



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

**DESARROLLO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA MICROSONDA DE IONES
PARA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ALEJANDRO MITRANI VIGGIANO

TUTOR PRINCIPAL:
DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL
INSTITUTO DE FÍSICA

COMITÉ TUTOR:
DR. JESÚS ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

Junio, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Deseo empezar agradeciendo a mi esposa por todo su amor y comprensión que mostró durante la realización de esta tesis, ya sea por medio de comida o por sesiones de pijito, y por su ayuda en la elaboración de imágenes incluidas en este trabajo.

A mis padres, que siempre me han dado lo mejor de sí, brindándome su apoyo en todo lo que pueden. A mis hermanos, que aún se preocupan por su hermanito pequeño, y a mis sobrinos que traen tanta felicidad y vida a la familia. A mi nonna (y a toda mi familia), por su amor incondicional.

A mis compañeros Vale, Angie, Mayra (Miriam), Maynez, Sol, Grizzly, Isaac, Lorena, Xareni, Alma, Edgar, Pieter y Dulce, por facilitar mi integración a este laboratorio, y por compartir su conocimiento y experiencia conmigo.

... y por segunda vez

“Escríbelos bien, los agradecimientos son la parte más leída de una tesis”

Maria Mitrani

Agradecimientos académicos

Deseo agradecer a mi tutor, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, por todo el apoyo y tiempo que me ha dedicado dirigiendo esta tesis. Así mismo, deseo agradecerle por abrirme las puertas de su laboratorio y apoyar mi formación en el campo de estudio de la arqueometría.

A los miembros del comité tutorial, Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre y Dr. Luis Rodríguez Fernández, por todos sus consejos durante el desarrollo de mi tesis.

A los técnicos del acelerador Pelletrón y del grupo FESMI Francisco Javier Jaimes Beristain, Karim Uriel López Guzmán y Mauricio Escobar Reyes, cuyo apoyo en el montaje de la microsonda de iones y en la operación del acelerador han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis. Así mismo, deseo agradecer a Juan Gabriel Morales Morales, por su apoyo técnico en preparación de muestras, y a Jaqueline Cañetas Ortega, por su apoyo en los análisis de SEM-EDS con el equipo Hitachi 3030Plus. A la M.C. Mayra Dafne Manrique Ortega, por su apoyo en los análisis de FTIR.

A la Dra. Victoria Corregidor Berdasco, por aportar su apoyo y conocimiento durante las primeras pruebas de la microsonda de iones, y por permitirme realizar estudios en la microsonda de iones de Lisboa, y con su difractorómetro Bruker D8.

Al posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM, especialmente a Ma. Esther Carrillo y Diana E. Arias, por facilitar mis trámites con el posgrado.

A Conacyt, por la beca de doctorado otorgada durante mis estudios.

Agradezco el apoyo del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC sede Instituto de Física UNAM, a través de los proyectos CONACYT LN 232619, LN 260779, LN271614, y LN279740; así como el apoyo de los proyectos PAPIIT UNAM IN110416 y CONACYT CB 239609, que enmarcan esta investigación.

Resumen

Las microsondas de iones son poderosos instrumentos para el análisis no destructivo de materiales, ya que ofrecen límites de detección mayores a aquellos obtenibles con una microsonda de electrones, y la combinación simultánea de técnicas de análisis por haces de iones permite realizar una caracterización elemental casi completa con información de su distribución lateral y a profundidad.

En el acelerador Pelletrón de 3MV del IFUNAM se ha instalado la primer microsonda de iones operativa en México. Esta permitirá realizar microanálisis sobre materiales mexicanos únicos, tanto naturales como sintéticos, con una alta sensibilidad utilizando técnicas de haces de iones sin necesidad de que estos salgan para ser analizados fuera del país.

Las componentes básicas de la microsonda se han adquirido del fabricante Oxford Microbeams Ltd, mientras que el diseño y montaje de la línea, la construcción de la cámara de irradiación y la implementación de las técnicas de análisis se llevó a cabo en el IFUNAM.

Se ha obtenido un micro-haz con dimensiones de $7\ \mu\text{m} \times 8.5\ \mu\text{m}$ con una corriente de 100 pA. Se instalaron detectores para la implementación de las técnicas espectroscópicas emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE), retrodispersión de Rutherford (RBS) e ionoluminiscencia (IL).

Esta tesis describe el proceso de alineación del sistema, se discuten las limitantes a la resolución espacial obtenida, y se describe la implementación de las técnicas. Adicionalmente, se presenta el análisis de diversos materiales – minerales, metales y pigmentos -, con un mayor enfoque en el análisis de muestras de jade.

Abstract

Ion microprobes are powerful instruments for non-destructive analysis of heterogeneous materials, as they offer higher elemental detection limits than electron microprobes, and the simultaneous combination of ion beam analysis techniques allows a very complete elemental characterization with lateral and depth elemental distributions.

The 3MV Pelletron accelerator laboratory at IFUNAM has implemented an ion microprobe beam line, the first operational system of its kind in Mexico. It will benefit research on unique Mexican natural and synthetic materials for high sensitivity microanalysis using ion beam techniques, without the need to take them out of the country.

The basic components of the microprobe were acquired from Oxford Microbeams Ltd, while the design and assembly of the beam line, the construction of the irradiation chamber and the implementation of the analytical techniques were developed at IFUNAM.

A microbeam with a $7\ \mu\text{m} \times 8.5\ \mu\text{m}$ spatial resolution and an 100 pA current has been obtained. Detectors have been installed allowing the implementation of particle induced X-ray emission (PIXE), Rutherford backscattering (RBS) and ionoluminescence (IL) spectroscopic techniques.

In this thesis the alignment process is described, along with a description of the limitations to the spatial resolution and a description of the analysis techniques implemented. The characterization of different materials – minerals, metals and pigments- using the ion microprobe are also presented, with a major emphasis on the analysis of jade samples.

Índice

Introducción	1
1. Técnicas de análisis por haces de iones	5
1.1 Espectrometría por retrodispersión de Rutherford (RBS)	8
1.2 Espectroscopía de emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE)	13
1.2.1 PIXE y la fluorescencia de rayos X (XRF)	19
1.3 Ionoluminiscencia (IL)	21
1.4 Técnicas de análisis complementarias	25
1.4.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva (SEM-EDS)	25
1.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	27
1.4.3 Difracción de rayos X (XRD)	29
2. Microsonda de iones	32
2.1 Lentes de cuadrupolo magnético	33
2.1.1 Aberraciones	34
2.2 Configuración de una microsonda de iones	36
2.3 Microsonda de iones y microsonda de electrones	39
3. Microsonda de iones del IFUNAM	43
3.1 El acelerador Pelletron	43
3.2 La línea de microsonda de iones del IFUNAM	45
3.2.1 Cámara de irradiación	49

3.2.2	Sistemas de control y adquisición	50
3.3	Alineación de la línea de microsonda	52
3.3.1	Alineación de las lentes de cuadrupolo	54
3.4	Primeros resultados	55
3.4.1	Factores que delimitan el tamaño del haz	59
3.5	Equipos de detección	62
3.5.1	Eficiencia y resolución del sistema de IL	63
3.6	La microsonda de iones de Lisboa y la microsonda del IFUNAM	66
4.	Caracterización de materiales diversos	70
4.1	Minerales	70
4.1.1	Lapislázuli	71
4.2	Metales	73
4.2.1	Muestras de la estatua ecuestre de Carlos IV	73
4.2.2	Hilos dorados	76
4.3	Pintura	80
4.3.1	Muestra pictórica de ángel azul	81
5.	Caracterización mineral, micro-elemental y micro-luminiscente de jadeíta para estudios arqueométricos	86
5.1	Materiales y metodología	89
5.2	Resultados	92
5.2.1	Identificación mineral	92
5.2.2	Composición elemental	98
5.2.3	Emisión luminiscente por micro-IL	103
5.3	Discusiones	107
5.4	Conclusiones del capítulo	110

Conclusiones generales	111
Perspectivas a futuro	113
Bibliografía	116

Introducción

El análisis de materiales por medio de la irradiación con haces de iones (IBA) es un grupo de técnicas analíticas que, en general, permiten realizar una caracterización elemental cuantitativa de forma no invasiva y no destructiva. Estas técnicas se basan en las diferentes interacciones entre iones acelerados a altas energías y los electrones y núcleos de los átomos que componen al material bajo estudio. Por lo tanto IBA consiste en la detección de las señales producidas por estas interacciones (rayos-X, rayos- γ , luz visible, partículas cargadas o núcleos) que nos pueden proporcionar información sobre la composición elemental, concentración y distribución espacial en las muestras analizadas.

El análisis por IBA ofrece diversas ventajas. En general, estas técnicas permiten una caracterización multielemental cuantitativa en la superficie de los materiales, sondeando una profundidad de hasta unos cien micrómetros. Estas técnicas son de gran sensibilidad, y en ciertos casos alcanzan límites de detección elemental de hasta 1 $\mu\text{g/g}$ (o partes por millón, ppm) o mejores, con tiempos de irradiación de entre 2 y 10 min. No obstante, dependiendo del material y elementos de interés, se pueden requerir mayores tiempos de irradiación para mejorar la estadística del espectro adquirido. Adicionalmente, ciertas técnicas de IBA permiten conocer la distribución elemental a profundidad.

La mayoría de las técnicas de IBA utilizan protones y núcleos de helio (partículas α) con energías entre 1 y 10 millones de electronvolts (MeV), las cuales no provocan cambios considerables en la composición y estructura de la materia, por lo cual se considera que estas técnicas permiten realizar análisis no destructivos. En general, no es necesaria una preparación de la muestra, requiriendo sólo una superficie perpendicular al haz de iones. Comúnmente estos análisis se realizan en condiciones de vacío, por lo cual existe una limitación en las dimensiones de la muestra para que puedan ser introducidas en la cámara de irradiación. La posibilidad de extraer el haz y realizar análisis en condiciones de presión atmosférica permite el análisis de muestras de todo tamaño, lo cual es ideal para el análisis de materiales y objetos de manera no invasiva.

Gracias a estas características, los análisis por IBA han encontrado aplicación en una diversidad de campos de estudio, como la ciencia de materiales, metalurgia, biología, medicina (incluyendo análisis forenses), geología, ciencias atmosféricas y ambientales, ciencias de la tierra y en estudios arqueométricos de bienes culturales. Es evidente que estas técnicas son de gran beneficio para el desarrollo de la tecnología, la industria y en diferentes áreas de la ciencia, respondiendo una variedad de cuestiones en cada campo.

Las microsondas de iones son poderosos instrumentos para el análisis de materiales, pues combinan las ventajas del análisis por haces de iones con un área de irradiación reducida a unos pocos micrómetros -hasta nanómetros en ciertos casos- permitiendo realizar análisis prácticamente puntuales sobre la superficie de los materiales. Al igual que su análoga, la microsonda de electrones (SEM-EDS), este instrumento es ideal para el estudio de materiales pequeños o que cuenten con una composición elemental distribuida heterogéneamente sobre su superficie. En comparación con SEM-EDS, el uso de iones para realizar los análisis permite a la microsonda de iones tener límites de detección elemental hasta 100 veces más altos, y la combinación simultánea de diversas técnicas de IBA en una sola irradiación iónica ofrece ciertas ventajas sobre otras técnicas espectroscópicas como la radiación de sincrotrón, principalmente en la capacidad de detección multielemental.

México cuenta con una rica variedad de materiales únicos, tanto naturales como fabricados por el hombre, con diversos grados de heterogeneidad. La naturaleza irremplazable de estos materiales hace del análisis no invasivo y no destructivo una necesidad. La instalación de una microsonda de iones permite que muchos de estos materiales sean analizados de manera no invasiva y no destructiva con gran sensibilidad para su caracterización elemental y sin necesidad de que estos salgan para ser analizados fuera del país.

Como parte del trabajo de esta tesis, la primera microsonda de iones operativa en México fue instalada en el acelerador de 3 MV Tandem Peletrón (NEC 9SDH-2) del Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Este acelerador cuenta con dos fuentes de iones, una fuente de sputtering SNICS-II que puede producir una amplia variedad de

iones, incluyendo protones, y una fuente de radio frecuencia Alphatross para la producción de partículas α .

Las componentes básicas de la microsonda se han adquirido del fabricante Oxford Microbeams Ltd, mientras que el diseño y montaje de la línea, la construcción de la cámara de irradiación y la implementación de las técnicas de análisis se llevó a cabo en el IFUNAM. Se han instalado detectores para la realización de las técnicas emisión de rayos-X inducida por partículas (PIXE), retrodispersión de Rutherford (RBS) e ionoluminiscencia (IL), las cuales son útiles para el estudio de materiales, que incluyen una amplia variedad de minerales luminiscentes. Bajo las condiciones actuales y la longitud de la línea de irradiación de 6.3 m se ha obtenido un micro-haz con dimensiones de $7 \mu\text{m} \times 8.5 \mu\text{m}$ con una corriente de 100 pA (10^{-12} Amperes), adecuado para las tres técnicas mencionadas.

Esta microsonda de iones se ha utilizado para el estudio de diversos materiales. Se han caracterizado de forma elemental y luminiscente minerales como la jadeíta, lapisláluli, cinabrio, calcita, topaz y obsidiana entre otros. También se estudiaron piezas metálicas, particularmente muestras de bronce procedentes de la estatua ecuestre de Carlos IV "El Caballito", e hilos metálicos utilizados en telares novohispanos. Adicionalmente se han realizado análisis sobre cerámicas vidriadas, vidrios, estucos, granates de óxido de itrio y aluminio dopados con neodimio (YAG), y cortes transversales de capas pictóricas.

El primer estudio a profundidad realizado con la microsonda de iones del IFUNAM ha sido la caracterización mineral, elemental y luminiscente de piezas de jadeíta. La alta heterogeneidad de fases minerales y naturaleza altamente luminiscente de la jadeíta la hacen adecuada para realizar estudios por medio de microsonda de iones. Las muestras analizadas provienen de la falla de Motagua, Guatemala, la cual hasta el momento es la única fuente de jadeíta reportada en Mesoamérica.

La importancia de realizar estudios sobre estas muestras recae en el gran valor que dieron las culturas prehispánicas a la jadeíta, siendo intercambiada por todo Mesoamérica. Su caracterización mineral, elemental y luminiscente podría permitir la

realización de estudios de procedencia, ayudando a conocer las fuentes geológicas y las redes de intercambio de este mineral.

Para complementar el estudio de jadeítas por haz de iones, se implementó una metodología que utiliza técnicas de análisis complementarias. En primer lugar se realizó una caracterización de contenido mineralógico global por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos-X (XRD), utilizándose posteriormente los mapas de distribución elemental obtenidos por microsonda de iones para la identificación de fases mineralógicas minoritarias. Por último, se realizaron análisis puntuales con la microsonda de iones, permitiendo una caracterización elemental y luminiscente de los diferentes granos minerales presentes en las muestras de jadeíta. La naturaleza no destructiva de las técnicas implementadas y su sensibilidad hace que la metodología implementada sea apropiada para el estudio de objetos de jadeíta arqueológica. Para confirmar la identificación mineral obtenida a través de la metodología propuesta, se realizaron estudios por medio de SEM-EDS, una técnica establecida en el análisis de materiales.

Técnicas de análisis por haces de iones

Las interacciones de iones con energías entre los 0.5 MeV – 10 MeV (10^6 electrónvolts) con los átomos y sus núcleos producen una variedad de emisiones en forma de partículas o de radiación. Es por medio de la detección de estas emisiones que se sustentan las diferentes técnicas de análisis por haces de iones (IBA) [1], las cuales se muestran en la fig. 1.1.

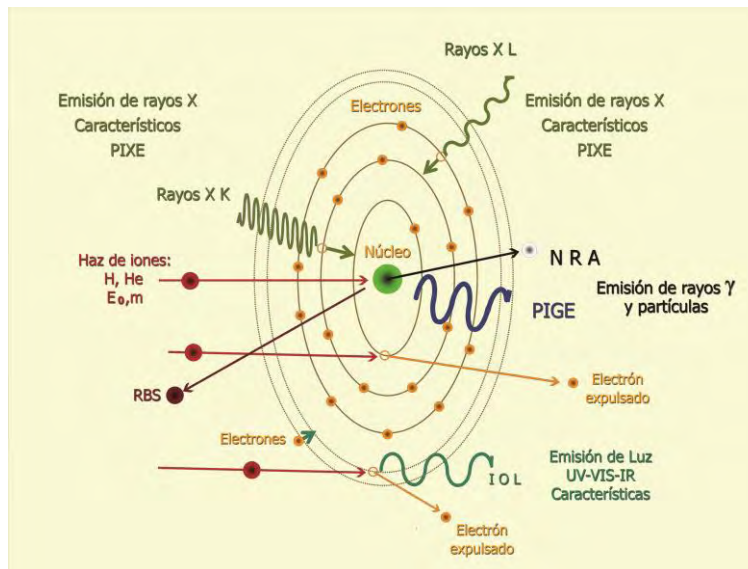


Fig. 1.1 Representación simplificada del átomo mostrando algunas de las principales interacciones ión-átomo y su técnica IBA asociada.

Las técnicas de IBA nos permiten medir la composición elemental y la detección de algunas propiedades del material bajo estudio. Su cualidad principal es la de proporcionar información elemental cuantitativa, con un carácter de detección multielemental, como se muestra en la tabla 1.1. Una de las fortalezas del análisis por haces de iones, en comparación con otras formas de análisis similares, es su capacidad de realizar diferentes técnicas de forma simultánea en una sola irradiación [2], dando la posibilidad de llevar a cabo una caracterización elemental muy completa, con información molecular y estructural de la red cristalina.

Tabla 1.1 Algunas técnicas de IBA con sus alcances y características principales para el análisis de materiales. Las primeras tres técnicas fueron utilizadas para esta tesis.

Técnica de análisis	Acrónimo	Señal	Detección	Características
Emisión de rayos X inducidos por partículas	PIXE	Rayos X	Z > Na – Al	Límite de detección de hasta 1 ppm
Retrodispersión de Rutherford	RBS	Iones incidentes retrodispersados	Z > He – Be	Perfiles a profundidad y composición elemental
Ionoluminiscencia	IL	Luz ultravioleta, visible e infrarroja	Impurezas y defectos en la red cristalina	Bajos límites de detección elemental.
	IOL			Sensibilidad a la estructura cristalina
	IBIL			
Análisis por reacciones nucleares	NRA	Productos de reacciones nucleares	Elementos ligeros ~ Z < 14 Isótopos	Perfil a profundidad y composición de elementos ligeros e isótopos.
Emisión de rayos γ inducidos por partículas	PIGE	Rayos γ	Elementos ligeros ~ Z < 14	Caso particular de NRA. Elementos ligeros e isótopos
Análisis por detección de retrocesos elásticos	ERDA	Iones dispersados	Z < Z (incidente)	Perfil a profundidad y composición de elementos ligeros (H)
Canalización iónica	-	Rendimiento de partículas canalizadas y no canalizadas	Estructura cristalina	Identificación de defectos e impurezas, y su localización en la red cristalina.
Microscopía de barrido por transmisión iónica	STIM	Iones transmitidos	Distribución de densidad para muestras delgadas	Ubicación de regiones de interés

Las técnicas de IBA también ofrecen información de la distribución espacial elemental en las muestras por medio de mapeos y perfiles de profundidad. El uso de iones limita su aplicación a estudios relativamente superficiales. Sin embargo, según la técnica de análisis, la energía del ion empleado y del material irradiado, se pueden sondear profundidades mayores a 100 μm , muy superiores al alcance de electrones.

En su mayoría, las técnicas IBA permiten realizar un análisis no invasivo y no destructivo de los materiales, y pueden ser aplicadas directamente sobre los objetos sin requerir preparación alguna. La posibilidad de extraer el haz al aire libre, e implementar muchas de estas técnicas en condiciones de presión ambiental hace que este tipo de análisis sean de gran importancia en el estudio de materiales delicados que no pueden ser sometidos a condiciones de vacío, y para el estudio de piezas de todo tamaño. Estos factores hacen que los análisis por IBA sean de gran importancia en el estudio de objetos con valor histórico y/o cultural [3].

Aunque IBA es considerada como una técnica de análisis no destructiva, es importante notar que ciertos materiales (vidrios, pigmentos, cerámicas, materiales orgánicos, y algunos minerales) pueden ser sensibles a la irradiación con iones energéticos [4] y en ocasiones causa un cambio de color en la zona irradiada, como el mostrado en la fig. 1.2. Por esto es importante el cuidado al realizar este tipo de análisis en muestras sensibles, principalmente por medio de una reducción en la corriente y el tiempo de irradiación al que éstas son sometidas [5]. Por otro lado, realizar estos análisis en condiciones de presión atmosférica ayuda a reducir el calentamiento que genera el haz de iones sobre la muestra por medio de la refrigeración por convección del aire.

