar directamente los fotones provenientes de la

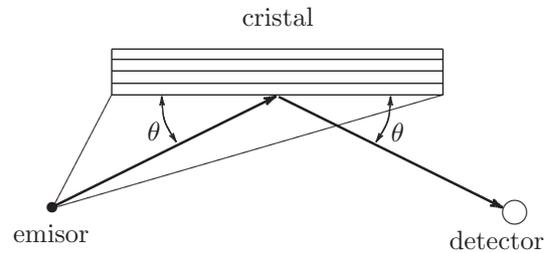
muestra, y la señal eléctrica correspondiente a la separación de cargas en el mismo se procesa analizando la altura de pulsos, la cual resulta proporcional a la energía depositada; este tipo de detectores se conoce como “espectrómetro dispersivo en energías” (EDS, energy-dispersive spectrometer).

5.1. Espectrómetros dispersivos en longitudes de onda

La configuración más sencilla es la de un cristal plano cuya separación interplanar es d , que difracta el haz de fotones hacia un contador de rayos x registrando las longitudes de onda λ de acuerdo a la ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$, donde n es un número entero y θ , el llamado ángulo de Bragg. Rotando el cristal y el contador (el doble de rápido) se puede barrer cierto rango de valores para θ , registrando el espectro de interés.

Está claro que además del primer orden ($n = 1$) pueden aparecer órdenes superiores en determinado ángulo; un rudimentario análisis de altura de pulsos es suficiente para eliminar este efecto indeseado, descartándose las longitudes de onda correspondientes a $n > 1$. Para $n = 1$ el rango de λ queda determinado por la separación interplanar d .

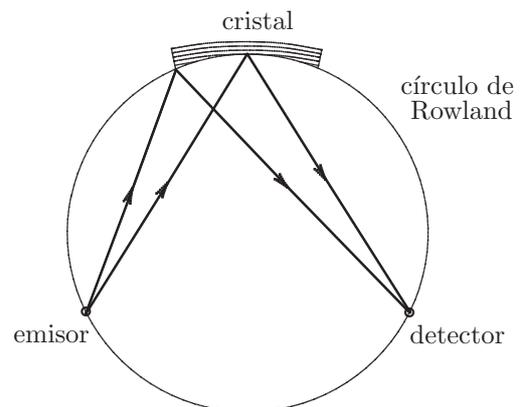
En los últimos años se han logrado valores de d notablemente mayores a los tradicionales, destacándose los *multicapas*, contruidos depositando alternadamente capas de elementos (o compuestos) livianos y pesados. Con estos últimos es posible la detección de los elementos más livianos. Algunos valores de d para diferentes cristales se muestran en la tabla de la derecha.



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

Una característica distintiva de los sistemas dispersivos en longitudes de onda es su alta resolución, relacionada con la tolerancia con la que se registra la radiación que satisface la condición de Bragg. Como contrapartida, las intensidades que se miden suelen ser bajas: en una microsonda en particular, el área de los emisores (materiales irradiados) suele ser pequeña, por lo que la condición de Bragg se cumple en una superficie muy reducida del cristal. Para mejorar la eficiencia en la detección se utilizan cristales curvos que de alguna manera focalizan el haz refractado.

La disposición geométrica ideal debería contener al emisor (muestra), el cristal y el detector en una circunferencia de radio R , conocida como 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 . Se deja como ejercicio mostrar que con este diseño, conocido como *geometría Johansson* (1932), cuando se cumple la condición de Bragg, se cumple para todas las reflexiones que se dan en el cristal.



Por supuesto, los fotones que no viajan en el plano del círculo de Rowland no cumplen con la condición de Bragg, por lo que se han realizado intentos de cristales con ‘doble curvatura’; esta alternativa ha sido poco utilizada, pues el otro radio correspondiente a la curvatura perpendicular al plano mencionado dependería de la longitud de onda analizada.

