

31  
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“DESARROLLO DE UNA MICROSONDA DE  
PROTONES PARA ANALISIS PIXE”

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A :  
VICTOR MANUEL MACIAS MEDRANO



MEXICO, D. F..

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE.

INTRODUCCION	1
CAPITULO I: PRINCIPIOS FISICOS DE PIXE	4
I.1 FENOMENOS FUNDAMENTALES.	4
I.1.1 LA IONIZACION.	4
I.1.2 EL DECAIMIENTO ATOMICO, (RAYOS X CARACTERISTICOS)	5
I.1.3 LA SECCION EFICAZ DE IONIZACION.	7
I.1.4 EL ALCANCE Y EL PODER DE FRENAMIENTO.	10
I.1.4.1 EL ALCANCE.	11
I.1.4.2 EL PODER DE FRENAMIENTO.	13
I.2 LA TECNICA PIXE.	16
I.2.1 PIXE.	16
I.3 LA ECUACION FUNDAMENTAL PARA BLANCO GUESO.	19
I.4 FACTORES CON INFLUENCIA EN LA TECNICA PIXE.	22
I.4.1 LA FLUORESCENCIA SECUNDARIA.	22
I.4.2 RADIACION DE FRENADO O BREMSSTRAHLUNG.	23
I.4.3 EL RUIDO ELECTRONICO.	23
I.4.4 EL TIEMPO MUERTO.	24
CAPITULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
II.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.	25
II.1.1 EL ACELERADOR ELECTROSTATICO VAN DE GRAAFF DE 700 keV.	26
II.1.2 EL IMAN ANALIZADOR.	28
II.1.3 LA LINEA DE CONDUCCION.	28
II.1.4 LA CAMARA DE DISPERSION.	29
II.1.5 EL SISTEMA DE DETECCION.	30
II.1.5.1 EL DETECTOR.	30
II.1.5.1.1 LA RESOLUCION DE UN DETECTOR.	32
II.1.5.1.2 LA EFICIENCIA DE UN DETECTOR.	34
II.1.6 COMPLEMENTOS DEL SISTEMA PARA LA MICROSONDA.	36
II.1.6.1 EL MICROMETRO DE AVANCE LINEAL.	36
II.1.6.2 EL PORTACOLIMADORES.	37
II.1.6.3 LOS COLIMADORES.	39
II.1.6.4 EL PORTAMUESTRAS.	39

<b>II.2 LA MICROSONDA.</b>	<b>40</b>
<b>II.2.1 CARACTERIZACION DE LA MICROSONDA.</b>	<b>40</b>
II.2.1.1 ALCANCE DE LOS PROTONES EN EL ACERO DEL MICROCOLIMADOR (SIMULADOR TRIM).	41
II.2.1.2 LA INTENSIDAD ESPACIAL DEL HAZ INCIDENTE EN LAS MUESTRAS.	41
II.2.1.2.1 PARA EL ALAMBRE DELGADO.	42
II.2.1.2.2 PARA EL BORDE RECTO DE UNA LAMINA DELGADA.	42
<b>II.2.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA LA RESOLUCION ESPACIAL.</b>	<b>46</b>
<b>II.2.3 EL USO DE LA MICROSONDA.</b>	<b>46</b>
<b>CAPITULO III: ANALISIS Y RESULTADOS</b>	<b>48</b>
<b>III.1 APLICACIONES POTENCIALES PARA LA MICROSONDA.</b>	<b>49</b>
III.1.1 APLICACIONES EN GEOLOGIA.	49
III.1.2 APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGIA.	52
III.1.3 APLICACIONES EN CIENCIA DE MATERIALES	55
<b>III.2 ELECCION DE LAS MUESTRAS REPRESENTATIVAS PARA PROBAR A LA MICROSONDA.</b>	<b>57</b>
III.2.1 LA DIATOMITA.	57
III.2.2 EL CUARZO.	59
III.2.3 EL TUBO DE COBRE.	61
<b>III.3 PROGRAMAS DE COMPUTO PARA EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS.</b>	<b>67</b>
III.3.1 EL PROGRAMA AXIL.	67
III.3.2 EL PROGRAMA PIXEINT.	68
<b>III.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	<b>69</b>
III.4.1 ESPECTROS POR TIEMPO.	70
<b>III.5 RESULTADOS.</b>	<b>71</b>
<b>III.6 ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.</b>	<b>80</b>
III.6.1 EN LA DIATOMITA.	80
III.6.2 EN EL CUARZO.	80
III.6.3 EN EL TUBO DE COBRE.	81
III.6.4 CONCLUSIONES ACERCA DE LA MICROSONDA.	81
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>85</b>

## INTRODUCCION

La emisión de rayos X inducida por partículas cargadas "PIXE", en donde la "p" es el acrónimo del inglés que se refiere a partículas, se menciona a menudo en ciertas ocasiones como protones [9]. PIXE es una técnica de análisis relativamente nueva, la cual tiene la capacidad de detectar elementos en concentraciones de hasta 1 ppm; en ella intervienen procesos de excitación y ionización de los átomos debido a la interacción con el haz de protones y su subsecuente desexcitación por medio de la emisión de rayos X. Permite, además, hacer análisis multielementales y cuantitativos en un tiempo relativamente corto. Tiene una ventaja sobre otras técnicas, ya que no destruye a las muestras empleadas para el análisis [66].

PIXE es una técnica que se ha venido expandiendo al aplicarse a diferentes disciplinas como la geología, aerosoles atmosféricos, contaminación ambiental, arte y arqueología, biomedicina, así como en ciencia de materiales y más específicamente en mineralogía y metalurgia [67].

Recientemente algunos sistemas comúnmente usados para el análisis PIXE, han expandido dicha técnica al adaptarles dispositivos que permiten obtener secciones de haces de partículas del orden de micras, así como dispositivos para lograr mapeos o barridos de las muestras en una o dos dimensiones [9,13]. Con esta nueva disposición en los sistemas se encuentra una gran variedad de aplicaciones para las microsondas. En particular, las microsondas de protones resultan muy atractivas cuando las muestras a analizar presentan formas intrincadas y muestran capas de diferentes composiciones, es decir, de elementos localizados en regiones que son comparables (o más pequeñas) que las dimensiones del haz utilizado o cuando es necesario determinar la agudeza de los límites entre diferentes capas de elementos [13]. En ambos casos si se requiere de un análisis cuantitativo, la contribución del halo del haz debe tomarse en cuenta.

El Instituto de Física de la UNAM, cuenta con un laboratorio donde se tiene un acelerador Van de Graaff que es usado comúnmente para hacer análisis PIXE entre otras técnicas nucleares. Planeando expandir la técnica PIXE, se propuso desarrollar una microsonda de protones para la aplicación de PIXE en casos en que se requiriese.

Así, el objetivo central de esta tesis, es el desarrollar, caracterizar y probar el uso de una microsonda unidireccional de protones con energías de 700 keV entre otros fines, para que investigadores de otras disciplinas puedan hacer estudios con la ayuda de este dispositivo.

Para el desarrollo de esta microsonda, primeramente se diseñaron algunos dispositivos para adaptarse al sistema ya empleado, como el portacolimadores para lograr haces del orden de micras y el portamuestras adaptado a un micrómetro de avance lineal, para la obtención de barridos de las muestras.

En la caracterización de la microsonda, se usó el simulador TRIM para estimar el alcance de los protones en el acero inoxidable del microcolimador, con el objeto de tener la certeza de que dichos protones no intervienen en los resultados de los espectros de manera inadecuada. Seguidamente, se usaron dos técnicas experimentales para estimar la resolución espacial del haz en este sistema, mediante: un alambre delgado y el borde recto de una lámina, en donde la resolución espacial es citada como la FWHM de la distribución en el caso del alambre y la distancia desde el 12% al 88% de la diferencia entre el valor máximo y el mínimo de cuentas en la distribución resultante en el caso de las láminas [13].

Por último, para probar el uso de la microsonda, se usaron tres diferentes muestras adecuadas para el análisis con microsonda, y se utilizaron dos programas de cómputo para complementar el análisis de dichas muestras.

Este trabajo se estructuró en tres capítulos. En el primer capítulo, se describen los principios físicos de PIXE como la ionización, el decaimiento atómico y los rayos X característicos, la sección eficaz de ionización, el alcance de los proyectiles y el poder de frenamiento; se hace énfasis en la técnica PIXE y se trata la ecuación fundamental para blanco grueso. Se mencionan algunos factores que influyen en la técnica PIXE como la fluorescencia secundaria, la radiación de frenado o *bremstrahlung*, el ruido electrónico y el tiempo muerto.

El segundo capítulo trata el desarrollo experimental en el que se muestra el dispositivo general empleado para este trabajo, haciendo énfasis en el acelerador electrostático Van de Graaff, el imán analizador, la línea de conducción, la cámara de dispersión, se habla del detector de Si(Li) del sistema de detección así como de la resolución y la eficiencia de estos detectores. Se describen con mayor detalle los dispositivos complementarios que se adaptaron al sistema para el desarrollo de la microsonda como el micrómetro de avance lineal, el portacolimadores y el portamuestras. Posteriormente se describe el procedimiento y se dan los resultados de la caracterización de la microsonda con las dos técnicas ya mencionadas. Por último, se dan unas recomendaciones para el uso adecuado de la microsonda.

En el tercer capítulo, se mencionan algunos trabajos hechos empleando la técnica PIXE en geología, biomedicina y en ciencia de materiales con el fin de promover futuras investigaciones en dichas áreas, se hace el análisis para las tres muestras utilizadas con el objeto de probar el uso de la microsonda, mencionando algunas de sus propiedades físicas y químicas, se describen los dos programas de cómputo que se emplearon para completar el análisis de las muestras, y por último se muestran los resultados obtenidos para las muestras así como las conclusiones de este trabajo.

## CAPITULO I: PRINCIPIOS FISICOS DE PIXE

Como se mencionó en la introducción, el objetivo de este trabajo de tesis es el de diseñar, caracterizar y poner en marcha una microsonda de protones, que será utilizada como complemento en los análisis por PIXE que frecuentemente se hacen en el laboratorio Van de Graaff de 700 KV del Instituto de Física de la UNAM. Por ello, en este capítulo se mencionan los aspectos teóricos más importantes que intervienen en dicha técnica.

La emisión de rayos X inducidos por partículas cargadas, (PIXE), es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de partículas pesadas con carga, tales como protones o iones más pesados, sobre un blanco determinado y detectar los fotones de rayos X producidos en los átomos del blanco, con el fin de analizar información proporcionada por dichos fotones.

En la técnica intervienen fenómenos como el de la ionización de los átomos, debido a lo cual se producen los rayos X característicos. Por otro lado, surgen parámetros importantes para la cuantificación de los rayos X, como el de la sección eficaz de ionización y el de la sección eficaz de producción de rayos X. Importante también es el alcance de los proyectiles en los materiales, así como el poder de frenamiento. Posteriormente se explica con mayor detalle la técnica PIXE y se hace un especial énfasis en la resolución de un detector, así como de su eficiencia y se destaca la ecuación fundamental de rayos X para blanco grueso. Por último, se hace mención a los fenómenos que afectan a la técnica, como la fluorescencia secundaria, el bremsstrahlung, el ruido electrónico y el tiempo muerto.

### I.1 FENOMENOS FUNDAMENTALES.

#### I.1.1 LA IONIZACION.

Al interactuar partículas cargadas con la materia, primeramente y de manera simultánea interactúan con muchos electrones, los cuales experimentan un impulso debido a la fuerza coulombiana cuando las partículas cargadas pasan por su vecindad, y dependiendo de la proximidad, el impulso puede ser suficiente para que un electrón

se eleve a una capa superior del átomo, dejándolo en un estado excitado; o puede suceder que el electrón se remueva por completo del átomo, lo que se llama ionización.

La energía que se transfiere al electrón viene de la partícula cargada en movimiento, lo que hace que la energía de ésta disminuya como resultado de la interacción.

La máxima energía que puede transferir la partícula cargada de masa  $m$  y energía cinética  $E$  a un electrón de masa  $m_0$  en una colisión simple es  $4Em_0/m$ , o alrededor de  $1/500$  de la energía de la partícula por nucleón [1]. Debido a que esto es una pequeña fracción de la energía total, la partícula perderá su energía en otras muchas interacciones al pasar por la materia y tendrá un efecto neto como resultado de dichas interacciones, por lo que la partícula perderá continuamente velocidad hasta que finalmente se detendrá.

Los resultados de estas interacciones en un absorbedor pueden ser entonces átomos excitados o bien pares de iones, en donde cada par de iones está constituido de un electrón libre y su correspondiente ion positivo del átomo absorbedor. Los pares de iones posteriormente tendrán la tendencia a recombinarse para formar átomos neutros.

### I.1.2 EL DECAIMIENTO ATOMICO, (RAYOS X CARACTERISTICOS).

Si los electrones orbitales en un átomo son perturbados de su configuración original por algún proceso de excitación, entonces el átomo estará en un estado excitado por un período corto de tiempo, pues hay una tendencia natural para los electrones de reacomodarse ellos mismos y regresar al átomo a su nivel más bajo de energía (o estado base), en un tiempo de nanosegundos o menos.

La energía liberada en la transición del estado excitado al estado base toma la forma de fotones conocidos como rayos X característicos, cuya energía está dada por la diferencia de energías entre los estados final e inicial,  $E = E_f - E_i$ . Por ejemplo,

si una vacante (aparición de un hueco debido al desprendimiento de un electrón de una capa interna) se crea temporalmente en la capa K del átomo, entonces se libera un fotón X K característico cuando la vacante es subsecuentemente ocupada. Si el electrón que ocupa la vacante proviene de la capa  $L_{2,3}$  (figura I.1), entonces se obtendrá un fotón (rayo X)  $K_{\alpha_{1,2}}$  cuya energía es igual a la diferencia de energías de ligadura entre las capas K y L. Si el electrón viene de la capa  $M_3$ , entonces se producirá un fotón  $K_{\beta_1}$  (figura I.1). Lo máximo de energía que se puede producir de un fotón en la serie K, es cuando la vacante es ocupada por un electrón libre o no enlazado y la correspondiente energía del fotón es entonces simplemente la energía de enlace de la capa K. Las vacantes creadas en las capas más externas debido al electrón caído en la capa K, se llenarán subsecuentemente y se emitirán los rayos X característicos de las series L, M, N...etcétera.

Debido a que la energía de los rayos X de la serie K, es la más grande, estos rayos X generalmente son los más significativos desde el punto de vista práctico. Su energía se incrementa regularmente con el número atómico de los elementos. Por ejemplo, es de 1.487 keV para el aluminio (número atómico  $Z=13$ ) y de 16.614 keV para el niobio ( $Z=41$ ). Debido a que la energía de los rayos X es única para cada elemento individual, los rayos X K característicos se usan a menudo para hacer análisis elementales en muestras desconocidas.

En algunos casos el fotón emitido por una transición de rayos X, es absorbido por otro electrón del mismo átomo; este electrón a su vez es emitido como consecuencia de un efecto fotoeléctrico interno. Este proceso de conversión interna de rayos X en fotoelectrones se denomina efecto Auger. Por ejemplo, si un hueco en la capa K puede cubrirse con un electrón de la capa L a la vez que se emite un electrón de la capa M, el electrón que se emite tendrá una energía cinética  $E_K - E_L - E_M$ . En este caso,  $E_K$  y  $E_L$  son las energías de enlace de los electrones de las capas K y L. Así, la emisión de radiación fluorescente como la emisión de electrones Auger, son procesos en competencia.

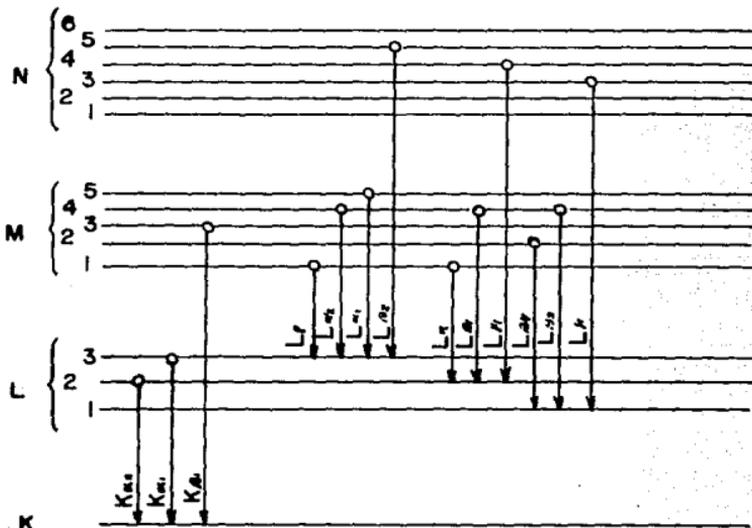


Figura I.1. Niveles atómicos de energía y transiciones atómicas que dan origen a los rayos X característicos, con la nomenclatura espectroscópica acostumbrada.

### I.1.3 LA SECCION EFICAZ DE IONIZACION.

Debido al proceso de producción de rayos X, en esta sección destacaremos la importancia de la ionización, con la consecuente creación de rayos X, pues nos permitirán estudiar las colisiones atómicas que producen vacantes electrónicas en las capas internas.

Definiremos por tanto, a la sección eficaz de ionización,  $\sigma_i$ , como la probabilidad de que ocurran las correspondientes ionizaciones en los átomos por la interacción con los iones incidentes.

La forma analítica de la sección eficaz de ionización puede obtenerse mediante tratamientos semiclásicos o cuánticos, y debido a la dificultad de los cálculos, sólo daremos una breve descripción de algunas consideraciones que intervienen en los mismos. Pero para mayor detalle se puede consultar el cap. 4 de la Ref. [2].

Se han trabajado cuatro modelos teóricos importantes para calcular la sección eficaz de ionización:

- 1.-La Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA).
- 2.-La Aproximación semiclásica (SCA).
- 3.-La Aproximación de Encuentro Binario (BEA).
- 4.-La Aproximación de Onda Plana de Born con correcciones por pérdida de energía, con correcciones por efectos relativistas del electrón a expulsar, de deflexión coulombiana del proyectil, y perturbación de estados estacionarios del electrón (ECPSSR).

#### La Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA).

En esta aproximación se consideran al ion incidente y dispersado como ondas planas.

Para que la aplicación de la teoría de la onda plana PWBA, sea válida, se requiere de tres condiciones fundamentales:

- i) Que el proyectil actúe como una carga puntual.
- ii) Que las ondas inicial y final de la partícula sean planas en todo el espacio.
- iii) Que los estados de los electrones del blanco sean los del mismo sin perturbar.

La aplicación de la PWBA es muy limitada y se usa para calcular secciones de ionización con partículas de carga pequeña y altas velocidades.

### La Aproximación semiclásica (SCA).

Esta aproximación se efectúa en un sistema de referencia fijo en el átomo blanco; la interacción coulombiana entre el proyectil y el blanco se tratan como dependientes del tiempo [2]; al final se demuestra que la SCA y la PWBA son completamente equivalentes, pero sólo para colisiones inelásticas totales.

### La Aproximación de Encuentro Binario (BEA).

También es posible explicar clásicamente el proceso de ionización de capas internas mediante la aproximación de encuentro binario (BEA) [3]. La colisión entre un proyectil y un átomo complejo puede verse como el encuentro binario entre el proyectil y un electrón en una capa particular. El resto del átomo se considera simplemente como un medio pasivo en el que el electrón se mueve.

La BEA, se fundamenta en el hecho de que las secciones eficaces diferenciales en el sistema centro de masa para la dispersión coulombiana, son idénticas tanto en la descripción clásica como en la cuántica.

### La aproximación ECPSSR.

La teoría ECPSSR debida a Brandt y sus colaboradores [2], es una mejora sustancial a la PWBA y a la SCA, que toma en cuenta efectos de pérdida de energía del proyectil en la colisión (E), la deflexión coulombiana de éste (C), el aumento en la energía de ligadura del electrón expulsado por la presencia del proyectil, estudiada con la teoría de estados estacionarios perturbados (PSS), y la descripción relativista del electrón activo (R).

Debemos mencionar que aparte de las cuatro teorías mencionadas anteriormente, Johansson y Johansson [4], a partir de los resultados experimentales ajustaron un polinomio basándose en el escalamiento de la BEA para la sección eficaz de ionización y de esta manera resultó una curva universal, sin embargo este procedimiento ha quedado obsoleto.

De todos los modelos mencionados aquí, el más confiable es el ECPSSR debido a que es el que mejor se acerca a los datos experimentales.

Sin embargo, la cantidad que finalmente se utiliza para la técnica PIXE es la sección eficaz de producción de rayos X, ( $\sigma_x$ ) y ésta se relaciona con la sección eficaz de ionización para la capa K mediante un factor:

$$\sigma_x(E) = \sigma_I(E) \omega_K P_i \quad (I.1)$$

donde  $\omega_k$  es la producción de la fluorescencia o probabilidad de producir rayos X y  $P_i$  es la intensidad relativa de todas las posibles transiciones radiativas en la capa K. Para las capas L o superiores, la situación es más complicada debido a que están divididas en subcapas y hay que considerar las posibles transiciones no radiativas entre éstas y las provenientes de capas superiores. Así, por ejemplo para las líneas  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  y  $L_L$  sus secciones eficaces están dadas por:

$$\sigma_{x,L\alpha} = (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3\alpha} \quad (I.2)$$

$$\sigma_{x,L\beta} = \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2\beta} + (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3\beta} \quad (I.3)$$

$$\sigma_{x,L\gamma} = \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2\gamma} \quad (I.4)$$

$$\sigma_{x,L_L} = (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3L} \quad (I.5)$$

donde las  $\sigma_{L_i}$  son secciones de ionización de las subcapas  $i$ ,  $\omega_i$  son las fluorescencias,  $f_{ij}$  la probabilidad de una transición no radiativa de la subcapa  $j$  a la  $i$ ,  $F_{nx}$  es la probabilidad de que ocurra una transición radiativa, tomada como la fracción de rayos X originados por una vacante en la subcapa  $L_n$ , y que contribuya a una línea  $L_x$ .

De las ecuaciones anteriores se desprende que se requiere de un conocimiento de las secciones de ionización de cada subcapa, separadamente para poder calcular la sección de producción de rayos X de cada una de las líneas L. Sin embargo, en ocasiones se puede definir una fluorescencia promedio, y utilizar una intensidad relativa de la línea  $i$ , en analogía con la capa K, y resultará entonces:

$$\sigma_{x,L} = \sigma_{I,L} \bar{\omega}_L P_i \quad (I.6)$$

donde  $\sigma_{I,L}$  es la sección de ionización total de la capa L,  $\bar{\omega}_L$  es la fluorescencia promedio, y  $P_i$  es la intensidad relativa.

#### I.1.4 EL ALCANCE Y EL PODER DE FRENAMIENTO.

Otro de los parámetros importantes que intervienen en la técnica PIXE, es el poder de frenamiento, también llamado pérdida de la energía específica, y que se presenta en el recorrido de la partícula cargada al pasar por la materia.

Cuando una partícula energética o proyectil penetra en un sólido, ésta interactúa con los componentes de la materia del sólido, es decir, con núcleos y electrones, y si el sólido es un conductor eléctrico, también interactúa con los electrones de conducción.

Para dar un tratamiento matemático, se hacen las siguientes suposiciones [5]:

- i) La influencia de la red en las interacciones puede ignorarse.
- ii) Se puede considerar al sólido como un arreglo aleatorio de átomos.

De esta manera el proyectil, que incide con una energía inicial  $E_0$ , pierde energía a lo largo de su trayectoria a través del sólido. Esto se debe a colisiones sucesivas con las partículas del material que sirven de blanco, y por tanto sufre muchas deflexiones (dispersión múltiple) a partir de su dirección inicial. Al mismo tiempo va describiendo una trayectoria que termina en un punto P. Al detenerse, su energía cinética cae prácticamente a cero y la partícula eventualmente queda en reposo (figura I.2).

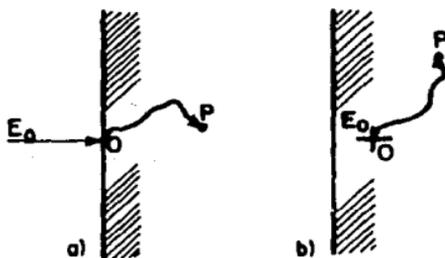


Figura I.2. Trayectoria de los proyectiles en sólidos.  
a) Irradiación externa. Un proyectil de energía  $E_0$  se desplace dentro del sólido y se detiene en un punto P.  
b) Irradiación interna. Un proyectil parte con una energía inicial  $E_0$  en O, dentro del cristal y se detiene en P.

Tenemos que hacer notar que para poder sugerir el uso de la microsonda, el poder de frenamiento así como el concepto del alcance de los proyectiles, son parámetros que intervienen tanto para el análisis mismo de las muestras como para caracterizar al material del microcolimador empleado, es decir, si para el espesor del microcolimador, los protones del haz que inciden en el acero, lo atraviesan o no, por lo que enfatizaremos ambos conceptos.

#### I.1.4.1 EL ALCANCE.

Consideremos una partícula que inicia su recorrido con energía cinética  $E_0$  desde un punto del material en una dirección dada. Pensemos también en un sistema cartesiano que tenga su origen coincidiendo con el punto de partida de la partícula, y su eje X esté a lo largo de la dirección de incidencia de la partícula, (figura I.3).