Dos desventajas importantes de IBA son el elevado costo de adquisición y operación de un acelerador de iones, y la falta de portabilidad de dichos equipos, lo que obliga a transportar las muestras por analizar al laboratorio. En la actualidad se han desarrollado sistemas portátiles que utilizan fuentes radioactivas, como la instalada en la sonda espacial "Mars Pathfinder". Este equipo pesa tan solo 0.5 kg, y produce partículas α (He^{2+}) con 5.8 MeV de energía [6] adecuados para operar en las condiciones ambientales del espacio y utilizando largos tiempos de medición.



Fig. 1.2 Oscurecimiento causado por la irradiación con protones con energía de 3 MeV sobre una tesela vidriada.

En el trabajo realizado para esta tesis se utilizaron las espectroscopias de retrodispersión de Rutherford (RBS), emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE) e ionoluminiscencia (IL), las cuales serán descritas a continuación. Adicionalmente se incluye una breve descripción de tres técnicas utilizadas de forma complementaria en esta tesis: microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y difracción de rayos X (XRD).

1.1 Espectrometría por retrodispersión de Rutherford (RBS)

La espectrometría por retrodispersión de Rutherford (RBS) es una de las técnicas más antiguas desarrolladas para el análisis por haces de iones. Esta técnica permite la detección y cuantificación de la composición elemental, y su distribución a profundidad dentro de la muestra. Los mejores límites de detección elemental que ofrece esta técnica son del orden de 0.01 - 1 wt% (porcentaje en peso) para elementos pesados ($Z > 20$) en una matriz de ligeros, pero este valor disminuye considerablemente en la detección de elementos ligeros ($Z < 20$) llegando a límites del orden de 1 – 10 wt% [7]. Con esta técnica se puede tener resolución espacial a profundidades de hasta 10 nanómetros [8], con una profundidad de análisis máxima cercana a 20 μm para protones y 2 μm para partículas α , dependiendo de la muestra analizada y la energía utilizada [9]. El uso de iones más pesados aumenta la

sensibilidad para la caracterización de elementos pesados, e incluso puede permitir la detección de isótopos [10], pero se disminuye la profundidad de análisis y la irradiación del material puede ser destructiva debido a la expulsión de los elementos ligeros ubicados en la superficie del material por medio de la pulverización catódica (sputtering) [11].

El principio físico de RBS se basa en la interacción electrostática entre un ion con cierta energía y el núcleo de uno de los átomos presentes en la muestra. Esta interacción se describe por medio de un potencial Coulombiano entre la carga del ion incidente y la del núcleo atómico, agregándose un factor para considerar el apantallamiento del núcleo causado por la nube electrónica del átomo.

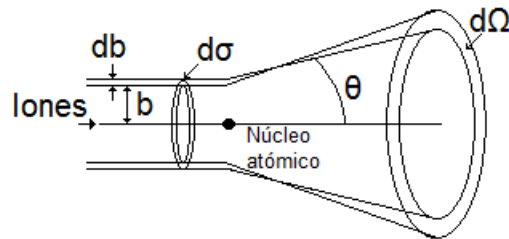


Fig. 1.3 Dispersión iónica por interacción Coulombiana de los núcleos.

En estas colisiones, el ion sufre una dispersión de su trayectoria original. La figura 1.3 muestra esta dispersión elástica a un ángulo θ , con factor de impacto b . La probabilidad de que se produzca una dispersión elástica a un ángulo sólido Ω , viene dado por la sección eficaz, la cual fue calculada por Rutherford usando un potencial coulombiano, y sin considerar el apantallamiento electrónico del átomo [1]:

$$d\sigma_d = n \frac{Z_i Z e^2}{8E_i \sin^4(\theta/2)} d\Omega \quad \text{ec. 1.1}$$

donde n es la densidad de núcleos atómicos en el material y E_i es la energía del ion incidente. Podemos notar cómo una menor energía del ion incidente implica una mayor probabilidad de interacción.

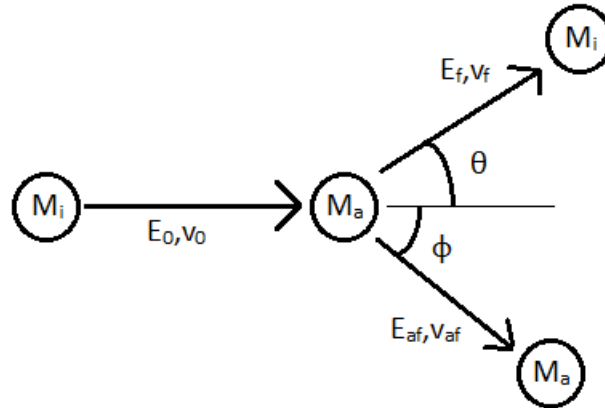


Fig. 1.4 Representación de la colisión elástica entre ion (M_i) y átomo (M_a) utilizada para la obtención del factor cinemático k .

Un esquema simplificado de una colisión entre un ion y un átomo se muestra en la fig. 1.4. La relación entre la energía del ion incidente (E_0) y su energía una vez dispersado (E_f) está dada por el factor cinemático $k = E_0 / E_f$.

Este factor cinemático se obtiene a partir de la aplicación de los principios de conservación de la energía y conservación del momento a la colisión elástica mostrada en la figura 1.4, descrita por la relación:

$$k = \frac{E_f}{E_0} = \left[\frac{M_i \cos \theta \pm \sqrt{M_a^2 - M_i^2 \sin^2 \theta}}{M_i + M_a} \right]^2 \quad \text{ec. 1.2}$$

donde M_i y M_a son la masa del ion incidente y del átomo dispersor, y el ángulo de dispersión θ corresponde al ángulo en que se coloca el detector de partículas con respecto la dirección del haz de iones. Para dispersiones originadas en la capa atómica más superficial, E_0 será la energía original del ion, proporcionada por el acelerador de partículas. Dado que M_i , θ y E_0 son conocidos, se puede calcular M_a a partir de la ec. 1.2 y por lo tanto conocer al elemento dispersor. Observando esta ecuación, podemos notar que las variaciones en el factor cinemático de un átomo a otro se reducen drásticamente para elementos pesados, llegando a caer dentro de los límites de resolución del detector de partículas y, por lo tanto, dificultando su identificación. Para

mejorar la identificación de elementos pesados, se puede hacer uso de iones pesados y ángulos de dispersión cercanos a 180° .

Cuando el ion incidente cuenta con la energía suficiente para romper la barrera coulombiana del núcleo atómico se genera un efecto conocido como retrodispersión elástica (EBS), la cual es similar a RBS pero utiliza una sección eficaz conocida como no-Rutherford que debe ser determinada por medios experimentales. Para protones con energía alrededor de 3 MeV, esta sección eficaz se deberá utilizar para describir las interacciones de elementos ligeros por debajo del hierro.

Al penetrar un ion en la materia pierde energía por medio de colisiones con los átomos del medio. Por lo tanto cuando la retrodispersión se produce en las capas internas del material, se debe tener en cuenta esta pérdida para calcular las energías inicial y final (E_0 y E_f respectivamente) de la ec. 1.2. A altas energías iónicas (en el régimen de los MeV), el frenado del ion en su trayecto por el material está dominado por sus interacciones con los electrones de los orbitales atómicos, y su pérdida de energía podrá ser descrita por la teoría de Bethe-Bloch formulada entre 1930 – 1933 [7]:

$$S(E) = -\frac{DE}{Dx} = \left(\frac{4\pi e^2 Z_i^2 NZ}{m_e v^2} \right) \left[\text{Log} \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) - \text{Log} \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad \text{ec. 1.3}$$

donde Z es el número atómico de la matriz, v es la velocidad del ion, m_e es la masa del electrón e I es la energía de excitación promedio. Se puede notar de esta relación que el frenado no depende de la masa del ion incidente, solo de su velocidad. Si tenemos un material con composición elemental heterogénea, se deben sumar los potenciales de frenado de cada elemento de acuerdo a su fracción estequiométrica.

Utilizando la ecuación 1.3 podemos obtener la pérdida de energía del ion en su trayecto de entrada al material (ΔE_0) y, después de la retrodispersión, la pérdida de energía en su trayecto de salida (ΔE_f) por medio de las integrales [12]:

$$\Delta E_0 = \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \quad \text{y} \quad \Delta E_f = \int_{x/\cos\theta}^0 \frac{dE}{dx} dx \quad \text{ecs. 1.4}$$

donde x es la profundidad a la cual se llevó a cabo la retrodispersión. Con las ecuaciones 1.4 podemos modificar la ec. 1.2 para incluir estos efectos de profundidad:

$$E_f = k(E_0 - \Delta E_0) - \Delta E_f \quad \text{ec. 1.5}$$

Conociendo el poder de frenado y el elemento dispersor, de esta ecuación podemos obtener la profundidad (x) a la cual se llevó a cabo la retrodispersión. Es evidente que una menor E_f , implica una retrodispersión a mayor profundidad.

En un espectro de RBS se grafica la intensidad de iones retrodispersados contra su energía detectada. De las ecs. 1.2 y 1.5 podemos notar que un espectro de RBS de una muestra con una composición elemental heterogénea, pero con distribución a profundidad homogénea, estará compuesto de escalones: los de más alta energía corresponden a los elementos más pesados, como se muestra en la fig. 1.5a. Si tenemos una película delgada en la superficie seguida de un sustrato, veremos un pico o una meseta (dependiendo del espesor de la película), seguido de la estructura escalonada de los elementos del sustrato, como se muestra en la fig. 1.5b.

Observando la ec. 1.1 para la sección eficaz, podemos notar que a una menor E_i tendremos una mayor probabilidad de interacción, por lo que estos escalones tendrán una mayor intensidad para menores energías iónicas, mismas que corresponden a dispersiones originadas a mayor profundidad dentro del material.

La intensidad de cada escalón en el espectro está relacionada con la sección eficaz de interacción y con la concentración del elemento dispersor. Utilizando la sección eficaz de la ec. 1.1 se puede establecer una relación entre la intensidad de la señal detectada y el número de átomos dispersores, con lo cual se podrán obtener las concentraciones elementales presentes en el material.

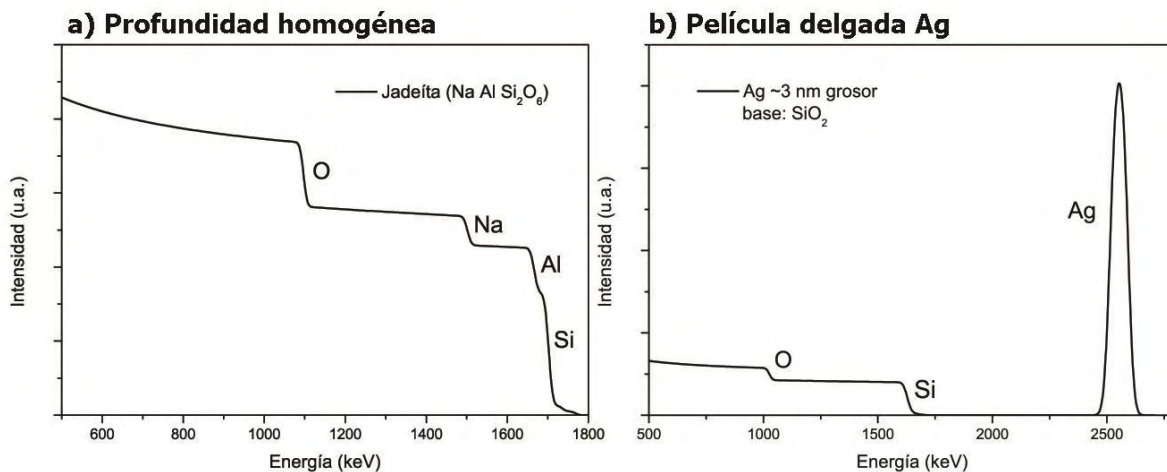


Fig 1.5 Simulaciones de espectros RBS generadas por medio de SIMNRA [13] utilizando partículas α con 2 MeV de energía. a) Espectro de forma escalonada obtenido al analizar muestras con una distribución elemental homogénea a profundidad b) Pico obtenido al caracterizar una película delgada de plata sobre un sustrato más ligero.

Para realizar dicha cuantificación, se utilizan programas de simulación como RUMP, Simnra o NDF [14]. Todos estos parten de un conocimiento de las condiciones experimentales (tipo de iones y su energía, ángulo de incidencia y ángulo de dispersión, etc), un conocimiento aproximado de la distribución elemental en capas y de la estequiometría de cada una. También deben contar con amplias bases de datos para la sección eficaz de interacción para una variedad de energías incidentes y ángulos de dispersión. A partir de estas condiciones se genera un espectro simulado. Al comparar este espectro simulado con el espectro real, se detectan los cambios que se deben realizar a los parámetros mencionados para lograr ajustar al espectro real, y de esta forma conocer el contenido elemental de la muestra y su distribución a profundidad.

1.2 Espectroscopia de emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE)

PIXE es una técnica de detección elemental desarrollada en 1970 por Johansson et. al. de la Universidad de Lund [15]. Esta técnica permite la detección de un amplio número de elementos en una sola irradiación en el intervalo que comprende

desde el sodio hasta el uranio, así como la cuantificación de su contenido. Generalmente el análisis requiere solo unos minutos (5 a 10 min, dependiendo de las condiciones experimentales) y proporciona límites de detección en el orden de las partes por millón (ppm ó $\mu\text{g/g}$), permitiendo la detección de elementos traza.

PIXE consiste en la detección de rayos X característicos generados en el material por medio de la irradiación iónica. Al interaccionar un átomo y un ion con suficiente energía cinética, se generará una vacancia en los niveles electrónicos internos del átomo, dejando a éste en un estado excitado. En promedio, este átomo se desexcitará en 10^{-16} s por medio del decaimiento de un electrón de los niveles superiores, ocupando la vacancia generada previamente. La energía perdida por el electrón al caer a un nivel más bajo puede ser compensada por diferentes medios, siendo uno de ellos la emisión de un fotón con energía en los rayos X. Las diferencias de energía entre los niveles electrónicos son únicas para cada elemento, por lo que podremos usar la energía de los fotones emitidos para distinguir entre los diferentes elementos presentes en el material irradiado.

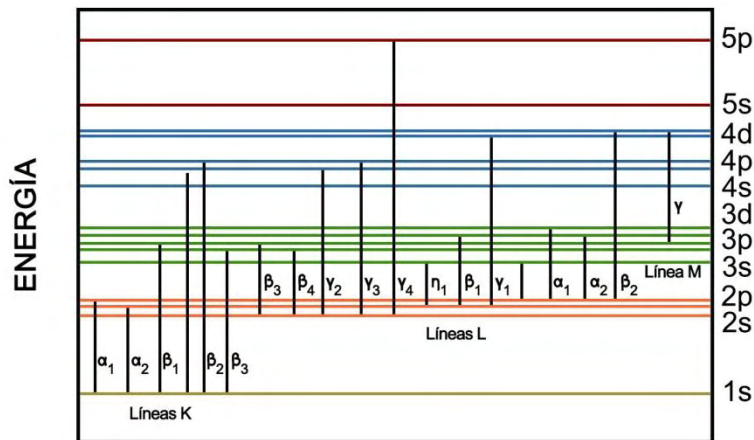


Fig. 1.6 Estructura electrónica del átomo mostrando las transiciones electrónicas permitidas.

La fig. 1.6 muestra las principales líneas de emisión generadas por el decaimiento de los electrones. El nombre de la línea de emisión se da primero por la capa a la cual se realiza la transición, que en orden de menor a mayor energía son K,

L, M. Los subíndices α , β y γ representan si la transición se llevó a cabo a través de una, dos o tres capas respectivamente.

La sección eficaz de ionización (σ_i) y la probabilidad de emisión de rayos X al haber un decaimiento electrónico (ω) son esenciales para estimar la producción de rayos X, y por lo tanto para realizar análisis elementales cuantitativos. Al relacionar estos valores con las intensidades de los picos de rayos X detectados $Y(Z)$ podemos obtener las concentraciones elementales por medio de la fórmula [16]:

$$Y(Z) = \frac{N_{av} \omega b_z^\alpha \varepsilon_z N_p C_z}{M_a} \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_i(E) T_z(E)}{S(E)} dE \quad \text{ec. 1.6}$$

donde N_{av} es el número de Avogadro, b_z es la fracción de los rayos X que aparecen como K_α o L_α según sea el caso, ε_z es la eficiencia del sistema de detección de rayos X, N_p el número de iones incidentes sobre la muestra, C_z y M_a la concentración y la masa del elemento Z, E_0 la energía del ion al incidir con el material, E_f su energía al salir de éste (en muestras con gran espesor donde el ion pierde toda su energía dentro del material, $E_f = 0$), $S(E)$ es el poder de frenado dado en la ecuación 1.3, y $T_z(E)$ es la atenuación sufrida por los rayos X producidos a una profundidad dentro del material, ya que estos pueden ser absorbidos en su trayecto de salida hacia el detector.

La absorción de los rayos X en su trayecto por el material se puede determinar por la ecuación:

$$I = e^{-\alpha_i \rho} I_0 \quad \text{ec. 1.7}$$

donde I es la intensidad de los rayos X que salen del material, I_0 la intensidad de los fotones que fueron generados en el material, ρ la densidad del material, y α_i es el coeficiente de atenuación en masa, una constante que indica el potencial de absorción de rayos X, el cual depende de la energía de los fotones y de la composición del material que atraviesa, y puede ser calculado en la página oficial de NIST [17].

En consecuencia de lo anterior, la profundidad analizada dependerá del tipo de iones incidentes y su energía, del material irradiado y de la energía de los fotones generados en el material. En general, la absorción de rayos X será mayor para fotones

con menor energía, dando una menor profundidad de análisis para elementos ligeros. Como ejemplo, la profundidad analizada en una cerámica puede tener valores de 1.5, 15, 70 y 140 μm para sodio, calcio, hierro y cobre respectivamente [18], por lo cual es importante tener presente estas variaciones en la profundidad analizada al estudiar muestras con distribución elemental heterogénea.

El espectro de PIXE está compuesto de una serie de picos con forma Gaussiana, ubicados en las energías características de emisión de los elementos que componen a la muestra, y superpuestos sobre un fondo continuo. La principal fuente de este fondo es causada por la radiación de *Bremsstrahlung*, la cual es producida para compensar la pérdida de energía de partículas cargadas al ser desviadas de su trayectoria. Otra contribución al fondo proviene de los rayos γ y producidos por las reacciones nucleares, y se genera por medio de la dispersión de Compton al incidir sobre el detector de rayos X.

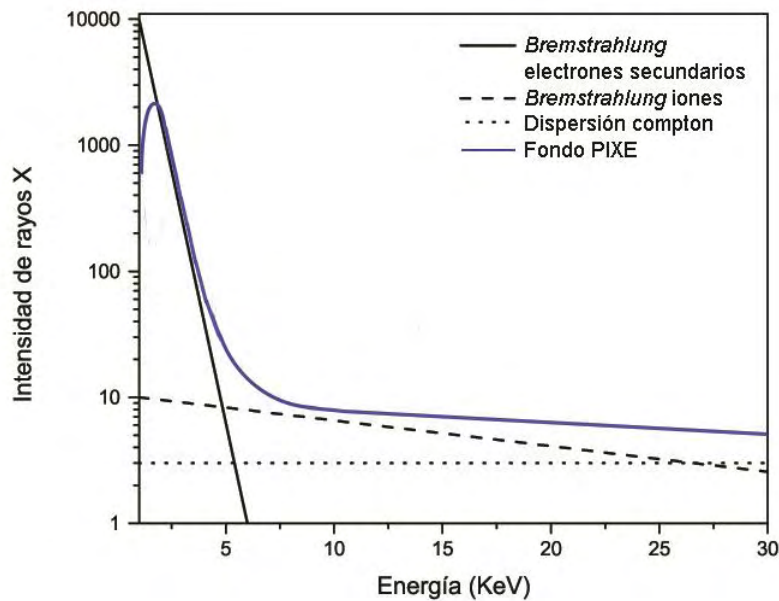


Fig 1.7 Diferentes fenómenos que afectan al fondo del espectro PIXE. Figura realizada a partir de [16].

Existen dos principales fuentes de radiación *Bremsstrahlung*. La primera se produce directamente por la dispersión de los iones incidentes al colisionar con los átomos del material, generando un fondo de baja intensidad que se encuentra presente en todo el espectro de PIXE. La segunda proviene de los electrones secundarios

liberados al ionizarse los átomos. Al tener los electrones una menor masa que los iones, éstos sufrirán una mayor dispersión al interactuar con los átomos del material, por lo que producirán una radiación de fondo de mayor intensidad que aquella producida directamente por el haz iónico. Como podemos ver en el espectro de la fig. 1.7, esta radiación sólo se encuentra presente a bajas energías. La energía máxima (T_m) que le puede transferir un ion a un electrón en una colisión está dada por la expresión [16]:

$$T_m = \frac{4m_e}{M_i} E_0 \quad \text{ec. 1.8}$$

por lo que en el espectro de PIXE este fondo se encontrará a energías por debajo de T_m . Para protones con energía de 3 MeV -comúnmente utilizados en el análisis PIXE- esto implica la liberación de electrones con una energía de máxima de 6 keV, siendo ésta la mayor energía a la que se observará este fondo.

