



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA EXPERIMENTAL

EMISIÓN DE RAYOS X CARACTERÍSTICOS POR IRRADIACIÓN SIMULTÁNEA  
CON IONES Y FOTONES

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:  
JUAN REYES HERRERA

JAVIER MIRANDA MARTÍN DEL CAMPO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UNAM

JOSÉ IGNACIO JIMÉNEZ MIER Y TERÁN  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES DE LA UNAM

GUILLERMO ESPINOSA GARCÍA  
INSTITUTO DE FÍSICA DE LA UNAM

INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM, NOVIEMBRE DE 2015

MÉXICO, D. F.



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 esta 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.

# AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor, el *Dr. Javier Miranda Martín del Campo*, por toda la paciencia y ayuda otorgada durante mi proyecto de investigación. Asimismo a los investigadores que hicieron una revisión de la presente tesis, entre ellos los miembros del comité tutorial y de sinodales.

Igualmente, agradezco el apoyo y ayuda técnica de los señores *C. Valencia, J.C. Pineda* y *M.A. Veytia*.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado a través del programa de becas de posgrado, y al apoyo parcial de DGAPA-UNAM (IN-100812), así como el apoyo del *Dr. M. Torres*. Y por supuesto a la casa de estudios UNAM.

Este trabajo no se podría haber realizado sin el apoyo, el aliento y todo el cariño de mis padres *Juan Reyes Flores* y *María Aurora Herrera Carrillo*, y de mis hermanos y hermanas *Arnulfo, Berenice, Gabriel, Fernando* y *Nadia*, así como del resto de la familia que también me brindó su apoyo.

También quiero agradecer a mis compañeros y amigos, sobre todo a los del basquetbol.

***Nuestras virtudes y nuestros defectos son inseparables, como la fuerza y la materia. Cuando se separan, el hombre deja de existir.***

Nikola Tesla

## Abstract

In this document the results of the doctoral research project are shown. The work consisted on the building of a system where can be applied simultaneously two techniques of analysis based on X-ray spectroscopy. These techniques are **XRF** (X-Ray Fluorescence) and **PIXE** (Particle Induced X-Ray Emission). The device is mounted in the line at zero degrees in the Van de Graaff accelerator of 5.5 MV from the Institute of Physics of UNAM. In such device can be exploited both techniques, thereby achieving greater sensitivity of elemental analysis in a broader interval of elements present in the samples. This principle has been demonstrated, obtaining a good analysis using a set of filters with atmospheric aerosols. With this combination of techniques is possible to relate to the use of portable spectrometers like studies used in the probes sent to Mars. Finally, it's noteworthy that exists in the system built the ability to perform experiments related to atomic physics; in fact in the document is shown an experiment in which changes were found in the relative intensities between the emission lines of the inner layers of the atom, when subjected to the simultaneous irradiation of X rays and charged particles.

## Resumen

En el presente documento se muestran los resultados del proyecto de investigación de doctorado. El trabajo consistió en la construcción de un sistema en el que se pudieran aplicar simultáneamente dos técnicas de análisis basadas en la espectroscopía de rayos X. Estas técnicas son **XRF** (por sus siglas en inglés *X-Ray Fluorescence*) y **PIXE** (*Particle Induced X-Ray Emission*). Se montó el dispositivo en la línea de cero grados del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física. En dicho dispositivo se pueden explotar ambas técnicas, logrando así una mayor sensibilidad de análisis elemental en un intervalo más amplio de elementos presentes en las muestras. Se demostró este principio obteniendo un buen análisis utilizando un conjunto de filtros con aerosoles atmosféricos. Con esta combinación de técnicas es posible realizar estudios relacionados con el uso de los espectrómetros portátiles como los que se usan en las sondas enviadas a Marte. Por último, cabe mencionar que en el sistema construido existe la posibilidad de realizar experimentos relacionados con la física atómica; de hecho se muestra un experimento en el que se encontraron cambios en las intensidades relativas entre las líneas de emisión de las capas internas del átomo, cuando se somete a la irradiación simultánea de rayos X y partículas cargadas.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>4</b>
1.1. Los Rayos X	4
1.2. Procesos de Ionización	6
1.2.1. Fotoionización	6
1.2.2. Ionización por Partículas Cargadas	9
1.3. Transferencias de Vacantes	12
1.3.1. Principios	12
1.3.2. Cálculos Teóricos	16
1.4. Retrodispersión de Rutherford (RBS)	18
1.5. Técnicas de Análisis Elemental mediante Rayos X	19
1.5.1. PIXE	19
1.5.2. XRF	21
1.5.3. PIXE y XRF Simultáneos	22
1.6. Mediciones de Física Atómica	24
<b>2. Desarrollo Experimental</b>	<b>28</b>
2.1. Cámara de XRF/PIXE	28
2.1.1. Sistema de Vacío	29
2.1.2. Cámara de RBS	30
2.2. Fuentes de Radiación	30
2.2.1. Van de Graaff 5.5 MV	30
2.2.2. Tubo de Rayos X	31
2.3. Detectores	32
2.3.1. Detector de Rayos X	33
2.3.2. Detectores de Partículas	35
2.4. Experimentos Realizados	36
2.4.1. Calibración del Haz de Partículas Alfa	36
2.4.2. Medición del perfil del Haz de Rayos X	37
2.4.3. Experimentos de XRF/PIXE	37
2.5. Ejemplo de Medición de Física Atómica	38
<b>3. Resultados y Discusión</b>	<b>40</b>
3.1. Calibración del Haz de Partículas Alfa	40
3.2. Medición del perfil del Haz de Rayos X	43
3.3. Experimentos de XRF/PIXE	44
3.3.1. Curvas de Sensibilidad de PIXE y XRF	44
3.3.2. Análisis Cuantitativo en los Patrones de Blancos Delgados	44
3.3.3. Análisis Cuantitativo en los Filtros de Aerosoles PM <sub>10</sub>	46

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
3.4. Ejemplo de Medición de Física Atómica . . . . .	47
<b>4. Conclusiones</b>	<b>54</b>
<b>A. Incertidumbres Asociadas</b>	<b>55</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Los Rayos X

Como sabemos, la radiación electromagnética no sólo consiste en luz visible, la cual únicamente ocupa una pequeña porción de todo el espectro energético, el cual es bastante amplio (figura 1.1).

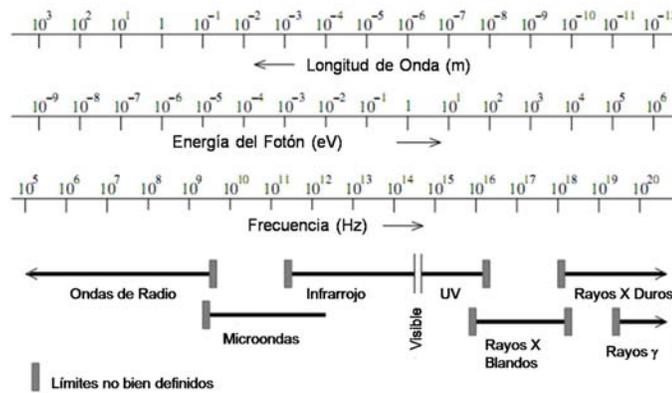


Figura 1.1: Espectro electromagnético, [6].

Los rayos X tienen una longitud de onda en el intervalo de 0.005 nm a 10 nm (de unos 50 eV hasta 100 keV). Conforme su longitud de onda es más corta se traslapan con los rayos gamma y por otro lado, cuando es más larga, se superponen con los rayos ultravioleta. Existe una gran cantidad de aplicaciones de los rayos X, por ejemplo métodos que se basan en la difracción de rayos X; o incluso en áreas de la medicina, como la radioterapia. Entre todas las aplicaciones, una de las más importantes y antiguas son las técnicas de espectroscopía de rayos X. Con estas técnicas es posible realizar un análisis elemental de una muestra, llevando a cabo un estudio cualitativo y cuantitativo de los elementos atómicos presentes. Estas técnicas se utilizan en muchos campos de la ciencia e industria. Se pueden mencionar algunas como [2, 3]:

- Investigación en Medicina y en Ciencias Biomédicas
  - investigaciones en muestras de tejidos, células, etc.,
  - análisis de elementos traza en sangre y en glándulas;
- Metalurgia

- análisis cualitativo y cuantitativo de aleaciones,
- estudios sobre la estructura de la red bajo altas presiones;
- Investigación geofísica y exploración de recursos
  - análisis del fondo marino,
  - exploración de minerales y metales preciosos;
- Investigación del espacio
  - astronomía de rayos X (identificación de líneas características en el continuo de rayos X),
  - análisis de meteoros, asteroides y planetas;
- Ciencia forense
  - autenticación de tarjetas de crédito, pasaportes, etc.,
  - identificación de elementos pesados venenosos;
- Industria
  - caracterización de productos cerámicos, aleaciones, catálisis y cementos,
  - control de calidad y aseguramiento de calidad,
  - calibración del grosor de materiales;
- Arqueología y arte
  - reconstrucción de tecnologías antiguas,
  - autenticación y clasificación de objetos arqueológicos valiosos, determinación de la edad, origen, etc.,
  - identificación y autenticación de obras de arte antiguas, monedas antiguas, etc.,
- Ciencias ambientales y protección
  - análisis de contaminación ambiental (contaminantes gaseosos y de polvo) y de filtros de sondeo,
  - análisis de trazas de elementos pesados tóxicos.

Además de las aplicaciones mencionadas, existe un crecimiento en el empleo de los rayos X, debido a la utilización de (cada vez mejores) fuentes de rayos X muy intensas como las que se tienen en una fuente de luz sincrotrón o un láser de electrón libre (XFEL, por sus siglas en inglés). En estos se utilizan técnicas de análisis cada vez más elaboradas y corresponden sin duda a una de las fronteras en la aplicación de los rayos X [4].

La energía de los rayos X es tal que permite su absorción y emisión por los electrones más cercanos al núcleo; es decir, las capas más internas. Las técnicas de análisis mediante rayos X requieren del conocimiento preciso de datos atómicos, por ejemplo las energías de transición de rayos X, las intensidades relativas de las diferentes transiciones de rayos X, las energías de ligadura de los electrones en un átomo, los coeficientes de atenuación (en las cuales hay una

discontinuidad en el borde de absorción) y otros (que se explicarán más adelante) como la producción de fluorescencia de rayos X.

Aunque se debe notar que no en todos los casos la exactitud y la precisión con que se conozcan estos parámetros atómicos es el factor limitante. En los resultados del análisis también influyen otros factores como la resolución de energía del espectrómetro, el efecto del ruido de fondo o la composición química de la muestra. Es claro que para resolver cada problema en específico el análisis se debe realizar considerando detalles y circunstancias especiales [2].

Ahora, a nivel atómico, son dos los procesos básicos principales que se llevan a cabo en las técnicas de rayos X: primero, el proceso con el cual se producen las vacantes en las capas del átomo, la ionización del átomo; y segundo, el proceso de transferencia de estas vacantes entre los diferentes niveles atómicos. En las siguientes dos secciones se desarrollarán estos temas. Se comenzará por explicar los mecanismos correspondientes a la ionización y después se revisarán los procesos de transferencia de vacantes. En la sección posterior de este capítulo se explicarán las técnicas de espectrometría de rayos X utilizadas en el presente trabajo.

## 1.2. Procesos de Ionización

Existen diferentes fuentes de radiación cuya energía es lo suficientemente elevada como para ionizar las capas internas de un átomo. Las fuentes más comunes de radiación se pueden categorizar de acuerdo al cuadro 1.1.

**Cuadro 1.1:** Fuentes de radiación ionizante.

Categoría	Fuente/Aparato	Tipo de Radiación
Ambiental	Rayos cósmicos	Neutrones, protones, electrones, fotones
	Radioactividad	Partículas $\alpha$ y $\beta$ , rayos X y rayos $\gamma$
Artificial	Tubos de Rayos X	Rayos X de keV
	Linac/Betrón	Rayos X de MeV, electrones y radioactividad
	Van de Graaff y Ciclotrón	Protones, neutrones, Rayos X y fotones de UV
	Sincrotrón	Electrones, protones, Rayos X y UV
	Reactor Nuclear	Neutrones, rayos $\gamma$ , radioactividad residual

Ahora, los procesos de ionización que se verán aquí serán aquéllos inducidos por irradiación con fotones y por iones, dejando a un lado los neutrones y electrones. En las siguientes subsecciones se desarrollarán los temas correspondientes a los primeros.

### 1.2.1. Fotoionización

Cuando un haz de rayos X (o gamma) incide en un blanco, la interacción de los fotones con el átomo se pueden dividir en cinco procesos principales. La probabilidad de que ocurra cada proceso está determinada por su propia sección eficaz atómica. El valor de esta sección eficaz es función de la energía del fotón incidente, de la densidad y el número atómico del medio en el blanco. Estos procesos fundamentales son:

- **Dispersión (elástica) de Rayleigh.** El fotón interactúa con la nube total de electrones del átomo.

- **Dispersión (inelástica) de Compton.** El fotón interactúa con un solo electrón cuya energía de amarre es menor a la energía del fotón incidente.
- **Dispersión Raman (inelástico).** El fotón excita el átomo, interactuando con uno de los electrones de las capas y éste pasa a ocupar una capa superior.
- **Absorción fotoeléctrica.** El fotón interactúa con un electrón del átomo.
- **Producción de pares.** El fotón se convierte en un par electrón-positrón en presencia del intenso campo coulombiano que rodea el núcleo atómico.

Por ejemplo, en la figura 1.2 se muestra de manera esquemática la ionización de un átomo por un fotón a través del efecto Compton.

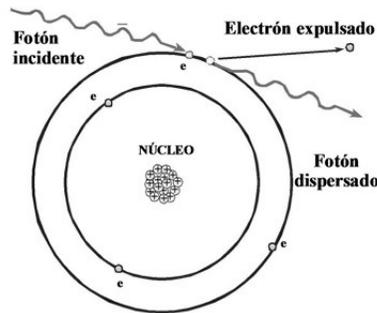


Figura 1.2: Fotoionización por efecto Compton

Un esquema de estas interacciones se muestra en la figura 1.3; nótese que además se muestran las emisiones secundarias producidas por la interacción.

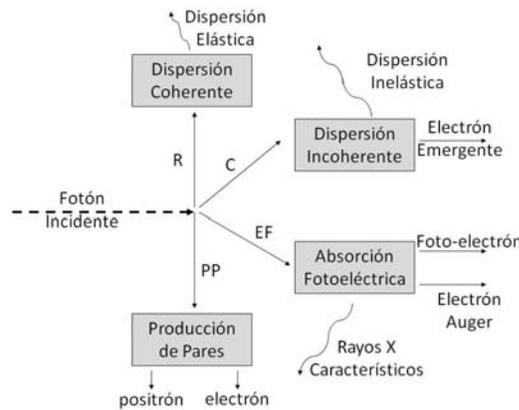
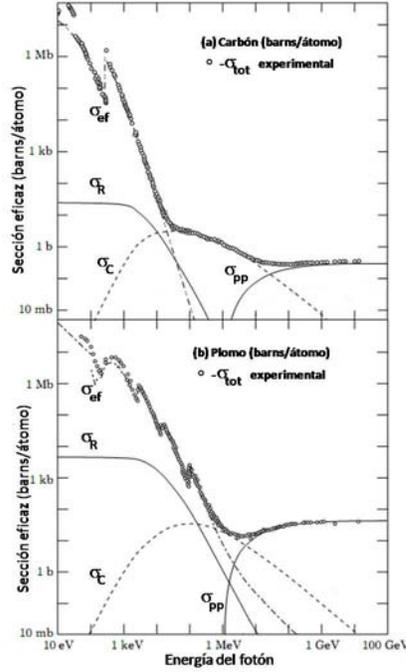


Figura 1.3: Procesos de interacciones primarias del fotón con sus emisiones secundarias. Rayleigh (R), Compton (C), efecto fotoeléctrico (EF) y producción de pares (PP).

Como ya se había mencionado, la sección eficaz de cada proceso depende de la energía del fotón, así como de la densidad y número atómico del medio. En la figura 1.4 se muestra el comportamiento de las diferentes secciones respecto a la energía de los fotones incidentes, la sección atómica de Rayleigh  $\sigma_R$ , la sección atómica de Compton  $\sigma_C$ , la sección atómica del efecto fotoeléctrico  $\sigma_{ef}$  y la sección atómica de producción de pares  $\sigma_{pp}$ .

En la actualidad el tratamiento teórico de la fotoionización está muy bien desarrollado [5]. Además, existen tablas teóricas bastante exhaustivas de las secciones de fotoionización [6].



**Figura 1.4:** Sección eficaz atómica como función de la energía del fotón [6].

Las tablas están basadas en un modelo relativista de Hartree-Fock-Slater (HFS), en donde se supone que los electrones se mueven bajo el mismo potencial central de Hartree-Slater antes y después de la absorción del fotón. Existen cálculos más refinados, por ejemplo los basados en un modelo autoconsistente de Dirac-Hartree-Fock-Slater. En el trabajo de Puri [7] se discuten ampliamente estos resultados así como la confiabilidad en las secciones fotoeléctricas tabuladas. El modelo de Hartree-Fock es el procedimiento más importante para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de más de un electrón [8]. El método considera que cada electrón se mueve en un campo promedio producido por el resto de los electrones y el núcleo y que, a su vez, contribuye a crear un campo efectivo para el resto de electrones. Ahora, en el HFS se propone una función de prueba, la cual es una función completamente antisimetrizada y que incluye la dependencia espinorial, de la forma del determinante de Slater de los estados individuales de las partículas.

La probabilidad de que cada una de estos procesos independientes se pueden expresar como secciones por átomo, por electrón o por núcleo del blanco. Entonces la suma de todas estas secciones, normalizadas,  $\sigma_{tot}$  es la probabilidad de que el fotón incidente tenga una interacción de algún tipo al pasar a través de un blanco delgado, el cual contiene un átomo por centímetro cuadrado en una área normal a la trayectoria del fotón incidente:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ef} + \sigma_C + \sigma_R + \sigma_{pp} + \dots, \quad (1.1)$$

Cuando esta sección eficaz total por átomo  $\sigma_{tot}$ , se multiplica por el número de átomos por centímetro cúbico en el blanco, se obtiene el coeficiente de atenuación lineal  $\mu^*$  por centímetro recorrido en el material [9]:

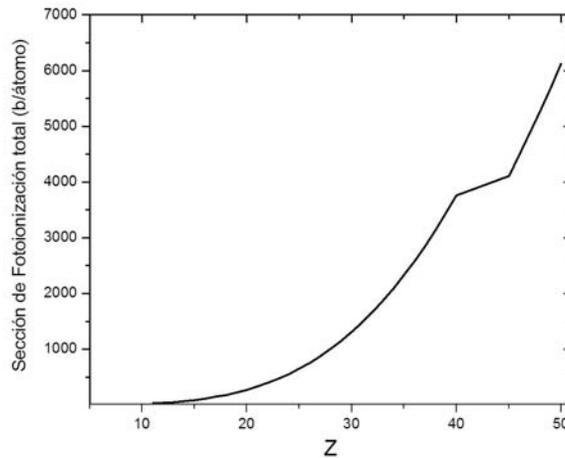
$$\mu^* \left( \frac{1}{\text{cm}} \right) = \sigma_{tot} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{átomo}} \right) \rho \left( \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \frac{N_0}{A} \left( \frac{\text{átomos}}{\text{g}} \right) \quad (1.2)$$

Para un haz delgado, paralelo y monocromático, la atenuación de los fotones en materia homogénea está descrita por la ley exponencial:

$$I = I_0 e^{-\mu^* t} \quad (1.3)$$

donde  $I$  es la intensidad transmitida,  $I_0$  es la intensidad incidente y  $t$  es el espesor del material absorbente en centímetros.