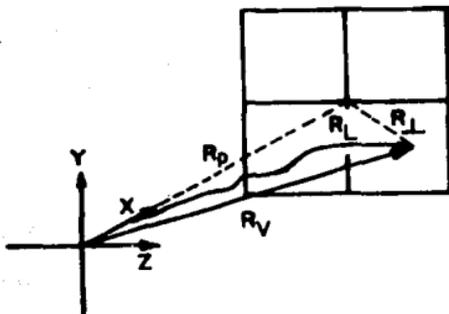


Figura I.3. Diagrama que relaciona el alcance lineal ( $R_L$ ), el alcance vectorial ( $R_V$ ), el alcance proyectado ( $R_P$ ) y el alcance lateral ( $R_{\perp}$ ) para una trayectoria dada de una partícula.

Con el objeto de describir el destino geométrico del proyectil definiremos diferentes alcances que dependerán de la energía inicial  $E_0$ :

- 1) El alcance lineal  $R_L$  (total, efectivo), el cual es la longitud total de la trayectoria atravesada por la partícula.
- 2) El alcance vectorial  $R_V$ , que es el vector entre el punto de partida y el punto final.

3) El alcance proyectado,  $R_p$ , que es la proyección normal del alcance vectorial sobre la dirección de partida (eje X), de aquí que  $R_p$ , sea el espesor atravesado por la partícula a partir de su posición inicial "profundidad de la penetración", y es claro que  $R_p \leq R_L$ , y cuando son iguales es debido a que la trayectoria resulta ser una línea recta.

4) El alcance lateral  $R_L$ , es la distancia del punto donde se detiene la partícula de la línea recta a través del punto de partida. La trayectoria de  $R_L$  es por tanto una forma sinuosa de las partículas a partir de una línea recta ficticia que se puede seguir sin interactuar con el sólido. El alcance lateral  $R_L$ , está relacionado con  $R_v$  y  $R_p$  por:

$$R_v^2 = R_p^2 + R_L^2 \quad (I.7)$$

Una misma partícula con la misma energía cinética  $E_0$  en el mismo material tendrá diferentes trayectorias, y de aquí que haya diferentes alcances,  $R_L, R_v, R_p, R_L$ .

Por tal motivo es importante entonces, dar un tratamiento estadístico en donde todas las cantidades mencionadas anteriormente tendrán una distribución de probabilidad alrededor de valores promedio. A esto llamaremos dispersión del alcance o *range straggling*, y en donde la distribución normalizada  $W(R_L)$  para un alcance lineal  $R_L$  estará alrededor del promedio\*:

$$\langle R_L \rangle = \int R_L W(R_L) dR_L, \text{ (figura I.4).}$$

Una distribución de alcance típica, se puede aproximar a menudo por una distribución Gaussiana [7, p.19], del tipo:

$$W(R_L) = \left\{ 2\pi \langle \Delta R_L^2 \rangle \right\}^{-1/2} \exp \left\{ - \frac{(R_L - \langle R_L \rangle)^2}{2 \langle \Delta R_L^2 \rangle} \right\} \quad (I.8)$$

Hay que hacer notar que en un experimento con un haz monocromático colimado de partículas incidentes sobre un sólido, si el número total de partículas inyectadas por  $cm^2$ , es decir la dosis, no es muy elevada, cada una de las partículas podrá ser considerada independiente, por lo que la identidad del haz de partículas mostrará una distribución del alcance como se ha mencionado aquí.

\* En la referencia [6], se desarrolla más convenientemente la dispersión del alcance.

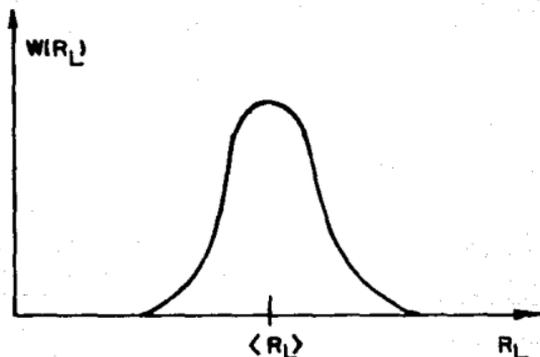


Figura 1.4. Distribución del alcance lineal  $R_L$  alrededor del promedio  $\langle R_L \rangle$  para proyectiles que tienen energía inicial  $E_0$  desde el origen.  $\langle R_L \rangle$  es función de  $E_0$ .

#### I. 1. 4. 2 EL PODER DE FRENAMIENTO.

El retardamiento de un proyectil energético dentro de un material, se debe a la pérdida de energía por la interacción con los constituyentes del material. En colisiones elásticas de los proyectiles con los átomos del blanco, la respectiva pérdida de energía por la interacción con los constituyentes en una colisión simple, se relaciona con la energía cinética transferida  $T$  del proyectil. Considerando por un lado, al sistema centro de masa, donde  $\theta$  es el ángulo de desviación del proyectil,  $E_1$  la energía cinética y  $m_1$  su masa, y  $m_2$  la masa del átomo blanco [5, p.65]. Y considerando por otro lado, el concepto de trayectoria libre media  $\lambda$ , para colisiones entre dos cuerpos, es decir, la distancia promedio entre dos colisiones sucesivas, en la que el proyectil puede viajar esencialmente sin perturbación:

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}, \quad (I.9)$$

en donde  $n$  es la densidad atómica del centro de dispersión del material y  $\sigma$  es la sección eficaz de dispersión elástica. En un material sólido el concepto de trayectoria libre media es significativo solamente si  $\lambda$  es mucho más grande que la distancia entre átomos vecinos, es decir para energías  $E_1$  suficientemente altas, así  $\sigma = \sigma(E_1)$  se puede obtener a partir de la sección eficaz diferencial de dispersión  $\sigma(T;E_1)$ , [5] como:

$$\sigma(E_1) = \int \sigma(T; E_1) dT, \quad (I.10)$$

$$\text{donde } T = T_m \sin^2 \theta/2 \text{ y } T_m = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1, \quad (I.11)$$

en donde  $T_m$  es la energía cinética máxima transferida.

Para el cociente  $\sigma(T; E_1)/\sigma(E_1)$ , siendo una función normalizada, es decir, si  $(1/\sigma) \int \sigma(T; E_1) dT = 1$ , la pérdida de energía promedio por colisión será:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{\sigma(E_1)} \int T \sigma(T; E_1) dT. \quad (I.12)$$

De aquí que la pérdida de energía del proyectil es  $-\Delta E_1 = v \langle T \rangle$  por longitud de trayectoria  $\Delta R = v \lambda$ , en donde el proyectil sufre  $v$  colisiones y en el límite cuando  $\Delta R \rightarrow 0$ , obtenemos:

$$-\frac{\Delta E_1}{\Delta R} \rightarrow -\frac{dE_1}{dR} = \frac{\langle T \rangle}{\lambda} = n \int T \sigma(T; E_1) dT. \quad (I.13)$$

La integral de la ecuación (I.13), existirá para secciones eficaces divergentes  $\sigma(E_1)$  en la que  $T \sigma(T; E_1) \rightarrow 0$  para  $T \rightarrow 0$ , [5].

La pérdida de energía en forma diferencial de la ecuación (I.13), se llama *poder de frenamiento*, y tiene significado sólo para  $|\Delta E_1| = v \langle T \rangle \ll E_1$ , es decir, para pérdidas de energía fraccionalmente pequeñas por colisión, como en la dispersión hacia adelante.

El poder de frenamiento es como una fuerza de fricción que gradualmente detiene al proyectil. Y si sólo hay cambios angulares pequeños, ocurre que la trayectoria será prácticamente una línea recta. Entonces  $R \approx x$ , (figura I.3) y por tanto el poder de frenamiento lo podemos escribir:

$$-\frac{dE_1}{dx} = n \int T \sigma(T; E_1) dT. \quad (I.14)$$

A la cantidad

$$S(E_1) = -\frac{1}{n} \frac{dE_1}{dx} = \int T \sigma(T; E_1) dT, \quad (I.15)$$

se le llama sección eficaz de frenamiento en el centro de dispersión. El alcance lineal  $R_L$  de un proyectil con energía inicial  $E_0$  puede obtenerse a partir de la ecuación (I.13):

$$R_L(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE_1}{(-dE_1/dR)} \quad (I.16)$$

Junto con la ecuación (I.14) se obtiene una conexión entre alcance lineal, poder de frenamiento, y sección eficaz de frenamiento:

$$R_L(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE_1}{(-dE_1/dR)} = \frac{1}{n} \int_0^{E_0} \frac{dE_1}{S(E_1)} \quad (I.17)$$

Por otro lado, no debemos perder de vista que las colisiones elásticas con átomos no son los únicos mecanismos posibles para frenar un proyectil pues hay varios posibles procesos de pérdida de energía para un proyectil en un sólido como: las reacciones y excitaciones nucleares, la radiación de frenado o *bremstrahlung*, la radiación Cerenkov, las colisiones nucleares elásticas y por colisiones electrónicas inelásticas.

Sea lo que fuere, el proceso específico de la pérdida de energía estará relacionado con un poder de frenamiento dado para colisiones elásticas. Este proceso puede ser aplicado a cualquier proceso de pérdida de energía con la correspondiente sección eficaz de la que se trate. Por lo tanto,  $-dE_1/dx$  en la ecuación (I.14) representa el poder de frenamiento debido a la ionización de átomos si la sección eficaz de ionización se sustituye en la integral.

Los iones a altas energías son frenados predominantemente por colisiones electrónicas (frenamiento electrónico) mientras que a bajas energías las colisiones nucleares son las que predominan, por lo que ambos procesos contribuyen en el poder de frenamiento. Esto es válido para el caso en el que ambos procesos compitan, por lo que se obtiene:

$$-\frac{dE_1}{dR} = \left( -\frac{dE_1}{dR} \right)_e + \left( -\frac{dE_1}{dR} \right)_n \quad (I.18)$$

## 1.2 LA TECNICA PIXE.

Ya que la emisión de rayos X inducida por protones (PIXE), es una técnica que consiste en hacer incidir sobre un blanco un haz de partículas con carga, y posteriormente detectar rayos X producidos por los átomos del blanco con el objeto de analizarlos, haremos un mayor énfasis en esta sección de dicha técnica.

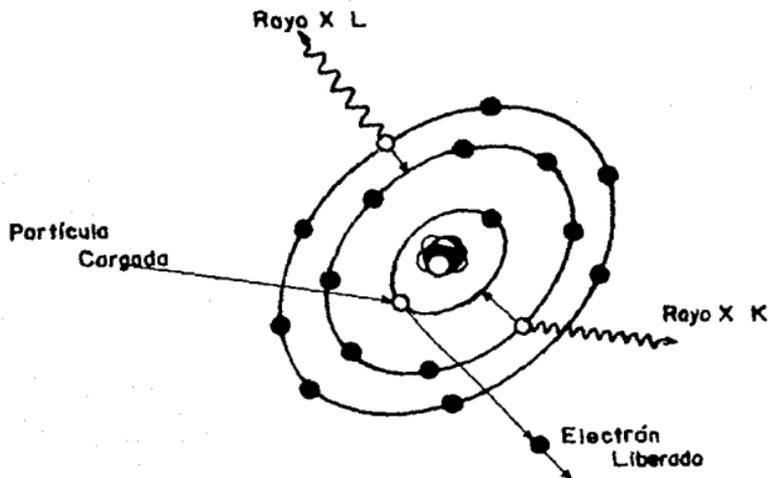


Figura 1.5. Proceso de emisión de rayos x por la interacción con partículas cargadas.

### 1.2.1 PIXE.

Consideremos el esquema de la figura 1.5. Este muestra el proceso físico básico de la técnica PIXE. El proyectil, (ion o cualquier partícula cargada) proveniente del haz, transfiere energía a un electrón que se encuentra en las capas más profundas del átomo blanco, consiguiendo así la expulsión del electrón, dejando al átomo en un estado excitado. La vacante producida se llena posteriormente por otro electrón proveniente de capas más altas, donde la energía excedente se deja escapar por dos formas posibles (como se dijo en la sección 1.1.2): Por la expulsión de un tercer electrón (electrón Auger), o por la emisión de un fotón (rayo X). Cabe mencionar que las energías involucradas en cada uno de estos procesos son características del elemento de que se trate.

La técnica PIXE requiere de cierta instrumentación [4]. Un haz de protones (iones) monoenergético y colimado generalmente proveniente de un acelerador del tipo Van de Graaff, incide sobre la muestra. Posteriormente, los rayos X producidos son captados por un detector de estado sólido, que normalmente es de silicio-litio Si(Li). El detector debe encontrarse separado del blanco y deberá tener una hoja de algún material para frenar iones retrodispersados. Las señales que se originan en el detector son primero amplificadas y después procesadas por medio de un analizador multicanal. Por último, el espectro resultante se estudia con la ayuda de algunos programas de cómputo.

De la definición de los rayos X característicos sección (I.1.2), debemos complementarla, mencionando que la existencia de niveles de energía discretos da origen a grupos de líneas que están bien determinadas. El electrón que llena la vacante de las capas internas del átomo puede provenir de un gran número de subcapas, limitado en sus transiciones por las reglas de selección atómicas. Esta consideración obliga a que cierta cantidad de líneas K, de líneas L, etc., deban ser identificadas. Dentro de las transiciones debe hacerse una distinción en virtud de su intensidad relativa dentro de su respectivo grupo. Así, la línea K más intensa será la línea  $K\alpha$ , la siguiente la  $K\beta$ , etc. Cada una de estas líneas puede a su vez estar compuesta por cierto número de transiciones, que se reconocerán por un subíndice, distinguiendo así las líneas  $K_{\alpha 1}$ ;  $K_{\alpha 2}$ ;  $L_{\beta 1}$ ;  $L_{\beta 2}$ ,...etcétera. La figura I.1, muestra esquemáticamente los niveles de energía atómicos y las transiciones atómicas que dan origen a los rayos X con la nomenclatura acostumbrada.

Es importante hacer notar que además de los rayos X producidos por las transiciones, aparece en los espectros de PIXE, radiación de fondo (figura I.6). Los picos característicos generalmente están superpuestos a dicho fondo y las fuentes de la radiación de fondo son la radiación de frenado o *bremsstrahlung* de electrones secundarios, la radiación de frenado de los mismos proyectiles, y la dispersión Compton de rayos y proveniente de núcleos excitados. Por ello, debemos mencionar a esta radiación, pues algunas veces impide detectar líneas en el espectro y en particular la radiación de frenado, que es más común para blancos gruesos.

En los espectros PIXE, la detección de trazas de elementos se presenta con una gran sensibilidad, lo que demuestra un aspecto fundamental de la técnica [8], ya que es posible mediante el uso de esta obtener concentraciones de elementos en condiciones óptimas de operación dentro de la muestra de hasta 1 ppm. La sensibilidad depende en gran medida del elemento de interés y de la matriz.

Partiendo de la suposición de que toda técnica de análisis es complementaria de alguna otra, mencionaremos que PIXE ofrece la ventaja de que la muestra a analizar no necesita ser destruida, lo cual es muy importante cuando se trata de muestras únicas, pues cuando se utiliza un haz de protones, el daño que sufre la muestra es mínimo comparado con el daño de iones más pesados. Y quizá una

de las mayores ventajas de PIXE es que ofrece la posibilidad de realizar análisis multielemental con una sola muestra, pues se puede obtener información acerca de todos los elementos existentes en la muestra en un solo espectro. Desde luego, considerando las limitaciones del sistema, podemos afirmar que generalmente no se detectan elementos con  $Z \leq 12$ , a causa de la absorción de los rayos X de elementos ligeros en las ventanas del sistema de detección.

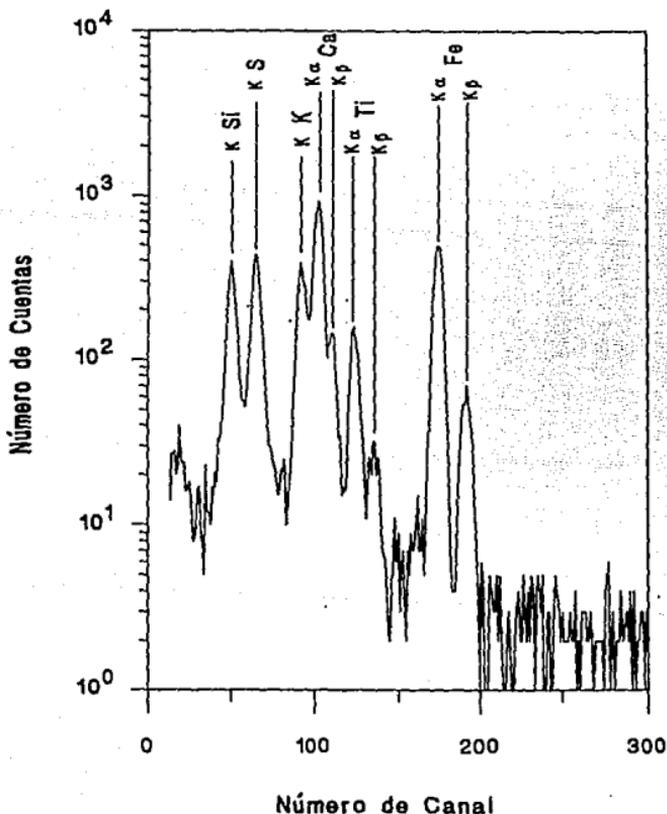


Figura 1.6. Espectro típico PIXE, en el que se muestran los picos superpuestos identificados sobre la radiación de fondo.

Estas ventajas hacen que la técnica PIXE sea un método muy utilizado en un número considerable de aplicaciones prácticas tanto en la ciencia como en la ingeniería, pues al detectar los rayos X es posible estudiar la composición de muestras metalúrgicas, tejidos biológicos, piezas arqueológicas, geológicas, etcétera.

### 1.3 LA ECUACION FUNDAMENTAL PARA BLANCO GRUESO.

El análisis PIXE se divide en dos tipos: análisis para blanco delgado y análisis para blanco grueso. La distinción se presenta a partir del hecho de que en el blanco delgado, la sección eficaz para la producción de vacantes puede considerarse constante, y la atenuación de rayos X que viajan hacia la superficie a partir del interior del blanco puede tomarse como despreciable [9]. En tanto que en el blanco grueso la atenuación es considerable, y en particular para rayos X de baja energía.

Consideremos la figura I.7. En esta figura se muestra a las partículas que penetran en un material de espesor  $d$ ; recorre una distancia horizontal  $x$ , y el detector de Si(Li) se coloca a un ángulo  $\theta_2$  con respecto a la normal de la superficie del material. Este capta los rayos X emitidos en esa dirección, y de acuerdo con la energía del fotón emitido, el detector produce un pulso, el cual después de ser amplificado se envía al analizador multicanal, que a su vez está conectado a una microcomputadora, donde se conforma el espectro PIXE.

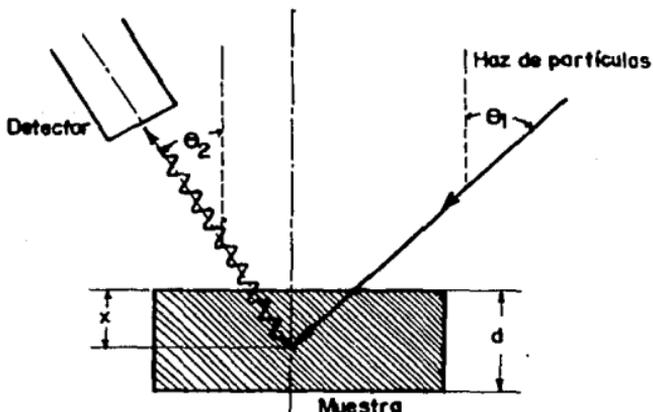


Figura I.7. Diagrama de una disposición experimental para blanco grueso.

La cantidad de fotones o rayos X de una línea de emisión, producidos en una parte del material, de espesor diferencial de la penetración  $dx$ , a una profundidad  $x$ , que son registrados por el detector, dependen de:

- 1) La densidad de átomos del elemento en el material.
- 2) La eficiencia del detector.
- 3) La cantidad de partículas incidentes.
- 4) La absorción que sufren los rayos X en el material.
- 5) La sección eficaz de producción de rayos X.

Por lo que aparece la ecuación:

$$dN_{xi} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta \sigma_{xit}(E(x)) P(y,z) n(x,y,z) e^{-\mu x / \cos \theta_2} dv \quad (I.19)$$

donde  $\Omega/4\pi$  es el ángulo sólido del detector,  $\eta$  es su eficiencia,  $\sigma_{xit}(E(x))$  es la sección eficaz de producción de rayos X de la capa K ó L,  $P(y,z)$  es la distribución espacial del haz de partículas,  $n(x,y,z)$  es la distribución espacial del elemento en el material, y el término exponencial representa la atenuación de rayos X que emergen del material a un ángulo  $\theta_2$ ,  $E(x)$  es la energía de la partícula incidente a la profundidad  $x$  y  $\mu$  es el coeficiente de atenuación de los rayos X:

$$\mu = G(\sigma_f + \sigma_c + \sigma_p) \quad (I.20)$$

donde G es una constante relacionada con el número de átomos que en una  $dx$ , interactúan con los rayos X, y  $\sigma_f$ ,  $\sigma_c$  y  $\sigma_p$  son las secciones eficaces de los efectos fotoeléctrico, Compton y producción de pares, respectivamente.

La eficiencia del detector está definida como la cantidad de rayos X detectados entre la cantidad de rayos X emitidos que llegan al detector.

Se puede considerar que la distribución espacial del elemento en el material viene dada por:

$$n(x,y,z) = \frac{N_A C_z \rho(x,y,z)}{A_z} \quad (I.21)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $C_z$  es la concentración del elemento en el material,  $A_z$  es su masa atómica, y  $\rho$  es la densidad del material.

La ecuación I.19, puede simplificarse si se piensa que la densidad del material es uniforme, así como también el haz en el plano YZ:

$$dN_{x1} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta Q n \sigma_{x1t}(E(x)) e^{-\mu x / \cos \theta^2} dx, \quad (I.22)$$

donde Q es la carga total de la partículas que penetran en el material y, empleando la ecuación I.21, se obtiene:

$$dN_{x1} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta Q \frac{N_A C_Z \rho}{A_z} \sigma_{x1t}(E(x)) e^{-\mu x / \cos \theta^2} dx. \quad (I.23)$$

De manera tal que la cantidad de rayos X producidos en la muestra hasta la profundidad x está dada por:

$$N_{x1} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta Q \frac{N_A C_Z \rho}{A_z} \int_0^x \sigma_{x1t}(E(x)) e^{-\mu x / \cos \theta^2} dx \quad (I.24)$$

o si se considera a la sección eficaz de ionización, la ecuación anterior se convertirá en:

$$N_{x1} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta Q \frac{N_A C_Z \rho}{A_z} \omega_i P_i \int_0^x \sigma_i(E(x)) e^{-\mu x / \cos \theta^2} dx \quad (I.25)$$

donde i se refiere a una determinada línea de emisión correspondiente a la capa K. Y si la eficiencia absoluta del detector,  $\eta_A$ , viene dada como:

$$\eta_A = \frac{\Omega \eta}{4\pi} \quad (I.26)$$

se obtiene, sustituyendo la ecuación I.26 en la ecuación I.25, la expresión final para la cantidad de rayos X producidos por una transición l a la capa i, a una profundidad x, en un material con densidad uniforme, y haz uniforme en el plano YZ.

La ecuación anterior puede reescribirse en términos de la energía de la partícula  $E_0$ , el alcance R, el poder de frenamiento  $S(E(x))$ , y la atenuación de rayos X,  $T(x) = e^{-\mu x}$ , como:

$$N_{x1} = \eta_A Q \frac{N_A C_Z}{A_z} \omega_i P_i \int_{E_0}^x \sigma_i(E(x)) \frac{T(x)}{S(E(x))} dE, \quad (I.27)$$

en donde la atenuación obtiene la forma:

$$T(x) = e^{-\frac{\mu x \cos \theta_1}{\rho \cos \theta_2} \int_{E_0}^0 \frac{dE}{S(E(x))}} \quad (I.28)$$

y  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , son los ángulos de incidencia de las partículas y de salida de los rayos X respectivamente.

#### 1.4 FACTORES CON INFLUENCIA EN LA TECNICA PIXE.

En el transcurso del capítulo se han mencionado algunos conceptos como la fluorescencia secundaria, el bremsstrahlung y el ruido de fondo en los detectores etc. Mencionaremos a continuación con mayor énfasis, los conceptos de fluorescencia secundaria, del bremsstrahlung, así como factores que intervienen en la técnica PIXE, como el ruido electrónico y aunque el tiempo muerto siempre está presente en la toma de datos, se menciona brevemente.

##### I.4.1 LA FLUORESCENCIA SECUNDARIA.

El número total de rayos X  $K\alpha$  como se dijo, viene dado por la expresión I.25; sin embargo, debemos considerar que la mayoría de las muestras no son uniformes, sino que están compuestas de diferentes elementos, por lo que también habrá fluorescencia o producción de rayos X secundarios provocada por los propios rayos X primarios. En general, el número total de rayos X característicos consiste principalmente de radiación primaria. Sin embargo, a menudo la contribución de la fluorescencia secundaria se vuelve importante por lo que debe de tomarse en cuenta.