Los rayos γ producidos en la muestra pueden liberar electrones dentro del detector de rayos X por el efecto Compton, generando un fondo relativamente continuo en todo el espectro. La intensidad de este fondo es proporcional a la intensidad de la radiación gama producida, por lo que será mayor en muestras con alto contenido de elementos ligeros ($Z \leq Al$), al irradiar con iones de mayor energía, y/o al utilizar isótopos como el deuterio para la irradiación.

El límite de detección (L_d) elemental de PIXE relaciona la producción de rayos X con la intensidad del fondo del espectro (R_f). Cuando un pico de emisión es 3 veces mayor que la raíz cuadrada del fondo debajo de él, se considera que éste ya es detectable, por lo que el L_d se define como:

$$L_d = 3 \sqrt{R_f} \quad \text{ec. 1.9}$$

La concentración mínima detectable depende de las condiciones experimentales y del material por analizar. Los principales factores son la probabilidad de producción de rayos X de cada elemento, la capacidad de detección de dichos rayos X, y el fondo generado. En condiciones ideales se pueden tener límites de detección por debajo de 1 ppm, siendo más común valores alrededor de 10 ppm.

Para cuantificar los análisis elementales realizados por PIXE, se utilizan programas que realizan una deconvolución del espectro, adquiriendo las intensidades de los picos y separándolas del fondo. Para obtener valores cuantitativos, estos programas crean un espectro teórico generando valores para las variables de la ecuación 1.6 que mejor ajusten al espectro experimental obtenido. Es necesario el uso de estándares con composición elemental conocida para realizar correcciones por los efectos de absorción de los rayos X en los diversos materiales encontrados en el camino del fotón hacia el detector, incluyendo la matriz del propio material analizado, y para medir la eficiencia del detector en la detección de fotones con diferentes energías.

Uno de los programas más utilizados en el análisis de espectros de PIXE es el llamado GUPIXWIN [19], el cual utiliza un proceso iterativo para determinar la composición de la matriz, realizando correcciones a la pérdida de energía del ion al penetrar en el material por analizar, y la absorción de los rayos X al salir del material. El proceso se repite hasta que la diferencia entre iteraciones sea menor que la incertidumbre estadística entre los espectros experimental y calculado. Es común que las muestras analizadas contengan elementos que no son visibles por PIXE (elementos más ligeros que el sodio-aluminio, como lo es el oxígeno), los cuales pueden tener una contribución importante en los efectos de matriz mencionados anteriormente. Debido a esto, el programa ofrece la posibilidad de indicar que elementos “invisibles” se encuentran presentes en la muestra, y para el caso de óxidos, calcula la concentración de oxígeno a partir de las concentraciones obtenidas para sus elementos ligados según el estado de oxidación que el usuario indique.

GUPIXWIN requiere la inserción de muchos parámetros experimentales para poder determinar la absorción de los rayos X y la eficiencia del detector. Conociendo estos parámetros, el programa permite realizar análisis cuantitativos sin necesidad de materiales estándares. Sin embargo, el uso de estándares con composición elemental similar al material bajo estudio es altamente recomendable para asegurar que las cuantificaciones elementales han sido realizadas de forma correcta.

1.2.1 PIXE y la fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica espectroscópica de análisis elemental. Esta técnica es similar a PIXE, diferenciándose en la utilización de un haz de rayos X para realizar la excitación atómica.

La producción del haz de rayos X para XRF se puede realizar mediante diferentes dispositivos. Es común la utilización de tubos de rayos X, por lo cual XRF se caracteriza por ser una técnica relativamente económica y altamente portátil. Actualmente se han desarrollado equipos con diseño tipo pistola [20], que permiten ubicarlos sobre el área de análisis y operarlos con una sola mano, dando una flexibilidad en su operación que no es posible tener con PIXE usando aceleradores. Por otro lado se puede utilizar una fuente de luz sincrotrón para obtener un haz de rayos X monocromático de alta intensidad, teniendo la posibilidad de sintonizar la energía del haz para aumentar los límites de detección de un elemento en particular. Sin embargo, el uso de luz sincrotrón elimina la portabilidad del equipo, y el costo de instalación y operación de la línea de irradiación es mucho más elevado a aquel requerido para PIXE.

En cuanto a las técnicas, la principal diferencia entre PIXE y XRF radica en la sección eficaz de ionización. Esta sección eficaz tiene una tendencia inversa para ambas técnicas, siendo mayor para elementos ligeros en PIXE, mientras que XRF tiende a ser mayor para elementos más pesados que calcio. Esto significa que PIXE es más efectiva en la detección de elementos ligeros, mientras XRF es mejor para la identificación de elementos pesados, como se muestra en la fig. 1.8a.

En general los rayos X tienen una mayor penetración en la muestra. Como ejemplo, los rayos X generados por un tubo de molibdeno como haz de excitación penetran hasta 1 mm en óxido de silicio, mientras que protones de 3 MeV alcanzan una profundidad de 100 μm en este material. Como se mencionó anteriormente, la profundidad analizada depende del medio de irradiación utilizado, la energía del fotón emitido por el elemento excitado y de la absorción de estos fotones en su trayecto de salida del material irradiado. Por lo tanto la profundidad de análisis será similar para

aquellos elementos que emitan fotones con energías entre 1 y 14 keV (entre Na – Sr para emisiones K_{α}) siempre dependiendo del material analizado, pero será mayor en XRF para elementos que emitan fotones con energías mayores [18].

La fig. 1.8b nos muestra la presencia de picos adicionales en el espectro de XRF, los cuales dificultan su análisis. Estos están relacionados a la interacción del haz de rayos X con la muestra, y se pueden dividir en dos efectos. En primer lugar tendremos la dispersión de los rayos X incidentes sobre la muestra por analizar, los cuales pueden ser capturados por el detector de rayos X, generando diversos picos en el espectro final. Al tratarse de dispersión de Rayleigh, el haz incidente será dispersado elásticamente, por lo que en el espectro aparecerán picos en las energías de emisión de la fuente original (identificados como “Tubo Mo” en la fig. 1.8). En la dispersión de Compton, el haz incidente es dispersado inelásticamente por los electrones del material por analizar, transfiriendo una parte de su energía al electrón lo que produce un pico ancho con una distribución centrada a una energía más baja de la emitida por la fuente.

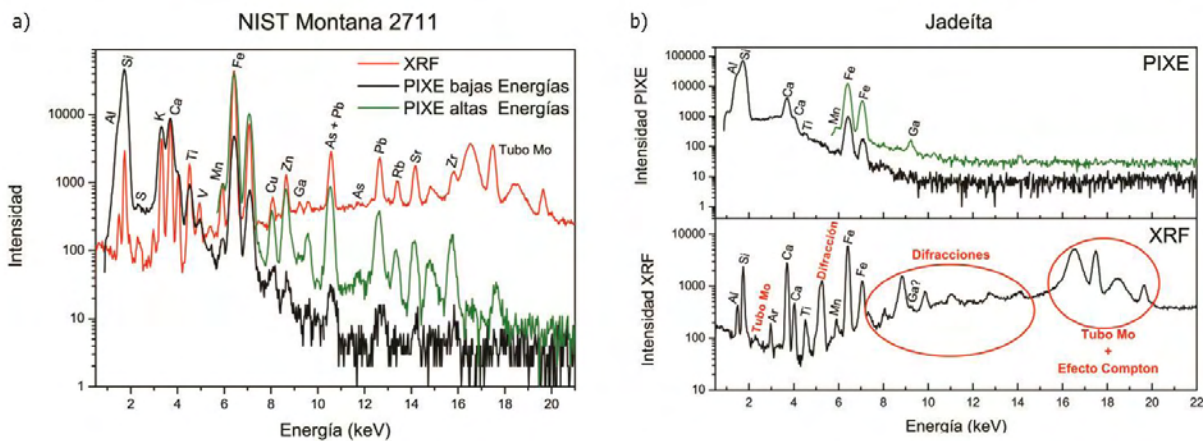


Fig. 1.8 Comparación de espectros de PIXE y XRF, resaltando las principales diferencias entre ambas técnicas. Todos los espectros han sido obtenidos en condiciones de presión atmosférica. a) Estándar de sedimento, se observa la mayor producción de rayos X para elementos ligeros por PIXE (> calcio), y para elementos pesados por XRF (< hierro). b) Jadeíta mostrando los picos de dispersión asociados al tubo de molibdeno, y los picos de difracción, observados al analizar muestras con estructura cristalina.

Al analizar muestras con estructura atómica cristalina por XRF, también se podrán originar picos debidos a la difracción de los rayos X incidentes. Estos picos de

difracción de Bragg pueden encontrarse en diferentes energías dentro del espectro, por lo cual pueden interferir con la correcta interpretación del espectro al superponerse sobre las emisiones de los elementos presentes en la muestra. Estos picos pueden observarse incluso al utilizar luz de sincrotrón [21].

1.3 Ionoluminiscencia (IL)

La ionoluminiscencia (IL ó IOL), también conocida como luminiscencia inducida por iones (IBIL), es una técnica relativamente poco utilizada en el análisis por haces de iones, pero la información obtenida a través de ella es complementaria a las técnicas tradicionales de IBA. Su uso se ha incrementado a partir del desarrollo de espectrómetros pequeños basados en el uso de sensores CCD.

IL consiste en la emisión de luz infrarroja (IR), visible y ultravioleta (UV) generada al exponer la muestra a un haz de iones energéticos. Al contrario de la producción de rayos X en PIXE, IL se produce cuando el decaimiento electrónico se genera en las capas más externas del átomo. Dado que el enlace químico entre átomos afecta estos niveles electrónicos externos, la ionoluminiscencia es sensible al estado químico del átomo y su entorno cercano, y/o a la estructura cristalina del material, proporcionando información que no está disponible a través de las técnicas elementales tradicionalmente utilizadas en IBA. IL también permite la identificación de ciertos elementos, especialmente las tierras raras, con mejores límites de detección que aquellos obtenidos por PIXE.

La ionoluminiscencia es similar a otras técnicas luminiscentes como la catodoluminiscencia (CL) y la fotoluminiscencia (PL). Una diferencia está relacionada a la forma de excitación y al volumen analizado, ya que para este último varía la penetración en el material de los medios utilizados para generar la excitación. Otra diferencia está asociada a las diferentes energías de excitación utilizadas en cada técnica, donde la mayor energía depositada por IL permitirá excitar todos los centros luminiscentes del material [22]. A su vez, una desventaja de IL proviene de la mayor energía depositada en el material, la cual puede modificar estos centros luminiscentes

en la muestra, crear nuevos centros, o por medio del calentamiento generar una amorfización de la estructura cristalina en el área analizada, disminuyendo su emisión con el tiempo. Como el proceso de des-excitación será el mismo en las diferentes técnicas de luminiscencia, se pueden utilizar las amplias bases de datos generadas con otras técnicas para la identificación de los centros luminiscentes observados en los espectros de IL [23].

Independientemente del tipo de energía utilizada para inducir la emisión de luz, la luminiscencia se puede dividir en intrínseca, la cual se relaciona con defectos estructurales de la red cristalina, y extrínseca, relacionada con la presencia de impurezas dentro de dicha red.

Para explicar el fenómeno de la luminiscencia, se ha recurrido a una variedad de teorías y modelos, las cuales pueden ser utilizadas en conjunto para lograr una descripción más precisa. En sólidos cristalinos semiconductores y aislantes es común la utilización de la teoría de bandas para explicar la luminiscencia producida. En esta teoría, un electrón de la banda de valencia (E_v) es excitado a la banda de conducción (E_c), generando un par electrón-hueco, el cual posteriormente se recombinará emitiendo un fotón con energía equivalente a la energía perdida por el electrón en su des-excitación.

La fig. 1.9 nos muestra los mecanismos de recombinación más comunes en la teoría de bandas. Entre estos mecanismos podemos ver como la presencia de defectos en la red cristalina genera niveles electrónicos localizados entre las bandas E_v y E_c , proporcionando información de dichas imperfecciones. Una aplicación de este tipo de luminiscencia es la de adquirir a intervalos fijos el espectro emitido durante la implantación iónica, permitiendo observar la evolución de los defectos generados en la red cristalina por la irradiación de iones pesados con altas energías [24] [25].

Los factores extrínsecos suelen dominar la luminiscencia producida en minerales y sólidos cristalinos en general [26]. En este caso la luminiscencia se genera por la recombinación a través de estados localizados, los cuales son generados por elementos conocidos como impurezas que se encuentran en sustitución de los

componentes principales de la red cristalina. Estas impurezas pueden producir luminiscencias intensas a concentraciones muy bajas, dando esta técnica límites de detección hasta del orden de las partes por billón ($1 \text{ ppb} = 10^{-7} \text{ wt\%}$ según su uso en inglés) para ciertos elementos [24].

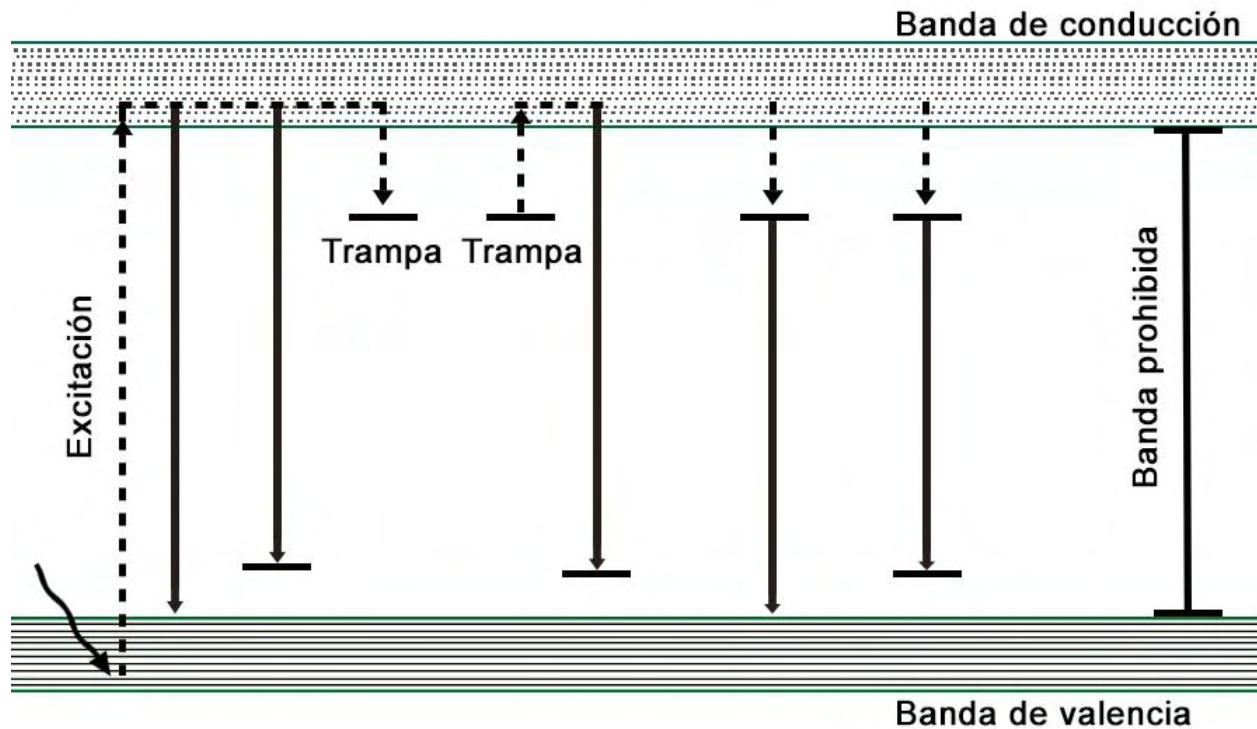


Fig. 1.9 Algunas de las transiciones luminiscentes observadas a través de sus transiciones sobre la banda prohibida. Las líneas punteadas muestran las transiciones no luminiscentes y las sólidas las transiciones luminiscentes.

La luminiscencia generada por estas impurezas habitualmente se origina a partir de transiciones en los orbitales d y f de los átomos, correspondiendo a metales de transición y a los lantánidos (también conocidos como tierras raras). Para poder describir correctamente la estructura electrónica de estos elementos al estar sometidos a la fuerza del campo electromagnético generado dentro de una estructura cristalina, se debe hacer uso de la teoría de campo cristalino y de forma más general de la teoría del campo ligante. Con estas teorías se describe cómo la luminiscencia generada por impurezas depende fuertemente de la red cristalina en la que se encuentra y de la posición que éste ocupa dentro de ella. Debido a esto, un solo elemento puede generar

emisiones con máximos en diferentes energías, dependiendo del campo generado por la red cristalina en que se encuentre dicho elemento [27].

En general, la luminiscencia producida en tierras raras se debe a transiciones entre los niveles electrónicos 4f del átomo. Estos niveles se encuentran protegidos por los niveles más externos 5s y 5p, por lo que la influencia del campo cristalino sobre la estructura de estos niveles 4f será pequeña. Esto da lugar a bandas bien definidas, con un ancho a media altura (FWHM) de unos pocos nanómetros, y la variación en la posición del punto máximo en la emisión de estos elementos sólo sufrirá pequeñas variaciones al encontrarse en diferentes campos cristalinos.

Como nos muestra la figura 1.10, la ionoluminiscencia permite distinguir entre diferentes materiales luminiscentes. Esta capacidad es de especial interés en el estudio de minerales, donde la estructura cristalina de éstos permite la obtención de espectros característicos que pueden ser utilizados para la identificación del mineral emisor [28] [29]. IL permite la caracterización de minerales difíciles de identificar por otras técnicas, como lo es el caso de los carbonatos [27].

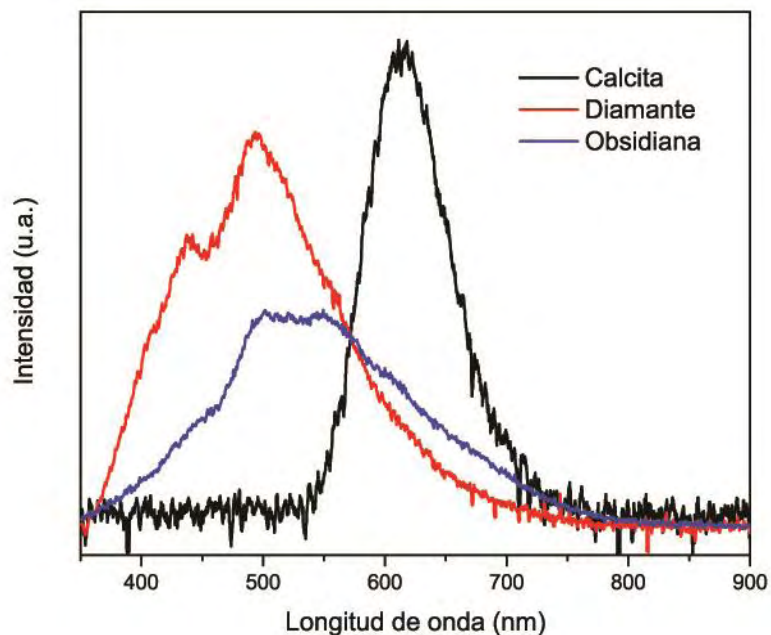


Fig. 1.10 Espectros de ionoluminiscencia obtenidos de los minerales calcita (CaCO_3) y diamante (C), y de obsidiana (material vítreo volcánico).

La dependencia de la emisión IL sobre las condiciones de la estructura cristalina y del estado iónico de las impurezas presentes en los minerales, hace que esta técnica sea sensible a los procesos de formación y alteración en los minerales [30] [31].

1.4 Técnicas de análisis complementarias

De forma complementaria a los análisis por haces de iones, en este trabajo se han utilizado tres técnicas espectroscópicas para el análisis de materiales: microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y difracción de rayos X (XRD).

1.4.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva (SEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en el enfoque de un haz de electrones a dimensiones en el intervalo de los nanómetros, y su rastreo sobre una superficie para obtener una imagen de alta resolución. La menor longitud de onda del electrón en comparación con el fotón permite a esta técnica generar imágenes con mayor resolución a aquellas obtenidas por medio de un microscopio óptico.

Las imágenes se pueden obtener a partir de diferentes interacciones de los electrones con la muestra, siendo las más comunes la emisión de los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE) [32]. Los electrones secundarios son generados a poca distancia de la superficie de la muestra, evitando la dispersión del haz una vez dentro de ella, por lo que esta técnica es muy utilizada en la generación de imágenes de alta resolución, proporcionando información morfológica de la muestra.