Basada en los modelos explicados anteriormente, existe una base de datos electrónica bastante confiable. La base proporciona valores calculados de secciones fotoeléctricas por dispersión, por absorción fotoeléctrica y por producciones de pares; además de coeficientes de atenuación total para elementos, compuestos y mezclas para un amplio número de elementos ( $Z \leq 100$ ), para energías entre 1 keV hasta 100 GeV [10]. Por ejemplo véase la figura 1.5 en donde se muestra la sección total de fotoionización de rayos X de 30 keV para un amplio intervalo de elementos.



**Figura 1.5:** Sección eficaz atómica a una energía fija del fotón de 30 keV en función del número atómico  $Z$  [10].

Ahora que se ha dado un repaso sobre la fotoionización, se puede continuar con la ionización mediante partículas cargadas (iones).

### 1.2.2. Ionización por Partículas Cargadas

Cuando una partícula cargada (en este caso un ion) penetra en un medio material, experimenta una serie de colisiones con los átomos que la constituyen. Sin embargo, debido al vacío relativo existente en el interior del átomo, las colisiones mecánicas por un choque directo entre la partícula y los electrones o núcleos, son poco probables. Lo que sucede en realidad es una interacción coulombiana. Es decir, una interacción debido a las fuerzas eléctricas producidas entre la partícula incidente y los electrones y núcleos del medio absorbente. Esta interacción produce una pérdida casi continua de la energía de la partícula, hasta llegar a su detención.

Los principales procesos que se pueden llevar a cabo en la ionización mediante partículas cargadas son las siguientes:

- **Colisión Elástica.** En ésta se conserva tanto la energía cinética como la cantidad de movimiento. En estos casos, la partícula se desvía de su trayectoria, cediendo parte de su energía en forma de energía cinética. En estas colisiones, no se produce en el medio ninguna alteración, ni atómica ni nuclear.
- **Colisión Inelástica.** Aquí se conserva la cantidad de movimiento, pero no la energía cinética. La partícula, al sufrir estas colisiones con los átomos del medio, modifica en el medio su estructura electrónica, produciendo excitación, ionización o disociación.
- **Colisión Radiativa.** Si la partícula cargada se frena por la acción de un frenado tangencial, o se desvía de la trayectoria por acción de una aceleración normal, se emite radiación electromagnética (el llamado *Bremsstrahlung*). La radiación electromagnética producida puede también contribuir a la ionización de los átomos del medio.

Cabe mencionar que las partículas pueden sufrir también colisiones con los núcleos atómicos, produciendo reacciones nucleares, pero estos eventos son relativamente poco probables.

Si en los choques de la partícula con los electrones atómicos, la energía transferida es superior a la energía de amarre del electrón colisionado, éste abandona el átomo y por tanto se crea un ion positivo.

A lo largo de la trayectoria de la partícula y hasta cierta distancia de la misma, se crea un cierto número de pares ion-electrón. Eventualmente, bajo condiciones ordinarias, estos átomos se recombinarán y se restablecerá la neutralidad eléctrica del medio absorbente. Este tipo de ionización se conoce como primaria. Además se puede llevar a cabo la ionización secundaria, en la que los electrones producidos en la anterior, con energía suficiente, pueden producir nuevas ionizaciones en el medio.

A la probabilidad de que una partícula ionice un átomo del medio se le llama *sección de ionización*. Ésta es un parámetro importante; sin embargo, es difícil de calcular. En la actualidad existen varios modelos teóricos para estimarla convenientemente [11]. Los modelos más importantes se listan a continuación:

- La Aproximación de Encuentro Binario (BEA por sus siglas en inglés).
- La Aproximación Semiclásica (SCA por sus siglas en inglés).
- La Aproximación de Onda Plana de Born (PWBA por sus siglas en inglés).
- La corrección ECPSSR<sup>1</sup> a la PWBA.

Existen diversos trabajos en los que se da una excelente descripción de los diferentes modelos [12, 13, 14]. Debido a que la explicación detallada de cada una de las aproximaciones está fuera del interés de este trabajo, sólo se dará una corta descripción de cada una de éstas.

#### LA APROXIMACIÓN DE ENCUENTRO BINARIO (BEA)

Esta teoría explica el proceso de ionización de las capas internas de una manera clásica. La teoría considera al proceso de ionización como si se tratara de una colisión clásica, un encuentro binario, entre proyectil y electrón, en la que el resto del átomo, al cual pertenece

---

<sup>1</sup>Más adelante se explicará de donde surgen estas siglas.

dicho electrón, se considera simplemente como un medio pasivo.

La BEA se basa en el hecho de que las secciones diferenciales en el sistema centro de masa para la dispersión coulombiana son idénticas tanto en la descripción clásica como en la cuántica. El modelo es conveniente para proporcionar una descripción cualitativa de los datos experimentales, pero es insuficiente para hacer comparaciones cuantitativas. Además, la descripción de la ionización en esta aproximación no es adecuada para bajas energías de los proyectiles, por lo cual no tiene un uso muy extendido [15].

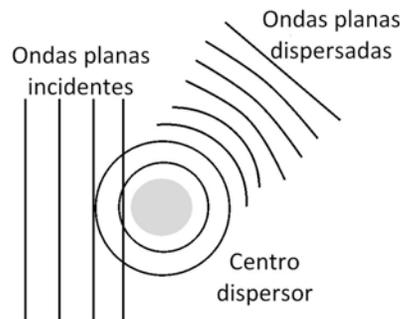
#### LA APROXIMACIÓN SEMICLÁSICA (SCA)

Esta aproximación supone que el proyectil se mueve a lo largo de una trayectoria clásica (rectilínea), en la que el sistema de referencia se toma fijo en el átomo blanco. La interacción coulombiana entre el proyectil y el blanco se trata como dependiente del tiempo y las transiciones de los electrones del átomo blanco tienen un tratamiento bajo la mecánica cuántica.

Debido a la necesidad de aproximar la trayectoria por una recta, el uso del modelo no es válido en todos los intervalos de energía del proyectil. Cabe mencionar que esta teoría es la única que proporciona una dependencia de la sección de ionización con el parámetro de impacto [15].

#### LA APROXIMACIÓN DE ONDA PLANA DE BORN (PWBA)

En este modelo tanto el átomo blanco como el proyectil se consideran desde el punto de vista de la mecánica cuántica. Supone al ion incidente y al dispersado como ondas planas, y al átomo blanco como un centro dispersor, ver fig 1.6.



**Figura 1.6:** Esquema de la dispersión de ondas planas por un centro dispersor.

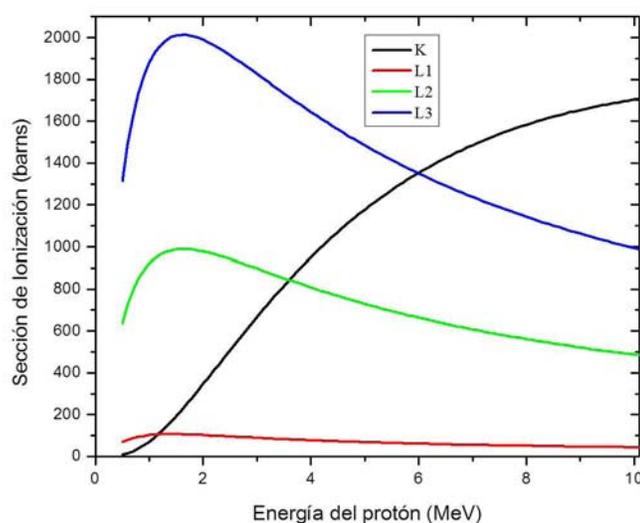
Luego, en la teoría de Born se hace la suposición de que es posible distinguir al proyectil incidente de los electrones atómicos. Además, la descripción de esta teoría se puede hacer dentro del marco de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

#### LA CORRECCIÓN ECPSSR

La teoría ECPSSR es una mejora sustancial a la PWBA y SCA. Este modelo toma en cuenta efectos que no se consideran en los otros modelos; incluye efectos de pérdida de energía del proyectil en la colisión (E), su desviación coulombiana (C), el aumento de la energía de

ligadura del electrón expulsado por la presencia del proyectil, estudiada con la teoría de estados estacionarios perturbados (PSS, por sus siglas en inglés), y la descripción relativista del electrón involucrado (R). Esta teoría reproduce mejor los datos experimentales y fue propuesta por Brandt y Lapicki [16].

Existen extensas publicaciones con las tablas de las secciones de ionización teóricas debidas a diferentes iones y para un amplio intervalo de energías. Actualmente existen códigos con los cuales se pueden obtener las secciones basadas en la teoría ECPSSR, por ejemplo el código ISICS [17]. En la figura 1.7 se grafican las secciones de ionización de protones incidiendo en un blanco de Mn para las capas K y las L, en función de la energía del proyectil. La estructura de las capas internas del átomo se verá con mayor detalle en la siguiente sección.



**Figura 1.7:** Secciones teóricas de ionización por protones de las capas K y subcapas L de Mn, en función de la energía del proyectil incidente. Obtenidas mediante el código ISICS [17].

Una vez que se han explicado los principios de cómo se forman las vacantes en las capas internas del átomo, podemos pasar a ver los mecanismos de transferencia de vacantes en el átomo.

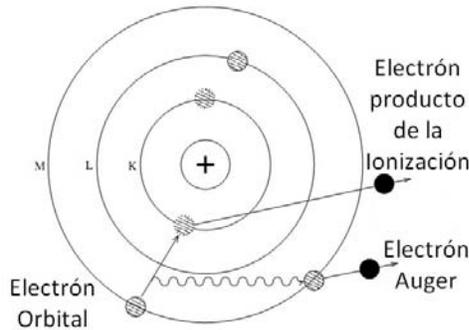
## 1.3. Transferencias de Vacantes

### 1.3.1. Principios

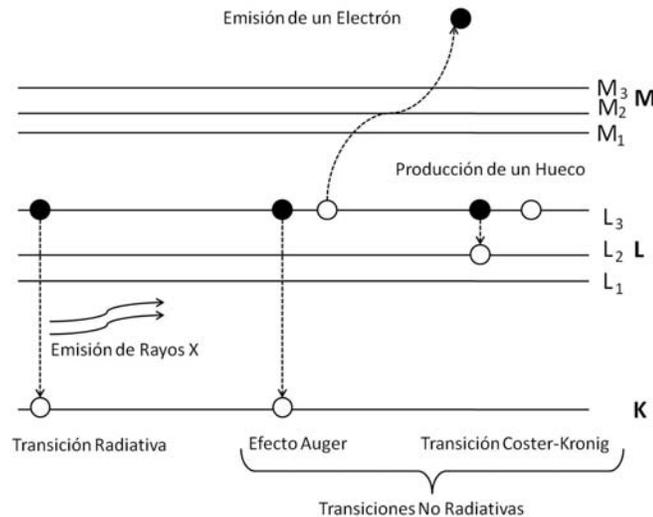
Al tener un átomo ionizado, en particular cuando se tiene una vacante en una de las capas internas, dicha vacante será ocupada por un electrón proveniente de una capa superior. Los mecanismos que se llevan a cabo en la transición pueden ser radiativos o no radiativos. Las transiciones radiativas, como lo indica su nombre, consisten en la emisión de radiación, rayos X para las capas más internas de los átomos. En el caso de las no radiativas un electrón sale expulsado del átomo; se puede tratar de una transición Auger o una transición Coster-Kronig. La probabilidad de que ocurra cualquiera de estas transiciones se define como producción o rendimiento (del inglés *yield*) de fluorescencia en el caso de una transición radiativa, y de

Auger y Coster-Kronig, respectivamente.

Como se mencionó, el efecto Auger consiste en el proceso en el cual la energía excedente, después de la ionización del átomo, se libera mediante la emisión de un electrón (fig.1.8). Cuando la transición Auger se da en las subcapas atómicas que tienen el mismo número cuántico principal se le llama transición Coster-Kronig. En la Fig.1.9, se muestran esquemáticamente los procesos de transición radiativa y los no radiativos mencionados.



**Figura 1.8:** Ejemplificación de la emisión de un electrón Auger. Debido a la ionización se deja un hueco en la capa K, eventualmente el átomo se estabiliza y un electrón de la capa M decae emitiendo radiación, que ioniza una de las subcapas M y produce un electrón Auger.



**Figura 1.9:** Posibles transiciones de vacantes entre las capas internas del átomo. En la transición radiativa se tiene la emisión de un fotón característico, mientras que en el efecto Auger se tiene la emisión de un electrón también característico de cada átomo.

Cabe mencionar que cuando ocurre una transición Coster-Kronig, la energía excedente se libera mediante la emisión de un electrón perteneciente a una capa superior cuya energía de amarre esté por el orden de algunos eV.

Se tiene gran interés en el conocimiento de las transiciones no radiativas y radiativas, tanto desde el punto de vista de la investigación fundamental como la física aplicada. Desde el punto de vista fundamental las probabilidades de transición no radiativa son más sensibles a la naturaleza de las funciones de onda que otras mediciones de procesos atómicos, por lo que un estudio sistemático de las transiciones no radiativas entre varios estados atómicos puede

proporcionar información para mejorar los métodos que generan funciones de onda atómicas numéricas. Además, es necesario un conocimiento detallado de las tasas de transferencia no radiativa y sus energías para la interpretación de una gran variedad de mediciones en física nuclear y atómica [18].

Existen técnicas espectroscópicas basadas en la detección y análisis energético de los electrones expulsados de los átomos ionizados. Por ejemplo la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (**XPS**, por sus siglas en inglés) o la espectroscopía de electrones Auger (**AES**, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en el presente trabajo sólo se desarrollarán las técnicas basadas en las transferencias radiativas.

Las transiciones radiativas (al igual que las no radiativas) entre los niveles atómicos están gobernadas por los mecanismos de la mecánica cuántica. Las transiciones electrónicas entre las capas más internas generan los llamados rayos X característicos, i.e., después de la ionización de un electrón fuertemente amarrado. Las propiedades de los rayos X característicos están determinadas básicamente por el número atómico y el número y distribuciones de los electrones de acuerdo a los diferentes estados cuánticos posibles. Entonces se puede decir que la energía del fotón será la diferencia entre el estado inicial de la vacante  $E_i$  y el estado final  $E_f$ . Este fotón tendrá una frecuencia  $f$ , una longitud de onda en el vacío  $\lambda$  y un número de onda  $k$ , por lo que se tiene la expresión:

$$E_i - E_f = hf = \frac{hc}{\lambda} = 2\pi hck \quad (1.4)$$

Si se ignoran los efectos moleculares, los efectos de estado sólido y la interacción con las subcapas parcialmente llenas; es decir, si tomamos al átomo con una sola vacante en una de sus subcapas, los niveles atómicos están caracterizados por los números cuánticos  $n, l$  y  $j$ . La teoría revela la existencia de un número limitado de transiciones, mientras que el resto son "prohibidas" (Reglas de Selección). Las transiciones más probables (las líneas de rayos X más intensas) son las de radiación del dipolo eléctrico y están dadas por las reglas:

$$|\Delta l| = 1, |\Delta j| = 0, 1, \Delta n \neq 0. \quad (1.5)$$

La transición  $j$  de  $0 \rightarrow 0$  está prohibida. Con menor intensidad se encuentran las transiciones de radiación multipolar, las reglas de selección para éstas son las siguientes:

$$\text{Cuadrupolo eléctrico: } |\Delta l| = 0, 2, |\Delta j| = 0, 1, 2 \quad (1.6)$$

donde las transiciones  $j$  de  $0 \rightarrow 0, \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  y  $0 \rightarrow 1$  están prohibidas.

$$\text{Dipolo magnético: } |\Delta l| = 0, |\Delta j| = 0, 1. \quad (1.7)$$

La transición  $j$  de  $0 \rightarrow 0$  está prohibida. Los niveles y las transiciones mencionados de las capas internas del átomo se muestran en la figura 1.10.

En la Fig. 1.10 se utiliza la notación de Siegbahn, aunque en la actualidad las transiciones electrónicas se representan mediante la notación que se muestra en el cuadro 1.2. Por conveniencia, en el presente trabajo se utilizará la notación de Siegbahn.

A la probabilidad de crear una vacante en alguna capa (o subcapa)  $i$  que produzca una emisión radiativa se le llama sección de producción de rayos X ( $\sigma_i^p$ ). En la capa K, estas



incluir, además de los tres coeficientes de fluorescencia  $\omega_{L_i}$ , las otras tres probabilidades de los procesos Coster-Kronig  $f_{12}$ ,  $f_{13}$  y  $f_{23}$ . Como se ha explicado, estos últimos como resultado de las transferencias no radiativas de vacantes entre las subcapas de L, la probabilidad de transición de un hueco de la subcapa  $L_i$  a la subcapa  $L_j$  ( $f_{ij}$ ).