Dicha fluorescencia surge cuando un fotón de rayos X primarios tiene la suficiente energía para ionizar un átomo al crearle una vacante en su capa interna, luego un electrón de capas más externas pasa a llenar la vacante emitiendo un fotón de rayos X secundarios característico. Así, el número de rayos X  $K\alpha$  producidos por un elemento  $j$ , puede ser intensificado por la fluorescencia causada por los rayos X primarios emitidos por otro elemento  $i$  de la muestra.

Los rayos X emitidos por un elemento en particular son absorbidos de manera distinta por cada uno de los otros elementos que constituyen la muestra. El coeficiente de atenuación  $\mu_{i,j}$  correspondiente, nos indica el elemento absorbedor  $j$  para los rayos X  $K\alpha$  producidos por un elemento  $i$ . Esta absorción es

especialmente favorecida cuando la energía de los rayos X de  $i$  es ligeramente superior a la energía crítica en la orilla de absorción de alguna capa electrónica del elemento  $j$ , lo que se conoce como: Energía del borde de absorción o *absorption edge energy*.

De esta manera, el efecto de la fluorescencia secundaria es el de aumentar el número total de rayos X  $K\alpha$  característicos del elemento  $j$ . Además, la fluorescencia se vuelve más importante cuando la concentración en la muestra y la sección eficaz de producción de rayos X  $K\alpha$  del elemento excitador  $i$ , aumentan.

#### I.4.2 RADIACION DE FRENADO O BREMSSTRAHLUNG.

Cuando un electrón rápido incide en un blanco y se detiene, la pérdida de energía se vuelve un fenómeno mucho más complicado que el de la pérdida de energía de los iones por ionización, pues una parte de su energía se convierte en radiación electromagnética, denominada *radiación de frenado o bremsstrahlung*. Esta fracción de energía es emitida por violentas aceleraciones que se producen durante los choques y se incrementa conforme se incrementa la energía del electrón. Es mayor en materiales absorbentes de número atómico grande. A bajas energías ( $\ll 2mc^2$ ), la pérdida por ionización es mucho mayor que la debida a la radiación electromagnética [10]. El proceso es importante en la producción de rayos X en tubos convencionales de rayos X.

Para electrones monoenergéticos que se retardan y se detienen en un material dado, el espectro de energías de *bremsstrahlung* es un continuo con energías de fotón que se elevan tanto como la del electrón mismo. En el proceso de *bremsstrahlung*, la emisión de fotones de baja energía predomina y el promedio de la energía del fotón es fraccionalmente pequeña comparada con la energía del electrón que produce la radiación.

#### I.4.3 EL RUIDO ELECTRONICO.

Por lo regular, en un amplificador cuando no hay ninguna señal en la entrada, suele aparecer una pequeña señal en la salida; a esta señal se le llama *amplificación de ruido*. El término "ruido", surge cuando consideramos que en la entrada de un altoparlante no hay señal alguna y en la salida con la ayuda de un amplificador de audio, se escucha un sonido audible.

Podemos decir entonces que cuando se utilizan dispositivos electrónicos, debemos tomar en cuenta señales de ruido junto con las señales de salida que da el equipo.

El ruido electrónico puede deberse a efectos térmicos de los electrones en los conductores, o al ruido atribuido a la naturaleza discreta de las partículas que llevan la corriente en los semiconductores. Además de estas causas de ruido, en los espectros PIXE, debemos considerar ruido causado por señales de

radio o electromagnéticas que son captadas por la sensibilidad de la electrónica asociada del equipo utilizado y que producen señales espúreas que afectan a la información obtenida directamente de los fenómenos físicos.

#### I. 4. 4 EL TIEMPO MUERTO.

En casi todos los sistemas de detección, hay una cantidad mínima de tiempo que separa a dos eventos con el fin de que éstos sean captados como dos pulsos distintos. En algunos casos el tiempo límite es fijado por algunos procesos en el detector mismo, y en otros casos el límite puede deberse a la electrónica asociada. Este tiempo límite de separación entre evento y evento, se llama usualmente tiempo muerto del sistema de conteo.

Ya que la naturaleza de la radiación es aleatoria, siempre hay alguna probabilidad de que un pulso auténtico se pierda, porque éste ocurre tan rápidamente que es seguido de otro evento que lo precede. Estos tiempos muertos perdidos pueden llegar a ser más bien severos cuando se tiene una gran cantidad de cuentas, y cualquier medida de cuentas precisa, hace que bajo estas condiciones se deban incluir algunas correcciones debido a estas pérdidas. En la práctica se aplican algunos modelos para corregir tiempos muertos en los sistemas de conteo que se hacen experimentalmente.

## CAPITULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo, se utilizaron las instalaciones y equipo del laboratorio Van de Graaff de 700 keV del Instituto de Física de la UNAM, donde parte del dispositivo experimental usado en este trabajo fue construido en los Talleres del propio Instituto.

En este capítulo se presenta el dispositivo experimental que comúnmente se emplea en el análisis PIXE; se describen de manera abreviada partes del dispositivo y su funcionamiento; se hace un especial énfasis en los complementos del sistema para la microsonda, y posteriormente, con especial interés, se hace la caracterización de la microsonda, objetivo fundamental de éste trabajo.

### II.1 DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

El dispositivo general empleado para la realización de esta tesis se muestra de manera esquemática en la figura II.1, la cual muestra las partes más importantes del sistema como:

- EL ACELERADOR VAN DE GRAAFF DE 700 keV.
- EL IMAN ANALIZADOR.
- LA LINEA DE CONDUCCION.
- LA CAMARA DE DISPERSION.
- EL SISTEMA DE DETECCION.
- LOS COMPLEMENTOS DEL SISTEMA PARA LA MICROSONDA.

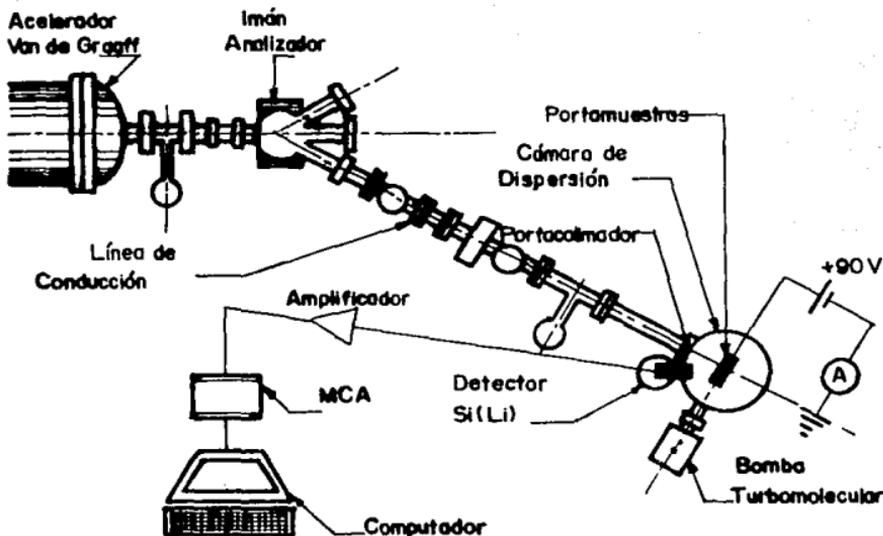


Figura II.1. Dispositivo general empleado para probar el uso de la microsonda.

### II.1.1 EL ACELERADOR ELECTROSTATICO VAN DE GRAAFF DE 700 keV.

Para el análisis PIXE en este trabajo, se utilizó un acelerador Van de Graaff, modelo ANS-700 fabricado por la compañía High Voltage Engineering Corp., y que se diseñó para producir iones con energías de entre 100 y 700 keV [11], (figura II.2).

Los iones se producen mediante una fuente de iones de radio frecuencia (RF). Esta RF se aplica con un par de electrodos en una cámara de ionización fabricada en cuarzo y que es atravesada por un campo magnético fijo, producido por 4 imanes cilíndricos colocados alrededor de dicha cámara. Aunque la fuente de iones de radiofrecuencia está diseñada para trabajar principalmente con iones de hidrógeno ( $H$ ,  $H_2$ ) y helio ( $He$ ), también se pueden utilizar otros gases más pesados.

Los protones que se producen en la fuente de iones son acelerados debido a la diferencia de potencial que existe entre las terminales del acelerador. Esta diferencia de potencial tiene su origen en la acumulación de carga en una de las terminales. Esta carga se transporta por una banda hecha de un material aislante que gira entre dos poleas. La banda lleva la carga que le fue

suministrada por una fuente de alto voltaje (30 KV) por medio de un peine (peine de carga), y luego ésta se deposita en la terminal de alto voltaje del acelerador, que se encuentra separada de la terminal conectada a tierra por un conjunto de resistencias de alta impedancia.

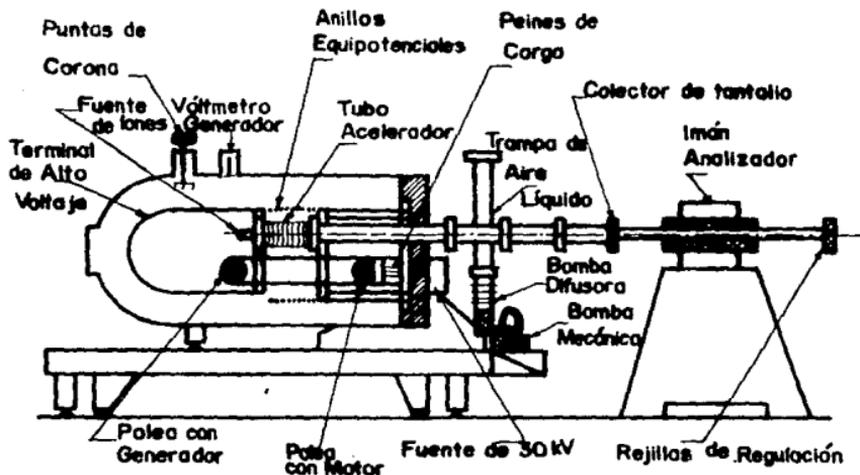


Figura II.2. Acelerador Van de Graaff modelo ANS-700.

Como se muestra en la figura II.2, la terminal de alto voltaje contiene en su interior a la fuente de iones y a la electrónica asociada al manejo y control de iones, como lo es el tipo de iones, la cantidad de los mismos y su enfoque inicial dentro de la terminal.

La región de la terminal de alto voltaje está aislada del resto del acelerador y se alimenta con la corriente producida por un generador de corriente alterna que se encuentra incorporado a la polea de la banda. El generador produce corriente alterna con frecuencia de 400 Hz, con la finalidad de reducir el tamaño de los elementos inductivos que forman parte de los circuitos.

Las terminales de alto voltaje se hallan inmersas en una atmósfera de hexafluoruro de azufre, que es un gas que tiene buenas propiedades dieléctricas, por lo que las dimensiones del acelerador son relativamente pequeñas.

### II.1.2 EL IMAN ANALIZADOR.

Las partículas producidas por el acelerador son desviadas por medio de un separador de masas del tipo de segmento magnético. Este se diseñó originalmente para desviar protones de 2 MeV de energía, lo cual permite trabajar con haces de partículas de 700 keV sin ningún problema.

Este deflector puede desviar a las partículas salientes del acelerador a cualquiera de cuatro salidas. Para este trabajo, se utilizó la que forma  $22.5^\circ$  con respecto a la dirección original del haz, que es la que conduce a la cámara de dispersión en donde se hicieron las pruebas para la microsonda y comúnmente se hace el análisis PIXE.

### II.1.3 LA LINEA DE CONDUCCION.

Después de que el haz de iones es desviado por el deflector de partículas, pasa por una serie de rejillas colimadoras que definen el área transversal para luego dirigirse a la cámara de dispersión a través de la "línea de conducción".

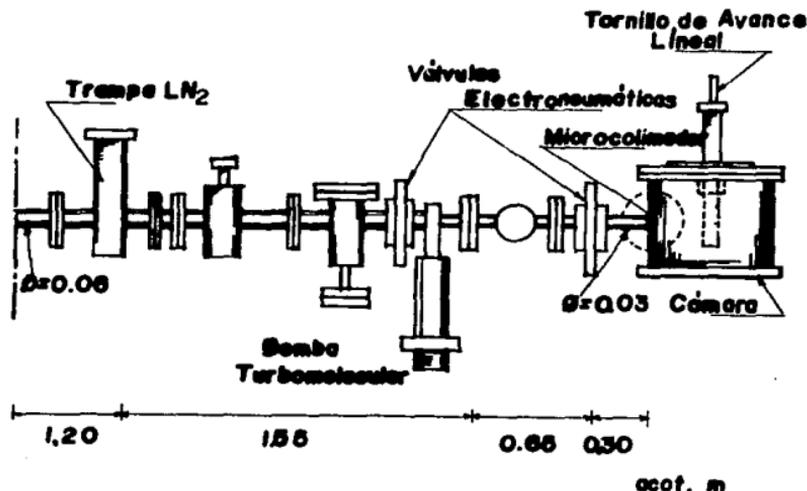


Figura II.3. La línea de conducción.

Dicha línea esta formada por varias secciones de tubo de acero inoxidable que se conectan con otros accesorios y dispositivos, tales como la trampa de nitrógeno líquido, el sensor de retroalimentación del acelerador, válvulas electroneumáticas y una bomba turbomolecular. La figura II.3, muestra esquemáticamente los segmentos que tienen un diámetro de 0.06 m. Para la unión entre segmentos se utilizan sellos de aluminio tipo "comflat" de Varian. También se muestra en la figura, la trampa de nitrógeno líquido que condensa y atrapa gases extraños en la línea de conducción, gases que pudieran contaminar y frenar el haz de protones. La bomba que efectúa el vacío en la línea de conducción es del tipo turbomolecular marca Pfeiffer de 0.725 KHz con una velocidad de bombeo de 110 l/seg y cuyo modelo es TPU110, y que a su vez está acoplada a una bomba mecánica modelo DUO1.5A que bombea 1.5 m<sup>3</sup>/hr. El objetivo de las válvulas electroneumáticas es el de aislar a la cámara de dispersión de la línea de conducción, y evitar la entrada de gases a la cámara de dispersión, manteniéndola limpia.

#### II.1.4 LA CAMARA DE DISPERSION.

La figura II.4 muestra la forma de la cámara de dispersión utilizada para la prueba de la microsonda. Como se ve es una cámara circular con entradas multiples y que fue diseñada específicamente para hacer análisis PIXE [2]. En la pared de la cámara están colocadas 9 bocas donde se encuentran instalados el equipo de detección, el de medición de vacío y el de bombeo.

De la misma figura se observa que el detector de Si(Li) está colocado en la boca que hace un ángulo de 20° con respecto a la dirección de incidencia del haz de protones producido por el acelerador. La ventana de esta boca está protegida con una película de mylar y es la única boca que penetra dentro de la cámara, lo cual permite que el detector se aproxime del orden de 9 cm de distancia a donde se coloca el blanco.

Hay una salida a 90° con respecto a la incidencia del haz. En esta salida está conectada la bomba de vacío de la cámara, que es una bomba tipo turbomolecular modelo TPU-270 marca Pfeiffer, tiene una capacidad de extracción de 270 l/s a una frecuencia de giro de turbina de 1 KHz. Esta bomba turbomolecular es auxiliada por una bomba mecánica marca Pfeiffer que tiene una velocidad de bombeo de 12 m<sup>3</sup>/h.

En la ventana colocada a 45° con el eje de dirección del haz se encuentra uno de los medidores de vacío, del tipo de ionización de Bayard-Alpert, modelo RG 1000 de Veeco Instrumentation Inc., el cual puede medir vacíos menores que 10<sup>-3</sup> torr.

En la entrada a la cámara, donde se conecta la línea de detección, justo a la salida del haz, se adaptó el portacolimadores para montar el microcolimador de 100 μm que se verá en mayor detalle en la sección II.1.6.

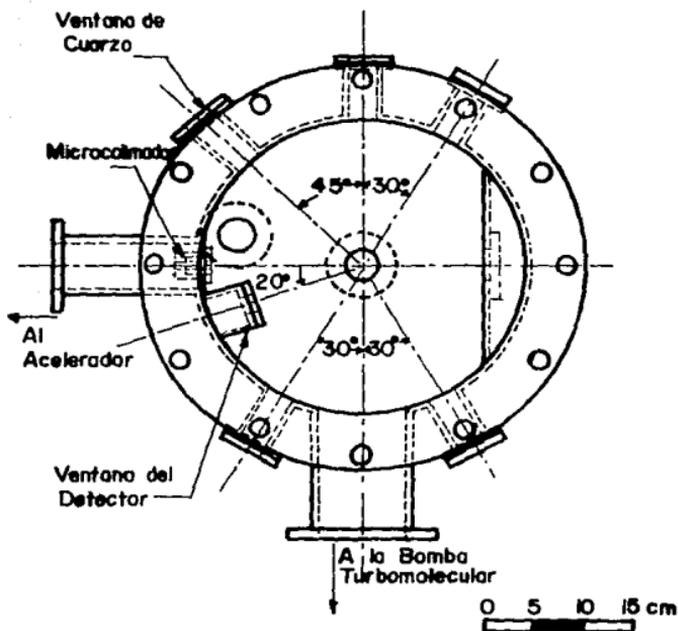


Figura II.4. Cámara de dispersión, diseñada en la tesis doctoral de la ref. [2], para hacer análisis PIXE.

### II.1.5 EL SISTEMA DE DETECCION.

Para que PIXE resulte ser una técnica confiable, en gran medida dependerá del sistema de detección, por lo que mencionaremos a continuación dos de los aspectos importantes que se deben de considerar para obtener una buena confiabilidad derivada del detector, *su resolución y eficiencia.*

#### II.1.5.1 EL DETECTOR.

Los rayos X producidos en la muestra por el haz de protones, son captados a su vez por un detector de estado sólido de Si(Li) que es un cristal de silicio que está contaminado con impurezas de litio.

El funcionamiento del detector consiste en la creación de pares electrón-ion en el cristal al ser atravesado por los fotones. Los pares electrón-ion formados dentro de la red cristalina son colectados y cuantificados electrónicamente por medio de un preamplificador que envía una señal a un amplificador y éste al analizador multicanal.

Es importante que tanto el cristal como el FET que tiene el preamplificador, se mantengan a una temperatura igual a la del nitrógeno líquido, con el fin de que no se difundan las impurezas del litio dentro del cristal, por un lado y por otro, para que disminuya el ruido térmico que existe en la etapa preamplificadora. Para lograr estas temperaturas, se utiliza un contenedor térmico del tipo Dewar (figura II.5).

Antes de que los rayos X producidos por la muestra hagan contacto con el cristal del detector, atraviesan varias capas. Primero la de un mylar, que aísla a la cámara de dispersión de la atmósfera, después, atraviesa la ventana de berilio que es un elemento muy ligero y de poca absorción de rayos X. Posteriormente hay una película de oro que es la que hace el contacto eléctrico con el cristal, por último atraviesa una zona donde el cristal se polariza inversamente [12]. Como es de esperarse, cada una de estas capas disminuye la intensidad de los rayos X incidentes, obteniéndose información alterada y consecuentemente va limitando la cota inferior del intervalo de energías de los fotones detectables. También debe considerarse que enfrente de la película de oro, se va formando una capa de hielo y que en el tiempo va engrosando su espesor, lo que debe de tomarse muy en cuenta para futuras evaluaciones.

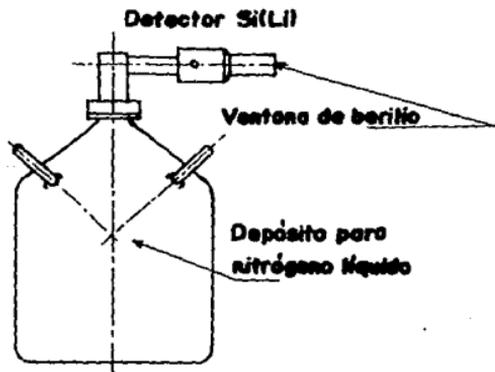


Figura II.5. Dewar con detector de Si(Li).

### II.1.5.1.1 LA RESOLUCION DE UN DETECTOR.

Los detectores tienen por objeto medir la distribución de la energía de la radiación incidente. Cuando se opera un detector en el modo de pulsos, la amplitud de cada pulso lleva información importante referente a la carga generada por la interacción de la radiación particular en el detector. Si examinamos un gran número de tales pulsos, sus amplitudes no serán las mismas. Estas variaciones pueden deberse a diferencias en la energía de la radiación o a fluctuaciones en una respuesta intrínseca del detector. La distribución de la amplitud del pulso es una propiedad fundamental en la salida del detector, que es comúnmente usada para deducir información acerca de la radiación incidente o de la operación del detector mismo.

Para un detector, la propiedad más importante es poder examinar la respuesta a una fuente monoenergética de radiación. Es importante destacar la "buena resolución" de la "mala resolución". Consideremos la figura II.6. Esta muestra un pulso donde la altura puede ser producida por ciertas condiciones. A la distribución del pulso suele llamarse *función de respuesta* del detector para una energía dada. La curva etiquetada como "buena resolución" ilustra una distribución posible alrededor de un pulso de altura promedio  $H_0$ . La segunda curva etiquetada como "mala resolución" ilustra la respuesta de un detector con muy poco rendimiento. Aunque ambas distribuciones estén centradas en el mismo valor promedio  $H_0$ , el ancho de la distribución en el caso de la mala resolución es más grande. En el caso de la buena resolución, el ancho refleja el hecho de que las fluctuaciones se hacen más pequeñas, el ancho de la distribución correspondiente también será pequeña y el pico se parecerá más a una función delta.

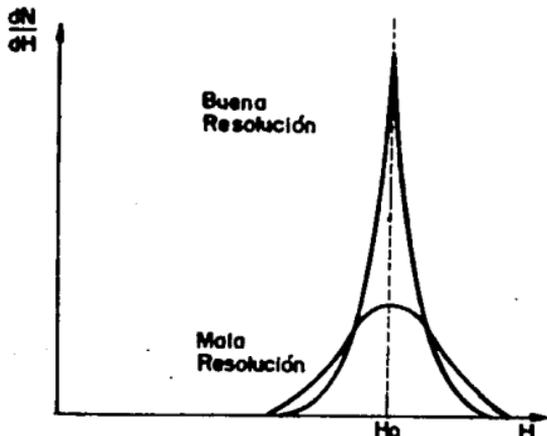


Figura II.6. Ejemplos de funciones de respuesta para detectores, relativamente buena y mala.

Una definición más formal de la resolución de la energía del detector se muestra en la figura II.7. La distribución diferencial del pulso de altura para un detector hipotético se muestra bajo la misma suposición de que la radiación es sólo de una energía. El ancho a la mitad de la máxima altura (FWHM) se ilustra en la figura II.7 y está definido como el ancho de la distribución al nivel en que está justo a la altura media del máximo del pico (1). La resolución de la energía del detector se define convencionalmente como la FWHM dividida por el centroide del pico  $H_0$ . La resolución de la energía  $R$ , tiene entonces por convención dimensiones de porcentaje. Los detectores de diodo semiconductor usados en la espectroscopia alfa por ejemplo, pueden tener una resolución menor del 1 %, mientras que los detectores de centelleo en la espectroscopia de rayos gama normalmente muestra una resolución de 5 a 10%.

Hay un número de fuentes potenciales de fluctuación en la respuesta de un detector. Esto incluye cualquier cambio de las características de operación del detector durante el curso de la medición, las fuentes de ruido dentro del detector y la instrumentación del sistema, y el ruido estadísticamente va elevándose desde la naturaleza discreta de la señal misma al ser medida. La tercera fuente es en el mismo sentido la más importante, porque representa una cantidad mínima irreducible de fluctuación que estará siempre presente en la señal de los detectores, no importando cuán perfecto sea el sistema. En una amplia categoría de aplicaciones del detector, el ruido estadístico representa una fuente dominante de fluctuación en la señal y por tanto tiene un límite importante en la eficiencia del detector.

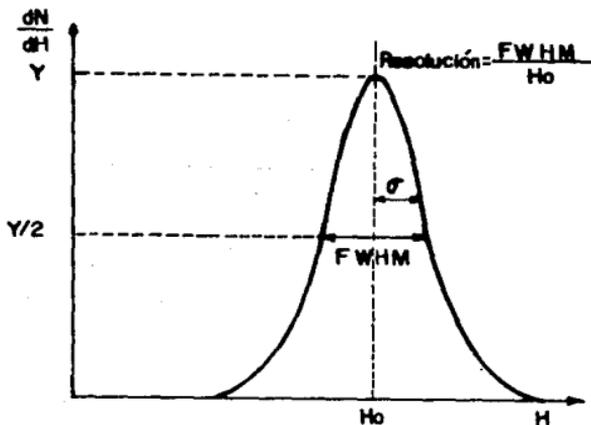


Figura II.7. Definición de la resolución FWHM, de un detector con desviación normal  $\sigma$ .

El ruido estadístico surge del hecho de que la carga Q generada en el detector por un cuanto de radiación no es una variable continua y en cambio representa un número discreto de portadores de carga. Por ejemplo, en una cámara de ionización los portadores de carga son pares de iones producidos por el paso de una partícula cargada a través de la cámara, mientras que en un contador de centelleo hay un número de electrones colectados por el fotocátodo del tubo fotomultiplicador. En todos los casos el número de portadores discretos están sujetos a una fluctuación aleatoria de evento a evento, aunque sea exactamente depositada la misma cantidad de energía en el detector.