Usualmente el cristal está curvado como en el esquema anterior, aunque su pulido suele ser muy difícil de realizar. Se utiliza esta configuración sin pulir, y se la conoce como *geometría Johan* (1931), sacrificando un poco la resolución, aunque ganando en intensidad. Si bien se pierde la condición de Bragg

cuando la reflexión se aparta del centro, suelen utilizarse colimadores cuyas dimensiones se fijan para optimizar las mediciones.

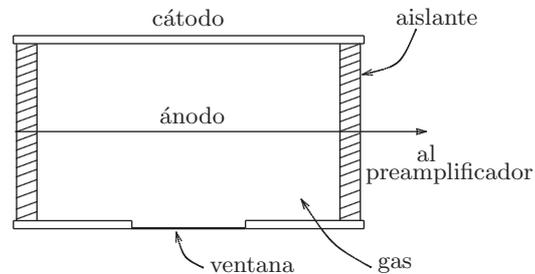
La elección de la curvatura del círculo de Rowland depende de cuánto puede deformarse el cristal analizador, cuánto puede acercárselo a la muestra, y también por la necesidad de tener el recinto en vacío ($\sim 10^{-1}$ torr) a un tamaño conveniente. Esta imposición está relacionada con la búsqueda de la mejor resolución posible. Los valores típicos que se tienen para R rondan los 10 cm - 25 cm.

Habitualmente se desea mantener constante el ángulo de salida de la radiación (take-off): para ello el cristal se mueve a lo largo de una recta que pasa por el emisor y también rota para conseguir el ángulo θ correspondiente a la condición de Bragg, de modo que la distancia al emisor vale $2R \sin \theta$. El contador gaseoso se mueve consecuentemente para permanecer siempre en el círculo de Rowland.

Los equipos modernos poseen varios cristales montados en sus respectivos espectrómetros, lo que permite lograr análisis multielemental en simultáneo. Además es habitual que éstos estén controlados por computadora, de modo que se pueden ubicar los máximos para los picos y registrar sus intensidades y la de los fondos correspondientes con una rapidez similar a la que se consigue con espectrómetros dispersivos en energías.

5.1.1. Detectores de rayos x

Para la detección de los rayos x los WDS utilizan contadores gaseosos en el régimen proporcional. Éstos consisten habitualmente de un cilindro metálico hueco en cuyo eje hay un hilo conductor, sujeto de 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.



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 1000 V - 2000 V 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 para evitar la recombinación antes de llegar a los electrodos), la que se compensa con un suministro continuo desde un reservorio, conformando los llamados *flow counters* (contadores de circulación). Suelen utilizarse *flow counters* con un contador sellado a continuación, logrando una buena eficiencia en la detección de un amplio rango de longitudes de onda.

Resolución en energía. Como el número de pares de iones creados por un fotón de energía E es $N = E/\epsilon$, con $\epsilon = 26$ eV para el caso del argón, la incertidumbre en ese valor sería $\sqrt{E/\epsilon}$; sin embargo, como la formación de pares no es un proceso completamente aleatorio, la correcta incertidumbre en N se evalúa como $\sqrt{F E/\epsilon}$, donde F es el factor de Fano ($F \sim 0,8$ para el argón), resultando un FWHM de 861 eV para 6,4 keV (Fe-K α). Si bien esta resolución es pobre, un aspecto importante de la conveniencia de los detectores gaseosos es la operación como contadores proporcionales, pues permiten el análisis por altura de pulso, evitando confundir distintos órdenes de reflexión en el cristal para un determinado ángulo de Bragg. La selección 'fina' de las energías se realiza mediante el cristal analizador, de modo que esta desfavorable resolución no trae inconvenientes en los sistemas WDS.

Picos de escape. Un fotón característico del gas que conforma el detector puede escapar del mismo, registrándose en ese caso una energía menor que la originalmente depositada en él. En el caso del argón, el pico de escape se ubica 2,96 keV por debajo del pico principal. Este fenómeno puede traer inconvenientes en el análisis de alturas de los pulsos.