De esta forma, las secciones de producción de rayos X de las líneas de emisión de la capa L ( $\sigma_{L_i}^I$  con  $i = \alpha, \beta, \gamma, l$ ) están dadas por:

$$\sigma_{L_\alpha}^p = (\sigma_{L_1}^I f_{13} + \sigma_{L_1}^I f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2}^I f_{23} + \sigma_{L_3}^I) \omega_3 F_{3\alpha}, \quad (1.11)$$

$$\sigma_{L_l}^p = (\sigma_{L_1}^I f_{13} + \sigma_{L_1}^I f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2}^I f_{23} + \sigma_{L_3}^I) \omega_3 F_{3l}, \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{L_\beta}^p &= \sigma_{L_1}^I \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_{L_1}^I f_{12} + \sigma_{L_2}^I) \omega_2 F_{2\beta} + \dots \\ &\dots + (\sigma_{L_1}^I f_{13} + \sigma_{L_1}^I f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2}^I f_{23} + \sigma_{L_3}^I) \omega_3 F_{3\beta}, \end{aligned} \quad (1.13)$$

$$\sigma_{L_\gamma}^p = \sigma_{L_1}^I \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_{L_1}^I f_{12} + \sigma_{L_2}^I) \omega_2 F_{2\gamma}, \quad (1.14)$$

donde  $\sigma_{L_j}^I$  es la sección de fotoionización de cada subcapa  $L_j$  y  $F_{ny}$  ( $F_{3l}$ ,  $F_{3\alpha}$ ,  $F_{3\beta}$ , etc.) son las fracciones del ancho<sup>2</sup> de la subcapa  $L_n$  ( $L_1, L_2$  y  $L_3$ ) contenidas en la línea espectral  $y$ -ésima. Por ejemplo, para la subcapa  $L_3$  y las líneas  $\alpha$  se tiene:

$$F_{ny} = \frac{\Gamma_{ny}}{\Gamma_n} \Rightarrow \left( F_{3\alpha} = \frac{\Gamma_{3\alpha}}{\Gamma_3} \right). \quad (1.15)$$

Aquí,  $\Gamma_3$  es la tasa de transición total teórica de la subcapa  $L_3$  y  $F_{3\alpha}$  es la suma de las tasas de transición radiativa que contribuyen a las líneas  $L_\alpha$ , las cuales están asociadas al llenado de vacantes de  $L_3$ ; esto es,

$$\Gamma_{3\alpha} = \Gamma_3(M_4 - L_3) + \Gamma_3(M_5 - L_3) \quad (1.16)$$

donde  $\Gamma_3(M_4 - L_3)$  es la tasa de transición radiativa de la subcapa  $M_4$  a la subcapa  $L_3$ . Los anchos de línea  $\Gamma$  son muy importantes y son inversamente proporcionales a la vida media de duración de la vacante en el nivel específico, más adelante se explicarán con mayor detalle.

De lo anterior, es clara la necesidad de conocer los valores de los parámetros atómicos de producción de fluorescencia y de C-K; por lo menos para la capa L.

Además de la investigación fundamental, desde el punto de vista de la física aplicada es muy necesario el conocimiento confiable y preciso de los mencionados parámetros atómicos ( $\omega_{L_i}, f_{ij}$ ) para diversas aplicaciones. Por ejemplo para los métodos de análisis elemental como las técnicas que utilizan la emisión de rayos X, EDXRF (del inglés *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) [18] y PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*) [11], además para la espectroscopía Auger AES (*Auger Electron Spectroscopy*) [18]. Aparte del análisis elemental, estas probabilidades atómicas son muy necesarias en otras áreas como en el cálculo del blindaje para radiación, o en cálculos dosimétricos, así como en el transporte radiativo y en cálculos de atenuación másica [19]. Después de repasar los principios de las transferencias de las vacantes, se seguirá con una breve explicación sobre los cálculos teóricos de los parámetros atómicos envueltos en estos procesos.

### 1.3.2. Cálculos Teóricos

El estado de un átomo que contiene una vacante en las capas más internas, a *grosso modo*, tiene las siguientes propiedades más importantes [18]:

---

<sup>2</sup>del inglés *width*

- i. La vida media  $\tau$ , y el ancho  $\Gamma = \hbar/\tau$ . La vida media se expresa convencionalmente en femtosegundos o en unidades atómicas de tiempo (1 u.a.= $2.4189 \times 10^{-17}$  s). El ancho usualmente está dado en electronvolts o en unidades atómicas de energía (1 u.a. =1 hartree= $27.2117$  eV); es proporcional a la probabilidad de decaimiento por unidad de tiempo (1 eV/ $\hbar = 1.5193 \times 10^{15} \text{s}^{-1} = 3.6749 \times 10^{-2}$  u.a.). El ancho de una vacante representa la suma de las probabilidades de decaimiento por diferentes canales (usualmente entre  $10^2$  y  $10^4$ ).
- ii. Se tienen los diferentes anchos parciales  $\Gamma_R$  para decaimiento radiativo,  $\Gamma_A$  para decaimiento Auger, y  $\Gamma_{CK}$  para el decaimiento Coster-Kronig. Para un átomo libre se tiene que

$$\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_A + \Gamma_{CK} \quad (1.17)$$

si se desprecian otros modos, improbables, de decaimiento.

- iii. Las transiciones Coster-Kronig pueden acortar por mucho los tiempos de vida de las vacantes en las capas internas del átomo. Debido a una alta superposición de las funciones de onda entre los estados pertinentes de las vacantes, las transiciones Coster-Kronig tienden a ser sumamente intensas [20]. El conocimiento de los tiempos de vida de las vacantes tiene un gran interés en diversos contextos, desde técnicas de espectroscopía hasta diseño de láseres.

Para la capa L, la producción de fluorescencia ( $\omega_i$ ) y los parámetros de Coster-Kronig ( $f_{ij}$ ) se pueden expresar en función de los anchos radiativos ( $\Gamma_R$ ) y no-radiativos ( $\Gamma_{NR}$ ) de la siguiente forma

$$\omega_i = \frac{\Gamma_R(L_i X)}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad \text{donde } X = L_j, M, N, O, P(j > 1) \quad (1.18)$$

y

$$f_{ij} = \frac{\Gamma_{NR}(L_i L_j X)}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} \quad \text{donde } X = M, N, O, P(j > i) \quad (1.19)$$

La forma en que se calculan estos anchos de transición de vacantes es la siguiente [21]. Por ejemplo, las tasas de transiciones relativistas Auger se calculan utilizando teoría de perturbaciones. En el esquema de acoplamiento  $j - j$ , la tasa de transición del estado inicial de la vacante  $j'_1$  a la configuración final de dos vacantes  $j_1 j_2$ , en unidades atómicas, está expresada por

$$\Gamma = \frac{1}{2j'_1 + 1} \sum_{j'_2} \sum_{JM} \sum_{J'M'} |\langle j'_1 j'_2 J' M' | V_{12} | j_1 j_2 J M \rangle|^2, \quad (1.20)$$

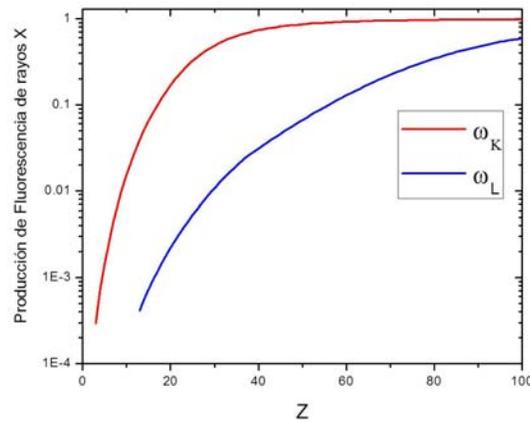
donde  $\langle j'_1 j'_2 J' M' |$  representa el estado acoplado  $j - j$  de la vacante inicial en la capa L y la vacante en el continuo, mientras que  $\langle j_1 j_2 J M |$  describe el estado final de dos vacantes. La función de onda del continuo con un momento angular total  $j'_2$  se normaliza para representar un electrón saliente por unidad de tiempo.

Para el operador de dos electrones  $V_{12}$  se escoge un operador de Møller, el cual es adecuado para una aproximación local subyacente a las funciones de onda de Dirac-Hartree-Slater (DHS). El operador de Møller [21] es

$$V_{12} = (1 - \vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2) e^{i\omega r_{12}/\gamma_{12}}, \quad (1.21)$$

donde las  $\vec{\alpha}_i$  son las matrices de Dirac, y  $\omega$  es el número de onda del fotón virtual.

Los elementos de la matriz relativista de la ec. (1.20) se pueden separar en partes angulares y radiales. A partir de esto se tiene que realizar un trabajo numérico; los detalles de este cálculo se pueden ver en la referencia [22]. Diversos cálculos para tasas de decaimiento radiativo se pueden encontrar en el trabajo relativista de Scofield [5]. En la figura 1.11 se muestran las fluorescencias de rayos X obtenidas de las tablas publicadas por Hubbell [23] para las capas K y L.



**Figura 1.11:** Producciones de fluorescencia para las capas K y la promedio para la capa L, en función del número atómico Z [23].

Tomando en cuenta el proceso de ionización, la espectroscopía elemental de rayos X se pueden dividir principalmente en dos. En el caso de que se ionice mediante fotones de rayos X se le llama Fluorescencia de Rayos X (**XRF**, por sus siglas en inglés); y cuando la ionización se debe a una partícula cargada se trata de la técnica llamada Emisión de Rayos X Inducidos por Partículas (**PIXE**, por sus siglas en inglés). En las siguientes secciones se revisarán estas técnicas, así como otras que pueden ser complementarias, como la retrodispersión de iones.

#### 1.4. Retrodispersión de Rutherford (RBS)

Antes de pasar a las técnicas de análisis elemental mediante rayos X, se puede hacer un paréntesis para explicar los principios de la técnica de retrodispersión de iones, o RBS (del inglés *Rutherford Backscattering*); debido a que en la parte experimental se utilizó esta técnica. El nombre RBS proviene de las investigaciones realizadas por el físico Ernest Rutherford, con las cuales llegó a establecer su modelo atómico.

Básicamente, el principio consiste en colocar un blanco frente a un haz monoenergético de un elemento normalmente ligero, por ejemplo hidrógeno o helio. Los iones retrodispersados por la interacción con el blanco se detectan y analizan (ver figura 1.12).

La energía de los iones dispersados ( $E$ ) por la superficie del blanco tendrán la siguiente expresión:

$$E = KE_0, \quad (1.22)$$

donde  $E_0$  es la energía inicial del haz de iones y  $K$  es el llamado *factor cinemático de dispersión*.

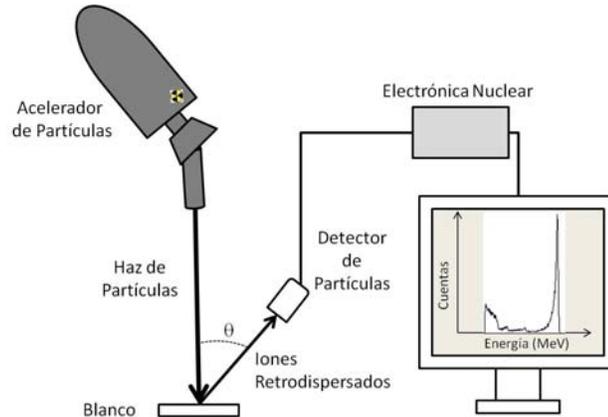


Figura 1.12: Arreglo básico para llevar a cabo la técnica de RBS.

La situación que se tiene es la de una partícula de masa  $m_1$  y velocidad  $v_1$  que choca elásticamente con otra masa  $m_2$  que se halla en reposo. Al hacer un análisis, en el sistema de laboratorio, considerando la conservación de la energía y el momento lineal; se obtiene que el factor cinemático de dispersión tiene la expresión [15]:

$$K = \left( \frac{m_1 \cos \theta + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta}}{m_1 + m_2} \right) \quad (1.23)$$

en la que  $\theta$  es el ángulo al cual se dispersa la partícula incidente.

Aunque esta técnica es muy completa y puede utilizarse para fines de espectroscopía, por el momento esta introducción es suficiente para los fines del presente trabajo.

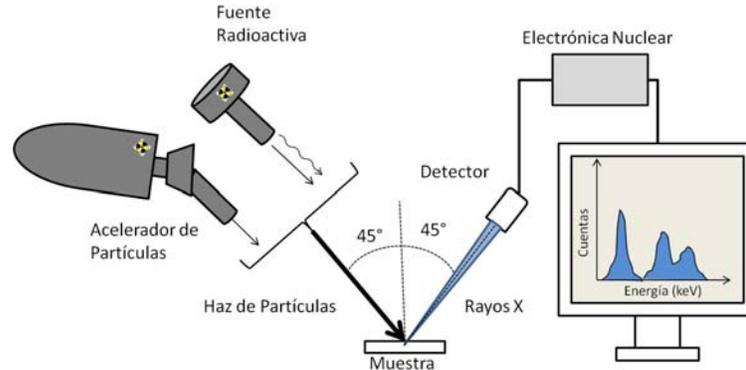
## 1.5. Técnicas de Análisis Elemental mediante Rayos X

Después de revisar los detalles en los procesos de ionización y de transferencias de vacantes en el átomo, podemos pasar a explicar en qué consisten algunas de las técnicas de análisis elemental basadas en la espectrometría de rayos X, i.e. PIXE y XRF.

### 1.5.1. PIXE

Existen diferentes técnicas de análisis relacionadas con el bombardeo con iones acelerados; sin duda una de las más exitosas es PIXE. Las principales razones son la capacidad de análisis multielemental, su rapidez en el análisis y una gran sensibilidad, ya que esta técnica permite detectar concentraciones elementales de hasta 1 mg/kg.

PIXE consiste en la ionización de las capas internas de un átomo (blanco) por medio de la incidencia de una partícula acelerada y la medición de la radiación de rayos X producida por la ionización, figura 1.13. Debido a la naturaleza del átomo (y como se vio en la sección anterior) cuando se tiene una vacante en alguna de las capas internas eventualmente ésta es ocupada por un electrón proveniente de alguna de las capas superiores, dando a lugar a la emisión de un fotón de rayos X. En principio, al medir la energía y la cantidad de rayos X característicos que se producen, se proporciona la información necesaria para identificar tanto el elemento como la cantidad presente en la muestra irradiada; es decir, se puede realizar un análisis elemental cualitativo y cuantitativo.



**Figura 1.13:** Esquema del montaje básico en la técnica de PIXE, como fuente primaria de radiación se puede utilizar un acelerador de partículas o una fuente radioactiva.

Como se vio anteriormente, en el proceso de ionización por una partícula existe un parámetro muy importante: la llamada sección de ionización, que es la probabilidad de ionizar el átomo. Ahora, además de la probabilidad de ionizar el átomo, existe la probabilidad de que las vacantes creadas produzcan fotones de rayos X que correspondan a alguna línea en particular; la magnitud que engloba estas probabilidades es la llamada *sección de producción de rayos X*. La sección de producción de rayos X es una magnitud física que depende de varios factores como el tipo de proyectil, la energía de incidencia y el átomo blanco. Para las líneas K se pueden ver las ecuaciones 1.8 y 1.9. Otro parámetro importante es la producción de fluorescencia, como se mostró, es el cociente del número total de fotones de rayos X entre el número total de vacantes en la capa K (ec. 1.19); varía según la transición que se observe y crece con el número atómico del elemento emisor, hasta ser prácticamente la unidad para elementos muy pesados. Esto significa que para estos elementos prácticamente todas las ionizaciones dan origen a la emisión de un fotón de rayos X, ver figura 1.11.

Antes de realizar el análisis cuantitativo de los componentes de la muestra, es importante identificar el tipo de blanco que se tiene. Según el espesor del blanco a analizar y el alcance del ion incidente, los blancos se dividen principalmente en tres tipos:

1. Blanco Delgado. Se dice que se tiene un blanco delgado cuando el proyectil no pierde mucha energía (no más del 2-3%) al atravesar la muestra, y además la atenuación de los rayos X emitidos por el blanco es despreciable.
2. Blanco Intermedio. En este caso, aunque el proyectil aún atraviese la muestra, su pérdida de energía y la atenuación de los rayos X emitidos por la muestra ya no pueden ignorarse.
3. Blanco Grueso. Cuando el proyectil deposita toda su energía en la muestra y queda finalmente detenido en ella, se dice que se tiene un blanco grueso. En este caso es muy importante el conocimiento completo del frenado que sufre el proyectil en la matriz y la atenuación de los rayos X en la muestra.

En el presente trabajo se utilizaron solamente blancos delgados. Para un patrón delgado, de referencia, de un elemento  $Z$  se tiene que el número de fotones de rayos X para una línea específica  $N_{X,P,pat}$  está dado por

$$N_{X,P,pat} = Q_{pat} G_p \varepsilon \sigma_{X,P}(E_0) \rho t_{pat}, \quad (1.24)$$

donde  $Q_{\text{pat}}$  es la carga integrada del haz de partículas,  $G$  es el factor geométrico,  $\varepsilon$  es la eficiencia de detección del sistema,  $\sigma_{X,P}$  es la sección de producción de rayos X para una energía del proyectil de  $E_0$ , y  $\rho t_{\text{pat}}$  representa la densidad areal del elemento  $Z$ . En esta expresión, para una energía  $E_0$  fija, algunos factores son constantes, por lo que se puede definir la sensibilidad de la técnica que es función del número atómico  $Z$   $k_P(Z)$  de la forma:

$$k_P(Z) \equiv G_p \varepsilon \sigma_{X,P}(E_0) = \frac{N_{X,P,\text{pat}}}{Q_{\text{pat}} \rho t_{\text{pat}}}. \quad (1.25)$$

Entonces, si se bombardea con partículas (con la misma energía  $E_0$ ) una muestra delgada desconocida, el número  $N_{X,P,m}$  de fotones por elemento  $Z$ , se puede definir como:

$$N_{X,P,m} \equiv Q_m \varepsilon \sigma_{X,P}(E_0) C_{Z,m} = k_P(Z) Q_m C_{Z,m} \quad (1.26)$$

En este caso,  $Q_m$  es la carga colectada del haz de partículas durante la obtención del espectro y  $C_{Z,m}$  es la concentración másica del elemento ( $Z$ ) en la muestra. Por lo tanto, esta concentración másica se determina a través de la expresión:

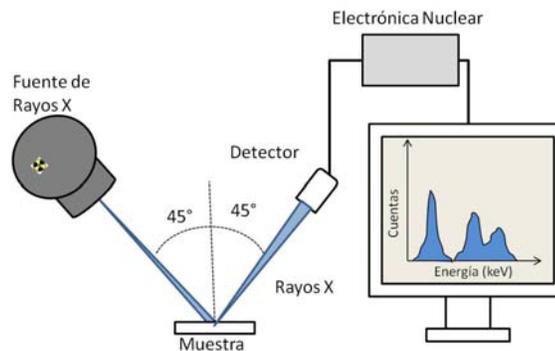
$$C_{Z,m} = \frac{N_{X,P,m}}{k_P(Z) Q_m}. \quad (1.27)$$

Ahora pasemos a la breve explicación de la otra técnica de espectroscopía de rayos X.

### 1.5.2. XRF

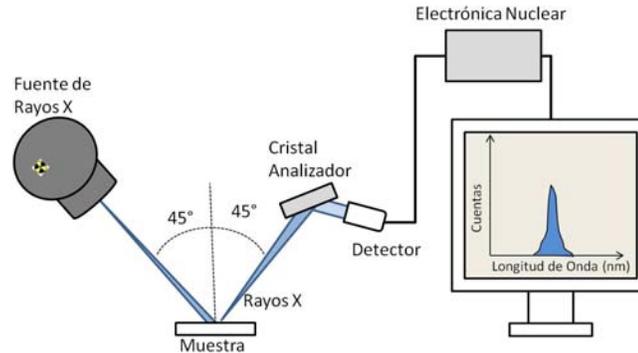
La técnica de XRF se basa en la ionización de las capas internas mediante rayos X. Como se ha mencionado anteriormente, una vez que el blanco se ioniza, se obtendrán rayos X provenientes de la muestra. Al detectar y analizar los rayos X emitidos por ésta se puede realizar un análisis elemental cualitativo y, en principio, cuantitativo en la muestra.