#### II.1.5.1.2 LA EFICIENCIA DE UN DETECTOR.

Todos los detectores de radiación, en principio, dan en la salida un pulso eléctrico por cada cuanto de radiación que ha interactuado dentro del material. Para radiación formada por partículas cargadas como alfas, betas o iones, al interactuar con el detector producen situaciones que pueden derivar en ionizaciones o excitaciones en los átomos del detector.

La radiación incidente en el detector debe de tener una energía tal que permita producir una cantidad considerable de pares electrón-hueco para poder distinguir entre la radiación que llega al detector de la del ruido electrónico. Por lo tanto, a menudo se hacen arreglos en una situación dada, para que el detector pueda ver cada partícula alfa o beta en su volumen activo. Bajo estas condiciones, se puede decir que el detector tiene una eficiencia de conteo del 100 %.

Por otro lado, la radiación sin carga, como los rayos  $\gamma$  o los neutrones deberán sufrir interacciones significativas en el detector antes de que su detección sea posible, ya que estas radiaciones pueden viajar grandes distancias entre interacciones sucesivas. Los detectores de este tipo de radiación, comúnmente tienen eficiencias menores al 100 %, lo que hace necesario tener una curva precisa para la eficiencia del detector, a fin de relacionar el número de pulsos respecto al número de neutrones o fotones incidentes en el detector.

Es conveniente subdividir las eficiencias en dos clases: absoluta e intrínseca.

Las eficiencias absolutas se definen como:

$$c_{ab} = \frac{\text{No. de cuantos de radiación detectados}}{\text{No. de cuantos de radiación emitidos por la fuente}} \quad (II.1)$$

dependiendo no sólo de las propiedades del detector sino de los detalles de la geometría de conteo (en primer lugar, la distancia desde la fuente al detector). La eficiencia intrínseca se define como:

$$c_{int} = \frac{\text{No. de cuantos detectados}}{\text{No. de cuantos incidentes en el detector}} \quad (\text{II.2})$$

y aquí no se incluye el ángulo sólido subtendido por el detector como un factor implícito. Las dos eficiencias se relacionan para fuentes isotrópicas por  $c_{abs} = c_{int} \cdot 4\pi/\Omega$ , donde  $\Omega$  es el ángulo sólido visto desde la posición de la fuente. Es mucho más conveniente disponer de tablas para valores intrínsecos que buscar eficiencias absolutas, debido a que la dependencia geométrica en eficiencias intrínsecas es más rigurosa.

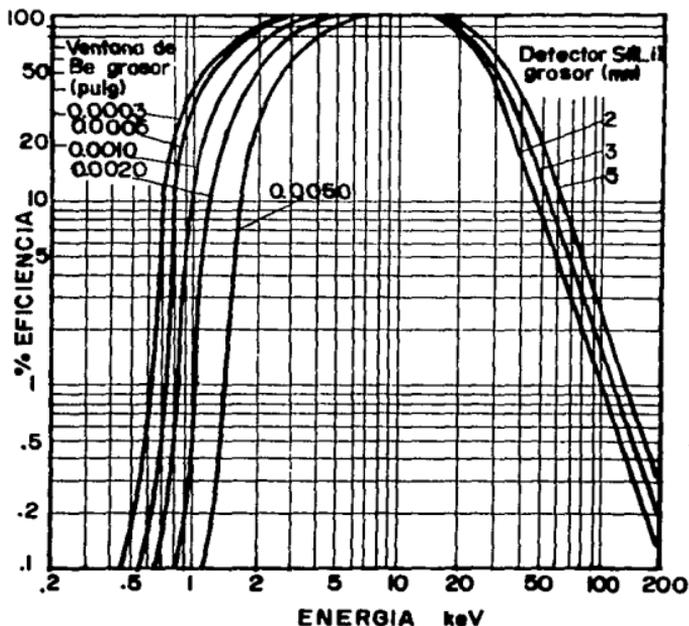


Figura II.8. Forma típica de la curva de la eficiencia para un detector de Si(Li), utilizado en el análisis PIXE como función de la energía.

La eficiencia intrínseca de un detector usualmente depende en primera instancia del material del detector y de la energía de la radiación incidente. En cambio para la eficiencia absoluta, la distancia entre la fuente y el detector no siempre tiene una dependencia despreciable.

Cada sistema de detección, tiene su propia eficiencia, pues se deben considerar la posición del detector en la cámara de dispersión y el tiempo de vida que lleva funcionando. Para éste trabajo se utilizó un detector de Si(Li) marca ORTEC modelo 7113-061656, con un cristal de silicio en forma cilíndrica y cuyas dimensiones son: 6.0 mm. de diámetro y con un espesor de 5.0 mm. La ventana de berilio tiene un espesor de 0.0125 mm y la película de oro de 200 Å y la capa muerta tiene un espesor de  $\approx 0.1 \mu\text{m}$  y su voltaje de polarización inversa en el cristal en condiciones normales es de -1500 V.

Para procesar la señal producida por el detector se utilizó un preamplificador criogénico de bajo ruido ORTEC modelo 7016-10230 que a su vez amplifica y da forma de pulso a la señal producida por el detector para que la señal pueda ser nuevamente amplificada por un amplificador marca ORTEC modelo 572.

Por último, la señal procesada por el amplificador se recibe en un analizador multicanal para ser analizada. Este analizador consiste de una tarjeta para microcontroladora marca ORTEC ADCAM MCA, construida con un microprocesador Z-80A.

Para fines experimentales, al tomar todas estas características antes mencionadas, se construye una curva de la eficiencia que comúnmente se utiliza para trabajar en análisis PIXE. La figura II.8, muestra una curva típica de la eficiencia de un detector de Si(Li) en función de la energía.

## II.1.6 COMPLEMENTOS DEL SISTEMA PARA LA MICROSONDA.

Además del equipo disponible en el laboratorio Van de Graaff de 700 keV para efectuar análisis PIXE, y pensando en expandir la técnica para futuras aplicaciones, se vio la necesidad de adquirir un micrómetro de avance lineal con el cual se pudieran mover muestras unidireccionalmente y así obtener una información más apropiada para ciertos casos.

Se diseñaron aparte, dos piezas importantes para complementar a la microsonda, un portacolimadores y un portamuestras, que se adaptaron a las dimensiones del equipo existente y que describiremos más adelante.

### II.1.6.1 EL MICROMETRO DE AVANCE LINEAL.

En la figura II.9 se muestra el esquema del micrómetro de avance lineal que se adaptó a la tapa de la cámara de dispersión. Es marca HUNTINGTON LABS. (Mountain View, Calif., EEUU) modelo VF-165-1. Tiene un avance lineal de hasta 25 mm. y soporta una

fuerza axial máxima de 5 lb, tiene una resolución de 0.01 mm. y soporta una temperatura de hasta 200°C.

El micrómetro se adaptó a la tapa de la cámara con el objeto de poder establecer el movimiento lineal de las muestras.

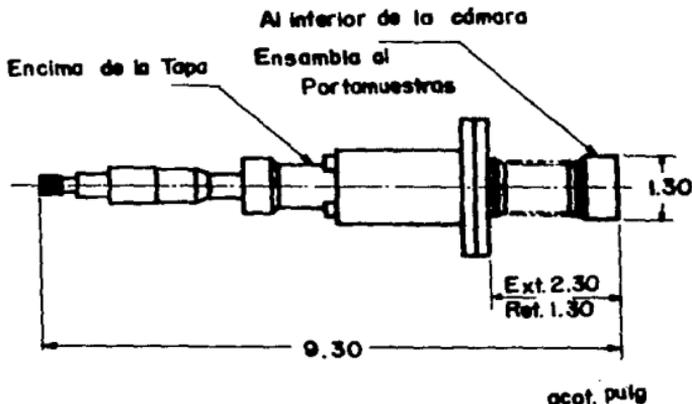


Figura II.9. Micrómetro de avance unidireccional adaptado a la tapa de la cámara de dispersión.

Una vez colocado el micrómetro en la tapa que sella a la cámara de dispersión por la parte superior, se consiguió hacer barridos verticales, es decir de arriba hacia abajo y viceversa. A este micrómetro se le adaptó un portamuestras en el extremo que se encuentra en el interior de la cámara y del que hablaremos más adelante.

#### II.1.6.2 EL PORTACOLIMADORES.

En la figura II.10 a) y II.10 b), se muestran las dos piezas A y B del portacolimadores hechas de aluminio, que se diseñaron para la microsonda con el objeto de colocar a los colimadores de acero inoxidable cuyos diámetros van desde 2  $\mu\text{m}$  hasta 100  $\mu\text{m}$ . El portacolimadores se colocó en la salida del haz, en la parte que separa a la cámara, de la línea de conducción (ver figura II.4).

En la figura II.10 a) se muestra la forma del ensamble en que van colocadas las piezas A y B, seguidas del microcolimador y del anillo de sujeción. En tanto que la figura II.10 b), muestra las dimensiones de las piezas del portacolimadores.

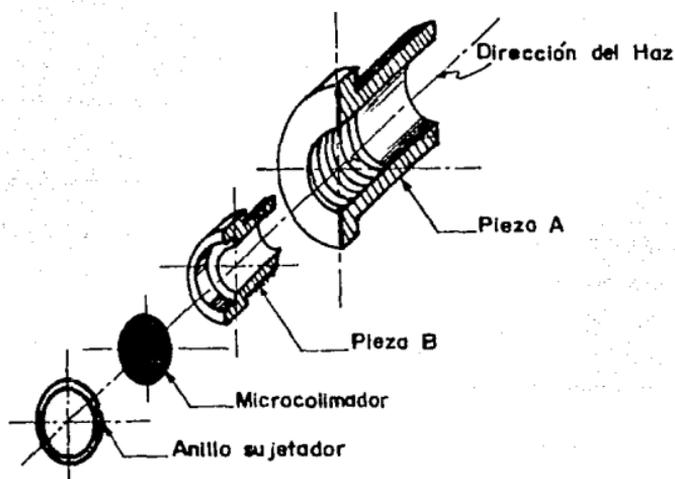


Figura 11.10 a). Ensamble del portacolimadores donde muestra a las dos piezas A y B seguidas del microcolimador y del anillo de sujeción.

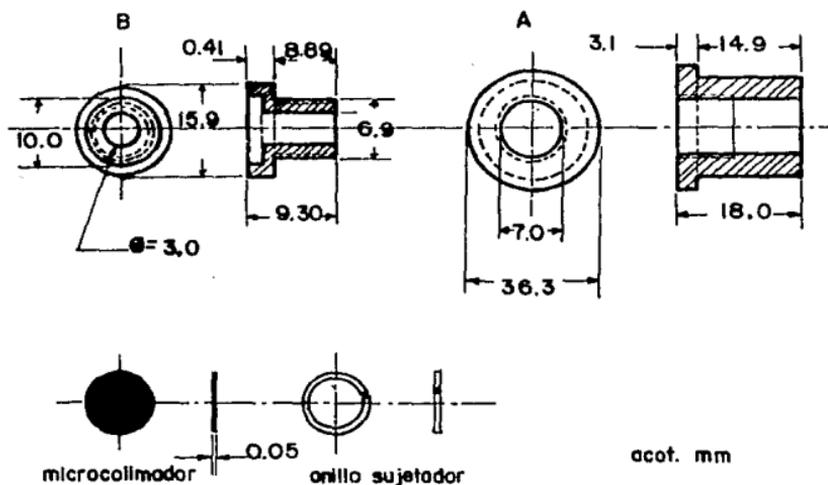


Figura 11.10 b). Dimensiones del portacolimadores.

### II.1.6.3 LOS COLIMADORES.

El juego de colimadores fue fabricado por Edmund Scientific (Barrington, N.J. EEUU) y tienen un espesor nominal de 0.05 mm. En el presente trabajo se decidió utilizar el colimador de 100  $\mu\text{m}$ , ya que se observó que para diámetros menores la corriente resultaba demasiado baja, con la eventual dificultad para obtener una estadística confiable.

### II.1.6.4 EL PORTAMUESTRAS.

La otra pieza complementaria para la microsonda fue el porta-muestras figura II.11 a) y II.11 b), hecho una parte de acrílico (la que hace contacto con la base del micrómetro) y la otra parte fue hecha de una solera de aluminio, y que conjuntamente forman al portamuestras al cual se le pueden colocar las muestras por la parte anterior así como por la posterior para que puedan ser recorridas por el haz de protones.

La figura II.11 a) muestra el ensamble del portamuestras, en tanto que la figura II.11 b), muestra las dimensiones del mismo.

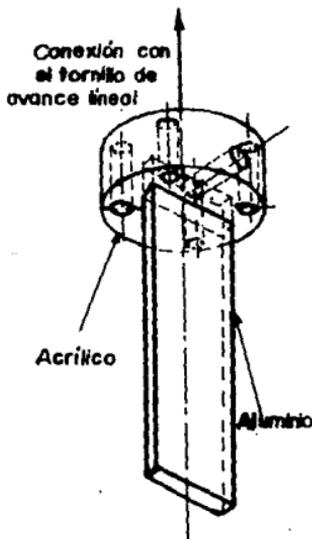


Figura II.11 a). Ensamble del portamuestras adaptado al micrómetro de avance lineal, para uso de la microsonda.

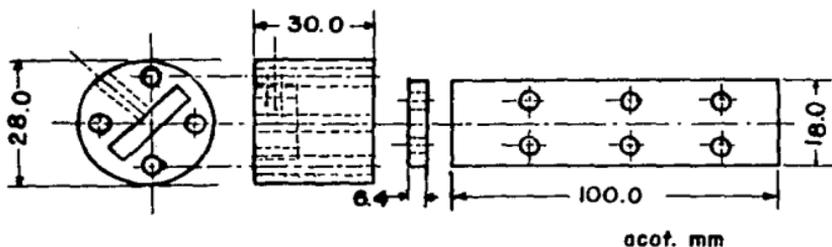


Figura II.11 b). Dimensiones del portamuestras.

## II.2 LA MICROSONDA.

Como se ha venido diciendo, hay una gran variedad de aplicaciones en las que se puede utilizar una microsonda de protones, por lo que es de especial interés en esta sección el caracterizar a la microsonda de protones que será empleada en el análisis PIXE que se hace frecuentemente en el laboratorio Van de Graaff de 700 keV.

### II.2.1 CARACTERIZACION DE LA MICROSONDA.

El problema de la caracterización de la microsonda para este caso particular, se basa prácticamente en que:

- 1) El microcolimador de acero empleado para éste trabajo, tiene un espesor de 0.05 mm (50  $\mu\text{m}$ ), por lo que se hará una estimación en cuanto al alcance de los protones en el acero, utilizando el simulador TRIM [14].
- 2) El objeto de emplear a la microsonda como complemento de la técnica PIXE, implica que para ciertos casos, se deba conocer el tamaño del haz que incide en las muestras, especialmente cuando estas tienen regiones comparables (o más pequeñas) que las dimensiones del haz o cuando se determina la agudeza de los límites entre diferentes capas elementales. Para estos casos, se requiere de un análisis para determinar la intensidad espacial del haz. Hay autores que cuantifican de manera analítica sus sistemas [13]. Sin embargo, en éste trabajo, se hizo un análisis experimental para detectar la intensidad espacial de nuestro sistema.

### II.2.1.1 ALCANCE DE LOS PROTONES EN EL ACERO DEL MICROCOLIMADOR (SIMULADOR TRIM).

Para resolver la primera parte de la caracterización de la microsonda, se usó el simulador TRIM [14], que es un programa para computadora y que entre otras cosas simula el alcance de los proyectiles en diferentes materiales. Este simulador tiene algunas ventajas, pues es ampliamente aplicable, produce resultados numéricos más precisos que los obtenidos teóricamente y ocupa menos memoria de máquina que si se obtuvieran con solución numérica directamente de la ecuación integral de transporte. El simulador toma en cuenta la mayoría de los efectos físicos que intervienen en el proceso de transporte de iones o retroceso en una material amorfo, basándose en colisiones binarias con el blanco en reposo y que además, puede ser extendido para incluir interacciones múltiples.

El programa considera al blanco como un sólido amorfo, despreciando las propiedades direccionales que presentan los cristales.

Para calcular el alcance de los protones provenientes del haz, con una energía de incidencia en la muestra de 700 keV, se usó:

La versión 6.0 (Beta) del TRIM  
con una masa = 1  
Acero cuya composición sería de:  
Cr(7%)  
Fe(74%)  
Ni(18%)

Densidad de 8 gr/cm<sup>3</sup>.

Obteniéndose:

Energía del ion	dE/dx Electrónico	dE/dx Nuclear	Alcance proyectado R <sub>p</sub>
700 keV	1.300E+2 keV/μm	1.121E-1 keV/μm	3.83 μm

De esta manera, los protones de 700 keV penetran hasta 7.66% del espesor del microcolimador de acero.

### II.2.1.2 LA INTENSIDAD ESPACIAL DEL HAZ INCIDENTE EN LAS MUESTRAS.

Muchas técnicas han sido empleadas por varios autores con el fin de determinar la resolución espacial de sus sistemas. Por ejemplo, un alambre de diámetro menor al tamaño del haz, o un borde recto que se mueve a través del haz, grabándose en cada paso el número de rayos X producidos. La resolución espacial es a menudo citada como la FWHM o la distancia desde el 12% al 88% del valor máximo de cuentas de la distribución resultante respectivamente [13].

Para la segunda parte de la caracterización de la microsonda en nuestro sistema, en cuanto al tamaño del haz que incide sobre las muestras, se usaron las dos técnicas mencionadas anteriormente, es decir la del alambre delgado y la de las láminas delgadas.

#### II.2.1.2.1 PARA EL ALAMBRE DELGADO.

Se utilizó un alambre delgado de tungsteno adquirido comercialmente cuyo diámetro medido con un tornillo micrométrico fue de 80  $\mu\text{m}$ . El alambre se colocó horizontalmente en el portamuestras para ser barrido verticalmente por el haz; se tomaron mediciones de la posición en cada paso de 0.25 en 0.25 mm alrededor y sobre el alambre, que fue colocado sobre una lámina de vanadio, buscando tener las energías de los rayos X en el espectro lo suficientemente separadas para diferenciar fácilmente entre el vanadio y el tungsteno. Una vez obtenidos los espectros PIXE, se consideraron las líneas M del tungsteno para la realización de la gráfica II.1 que nos dará la información acerca de la resolución espacial de nuestro sistema.

Debemos mencionar que en un principio se utilizaron 1.5  $\mu\text{C}$  de carga acumulada, pero notamos que el microcolimador se calentaba al "rojo", lo que supusimos se debía a la corriente de haz suministrada, por lo que bajamos la carga hasta 1  $\mu\text{C}$  estableciendo la corriente en 1.5 nA. Con los datos obtenidos en los espectros, procedimos a graficar No. de cuentas/carga acumulada Vs. posición, y mediante el ajuste de mínimos cuadrados para una Gaussiana, y sabiendo la relación que guarda la FWHM con la desviación estándar  $\sigma$  [1], encontramos que la FWHM=0.09 mm o 90  $\mu\text{m}$ , la gráfica II.1 muestra los datos resultantes que se usaron en el ajuste para determinar el tamaño del haz incidente.

#### II.2.1.2.2 PARA EL BORDE RECTO DE UNA LAMINA DELGADA.

Para el caso del borde recto de una lámina delgada, se usaron dos laminillas delgadas, una de vanadio y la otra de tantalio. Se colocó la de tantalio por encima de la de vanadio con el borde recto horizontal, a modo de hacer el barrido de forma vertical, de manera que la región de la interfaz pudiera ser detectada sin mayor dificultad. A partir de los espectros tomados, se consideraron las líneas K $\alpha$  para el vanadio y las líneas L $\alpha$  para el tantalio. En este caso se usó el 12% al 88% de la diferencia entre el valor máximo y el mínimo de cuentas de la distribución resultante. Los resultados de la distribución aparecen en las gráficas II.2 a) para el caso de las líneas K $\alpha$  del vanadio y II.2 b) para el caso de las líneas L $\alpha$  del tantalio, obteniéndose una resolución espacial con este método de 110  $\mu\text{m}$ .

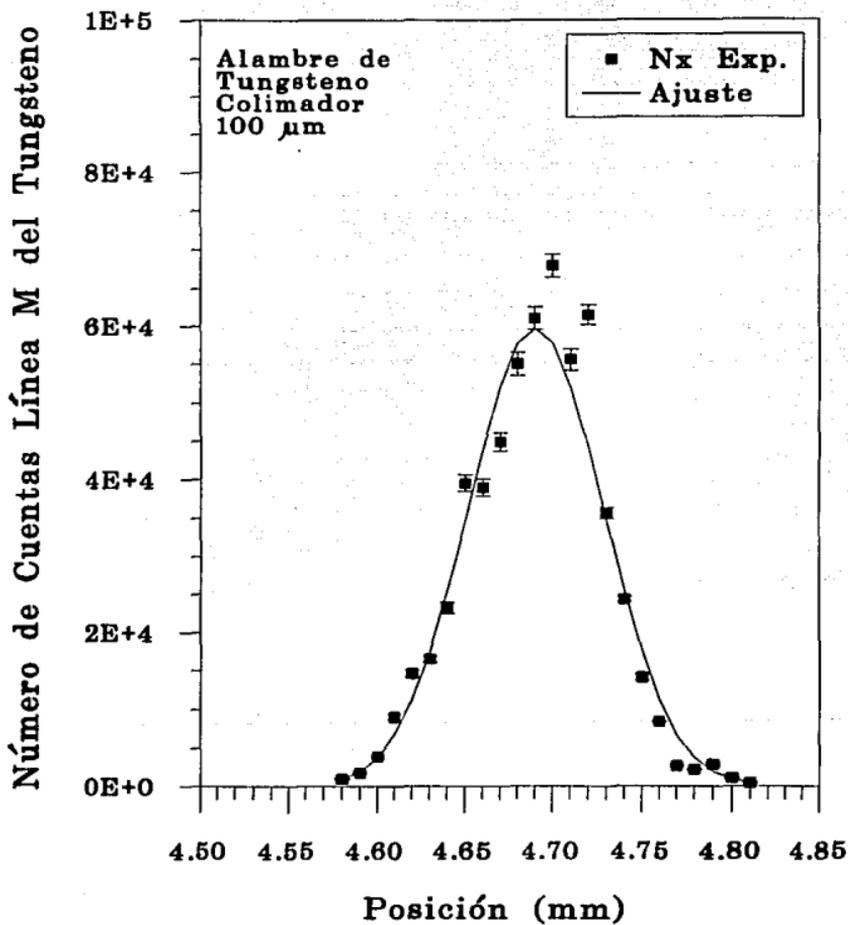
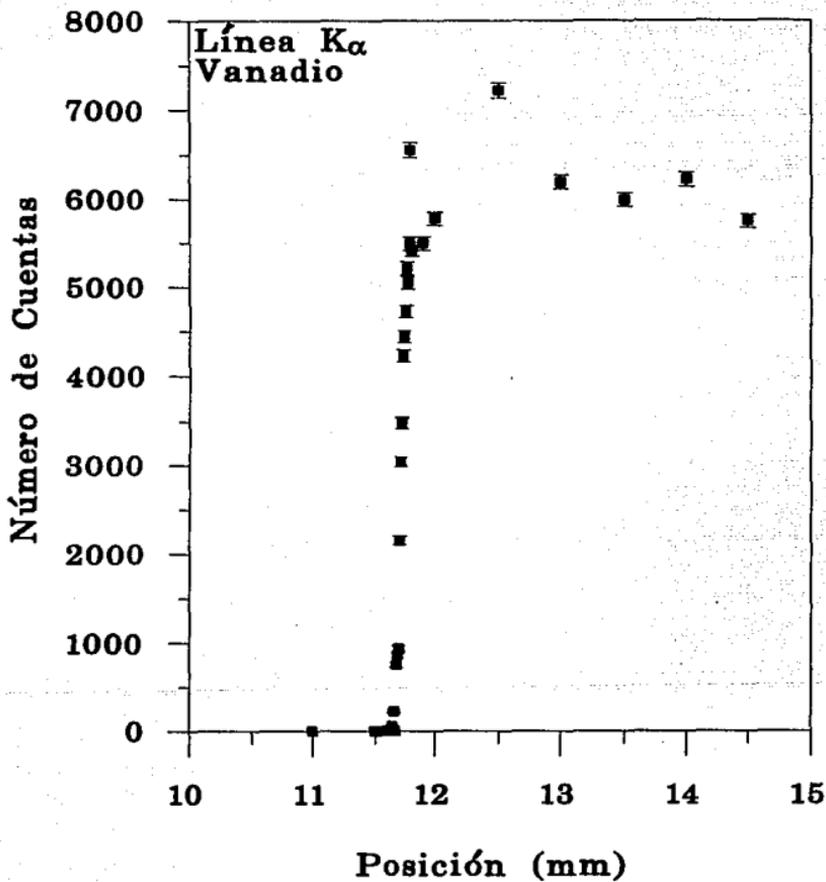
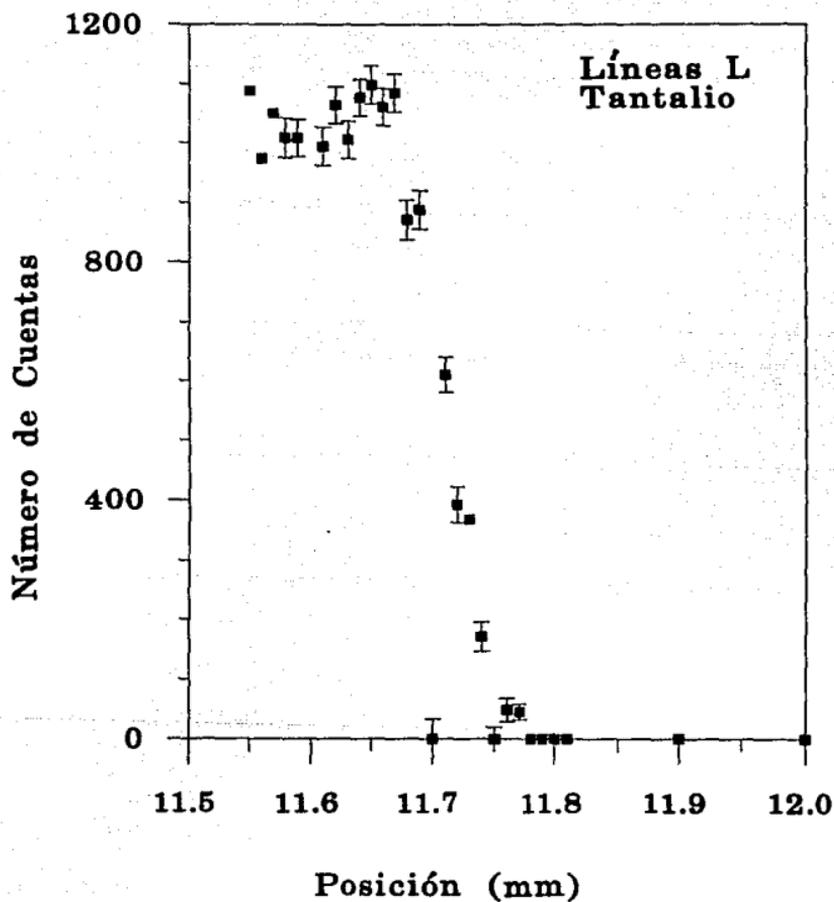


Grafico II.1. Curva experimental obtenida para el alambre delgado de tungsteno, para las líneas M.