Tiempo muerto. Se define así al intervalo τ posterior a la generación de un pulso en el sistema de detección durante el cual el sistema no responde. De este modo, en lugar de registrarse un número n de cuentas se detectan n' , con lo cual se hace imprescindible una adecuada corrección.

Si la generación de un nuevo pulso durante el período de inactividad no altera ese intervalo sin respuesta, el detector se denomina *no extendible*; en este caso puede mostrarse que la relación entre el número de cuentas registradas y las reales es

$$n = \frac{n'}{1 - n'\tau}.$$

Si en cambio la producción de un nuevo pulso prolonga el período de inactividad del sistema, el detector se denomina *extendible*, y en este caso

$$n' = n e^{-n\tau}.$$

Los valores típicos para τ rondan los $2\mu\text{s}$: para 5.000 cuentas/s, la corrección es apenas del 1%, mientras que si se registran unas 50.000 cuentas/s, esta corrección se vuelve importante (10%).

5.2. Espectrómetros dispersivos en energías

En estos sistemas los rayos x registrados son convertidos en pulsos cuya altura es proporcional a la energía depositada, al igual que en los contadores proporcionales que vimos en la sección anterior. En la actualidad se utilizan semiconductores en cuya estructura de bandas se tiene completa la de valencia, de modo que cuando un electrón alcanza la banda de conducción se comporta como una carga libre, mientras que el hueco que queda en la banda de valencia se comporta como una carga positiva móvil. El material más utilizado para estos dispositivos es el silicio, aunque muchos se diseñan también con germanio.

El proceso de detección consiste esencialmente en la absorción fotoeléctrica de la radiación, dando lugar —además de la correspondiente emisión característica posible— a fotoelectrones y electrones Auger que disipan su energía en parte llevando electrones de la banda de valencia a la de conducción. La llegada de un fotón entonces origina un breve pulso de corriente, correspondiente al movimiento de electrones y huecos en sentidos opuestos debido a la aceleración provocada por un voltaje aplicado.

En el caso del silicio, el salto entre bandas es 1,12 eV (0,7 eV para el germanio), lo que resulta en una energía media de $\simeq 3,8\text{ eV}$ para la creación de un par electrón-hueco⁶ ($\simeq 2,9\text{ eV}$ para el germanio), es decir siete veces menos que en el caso de un contador proporcional: esto implica una resolución muy superior, aunque por supuesto, no se tiene la multiplicación que se da en los detectores gaseosos.

Siempre existen impurezas en los semiconductores, lo que hace que aparezcan niveles espurios entre bandas. Por ejemplo, las impurezas de boro en silicio generan niveles *aceptores*, que pueden recibir un electrón de valencia por excitación térmica; estos materiales se conocen como semiconductores de ‘tipo p’, y a bajas temperaturas su conductividad eléctrica se debe a movilidad de los huecos. La aparición de esta conductividad es indeseable, pues puede esconder la señal originada por los rayos x que se procura registrar. Para contrarrestar este fenómeno se agrega litio mediante un proceso de *drifting*, que consiste en la difusión de litio a 100°C mientras se aplica un campo eléctrico para controlar esta difusión. De este modo, los átomos de litio “donan” electrones a los niveles aceptores, anulando el efecto de las impurezas, imitándose así la configuración de cristal puro ideal. Los detectores fabricados así son conocidos como *lithium-drifted silicon detectors* (detectores de silicio dopados con litio) y se los suele representar como Si(Li). En el caso del germanio, es posible conseguir en la actualidad semiconductores *intrínsecos*, es decir sin impurezas, en cuyo caso los detectores son conocidos como ‘de germanio hiperpuro’ (HPGe).