Al irradiar una muestra con electrones, tendremos un fenómeno de dispersión similar al observado al irradiar con iones, pero a diferencia de RBS, la obtención de información sobre las concentraciones elementales a partir de esta técnica resulta muy

complicado. En cambio, BSE se utiliza para generar imágenes en escala de grises, donde se relaciona el tono de gris con la energía del electrón retrodispersado, como se muestra en la fig. 1.11 a. Estas imágenes son útiles para distinguir diferentes composiciones elementales en la zona de análisis. En compuestos, este tono de grises estará relacionado con la densidad promedio de los átomos presentes. En el análisis de minerales, este tipo de imágenes es muy útil para una rápida ubicación de diferentes fases en el área de análisis.

Al igual que PIXE, la irradiación con electrones produce rayos X característicos en la muestra, los cuales son adquiridos por medio de un detector de rayos X de dispersión de energía (EDS), dando lugar a una técnica conocida como SEM-EDS. La información de estos rayos X puede ser utilizada para obtener mapas de distribución elemental, como los mostrados en la fig. 1.11 b. En el análisis de minerales, los mapas de distribución elemental nos proporcionan información útil para la identificación de fases minerales. En conjunto con las imágenes de BSE, estos mapas también son de utilidad para la ubicación de zonas de interés para realizar análisis puntuales, obteniéndose el contenido elemental de dicha zona de forma semicuantitativa.

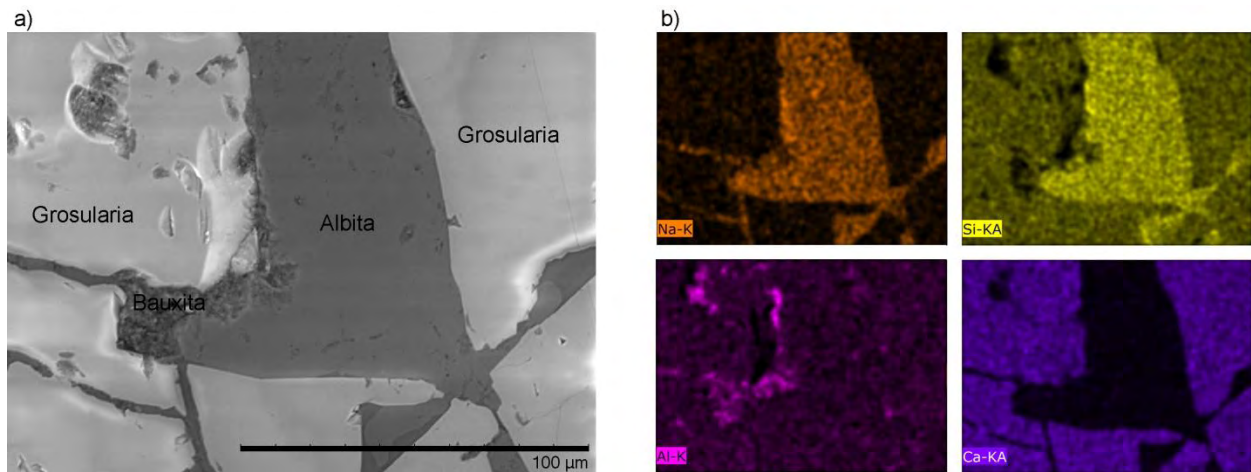


Fig. 1.11 a) Imagen obtenida por medio de electrones retrodispersados de una pieza de albita. El uso de esta imagen permite la clara diferenciación de las zonas ocupadas por los diferentes minerales. b) Mapas de distribución elemental obtenidos por SEM-EDS, mostrando los elementos relacionados a albita (Na, Al, Si), bauxita (Al) y grosularia (Ca, Al).

1.4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la interacción de la radiación electromagnética con las vibraciones de los átomos en las moléculas. Al someter a las moléculas a radiación en el intervalo del infrarrojo, las moléculas podrán absorber esta radiación en longitudes de onda específicas, pasando de un estado vibracional base a uno excitado. El número de onda ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) absorbido por la molécula corresponderá a la diferencia en energía entre ambos estados. Para que la radiación electromagnética pueda transferir su energía a la molécula, las vibraciones inducidas deben producir un cambio en el momento dipolar de la molécula, ya que necesita haber un acoplamiento entre las oscilaciones del campo eléctrico de la radiación infrarroja con el campo eléctrico generado por el cambio de momento dipolar de la molécula [33]. La cantidad de bandas de absorción observadas dependerá de los grados de libertad vibracional de la molécula, y la intensidad de cada una dependerá del grado de cambio en el momento dipolar, la probabilidad de transición de cada nivel, y de su presencia en el compuesto [34]. Comúnmente se utiliza la región del infrarrojo medio (400 a 4000 cm^{-1}) para realizar este tipo de análisis, debido a que muchos compuestos orgánicos e inorgánicos absorben en este intervalo espectral.

Originalmente el equipo utilizado para la espectroscopia infrarroja era del tipo dispersivo, utilizando un prisma o un monocromador para hacer incidir cada longitud de onda sobre la muestra y poder observar su absorción en la región del espectro de interés.

Para poder adquirir todas las longitudes de onda de forma simultánea, se han desarrollado los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), basados en el interferómetro de Michelson. En estos espectrómetros se utiliza un divisor del haz, con el cual una parte del haz tendrá un camino óptico fijo, mientras la otra parte tendrá un camino de longitud variable. Posteriormente estas dos señales se volverán a combinar generando un patrón de interferencia. Si graficamos la intensidad de la señal contra el tiempo (o contra la diferencia entre ambos caminos ópticos) obtendremos un interferograma, el cual tendrá un máximo cuando ambos caminos sean iguales, debido a la interferencia constructiva entre ambas señales. Por último,

para convertir este interferograma en un espectro de intensidad contra número de onda se utiliza la transformada de Fourier. Para disminuir el costo y tiempo de proceso computacional, se utiliza la transformada rápida de Fourier (FFT) [35].

Existen diversas ventajas de utilizar FTIR sobre la espectroscopía dispersiva tradicional. La principal ventaja es la capacidad de medir todas las longitudes de onda de manera simultánea, permitiendo una mayor velocidad de análisis para la obtención de resultados comparables, o dando una mejor relación señal-ruido para el mismo tiempo de adquisición. El uso de un monocromador también atenúa la intensidad del haz incidente, mejorando aún más la relación señal-fondo para FTIR.

La espectroscopia infrarroja es utilizada en el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos, contando con aplicaciones en campos tan variados como la biología, ciencia de materiales, medio ambiente, arqueometría, y en las industrias de papel, pintura, y farmacéutica [34]. Esta técnica también es ampliamente empleada en el estudio de minerales, permitiendo realizar una rápida identificación de manera no invasiva y no destructiva, a través de la comparación de sus espectros característicos (como los mostrados en la fig. 1.12) con aquellos encontrados en diferentes bases de datos.

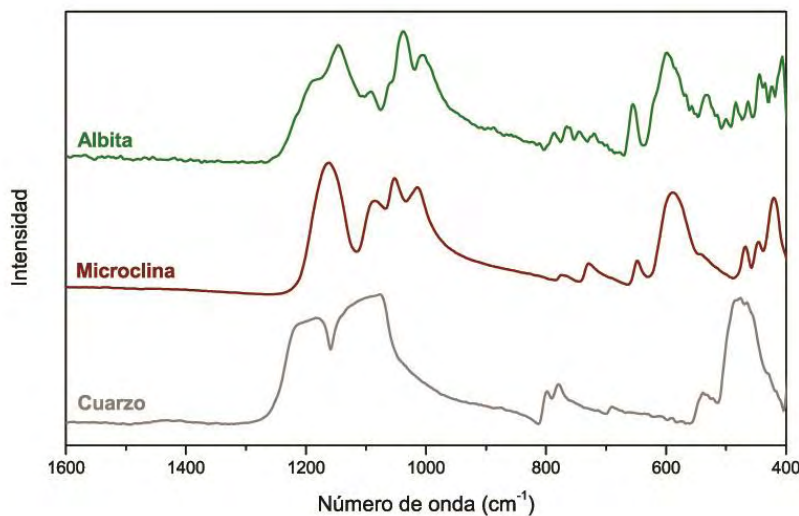


Fig 1.12 Análisis de minerales por FTIR mostrando las diferencias espectrales entre los feldespatos albita y ortoclasea, y de cuarzo.

1.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Al hacer incidir radiación electromagnética sobre un objeto, ésta será dispersada por medio de su interacción con los electrones presentes en el material. Cuando esta dispersión se lleva a cabo en un material con estructura atómica cristalina, se generarán patrones de interferencia, que en general será destructiva, salvo a ciertos ángulos. Los ángulos de dispersión (o difracción) donde se genera una interferencia constructiva están relacionados con las distancias entre planos paralelos (conocido como familia de planos) encontrados en los materiales con una estructura atómica cristalina. Utilizando un haz de rayos X monocromático, la relación entre ángulos y distancias interplanares pueden ser determinados por medio de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{ec. 1.10}$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia y de difracción de los fotones. Esta ecuación puede ser derivada a partir del esquema mostrado en la fig. 1.13, donde el trayecto de los rayos X en rojo (incidente y difractado) es igual a la longitud de onda del haz incidente. Los resultados obtenidos pueden ser graficados en un difractograma, donde se muestra la variación en la intensidad de los rayos X con respecto al ángulo de difracción 2θ .

En materiales monocristalinos, esta técnica sólo podrá observar los planos que sean perpendiculares a S en la fig. 1.13. Por esta razón las muestras por analizar suelen ser molidas hasta tener un polvo fino, obteniendo una gran cantidad de granos con diferentes orientaciones, y así cada familia de planos será representado por una cierta cantidad de granos que tendrán la orientación adecuada para ser detectados.

Esta técnica suele ser muy utilizada en la caracterización de minerales, aprovechando el hecho que cada mineral cuenta con una estructura cristalina única. La identificación de fases minerales se realiza por medio de comparación del difractograma con bases de datos, como RRUFF [36], o PDF4 desarrollado por la ICDD (International Centre for Diffraction Data) [37].

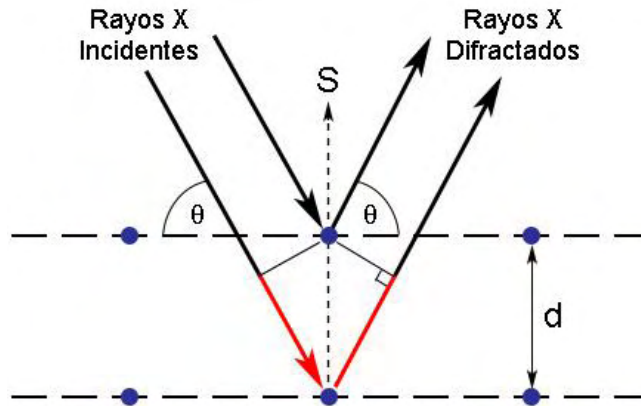


Fig. 1.13 Esquema de la difracción de rayos X sobre una familia de planos. La ley de Bragg se satisface cuando el trayecto de los rayos X indicado en rojo es igual a $n \lambda$.

La intensidad de las reflexiones obtenidas en el difractograma estará relacionada con la abundancia de cristales con una misma orientación (distancia interplanar) en la muestra. Debido a que distintos minerales pueden tener distancias interplanares similares, se deben tener en consideración todas las reflexiones y sus intensidades a la hora de realizar la identificación mineral. Al tener una mezcla de fases minerales, el difractograma mostrará la suma de las reflexiones de los minerales presentes, y se podrá estimar la presencia de los minerales a partir de las intensidades relativas entre las reflexiones de cada fase.

Al contrario del estudio en polvos, cuando se analizan minerales en estado sólido la distribución de las orientaciones de los cristales no será perfectamente aleatoria, por lo que las intensidades de las reflexiones no dependerán de la abundancia de las distancias interplanares, sino de esta orientación preferencial de los cristales [38]. Como se muestra en la fig. 1.14, este fenómeno causa que los difractogramas obtenidos de muestras sólidas no presenten todas las reflexiones que se obtendrían al analizar la muestra en polvo, y aquellas que si se presentan tendrán variaciones en sus intensidades, dificultando la identificación del mineral.

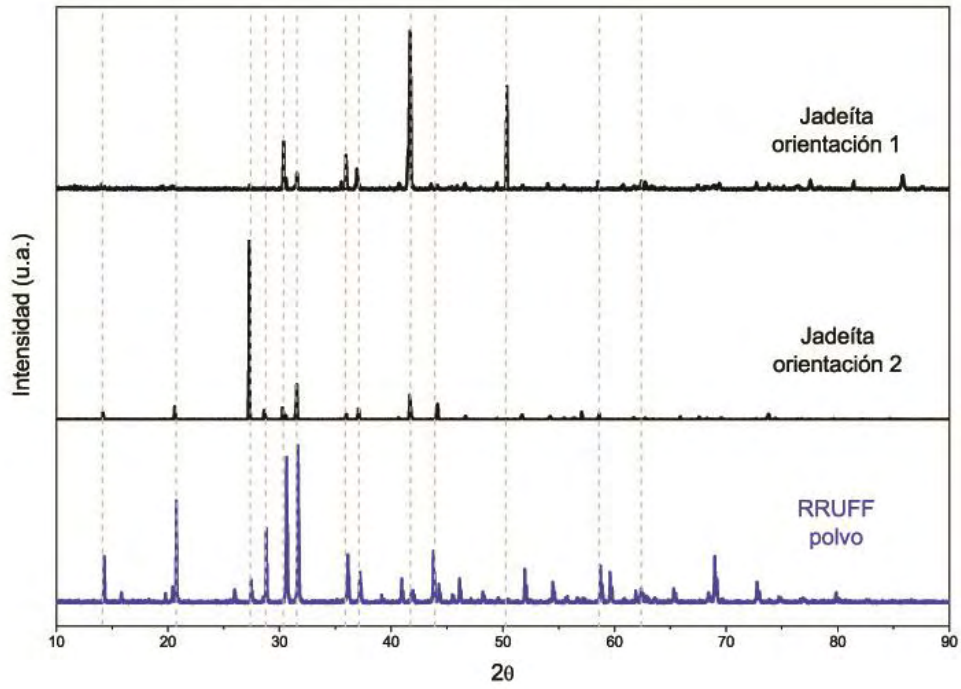


Fig. 1.14 Efectos de la orientación preferencial en XRD. Difractogramas de dos puntos adquiridos de una sola muestra sólida de jadeíta. Referencia de XRD para jadeíta en polvo adquirida de la base de datos RRUFF [36].

Microsonda de iones

La microsonda de iones es una poderosa herramienta para el análisis de materiales, especialmente aquellos que cuentan con una composición elemental heterogénea, pues permite integrar las ventajas del análisis por haces de iones con un área de irradiación sobre el material de escala micrométrica. Al acoplar un sistema de barrido del haz, una microsonda de iones permite utilizar las diferentes señales detectadas para crear mapas de distribución, siendo los más comunes los que muestran la distribución elemental obtenida por medio de PIXE.

Los primeros intentos por reducir el tamaño del haz de iones se centraron en la utilización de colimadores para recortar dicho haz. Sin embargo, al reducir demasiado el tamaño de los colimadores en estos sistemas, la corriente iónica disminuye por debajo de un nivel razonable para la realización de los análisis.

La alternativa al uso de colimadores se encontró imitando a la microsonda electrónica de barrido, esto es utilizar lentes de campo magnético y/o eléctrico que permitan enfocar el haz de partículas cargadas. A pesar de que esta idea nació a partir de la microsonda electrónica, se vio que las lentes cilíndricas utilizadas para enfocar electrones no podían ser utilizadas para enfocar los iones. Esto se debe a la necesidad de aumentar el campo magnético para poder modificar la trayectoria de partículas con mayor energía y masa, dado por la ecuación [39]:

$$Br = \frac{\sqrt{2mE}}{q} \quad \text{ec. 2.1}$$

donde B es el campo magnético, r es el radio del camino seguido por la partícula al ser desviada de su trayecto, y m, E y q son la masa, energía y carga de la partícula. Si comparamos la rigidez de electrones con energía de 30 keV con protones con energía

de 3 MeV (ambas energías comunes en análisis de materiales por sus respectivas técnicas), podemos ver que se necesita un campo 428 veces más intenso para producir la misma desviación en la trayectoria del protón.

La utilización de lentes de campo electrostático presentan un problema aún mayor, debido a que éstas necesitan de un elevado potencial, el cual es difícil de lograr debido a lo complicado que resulta acumular una elevada carga en la lente y a problemas de aislamiento eléctrico en dicha lente.

2.1 Lentes de cuadrupolo magnético

La solución al problema de enfoque de un haz de iones energéticos se encontró con las lentes de cuadrupolo magnético. Estas lentes cuentan con cuatro polos envueltos en bobinas acomodadas simétricamente sobre el eje del haz de iones. Las líneas de flujo generadas por dichos polos siguen trayectorias hiperbólicas perpendiculares al eje del haz, y un yugo de hierro proporciona un camino de regreso a las líneas de campo magnético, como se muestra en la fig. 2.1a. La diferencia de estas lentes con aquellas que ya eran utilizadas por los aceleradores de iones para colimar al haz, es el alto grado de precisión necesario en su fabricación para lograr enfoques del haz en el orden de micrómetros.

La fuerza de Lorentz ($\vec{F} = q (\vec{v} \times \vec{B})$) con v la velocidad del ion y F la fuerza aplicada nos permite obtener la intensidad y dirección de la fuerza aplicada a la partícula. Siguiendo las líneas de campo mostradas en la fig. 2.1b, vemos que la fuerza ejercida por los cuadrupolos estará dirigida hacia el centro de la lente en un eje, mientras que en el otro eje estará dirigida hacia afuera. Este enfoque del haz en un eje y divergencia en el otro crea la necesidad de utilizar al menos 2 lentes de cuadrupolo, colocados de tal forma que en la dirección que diverge una lente, la otra convergerá, obteniendo el enfoque del haz de iones en ambos ejes.

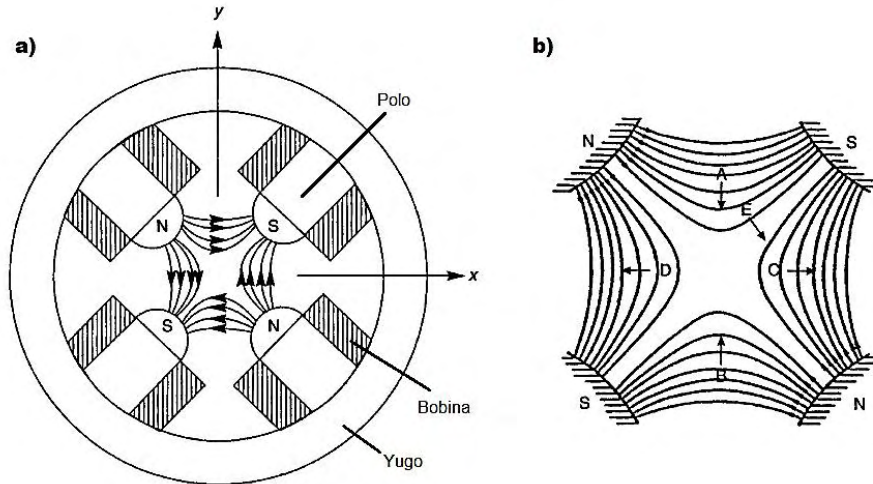


Fig. 2.1 a) Diseño de una lente de cuadrupolo magnético b) Esquema mostrando las fuerzas aplicadas por el campo a las partículas con carga positiva que viajan con dirección hacia adentro de la página [40].

2.1.1 Aberraciones

Como en un sistema de lentes ópticas, podremos observar fenómenos de aberración asociados a las lentes de cuadrupolo magnético, las cuales se dividen en dos tipos [41]. Las aberraciones intrínsecas asociadas al diseño de la lente incluyen las cromáticas, las esféricas y las de astigmatismo. Las aberraciones parasitarias estarán asociadas a la construcción y alineación de las lentes.

El astigmatismo se refiere a la diferencia de la magnificación en los diferentes ejes. Esta aberración se encuentra presente en sistemas que utilizan un triplete de cuadrupolos magnéticos, los cuales generarán una imagen que tendrá una mayor magnificación en un eje que en el otro.

Dentro de las aberraciones intrínsecas, las cromáticas son las que tienen un mayor efecto sobre el enfoque final de una microsonda de iones. Estas se deben a la dispersión en la energía de los iones del haz. Debido a que la fuerza de enfoque es dependiente de la energía que posee la partícula cargada que atraviesa la lente, los iones con diferentes energías serán enfocados en puntos diferentes, como se muestra

en la fig. 2.2. Entre mayor sea la desmagnificación del sistema, mayor será el efecto de esta aberración.

Las aberraciones esféricas también tienen un efecto significativo en el enfoque final del haz de iones. Esta aberración se debe a que la fuerza ejercida por los cuadrupolos varía según las partículas se alejan del eje central de las lentes.