Grafica 11.2 a). Curva experimental obtenida para las líneas K del vanadio.



Grafica 11.2 b). Curva experimental obtenida para las líneas L del tantalio.

## II.2.2 PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA LA RESOLUCION ESPACIAL.

La preparación de las muestras para la caracterización de la resolución espacial, no requirió de ninguna preparación especial o diferente de las utilizadas para el análisis PIXE. Se limpió el alambre así como las láminas con acetona para quitar el polvo y la grasa impregnadas y se tomó en cuenta la colocación en el portamuestras, es decir, una muestra con franjas de diferentes composiciones, deberá colocarse a lo largo de las franjas horizontalmente, recordando que el barrido del haz es vertical.

## II.2.3 EL USO DE LA MICROSONDA.

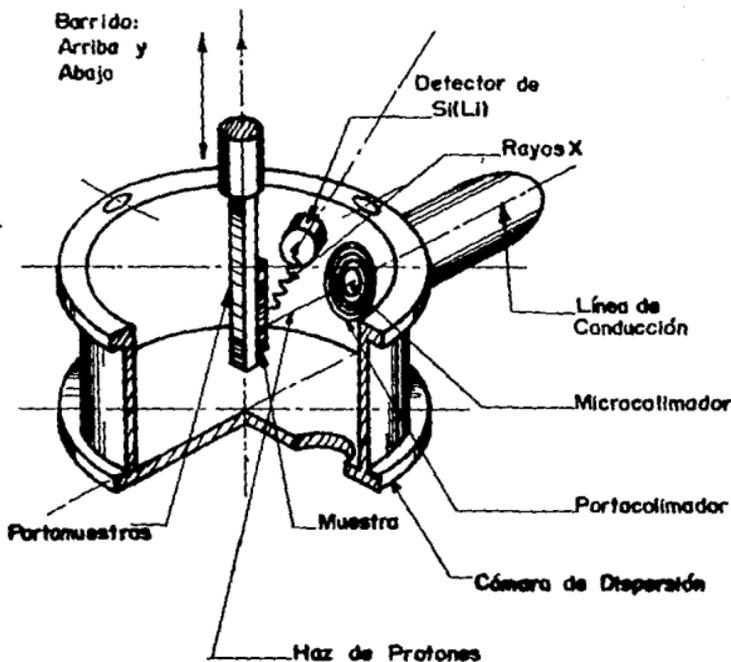


Figura II.12. Corte esquemático de la microsonda.

Con la caracterización de la microsonda, el uso de la misma consistirá simplemente en colocar a las muestras en el portamuestras teniendo cuidado de colocarlas de manera tal que las capas queden horizontales y se puedan barrer verticalmente. Se debe tomar en cuenta además que el tamaño de los pasos para el recorrido, será del orden de centenas de micras, y el barrido dependerá del problema de que se trate. En la figura II.12, se muestra un corte de la cámara de dispersión, donde se muestran las partes que intervienen directamente en el uso y manejo de la microsonda como el movimiento del barrido y la ventana del detector. Para la toma de los espectros, se sigue la misma metodología que se acostumbra en el análisis PIXE.

### CAPITULO III: ANALISIS Y RESULTADOS

Con el objeto de promover el uso de esta microsonda, y motivar a los usuarios potenciales para que despierte el interés en alguna investigación sugerida, en este capítulo se decidió presentar primeramente y de manera muy resumida, algunos trabajos que han utilizado las técnica PIXE con y sin la ayuda de microsondas en campos como la geología, la medicina y la biología, así como en la ciencia de los materiales, pues en la práctica son las áreas que con mayor frecuencia han requerido de análisis. Es importante mencionar aquí que en algunos trabajos aparte de PIXE, se utilizaron otras técnicas de análisis, algunas complementarias y otras comparativas y desde luego se trabajaron a distintas energías de haz.

Seguidamente, para probar esta microsonda y poder mostrar sus ventajas, se decidió trabajar con algunas muestras representativas de las que usualmente se analizan en PIXE. Aunque no es el objeto de esta tesis investigar correlaciones entre elementos, si se llevó a cabo en algunas de las muestras estudiadas.

Posteriormente se da el procedimiento de la preparación y montaje de la muestras. Además de lo expuesto en la sección II.1.5 referente al sistema de detección, se utilizaron dos programas de cómputo, el AXIL y el PIXEINT (que se describirán más adelante) para complementar el análisis de dichas muestras representativas. Estos programas de cómputo, fueron los que nos ayudaron en el cálculo de las concentraciones.

Caracterizada la microsonda, se propuso trabajar con tres muestras de diferentes composiciones químicas, y con el fin de comprender mejor las características y propiedades de las muestras empleadas, en este capítulo daremos una breve descripción de cada una de las muestras, mencionando algunas de sus características físicas y químicas.

### III.1 APLICACIONES POTENCIALES PARA LA MICROSONDA.

Como referencia para los posibles usuarios de la microsonda, es importante mencionar que su uso puede aplicado a muchos campos de la ciencia e ingeniería y que, por supuesto, las necesidades del análisis se puedan adecuar a las características de la microsonda, es decir para energías de haz de hasta 700 KeV y resolución espacial de 90  $\mu\text{m}$ .

#### III.1.1 APLICACIONES EN GEOLOGIA.

PIXE es una técnica analítica relativamente nueva que tiene la capacidad de detectar concentraciones de elementos de hasta 1 ppm, por lo que ha tenido y puede tener más de una aplicación considerable en el campo de la geología. Convenientemente debe de ser una herramienta para la determinación de la composición de minerales o rocas. En la última década ha habido progresos importantes en investigaciones geológicas; debido a ello, es que PIXE ha sido aceptada en geología como una técnica madura de análisis [9].

Los geólogos han utilizado varias técnicas para la determinación de la composición de rocas y minerales; sin embargo, estos se han ido adaptando a las nuevas tecnologías necesarias para la investigación en su área. El interés de los análisis resulta del hecho de que el geólogo puede deducir información acerca de las condiciones físicas y químicas bajo las cuales un material fue formado y a través de los cuales ha existido. Todo esto, a partir del conocimiento de la composición de las rocas y minerales. Los minerales o rocas quedan definidos en principio por sus elementos químicos, así como por la cantidad y distribución de los mismos dentro del material y que son indicativos del entorno geoquímico.

Recientemente muchos de los progresos de PIXE en aplicaciones geológicas y mineralógicas, han sido gracias al uso del microhaz, algunos autores le llaman micro-PIXE [15]. Las aplicaciones industriales y comerciales de PIXE en geología han sido de gran importancia, en tanto que micro-PIXE parece prometer en la actualidad la mayor parte del uso de las aplicaciones geológicas [9]. Sin embargo, PIXE o micro-PIXE no son las únicas técnicas de análisis a las que han recurrido los geólogos. Pese a esto, micro-PIXE mantiene ventajas sobre otras técnicas debido a: su disponibilidad rápida para la cuantificación de los resultados, la uniformidad del manejo de la información, la no destructividad de las muestras, la capacidad analítica multielemental con sensibilidad (como ya se dijo), de hasta 1 ppm y una resolución espacial en micras, así como alta confiabilidad y precisión. Cuenta con una disponibilidad apropiada de software y de hardware para el complemento de los análisis. La técnica además puede ser aplicada lo mismo a problemas que incluyen análisis para un gran número de muestras, así como para aquellos que requieren estudios de precisión para muestras intrincadas que tienen un tamaño del orden de micras.

Las rocas o minerales que presentan un tamaño, (espesor o perfil) del orden de 90  $\mu\text{m}$  son recomendados para hacer análisis con la microsonda desarrollada en este trabajo.

S.H. Sie y L.J. Cabri [16,17], piensan que hay algunos aspectos básicos que deben ser considerados para efectuar aplicaciones geológicas con una microsonda de protones: 1) La muestra que se observe a  $>100\times$  aumentos, debe permitir ver sus características microscópicas, tanto para muestras gruesas o minerales opacos, como para muestras delgadas y transparentes. 2) Manejar los pasos para el posicionamiento de las muestras con un micrómetro tan preciso como sea necesario. 3) Se recomiendan filtros absorbedores de rayos X que faciliten la selección y controlen la mayor cantidad de cuentas (digamos  $< 4000$  c/s), a fin de minimizar el efecto del apilamiento y optimizar la detección de los elementos de interés. Debemos remarcar que hay microsondas de protones con resoluciones espaciales  $< 1\ \mu\text{m}$  y con corrientes de haz  $< 1\ \text{nA}$ .

Para analizar los datos requeridos en aplicaciones geológicas hay programas de cómputo que son comunes en toda aplicación PIXE, las secciones eficaces de ionización parametrizadas o tabuladas se basan en la aproximación del encuentro binario (BEA) [18], o en la teoría ECPSSR [19,20] y son usadas en los cálculos conjuntamente con los cómputos de la fluorescencia y otros parámetros [21].

Se debe considerar algunas veces en el análisis, los efectos de la radiación secundaria [22] para líneas mayores en el espectro y que puede ser significativo en un número de muestras, por ejemplo, el efecto de Fe sobre el Cr en cromitas  $((\text{Fe,Mg})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4)$ , el Zn sobre el Fe en esfalerita o blenda ( $\text{ZnS}$ ) y del Au sobre el grupo de elementos del platino en los granos de Au.

### III.1.1.1. APLICACIONES EN COSMOQUIMICA.

Lo no destructivo de la técnica hace que micro-PIXE tenga una especial atracción para estudiar materiales extraterrestres, tales como los meteoritos y las muestras lunares. Los meteoritos son clasificados en grandes grupos de piedra, fierro y piedra-fierro. El primer grupo incluye dos tipos, condritas y acondritas.

La abundancia de los elementos que aparecen en condritas parece ser similar a la observada en la atmósfera solar, por lo que se piensa que existe una abundancia "primordial" de estos elementos en el sistema solar. Así también, con la ayuda de micro-PIXE, algunas muestras lunares traídas a la tierra por el programa Apolo, han sido estudiadas [23,24].

### III.1.1.2 APLICACIONES EN GEOTERMOMETRIA.

La repartición de elementos químicos en la tierra y las fases coexistentes entre ellos, pueden depender muy sensiblemente de la presión y la temperatura a la que están sometidos, por lo que en

geotermobarometría esta propiedad es explotada, especialmente para un grupo relativamente simple de pocos elementos en las rocas del manto. El desarrollo de la geotermobarometría fue acelerado por la llegada de las técnicas del microhaz, que ha permitido experimentos en el laboratorio con calibración, a altas presiones y temperaturas y que han involucrado pequeñas muestras [26].

#### III.1.1.3 XENOLITOS Y METASOMATISMO.

Las kimberlitas y basaltos de magmas alcalinos de la región de la base de la corteza y del manto superior, a menudo acarrear fragmentos del manto rocoso llamados xenolitos. Los estudios sobre estos xenolitos, complementados con la petrología experimental y la geofísica sísmica, han revelado la composición del manto y la estratigrafía, e incluso han mostrado efectos geodinámicos. La convección del manto superior produjo el agrietamiento que hay a la mitad del Océano Atlántico y a la subducción de las cortezas continental y oceánica bajo la plataforma continental. El material fundido y la extracción de fluidos surgidos de la placa subduccionada, condujo a un proceso complejo de alteración en las rocas del manto (metasomatismo) [27].

#### III.1.1.4 INCLUSIONES MINERALES Y DE MATERIAL FUNDIDO.

Los minerales a menudo contienen inclusiones, que son fragmentos de otros minerales o porciones de material fundido o fluidos atrapados durante la cristalización. Aislados del resto de la evolución, éstos preservan la composición química y las condiciones del sistema, en el momento en que fueron atrapados. Micro-PIXE es la técnica ideal para estudiar esta situación típica donde se presentan inclusiones del orden de decenas de micras o menos [28].

#### III.1.1.5 INCLUSIONES DE FLUIDOS.

Hay fluidos atrapados durante la formación de minerales en ambientes acuosos (sistemas hidrotérmicos), como en sistemas magmáticos en donde hubo inclusión de fluidos que incluyen fases de vapor y precipitación de minerales hijo. La gran penetración del haz de protones puede ser aprovechado para permitir el análisis de la composición del fluido sin dañar la inclusión. Micro-PIXE ha sido aplicado para estudiar la inclusiones de fluidos en cuarzo para sistemas hidrotérmicos [29,30].

### III.1.1.6 PETROLOGIA EXPERIMENTAL.

Se han hecho modelos detallados del magma extraído de la configuración primitiva de la parte superficial de la tierra, con base en los conocimientos precisos de la partición de elementos químicos entre fases coexistentes. Los coeficientes de partición pueden ser derivados empíricamente a partir del surgimiento natural de los grupos solamente cuando el sistema se considera cerrado y en equilibrio. Simulaciones en el laboratorio dan una alternativa, en condiciones que son controladas. Para muestras típicas de pequeñas cantidades, micro-PIXE es la herramienta analítica ideal, que ofrece un panorama de estudio sistemático en la partición geoquímica de elementos a niveles comparables con un sistema natural [31].

### III.1.1.7 MINERALOGIA DE SULFUROS.

Micro-PIXE ha sido utilizado para determinar distribuciones de elementos traza en muestras de yacimientos de sulfuros con valor comercial [32] y en mil concentrados asociados a otros minerales [33], enfatizando sobre la residencia de metales preciosos para beneficio. Por ejemplo, el oro surge sin impurezas, pero en extracciones sometidas a muy altos puntos de fusión, se observan soluciones sólidas o inclusiones submicroscópicas en otras fases normalmente relegadas a partículas pequeñas que pasan a través de un cedazo como la piritita ( $\text{FeS}_2$ ) y la arsenopiritita ( $\text{FeAsS}$ ).

### III.1.1.8 ELEMENTOS TRAZA EN ORO.

El oro libre se encuentra estrechamente aleado con la plata, en proporciones controladas por la temperatura ambiente, así como la actividad del S y la salinidad de los fluidos mineralizantes como las rocas origen. Los elementos que se presentan en las rocas origen como: Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, son también transportados para coprecipitarse a niveles de traza junto con el oro. Un estudio sistemático preliminar con micro-PIXE en granos de oro sólido y aluviales de varias zonas minerales en Tasmania, muestran algunos indicadores de las diferencias que hay entre distintos tipos de depósitos, estilos de mineralización y asociaciones mineralógicas [25].

### III.1.2 APLICACIONES EN MEDICINA Y BIOLOGIA.

Recientemente el papel que ha jugado la fisiología debido a los elementos traza en el cuerpo humano, con relación a la intoxicación y a la deficiencia de los mismos, ha atraído la atención de investigadores en los campos de la medicina y la biología. Los elementos traza resultan ser muy importantes en la comprensión de las funciones biológicas para elucidar su

distribución en los distintos tejidos. El análisis con micro-PIXE hace posible observar la distribución de varias trazas en una pequeña muestra casi simultáneamente, sin tener que dividir a la muestra en otras partes más pequeñas, motivo por el cual se propone el uso de la microsonda de protones para distintos estudios. De igual manera que en la sección anterior, a continuación presentaremos algunos trabajos hechos con PIXE de manera resumida.

### III.1.2.1 ANALISIS DE MUESTRAS DE GLANDULAS PITUITARIAS.

Es muy conocido que las distintas trazas de elementos, tales como Zn, Cu, Se y Ni, afectan a la función secretora de la parte anterior de la glándula pituitaria. Con el fin de esclarecer algunos de estos efectos, se ha investigado con PIXE en glándulas pituitarias de ratas que fueron tratadas y ratas que no fueron tratadas con la ingestión de selenio, con el fin de estimar el contenido de selenio y sus posibles efectos sobre otras posibles concentraciones de elementos [34].

### III.1.2.2 ESTUDIO DE TEJIDOS CALCIFICADOS.

La mayor cantidad de minerales en el ser humano se encuentra en huesos y dientes debido a la hidroxiapatita de calcio  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , mientras que en el cascarón de huevo y en el otolito de pescado es debido al carbonato de calcio. El proceso de calcificación es muy complejo y aún es poco conocido. La apatita en el hueso no permanece estática sino que se va removiendo en el transcurso de la vida, y por tanto el hueso se torna susceptible de enfermarse y deteriorarse con la edad, mientras que el esmalte de los dientes es atacado por ácidos poco fuertes de la boca. La apatita tiene una estructura cristalina interesante que resulta de una afinidad considerable con los iones flúor; incluso la traza de flúor se presenta cuando la apatita se cristaliza o recristaliza en concentraciones del 1% o más. Con la ayuda de una microsonda se pudo medir la concentración de calcio, lo que resulta un instrumento ideal para estos estudios [35].

### III.1.2.3 ANALISIS MULTIELEMENTAL PARA MUESTRAS DE BIOPSIAS.

Los análisis de biopsias son de importancia invaluable como una herramienta última de diagnóstico, especialmente en el caso de tumores. El reconocimiento al papel que juegan los elementos traza en el desarrollo y crecimiento de tumores, se basa en el análisis multielemental que presenta el material empleado para la biopsia [36].

#### III.1.2.4 CAMBIOS DE TRAZAS DE ELEMENTOS EN ENFERMEDADES CARDIOVASCULARES.

Las enfermedades cardiovasculares han sido referidas como enfermedades producidas por muchos factores. Esto significa que varios agentes sean considerados como factores de riesgo. La interacción de un pequeño grupo de elementos con lipoproteínas y otros lípidos en general, están asociados con la arterioesclerosis, que es la causa primordial de las enfermedades cardiovasculares. Algunos autores han revisado los efectos de algunos elementos esenciales que tienen relación con la arterioesclerosis como: Cr, Fe, Cu, y Zn. Con PIXE se determinaron: K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, y Rb en todas las muestras estudiadas [37].

#### III.1.2.5 EVALUACION DE LA PRESENCIA DE SELENIO EN MATERIAL BIOLÓGICO.

El selenio es un elemento que se encuentra comúnmente en el organismo de los seres humanos, de ahí la importancia para evaluar su presencia, incluso también en materiales biológicos. El selenio se encuentra prácticamente en todos los materiales de la corteza terrestre en distintas concentraciones y raramente excediendo 0.05 ppm. Con la ayuda de PIXE y debido a su variabilidad en el suelo, se ha visto que la ingestión cotidiana de selenio en el alimento es variable y puede ingerirse desde 10 hasta 300  $\mu\text{g}$  [38].

#### III.1.2.6 EFECTOS DE LA RADIACION IONIZANTE SOBRE ELEMENTOS TRAZA EN EL PELO.

Se han observado cambios en los niveles de concentración de elementos en el pelo como resultado de la exposición a la radiación ionizante durante el experimento. Las variaciones debidas a las concentraciones de fósforo y calcio son el resultado más sobresaliente. Combinando los cambios de las concentraciones con el diámetro del pelo, se puede obtener información acerca de la exposición de la radiación así como hacer una distribución de la dosis en el cuerpo [39].

#### III.1.2.7 ESTUDIO DE LA CORRELACION DE ELEMENTOS EN EL CUERO CABELLUDO HUMANO CON EL CANCER DE ESOFAGO.

La concentración de elementos en muestras de cuero cabelludo de pacientes con cáncer de esófago, la hiperplasia notable del epitelio de esófago y grupos normales fueron analizados utilizando la técnica PIXE. Se encontró un desequilibrio de elementos entre el grupo cancerígeno y el grupo de hiperplasia notable del epitelio de esófago. La evidencia del desequilibrio radicó en el contenido de elementos en el pelo de personas con (MHEE) que presentaron la concentración en el esófago [40].

### III.1.2.8 TOXICIDAD DEL ALUMINIO EN HIGADO Y CEREBRO DE RATA.

Para investigar la etiología de la enfermedad de Alzheimer, se examinaron tejidos con concentraciones de aluminio en hígado y cerebro después de la ingestión del aluminio en ratas sanas. Diez días después de la ingestión, el aluminio fue detectado en el cerebro y en el núcleo de la célula del cerebro mediante el análisis PIXE. También fue encontrado aluminio en el hígado y en el núcleo de la célula del hígado mediante PIXE. Los cambios morfológicos del cerebro de las ratas examinados 75 días después de la ingestión, fueron similares a los observados en el cerebro de pacientes con la enfermedad de Alzheimer. Estos resultados sostienen la teoría de que la enfermedad de Alzheimer es causada por la acumulación irreversible de aluminio en el cerebro y en los núcleos de las células del cerebro [41].

### III.1.3 APLICACIONES EN CIENCIA DE MATERIALES.

La ciencia e ingeniería de materiales se ha constituido como una disciplina de muy alto valor en estos tiempos debido a la importancia que ha tenido el desarrollo de nuevas tecnologías. Por esta razón micro-PIXE puede contribuir a dicho desarrollo.

#### III.1.3.1 ESTUDIO DE LA SEGREGACION INDUCIDA POR RADIACION (RIS) EN UN CRISTAL SIMPLE DE ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO SUS 304.

Fue estudiada la segregación inducida por radiación (RIS) en un cristal simple de acero inoxidable austenítico SUS 304, irradiado con una radiación inducida por iones  $Ni^{10+}$  de 140 MeV. El flujo de iones de níquel fue de  $6.4 \times 10^{14}$ ,  $2.1 \times 10^{15}$  y  $8.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente. Los métodos RBS y PIXE para un haz de iones de  $He^+$  de 1.8 MeV fue aplicado para analizar en la red la localización y desplazamiento de la menor a la mayor cantidad de elementos en la aleación, así como el desorden que presenta el cristal [42].

#### III.1.3.2 ANALISIS RBS-PIXE DE PELICULAS DELGADAS DE OXIDOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA Tc.

Debido al descubrimiento de óxidos superconductores de alta Tc, numerosos trabajos han sido publicados sobre la síntesis y caracterización de óxidos superconductores como los óxidos basados en Y y Bi. Muchos trabajos han sido hechos sobre el análisis composicional pero muy pocos se han hecho sobre la correlación entre la composición de los óxidos y varias propiedades, como por ejemplo las relaciones del cambio de fase, propiedades físicas y estructurales de las películas de los óxidos. Una de las razones por lo que sucede esto, es que dichas películas son usualmente muy delgadas ( $< 100 \text{ nm}$ ), y las espectroscopías utilizadas no producen

resultados satisfactorios debido a su alto ruido de fondo. Aunque RBS es uno de los métodos más confiables para hacer análisis de películas delgadas, su resolución en masa es pobre para elementos pesados, haciendo difícil el análisis para sistemas tales como el Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O, Ln-Ba-Cu-O (Ln=La-Lu) e Y- y sistemas Bi depositados en sustratos SrTiO<sub>3</sub> o LnAlO<sub>3</sub>. Por lo que con ayuda de las dos técnicas complementarias o combinadas RBS-PIXE, se espera resolver estos problemas [43,44].