Los detectores de estado sólido poseen numerosas ventajas frente a los gaseosos, entre las cuales destacamos (los valores que aparecen como ejemplo corresponden al silicio):

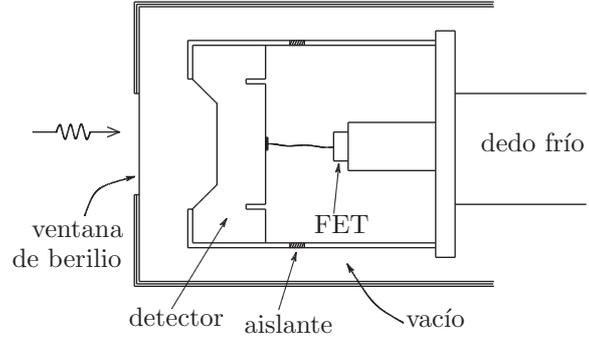
- la menor energía media requerida para la separación de cargas se traduce en una mejor resolución en energía;
- su ‘alta’ densidad ($2,33\text{ g/cm}^3$) implica altas pérdidas de energía por unidad de longitud ($3,8\text{ MeV/cm}$), lo que permite trabajar con espesores reducidos;
- las altas movilidades de electrones ($1450\text{ cm}^2/\text{V s}$) y huecos ($450\text{ cm}^2/\text{V s}$) permite una rápida colección de las cargas ($\simeq 10\text{ ns}$);

⁶Por supuesto, hay otros procesos involucrados en la disipación de energía.

- su rigidez permite que se autosostengan, prescindiendo de estructuras agregadas.

El espesor de un detector de silicio suele ser de unos 3 mm, lo que garantiza un adecuado registro de los fotones de interés en XRF y EPMA, es decir, hasta ≈ 15 keV. El área de trabajo típica de un detector es 10 mm^2 ; en algunos casos se han desarrollado detectores que utilizan un área frontal de hasta 30 mm^2 , aunque la capacitancia agregada en esos casos empeora notablemente la resolución. La operación normal de un detector se realiza utilizando colimadores, los cuales permiten evitar al máximo el registro de radiación espuria.

La superficie frontal del detector se recubre con un delgado contacto de oro ($\approx 20 \text{ nm}$) que sirve como polo negativo para la recolección de cargas, mientras que la parte posterior se conecta a un FET (field-effect transistor) que sirve de “preamplificador”, es decir, conforma los pulsos además de dar una primera amplificación a los mismos. El detector y el FET se montan sobre un cilindro de cobre conectado a un reservorio de nitrógeno líquido, con el objeto de minimizar el ruido causado por excitaciones térmicas. Todo el dispositivo se aloja en un recinto sellado (‘criostato en vacío’).



La ventana de berilio separa el vacío del entorno, que puede estar a presión atmosférica. Su espesor típico es de unos $8 \mu\text{m}$, de modo que transmite el 100% de los fotones con energía por encima de los 3 keV. A medida que disminuye la energía de los fotones la transmisión es menor, anulándose alrededor de 1 keV.

En los últimos años se ha logrado desarrollar detectores con *ventanas ultradelgadas*, las cuales consisten de una película orgánica con un recubrimiento metálico que absorbe la luz, a la cual el detector es sensible. La menor absorción en esta ventana permite la detección de elementos livianos, cuya caracterización es imposible con las ventanas de berilio convencionales. Estas ventanas son mucho más delicadas, y pueden inutilizarse rápidamente si se las somete a diferencias de presión muy elevadas.

Una vez en vacío, cualquier tipo de ventana puede rebatirse, operándose en el régimen de ‘detector sin ventanita’ (windowless detector); el alto riesgo de contaminación de esta modalidad inclina las preferencias generales hacia los detectores con ventanas ultradelgadas mencionadas en el párrafo anterior.

A pesar del alto vacío en torno del detector, siempre existen impurezas, en particular moléculas de agua. Es por ello que algunos detectores tienen acoplado un calentador para remover los pequeños cristales de hielo que pueden formarse en la ventana de berilio, y que afectan la sensibilidad de la detección a bajas energías.