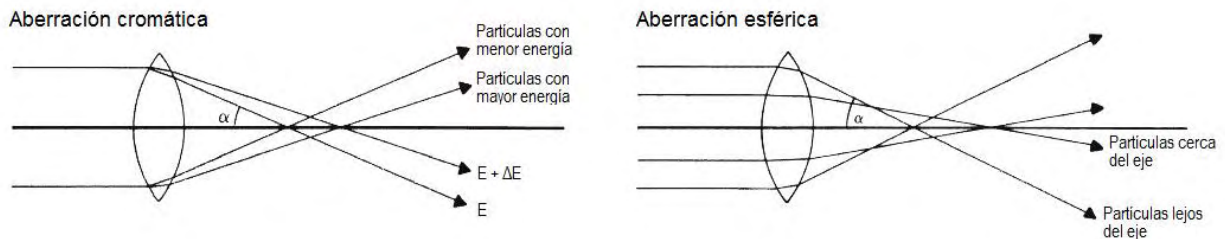


Fig. 2.2 Efecto sobre el haz de iones de las principales aberraciones intrínsecas que limitan la resolución obtenible en una microsonda. Imagen realizada a partir de [41].

Las aberraciones parasitarias se deben a desviaciones en la alineación de las lentes de cuadrupolos. Estas desviaciones pueden ser traslaciones de los cuadrupolos, donde el eje del haz queda fuera del centro de la lente, y a variaciones rotacionales entre las lentes. Pequeñas traslaciones darán como resultado un movimiento del punto sobre el plano de incidencia, teniendo solamente un pequeño efecto en las dimensiones finales del haz [42]. Debido a que el enfoque de las lentes de cuadrupolo es contrario en sus dos ejes (converge en uno mientras diverge en el otro), pequeñas rotaciones de sus ejes con respecto a los demás lentes del sistema pueden tener mayores consecuencias en las dimensiones finales del haz.

Otras aberraciones parasitarias provienen de imperfecciones en la construcción de las lentes de cuadrupolo, causando líneas de campo que se desvían de su forma hiperbólica, y aberraciones debidas a inestabilidades en la corriente suministrada a las lentes, generando variaciones en el tiempo sobre el campo producido por los cuadrupolos.

2.2 Configuración de una microsonda de iones

La configuración utilizada comúnmente para la obtención de un micro-haz de iones energéticos se muestra en la fig. 2.3. En esta configuración, primero se colima el haz por medio de una rendija objeto, teniendo esta una apertura de entre unas décimas a unos cuantos cientos de micrómetros, permitiendo el paso de un haz con la corriente necesaria para realizar los análisis en cuestión. Estas rendijas son de gran importancia debido a que su apertura define la forma del haz de iones que posteriormente será enfocado por las lentes de cuadrupolo sobre la muestra por analizar.

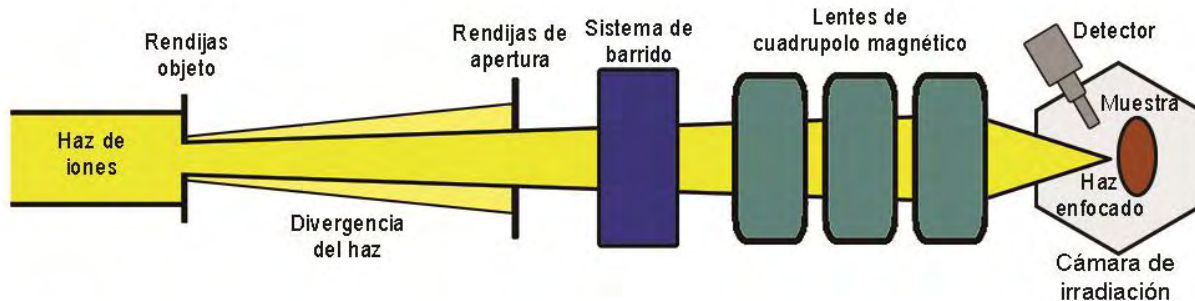


Fig. 2.3 Esquema básico de una microsonda de iones, mostrando la colimación, el barrido y enfoque del haz sobre la superficie de una muestra para realizar su análisis.

Poco antes de las lentes de cuadrupolo se colocan unas rendijas de colimación. Su función es limitar la divergencia del haz eliminando a los iones que se han alejado demasiado del eje principal, y por lo tanto reducen el efecto de las aberraciones esféricas.

El rastreo del haz de iones sobre la superficie de la muestra por analizar se lleva a cabo con un sistema de barrido por bobinas magnéticas, el cual permite un gran control sobre la posición del haz enfocado. Debido a la corta distancia de trabajo obtenida con las lentes de cuadrupolo tradicionales, este sistema de barrido suele ser colocado antes de las lentes, como se muestra en la fig. 2.3. Esta colocación trae consigo una pequeña pérdida en la resolución final, dado que el barrido desplazará al haz de iones del centro de los cuadrupolos.

En cuanto al enfoque del haz de iones, existen diferentes configuraciones para el acomodo de las lentes, siendo las más comunes las denominadas configuración de Oxford y la configuración Rusa [43], las cuales hacen uso de tres y cuatro lentes respectivamente para lograr el enfoque.

La fig. 2.4 nos muestra el proceso de enfoque para el arreglo de triplete de Oxford, en el cual el primer y segundo cuadrupolo están conectados a la misma fuente de corriente, produciendo un campo de igual intensidad, pero con los ejes de enfoque y divergencia invertidos. Un tercer lente está conectado a una fuente de corriente independiente, pero tendrá los mismos ejes de enfoque y divergencia que el primer lente, completando el proceso de enfoque. Las magnificaciones producidas por esta configuración será mayor para el eje que convergen las lentes 1 y 3 [44].

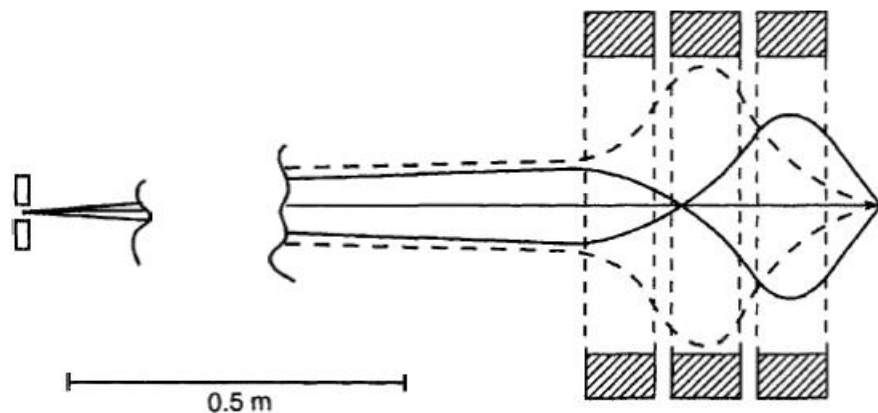


Fig. 2.4 Perfil seguido por un haz de protones en un arreglo de triplete de cuadrupolos magnéticos. La línea continua representa el perfil en el eje horizontal y la línea punteada en el eje vertical [42].

Típicamente, el haz es enfocado dentro de una cámara de irradiación, donde se cuenta con un porta-muestras, y con un arreglo de detectores que permitan detectar las señales pertinentes para las técnicas de análisis que se desean implementar. Existen diferentes diseños para la construcción de la cámara de irradiación, siendo el diseño cilíndrico el más utilizado, ya que en ella se pueden colocar detectores enfocados sobre la muestra [45]. También se ha desarrollado una cámara esférica que permite el acomodo de una mayor cantidad de detectores [46].

Utilizando sistemas como el descrito anteriormente, la resolución espacial típica en una microsonda de iones energéticos se encuentra entre 1 μm y 10 μm [47], con algunos sistemas que alcanzan dimensiones nanométricas. La mejor resolución obtenida por un triplete de cuadrupolos tipo Oxford ha sido reportada por el Centro de Microscopía Nuclear de la Universidad de Singapur, con una resolución de 290 x 400 nm para protones con energía de 2 MeV y una corriente de 50 pA considerada suficiente para análisis de PIXE y RBS, y una resolución de 35 nm x 75 nm para corrientes de 10,000 protones por segundo ($\sim 10^{-15}$ A), utilizada para análisis por STIM [48].

Una modificación empleada por diferentes laboratorios consiste en la extracción del micro-haz de iones y realizar análisis en condiciones de presión atmosférica. Para este fin se utiliza una ventana de unos cuantos micrómetros de espesor de Kapton (entre otros materiales posibles), y se acopla a la parte trasera de la cámara de irradiación, permitiendo el paso del haz de iones mientras se mantiene el vacío al interior de la línea [49] [50]. Esta modificación aporta gran libertad en los estudios realizados, ya que remueve la restricción que impone la cámara de irradiación en el tamaño de las muestras, y permite el análisis de muestras delicadas que no pueden ser sometidas al vacío.

El éxito que ha encontrado esta aplicación de haz externo, sobre todo en el estudio de piezas de valor cultural, ha llevado a algunos laboratorios a instalar líneas dedicadas exclusivamente al análisis por micro-haz externo, removiendo la cámara de irradiación para permitir un mejor enfoque del haz al aire libre [51] [52]. Estos laboratorios han reportado resoluciones cercanas a 30 μm para protones de 3 MeV.

La delimitación del perfil del haz por medio de las rendijas objeto y de colimación reduce considerablemente la corriente sobre la muestra, siendo común la operación de una microsonda de iones con una corriente de 100 pA. Debido a esta baja corriente, y gracias a la alta sección eficaz de producción de rayos X para la técnica de PIXE en comparación con otras técnicas, PIXE es habitualmente empleado para realizar análisis en la microsonda de iones.

2.3 Microsonda de iones y microsonda de electrones

Como se puede apreciar en este capítulo, el costo en esfuerzo y dinero de realizar el enfoque de iones es mucho mayor que el requerido para enfocar electrones por lo que resulta importante discutir las ventajas obtenidas al utilizar iones (principalmente protones) para realizar los micro-análisis; ventajas que provienen de la diferencia en masa entre electrones y protones (o iones) utilizados.

En el caso de la microsonda de iones, las menores áreas de enfoque obtenidas para protones con energía de 3 MeV se encuentran apenas por debajo de los 500 nm de diámetro. La mayor facilidad de enfocar electrones hace que sea relativamente fácil superar esta resolución espacial, siendo común observar microsondas de electrones con áreas de enfoque por debajo de los 50 nm.

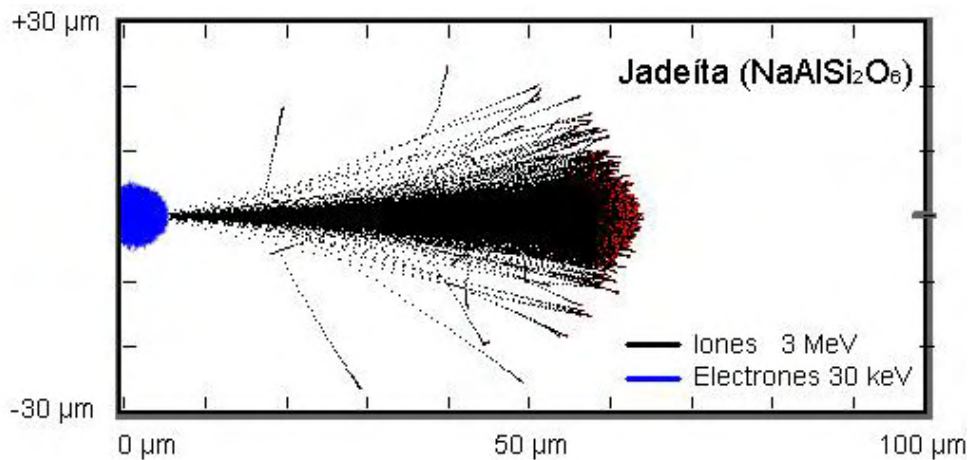


Fig. 2.5 Esquema de las trayectorias seguidas por un haz de electrones e iones con energías de análisis típicas al penetrar en una muestra de jadeíta. Las trayectorias fueron obtenidas por medio de simulaciones utilizando Montecarlo en los programas CASINO [53] para electrones y SRIM [54] para protones.

La fig. 2.5 nos muestra una simulación de las trayectorias seguidas por protones de 3 MeV y electrones de 30 keV al penetrar en un mismo material, permitiéndonos observar las diferencias en la profundidad y el volumen en el cual se dispersa el haz incidente. La mayor masa de los protones hace que la proporción de energía perdida al interaccionar con las nubes electrónicas de los átomos de la muestra sea pequeña, dando una profundidad de penetración de 60 μm en jadeíta (un mineral de composición

NaAlSi₂O₆ con una densidad de aprox. 3.3 g/cm³), y sufriendo una dispersión lateral de apenas 5 μm en los primeros 30 μm de profundidad. En cambio, la colisión de los electrones producidos en un SEM con los electrones del material da lugar a grandes pérdidas de energía y dispersiones en los electrones incidentes, generando una trayectoria de penetración parecido a una pera, alcanzando tan solo 5 μm de profundidad y con una dispersión lateral de 8 μm. Por lo tanto, aun cuando el enfoque sobre la superficie obtenido por una microsonda de electrones sea mejor que el obtenido por una microsonda de iones, el área de análisis podrá ser menor en la microsonda de iones para la detección de elementos con emisiones de rayos X en bajas energías -cuya detección se limita a poca profundidad dentro del material-, y de dimensiones comparables para el resto de los elementos.

La espectroscopía por SEM-EDS implica la excitación de los átomos de la muestra por medio de la irradiación con electrones de energías típicamente entre 5 keV y 40 keV. Un factor importante para comparar esta técnica con su homólogo PIXE producido con protones, es la radiación de fondo producida por *Bremsstrahlung*, presentada en el capítulo anterior. Si comparamos la masa de los protones (m_p) con la masa de los electrones (m_e) tenemos una relación aproximada de $m_p/m_e \approx 1836$. Considerando que la intensidad de la radiación de *Bremsstrahlung* I_B es proporcional al cuadrado de la desaceleración (a) recibida por la partícula cargada, podemos establecer:

$$I_B \sim a^2 = \left(\frac{F}{m}\right)^2 \quad \text{ec. 2.2}$$

La misma carga de los protones y electrones hará que la fuerza aplicada sobre ellos tenga magnitudes similares, por lo que tendremos que la intensidad de la radiación de *Bremsstrahlung* producida por los protones será 1836² veces menor. Esta menor radiación de fondo nos permite la detección de elementos que se encuentran presentes en una menor concentración, como se muestra en la fig. 2.5. Al observar la comparación entre espectros presentada en la fig. 2.5, es importante tener en cuenta la baja energía de excitación utilizada por SEM-EDS (18 keV) en comparación con PIXE (3 MeV), lo cual reduce considerablemente la sección eficaz de ionización de los

electrones para la excitación de elementos pesados (aprox. $Z \geq Zn$). Esta gráfica permite comparar ambas técnicas, donde los límites de detección elemental de PIXE pueden ser de 100 a 1000 veces mejores que los obtenidos por SEM-EDS, permitiendo la detección de elementos traza por medio de PIXE.

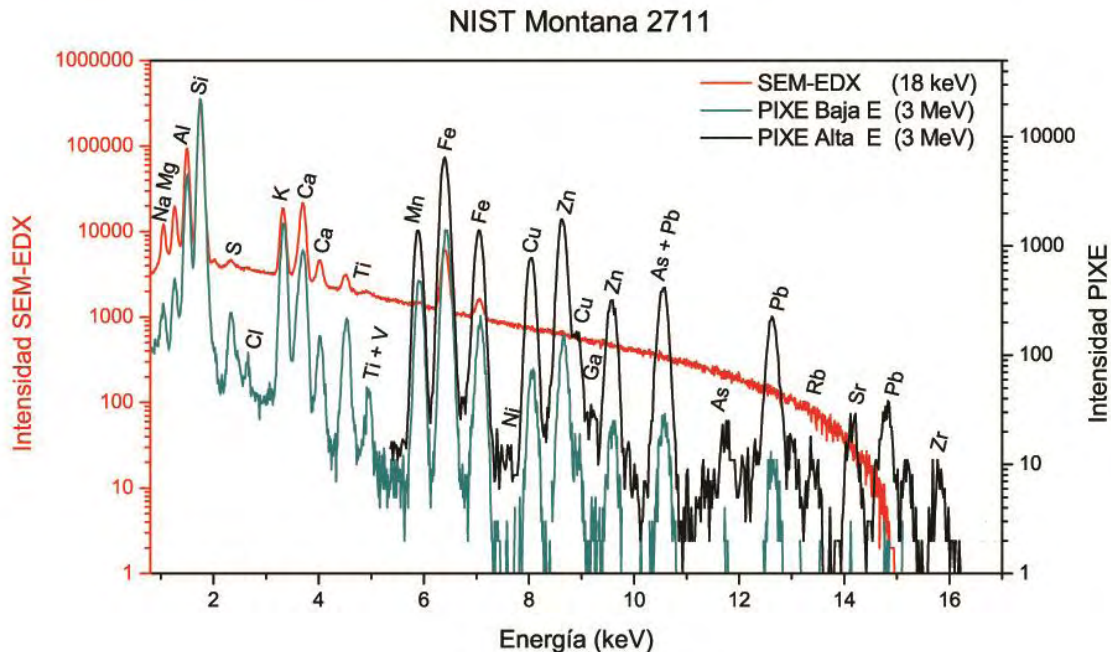


Fig. 2.5 Espectros de rayos X obtenidos de la referencia de suelo NIST 2711. Se aprecia como la menor radiación de fondo en el caso de PIXE nos permite la detección de elementos traza.

Muchas de las técnicas de IBA permiten a la microsonda de iones obtener perfiles elementales a profundidad, los cuales no están disponibles en el análisis por medio de microscopía electrónica, eliminando la necesidad de realizar cortes transversales para caracterizar películas delgadas u otros materiales con variaciones en su distribución elemental a profundidad.

La posibilidad de la microsonda de iones de realizar análisis a presión atmosférica es de gran utilidad al realizar análisis en materiales delicados, como aquellos con valor histórico o cultural. Adicionalmente, la capacidad de realizar análisis sobre una amplia variedad de materiales sin requerir una preparación de muestra, elimina la necesidad de cubrir al objeto delicado con materiales conductivos,

condiciones regularmente necesarias para el análisis de SEM, si bien el desarrollo de equipos de bajo vacío de SEM han reducido notablemente este requerimiento.

Microsonda de iones del IFUNAM

En el acelerador Tandem Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM se ha instalado la primera microsonda de iones de México. Los componentes básicos de la óptica y el sistema de adquisición este equipo fueron adquiridos de Oxford Microbeams Ltd. [55], el líder en la producción de instrumentación especializado para estos equipos. El diseño y montaje de la línea, y el ensamble de la cámara de irradiación se llevó a cabo en el IFUNAM con base en un diseño propio en el cual contribuyeron algunos investigadores del grupo FESMI.

En este capítulo se hará una descripción de las componentes que forman a la línea, comenzando por el acelerador de iones, pasando por la línea de haz y terminando con los sistemas adquisición.

3.1 El acelerador Pelletron

La fuente de iones energéticos utilizados en este trabajo es un acelerador tipo Tandem Pelletron, modelo 9SDH-2 de National Electrostatic Corp., el cual se encuentra instalado en el Instituto de Física desde el año 1995.

El esquema del acelerador se muestra en la fig. 3.1, con la ubicación de la línea de microsonda señalada en rojo. El acelerador cuenta con dos fuentes de iones exteriores al acelerador. La primera fuente es del tipo SNICS, en la cual se tiene un cátodo de cobre que contiene el elemento del cual deseamos producir los iones (oro, plata, hidruro de titanio, etc). Los iones negativos se extraen del cátodo por medio de un proceso de erosión por irradiación con iones de cesio. La segunda es una fuente para gases del tipo Alphasross, la cual crea iones positivos a partir de una fuente de

radiofrecuencia. Posteriormente estos iones positivos pasan por una cámara con vapor de rubidio, de la cual capturarán electrones convirtiéndose en iones negativos. De ambas fuentes los iones recibirán una aceleración llevándolos a una energía de 50 keV, pasando por un electroimán inyector que desviará su trayectoria hacia el tubo acelerador y a su vez sirve como un filtro que sólo permite el paso a los iones con la masa, carga y energía deseada.