### III.1.3.3 DETERMINACION ESTEQUIOMETRICA DE OXIDOS METALICOS EN PELICULAS DELGADAS.

Utilizando PIXE con la ventana del detector muy delgada, la estequiometría de óxidos metálicos en películas delgadas han sido investigadas. Como un ejemplo, se reporta la medida del cociente de concentración de O/Zr, para una película evaporada de ZrO<sub>2-x</sub> depositada sobre un sustrato de aluminio. La eficiencia relativa del sistema de detección para rayos X K del óxígeno a rayos X L del zirconio ha sido determinada experimentalmente por la normalización para la dispersión elástica del protón. El pico del óxígeno en el espectro de la retrodispersión se resuelve a partir del pico resultante del sustrato de aluminio para una energía de protón de 4.6 MeV [45].

### III.1.3.4 MEDICION DEL CONTENIDO DE FOSFORO EN SUSTRATOS DE SILICE.

Se ha medido el contenido de fósforo usando las técnicas PIXE y RBS en sustratos delgados de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+SiO<sub>2</sub> de un número de obleas de silicio. Haciendo el análisis con los dos conjuntos de datos y suponiendo una distribución uniforme de fósforo, resultó una discrepancia aparente. Se encontró con la ayuda de un simulador de computadora que la discrepancia podría ser disipada al introducir espesores no constantes de fósforo en el análisis de datos de RBS. Una investigación similar reveló que el análisis PIXE no fue sensible al espesor de fósforo [46].

### III.1.3.5 CANALIZACION PIXE PARA MEDIDAS DE CONCENTRACION Y LOCALIZACION DE Zn Y Cd DOPADOS EN CRISTALES DE InP.

Se presentan los resultados de la determinación de Cd y Zn dopados en cristales simples de InP usando espectrometrías PIXE y RBS utilizando un acelerador Van de Graaff de 2 MeV. Los cristales con orientación (100), fueron contaminados por termodifusión de átomos de Cd y Zn. Para las medidas de la concentración y de la localización se usó la técnica PIXE. Se obtuvieron medidas angulares de las líneas K del In, Cd y Zn. Los Rayos X del In fueron atenuados por una laminilla de rodio al frente del detector de Ge de baja energía [47].

### III.1.3.6 EFECTOS SECUNDARIOS EN ANALISIS PIXE DE ALEACIONES BINARIAS Y ESTRATOS SUPERFICIALES DELGADOS.

Las intensidades de los rayos X K de elementos medianos y rayos X L de elementos pesados, inducidos por el bombardeo de protones, son particularmente sensibles a cambios en los parámetros geométricos y pueden ser usados para determinar los espesores de los sustratos superficiales. La intensidad de los rayos X emitidos por el material del sustrato sobre los emitidos por la superficie del sustrato dependen sensiblemente del espesor del sustrato y varía en dos a tres órdenes de magnitud cuando el espesor del sustrato se incrementa de 1 a 20  $\mu\text{m}$ . Los efectos del tamaño del haz y los de la fluorescencia secundaria sobre los materiales adyacentes irradiados con una microsonda PIXE, también son discutidos. Para tamaños de haz muy estrechos (1  $\mu\text{m}$ ) y altos bordes en los coeficientes de absorción para blancos binarios que contienen elementos con pesos atómicos cercanos, la fluorescencia secundaria puede ser del mismo orden de magnitud que la de las señales primarias. Para mostrar las potencialidades del método, se midió el espesor del oro en cobre y níquel en hierro. La resolución espacial aparente de la microsonda PIXE para composiciones binarias de níquel-hierro y oro-cobre también se estudió [48].

### III.2 ELECCION DE LAS MUESTRAS REPRESENTATIVAS PARA PROBAR A LA MICROSONDA.

Como se mencionó anteriormente, la microsonda consiste de varios dispositivos que, juntos, dan como resultado la obtención de un haz con una resolución espacial lo más reducida posible y el barrido de las muestras en una o más direcciones. Tres muestras se seleccionaron para probar el uso de la microsonda: un trozo de diatomita, una piedra de cuarzo y un trozo de tubo de cobre corroído. Tanto la diatomita como el cuarzo, presentaban una composición sugestiva para hacer el análisis con la microsonda, pues se presentaban varias capas en la primera y una franja de color rojo en la segunda. En tanto que para el tubo de cobre, se pretendía buscar información acerca de las sustancias que aparecen en la acción corrosiva en varias regiones de la muestra.

#### III.2.1 LA DIATOMITA.

La muestra de diatomita fue proporcionada por un grupo de Biólogos de la Escuela Nacional de Estudios Profesionales-Iztacala que tiene un interés Paleolimnológico acerca de la muestra. Esta muestra fue extraída del sedimento de un lago en el estado de Tlaxcala. En la muestra se observan unas franjas oscuras y otras claras de aproximadamente 1 a 2 mm, y de la cual se desean saber las concentraciones en masa de la muestra. Con el objeto de comprender mejor a las diatomitas, a continuación daremos una descripción muy somera de éstas.

### III.2.1.1 DESCRIPCION GEOLOGICA DE LAS DIATOMITAS.

Las rocas de Silicatos. Comprenden a las diatomitas, tripoli, opokas, y varias concentraciones de silicio.

La diatomita [49], es una roca polvorienta en forma de terrón y es de color amarillento o gris claro formada por la acumulación de restos de esqueletos de algas diatomíticas microscópicas compuestas de hidruros de silicio. Algunas veces contiene una pequeña cantidad de partículas de arcilla, granos de cuarzo y glauconita. En algunos lagos, en un buen número de casos hay una agregación comprimida de sedimentos de tipo orgánico de silicio fosilizado de minúsculas diatomeas unicelulares caídas al fondo de dichos lagos.

### III.2.1.2 SEDIMENTACION LACUSTRE EN MEXICO.

En México hay numerosos vestigios de sedimentos de diatomáceas que han sido estudiados desde 1846. Algunos de estos sedimentos tienen interés económico como es el caso de las minas de San Simeón y Sta. Bárbara en el estado de Tlaxcala.

El lago de donde se extrajo la muestra para el estudio paleológico, se encuentra localizado en la parte oriental de la faja neovolcánica Mexicana, cerca de "Barranca Huexoyucan" en el estado de Tlaxcala a ( $19^{\circ} 21'N$  y  $98^{\circ} 17'$ ). El lago pertenece a los sedimentos lacustres de Tlaxcala, muchos de ellos formados por lagos salinos, aunque la muestra estudiada es parte de un vestigio de sedimentación de agua dulce. Datos indirectos indican que la diatomita fósil cercana a Barranca Huexoyucan tiene una estimación de la era del Plio-Pleistoceno para el lago [50]. La magnitud del depósito de diatomáceas se estima por encima de los 25 m y sus características muestran que el lago fue permanente [50] y probablemente mesotrópico en el período principal de la sedimentación de la diatomita, debido a la alta pureza de la misma (70 a 86%) [51]. Tales sedimentos de diatomita muestran una laminación en forma de capas visible (de color amarillo y gris), unas más claras que otras, de 1 mm de espesor aproximadamente. A primera vista este patrón sugiere una superposición de fenómenos diferentes, una periodicidad de erupciones volcánicas (fenómeno alogénico), que perturbó al fenómeno autogénico del lago. Por lo que al obtener datos más refinados probablemente permitan hacer una evaluación de fenómenos periódicos contra fenómenos no periódicos.

La microsonda se utilizó para hacer un análisis de concentraciones en masa de las distintas franjas que presentaba la muestra y así poder buscar la variación de la laminación en el sedimento.

Como dato comparativo, mostramos en la tabla III.1, concentraciones promedio en porcentaje de elementos de distintas diatomitas tomadas de México y Estados Unidos [52].

TABLA III.1

CONCENTRACIONES PROMEDIO DE ELEMENTOS (%), DE DIATOMITAS

Elementos	Zacapu, México	Georgia, USA
Al	3.2	1.4
Si	36.9	43.8
K	---	0
Ca	1.1	0.97
Ti	---	0
Mn	---	0.02
Fe	1.4	1.0

III.2.2 EL CUARZO.

Se dijo que la muestra de cuarzo presentaba una franja de color rojo, por lo que se propuso con la ayuda de la microsonda, buscar el por qué de la coloración. Dicha muestra fue tomada de una colección de minerales, por lo que para hablar del cuarzo, se hace necesario dar algunas características y propiedades del mismo.

III.2.2.1 UBICACION MINEROLOGICA DEL CUARZO.

Los TECTOSILICATOS se dividen en cuatro grupos y una serie de escapolitas, dentro de los cuales el cuarzo pertenece al grupo  $SiO_2$ .

Los TECTOSILICATOS (minerales en los que los iones oxígeno de cada tetraedro  $SiO_4$  están compartidos con tetraedros vecinos y dan lugar a una estructura con fuertes enlaces, en la relación Si:O de 1:2) [53]. Además del cuarzo, en este grupo se encuentra la tridimita, la cristobalita y el ópalo.

El armazón  $SiO_2$  en su forma más simple, es eléctricamente neutro y no contiene ninguna otra unidad estructural. Sin embargo, hay nueve maneras diferentes en las cuales los tetraedros enlazados pueden compartir todos sus oxígenos, construyendo al mismo tiempo una red continua tridimensional y eléctricamente neutra. Estas disposiciones geométricas corresponden a nueve polimorfos externos conocidos de  $SiO_2$ .

Cada uno de estos polimorfos tiene una morfología externa, dimensiones de celdilla y energía reticular características. Las consideraciones energéticas son las que determinan principalmente cuál de los polimorfos es estable, siendo las temperaturas de formación más elevada y con mayor energía reticular las que poseen

estructuras más dilatadas, lo que se refleja en un menor peso específico y menor índice de refracción.

### III.2.2.2 CARACTERISTICAS Y PROPIEDADES DEL CUARZO.

El cuarzo presenta cristales comúnmente prismáticos, con caras del prisma horizontalmente estriadas. Terminados generalmente en una combinación de romboedros positivos y negativos y que en ciertas ocasiones tienen idéntico desarrollo y producen el efecto de una bipirámide hexagonal (figura III.1a) [53]. En algunos cristales predomina un romboedro, o bien se presenta solo (figura III.1b). Las caras de los prismas pueden estar ausentes y la combinación de ambos romboedros da una apariencia de bipirámide hexagonal completa (conocida con el nombre de cuarzoide, figura III.1c). Algunos cristales están deformados, pero la existencia de estriaciones horizontales en las caras del prisma le sirve para la orientación del cristal. Las caras trapezoédricas trigonales x que se observan, algunas veces revelan la verdadera simetría; son como pequeñas truncaduras entre una cara del prisma y la del romboedro adyacente y se presentan en la parte superior derecha de las caras prismáticas en el curzo derecho (dextro) y en la parte superior izquierda en el cuarzo izquierdo (levo) (figura III.1d).

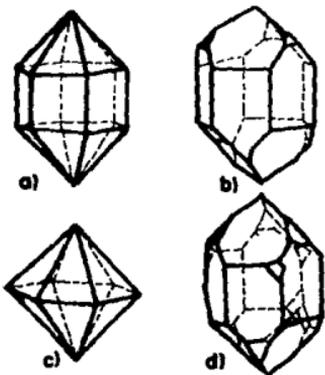


Figura III.1. Cristales de cuarzo.

El cuarzo presenta características físicas con una fractura concoide, brillo vítreo, (en algunas muestras graso), generalmente incoloro o blanco, pero frecuentemente coloreado por diferentes impurezas, pudiendo tomar entonces cualquier color transparente a

traslúcido, posee fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas. Entre los minerales, el cuarzo es el más próximo a un compuesto químico puro y tiene propiedades físicas constantes: Si 46.7%, O 53.3% [53].

Caracterizable por su brillo vítreo, fractura conocida y forma de cristal. Se distingue de la calcita por su mayor dureza y de variedades blancas del berilio por su dureza menor. Es infusible e insoluble excepto en ácido fluorhídrico.

### III.2.2.3 VARIEDADES Y YACIMIENTOS.

Existe una gran variedad de formas del cuarzo, a las que se le han aplicado nombres distintos. Las variedades más importantes son: El cristal de roca, la amatista, el cuarzo rosado, el cuarzo ahumado, el citrino, el cuarzo lechoso y el ojo de gato entre otros.

El cuarzo es un mineral común y abundante que se presenta en una gran variedad de condiciones geológicas. Aparece en muchas rocas ígneas y rocas metamórficas y es un constituyente principal de pegmatitas graníticas. Es el mineral ganga más común en las venas metalíferas hidrotérmicas y en muchas menas es el único mineral presente. En forma de sílex o pedernal, el cuarzo se deposita contemporáneamente en el fondo del mar, incluido en las rocas; las soluciones que contienen sílice pueden reemplazar a la caliza y formar capas de sílex. Al romperse las rocas cuarcíferas, el cuarzo, debido a su estabilidad mecánica y química, persiste en forma de granos detríticos, acumulándose en forma de arena. La arenisca y su equivalente metamórfico, la cuarcita, suelen estar compuestas principalmente de cuarzo.

### III.2.3 EL TUBO DE COBRE CORROIDO.

Aquellas personas en general que en el ejercicio de su profesión desean descubrir los errores de diseño en sistemas y equipos con respecto al problema de la corrosión, o que desean conocer el mejor procedimiento a seguir para proteger una estructura particular al mínimo costo, se ven obligados a buscar una mejor información acerca de dicho problema. En esta sección daremos una muy breve descripción del fenómeno de la corrosión dado que es un tema muy abundante y complejo para ser tratado en una sección de tesis cuyo objetivo es otro; daremos una definición; mencionaremos los dos tipos de corrosión que se presentan; mencionaremos también algunos métodos para medirla y al final de la sección describiremos un método para medir los productos de la corrosión, que es lo que mayormente nos interesa por la similitud que hay con PIXE y micro-PIXE.

Conociendo la importancia que tiene la corrosión en el uso industrial y en el ambiente cotidiano, la muestra (adquirida de entre el material de desecho del Instituto de Física) de tubo de cobre corroído utilizada para estas pruebas, fue seleccionada pensando en buscar alguna aportación (con la ayuda de la

microsonda) a la investigación que sobre corrosión se ha hecho con otras técnicas de análisis y que se realizan en otras disciplinas.

Definiremos a la corrosión metálica como el desgaste superficial que sucede en algunos metales cuando se exponen a ambientes reactivos. Los compuestos químicos que constituyen los productos de tal desgaste son parientes cercanos de las rocas minerales metalíferas que se encuentran en la corteza terrestre. En otras palabras, las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales.

El fenómeno de la corrosión se presenta a diferentes temperaturas; superiores a los 200°C, ambiente y a bajas, produciéndose en cada caso con factores diferentes [54]. Nos abocaremos en este segmento solo a la corrosión a temperaturas ambiente ya que es el que más comúnmente se presenta en la vida cotidiana.

A la temperatura ambiente, el avance de la corrosión es electroquímico y está determinado por un número de factores, de entre los cuales, tiene primordial importancia la naturaleza agresiva y la concentración de cualquier reactivo oxidante que esté presente. Empero, a diferencia de la corrosión a temperaturas elevadas, la rapidez de corrosión electroquímica no sólo está determinada por las propiedades conductoras de las capas superficiales formadas por el proceso, sino también por factores cinéticos, tales como la difusión volumínica y las reacciones de transferencia de electrones, todos los cuales, por supuesto ocurren más lentamente a bajas temperaturas. El estudio de la corrosión a bajas temperaturas es entonces un estudio de la electroquímica, la cinética heterogénea del electrodo, y la influencia de la temperatura, el pH, la concentración y geometría de la muestra sobre la disolución metálica y sobre la formación y propiedades de las capas superficiales.

A las temperaturas en las que el agua es líquida, el proceso de corrosión que predomina es electroquímico; esto es, el desgaste metálico ocurre por disolución anódica. Así, aún en aire húmedo, en el cual no está presente una masa de agua, puede formarse una capa muy delgada de agua, quizá como resultado de la hidratación de una capa sólida de óxido, sulfuro o carbonato, formada químicamente al principio. La condensación ocurrirá cuando la presión del agua en el ambiente exceda a la presión parcial (esto es, la actividad) del agua de cristalización en una sal, por ejemplo. Es esta capa delgada de agua la que proporciona el solvente y el electrolito conector necesario para la corrosión electroquímica. Cualquiera que sea el origen del agua, ya sea una capa condensada o una masa, los mecanismos básicos de la corrosión son similares. El metal se disuelve primero como iones y los productos sólidos tal como el moho, pueden o no formarse mediante una reacción subsecuente.

### III.2.3.1 FORMAS DE CORROSION.

Hay dos formas generalizadas de corrosión, la corrosión uniforme o "ataque uniforme" que es quizá la más comúnmente encontrada y que

se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del componente metálico, y la corrosión desigual como: el "ataque en hendiduras", "ataque galvánico (bimetálico)", "ataque por picado" y "ataque por colisiones (corrosión-erosión)" [54].

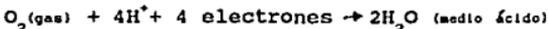
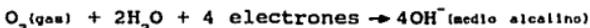
### III.2.3.2 MEDICION DE LA CORROSION POR METODOS ELECTROQUIMICOS.

Como ya se dijo, la corrosión más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la gran cantidad de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito (en caso de no estar el metal enterrado o sumergido) el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70 % o superior [54].

La corrosión ocurre espontáneamente denotando la existencia de una zona anódica, una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la existencia de estos tres factores para que ocurra la corrosión. Para que la corrosión pueda existir, se requiere del contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica. Por ejemplo, la reacción de oxidación que sucede en el ánodo para el caso del zinc es:



en el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución (figura III.2). El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



En el cátodo, la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal (figura III.2), cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

Cuando la corrosión ocurre de manera uniforme sobre una superficie metálica, los ánodos y los cátodos se mueven constantemente por todos lados, siempre intercambiándose a medida que aparecen esquinas y otras irregularidades superficiales debido al desgaste metálico. El área anódica efectiva entonces coincide con el área catódica efectiva y ambas son entonces iguales al área nominal que se presenta al ambiente corrosivo.

La rapidez de corrosión  $y_2$  puede expresarse ya sea como una densidad de corriente ( $\text{A}/\text{m}^2$ ) o como una rapidez promedio de penetración ( $\text{mm}/\text{año}$ ).

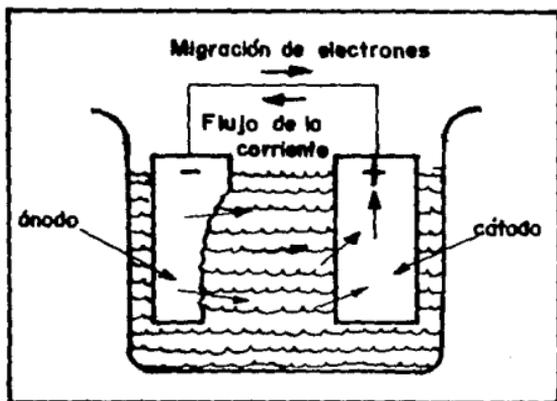


Figura III.2. Dirección del flujo de corriente entre un ánodo y un cátodo en una celda de corrosión. Las flechas representan la dirección de la corriente eléctrica fluyendo a la solución desde el ánodo al cátodo y regresando desde el cátodo al ánodo a través de un hilo metálico conductor.

El primer método electroquímico para medir la rapidez de corrosión es lo que se conoce como "la determinación del potencial de corrosión"[55]. En este método intervienen conceptos como: "potencial mixto de corrosión", "sobrepotencial anódico", potencial individual de equilibrio del metal" y la "pendiente de Tafel apropiada".

La medición del potencial mixto se realiza mediante un voltímetro de alta impedancia conectado al metal y con un electrodo de referencia adecuado y sumergido en el electrolito, figura III.3, y como electrodos de referencia, se utilizan algunos metales convenientes como el calomel saturado (ECS) y el de sulfato de cobre saturado (ESCS).

Hay un segundo método electroquímico para la determinación de la rapidez de corrosión mediante "la medición de la conductancia de polarización" [54]. En este método aparecen conceptos como: "Polarización por concentración", "sobrepotencial por activación", "la conductancia de polarización", y se basa sobre la suposición de que la corrosión se encuentra frecuentemente controlada por el sobrepotencial de activación. Es importante mencionar que ningún

método electroquímico puede usarse si el componente está expuesto a un ambiente gaseoso o si sólo se moja en forma parcial o intermitente [54].

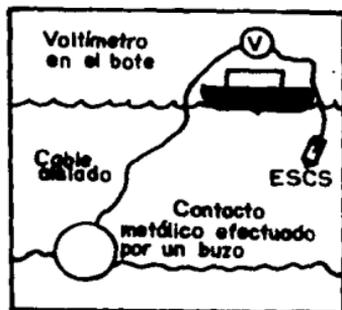


Figura III.3. Medición del potencial de corrosión de una tubería submarina. Si está fluyendo corriente eléctrica en el agua de mar, como sería el caso si la línea estuviera protegida catódicamente, las caldas IR se minimizan llevando el ESCS cerca del punto de contacto.

### III.2.3.3 MEDICION DE LA CORROSION POR METODOS FISICOS.

La apreciación visual es la forma más rápida y obvia de estimar el curso de la corrosión. La cuantificación de la información implica por lo general someter pequeños trozos del metal al medio ambiente de servicio y medir la pérdida de peso después de cierto tiempo. Pueden realizarse determinaciones similares en el laboratorio, pero puede ser difícil simular el ambiente de servicio con suficiente precisión.

Cuando la corrosión no es uniforme, como en el ataque por hendiduras, picaduras y agretamientos, necesita evaluarse considerando la incidencia (frecuencia) de picaduras o bien, el deterioro localizado de cualquier recubrimiento superficial (como en el caso de los automóviles). La incidencia de picadura puede evaluarse fácilmente contando el número de picaduras en áreas representativas de la superficie. Luego se puede hacer una gráfica del perfil de distribución como el de la figura III.4a, y evaluar el progreso de la corrosión mediante los cambios en: 1) el diámetro de la picadura más grande, 2) el diámetro de la picadura más frecuente, 3) el número total de picaduras por unidad de área,

de acuerdo con el interés. Por otro lado cuando lo que interesa es la resistencia mecánica o la carencia de fugas de un recipiente, lo que más importa es la profundidad de las picaduras, y más especialmente la profundidad de las picaduras más hondas (figura III.4b).

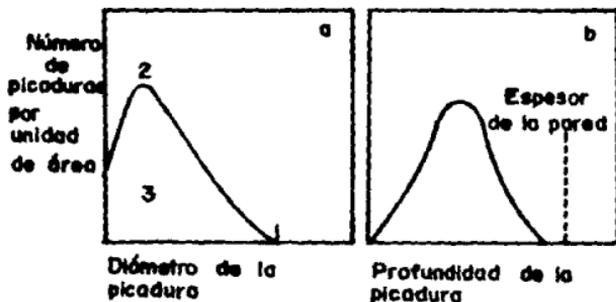


Figura III.4. Perfil de distribución por ataque de picadura: a) área afectada apariencia visual, b) profundidad de penetración.

Los micrómetros y aparatos ultrasónicos pueden ayudar a esta tarea más fácilmente, aunque la medición en el lugar de la corrosión que ocurre en una pared interior de un reactor o un contenedor, se realiza mejor por medios ultrasónicos. Se utilizan dos transductores de forma adecuada en el exterior, uno para transmitir la señal del pulso ultrasónico (generalmente 500 KHz o más) y el otro para recibirlo. Puede utilizarse una pantalla de rayos catódicos para mostrar el intervalo de tiempo y así, la profundidad de la superficie reflectora, o bien, puede emplearse un microprocesador para leer esto directamente. Utilizando frecuencias en la región de 1 MHz, es posible alcanzar sensibilidades de menos de 1 mm.

#### III.2.3.4 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSION.

Los productos de corrosión se encuentran siempre relacionados con la química del agente corroyente (esto es, el medio corrosivo). Los productos de corrosión por lo regular son sólidos o por ejemplo forman unos lodos en el fondo de un barco que los contiene. Con frecuencia la examinación en el lugar es fundamental puesto que los colores pueden cambiar durante el transporte hacia

el laboratorio de análisis (por ejemplo, los sulfuros negros se oxidan a sulfatos blancos y la magnetita hidratada verde  $-\text{Fe}_3\text{O}_4$  se convierte a la forma negra cuando se seca), y aún los colores pueden dispersarse (por ejemplo, el  $\text{H}_2\text{S}$  asociado con la bacterias reductoras de sulfatos). Sin embargo, el propósito del análisis por lo general es determinar por qué ocurrió el ataque, y esto puede lograrse mediante el análisis por fluorescencia de rayos X de la muestra sólida para identificar a los elementos presentes. Este análisis por lo regular utiliza la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, que implica la iluminación de la muestra con rayos X, sea ésta líquida o sólida. Los rayos X característicos emitidos entonces por los átomos excitados, son difractados por un espectrómetro de cristal y la discriminación espacial de las distintas longitudes de onda permite hacer las estimaciones cuantitativas de los elementos presentes en la muestra. Los elementos ligeros como el oxígeno no pueden detectarse con esta técnica.

### III.3 PROGRAMAS DE COMPUTO PARA EL ANALISIS DE LAS MUESTRAS.

El análisis que se hizo para las tres muestras antes mencionadas, fue hecho con la ayuda de dos programas de cómputo. Una vez obtenido el espectro PIXE con el analizador multicanal, utilizamos el programa AXIL y el programa PIXEINT. Dichos análisis fueron hechos para blanco grueso y cuya cuantificación viene dada por la ecuación I.24.