Antes de continuar, es necesario realizar una distinción, puesto que existen dos variantes principales de XRF. Se dividen según la forma en que se detectan los rayos X que emergen de la muestra que se quiere analizar. Cuando se utiliza un detector que cuenta y analiza la energía de los fotones incidentes se trata de Fluorescencia de Rayos X por Dispersión en Energía, o EDXRF (del inglés *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*). El arreglo básico se muestra esquemáticamente en la figura 1.14.



**Figura 1.14:** Esquema del montaje básico en la técnica de EDXRF.

Cuando se analiza la longitud de onda de los rayos X por medio de un cristal se le llama Fluorescencia de Rayos X por Dispersión en Longitud de Onda, o WDXRF (del inglés *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*). En este caso los rayos X que provienen de la muestra se hacen pasar por un cristal antes de incidir al detector. Mediante el principio de la ley de Bragg el cristal refleja una longitud onda de los rayos X específica, la cual a continuación se detecta. En la figura 1.15 se muestra el esquema de este arreglo.



**Figura 1.15:** Esquema del montaje básico en la técnica de WDXRF. Cabe notar que el ángulo entre el haz de rayos X y el cristal puede variarse finamente para analizar las diferentes longitudes de onda.

En el presente trabajo solamente se utilizó la técnica EDXRF, por lo que en adelante se hablará de EDXRF y XRF indistintamente. Además sólo se utilizaron blancos delgados, por lo que se despreció la absorción de rayos X incidentes y emitidos en la muestra. Cuando se irradia un blanco delgado con fotones de rayos X, se puede obtener una sensibilidad similar a la de la ecuación 1.25, por lo que se obtiene:

$$k_F(Z) \equiv I_0 G_F \varepsilon \sigma_{X,F} = \frac{N_{X,F,pat}}{T_{pat} \rho t_{pat}}. \quad (1.28)$$

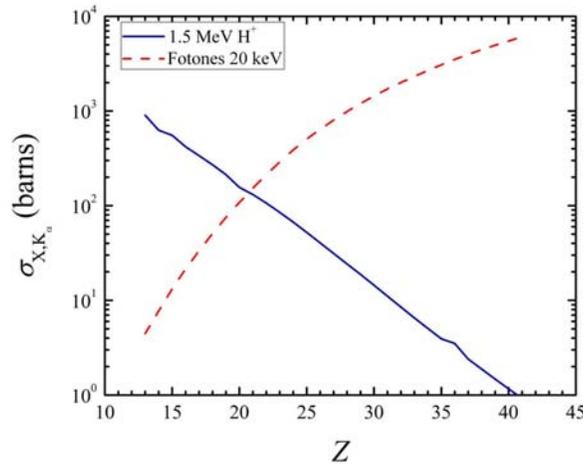
donde, en este caso,  $G_F$  es el factor geométrico del arreglo de la fluorescencia,  $T_{pat}$  representa el tiempo de irradiación en el que se obtuvo el espectro, y  $\sigma_{X,F}$  es la sección de fluorescencia para el haz de rayos X proveniente del tubo de rayos X. Entonces, la concentración másica de un elemento en una muestra desconocida estará dada por:

$$C_{Z,m} = \frac{N_{X,F,m}}{k_F(Z) T_m}. \quad (1.29)$$

### 1.5.3. PIXE y XRF Simultáneos

Normalmente PIXE o XRF son técnicas que se utilizan por separado en un análisis. Cuando esto sucede ninguna de las dos cubre adecuadamente un intervalo de números atómicos. Al utilizar parámetros típicos para PIXE, es decir protones con energías alrededor de 2 MeV, PIXE es más sensible para elementos con número atómicos entre 13 y 30 (Al a Zn). En contraste, los tubos de rayos X de los sistemas de XRF trabajan a potenciales entre 30 kV a 50 kV, por lo que son más sensibles a elementos pesados. Esto sucede debido a la disminución de las secciones de producción de rayos X en función del número atómico, para una energía fija del haz de protones. Para dejar más claro esto, en la figura 1.16 se muestra el comportamiento de las secciones de producción de rayos X de las líneas  $K_\alpha$  mediante protones de 1.5 MeV y

por rayos X de 20 keV, en función del número atómico del blanco [24, 25].



**Figura 1.16:** Secciones teóricas de producción de rayos X de las líneas  $K_\alpha$  inducidas por un haz de protones de 1.5 MeV [24] y por fotones de 20 keV [25], en función del número atómico.

Cuando se tiene el uso simultáneo de PIXE y XRF, a partir de las ecuaciones 1.27 y 1.29, se puede obtener la siguiente expresión para el análisis cuantitativo de una muestra:

$$N_{X,T,m} = N_{X,P,m} + N_{X,F,m} = k_P(Z)Q_m C_{Z,m} + k_F(Z)T_m C_{Z,m} \quad (1.30)$$

Por lo que finalmente se obtiene la concentración másica del elemento Z en la muestra de la forma:

$$C_{Z,m} = \frac{N_{X,T,m}}{k_P(Z)Q_m + k_F(Z)T_m}. \quad (1.31)$$

Esta ecuación muestra que solamente es necesario obtener las dos curvas de sensibilidad por separado para la determinación de concentraciones elementales de una muestra desconocida. Como se espera que estas curvas sean más sensibles para diferentes intervalos de números atómicos, se espera que la sensibilidad "total" sea mejor para un intervalo más amplio que cuando se utilizan las técnicas por separado.

El uso de las técnicas de forma simultánea no es una completa novedad. Recientemente, existen algunos ejemplos del uso simultáneo de PIXE y XRF. Uno de los más importantes es el sistema APXS (del inglés *Alpha Particle X-Ray Spectrometer*), utilizado para el análisis de suelos en Marte [26] o en la Luna [27]; también se han desarrollado otros instrumentos para arqueometría [28]. Cabe notar que estos sistemas se basan en fuentes radioactivas, las cuales emiten partículas alfa y rayos X, por ejemplo el  $^{244}\text{Cm}$ . Es claro que estos sistemas tienen limitaciones en cuanto a las energías de la partícula o fotón incidente, así como de las intensidades. Además, a pesar de que los principios físicos son bien conocidos, es difícil desarrollar y probar los algoritmos necesarios para realizar un análisis usando los estándares de rayos X y partículas alfa [26, 27]. Por lo tanto, es necesario contar con un sistema en el que se puedan utilizar diferentes energías de iones y fotones. De hecho, Fazinic et al. [29] desarrollaron un sistema utilizando un haz externo de protones y un tubo de rayos X, pero sólo

se reportaron mediciones en patrones. Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se explicará el desarrollo y prueba de un sistema en el que se puede hacer uso simultáneo de PIXE y XRF. En particular se probó en muestras de aerosoles, la cual es sólo una de las aplicaciones del sistema. Para demostrar su fiabilidad, se presentarán los resultados del análisis de un conjunto pequeño de muestras que fueron obtenidas en el área urbana de la Ciudad de México. Por último pero no menos importante, se propondrán futuras mejoras que se pueden llevar a cabo en el sistema. En el siguiente capítulo se realizará la descripción del desarrollo experimental, siguiéndole el capítulo correspondiente a los resultados. Finalmente se presentarán las discusiones y conclusiones del proyecto.

## 1.6. Mediciones de Física Atómica

Debido a las distintas secciones de ionización de los rayos X y los iones para las capas internas del átomo, al utilizar simultáneamente estas fuentes, es posible que se obtenga una producción de rayos X en las capas internas de los átomos diferente. Es decir, el uso combinado de ambas fuentes de ionización podría llevar a un cambio entre las intensidades relativas de las líneas de rayos X, por ejemplo en las subcapas L. Sin duda los cambios en dichas intensidades deben estudiarse para una correcta medición cuantitativa, por ejemplo en los ya mencionados sistemas APXS. En el presente trabajo se hicieron algunos experimentos para mostrar estas ideas.

# Bibliografía

- [1] S. N. Ahmed, *Physics and Engineering of Radiation Detection*, Academic Press Inc. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, Sand Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo (2007).
- [2] G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2007).
- [3] M. West, A.T. Ellis, P.J. Potts, C. Streli, C. Vanhoof, D. Wegrzynek and P. Wobrauschek, *Atomic spectrometry update X-ray fluorescence spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 25 (2010) 1503.
- [4] P. Willmott, *An Introduction to synchrotron Radiation: Techniques and Applications*, John Wiley and Sons, Ltd., United Kingdom (2011).
- [5] J. H. Scofield, en *Atomic Inner-Shell Processes*, editado por B. Crasemann, Academic, New York, Vol. I, (1981) 265.
- [6] J. H. Scofield, *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV*, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326 (1973).
- [7] S. Puri, *Physical parameters for atomic inner-shell photoionization processes and analytical applications: a status report*, X-Ray Spectrom. 40 (2011) 348.
- [8] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* Tercera Edición, John Wiley and Sons, Inc. New York, Cichester, Weinheim, Brsibane, Singapore, Toronto (1998).
- [9] R. V. Grieken, A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Segunda Edición, Marcel Dekker, Inc. impreso en los Estados Unidos de America (2002).
- [10] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker, y K. Olsen (2010), *XCOM: Photon Cross Section Database (version 1.5)*. [Online] <http://physics.nist.gov/xcom> [Thursday, 26-Feb-2015 14:19:12 EST]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [11] J. Miranda, C. Romo-Kröger, M. Lugo-Licona, *Effect of atomic parameters on L-shell X-ray production cross-sections by proton impact with energies below 1 MeV*, Nucl. Instrm. Meth. B 186 (2002) 21.
- [12] M. Lugo-Licona, *Secciones eficaces de producción de rayos X L por impacto de iones pesados sobre tierras raras*, Tesis de Doctorado en Ciencias (Física), Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México (2004).
- [13] O. G. de Lucio, *Emisión de Rayos X Característicos por Impacto de Iones de  $^{12}\text{C}$* , Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2000).

- [14] D. H. Madison y E. Merzbacher, en Crasemann, Bernd., *Atomic inner-shell processes* Vol. I, Academic Press. (1975) 1.
- [15] J. Miranda, *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear (Curso Introductorio)*, Departamento de Física Experimental, Instituto de Física, UNAM. (1996).
- [16] W. Brandt y G. Lapicki, *Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles*, Phys. Rev. A 23 (1981) 1717.
- [17] Z. Liu, S. J. Cipolla, *SICS: A program for calculating K-, L- and M-shell cross sections from ECPSSR theory using a personal computer* Comp. Phys. Communications 97 (1996) 315.
- [18] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, P. V. Rao, *X-ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities*, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 716.
- [19] A. Kumar, S. Puri, *L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub> sub-shell fluorescence yields for elements with 64 ≤ Z ≤ 70*, Nucl. Instr. Meth. In Phys. Res. B 268 (2010) 1546.
- [20] M. H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, *Relativistic radiationless transition probabilities for atomic K- and L-shells*, Atom. Data Nucl. Data Tables 24 (1979) 13.
- [21] M. H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, *Widths and fluorescence yields of atomic L-shell vacancy states*, Phys. Rev. A 24 (1981) 177.
- [22] M. H. Chen, E. Laiman, B. Crasemann, M. Aoyagi, H. Mark, *Relativistic L-shell Auger and Coster-Kronig rates and fluorescence yields*, Phys. Rev. A 19 (1979) 2253.
- [23] J. H. Hubbell, P. N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Metha, M. L. Garg, R. R. Garg, S. Singh, S. Puri, *A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L, and Higher Atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields*, J. Phys. Chem. Ref. Data 23 (1994) 339.
- [24] G. Lapicki, *The status of theoretical K-shell ionization cross sections by protons*, X-Ray Spectrom. 34 (2005) 269.
- [25] S. Puri, B. Chand, D. Mehta, M. L. Garg, N. Singh, P. N. Trehan, *K and L shell Fluorescence cross sections*, Atom. Data Nucl. Data 61 (1995) 289.
- [26] J. L. Campbell, P. L. King, L. Burkemper, J. A. Berger, R. Gellert, N. I. Boyd, G. M. Perrett, I. Pradler, L. Thompson, K. S. Edgett, R. A. Yingst, *The Mars Science Laboratory APXS calibration target: comparison of Martian measurements with the terrestrial calibration*, Nucl. Instrum. Methods B 2014 (323) (2014) 49.
- [27] M. Shanmugam, S. V. S. Murty, Y. B. Acharya, S. K. Goyal, A. R. Patel, B. Shah, A. K. Hait, A. Patinge, D. Subrahmanyam, *Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS) on-board Chandrayaan-2 rover*, Adv. Space Res. 54 (2014) 1974.
- [28] L. Pappalardo, J. de Sanoit, C. Marchetta, G. Pappalardo, F. P. Romano, F. Rizzo, *A portable spectrometer for simultaneous PIXE and XRF analysis*, X-Ray Spectrom. 36 (2007) 310.

- [29] S. Fazinic, D. Cosic, M. Jaksic, A. Migliori, A. G. Karydas, V. Desnica, D. Mudronja, *Integration of XRF spectrometer for simultaneous and/or complementary use with PIXE at the external ion beam analysis setup*, Libro de resúmenes de la XIII Conferencia Internacional de PIXE, Gramado, Brasil, Marzo 3–8 (2013) 11.

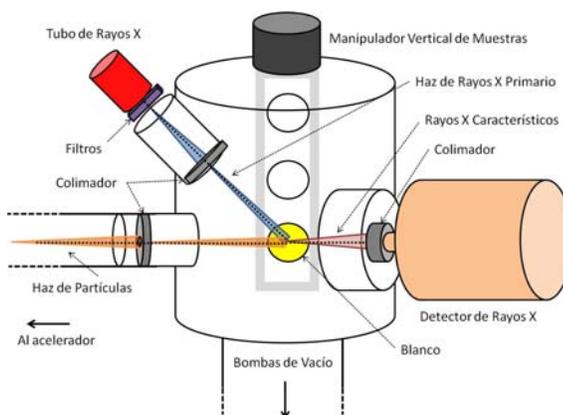
## Capítulo 2

# Desarrollo Experimental

En este capítulo se comenzará por presentar el montaje experimental utilizado. Después se mostrarán los detalles de cada una de las componentes que lo constituyeron. Por último, pero no menos importante, se explicarán los experimentos que se llevaron a cabo.

### 2.1. Cámara de XRF/PIXE

Primeramente, se diseñó una pequeña cámara que fue construida en el taller del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM), la cual se instaló al final de la línea de  $0^\circ$  (más adelante se aclarará que se quiere decir de  $0^\circ$ ) del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del IFUNAM. Aquí se realizaron los experimentos de XRF y PIXE. En la cámara se instaló un tubo de rayos X de baja potencia, un detector de rayos X de germanio hiperpuro, un manipulador de muestras y el conjunto de instrumentos correspondientes de vacío. En la figura 2.1 se muestra de manera esquemática el arreglo experimental de la cámara de XRF/PIXE, y en la figura 2.2 una fotografía.



**Figura 2.1:** Montaje experimental de la cámara de XRF/PIXE. Por cuestiones de perspectiva se omitió la caja de Faraday para integrar el haz de partículas. El colimador del haz de partículas es de Ta con 6 mm de diámetro, el colimador del haz de rayos X es de Pb con 5 mm de diámetro mientras que el colimador montado en el detector tiene una ventana de Mylar de  $12 \mu\text{m}$  de espesor. Nótese que la cámara está diseñada para que el haz de rayos X y de iones coincidan en un punto, que es donde se coloca la muestra.

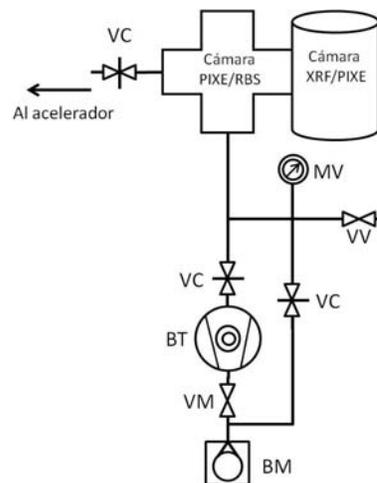
A continuación se dará un breve explicación del sistema de vacío unido a la cámara.



**Figura 2.2:** Fotografía de la cámara instalada en el laboratorio del acelerador Van de Graaff 5.5 MV del IFUNAM. Se muestran las principales componentes; **1** Cámara de XRF/PIXE, **2** Detector de Rayos X, **3** Tubo de rayos X y **4** Manipulador de muestras con tornillo micrométrico. La brida superior e inferior son de un tamaño de ISO-100, la brida al detector de KF-50; mientras que el resto (la del tubo de rayos X, la de conexión a la línea de haz y el puerto para la caja de Faraday) son de KF-40.

### 2.1.1. Sistema de Vacío

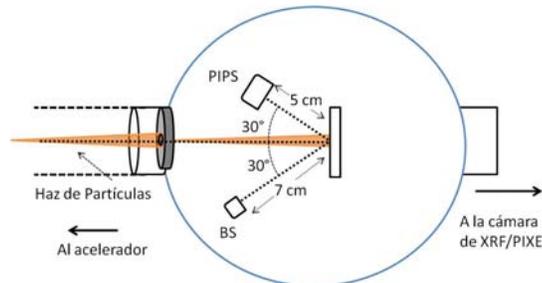
Los experimentos de XRF y PIXE se realizaron en vacío, ya que se debe tener baja presión en la cámara para poder comunicarla con el resto del acelerador y no interrumpir su funcionamiento; así como para tener la menor atenuación posible de los respectivos haces de rayos X y de iones. El sistema que se utilizó se muestra esquemáticamente en la figura 2.3. Nótese que se tiene un tubo de desviación (con sus respectivas válvulas) para poder ventear la cámara y cambiar de muestras; mediante este dispositivo se aísla la bomba tubomolecular (BT) y no es necesario apagarla y detener por completo al ventear la cámara.



**Figura 2.3:** Esquema del sistema de vacío en las cámaras de PIXE/RBS y XRF/PIXE. En la figura VC es una válvula de compuerta, MV son los medidores de vacío (termopar y de ionización tipo Bayard-Alpert), VV es la válvula de venteo, VM es una válvula de mariposa y BM es la bomba de vacío mecánica.