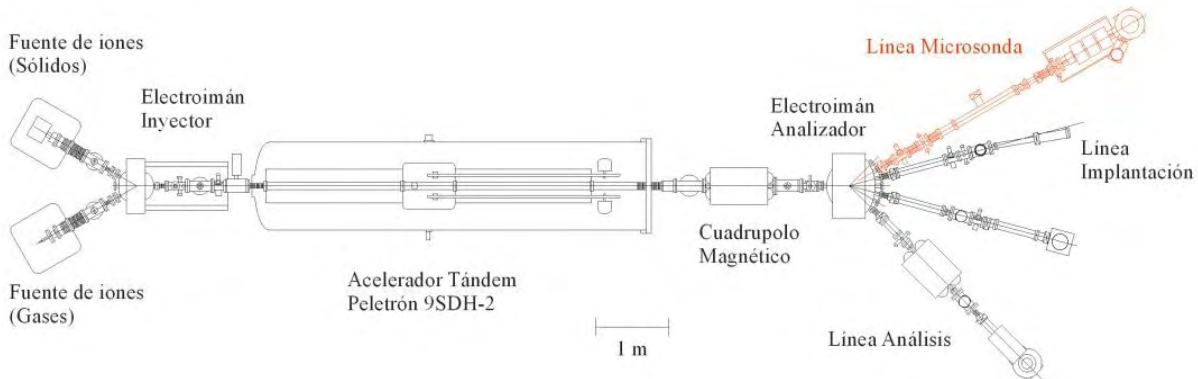


Fig. 3.1 Esquema y partes esenciales para el funcionamiento del acelerador. En rojo se muestra la línea de análisis por microsonda de iones.

Al centro del tubo acelerador se encuentra la terminal de alto voltaje (de hasta 3 MV -millones de volts-). A diferencia de un acelerador del tipo Van de Graaff, esta terminal de alto voltaje se carga a partir de una cadena con cilindros metálicos unidos por juntas plásticas, conocidos como pellets, los cuales llevan la carga hasta la terminal.

La terminal de alto voltaje proporciona una doble aceleración a los iones. Primero la terminal ejerce una fuerza atractiva sobre los iones negativos, los cuales una vez que llegan a ella atraviesan un gas de N_2 llamado "stripper" donde perderán electrones convirtiéndose en iones positivos. Posteriormente, la misma terminal de alto voltaje ejercerá una fuerza repulsiva sobre estos iones positivos, proporcionándoles una segunda aceleración. La energía cinética (E_c) de los iones al salir del tubo acelerador será de $E_c = (1+q) eV$, donde q es la carga del ion, e es la carga del electrón y V el voltaje aplicado. Por lo tanto podemos obtener protones con energía máxima de 6 MeV, aunque para aplicaciones de análisis por PIXE suele ser

conveniente trabajar a 3 MeV [56]. Debido a que el acelerador no cuenta con la protección necesaria para altas tasas de producción de rayos γ y neutrones, se evita utilizar protones con energía superior a 4 MeV, así como el deuterio, debido a su alta sección eficaz de producción de reacciones nucleares [57].

A su salida de la etapa de aceleración, los iones pasan por un desviador en el eje Y para poder corregir cualquier desvío del eje central, y por unas lentes de cuadrupolo magnético para colimar el haz. En cuanto a la microsonda de iones, este cuadrupolo debe enfocar el haz a la entrada de las rendijas objeto para maximizar la transmisión de corriente a través de dichas rendijas.

Por último se encuentra un electroimán analizador, el cual desvía los iones hacia la línea de análisis deseada. Al igual que el electroimán inyector, este seleccionador tiene la función de permitir el paso solamente a las partículas que tengan la carga y la energía deseadas, una función importante para mejorar la precisión de las técnicas de análisis y para disminuir las aberraciones cromáticas en el enfoque del haz, las cuales se verán más adelante.

Todo el trayecto de los iones debe estar a un vacío de 10^{-6} Torr a 10^{-8} Torr, ya que las colisiones con las partículas del aire causan pérdidas en la energía de los iones y, en cierta medida, desviaciones en su trayectoria.

3.2 La línea de microsonda de iones del IFUNAM

El esquema mostrado en la fig. 3.2 nos muestra el diseño utilizado en el montaje de la microsonda. Las componentes adquiridas de la empresa Oxford Microbeams Ltd. [55] para la instalación de la línea fueron las rendijas objeto y de apertura, las lentes de cuadrupolo en conjunto a su base con microposicionadores, y el programa especializado para el control de las componentes y la adquisición de datos.

El diseño de la línea está basado en un triplete de Oxford, como el presentado en el capítulo anterior. En primer lugar se utilizan unas rendijas objeto para reducir el tamaño del haz y definirlo a un pequeño rectángulo. En seguida se utilizan unas

rendijas de colimación para eliminar a los iones que se han dispersado demasiado lejos de la dirección del haz. Después se encuentran unas bobinas de barrido que permiten desplazar el haz sobre la superficie de la muestra por analizar, así como las lentes de cuadrupolo para enfocar el haz sobre dicha muestra. El tamaño de la línea se encuentra limitado por las dimensiones del laboratorio, teniendo un total de 6.3 m, con una distancia de las rendijas objeto a las de colimación de 3.7 m.

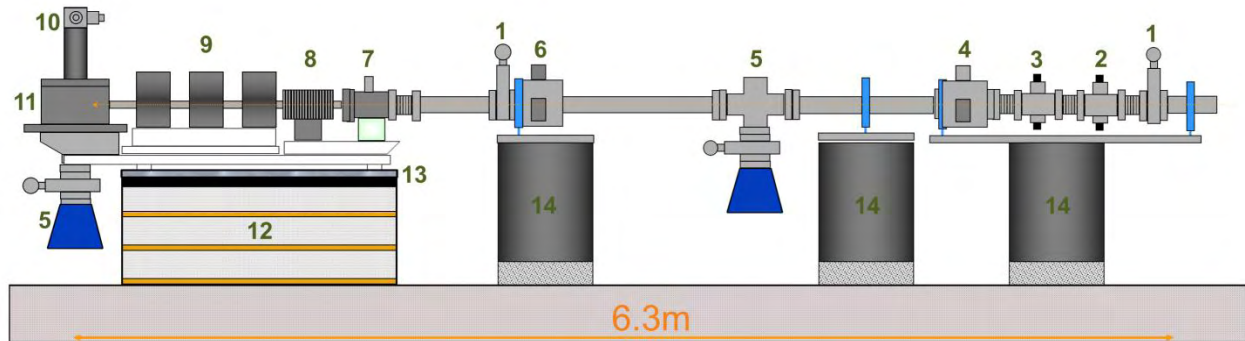


Fig. 3.2 Esquema de la línea de microsonda de iones del IFUNAM. 1. Válvulas de vacío; 2. Rendijas primarias; 3. Rendijas objeto; 4. Monitor de perfil de haz; 5. Bombas turbomoleculares; 6. Copa de Faraday; 7. Rendijas de apertura; 8. Bobinas de barrido; 9. Triplete de lentes de cuadrupolo; 10. Micro-posicionador de la muestra; 11. Cámara de irradiación; 12. Bloques de concreto y placas de corcho; 13. Neopreno y mármol; 14. Soportes de acero.

Las rendijas objeto y de colimación utilizadas están fabricadas con acero inoxidable para reducir la erosión causada por el haz, cuentan con micro-posicionadores ajustables con precisión de $1\ \mu\text{m}$ y permiten aperturas de $0\ \mu\text{m}$ a $5000\ \mu\text{m}$ en X y Y. Su construcción limita la dispersión del haz sobre las orillas de la rendija [12]. Dada la precisión que necesitan tener las rendijas objeto, un aumento en la temperatura causa una expansión en estas, reduciendo su área de apertura. En nuestro arreglo se han agregado unas rendijas primarias de menor calidad y menor precisión como se muestra en la fig. 3.3. La función de las rendijas primarias es reducir la corriente que llega a las rendijas objeto, y por lo tanto disminuir su aumento de temperatura y su deformación térmica. Estas rendijas primarias ayudan a reducir la pérdida en la precisión de confinamiento del haz.

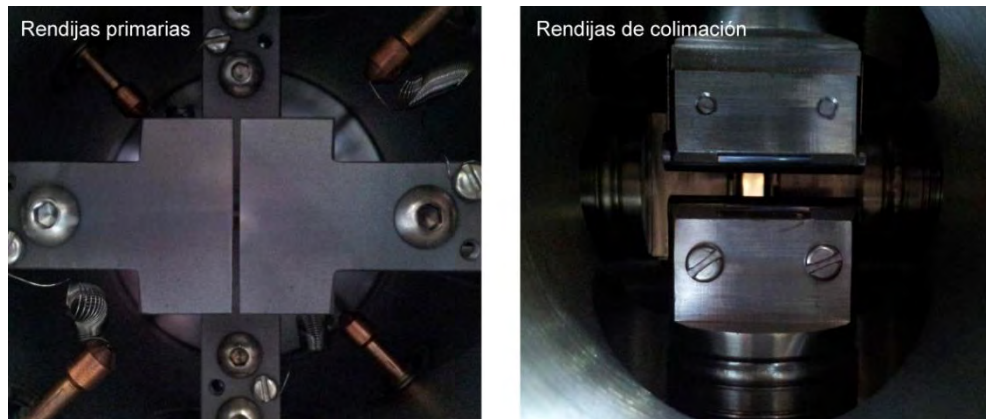


Fig. 3.3 Rendijas primarias y de colimación utilizadas en este estudio. Se observa la menor calidad en la fabricación de las rendijas primarias.

La amplitud de barrido permitida por el sistema de bobinas OM25 dependerá del tipo de iones y energía empleada para el análisis. Para protones con 3 MeV de energía, estos permiten realizar barridos de hasta 2.5 mm x 2.5 mm.

Las lentes de cuadrupolo del tipo OM50 cuentan con cuatro polos hiperbólicos con una simetría cuadrangular exacta, con lo que se logran aberraciones parasitarias despreciables. Las fuentes OM50e utilizadas para las lentes pueden producir corrientes de 0 A a 100 A, generando una estabilidad de corriente con desviaciones menores a 0.0005%. En condiciones de operación usuales de análisis con protones, donde los cuadrupolos operan con corrientes por debajo de 50 A, el flujo de aire generado por un ventilador es suficiente para regular el calentamiento de las bobinas, evitando las derivas del campo magnético y del enfoque, y que las bobinas sufran daños por calentamiento.

Se han instalado un monitor de perfil de haz y una copa de Faraday entre las rendijas objeto y las rendijas de colimación para poder medir la corriente y observar la distribución espacial del haz.



Fig. 3.4 Cuadrupolos y cámara de irradiación de la microsonda de iones, con la mesa de soporte utilizada y los diferentes componentes.

Toda la línea se encuentra suspendida sobre tres soportes rígidos cilíndricos de acero. La terminal de la línea -comprendida de las rendijas de colimación hasta la cámara de irradiación, mostrada en la fig. 3.4- se encuentra separada del resto de la línea por fuelles. Esta terminal se encuentra montada encima de una base de concreto dividido en tres bloques con placas corcho en medio de cada uno, con neopreno en la parte superior y culminado por una placa de mármol. Todo esto para reducir la transferencia de vibraciones del piso a la zona de irradiación. Los equipos encontrados en esta sección se montaron en una mesa especial con altura ajustable, facilitando el acoplamiento de estos componentes.

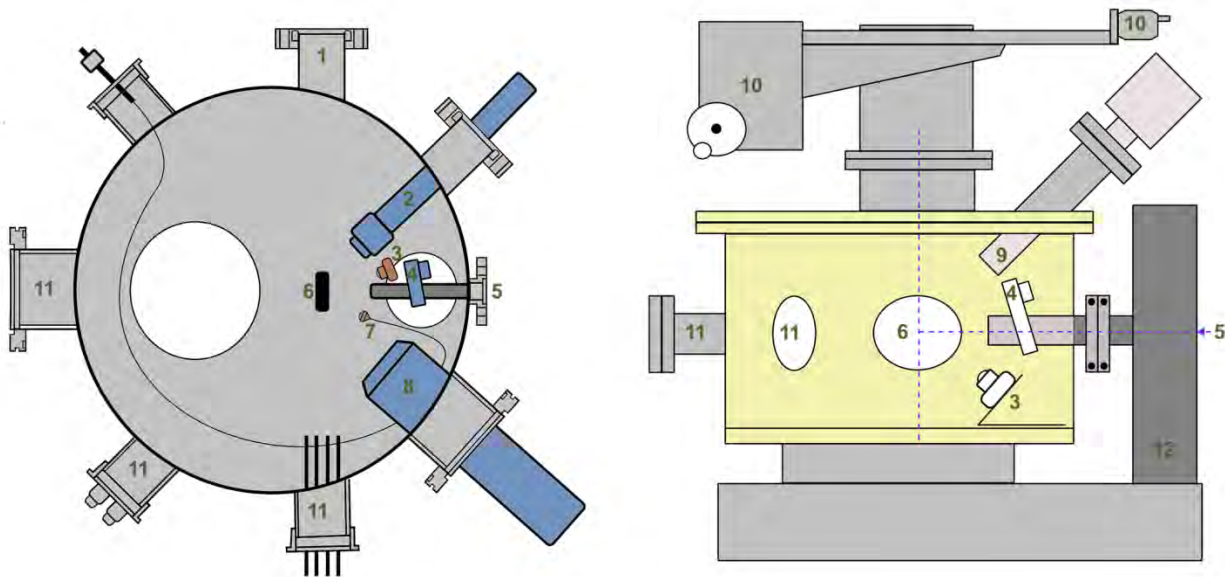
Para obtener el vacío dentro de la línea se instalaron dos bombas turbomoleculares con adaptadores especiales para reducir las vibraciones transmitidas a la línea y a la cámara de irradiación. El vacío alcanzado comúnmente se encuentra cercano a 5×10^{-6} Torr, el cual se determina con un medidor de iones (ion gauge) Phillips 274 colocado 2 metros arriba de la cámara de irradiación. La instalación de una válvula de vacío antes de la terminal nos permite ventear sólo esta sección sin perder el vacío en el resto de la línea. Gracias a ello se puede realizar un cambio de muestras

y tener las condiciones de vacío necesarias para operar la microsonda en un tiempo menor a media hora.

3.2.1 Cámara de irradiación

La cámara de irradiación fue diseñada y fabricada en el IFUNAM. Su forma cilíndrica con diámetro de 30 cm y altura de 15 cm permite la colocación de varios puertos para la colocación de detectores y demás instrumentación; tres puertos se encuentran a un ángulo de 135° de la dirección del haz, incluyendo uno montado sobre la tapa (fig. 3.4, elemento 9), dos a 90° y dos a 45° , y un último a 0° . La cámara también permite la colocación de equipo pequeño en su amplia base plana. El haz es enfocado a una distancia de 12.8 cm de la entrada a la cámara.

En esta cámara de irradiación se han colocado detectores para realizar las técnicas de RBS, PIXE e IL de manera simultánea con una incidencia perpendicular a la muestra, como se muestra en la fig. 3.4.



.Fig. 3.4 Vista superior y lateral de la cámara de análisis mostrando sus componentes principales. 1. Ventana de vidrio; 2. Detector de rayos X, altas energías; 3. Cámara de video; 4. Detector de partículas; 5. Entrada del haz de iones; 6. Muestra; 7. Lente y fibra óptica; 8. Microscopio óptico; 9. Detector de rayos X, bajas energías; 10. Posicionador micrométrico; 11. Puertos; 12. Lente de cuadrupolo.

Para permitir la observación general de las muestras dentro de la cámara de irradiación y poder ubicar las zonas de interés a escala macrométrica, se instaló una cámara de video.

En un puerto ubicado a un ángulo a 45° de la muestra se instaló un microscopio óptico conectado a una cámara Zeiss, que permite observar la zona de análisis sobre la muestra (alrededor de 1 mm^2 dependiendo de la amplificación utilizada), y una distancia de trabajo de 9 cm. Este microscopio cumple una función importante en el enfoque del haz, debido a que al encontrarse la muestra dentro del plano focal de este microscopio óptico, podemos asegurar que la muestra se encuentra en el punto de enfoque del haz, y a una misma distancia de los demás detectores instalados.

El porta muestras utilizado cuenta con una base de aluminio para colocar las muestras. El porta muestras cargado se introduce en la cámara de irradiación a través de un micro-posicionador de tres ejes V-Plane XYZ (MDC Vacuum Products). El tamaño de esta entrada permite introducir muestras de hasta 2.5 cm de ancho y un espesor menor a 2 cm.

La corriente de irradiación del haz de iones se mide a través del integrador de corriente ultra-sensible OM35e, con intervalo de detección de 1 a 1000 pA (10^{-12} A) medido con una precisión de 5%. Debido a que la mayoría de las aplicaciones contempladas para esta microsonda involucra muestras gruesas (espesor mayor a 0.1 mm), la integración de la carga recibida se debe realizar directamente sobre el porta muestras, el cual se encuentra eléctricamente aislado del resto de la cámara. Esta forma de medir la corriente proporciona un valor máximo de la corriente real, debido a que los electrones secundarios generados dentro de la muestra pueden escapar de esta, aumentando el valor de la corriente iónica medida por el integrador.

3.2.2 Sistemas de control y adquisición

Como ya se mencionó, los sistemas de control y adquisición de la línea de microsonda fueron adquiridos de Oxford Microbeam, y se encuentran descritos en [55]

[58]. A continuación se describen de forma breve las principales componentes necesarias para el control de la microsonda de iones y la adquisición de las diferentes señales (fig. 3.5).

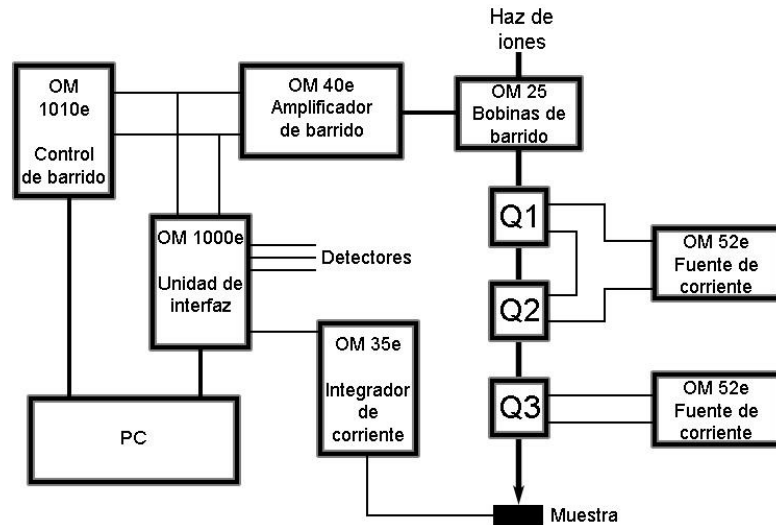


Fig. 3.5 Diagrama simplificado de componentes electrónicos y sus interconexiones, basado en diagrama de [55].

Las fuentes de corriente para los cuadrupolos (OM52e) son controladas de forma manual por medio de perillas, las cuales cuentan con resoluciones de giro gruesa (10.5 A/giro), intermedia (1.17 A/giro) y fina (0.006 A/giro), para tener un mejor control sobre el campo aplicado al haz, y por lo tanto sobre el enfoque final.

La unidad OM1010e genera los patrones que siguen las bobinas de barrido, permitiendo el análisis de zonas específicas. Esta unidad se conecta al amplificador OM40e con el cual podemos controlar la amplitud del barrido en un plano X y Y sobre la muestra.

La unidad de interface OM1000e es un convertidor de señales de analógico a digital con 8 canales de entrada, capaz de adquirir hasta 5000 eventos por segundo. Este además acepta la entrada de los voltajes aplicados al sistema de barrido, permitiendo acoplar la posición del haz a las señales adquiridas por los detectores, y enviar dicha información a la computadora.

El software de control y adquisición utilizado actualmente es el OMDAQ 2007, basado en versiones anteriores [59]. Este software registra las señales enviadas por los detectores generando los espectros en tiempo real, y relacionando la posición del haz podrá generar mapas de distribución elemental en 2D. El programa también registra la corriente de irradiación en tiempo real, y el valor de la carga acumulada durante la adquisición. Por último, el programa controla a la unidad de barridos OM1010e, permitiendo la generación de diferentes patrones de barrido, así como de zonas de interés, barridos lineales, o de análisis puntuales.

3.3 Alineación de la línea de microsonda

Debido al alto grado de precisión espacial requerido por el equipo, la alineación de la línea de microsonda es uno de los procesos más importantes en su instalación.

A causa de diferentes dificultades encontradas al realizar la alineación por medio de luz láser y otros métodos, se decidió realizar la alineación utilizando directamente al haz de iones dirigido dentro de la línea de microsonda, utilizando una ventana de cuarzo para visualizar el haz por medio de la ionoluminiscencia intensa que produce (fig. 3.6a). La ventana de cuarzo se instaló en un puerto de visualización, el cual se montó sobre la línea de microsonda y al dejar pasar el haz, éste permitía observar fácilmente el desvío que tenía el equipo con respecto al eje del haz, y así se podían realizar las correcciones pertinentes para centrar los equipos sobre el eje del haz.

Este procedimiento se llevó a cabo para cada sección de forma ordenada desde las rendijas objeto hasta la cámara de irradiación. Para la terminal se fue montando cada uno de sus elementos a partir de las rendijas de colimación (fig. 3.6c), teniendo especial cuidado en que cada componente estuviera centrado al eje del haz, hasta poder observar el haz dentro de la cámara de irradiación (fig. 3.6d).