#### III.3.1 EL PROGRAMA AXIL.

Una vez obtenidos los espectros experimentales de las muestras o blancos gruesos, se calculan los rayos X producidos por las líneas de emisión de los elementos que componen al material mediante el Programa AXIL [56]. Dicho programa integra las cuentas bajo los picos del espectro. Las cantidades que se obtienen de esta manera representan el número de fotones de rayos X experimentales.

Para llevar a cabo el análisis cuantitativo, se calculan los rayos X teóricos a partir de una propuesta de composición elemental basada en la estequiometría del material. Posteriormente se realiza una comparación entre los resultados teóricos y los experimentales, lo que sirve para ir ajustando la proposición original poco a poco, en un proceso de refinamiento, hasta que se obtiene la máxima coincidencia de las cantidades de rayos X teóricos con los experimentales. Al llegar a este punto se considera que se ha obtenido el análisis cuantitativo del material.

### III. 3. 2 EL PROGRAMA PIXEINT.

Considerando a la ecuación I.24, se realiza el cálculo teórico de la cantidad de rayos X a partir de una propuesta de la composición elemental del material. Para ello se emplea el programa PIXEINT. Las cantidades obtenidas de esta manera, representan la cantidad de rayos X teóricos.

El programa PIXEINT para su funcionamiento, requiere la información de los archivos de datos relativos a los coeficientes para el cálculo del poder de frenamiento, energías de ligadura de electrones a los átomos, energías de los rayos X emitidos, parámetros para el cálculo de la sección eficaz de producción de rayos X y coeficientes másicos de atenuación. Es preciso proporcionarle el número de elementos que componen al material, los elementos que componen al material, así como las líneas que se usarán para el análisis ( $K$ ,  $L\alpha$ ,... según corresponda), la eficiencia del detector para cada línea usada, y el porcentaje en masa de la composición del elemento en el material. Además, deben de proporcionarse las condiciones experimentales de energía de incidencia de las partículas y ángulo de detección de los rayos X con respecto a la normal. Por último, se establece el tamaño del intervalo de integración. Así, el programa normaliza las concentraciones.

El programa PIXEINT realiza el cálculo de los coeficientes másicos de atenuación y al comenzar la integración, calcula simultáneamente los rayos X primarios y secundarios mostrando en la pantalla la profundidad del material a la cual se calcula (en  $\text{gr}/\text{cm}^2$ ).

Como resultado del empleo del programa PIXEINT se obtienen los rayos X primarios y los producidos por fluorescencia secundaria (rayos X secundarios), y los rayos X totales, que son la suma de los dos anteriores.

La integración numérica se efectúa empleando el método de Simpson. La fluorescencia secundaria se calcula por el método propuesto por Rickards [57]. Las magnitudes más importantes involucradas en el programa PIXEINT son la sección eficaz de producción de rayos X, el poder de frenamiento y los coeficientes másicos de atenuación de rayos X.

El cálculo de la sección eficaz de producción de rayos X se realiza a través del cálculo de la sección eficaz de ionización según la descripción ECPSSR [19,58], descrita en el capítulo I. El algoritmo empleado es el desarrollo de Smit [59]; requiere de las tabulaciones de fluorescencia de las subcapas de Krause [60]; el cociente  $K\beta/K\alpha$ , necesario para conocer las intensidades relativas, se toma de las tablas de Khan y Karimi [61]. Para el caso de las líneas L, se emplean las producciones de fluorescencia de Krause, las probabilidades de transición de Coster-Kronig y las razones de emisión de las tabulaciones de Scofield [62].

El poder de frenamiento se obtiene de un ajuste con expresiones analíticas, hecho por Eppacher [63] a las tablas de Janni [64] donde se proporciona esta magnitud en un amplio intervalo de energías menores a 1 MeV.

Para el cálculo de los coeficientes másicos de atenuación se realiza a partir de los ajustes semiempíricos de Tinh y Leroux [65]. La energía de los rayos X no debe sobrepasar a los 40 KeV.

La fluorescencia secundaria se calcula considerando la atenuación de los rayos X producidos en dicho material y que son capaces de excitar a los electrones de los otros elementos, lo cual aumenta la cantidad de rayos X característicos emitidos por estos elementos. Como se dijo en el capítulo I, en ocasiones su contribución es de tal magnitud que es necesaria tomarla en cuenta.

De esta manera es como se obtienen las cantidades de rayos X teóricos producidos por un material con una concentración propuesta, y cuando se obtiene una buena similitud con las cantidades experimentales, se considera que se ha obtenido la composición del material estudiado.

#### III.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se presenta un resumen del procedimiento experimental, que se llevó a cabo siguiendo los pasos descritos a continuación:

- 1) *La Concepción de la Microsonda.* Tomando como referencia la literatura que describe el uso de los micro-haces y viendo su utilidad en las aplicaciones de PIXE en distintas disciplinas científicas y técnicas, se pensó que una microsonda podía ser adaptada al sistema existente en el laboratorio Van de Graaff de 700 KeV, por lo que se procedió a diseñar los complementos necesarios para adaptar la microsonda y que han sido mencionados en la sección (II.1.6). Así, tanto el portacolimadores como el portamuestras fueron hechos en los talleres del propio Instituto y posteriormente fueron adaptados a dicho sistema.
- 2) *Adaptación al Sistema.* Una vez adaptadas las piezas para la microsonda en la cámara de dispersión como el tornillo de avance lineal, el portacolimadores y el portamuestras, se trabajó en las pruebas para identificar qué microcolimadores (ver sección II.1.6.2) podrían ser usados en la microsonda, dando como resultado que los colimadores menores de 100  $\mu\text{m}$ , no serían de utilidad dada la estadística pobre obtenida.

Se usó el simulador TRIM, para calcular la penetración de los protones en el acero, con el objeto de dejar fuera de toda duda la contribución de protones que pudieran atravesar el espesor del microcolimador y aparecer en la resolución espacial.

- 3) **La Resolución Espacial.** Teniendo una buena estadística con el microcolimador de 100  $\mu\text{m}$ , se empezó a trabajar en la resolución espacial del micro-haz, como se mencionó en las secciones (II.2.1.2.1 y II.2.1.2), primeramente con el alambre delgado de tungsteno y posteriormente se hizo lo propio con el borde de la lámina de vanadio sobre la de tantalio. El alambre fue cortado y limpiado con acetona para eliminar los posibles residuos de grasa y posteriormente fue colocado en el portamuestras para el bombardeo. En el caso de las laminillas, éstas fueron limpiadas con acetona para después colocarlas con el borde de la laminilla de tantalio horizontalmente. Con la ayuda del FWHM y los mínimos cuadrados para la primera, y la distancia desde el 12% al 88% del valor máximo de cuentas en la segunda, se obtuvieron las resoluciones espaciales respectivas de 90 y 110  $\mu\text{m}$ .
- 4) **Selección de las Muestras para las Pruebas.** La selección de las muestras para probar la microsonda no requirió de mucho análisis, pues se pensó desde un punto de vista práctico en algo que presentara ciertas peculiaridades en las muestras. Así, resultaron las capas de la diatomita, la franja roja del cuarzo y por último la corrosión presente en el tubo de cobre.
- 5) **Preparación de las Muestras.** Como se mencionó en la sección (II.2.2), no se requirió de alguna técnica especial de preparación para las muestras usadas, pues en el caso de la diatomita, solo se cortó con la ayuda de una navaja de acero. Para el cuarzo solamente se limpió el polvo con la ayuda de acetona y para el tubo de cobre se cortó un trozo cuidando de no tocar el área de interés con el objeto de no contaminar a la muestra.
- 6) **El bombardeo de las muestras.** Teniendo las muestras preparadas, se procedió a bombardear una a una las tres muestras, con lo que se obtuvieron los respectivos espectros PIXE por tiempo.

Por último, para el cálculo de las concentraciones en masa de la diatomita, procedimos primero a utilizar el programa AXIL para obtener el número de fotones de rayos X y posteriormente usamos el programa PIXEINT para la obtención de dichas concentraciones.

Para los resultados del cuarzo y del tubo de cobre se usó solamente el programa AXIL, presentándose los resultados en función de los rayos X relativos.

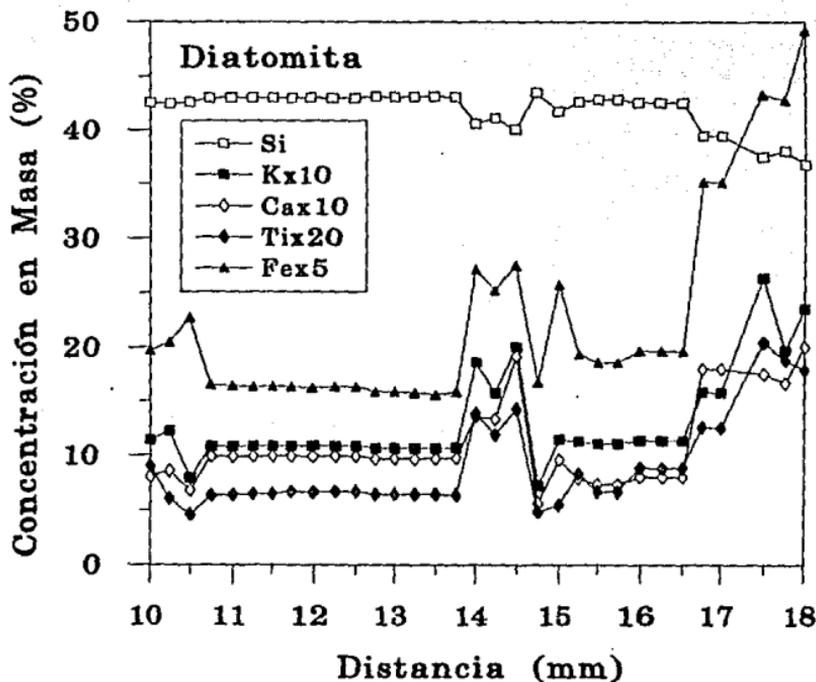
#### III.4.1 ESPECTROS POR TIEMPO.

Con el objeto de obtener una estadística confiable en los espectros PIXE de este trabajo, se observó que la forma de los picos de los espectros, quedaba bien definida cuando se suministraba carga suficiente a partir de los 400 segundos. Por lo que se decidió tomar, para cada posición de la muestra, espectros por tiempo. Así, para el caso de la diatomita se obtuvieron los espectros con una exposición de haz de 600 segundos. Para el cuarzo de 450 segundos y para el tubo de cobre también de 600 segundos.

### III.5 RESULTADOS.

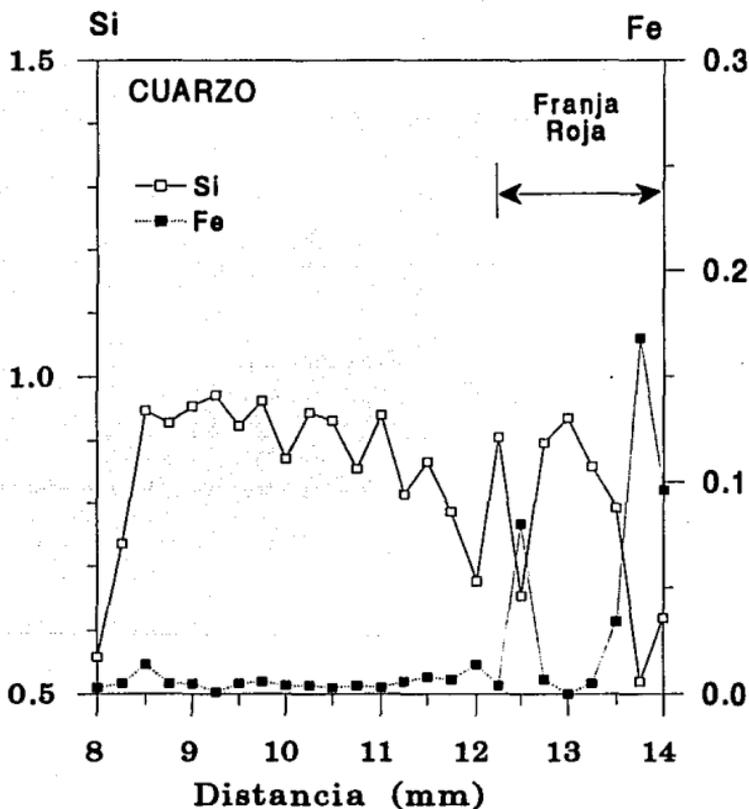
Los resultados mostrados a continuación, se referirán a las muestras usadas en la prueba del uso de la microsonda, ya que los resultados obtenidos para la caracterización de la microsonda ya fueron expuestos en el capítulo II en la sección II.2.1.

La gráfica III.1, muestra los resultados obtenidos de las concentraciones en masa de la diatomita. La incertidumbre estimada es de 20%. Las gráficas III.2 a la III.8, muestran los resultados para el cuarzo y el tubo de cobre corroído.



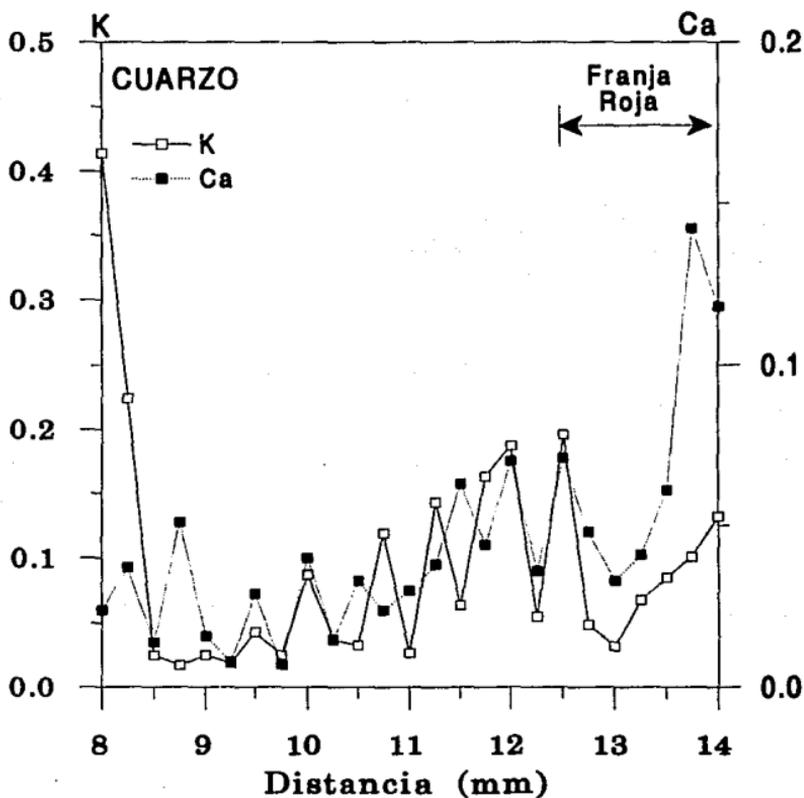
Gráfica III.1. Concentración en masa (%) para la diatomita.

# Intensidad Relativa de Rayos X

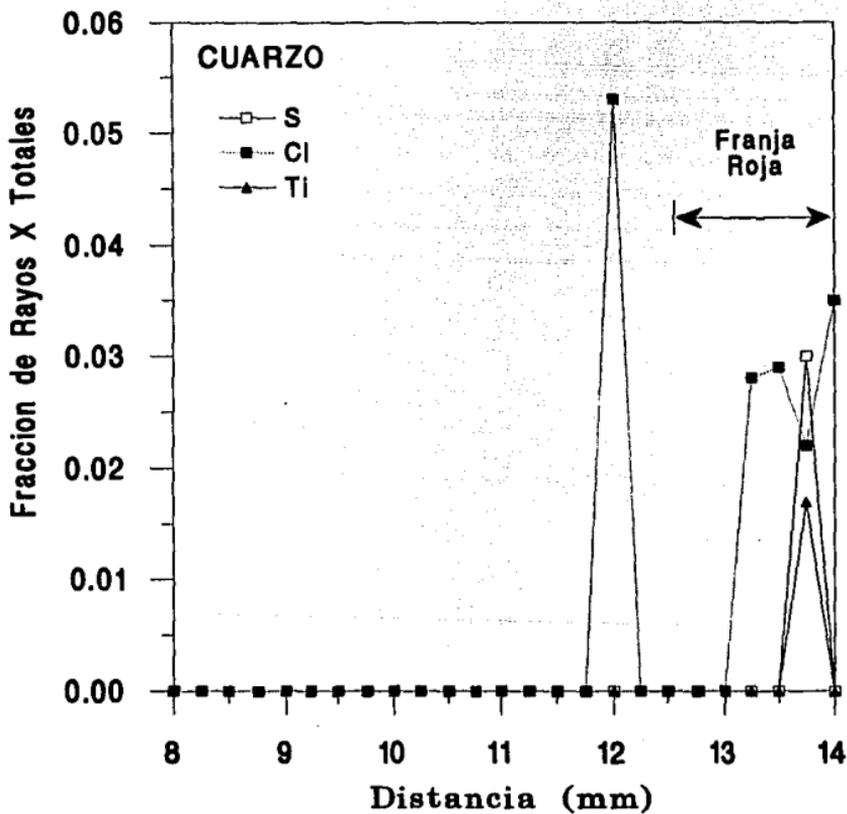


Gráfica III.2. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X de Si y del Fe, para la muestra de cuarzo.

## Intensidad Relativa de Rayos X

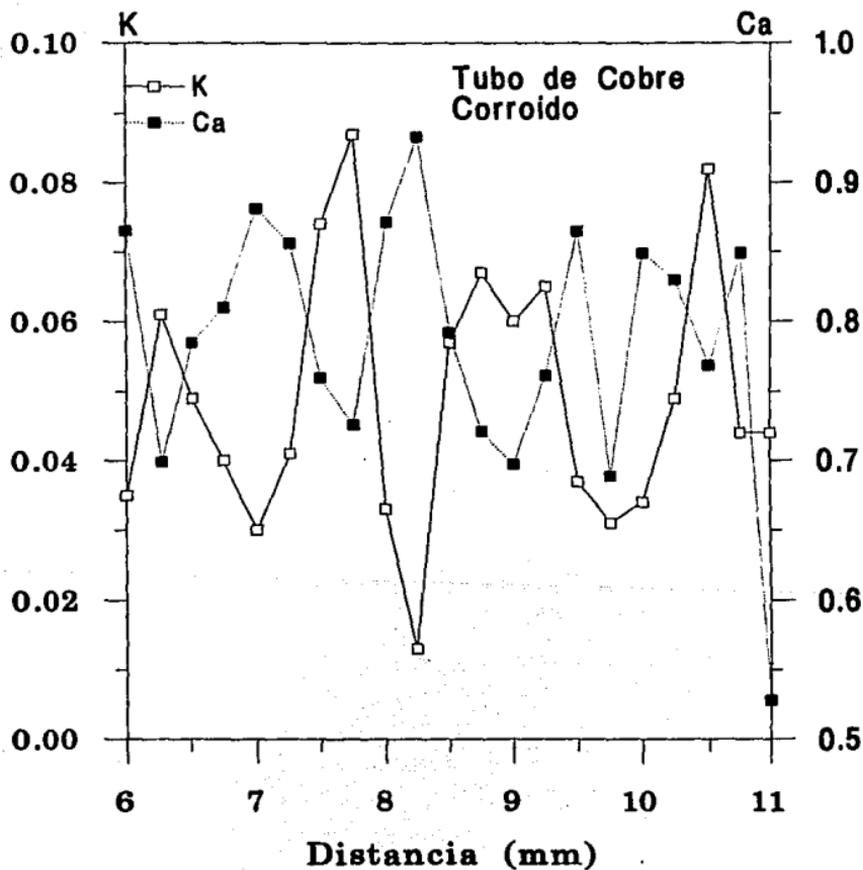


Gráfica III.3. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X del K y del Ca, para la muestra de cuarzo.



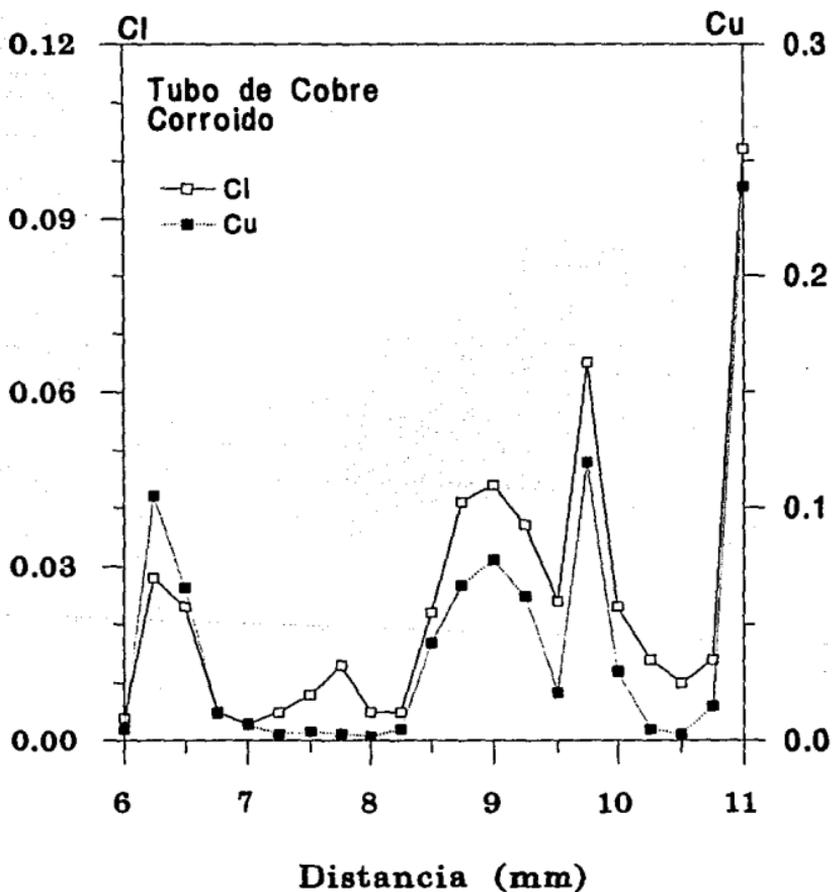
Gráfica III.4. Fracción de rayos X totales para el S, Cl y Ti, para la muestra de cuarzo.

## Intensidad Relativa de Rayos X



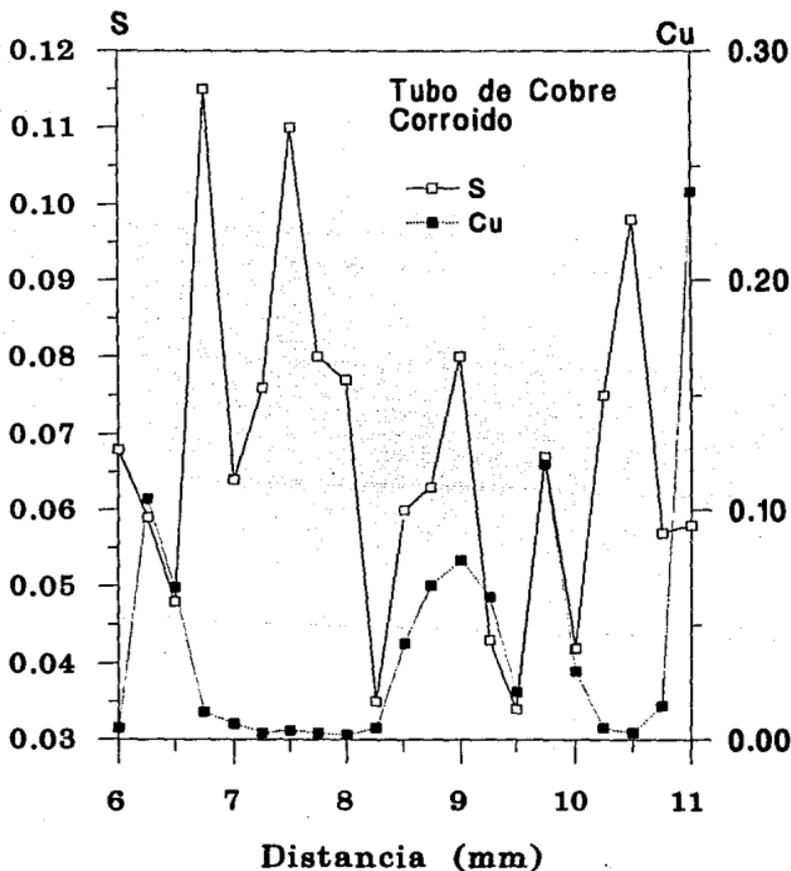
Gráfica III.5. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X del K y del Ca, para el tubo de cobre.