### 2.1.2. Cámara de RBS

Además de los experimentos de XRF y PIXE se hizo un experimento corto que consistió en la calibración del haz de iones de He. En la figura 2.4 se muestra la cámara dedicada a RBS, que se encuentra en la línea a cero grados del mismo laboratorio (Lab 5.5 MV); se encuentra antes (*upstream*) de la cámara de XRF/PIXE. Aquí se realizaron algunos experimentos de RBS para calibrar la energía del haz de partículas alfa.



**Figura 2.4:** Diagrama de la cámara donde se realizaron los experimentos de RBS. BS es el detector de barrera superficial y el otro PIPS<sup>®</sup> (del inglés *Passivated Implanted Planar Silicon*).

Una vez que se mostraron las cámaras del arreglo experimental, se explicarán los principios de funcionamiento de las componentes utilizadas.

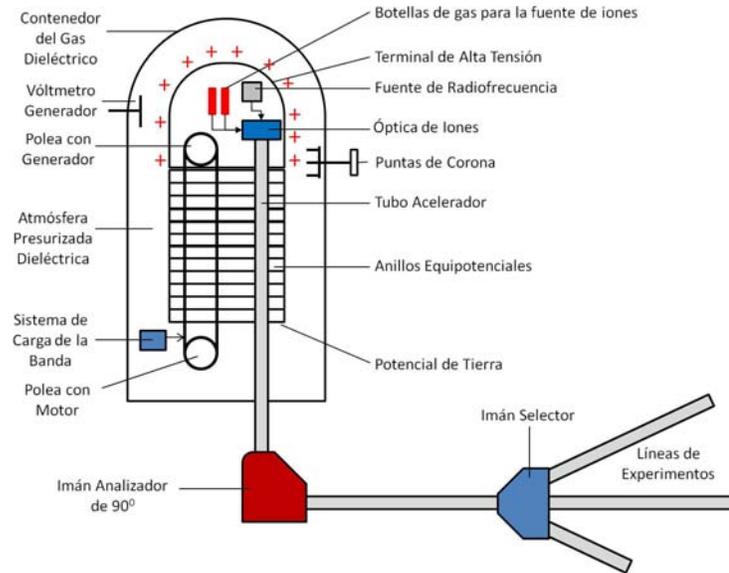
## 2.2. Fuentes de Radiación

Como se vio en el capítulo anterior, existen diferentes tipos de fuentes de radiación con la energía suficiente para ionizar las capas más internas del átomo. En este trabajo se utilizaron dos fuentes de radiación primaria; como fuente de iones se utilizó el acelerador Van de Graaff 5.5 MV y un tubo de rayos X de baja potencia como fuente de rayos X.

### 2.2.1. Van de Graaff 5.5 MV

Desde aproximadamente 1929, Robert J. Van de Graaff inventó el generador electrostático que lleva su nombre, pero no fue sino hasta 1935 cuando fue posible realizar el primer experimento en Física Nuclear utilizando un acelerador de este tipo. Desde entonces, sus aplicaciones han sido múltiples, debido a que proporciona un haz bien definido, con energía bien determinada y fácilmente modificable [1]. El esquema simplificado del acelerador Van de Graaff se muestra en la figura 2.5.

Básicamente, la alta tensión que acelera los iones se logra mediante la carga que transfiere la banda desde el sistema de carga hasta la terminal de alta tensión, la cual al permanecer aislada mediante el gas dieléctrico conserva la carga. La alta tensión se controla y se mantiene estable utilizando las puntas de corona y su magnitud se puede medir con el voltmetro generador. Alguno de los gases contenidos en sus botellas se transfiere a una cavidad en la que se ioniza mediante una señal de radiofrecuencia. Los iones positivos que se forman se ven acelerados por la presencia de la enorme diferencia de potencial almacenada en la terminal de alta tensión. Es así que los iones se dirigen a la zona con menor potencial, en su camino continúan siendo acelerados y enfocados por los anillos equipotenciales, los cuales disminuyen poco a poco la alta tensión hasta llegar a la tierra física. Cuando los iones salen del acelerador,



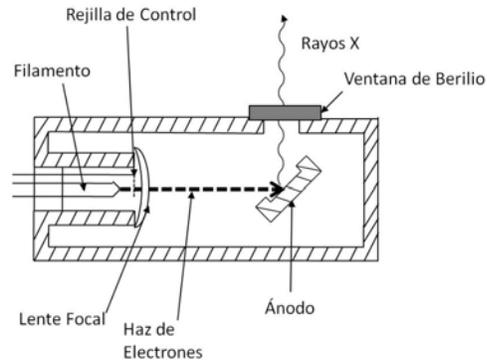
**Figura 2.5:** Esquema simplificado del acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del Instituto de Física, UNAM.

el cual se encuentra en posición vertical, llegan al primer imán, el cuál se le llama imán analizador, éste desvía el haz  $90^\circ$  dejándolo horizontal. El imán analizador desvía el haz en cual contendrá los iones con la masa, carga y energía específica para el experimento que se desee realizar. Después el haz pasa por el imán selector, con el que se desvía el haz a las diferentes líneas de haz. Las diferentes líneas de haz tienen diferentes ángulos respecto a la trayectoria original, es por esto que se dice que la cámara se instaló en la línea a cero grados, en la que no se aplica una desviación por parte del imán selector. En el presente trabajo se utilizaron haces de protones y núcleos de He.

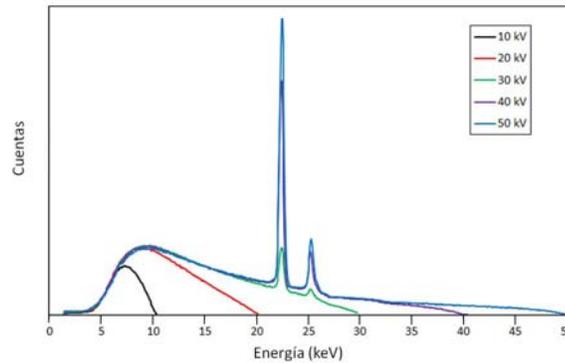
### 2.2.2. Tubo de Rayos X

Existen diferentes fuentes de rayos X, pero sin duda unas de las más antiguas y usadas son los tubos de rayos X, figura 2.6. El principio de funcionamiento es bastante sencillo; a través de un filamento se hace pasar una corriente, por lo que se producen electrones por termoemisión. Mediante una fuente de alta tensión, se genera una diferencia de potencial que oscila entre decenas hasta centenas de kV, es así que los electrones se aceleran hacia el ánodo. Al chocar en este último, los electrones producen una radiación de rayos X debido a la radiación de frenado, y si la energía es suficiente para ionizar las capas internas del material del ánodo, también se producen los correspondientes rayos X característicos del material que lo constituye.

En la cámara se montó un tubo de baja potencia, en específico, un tubo que opera a 50 kV y 10 W modelo *MAGNUM<sup>®</sup> X-ray Source* del fabricante Moxtek (Orem, UT, USA). El tubo se refrigera por aire, mediante un pequeño ventilador colocado lateralmente. El dispositivo tiene un ánodo de plata, por lo que típicamente se tendría radiación de frenado y las emisiones  $K_\alpha$  (22.16 keV) y  $K_\beta$  (24.94 keV) de dicho elemento. En la figura 2.7 se muestran los espectros comunes que se pueden obtener de un tubo de rayos X con ánodo de plata para diferentes potenciales. Estos espectros no se obtuvieron directamente del tubo de Moxtek, pero son los que presenta el fabricante Amptek de un tubo de rayos X muy similar [2].



**Figura 2.6:** Diagrama de la estructura básica de un tubo de rayos X.



**Figura 2.7:** Espectros típicos provenientes de un tubo de rayos X para diferentes potenciales.

### Filtros de Rayos X

Debido a que lo más apropiado es tener un haz de rayos X casi monoenergético, aunque en nuestro caso el ancho natural de las líneas características sería el límite, se montaron pequeñas láminas metálicas para usarse como filtros de rayos X. Se utilizaron tres filtros:  $25 \mu\text{m}$  de Pd,  $25 \mu\text{m}$  de Rh, y  $10 \mu\text{m}$  de Ni. De la ecuación 1.3 (capítulo anterior) se puede obtener la transmisión  $T$  como:

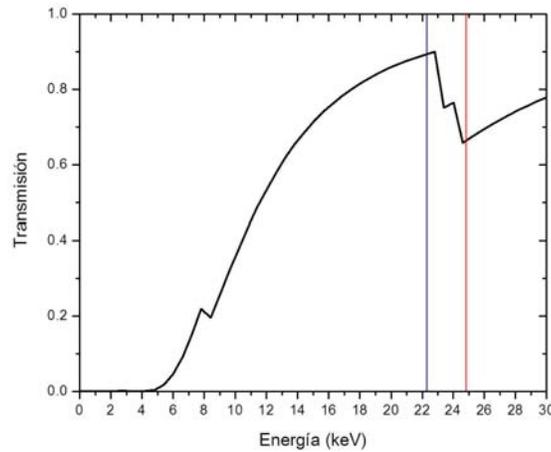
$$T = I_0 (1 - e^{-\mu^* t}) \quad (2.1)$$

La transmisión que se obtiene se muestra en la figura 2.8, que es la total al combinar los filtros mencionados [3].

Al haber explicado las fuentes de radiación que se usaron, se puede pasar a explicar el tipo y funcionamiento de los detectores utilizados.

### 2.3. Detectores

En los experimentos realizados se utilizaron dos detectores de partículas (en los experimentos de RBS) y un detector de rayos X (para XRF/PIXE). Existen una gran variedad de detectores de radiación; sin embargo, el presente trabajo se centrará en los detectores utilizados en los experimentos realizados.

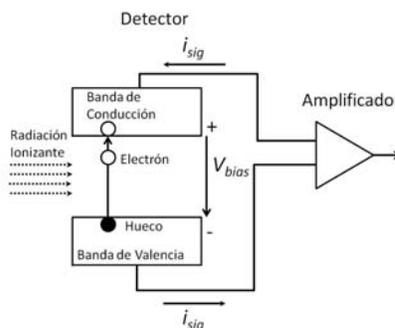


**Figura 2.8:** Transmisión de los filtros utilizados al normalizar la intensidad inicial  $I_0$  a uno. Se puede observar claramente la optimización de la transmisión alrededor de la línea  $K_\alpha$  de la plata (línea azul), mientras que se obtiene una atenuación de la línea  $K_\beta$  (línea roja) y el resto del continuo que se genera en el tubo de rayos X.

### 2.3.1. Detector de Rayos X

Para captar la radiación, en general, se busca algún tipo de interacción de la radiación con el detector. Una de la más importantes es la ionización o liberación de carga eléctrica. Además, uno de los factores para tener una buena eficiencia y resolución en la detección de radiación es la producción de un gran número de cargas libres. Esto se logra al tener un material que tenga una alta densidad atómica, dentro de los cuales se tienen los hechos de componentes de estado sólido. En la actualidad los mejores en resolución son los basados en semiconductores [1].

Los detectores semiconductores se benefician de la baja energía que hay entre sus bandas de conducción y de valencia. De esta forma, un depósito pequeño de energía puede mover los electrones de la banda de valencia a la de conducción, dejando atrás huecos. Cuando se le aplica un campo eléctrico ( $V_{bias}$ ), los dos portadores de carga (electrón y hueco) fluyen y producen una señal. Por lo tanto, el paso de una partícula ionizante puede detectarse mediante la recolección de los portadores de carga, liberados por el depósito de energía en el semiconductor [4]. Estas ideas se muestran de forma esquemática en la figura 2.9.



**Figura 2.9:** Diagrama de un detector de radiaciones de estado sólido,  $i_{sig}$  es la corriente de señal que produce la radiación incidente, siendo ésta la señal que se obtiene del detector [5].

Existen diferentes materiales semiconductores con los que se producen los detectores, por ejemplo Si, Ge, GaAs o CdTe. Para los fines de la detección, una de las principales características es la energía de la banda prohibida, cuadro 2.1.

**Cuadro 2.1:** Comparación de algunas propiedades básicas (a temperatura ambiente) de semiconductores comúnmente utilizados en detectores de radiación [6].

Propiedad	Si	Ge	GaAs	CdTe
Densidad(g/cm <sup>3</sup> )	2.329	5.323	5.32	5.78
Constante Dieléctrica	11.7	16	12.8	10.9
Energía de la Banda Prohibida (eV)	1.12	0.661	1.424	1.56

En los semiconductores la conductividad se da tanto por sus electrones (tipo n) como por los huecos (tipo p), el tipo n y p se pueden realizar mediante el proceso llamado dopaje, en el que se introducen impurezas que pueden ser de tipo *donadoras* **n** o *aceptadoras* **p**.

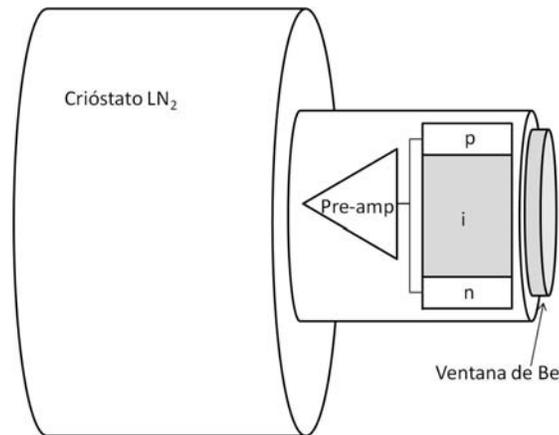
La unión de semiconductores n-p se puede utilizar como detector; esta unión crea una barrera a las corrientes de fuga, además en la unión se forma una región de agotamiento de carga, en la que los portadores de carga fluyen de un lado a otro. Sin embargo existe un problema, puesto que las corrientes que se obtienen ( $i_{sig}$ ) son muy pequeñas. Para remediar esto se emplea la polarización inversa, con la cual se aumenta el tamaño de la zona de agotamiento, es decir, se aumenta la capa activa del detector de radiación y toda la carga libre que aparezca se deberá a la radiación incidente [1].

En el presente trabajo se utilizó como detector de rayos X uno de germanio hiperpuro (HPGe) de Canberra (LEGe). Los detectores de Ge son diodos semiconductores que tienen una estructura p-i-n en la cual la región intrínseca (i) es sensible a la radiación ionizante, en particular rayos X y rayos gama. Bajo una polarización inversa, el campo eléctrico se extiende por toda la región intrínseca. Cuando los fotones interactúan con el material, se forman portadores de carga que, como se explicó anteriormente proporcionan la señal. Esta carga, la cual es proporcional a la energía depositada en el detector por el fotón incidente, se convierte en un pulso de diferencia de potencial por un preamplificador sensible a la carga.

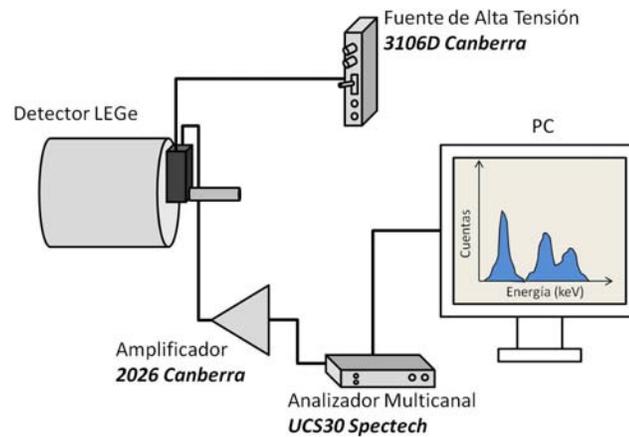
Debido que el germanio tiene una banda prohibida de energía baja, estos detectores deben de enfriarse para reducir las corrientes de fuga debidas a los portadores de cargas generados térmicamente. De otra manera, esta corriente de fuga arruinaría la resolución del detector. El método más común es utilizar nitrógeno líquido (LN<sub>2</sub>) como refrigerante de estos detectores. Para esto, el detector se monta en una cámara de vacío que está unida a un crióstato de LN<sub>2</sub>. En la figura 2.10 se muestra el esquema del detector. Cuando un fotón entra en contacto con el germanio, libera una gran cantidad de electrones que forman un pulso de diferencia de potencial, y el tamaño de este pulso se puede relacionar con la energía del fotón incidente.

El pulso proveniente del detector debe de pasar por una serie de componentes electrónicos que puedan procesar señales muy rápidas. En la figura 2.11 se muestra la electrónica nuclear que se utilizó para el detector de rayos X.

Además del detector de rayos X, también se utilizaron un par de detectores de partículas.



**Figura 2.10:** Esquema del detector de Rayos X y gama, LEGe. La ventana de berilio se utiliza para sellar el detector en vacío; además al ser un elemento muy ligero, absorbe muy poco los rayos X.



**Figura 2.11:** Bosquejo de la electrónica nuclear que se empleó para obtener los espectros de rayos X.

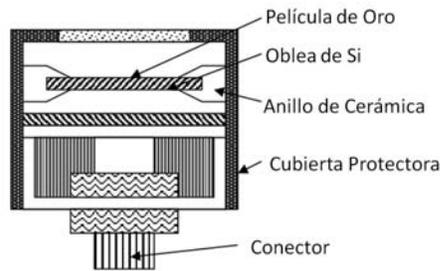
### 2.3.2. Detectores de Partículas

Se utilizaron dos tipos de detectores de partículas, de *barrera superficial* y otro llamado PIPS<sup>®</sup> (del inglés *Passivated Implanted Planar Silicon*). Usualmente los detectores de barrera superficial (Figura 2.12) se hacen evaporando una delgada capa de oro en un cristal de silicio del tipo n. El contacto por el otro lado se hace generalmente evaporando una delgada lámina de aluminio. La región de agotamiento se crea aplicando una diferencia de potencial inverso entre los contactos de aluminio y oro, haciendo que la región de agotamiento se extienda casi por todo el cristal de Si. Debido a que el oro es muy delgado, hay muy poca absorción parásita. Las ventajas de estos detectores incluyen alta estabilidad y una muy buena resolución en energía [6].

Los detectores PIPS<sup>®</sup> son una patente creada por la compañía Canberra (Meriden, CT, USA)<sup>1</sup>. Estos detectores se producen mediante técnicas como litografía e implantación de iones. Según el fabricante, esto permite (entre otras ventajas) una mejor resolución comparado con un detector de barrera superficial.

La electrónica involucrada para estos detectores es muy similar a la que se mostró con el

<sup>1</sup>Estrictamente hablando, fue la compañía Tennelec, que después resultó "absorbida" por Canberra.



**Figura 2.12:** Diagrama de construcción de un detector de barrera superficial [1].

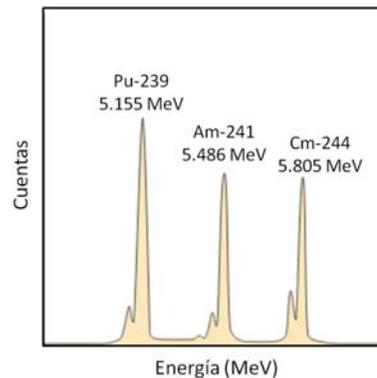
detector de rayos X (Fig. 2.11).