Fig. 3.6 Proceso de alineación de la línea de microsonda de iones. a) Visualización de la ionoluminiscencia visible sobre la ventana de cuarzo. b) Alineación de la línea utilizando dicha ventana. c) Alineación de la zona terminal. d) Fase final de la alineación de la terminal, vista desde adentro de la cámara de irradiación.

Por último, se utilizó otra ventana de cuarzo colocada en el portamuestras para visualizar el haz exactamente sobre el punto de análisis, esto es, el punto hacia el cual están orientados los detectores. Una vez ajustado el porta muestras para que la ventana de cuarzo estuviera a la distancia correcta y se encontrara sobre el centro (siguiendo el campo de visión del microscopio óptico), se realizó un ajuste fino a la posición de la cámara de irradiación, hasta que se observó la luminiscencia del haz al centro del campo de visión del microscopio.

Con el paso del tiempo se observó una desviación en la alineación del equipo sobre el eje del haz, por lo que se debió repetir la alineación de la cámara de irradiación en dos ocasiones por diversos motivos. Para evitar estos desplazamientos, se utilizaron dos cinchos de tela ajustados de la terminal a la base de concreto. Después de la inclusión de estos cinchos sólo se han debido realizar ajustes menores a la alineación de la microsonda.

3.3.1 Alineación de las lentes de cuadrupolo

Debido a las aberraciones parasitarias causadas por desviaciones traslacionales y rotacionales, la correcta alineación de las lentes de cuadrupolo es de vital importancia para mejorar la resolución espacial obtenida en el enfoque del haz de iones [60]. Para permitir una correcta alineación, la mesa utilizada en la terminal cuenta con microposicionadores con precisión de 5 μm en las traslaciones vertical y horizontal. Esta precisión de 5 μm en la precisión traslacional, aplicada sobre el borde exterior de los cuadrupolos con diámetro de 20 cm se traduce en una precisión rotacional de 50 microradianes ($\sim 0.003^\circ$).

El proceso recomendado para la alineación de las lentes viene descrito por el fabricante Oxford Microbeams [55], por lo cual solo realizaremos una breve descripción. El proceso requiere de un material donde se pueda visualizar la IL del haz a través del microscopio óptico. Se abren las rendijas objeto a un valor alto, como 250 μm x 250 μm , y las rendijas de colimación a 500 μm x 500 μm , debiéndose visualizar la ionoluminiscencia formando un cuadrado en el centro del microscopio.

Primeramente se debe activar una sola lente de cuadrupolo, y aumentar su campo hasta observar una línea bien definida (debida a que una lente hace converger al haz en una dirección y diverger en la otra), como la observada en la fig. 3.7a. Si al aumentar el campo observamos que el haz se desvía del centro de nuestra imagen de microscopio, debemos ajustar los posicionadores vertical y horizontal para llevarlo al centro. Si observamos que la línea generada no es completamente vertical u horizontal, debemos realizar un ajuste rotacional de la lente hasta corregir esta desviación (fig. 3.7b y c). Posteriormente se debe cambiar la polarización de la lente, y repetir el proceso anterior, observando una línea de haz perpendicular a la obtenida anteriormente y realizar ajustes menores a la posición de la lente.

Este proceso se debe repetir para cada lente de forma individual. Al final se deben conectar todas las lentes y aumentar su campo gradualmente hasta observar el punto de irradiación más pequeño posible (fig. 3.7d), con lo que habremos terminado la alineación.

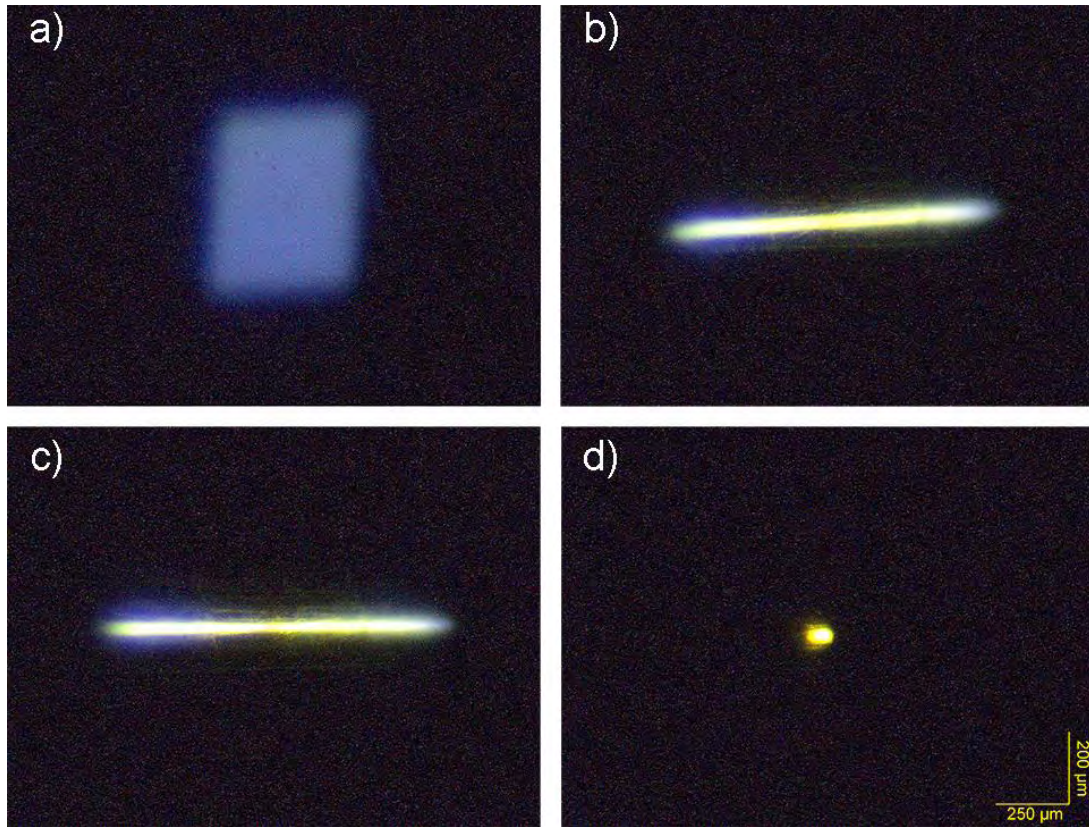


Fig. 3.7 Visualización por microscopio óptico del proceso de enfoque. a) Cuadrado con los límites permitidos por la rendija de colimación sin enfoque. b) Aplicando corriente a una sola lente, mostrando un enfoque lineal con desviación angular. c) Enfoque de una sola lente con corrección angular. d) Enfoque final con las tres lentes.

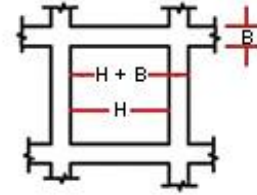
3.4 Primeros resultados

Una vez que se montó toda la instrumentación básica mencionada anteriormente, que se identificaron y eliminaron los problemas de pérdida de vacío, y que se logró una alineación de la línea sobre el eje del haz de iones, se pudieron realizar los primeros microanálisis con un haz de iones en México.

Para poder estudiar la resolución espacial obtenida con el haz, se recurrió a las rejillas metálicas utilizadas para la microscopía electrónica de transmisión, con parámetros mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Valores de las rejillas metálicas utilizadas para los estudios de resolución espacial.

Rejilla	Material	B (μm)	H (μm)	H+B (μm)
200 li/pulg	Au	35	90	125
300 li/pulg	Cu	25	58	83
400 li/pulg	Cu	25	37	62
2000 li/pulg	Cu	5	7.5	12.5



La figura 3.8 nos muestra algunos de los primeros mapas de distribución elemental obtenidos de estas rejillas utilizando protones con energía de 3 MeV. En ellos podemos observar la presencia de diversos errores en la alineación y enfoque que debieron ser corregidos.

En la fig. 3.8a se observa que los ángulos entre las rejillas horizontales y verticales no corresponden a 90° , esto debido a que los cuadrupolos no se encontraban bien alineados. En la fig. 3.8b, se observa que los huecos no son cuadrados, y que hay una rotación en los ejes de la rejilla. Los huecos rectangulares se deben a una mayor amplificación en el eje Y del barrido comparado con el X, lo cual se arregla utilizando la unidad de amplificación OM40e mencionada anteriormente. La rotación observada en los ejes de la rejilla es debida a una mala alineación rotacional en el montaje del módulo de barrido.

Por último, en la fig. 3.8c se han corregido los errores previos, y podemos observar la estructura básica de una rejilla de 400 li/pulg, pero de forma muy difusa, indicando una baja resolución espacial del haz. Se trabajó con los campos aplicados por los cuadrupolos, logrando obtener el mapa mostrado en 3.8d, con una resolución espacial del haz cercana a $10 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$. Aún se observa una mejor resolución en el eje X que en el eje Y debido a la mayor magnificación que provee el sistema en un eje sobre el otro.

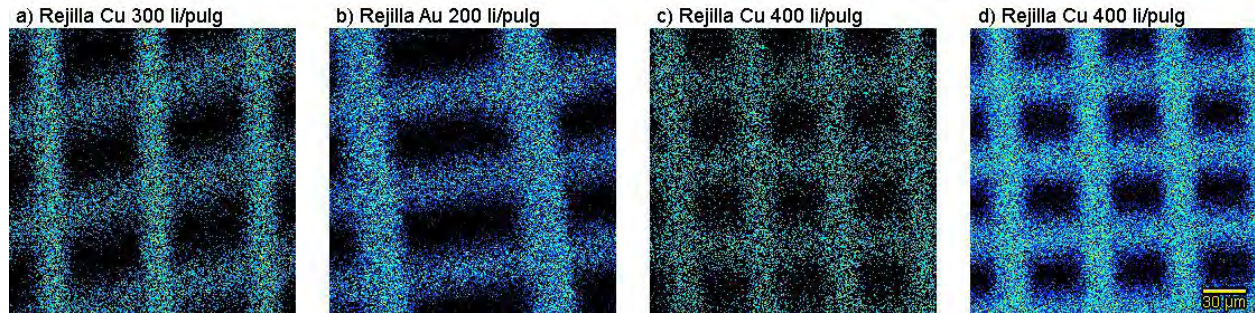


Fig 3.8 Primeros mapas de distribución elemental obtenidos con protones de 3 MeV, desplegando diferentes errores encontrados. a) Ángulos $\neq 90^{\circ}$; b) Rotación de ejes y amplificación irregular; c) Mal enfoque del haz; d) Mayor resolución en el plano horizontal.

Posteriormente se trabajó en optimizar diversos parámetros y secciones de la microsonda de iones para mejorar la resolución espacial obtenida en la fig. 3.8 d. De esta manera se establece una correspondencia entre la distribución espacial real de la muestra y la distribución espacial elemental medida con la microsonda.

Para detectar parámetros de la línea de microsonda que aún podían ser modificados para mejorar la resolución espacial del haz, se utilizó el programa WinTRAX [61], el cual fue creado para simular las trayectorias de los iones en líneas de microsonda. A través de este programa se encontraron las distancias óptimas para las lentes de cuadrupolo bajo las condiciones existentes.

Se observó que la distancia de trabajo entre la última lente y el portamuestras debía ser reducida, para tener un valor de 16 cm recomendado por el fabricante. Para esto, se debió modificar el acople del detector de rayos X con la cámara de irradiación, ya que este se encontraba en contacto con el microposicionador del último cuadrupolo (Q3). Se diseñó e instaló una extensión para el puerto del detector, liberando al microposicionador y permitiendo acercar el cuadrupolo. Sin embargo, el diseño de la cámara de irradiación solo permite acercar el último cuadrupolo a una distancia de 17.5 cm del punto al que se encuentran orientados los detectores.

También se mejoró la óptica del acelerador, principalmente en el enfoque por los cuadrupolos de la sección de altas energías para lograr una mayor transmisión por las rendijas objeto, permitiendo reducir la apertura de estas rendijas. A través de WinTRAX

se encontró una relación entre la apertura horizontal y vertical de las rendijas objeto con la cual se obtiene un punto de enfoque relativamente cuadrado, permitiendo tener una resolución espacial similar en X y Y.

En la fig. 3.9 se muestra el resultado de las mejoras implementadas a la microsonda. El tamaño del haz se mide haciendo un barrido lineal sobre un borde fino, y observando la caída en la intensidad de la señal detectada (Fig 3.9b y c). Se reporta el ancho a media altura (FWHM) de este decaimiento. Para tamaños de haz en el orden de los micrómetros, las rejillas metálicas utilizadas cuentan con la suficiente fineza de borde para permitir esta medición [62]. En esta medición de la resolución del haz se obtuvo un FWHM de $7\ \mu\text{m} \times 8.5\ \mu\text{m}$.

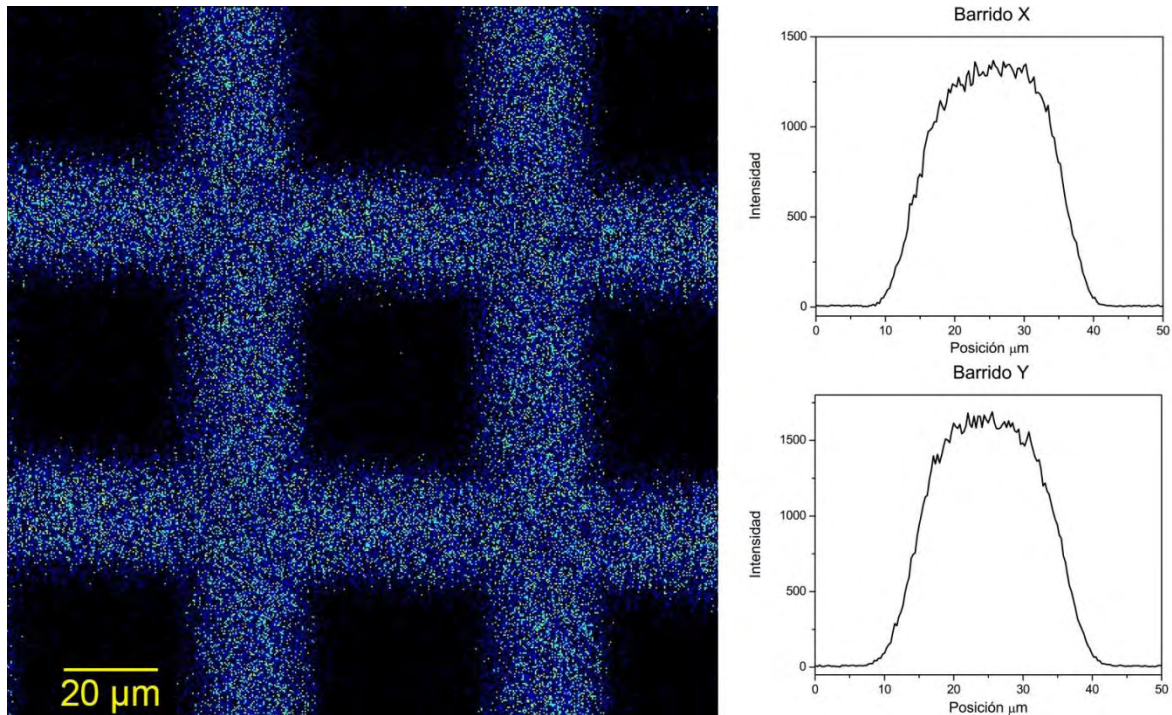


Fig. 3.9 Mapa de distribución elemental para la rejilla de Cu de 400 li/pulg y los barridos lineales a través de una barra en X y Y para obtener la resolución espacial sobre cada eje.

El mapa mostrado en la fig. 3.9 se adquirió con las condiciones de operación más adecuadas, utilizando protones con 3 MeV, con una apertura de las rendijas objeto de $320\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ y las rendijas de colimación de $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$, y midiendo una corriente sobre la muestra de 100 pA.

Este tamaño de haz permite ya comenzar a observar la rejilla de 2000 li/pulg, la cual es comúnmente utilizada en mediciones de resolución del orden de 1 μm para una microsonda de iones. Por lo tanto es conveniente discutir los factores que pueden estar limitando el tamaño de haz y por tanto la resolución final de la microsonda de iones.

3.4.1 Factores que delimitan el tamaño del haz

Un factor determinante en el tamaño del haz final es el llamado brillo de la fuente de iones [12], ya que se obtiene a partir de la proporción entre la corriente y el área de las rendijas utilizadas para colimar el haz, dando una relación entre los dos factores importantes en el uso de una microsonda de iones: la corriente y la resolución espacial. Para microsondas de iones, el brillo puede ser calculado por medio de la ecuación [63]:

$$B = \frac{i}{A_0 \theta_0 \varphi_0 E} = \frac{i}{A_0 (A_c / d^2) E} \quad \text{ec. 3.1}$$

donde B es el brillo de la fuente, i es la corriente (pA), A_0 es el área de las rendijas objeto (μm^2), θ_0 y φ_0 es la divergencia del haz que entra a las lentes en el plano horizontal y vertical (mrad), y E es la energía de los iones (MeV). Dado que la divergencia del haz se puede calcular utilizando la proporción entre la apertura de las rendijas de colimación, y la distancia entre las rendijas, tendremos $\theta_0 \varphi_0 = A_c / d^2$, donde A_c es el área de apertura de las rendijas de colimación (mm^2) y d es la distancia entre las rendijas (m).

Para nuestra fuente de iones SNICS, con los mismos valores que se tuvieron para adquirir el mapa de la fig. 3.9, y teniendo en cuenta una $d = 3.7$ m, tenemos que el brillo es de $B = 0.071$ pA/ $(\mu\text{m}^2 \text{ mrad}^2 \text{ MeV})$, un valor más bajo que el reportado para otras microsondas de iones [64]. Aún con este valor reducido de brillo, es posible la obtención de un haz con dimensiones cercanas a $1 \mu\text{m}^2$.

Una explicación a este valor de brillo tan bajo se puede encontrar en el cuadrupolo magnético ubicado en la terminal de alto voltaje. No se cuenta con los datos del cuadrupolo, pero es posible que este no pueda enfocar el haz directamente sobre la

entrada de las rendijas objeto, causando que la transmisión iónica a través de ellas no sea la adecuada.

Existen muchos otros factores que limitan el tamaño final del haz [65]. En nuestra microsonda de iones puede existir una combinación de factores limitantes de la resolución espacial, como un bajo brillo de la fuente, la influencia de campos magnéticos externos con intensidad y/o dirección variable [66], vibraciones mecánicas en la rendija de colimación y en la cámara de irradiación (principalmente inducidas por las bombas de vacío mecánicas), dispersiones en la energía del haz (principalmente originado por problemas de vacío), pequeñas desviaciones en la alineación de los cuadrupolos, una corta distancia entre las rendijas objeto y de colimación y la apertura en las rendijas objeto.

En cuanto a las vibraciones mecánicas, se han sustituido las bombas mecánicas rígidas por bombas amortiguadas, reduciendo notablemente las vibraciones inducidas en la cámara de análisis. No obstante, se observan vibraciones debidas al tránsito de personas, por lo que durante la operación de la microsonda se trata de reducir esta influencia.

Se han realizado simulaciones por medio de WinTRAX para observar el efecto en la resolución espacial de diferentes aberraciones en nuestro sistema. Se ha encontrado que las aberraciones producidas por desplazamientos menores en las lentes (orden de μm) tienen un efecto despreciable en el tamaño final del haz. Sin embargo, las desviaciones rotacionales si tienen un efecto considerable, observándose que una desviación angular de un grado en el cuadrupolo Q1 puede reducir la resolución final hasta en un 10%. En cuanto a las aberraciones cromáticas, un haz incidente con protones de 3 MeV de energía, con una dispersión Gaussiana de 0.001 MeV FWHM en su energía, puede reducir la resolución final en 1% en el eje X y 3% en el eje Y.

Mientras se ha tenido cuidado en reducir las aberraciones parasitarias al máximo por medio de una cuidadosa alineación de las lentes de cuadrupolo, pequeñas desviaciones en estas aún podrían tener un efecto sobre la resolución final. El efecto

de las aberraciones parasitarias es más complicado de reducir, ya que se tendría que mejorar el vacío dentro de la línea para reducir la dispersión en energía debida a las colisiones de los protones energéticos con las partículas de aire y otras sustancias.

Como se muestra en la tabla 3.2, si se eliminan estas y otras fuentes de aberraciones, la resolución espacial obtenida ($7 \mu\text{m} \times 8.5 \mu\text{m}$) puede ser mejorada hasta en un 11%, pudiéndose obtener una resolución de aproximadamente $6.4 \mu\text{m} \times 7.6 \mu\text{m}$ en nuestro sistema (resolución teórica obtenida por medio de simulaciones con WinTRAX).