5.2.1. Resolución en energía

Si la energía media para la creación de un par electrón-hueco es ϵ ($\approx 3,8 \text{ eV}$), el número de pares electrón-hueco generado en la detección de un fotón con energía E es en realidad una variable aleatoria cuyo valor medio es E/ϵ . Ya hemos dicho que idealmente una variable estocástica así definida estaría afectada por una desviación cuadrática media σ_s debida a la estadística $\sqrt{E/\epsilon}$; sin embargo esta aproximación se debe corregir introduciendo el factor de Fano F pues la producción de pares electrón-hueco no es completamente aleatoria:

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{F E}{\epsilon}}.$$

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

$$\Delta E_s \equiv FWHM_s = 2,355 \sigma_s = 2,355 \sqrt{F E \epsilon}.$$

Por supuesto, a esta incertidumbre debe agregarse la contribución del ruido electrónico ΔE_n , de modo que

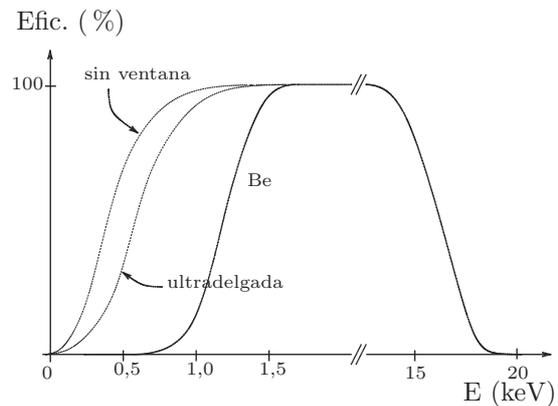
$$\Delta E^2 = \Delta E_s^2 + \Delta E_n^2.$$

Por convención, la resolución de un detector se especifica para la línea $K\alpha$ del manganeso (5,9 keV). Un valor razonable para un detector de silicio es $\simeq 170$ eV; los detectores más modernos pueden alcanzar un valor $\simeq 130$ eV, que resulta muy bueno frente a lo que se lograba con detectores convencionales. En el caso de tratarse de HPGe, la resolución resulta $\simeq 115$ eV.

5.2.2. Eficiencia de un detector

Se define así a la fracción de radiación que resulta registrada con éxito cuando alcanza el sistema de detección. La correspondiente conversión de la energía de los fotones en pulsos está condicionada por la atenuación en la ventana de berilio (o el material que sea), el contacto de oro y la llamada *capa muerta*, que es una región inactiva que en la fabricación queda sin aportes de la difusión de litio. Por otro lado, la transmisión para altas energías hace que la probabilidad de detección decrezca notablemente por encima de $\simeq 15$ keV.

En la figura se comparan cualitativamente las eficiencias correspondientes a detectores con ventana de berilio, ventana ultradelgada y sin ventana, mostrándose el comportamiento para dimensiones típicas en las distintas capas que los constituyen.



Picos de escape. Al igual que en los detectores gaseosos, existe cierta probabilidad de que un fotón característico escape del detector sin depositar su energía dentro del mismo, resultando en una generación de cargas correspondiente a un fotón de menor energía. Para el caso del silicio, los picos de escape aparecen en 1,74 keV menos que el pico principal, y su intensidad relativa depende de la energía del fotón original.

Fluorescencia interna. Es el fenómeno opuesto al anterior: en este caso se pierde el fotoelectrón, y sólo se registra el fotón característico del elemento que conforma al semiconductor (Si $K\alpha$). El espesor de la capa muerta es el parámetro que más influye en este efecto, el cual puede ser importante para energías levemente mayores al borde de absorción del semiconductor.

Picos suma. Dos fotones que alcanzan el detector “en simultáneo” pueden ser registrados como un único pico. Este efecto tiene mayor relevancia para altos conteos.

Tiempo muerto. A diferencia de los sistemas dispersivos en longitudes de onda, para todas las energías registradas se pierde la misma proporción de pulsos, sin distorsionar el espectro. No obstante, las correcciones por tiempo muerto se tornan importantes al realizar la comparación entre muestras y estándares, por lo que suelen proveerse las intensidades especificando el *tiempo vivo* de adquisición, es decir, descontando el período de inactividad del detector.