## 2.4. Experimentos Realizados

Se efectuaron diversos experimentos, en los que se utilizaron haces de protones, de partículas alfa y de rayos X. Para empezar, se realizaron algunos experimentos para caracterizar los haces. Después se prosiguió con los experimentos de XRF/PIXE.

### 2.4.1. Calibración del Haz de Partículas Alfa

Se requirió realizar una calibración del haz de partículas alfa del acelerador. Primeramente se calibraron los detectores de partículas, colocando frente a ellos una fuente radioactiva. Se usó una fuente triple de alfas  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  y  $^{244}\text{Cm}$ , cuyo espectro característico se puede ver en la figura 2.13. Las energías de las partículas alfa provenientes de esta fuente están muy bien determinadas.



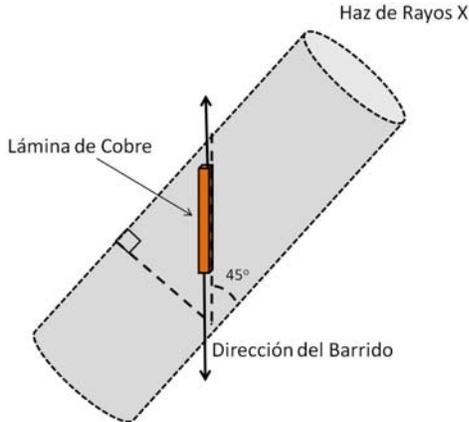
**Figura 2.13:** Espectro típico de una fuente triple de alfas [7].

Una vez que se obtuvieron los espectros en cada uno de los detectores, en el porta muestras se colocó un blanco, el cual consiste en un substrato de carbono con una delgada capa de oro depositada. Luego se bombardeó el blanco con núcleos de He a diferentes energías para obtener espectros de RBS en ambos detectores (sección 1.4).

Mediante la calibración de los detectores, se pueden obtener las energías de las partículas alfa retrodispersadas. Luego, utilizando el factor cinemático de dispersión  $K$  (ec. 1.23) se obtiene la energía del ion incidente.

### 2.4.2. Medición del perfil del Haz de Rayos X

Mediante el uso de una pequeña tira de cobre de 4 mm de espesor, se midió el diámetro del haz de rayos X. La tira de Cu se colocó en el portamuestras y se irradió con el tubo de rayos X. Así se obtuvieron los picos característicos del Cu en el detector. Luego, se cambió la posición cada 0.5 mm (hacia arriba y hacia abajo) hasta que se perdiera la señal del Cu. El arreglo geométrico se muestra en la figura 2.14.



**Figura 2.14:** Geometría del barrido del haz de rayos X mediante una pequeña tira de cobre.

### 2.4.3. Experimentos de XRF/PIXE

Una vez que se tuvieron las características de los haces primarios de radiación, se comenzó por caracterizar el dispositivo de XRF-PIXE. Para obtener una curva de la sensibilidad de detección, se irradiaron blancos delgados de patrones (MicroMatter). Se trataron en específico de blancos de Al, SiO, GaP, CuS, NaCl, KI, CaF<sub>2</sub>, ScF<sub>3</sub>, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, ZnTe, Ge, GaAs, CdSe, CsBr, RbI, SrF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub>, ZrF<sub>4</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y MoO<sub>3</sub>. La densidad areal promedio es de alrededor de 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  con una incertidumbre del 5%. De esta forma, se cubrió el intervalo de  $Z=13$  a  $Z=42$  para las líneas  $K_{\alpha}$ .

Para PIXE se utilizó un haz de protones de 1.5 MeV y corriente de alrededor de 20 nA, por espectro se integró cerca de 20  $\mu\text{C}$ . En el caso de XRF, el tubo de Ag se operó a 30 kV y una corriente en el filamento de 150  $\mu\text{A}$ . Por su parte cada espectro se recolectó durante 600 s.

Una vez que se obtuvieron las curvas de sensibilidad, se volvió a irradiar cada patrón simultáneamente con protones y rayos X. Lo anterior con la finalidad de verificar la densidad areal certificada y al mismo tiempo validar la ecuación 1.31.

Después, con la finalidad de demostrar la reproducibilidad de los resultados obtenidos con el espectrómetro, se analizó un conjunto de muestras de aerosoles (PM<sub>10</sub> recolectados en un lugar al norte de la Ciudad de México [8]). Los resultados serán comparados con las concentraciones originales obtenidas con PIXE en el laboratorio Van de Graaff de la Universidad de Chile.

## 2.5. Ejemplo de Medición de Física Atómica

Finalmente, con el objetivo de demostrar la potencial aplicación del espectrómetro en la física atómica (sección 1.6), se bombardeó un blanco delgado de  $\text{EuF}_3$  (MicroMatter). Se utilizó un haz de partículas alfa con energías entre 1.8 MeV y 2.7 MeV, simultáneamente con el haz de rayos X de 30 kV y 150  $\mu\text{A}$ . Se obtuvieron los espectros de las líneas L, en los que se espera una disparidad entre algunas de las intensidades relativas correspondientes. Esto último se explicará con mayor detalle en el próximo capítulo, donde se presentan los resultados obtenidos.

# Bibliografía

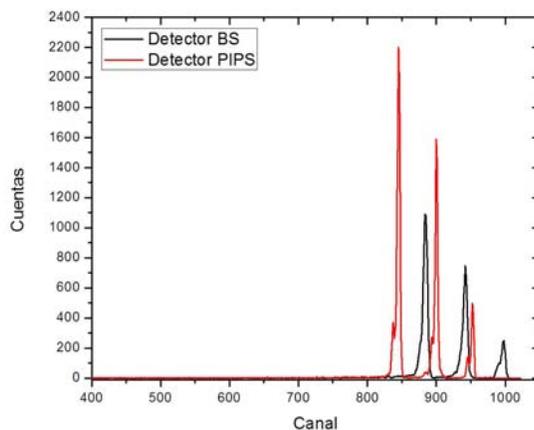
- [1] J. Miranda, *Técnicas Analíticas de Origen Nuclear (Curso Introductorio)* Departamento de Física Experimental, Instituto de Física, UNAM. (1996).
- [2] Página del fabricante <http://www.amptek.com/pdf/minix.pdf> (consultado el 28 de Abril de 2015).
- [3] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, Atom. Data Nucl. Data Tables 54 (no.2), 181 (1993).
- [4] C. Leroy, P-G Rancoita, *Principles of Radiation Interaction in Matter and Detection* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, New Jersey, London Singapore, Beijing, Shanghai, Honk Kong, Taipei Chennai, Segunda Edición (2009).
- [5] H. Spieler, *Semiconductor Detector Systems*, Oxford University Press, Oxford University Press Inc., New York (2005).
- [6] S. Naeem Ahmed, *Physics and Engineering of Radiation Detection*, Academic Press Inc. Publicado por Elsevier, Amsterdam (2007).
- [7] Obtenido de la página de *Hightechsource*, <http://www.hightechsource.co.uk/Resources/Alpha.pdf> (Consultado el 04 de Mayo de 2015).
- [8] V. A. Barrera, J. Miranda, A. A. Espinosa, J. Meinguer, J. N. Martínez, E. Cerón, J. R. Morales, P. A. Miranda, J. F. Dias, *Contribution of soil, sulfate, and biomass burning sources to the elemental composition of PM<sub>10</sub> from Mexico City*, Int. J. Environ. Res. 6 (2012) 597.

## Capítulo 3

# Resultados y Discusión

### 3.1. Calibración del Haz de Partículas Alfa

Como se mencionó en la sección 2.4.1 se calibró la energía del haz de partículas alfa. La calibración de los detectores se obtuvo utilizando la fuente triple de partículas alfa; los espectros obtenidos en el detector de barrera superficial (BS) y en el PIPS<sup>®</sup> (ver figura 2.4) se muestran en la figura 3.1.

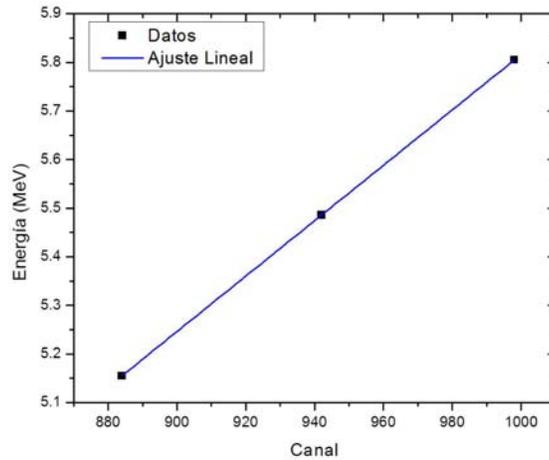


**Figura 3.1:** Espectros de la fuente triple de partículas alfa obtenido en los detectores de partículas BS y PIPS<sup>®</sup>.

Los espectros son como se esperaban; cada uno de los picos del espectro tiene una energía bien definida, de esta forma se puede determinar una expresión (para cada detector) de la energía en función del canal. Por ejemplo, en la figura 3.2 se muestra el ajuste obtenido para el detector BS.

De los ajustes se tiene que las funciones la energía de la partícula alfa  $E_\alpha$  en función del canal  $C$  son:

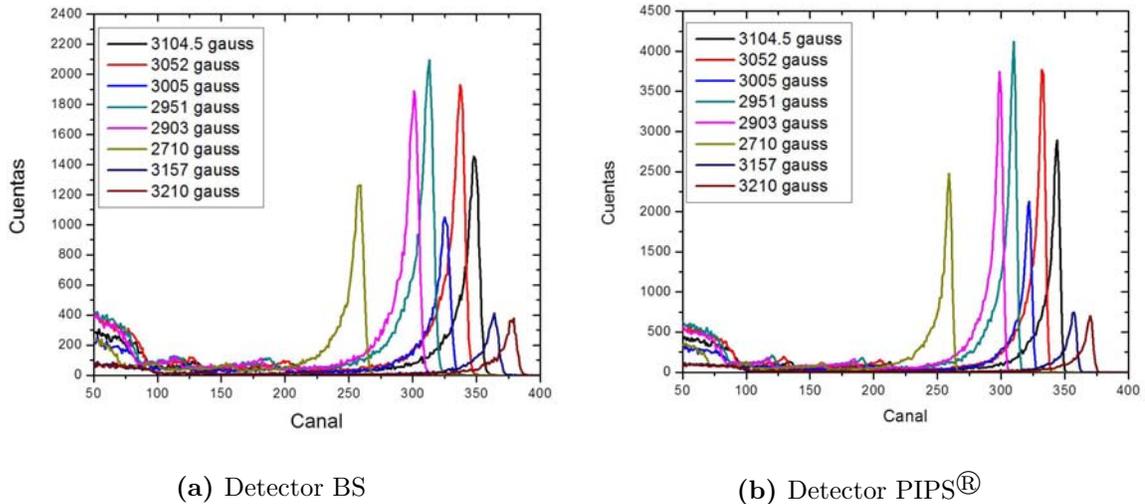
$$E_\alpha = 0.114 (0.002)[\text{MeV}] + 0.00570 (0.00003)C[\text{MeV/canal}] \text{ detector BS} \quad (3.1)$$



**Figura 3.2:** Ajuste lineal para los puntos obtenidos de las emisiones de partículas alfa de la fuente triple, energías que están bien definidas 5.155 MeV, 5.486 MeV y 5.805 MeV.

$$E_{\alpha} = 0.021 (0.003)[\text{MeV}] + 0.0060 (0.0003)C[\text{MeV/canal}] \text{ detector PIPS}^{\text{®}} \quad (3.2)$$

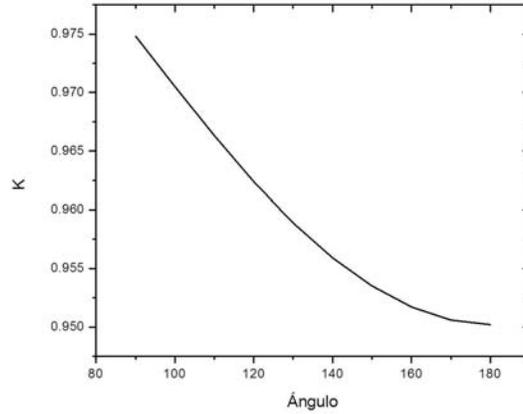
Una vez que se obtuvieron los ajustes lineales para cada detector, al identificar los picos en los espectros obtenidos de RBS para diferentes energías del haz incidente (Fig. 3.3), se pueden identificar la energías de las partículas alfa retrodispersadas.



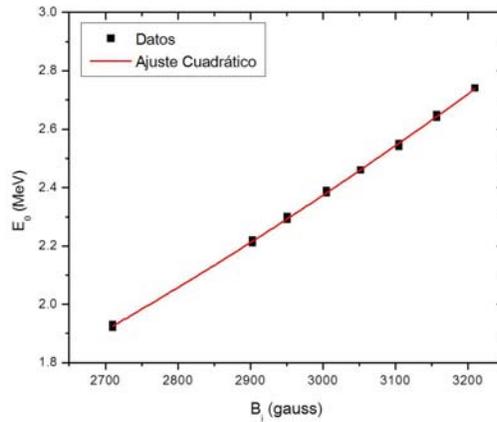
**Figura 3.3:** Espectros de RBS obtenidos mediante el bombardeo de núcleos de He en el blanco de una capa delgada de Au depositada en carbón pirolítico.

Por otro lado, se debe calcular el factor cinemático de dispersión (ec. 1.23), aunque ya existen extensos trabajos en los que los valores de  $K$  ya están tabulados para diferentes proyectiles, blancos y ángulos de dispersión [1]. En el caso de la colisión de partículas alfa ( $^4\text{He}$ ) en el blanco de Au se tienen los valores mostrados en la figura 3.4, para diferentes ángulos de dispersión. De esta forma, utilizando la ecuación 1.22 se tiene la energía del haz

incidente  $E_0$  para cada experimento de RBS. Debido a que se midieron los campos magnéticos (Imán-90°) para cada haz, se puede obtener la energía del haz en función del campo magnético  $B_i$ , estos datos y ajustes se muestran en la figura 3.5.



**Figura 3.4:** Factor cinemático de dispersión de  $^4\text{He}$  en Au [1]. El ángulo es el suplementario del ángulo  $\theta$  mostrado en el arreglo de RBS en la figura 1.12.



**Figura 3.5:** Calibración de la energía del haz de partículas alfa. Del ajuste cuadrático se obtiene la función con la cual al medir  $B_i$  el campo magnético en el imán que desvía el haz 90° se obtiene la energía del haz  $E_0$ .

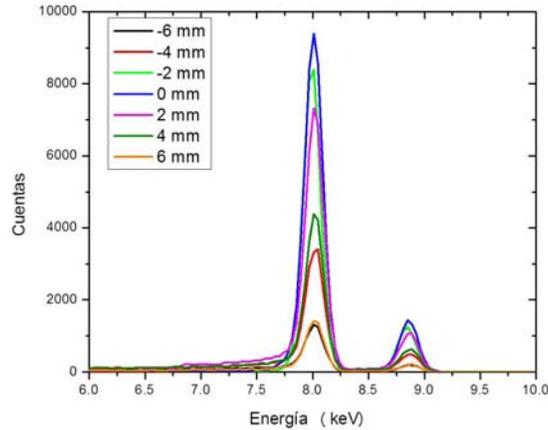
La función que da la energía en términos del campo magnético del imán que desvía el haz a 90° tiene la siguiente expresión:

$$E_0 = -8 \times 10^{-5}(1 \times 10^{-5})B_i[\text{MeV/gauss}] + 2.86 \times 10^{-7}(3 \times 10^{-9})B_i^2[\text{MeV/gauss}^2] \quad (3.3)$$

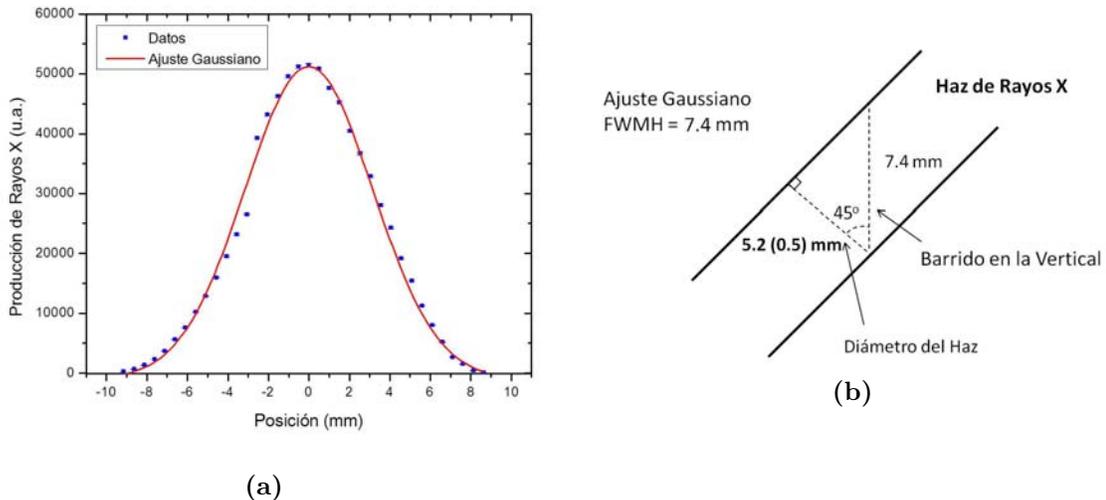
Así se obtuvo la calibración del haz de partículas alfa, al medir el campo magnético del imán que desvía 90° el haz se puede determinar la energía de los proyectiles.

### 3.2. Medición del perfil del Haz de Rayos X

Otra caracterización que se realizó, sección 2.4.2, fue la de medir el diámetro del haz de rayos X. Como era de esperarse, conforme la cinta de cobre salía del haz se registraron menos cuentas correspondientes a sus líneas características. Para mostrar esto con mayor claridad, algunos espectros del Cu se muestran en la figura 3.6. Se puede ver cómo disminuye la producción de rayos X por el blanco, al alejarlo del centro del haz de rayos X.



**Figura 3.6:** Algunos espectros de la lámina de Cu. Se pueden apreciar claramente las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , la parte negativa corresponde a la posición hacia abajo.