## Intensidad Relativa de Rayos X



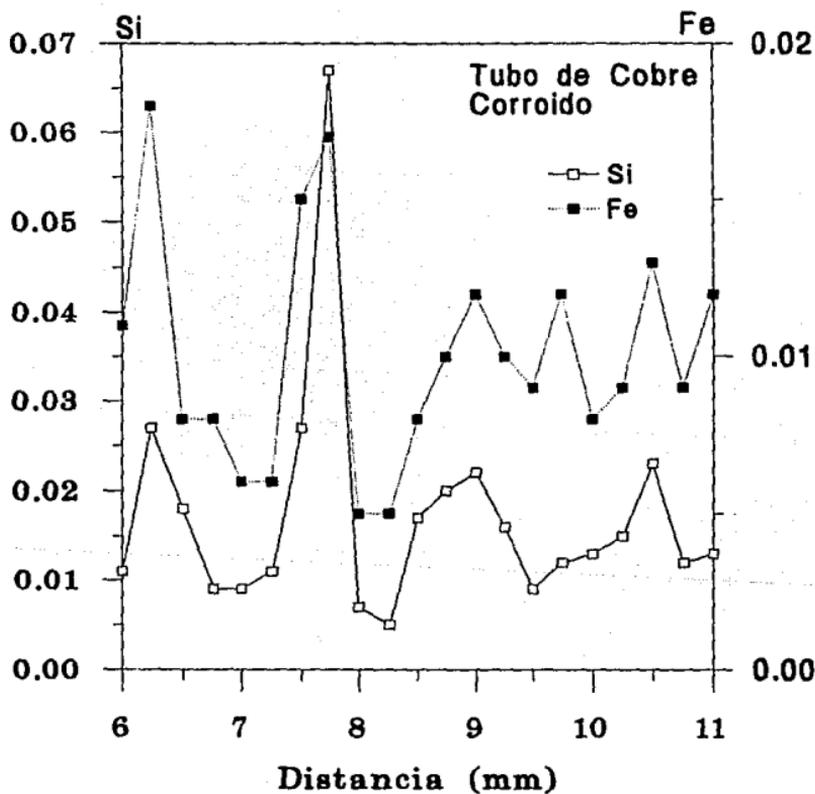
Gráfica III.6. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X del Cl y del Cu, para el tubo de cobre.

## Intensidad Relativa de Rayos X



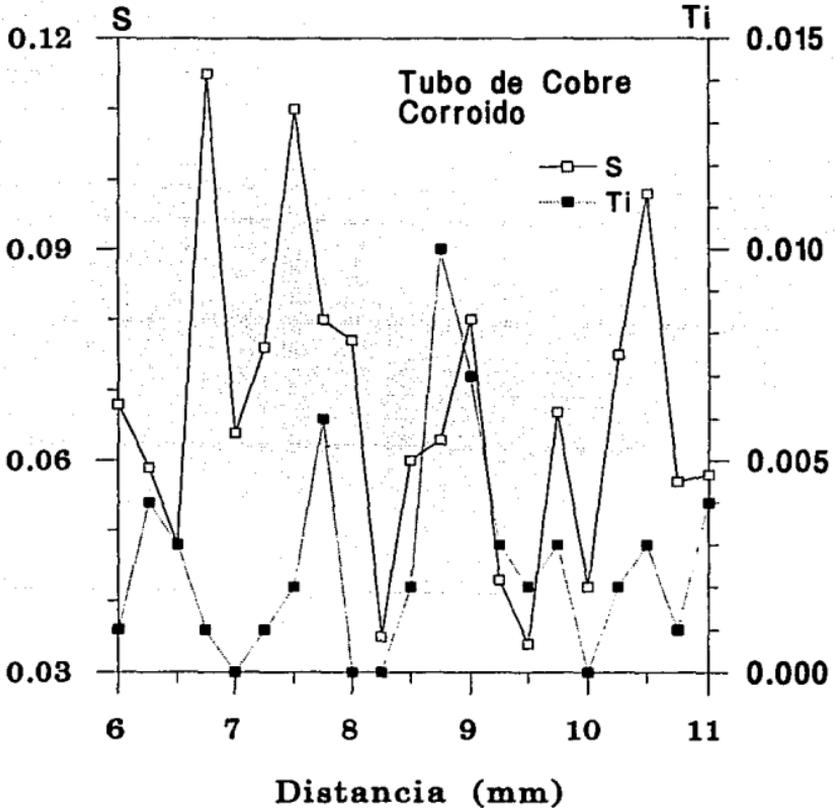
Gráfica III.7. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X del S y del Cu, para el tubo de cobre.

## Intensidad Relativa de Rayos X



Gráfica III.8. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X del Si y del Fe, para el tubo de cobre.

### Intensidad Relativa de Rayos X



Gráfica III.9. Intensidad relativa con respecto al total de rayos X del S y del Ti, para el tubo de cobre.

### III.6 ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

#### III.6.1 EN LA DIATOMITA.

En la gráfica III.1, aparece una alta concentración de Si mostrándose por encima del 40% en la mayor parte del barrido. Como se observa, hay una correlación inversa entre la concentración del Si y la de los otros elementos restantes; K, Ca, Ti y Fe, es decir, cuando la concentración del Si baja, aumentan las concentraciones del resto de los elementos. Por ejemplo, entre los 10 y 10.8 mm, la concentración del Si es menor del 43% en tanto que la concentración del Fe se encuentra por encima del 23%; el K está por encima del 10%. Entre los 10.8 y los 13.7 mm se muestra una uniformidad de las concentraciones, pues el Si se mantiene prácticamente en 43%, el Fe en 16%, el K en 11%, el Ca en 10% y el Ti en 6%. Esto parece indicar que las coloraciones que presentan las franjas de la muestra, están relacionadas con esta correlación inversa. Además, el tamaño transversal de las franjas puede medirse con una mayor precisión, es decir, en la muestra se barrieron tres capas y parte de otras dos (la inicial y la final del barrido). Se observa, por ejemplo, que la franja donde aparecen las concentraciones uniformes es de 2.9 mm, y la capa siguiente es de 1 mm. Por otro lado, podemos decir que se encontró aproximadamente 92% de  $\text{SiO}_2$ , lo que indica que es una diatomita de muy alta pureza.

Es importante mencionar que en el programa PIXEINT usado para el cálculo de las concentraciones, se añadió al oxígeno como elemento extra para no omitir los óxidos presentes en la muestra.

Probablemente, los resultados que se obtengan en estudios futuros con diatomitas empleando la microsonda, podrán arrojar información acerca de la edad de los sedimentos, y en general la técnica puede ser lo suficientemente confiable para el estudio de los paleolagos (sección III.2.1).

#### III.6.2 EN EL CUARZO.

En la gráfica III.2, se observa la intensidad relativa de rayos X de Si respecto al Fe, en donde se nota la alta cantidad de Si y la casi nula del Fe en la mayor parte del barrido, excepto en la parte de la franja donde el Fe muestra mayor intensidad.

En la gráfica III.3, las intensidades de K y Ca, se mantienen bajas en la mayor parte del barrido.

La gráfica III.4, muestra la fracción de rayos X totales para el S, Cl, y Ti manteniéndose ausentes en la mayor parte del barrido.

En las tres gráficas del cuarzo, se observa que en la región que se marca como la franja roja, aparecen impurezas de otros elementos como Ca, K, S, Cl, Fe y Ti. El Si aparece en mayor cantidad en la muestra, lo cual es de esperarse de acuerdo a lo

mencionado en la sección III.2.2.2.

### III.6.3 EN EL TUBO DE COBRE.

En las gráficas III.5 a la III.9, aparecen elementos que obviamente no aparecen en una tubería en buen estado. Si consideramos que el cobre comercial tiene impurezas, las concentraciones de los otros elementos como el Ca, Cl, S, Si y Ti, son relativamente altas comparadas con impurezas de fabricación, lo que sugiere que aparecieron debido al uso del material en un medio húmedo.

En particular, en la gráfica III.6, se observa una correlación muy alta entre el Cl y el Cu. Aunque no se cuantificó, se sugiere la presencia de un cloruro de cobre en la superficie del tubo. El S además parece tener una correlación negativa.

Las cantidades de K y Ca aparentan ser muy uniformes, y posiblemente con una correlación negativa. El Fe y Si también presentan una correlación alta entre sí. Las cantidades de Ti son tan bajas que es difícil extraer conclusiones válidas.

### III.6.4 CONCLUSIONES ACERCA DE LA MICROSONDA.

El uso del alambre delgado de tungsteno y las laminillas de vanadio y tantalio, han mostrado ser útiles para la determinación de la resolución espacial medida experimentalmente en este trabajo. Consecuentemente, los resultados pueden compararse con otras microsondas de protones. En particular, para sistemas que trabajan a bajas energías, podemos ver que, con esto, se ha podido demostrar la validez de los métodos para la caracterización de este tipo de microsonda.

Si consideramos que el fabricante de los colimadores da  $\pm 10\%$  de tolerancia respecto al diámetro nominal, estamos dentro de lo esperado en cuanto a la resolución espacial, tanto para el alambre como para las laminillas.

En este trabajo se han presentado las características de las microsonda para complementar el análisis PIXE, en especial para muestras geológicas y mineralógicas. Por ello, la microsonda puede ser una herramienta de gran utilidad para el análisis geológico, ya que cuenta con la tecnología suficiente para ser considerada confiable y que esperamos sea apreciada por los geólogos.

Micro-PIXE puede tener un progreso significativo y ser una metodología madura en un número determinado de áreas de aplicación, por lo que esta microsonda promete ser de gran utilidad para el estudio sistemático de los casos en cuestión.

Podemos concluir que el funcionamiento de la microsonda en su conjunto, desde el desarrollo experimental hasta el análisis, ha sido satisfactorio y que cumplió con lo esperado.

Una conclusión importante es que se ha mostrado el potencial del sistema desarrollado para el análisis multielemental, en especial de muestras con variaciones en sus composiciones a lo largo de una dimensión.

Con respecto a la ubicación de la microsonda presentada en este trabajo, es posible compararla con otras técnicas similares de análisis elementales. Probablemente el método más usado en muestras geológicas es el de la Fluorescencia de Rayos X (XRF), aunque también se usa frecuentemente el microanálisis con sonda de electrones (EPMA).

A continuación mostraremos una comparación de PIXE con XRF, y también lo haremos con la microsonda de electrones.

#### COMPARACION DE PIXE CON XRF:

Las técnicas de PIXE y XRF tienen en común los mismos principios físicos, cambiando solamente el procedimiento de ionización de las capas internas. En XRF esto se logra por medio de fotones de Rayos X, y es necesario emplear varios blancos secundarios, con el fin de cubrir el mismo intervalo de elementos detectables que en PIXE.

La sensibilidad relativa entre PIXE y XRF es casi la misma, pero en la sensibilidad absoluta PIXE es superior a XRF, lo que resulta ser importante para algunas aplicaciones geológicas.

Una diferencia importante entre los dos métodos se debe a las correcciones de matriz. En XRF tanto la radiación de excitación primaria como los Rayos X producidos son atenuados. De aquí que las correcciones de matriz sean de naturaleza diferente en los dos métodos. En PIXE, el retardamiento de los protones no depende fuertemente de la composición de la matriz. Por tanto, la corrección debida a este efecto es parcialmente compensada por el efecto de matriz causado por la atenuación de los rayos X. En XRF no hay tal compensación.

Otra diferencia es que en el caso del análisis por XRF, la radiación excitada en la muestra penetra más profundamente. Las correcciones por absorción para los Rayos X característicos son mayores en el caso de XRF. La baja penetrabilidad de los protones contribuyen a hacer pequeñas correcciones de matriz a la vez que la cantidad de material analizado por PIXE es mínimo.

El tamaño del haz usado en PIXE con la microsonda, permite lograr análisis en muestras (como ya se dijo), intrincadas cuyos elementos se encuentran en regiones comparables con el tamaño del haz. En cambio, en XRF el haz de fotones es más ancho.

Una ventaja especial de PIXE es la posibilidad de combinarse con otras técnicas nucleares como la Emisión de Rayos Gamma Inducidos por Partículas (PIGE) para determinar Li, F, Mg y Al, Y con la Retrodispersión de Rutherford (RBS) para determinar C y O. Esto hace que PIXE ofrezca una gran posibilidad para análisis muy completo en materiales geológicos.

Los límites de detección que se han encontrado comparando las dos técnicas PIXE y XRF [67], para material geológico típico usando un haz de protones de 2.5 MeV para el análisis PIXE, y empleando un blanco secundario de Mo, además de los blancos secundarios de Fe y Sm para XRF, en un intervalo  $12 \leq Z \leq 60$  son aproximadamente 2 ppm con PIXE y ligeramente mayor, del orden de 4 ppm para XRF. Lo que se muestra aquí que son casi los mismos.

#### COMPARACION DE $\mu$ -PIXE CON LA MICROSONDA DE ELECTRONES:

El análisis con microsonda de electrones (EPMA) y  $\mu$ -PIXE son muy similares. Ambos emplean haces de partículas cargadas para excitar Rayos X característicos y usan espectroscopía de energía dispersiva con detectores de Si(Li).

Sin embargo,  $\mu$ -PIXE puede ser considerada como "complemento" de EPMA ya que frecuentemente ofrece bajos límites de detección, y a menudo las dos técnicas se emplean como complemento. La mineralogía es una área en donde EPMA se usa ampliamente y también es una área en donde  $\mu$ -PIXE está haciendo una mayor incursión.

EPMA está establecida como una herramienta básica en mineralogía, pudiendo hacer análisis *in situ* no destructivos de granos minerales, con una resolución espacial de hasta 1  $\mu$ m. La claridad en el análisis con mayor o menor cantidad de elementos, para establecer la composición de la matriz, puede determinarse para concentraciones de algunos cientos de ppm. Hay, sin embargo, muchas situaciones especialmente en mineralogía, donde se hace necesario una extensión de los límites de detección hasta unos pocos ppm.  $\mu$ -PIXE da esta extensión, y puede hacer esto con hardware y software muy similares (esto explica en parte la rápida aceptación de  $\mu$ -PIXE en mineralogía). La única diferencia significativa es que la profundidad analizada es alrededor de 10 veces mayor. Campbell y colaboradores [68], para comparar los límites de detección de  $\mu$ -PIXE y EPMA usaron los espectros de la microsonda de electrones para pirita ( $\text{FeS}$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) usando 125 nA y electrones de 20 keV para 15 minutos de exposición, en tanto que para  $\mu$ -PIXE se usaron 3  $\mu$ C para protones de 3 MeV. El análisis se basó en los Rayos X  $L\alpha$  de elementos  $Z=30$  a 50 y los espectros de pirita muestran la presencia de Rayos X K, de sulfuros en la región de interés; en contraste PIXE usa una región de la energía para los Rayos X que separa los elementos traza de los de la matriz.

Los límites de detección de EPMA se muestran aproximados encontrándose de 300-400 ppm sobre la región de interés mientras que  $\mu$ -PIXE evaluado para 15 minutos de exposición, pudo alcanzar  $\leq 10$  ppm. Los Rayos X K de los sulfuros empeoran localmente en la región  $40 \leq Z \leq 44$ .

Finalmente  $\mu$ -PIXE con la ayuda de la microsonda hará posible estudiar la estructura microscópica y composición de minerales ya que en el sistema establecido para el análisis PIXE del Laboratorio de 700 keV del IFUNAM, tiene un límite de detección de 0.01% o 100 ppm. Además de que se puede añadir al sistema un

detector de barrera superficial para detectar C y O.

El trabajo a futuro será: primero, la inclusión de un detector de barrera superficial, para determinar elementos ligeros a través de la detección de iones retrodispersados, y después, el mapeo bidimensional de las concentraciones elementales. Se buscará, además, la automatización en los movimientos de las muestras, para acelerar el proceso de obtención de los datos.

## REFERENCIAS

- [1] Glenn F. Knoll.  
Radiation Detection and Measurement, (John Wiley & Sons, (1979).
- [2] Javier Miranda Martín del Campo.  
Tesis Doctoral, (Fac. de Ciencias, UNAM, 1988).
- [3] D. H. Madison y E. Merzbacher.  
en B. Crasemann Atomic Inner-Shells, Vol. I, (Academic Press, New York, 1975).
- [4] S.A.E. Johansson y T.B. Johansson.  
Nuclear Instruments and Methods, 137, (1976), 473.
- [5] Chr. Lehmann.  
Interaction of Radiation With Solids and Elementary Defect Production, (North Holland Publishing, Amsterdam, 1977).
- [6] H. E. Schiøtt.  
Mat. Fys. Medd, Dan., Vid. Selsk, 35, No. 9, 1976.
- [7] J. W. Mayer, L.Erikson and J. A. Davis.  
Ion Implantation in Semiconductors, (Academic Press, New York, (1970).
- [8] F. Folkman, J.Borggren and A. Kjeldgaard.  
Nuclear Instruments and Methods. 119, (1974), 117.
- [9] J. D. Macarthur y Xin-Pei Ma.  
Review of Particle-Induced X-Ray Emission in Geology, International Journal of PIXE, 1 (1991) 311-328.
- [10] E. Segré.  
Núcleos y Partículas, (Editorial Reverté, Barcelona, 1972).
- [11] The model AN 700, Positive ion Accelerator, (High Voltage Engineering, Instruction Manual, Burlington, Massachusetts, 1971).
- [12] Christensen L.J., Khan J.M., and Brunner W.F., 1967.  
The Review of Scientific Instruments. 38 (1967) 1.
- [13] K. M. Macarthur and C. Vargas-Aburto.  
Spatial Intensity Profile Characterisation for an External Beam From a Proton Microprobe.  
Nuclear Instruments and Methods, 197, (1982), 121-128.
- [14] J.P. Biersack.  
Nuclear Instruments and Methods 27 (1987) 21.

- [15] S.H. Sie.  
Progress of quantitative micro-PIXE applications in geology  
and mineralogy.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 403-410.
- [16] S.H. Sie, C.G. Ryan, D.R. Cousens and W.L. Griffin.  
Nuclear Instruments and Methods, B40/41 (1989) 690.
- [17] L.J. Cabri.  
Nuclear Instruments and Methods, B30 (1988) 459.
- [18] J.D. Garcia, R.J. Forther y T.M. Kavanagh.  
Rev.Mod. Phys. 45 (1973) 111.
- [19] W. Brandt y G. Lapicki.  
Phys. Rev. 23 (1981) 1717.
- [20] D.D. Cohen y M. Hrrigan.  
Atom. Data Nucl. Data Tables 33 (1985) 255, 341 (1986) 393.
- [21] J.H. Scofield.  
Phys. Rev. A9 (1974) 1041, A10 (1974) 1507.
- [22] M.O. Krause.  
J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 307.
- [23] D.S. Burnett, D.S. Woolum, T.M. Benjamin, P.S.Z. Rogers, C.J.  
Duffy y C. Maggiore.  
Nuclear Instruments and Methods, B35 (1987) 67, Geochim.  
Cosmochim. Acta 53 (1989) 471.
- [24] D.S. Woolum, D.S. Burnett, T.M. Benjamin, P.S.Z. Rogers, C.J.  
Duffy y C. Maggiore.  
Nuclear Instruments and Methods, B22 (1987) 376.
- [25] S.H. Sie, W.L. Griffin, C.G. Ryan, G.F. Suter y D.R.  
Cousens.  
Nuclear Instruments and Methods, B54 (1991) 284.
- [26] F.R. Boyd.  
Geochim, Cosmochim, Acta. 37 (1973) 2533.
- [27] A.E. Ringood.  
Composition and Petrology of the Earth's Mantle (McGraw Hill,  
New York, 1975).
- [28] W.L. Griffin, J.J. Gurney y C.G. Ryan.  
Contrib. Min Petr., 110 (1992) 1.
- [29] E.E. Horn y K. Traxel.  
Chem. Geol. 61 (1987) 29.
- [30] C.G. Ryan, D.R. Cousens, C.A. Heinrich, W.L. Griffin, S.H.  
Sie y T.P. Meragh.  
Nuclear Instruments and Methods, B54, (1991) 292.

- [31] T.H. Green, S. H. Sie, C.G. Ryan y D.R.Cousens.  
Chem. Geol. 74 (1989) 201.
- [32] W.L. Griffin, P.M. Ashley, C.G. Ryan S.H. Sie y G.F Suter.  
Can. Mineral. 29 (1991) 185.
- [33] D.L. Huston, et al., Econ. Geol. 87 (1992) 542.
- [34] N. Hertel y O.Thorlacius-Ussing.  
PIXE analysis of Biomedical Samples.  
Nuclear Instruments and Methods, B22 (1987) 149-151.
- [35] Graieme E., Coote y Ian C. Vickridge.  
Application of microprobe to the study of calcified tissues  
Nuclear Instruments and Methods, B30 (1988) 393-397.
- [36] V. Valkovic, G. Bernasconi, N. Haselberger, M. Makarewicz y  
R. Ogris.  
Multi-element analysis of biopsy samples.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 155-159.
- [37] T. Pinheiro, R. Fernandes, W. Maenhaut, G. Hebbrecht, U.  
Wätjen y M.J. Halpern.  
Trace element changes in cardiovascular diseases.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 160-164.
- [38] M.C. Buoso, S. Galassini, M. Makarewicz, F. Monti,  
G.Moschini, R. Ogris, O. Valkovic y V. Valkovic.  
Assessment of selenium status in biological material.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 169-172.
- [39] V. Valkovic, M. Jaksic, F. Watt, G.W. Grime, J. Wells y  
J.W. Hopewell.  
Effect of ionizing radiation on the element composition of  
hair.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 173-176.
- [40] Sha Yin, Liu Pingsheng, Dong Yulan, Zhang Peiqun, Yang  
Zhenjun, Wu Yue y Li Jingxiu.  
Study on the correlation of trace elements in human scalp  
hair with esophageal cancer by PIXE.  
Nuclear Instruments and Methods, B 75 (1993) 177-179.
- [41] S, Yumoto, H. Ohashi, H. Nagai, S. Kakimi, A. Ishikawa, K.  
Kobayashi, Y Ogawa y K. Ishii.  
Aluminium toxicity in the rat liver and brain.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 188-190.
- [42] Kiyosi Kawatsura, Tohru Mitamura, Yuji Horino y Masao Sataka.  
PIXE and RBS study of radiation-induced segregation in  
single crystal austenitic steel SUS 304.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 367-370.
- [43] R. Sandrik, A.P. Kobzev y D.M. Shirkov.  
Application of PIXE and RBS methods in the analysis of thin  
films of high-Tc Superconductors.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 392-396.

- [44] Akira Ishii y Keikichi Nakamura.  
RBS-PIXE analysis on thin films of high-Tc Oxide Superconductors.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 388-391.
- [45] S. Fazinic, I. Bodanovic, E. Cereda, M. Jaksic y V. Vakovic.  
Stoichiometric determination of thin metal oxide films.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 371-374.
- [46] k.K. Loh, C.H. Sow, K.H. Tan, H.S. Tan, S.M. Tang, I. Orlic y T. Osipowicz.  
Measurement of phosphorous content in silica layers.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993), 364-366.
- [47] J. Vogt, H. Krause, R. Flaggmeyer y G. Otto.  
PIXE channeling for concentrations and location measurement of Zn-and Cd-dopants in InP single crystals.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 360-363.
- [48] Guy Demortier, Serge Mathot y Catherine Steukers  
Secondary effects in PIXE analysis of binary alloys y thick surface layers.  
Nuclear Instruments and Methods, B75 (1993) 347-354.
- [49] G. Gorshkov y A. Yakushova.  
Physical Geology, (Mir Publishers, 1977, English translation).
- [50] Rico R., Martinez L., Reyes A. y Castillo J.  
Fossil Fauna of Barranca Huexoyucan, Tlaxcala State-XI Resarch Reunion Abstracts. ENEP-Iztacala, UNAM, Abstract 254.
- [51] Hernández-Velasco A., Non-metallic minerals- C.N.R.R., México: 91-103.
- [52] F.J. Pettijohn.  
Sedimentary Rocks (Eudeba, Buenos Aires, 1963).
- [53] Hurlbut C.S., Klein C.  
Manual de Minerología de DANA, 3a. edición. (Reverté, Barcelona, 1991).
- [54] John M. West.  
Corrosión y Oxidación Fundamentos, (LIMUSA, México, 1986).
- [55] Avila J., Genescá J.  
Más allá de la Herrumbre, (SEP, Fondo de Cultura Económica, CONACYT, México, 1986).
- [56] P. Van Espen., Nullens., W. Maenhut., Microbeam Analysis, D.E. Newbury (ed. San Francisco Press, San Francisco, 1979) 265.
- [57] Rickards J. y Zironi E.P.  
Nuclear Instruments and Methods, B29 (1987) 527.

- [58] G. Basbas, W. Brandt, y R. Laubert.  
Phys. Rev. A7 (1973) 983.
- [59] Z. Smit.  
Nuclear Instruments and Methods, B36 (1989) 254.
- [60] M.O. Krause.  
J. Phys. Chem. Rev. Data 8 (1979) 307.
- [61] Md. R. Khan, Y M. Karimi, X-Ray Spectrom, 9 (1980) 32.
- [62] J.H. Scofield, Atom Data and Nucl. Data Tables 14 (1974) 121.
- [63] C.E. Eppacher y D. Semrad.  
Nuclear Instruments and Methods, B35 (1988) 109.
- [64] J.F. Janni, Atom. Data and Nucl. Data Tables 27 (1982) 147, 341.
- [65] T.P. Tinh y J. Leroux, X-Ray Spectrom, 8 (1979) 85.
- [66] E. Koltay.  
"Proton Induced X Ray Emission", Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics. NATO ASI, series B, Vol. 187. (Plenum Press, N.Y., 1988).
- [67] S.A.E. Johanson y J.L. Campbell.  
"PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis", (John Wiley & Sons, Chichester, 1988).
- [68] J.L. Capmbell, J.A. Maxwell, W.J. Teesdale y J.-X. Wang.  
Micro-PIXE as a Complement to Electron Probe Microanalysis in Minerology.  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B44, (1990) 347-356.