**Figura 3.7:** Resultados de la medición del diámetro del haz de rayos X. (a) Ajuste gaussiano a la producción de rayos  $K_{\alpha}$ , de éste se obtuvo un FWHM=7.4 mm (b)Arreglo geométrico para obtener el diámetro del haz= 5.2 (0.1) mm

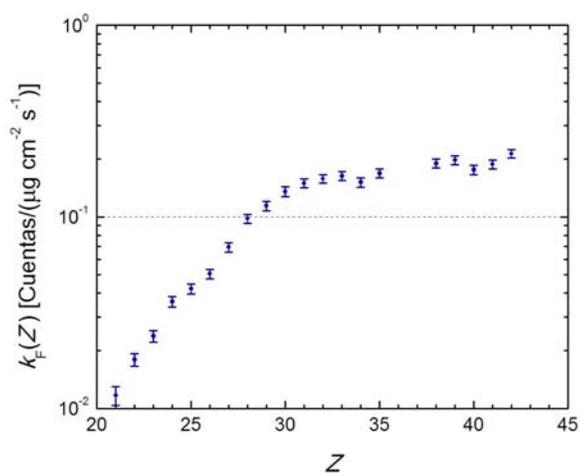
Mediante el código QXAS [2] se calcularon las áreas de los picos  $K_{\alpha}$ . Al graficar esta producción de rayos X en función de la posición se obtiene la fig. 3.7a; a estos datos se les hizo un ajuste gaussiano para encontrar el ancho total a la mitad del máximo, o FWHM (del inglés

*Full Width at Half Maximum*). Se tiene un FWHM de 7.4 mm; esta longitud es la proyección del diámetro del haz en la vertical (fig. 3.7b), así el diámetro resulta ser de 5.2 (0.1) mm. Este diámetro es congruente con el diámetro del colimador de plomo (5 mm), debido a la naturaleza divergente del haz.

### 3.3. Experimentos de XRF/PIXE

#### 3.3.1. Curvas de Sensibilidad de PIXE y XRF

Primeramente, se midieron las curvas de sensibilidad para las líneas  $K_{\alpha}$  en XRF y PIXE, las cuales se muestran en las figuras 3.8 y 3.9, respectivamente. En el apéndice A se muestra cómo se obtuvieron las incertidumbres asociadas a cada punto.

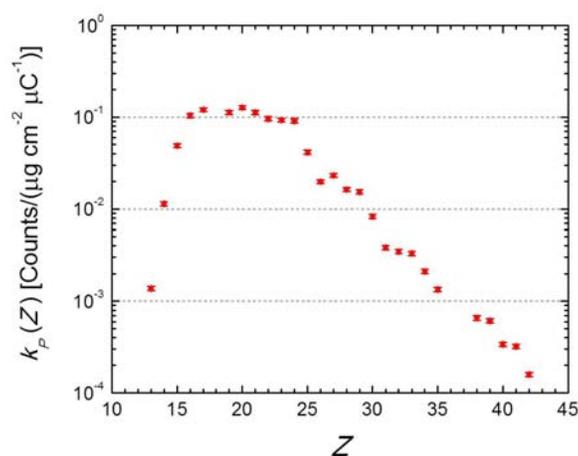


**Figura 3.8:** Sensibilidad total del sistema para la técnica XRF en función del número atómico del blanco. Los datos corresponden a las líneas  $K_{\alpha}$ ; como se explicó se obtuvo mediante la irradiación de patrones de Micromatter<sup>®</sup> con el tubo de rayos X (ánodo de Ag, 30 kV, 150  $\mu\text{A}$ , y 600 s).

Sin duda, estas curvas de sensibilidad son como se esperaban. En el caso de PIXE la sensibilidad es mayor para los elementos ligeros pero al aumentar  $Z$  decae; mientras que en XRF la sensibilidad es baja para elementos ligeros y aumenta conforme se acerca al número atómico de la plata.

#### 3.3.2. Análisis Cuantitativo en los Patrones de Blancos Delgados

Una vez que se obtuvieron las sensibilidades para ambas técnicas es posible realizar la primera prueba cuantitativa del sistema. Para esto, como se mencionó en el capítulo anterior, se irradió simultáneamente el conjunto de patrones con fotones y protones. Se analizaron los espectros obtenidos y mediante la ecuación 1.31 se determinaron las concentraciones; éstas son comparadas con las concentraciones certificadas por el fabricante. En el cuadro 3.1 se presentan estos resultados, en el apéndice A se muestra cómo se obtuvo la incertidumbre asociada a cada valor.



**Figura 3.9:** Sensibilidad total del sistema para PIXE en función del número atómico del blanco. Los datos corresponden a las líneas  $K_{\alpha}$ ; se obtuvo mediante la irradiación de patrones de Micromatter<sup>®</sup> con un haz de protones de 1.5 MeV, y una corriente de alrededor de los 20 nA.

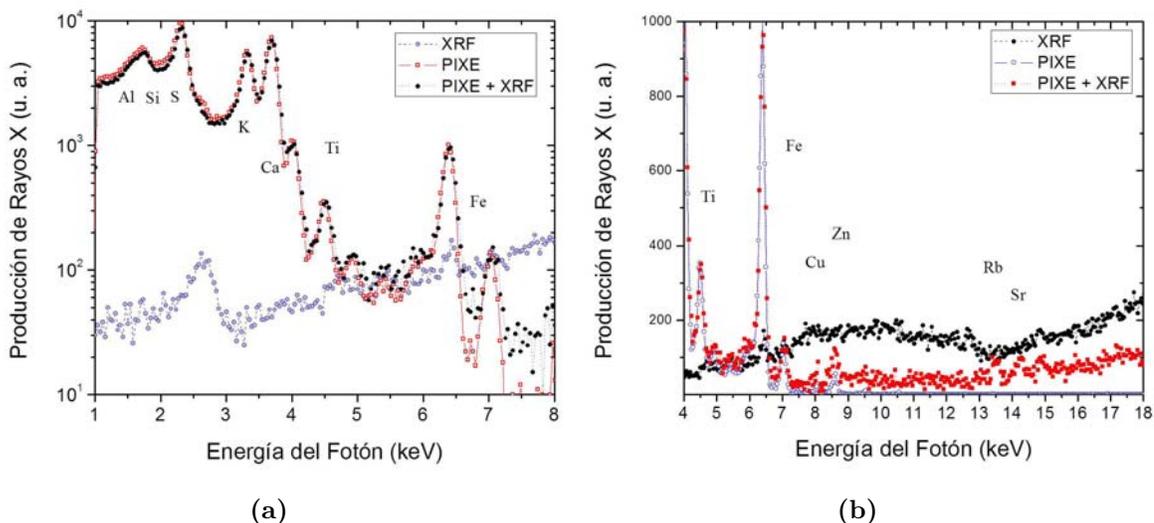
**Cuadro 3.1:** Densidad areal de los elementos presentes en los patrones de blancos delgados. Se comparan los resultados obtenidos por el análisis simultáneo de PIXE y XRF con los valor certificados por el fabricante. Los números entre paréntesis corresponden a las incertidumbres.

Elemento (Patrón)	Valor Certificado [ $\mu/\text{cm}^2$ ]	Valor Medido [ $\mu/\text{cm}^2$ ]	Error
P (GaP)	14.6 (0.73)	15.5 (1.1)	6 %
S (CuS <sub>x</sub> )	13.6 (0.68)	13.5 (0.9)	0 %
Sc (ScF <sub>3</sub> )	20.0 (1.0)	19.5 (1.4)	-2 %
Ti	43.4 (2.2)	44.4 (3.1)	2 %
V	42.7 (2.1)	<b>34.6 (2.3)</b>	<b>-19 %</b>
Cr	41.9 (2.1)	41.1 (2.9)	-2 %
Mn	27.7 (1.4)	26.6 (1.9)	-4 %
Fe	51.6 (2.6)	47.2 (3.3)	-9 %
Co	46.4 (2.3)	49.3 (3.4)	6 %
Ni	45.0 (2.3)	43.4 (3.0)	-4 %
Cu (CuS <sub>x</sub> )	41.8 (2.1)	38.3 (2.7)	-9 %
Zn (ZnTe)	16.4 (0.8)	17.2 (1.2)	6 %
Ga (GaP)	33.0 (1.5)	28.5 (1.9)	-7 %
Ge	45.8 (2.3)	45.2 (3.1)	-4 %
As (GaAs)	24.1 (1.6)	30.4 (2.1)	-4 %
Se (CdSe)	18.6 (0.93)	<b>17.9 (1.1)</b>	<b>-13 %</b>
Br (CsBr)	19.6 (1.0)	18.9 (1.5)	7 %
Sr (SrF <sub>3</sub> )	33.2 (1.7)	33.1 (2.7)	0 %
Y (YF <sub>3</sub> )	30.7 (1.5)	26.8 (1.9)	-9 %
Zr (ZrF <sub>4</sub> )	28.1 (1.4)	24.6 (1.9)	-1 %
Nb (Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	35.6 (1.8)	26.1 (2.3)	-6 %
Mo (MoO <sub>3</sub> )	34.0 (1.7)	<b>20.3 (1.8)</b>	<b>-26 %</b>

En la tabla se resaltan en negritas los patrones en los que el error absoluto es mayor al 10 % (V, CdSe, y  $\text{MoO}_4$ ). En cuanto al patrón CdSe, la desviación se pudo dar debido a que la relación estequiométrica no sea de 1:1 (posibilidad que indica el fabricante). Para los tres restantes no se tiene una justificación definitiva, podría ser que en estos patrones no se tenga una distribución uniforme. Se podría comprobar la densidad areal mediante otros métodos como el de RBS. No obstante, se puede afirmar que se cuenta con un método de una exactitud bastante aceptable.

### 3.3.3. Análisis Cuantitativo en los Filtros de Aerosoles $\text{PM}_{10}$

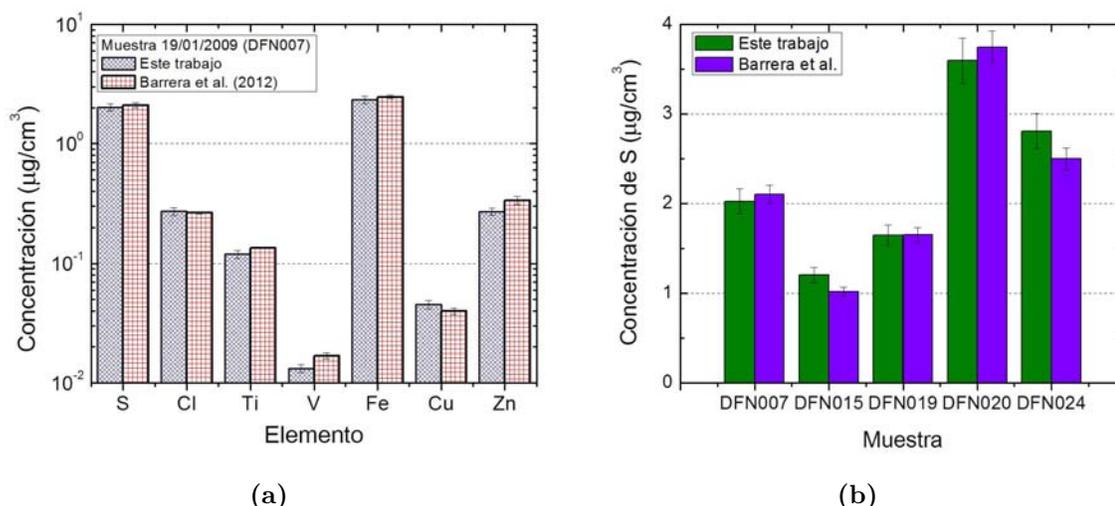
La siguiente valoración del método de cuantificación, corresponde a la medición elemental en filtros de aerosoles  $\text{PM}_{10}$ . Para presentar claramente los resultados, en la figura 3.10 se muestran los espectros de rayos X correspondientes a PIXE, XRF y el simultáneo de XRF/PIXE. En la figura 3.10a se muestra la región de baja energía; mientras que los picos de rayos X característicos son casi inexistentes para XRF, en PIXE y XRF/PIXE son evidentes y cuyas áreas son casi idénticas, excepto en el caso del Fe en el que el fondo incrementó ligeramente. Por su parte en la figura 3.10b se muestra el intervalo de alta energía; en esta región el cambio en el tamaño de los picos de los elementos presentes (Zn, Rb, y Sr) es aún más evidente. Al aplicar solamente PIXE no se tiene señal alguna, mientras que en XRF+PIXE se obtienen picos bien definidos.



**Figura 3.10:** Espectros de un filtro de policarbonato que contiene aerosoles recolectados en la ciudad de México de tamaño  $\text{PM}_{10}$ . En (a) se muestra la región de baja energía y en (b) la de alta energía. Los espectros fueron obtenidos usando XRF (ánodo de Au, 30 kV, 150  $\mu\text{A}$  y 600 s), PIXE (protones de 1.5 MeV, 20 nA), o simultáneamente XRF/PIXE.

En la figura 3.11a se muestran los resultados del análisis de varios elementos representativos (S, C, Ti, Fe, Cu, y Zn) de un blanco del conjunto de muestras de aerosoles atmosféricos (escogido al azar), los cuales, son comparados con los resultados obtenidos por Barrera et al. [3]. Tomando en cuenta la incertidumbre, se puede considerar que los resultados concuerdan en buena forma. Además, en la figura 3.11b se presenta una comparación similar pero sólo para el S y para cinco muestras diferentes del conjunto de filtros analizados. Una vez más se

tiene una excelente coincidencia, dentro de las incertidumbres.



**Figura 3.11:** Comparación de elementos en los aerosoles recolectados en la ciudad de México de tamaño  $PM_{10}$ , obtenidos en este trabajo mediante XRF/PIXE y comparados con resultados anteriores de PIXE [3]. (a) Concentraciones de un filtro para los elementos S, C, Ti, Fe, Cu y Zn. (b) Concentración de S en varias muestras. Los espectros de XRF/PIXE la características de operación: ánodo de Au, 30 kV, 150  $\mu$ A y 600 s, protones de 1.5 MeV, 20 nA, respectivamente.

De esta forma, podemos asegurar que efectivamente se tiene un sistema bastante confiable para el análisis elemental de blancos delgados; en particular en el análisis de aerosoles atmosféricos. Hasta aquí se terminó con la serie de experimentos para validar el sistema, estos resultados se publicaron satisfactoriamente [16]. Además se realizaron otros experimentos para demostrar el potencial en cuanto a mediciones de física atómica, cuyos resultados se muestran a continuación.

### 3.4. Ejemplo de Medición de Física Atómica

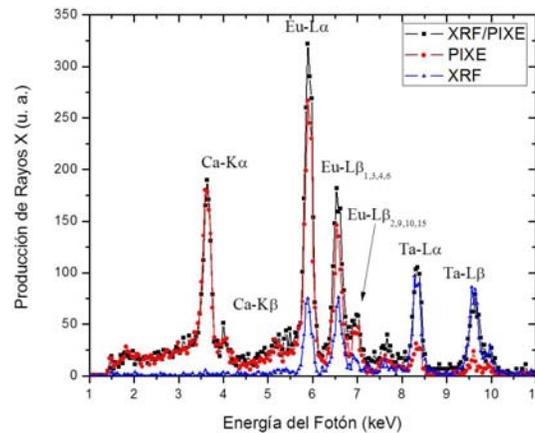
Como se explicó en la sección 2.5, se irradió un patrón de Eu (blanco delgado de  $EuF_3$  depositado en Mylar). En la figura 3.12, se muestran los espectros obtenidos de XRF (30 kV, 150  $\mu$ A, 600 s), de PIXE (haz de partículas alfa de 2.7 MeV, 5 nA), y de XRF/PIXE (conservando los mismos parámetros de operación).

Primeramente, la presencia de Ca se debe a que es un contaminante que se encuentra siempre en el Mylar, por otro lado, el Ta se debe a las impurezas que se generan durante la fabricación del patrón, es decir por el proceso en que se evapora el  $EuF_3$  sobre el Mylar. Sin embargo, estos elementos tienen el comportamiento esperado; la señal de Ca es bastante buena en PIXE mientras que casi no se percibe en XRF, al ser un elemento ligero. Por su parte en el caso del Ta, es claro que la producción de rayos X es mayor en XRF que en PIXE.

Por otro lado al analizar los espectros y las emisiones del Eu, se ven resultados interesantes para las líneas  $L$ . Por su parte, debido a la incertidumbre asociada, no es notable el cambio de la producción de las líneas  $L_{\beta_{2,9,10,15}}$  entre PIXE y XRF/PIXE; mientras que el número de

cuentas de  $L_{\beta_{1,3,4,6}}$  aumenta considerablemente entre PIXE y XRF/PIXE. Estos resultados se pueden apreciar de una forma más clara si se obtienen las intensidades relativas entre las líneas de emisión mencionadas y las  $L_{\alpha}$ . Dichas intensidades relativas se muestran en la figura 3.13, en donde además se comparan con los datos teóricos de ECPSSR [4] y de Campbell y Wang [5], respectivamente. Se puede ver que la relación de la  $L_{\beta_{1,3,4,6}}/L_{\alpha}$  cambia bastante entre PIXE y XRF/PIXE (fig. 3.13a). También es claro que los datos teóricos quedan por abajo de los experimentales, pero esto se puede deber a que los datos experimentales son sólo resultados cualitativos; es decir, en el experimento no se midieron exactamente las intensidades relativas ya que, principalmente, no se midió la eficiencia del sistema para las diversas líneas de emisión.

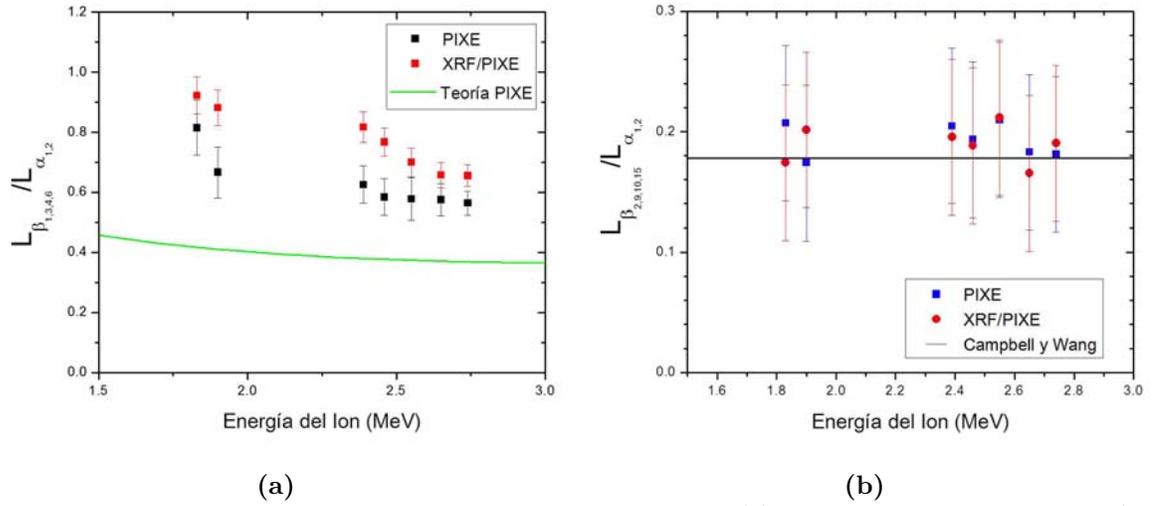
Aunque se tienen incertidumbres bastante altas, se puede notar que las intensidades de  $L_{\beta_{2,9,10,15}}/L_{\alpha}$  son casi constantes, es decir que no varían con respecto a la energía, aunque esto era de esperarse pues no dependen de las secciones de ionización y sólo dependen de las intensidades de emisión de la misma subcapa  $L_3$ ; esto explica también el hecho de que se encuentren en el orden de lo esperado teóricamente (fig. 3.13b).



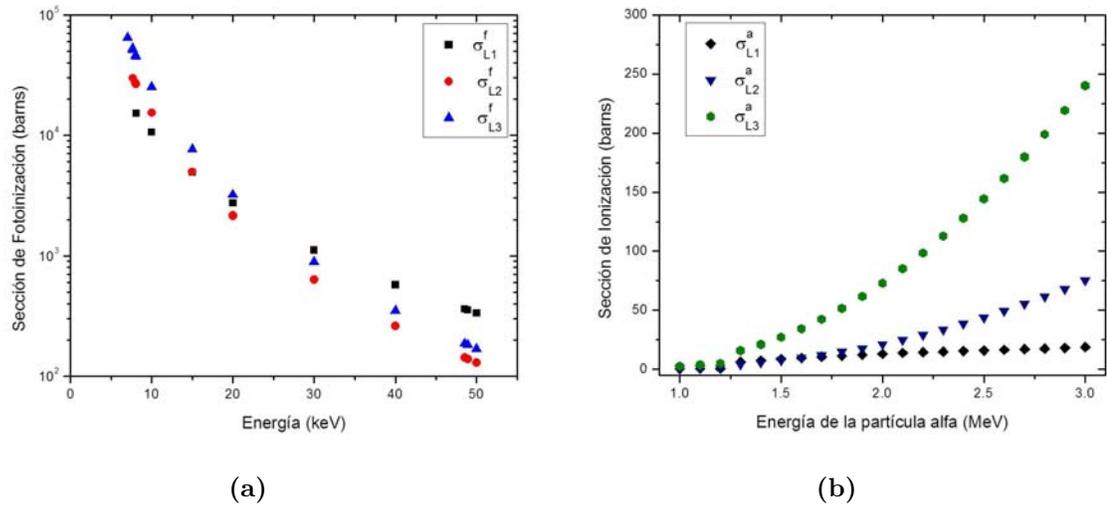
**Figura 3.12:** Espectros obtenidos del  $\text{EuF}_3$  depositado en Mylar mediante XRF, PIXE y XRF/PIXE.

Ahora bien, para explicar el por qué de la diferencia tan notable en las intensidades  $L_{\beta}$ , se pueden calcular las secciones de producción de rayos X para fotones con energía correspondientes a la  $K_{\alpha}$  de la plata. En la figura 3.14a se tienen las secciones de fotoionización [6], mientras que en la figura 3.14b las correspondientes a las partículas alfa de 1 MeV a 3 MeV [4].

Se puede hacer un ajuste a los datos de la figura 3.14a y realizar una interpolación, para así obtener las secciones de fotoionización para la línea  $\text{Ag-}K_{\alpha}$ . Los resultados se muestran en el cuadro 3.2.



**Figura 3.13:** Intensidades relativas de las líneas  $L_{\beta}$  respecto  $L_{\alpha}$ . (a) Intensidades relativas  $L_{\beta_{1,3,4,6}}/L_{\alpha}$  para distintas energías del haz de partículas alfa. Los datos teóricos se obtuvieron usando las secciones de ionización de la teoría ECPSSR del código ISICS [4]. (b) Intensidades relativas  $L_{\beta_{2,9,10,15}}/L_{\alpha}$  para distintas energías del haz de partículas alfa. La línea muestra la predicción obtenida de los datos teóricos de Campbell y Wang [5]. Las incertidumbres de los datos experimentales se calcularon como se muestra en el apéndice A.



**Figura 3.14:** Secciones de ionización de las subcapas L. (a) Secciones de fotoionización de las subcapas L ( $\sigma_{L1}^f$ ,  $2\sigma_{L2}^f$  y  $\sigma_{L3}^f$ ) del Eu [6]. (b) Secciones de ionización por partículas alfa de las subcapas L ( $\sigma_{L1}^a$ ,  $\sigma_{L2}^a$  y  $\sigma_{L3}^a$ ) del Eu [4].

Con estas secciones de fotoionización y utilizando las ecuaciones 1.11 y 1.13 se pueden calcular las secciones de producción de rayos X para las líneas  $L_{\alpha}$  y  $L_{beta}$ . Por ejemplo, para el caso de la sección de producción  $\sigma_{L\beta_{2,9,10,15}}$  se tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \sigma_{L\beta_{2,9,10,15}}^p &= \sigma_{L1}^I \omega_1 F_{1\beta_{2,9,10,15}} + (\sigma_{L1}^I f_{12} + \sigma_{L2}^I) \omega_2 F_{2\beta_{2,9,10,15}} + \dots \\ &\dots + (\sigma_{L1}^I f_{13} + \sigma_{L1}^I f_{12} f_{23} + \sigma_{L2}^I f_{23} + \sigma_{L3}^I) \omega_3 F_{3\beta_{2,9,10,15}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

**Cuadro 3.2:** Secciones de fotoionización ( $\sigma^I$ ) para las subcapas L del Eu correspondientes a la energía del fotón ( $E_f$ ) de 22.16 keV. Se muestra la función de ajuste y los parámetros involucrados.

Función ajustada	$Ln\sigma^I = a + b \cdot LnE_f + c \cdot (LnE_f)^2$		
Parámetros	Capa $L_1$	Capa $L_2$	Capa $L_3$
a	12.29	-0.8361	-0.2096
b	14.92	-1.922	-0.1665
c	15.73	-2.050	-0.1691
Secciones de Fotoionización (barns) para $E_f=22.16$ keV	$2.188 \times 10^{03}$	$1.592 \times 10^{03}$	$2.340 \times 10^{03}$

donde las fracciones del ancho de las subcapas están dadas por las ecuaciones 1.15 y 1.16, por ejemplo:

$$F_{1\beta_{2,9,10,15}} = \frac{\Gamma_{1\beta_{2,9,10,15}}}{\Gamma_1} \quad (3.5)$$

$$\Gamma_{1\beta_{2,9,10,15}} = \Gamma_1(M_4 - L_1) + \Gamma_1(M_5 - L_1) \quad (3.6)$$

en las cuales, como se vio anteriormente,  $\Gamma_1(M_4 - L_1)$  es la tasa de transición radiativa de la subcapa  $M_4$  a la subcapa  $L_1$ . Como se ha visto, una vez que se tienen las secciones de ionización se requiere principalmente de dos grupos de parámetros para la estimación de las secciones de producción de rayos X de las capas L. Primero, las producciones de fluorescencia ( $\omega_i$ ) y las transiciones Coster-Kronig ( $f_{ij}$ ), y segundo las tasas de emisión  $F_{ny}$ . En el primer caso, usualmente se utilizan las tablas semiempíricas publicadas por Krause (1979) [7]. Sin embargo, Chen et al. (1979a) [8] obtuvieron estos seis valores de la capa L basándose en cálculos relativistas para elementos con  $18 \leq Z \leq 100$ , utilizaron la teoría de perturbaciones sobre funciones de onda de Dirac-Hartree-Slater (DHS). Luego, Puri et al. (1993) [9] realizaron una interpolación logarítmica de los datos que originalmente usaron Chen et al. (1979b) [10], obtuvieron un conjunto de datos bastante completo de fluorescencias y transiciones Coster-Kronig para  $25 \leq Z \leq 96$ . En 2003 Campbell [11] publicó valores recomendados para estos parámetros a partir de una interpolación con datos experimentales y teóricos (DHS). Luego en 2009 el mismo Campbell [12] actualizó algunos de sus datos, aunque sólo involucra la subcapa  $L_1$ ; para esto tomó en cuenta tanto la teoría como nuevos datos experimentales medidos en experimentos con radionucléidos y radiación de sincrotrón. En cuanto a las tasas de emisión, existen tres aproximaciones; las tablas semiempíricas de Salem et al. (1974) [13], los cálculos relativistas usando el formalismo de Dirac-Fock (DF) realizados por Scofield en 1974 [14] y usando las funciones de DHS también por Scofield [15]. Estos datos fueron interpolados después por Campbell y Wang en 1989 [5], obteniendo un amplio conjunto de datos para los átomos con  $Z=5-104$ .

Al utilizar las ecuaciones 1.11 y 1.13 junto con los datos de Campbell [11] para las fluorescencias de las subcapas ( $\omega_i$ ) y las probabilidades de transición Coster-Kronig ( $f_{i,j}$ ), así como las tasas de transición radiativa de Scofield [15], se obtienen los resultados del cuadro 3.3.

De estos resultados se puede observar que la producción de rayos X es mucho mayor para las líneas  $L_{\beta_{1,3,4,6}}$  con respecto a las  $L_{\beta_{2,9,10,15}}$ . Esto puede explicar el efecto en el que se ve un aumento de las intensidades relativas de la primera línea del Eu entre PIXE y XRF/PIXE.

**Cuadro 3.3:** Secciones de producción de rayos X para las subcapas L del Eu, correspondientes a la energía del fotón ( $E_f$ ) de 22.16 keV.

Sección de Producción de Rayos X	valor (barns)
$\sigma_{L\beta_{1,3,4,6}}^p$	413.9
$\sigma_{L\beta_{2,9,10,15}}^p$	70.5
$\sigma_{L\alpha}^p$	407.9

Sin duda estos efectos son importantes a considerar, por ejemplo, en el caso que se utilizaran las emisiones L para realizar un análisis cuantitativo, como en un sistema de APXS. Con este experimento se demuestra la capacidad de instrumento para realizar experimentos de física atómica.

Al haber terminado con el análisis y discusión de los resultados, se puede continuar con las conclusiones.

# Bibliografía

- [1] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet *Backscattering Spectrometry*, Academic Press Inc. Orlando, San Diego Boston, Austin, London, Sydney, New York, Tokyo, Toronto (1978).
- [2] IAEA, Manual for QXAS. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1995.
- [3] V. A. Barrera, J. Miranda, A. A. Espinosa, J. Meinguer, J. N. Martínez, E. Cerón, J. R. Morales, P. A. Miranda, J. F. Dias, *Contribution of soil, sulfate, and biomass burning sources to the elemental composition of PM<sub>10</sub> from Mexico City*, Int. J. Environ. Res. 6 (2012) 597.
- [4] Z. Liu, S. J. Cipolla, *ISICS: A program for calculating K-, L- and M-shell cross sections from ECPSSR theory using a personal computer* Comp. Phys. Communications 97 (1996) 315.
- [5] J. L. Campbell, J.-X. Wang, *Interpolated Dirac-Fock values of L-subshell X-ray emission rates including overlap and exchange effects*, At. Data Nucl. Data Tables 43 (1989) 281.
- [6] J. H. Scofield, *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV*, Lawrence Livermore National Laboratory Rep. UCRL-51326 (1973).
- [7] M. O. Krause, *Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells*, J. Phys. Chem. Ref. Data 8 (1979) 307.
- [8] M. H. Chen, E. Laiman, B. Crasemann, M. Aoyagi, H. Mark, *Relativistic L-shell Auger and Coster-Kronig rates and Fluorescence yields*, Phys. Rev. A 19 (1979) 2253.
- [9] S. Puri, D. Mehta, B. Chand, N. Singh, P.N. Trehan, *L shell fluorescence yields and Coster-Kronig transition probabilities for the elements with  $25 \leq Z \leq 96$* , X-Ray Spectrom. 22 (1993) 358.
- [10] M.H. Chen, B. Crasemann, H. Mark, *Relativistic radiationless transition probabilities for atomic K- and L-shells*, At. Data Nucl. Data Tables 24 (1979) 13.
- [11] J. L. Campbell, *Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the Atomic L subshells* Atom. Data Nucl. Data Tables 85 (2003) 291.
- [12] J. L. Campbell, *Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the atomic L subshells*, At. Data Nucl. Data Tables 95 (2009) 115.
- [13] S. I. Salem, S. L. Panossian, R. A. Krause, *Experimental K and L relative X-ray emission rates*, At. Data Nucl. Data Tables 14 (1974) 91.

- [14] J. H. Scofield, *Hartree-Fock values of L X-ray emission rates* Phys. Rev. A 10 (1974) 1507.
- [15] J. H. Scofield, *Relativistic Hartree-Slater Values for K and L X-Ray Emission Rates* Atom. Data Nucl. Data Tables 14 (1974) 121.
- [16] J. Reyes-Herrera, J. Miranda y O. C. de Lucio *Simultaneous PIXE and XRF elemental analysis of atmospheric aerosols* Microchemical Journal 120 (2015) 40.

## Capítulo 4

# Conclusiones

Se diseñó y construyó un sistema de XRF/PIXE en vacío, con un acelerador Van de Graaff y un pequeño tubo de rayos X como fuentes primarias de radiación. Además, se obtuvieron las expresiones necesarias para el análisis elemental cuantitativo de muestras delgadas. Las expresiones se basaron en las curvas de sensibilidad independientes para PIXE y XRF. Las ecuaciones se pusieron a prueba al realizar una re-medición del contenido elemental en patrones delgados, encontrándose que, en general, se tienen resultados confiables. Adicionalmente, se demostró la confiabilidad del sistema al analizar las concentraciones elementales en muestras  $PM_{10}$ , y comparar los resultados con análisis anteriores realizado por PIXE. Se demostraron las ventajas de la aplicación simultánea de XRF y PIXE al detectar elementos pesados (Rb, Sr, Zr) en las muestras de aerosoles, elementos que sólo se observan en PIXE cuando se utiliza un haz de protones de 2.5 MeV.

Debido a, por ejemplo, la utilización de sistemas como el APXS que se envió a Marte, la conjunción de estas técnicas se encuentra en la frontera de las espectrometrías de rayos X. Por esto, el dispositivo se establecerá sin duda bajo el interés internacional.

Además de los buenos resultados en cuanto al análisis elemental, se demostró la utilidad de este sistema para realizar experimentos de física atómica. Se encontró un cambio importante en las intensidades relativas de las líneas de emisión L de un elemento. Aunque físicamente se esperaban estos cambios debido a las diferentes transiciones involucradas en las emisiones, este resultado abre una ventana amplia de nuevos experimentos que pueden llevarse a cabo en el sistema.

La instalación de un tubo de rayos X en una cámara de análisis del acelerador Van de Graaff tiene la ventaja de poderse utilizar como una herramienta *offline*; es decir, se puede usar para realizar un pre-caracterización (por ejemplo un análisis cualitativo) de algunas muestras, mientras que el haz que proviene del acelerador se esté utilizado en otra línea experimental, o apagado por mantenimiento.

Sin duda, en un futuro se pueden realizar bastantes mejoras al espectrómetro. Por ejemplo, la implementación de un dispositivo para la automatización del intercambio de muestras y realizar un análisis rutinario de muestras de origen ambiental, como los aerosoles atmosféricos. Se podrían añadir otros filtros de rayos X, ya sea en el haz de rayos X entrante o frente al detector, para mejorar el desempeño del sistema.

## Apéndice A

# Incertidumbres Asociadas

En el presente apéndice se mostrará la forma en que se calcularon las incertidumbres asociadas a los resultados que se muestran en el trabajo. En las ecuaciones utilizadas en el documento no se tienen cantidades de entrada correlacionadas, por lo que la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  se puede obtener usando la ecuación:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (\text{A.1})$$

en la que  $f$  es la función que relaciona las cantidades de entrada  $x_1, x_2, \dots, x_N$  con el mesurando  $y$ , y  $u(x_i)$  es la incertidumbre asociada a la cantidad de entrada  $i$ .

Así, la incertidumbre estándar combinada correspondiente a la sensibilidad para PIXE  $u(k_P(Z))$  cuya expresión corresponde a la ecuación 1.25 y se muestran en la figura 3.9 se obtiene con la expresión:

$$u^2(k_P(Z)) = \left( \frac{u(N_{X,P,\text{pat}})}{Q_{\text{pat}} \rho t_{\text{pat}}} \right)^2 + \left( -\frac{N_{X,P,\text{pat}}}{Q_{\text{pat}}^2 \rho t_{\text{pat}}} u(Q_{\text{pat}}) \right)^2 + \left( -\frac{N_{X,P,\text{pat}}}{Q_{\text{pat}} (\rho t_{\text{pat}})^2} u(\rho t_{\text{pat}}) \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Para la sensibilidad en XRF (ec. 1.28 y Fig. 3.8) la incertidumbre  $u(k_F(Z))$  tiene una expresión similar:

$$u^2(k_P(Z)) = \left( \frac{u(N_{X,F,\text{pat}})}{T_{\text{pat}} \rho t_{\text{pat}}} \right)^2 + \left( -\frac{N_{X,F,\text{pat}}}{T_{\text{pat}}^2 \rho t_{\text{pat}}} u(T_{\text{pat}}) \right)^2 + \left( -\frac{N_{X,F,\text{pat}}}{T_{\text{pat}} (\rho t_{\text{pat}})^2} u(\rho t_{\text{pat}}) \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

Ahora, para obtener las incertidumbres de las concentraciones  $u(C_{Z,m})$  al combinar XRF y PIXE:

$$C_{Z,m} = \frac{N_{X,T,m}}{k_P(Z) Q_m + k_F(Z) T_m}, \quad (\text{A.4})$$

cuyos resultados se muestran en la tabla 3.1 la ecuación es diferente. En este caso se tiene una mayor cantidad de variables involucradas, por lo que la expresión para la incertidumbre aumenta de tamaño, y se tiene:

$$\begin{aligned}
 u^2(C_{Z,m}) &= \left( \frac{u(N_{X,T,m})}{k_P(Z)Q_m + k_F(Z)T_m} \right)^2 + \left( -\frac{N_{X,T,m}Q_mu(k_P(Z))}{(k_P(Z)Q_m + k_F(Z)T_m)^2} \right)^2 + \dots \\
 &\dots + \left( -\frac{N_{X,T,m}k_P(Z)u(Q_m)}{(k_P(Z)Q_m + k_F(Z)T_m)^2} \right)^2 + \left( -\frac{N_{X,T,m}T_mu(k_F(Z))}{(k_P(Z)Q_m + k_F(Z)T_m)^2} \right)^2 + \dots \\
 &\dots + \left( -\frac{N_{X,T,m}k_F(Z)u(T_m)}{(k_P(Z)Q_m + k_F(Z)T_m)^2} \right)^2. \tag{A.5}
 \end{aligned}$$