Tabla 3.2 Dimensiones teóricas del haz de protones en nuestro sistema, obtenidas por medio de simulaciones con WinTRAX para protones con 3 MeV de energía. Se muestra la resolución del haz por medio de FWHM para: área de las rendijas objeto, distancia de trabajo y la distancia entre las rendijas objeto y de colimación, utilizando los valores actuales y aquellos recomendados por el fabricante. Apertura rendijas de colimación fija en $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$.

Dimensiones teóricas para haz de protones (Microsonda de iones IFUNAM)

Área apertura rendijas objeto	Dist. de trabajo: Q3 – muestra	Dist. Rendijas objeto – colimación	
		<i>3.7 m</i>	5.7 m
<i>320 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$</i>	<i>17.5 cm</i>	$6.4 \mu\text{m} \times 7.6 \mu\text{m}$	$4.5 \mu\text{m} \times 5.8 \mu\text{m}$
$320 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$	16 cm	$5.8 \mu\text{m} \times 7.1 \mu\text{m}$	$4 \mu\text{m} \times 4.9 \mu\text{m}$
$160 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$	17.5 cm	$4.4 \mu\text{m} \times 4.4 \mu\text{m}$	$3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$
$160 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$	16 cm	$4.2 \mu\text{m} \times 3.8 \mu\text{m}$	$2.6 \mu\text{m} \times 2.4 \mu\text{m}$

En cursiva se indican los valores actuales de la microsonda de iones del IFUNAM.

Como se muestra en la tabla 3.2, existen otros factores que tienen una influencia importante sobre la resolución final del haz: la apertura de las rendijas objeto, la distancia de trabajo y la distancia entre las rendijas objeto y de colimación. El fabricante recomienda un área de apertura de las rendijas objeto de $160 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, una distancia de trabajo de 16 cm y una distancia entre rendijas de por lo menos 5 metros.

Debido a las restricciones espaciales del laboratorio, no es posible realizar una ampliación de la línea de la microsonda para aumentar la separación entre las rendijas objeto y las de colimación. Una mejora en la distancia de trabajo requiere rediseñar la cámara de irradiación para que la orientación de los detectores y el microscopio óptico se acoplen sobre el punto a 16 cm de distancia del cuadrupolo 3. Por lo tanto, una mejora considerable en la resolución espacial estaría ligada a un aumento en la transmisión iónica a través de las rendijas objeto, permitiendo reducir el área de apertura de estas y de las rendijas de colimación, manteniendo una corriente viable para la aplicación de las diferentes técnicas de IBA.

3.5 Equipos de detección

En la cámara de irradiación se han instalado equipos para la detección de señales de partículas para RBS, rayos X para PIXE y una lente acoplada a un espectrómetro de luz visible para ionoluminiscencia.

Las partículas retrodispersadas son detectadas por medio de un detector de barrera superficial Canberra +40 V, colocado a 170° , con un área activa de 100 mm^2 , un espesor de agotamiento de $100 \mu\text{m}$ y una resolución de 15 keV.

PIXE se lleva a cabo utilizando un arreglo de dos detectores colocados a 135° de la dirección del haz. Para rayos X de baja energía se utiliza un Ketek AXAS-A Silicon Drift Detector (SDD), con 30 mm^2 de área activa y $450 \mu\text{m}$ de espesor, una ventana de Be de $8 \mu\text{m}$ de espesor y resolución FWHM en 5.9 keV (emisión del manganeso) de 132 eV. Los rayos X de alta energía son detectados con un detector Gresham de Si(Li) con un área activa de 80 mm^2 , una ventana de Be de $12 \mu\text{m}$ de espesor y resolución FWHM en 5.9 keV de 150 eV. A este detector de altas energías se le puede colocar un filtro -generalmente aluminio con $60 \mu\text{m}$ - $80 \mu\text{m}$ de espesor- para atenuar los rayos X de baja energía, incrementando los límites de detección de elementos traza. Debido a que no se utiliza un filtro en el detector de bajas energías, este montaje permite la detección elemental desde el sodio hasta el plomo por medio de PIXE.

Existen diversos programas para realizar estudios cuantitativos. En esta tesis todas las concentraciones elementales identificadas a través del análisis de PIXE han sido obtenidas con el programa de desconvolución espectros GUPIXWIN [19], descrito en el capítulo 1. Regularmente se utilizaron muestras estándares para asegurar la correcta determinación de las concentraciones elementales a partir de los parámetros experimentales introducidos al programa.

La instalación para IL utiliza una lente de Ocean Optics serie 74 UV, montada sobre la base de la cámara de irradiación a un ángulo de 150° de la dirección del haz y se encarga de coleccionar la luz emitida por la muestra. Esta lente se conecta por medio de una fibra óptica de 50 cm de largo y 0.7 mm de espesor, a un espectrómetro de Ocean Optics HR4000 con una rejilla HC-1 y una apertura de entrada de 5 μm , con un intervalo de detección de 200 a 1100 nm. El uso de la lente para la colección de la luz no solo tiene la función de aumentar la sección eficaz (y por lo tanto la luz colectada), si no que también permite aumentar la zona de análisis sobre la muestra, permitiendo un área de alrededor de 1 mm^2 , muy útil al realizarse los barridos.

Debido a que la señal de salida del espectrómetro utilizado para la IL es digital, ésta no puede ser colectada por la unidad de interface OM 1000e. Esto tiene la consecuencia que bajo estas condiciones no se puedan combinar las zonas de adquisición de los espectros específicos con la posición del haz, y por lo tanto no se pueden generar mapas de distribución con las señales obtenidas. Para poder observar las diferentes emisiones dentro de una misma zona, se debe utilizar el modo de análisis puntual, esto es, sin barrido.

3.5.1 Eficiencia y resolución del sistema de IL

La respuesta de un sistema de detección de luz visible no es constante para todas las longitudes de onda, por lo que es importante obtener una curva de eficiencia - al menos de eficiencia relativa- para poder corregir los espectros obtenidos y que estos puedan ser comparables entre laboratorios con diferentes sistemas de adquisición [67].

Para obtener esta curva de eficiencia es común utilizar una lámpara halógena y aproximar su emisión a la emisión de un cuerpo negro [68], para poder tener la emisión teórica de dicha fuente y utilizando la relación entre la teórica y la real obtener la curva de eficiencia.

Debido a que nuestro sistema cuenta con detección hasta 200 nm, se necesitó recurrir a dos lámparas para obtener dicha curva, una para la región visible-infrarrojo, y otra para la región UV. Para la región visible-infrarrojo se utilizó una lámpara halógena de tungsteno con una temperatura de 3200⁰ K. La emisión teórica se obtuvo por medio de la siguiente ecuación, la cual utiliza un factor para ajustar la emisión de cuerpo negro a la emisión real de un filamento de tungsteno [69]:

$$E(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T) \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{(hc/\lambda KT)} - 1} \quad \text{ec. 3.2}$$

donde E es la emisión de la fuente de tungsteno (en fotones/(s m⁻² m⁻¹)), λ la longitud de onda, T la temperatura en grados K, c la velocidad de la luz, h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann y $\varepsilon(\lambda, T)$ es un factor de corrección para la emisión del tungsteno, cuyos valores son dependientes de la longitud de onda y la temperatura.

La fig. 3.10a nos muestra el espectro teórico generado a través de la ec. 3.2, y el espectro adquirido por nuestro sistema de detección. Se puede observar como la temperatura de la lámpara utilizada no alcanza a cubrir la región por debajo de 300 nm del espectro; es por esto que se debió hacer uso de una lámpara de Deuterio-Halógeno de Ocean Optics. El espectro adquirido por nuestro sistema para la emisión de esta lámpara se muestra en la fig. 3.10b; se encontró que la alta absorción observada por debajo de 270 nm está causada por la fibra óptica utilizada. Ocean Optics no proporciona los datos del espectro de emisión de esta lámpara, por lo que solo se contó con una imagen de dicho espectro. Por esto, para obtener la curva de eficiencia en esta región del UV se debió extrapolar la curva obtenida con la lámpara de tungsteno.

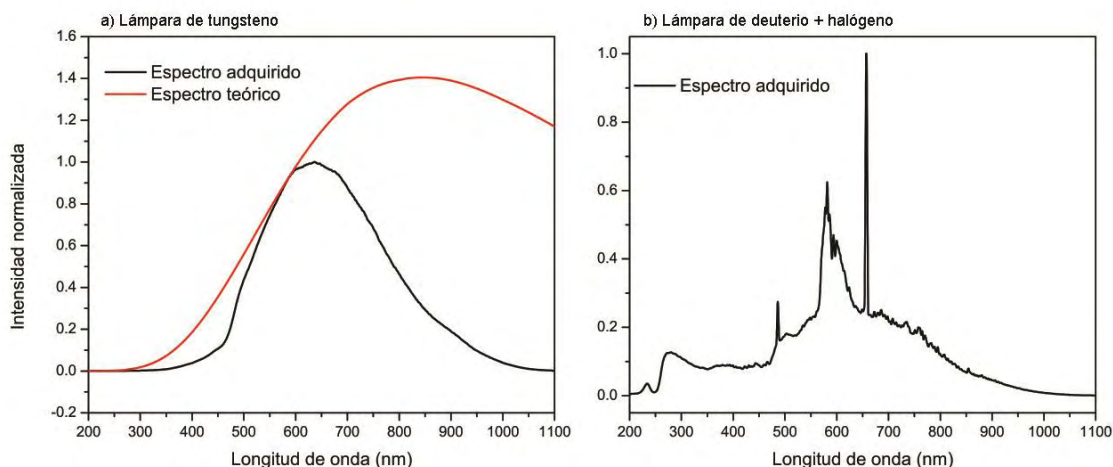


Fig. 3.10 a) Comparación de espectro de emisión adquirido con el sistema de detección de la microsonda y el espectro teórico obtenido a partir de la ec. 3.2. b) Espectro adquirido para una lámpara de deuterio + halógeno. Se observa una alta absorción en el UV a partir de 270 nm debido a la fibra óptica utilizada.

La curva de eficiencia calculada por este método se muestra en la fig. 3.11a. Se puede observar que el intervalo espectral útil de nuestro sistema (por encima del 10% de eficiencia) se encuentra entre 275 nm y 890 nm.

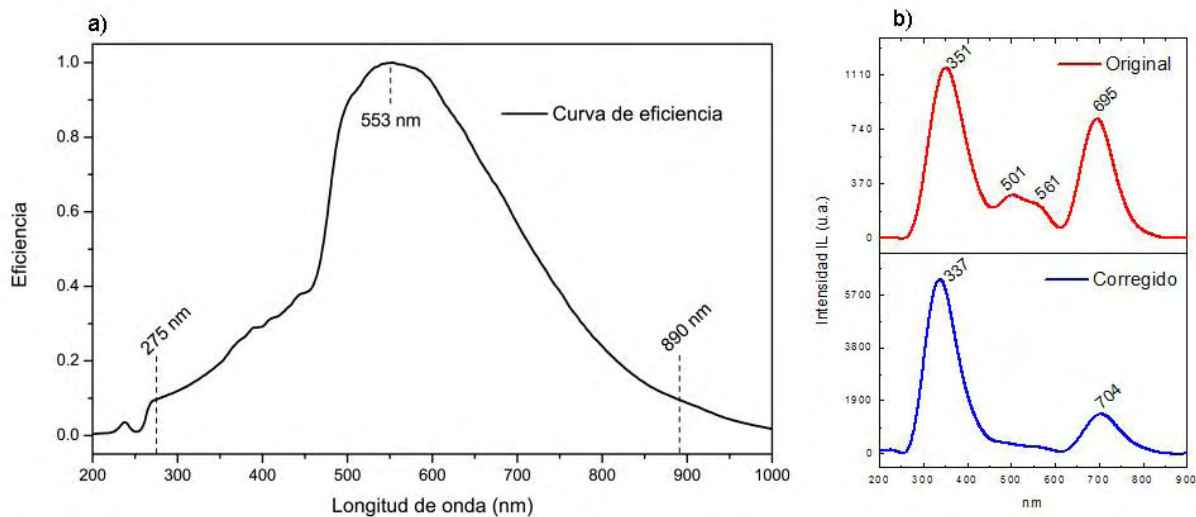


Fig. 3.11 a) curva de eficiencia obtenida para nuestro sistema de IL mostrando el intervalo espectral con eficiencia mayor a 10% (275 – 890 nm). b) Comparación de espectro original y corregido para la eficiencia de una muestra de jadeíta. Se observan desplazamientos en los máximos de emisión.

La fig. 3.11b nos ilustra como la calibración de los espectros también causa un desplazamiento en el máximo de los picos, por lo que es necesario llevar a cabo la corrección en la emisión al momento de reportar máximos de emisión, principalmente cuando se trata de picos con ancho a media altura grande, mayor a 50 nm dependiendo de la zona del espectro.

La resolución en longitud de onda es un factor importante, especialmente para la detección de emisiones definidas, como las producidas por la presencia de tierras raras. Para determinar la resolución en longitud de onda de nuestro sistema, se utilizó una lámpara de vapor de mercurio y gas de argón (lámpara Hg-Ar), la cual presenta líneas de emisión bien definidas e intensas en todo el intervalo espectral de interés. El espectro adquirido (fig. 3.12) nos permitió establecer la resolución de nuestro sistema, con un FWHM de 2 nm.

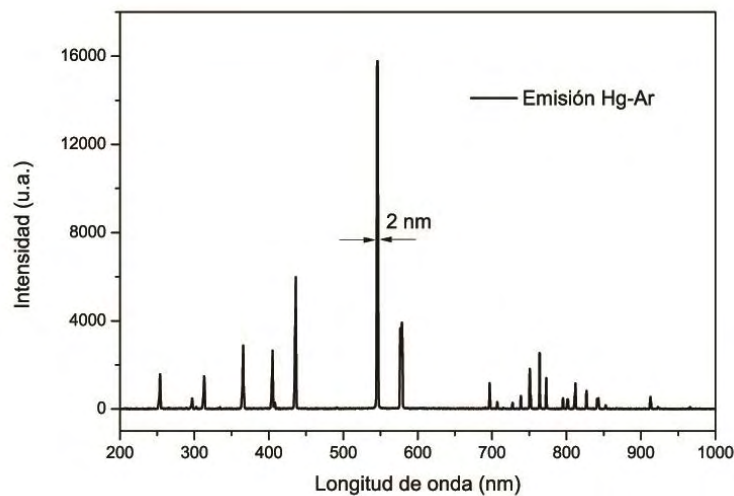


Fig. 3.12 Espectro de emisión de una lámpara de Hg-Ar y la eficiencia medida para nuestro sistema de detección luminiscente.

3.6 La microsonda de iones de Lisboa y la microsonda del IFUNAM

Para esta tesis también se realizaron análisis de muestras de jadeíta con la microsonda de iones del Instituto Superior Técnico de la Universidade de Lisboa [70].

Estos análisis abrieron la posibilidad de realizar una comparación entre las capacidades de ambos sistemas para las técnicas utilizadas en el estudio de jadeítas.

La microsonda de iones de Lisboa también fue adquirida de Oxford Microbeams, y por lo tanto cuenta con un diseño similar a la del IFUNAM (fig. 3.13). Esta se encuentra instalada en un acelerador tipo Van de Graaff con terminal de 3.1 MV, y cuenta con un imán de desvío de 90° para introducir los iones dentro de la línea de microsonda. El brillo reportado para este equipo se encuentra cercano a $1 \text{ pA}/(\mu\text{m}^2 \text{ mrad}^2 \text{ MeV})$. El espacio físico del laboratorio limita la extensión total de la línea, teniendo una distancia de las rendijas objeto a las rendijas de colimación de 4.3 m.

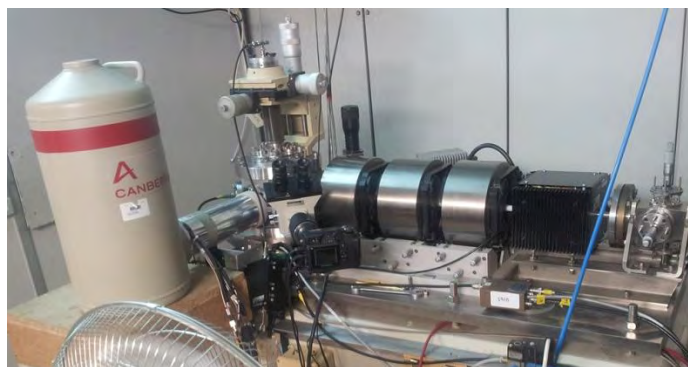


Fig. 3.13 Terminal de la microsonda de iones de Lisboa.

La microsonda de Lisboa cuenta con una mejor resolución espacial, donde normalmente alcanzan dimensiones FWHM de $3 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ para protones de 2 MeV, a una corriente de 100 pA. La resolución espacial es importante para detectar detalles más finos en los materiales. La fig. 3.14 muestra una comparación del mapa de distribución elemental generado para el mismo tipo de rejilla con la resolución espacial obtenida en el laboratorio de Lisboa y en el IFUNAM.

Existen cuatro diferencias que ayudan a la microsonda de Lisboa a lograr una mejor resolución espacial que la microsonda del IFUNAM. El mayor brillo obtenido en Lisboa les permite reducir considerablemente las dimensiones de las rendijas objeto, y por lo tanto las dimensiones finales del haz. Adicionalmente, la mayor distancia entre rendijas (0.6 m mayor en la microsonda de Lisboa) y el uso de una distancia de trabajo de 16 cm contribuyen con la mejor resolución obtenida por Lisboa. De menor

importancia, la diferencia en el desvío del haz de 30° a 90° entre el IFUNAM y Lisboa respectivamente, permite una menor dispersión en la energía del haz para Lisboa, por ende reduciendo el valor de la aberración cromática.

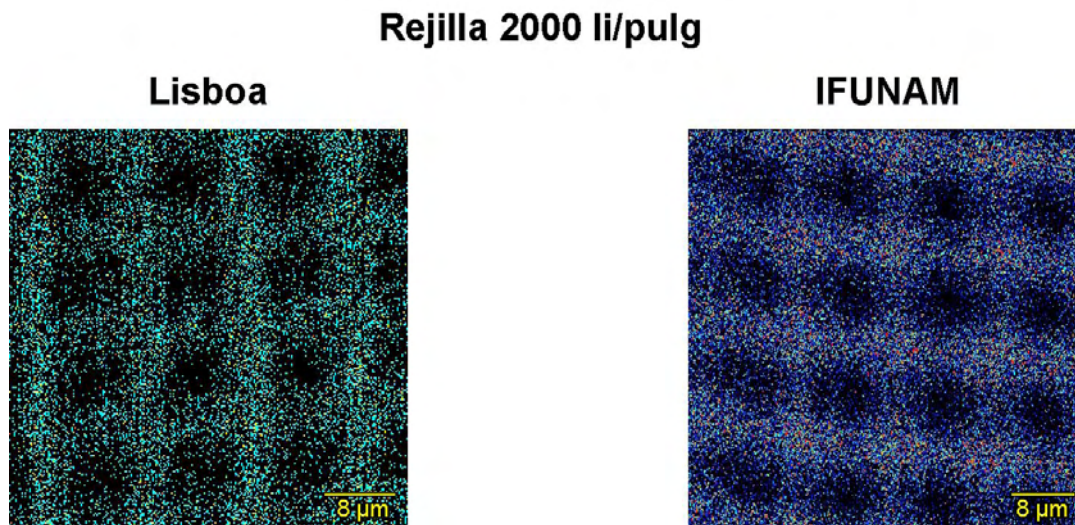


Fig. 3.14 Efecto de la diferencia en resolución espacial obtenida por la microsonda de Lisboa y la del IFUNAM. Rejilla de Cu con 2000 li/pulg: barra 5 μm , hueco 7.5 μm .

En cuanto al equipo de análisis, la cámara de irradiación de Lisboa cuenta con un diámetro interno de tan solo 17 cm, limitando el espacio para el montaje de equipo. Por lo tanto, la detección de rayos X generalmente se realiza con un solo detector ubicado a 135° de la dirección del haz, un Bruker AXS X-Flash 4030. La implementación de PIXE con un solo detector hace necesario el uso de un filtro de Mylar de 50 μm de espesor, limitando la detección a los elementos más pesados que Mg, pero mejorando la detección de otros elementos más pesados. En la fig. 3.15 se aprecian las diferencias en la capacidad de detección elemental por medio de PIXE para el estudio de jadeítas, mostrando la utilidad del empleo de dos detectores de rayos X en la microsonda del IFUNAM.

El mayor espacio en el interior de la cámara de irradiación del IFUNAM permite la colocación de una lente para la colección de la luz emitida por IL. En la microsonda de Lisboa la ionoluminiscencia requiere ser colectada desde el exterior de la cámara, a través de una ventana ubicada a 90° de la dirección del haz, obligando a realizar análisis con un ángulo de la muestra de aprox. 22° con respecto al haz. La detección a

través de una ventana reduce la intensidad de la IL, causando problemas al estudiar muestras con baja luminiscencia.

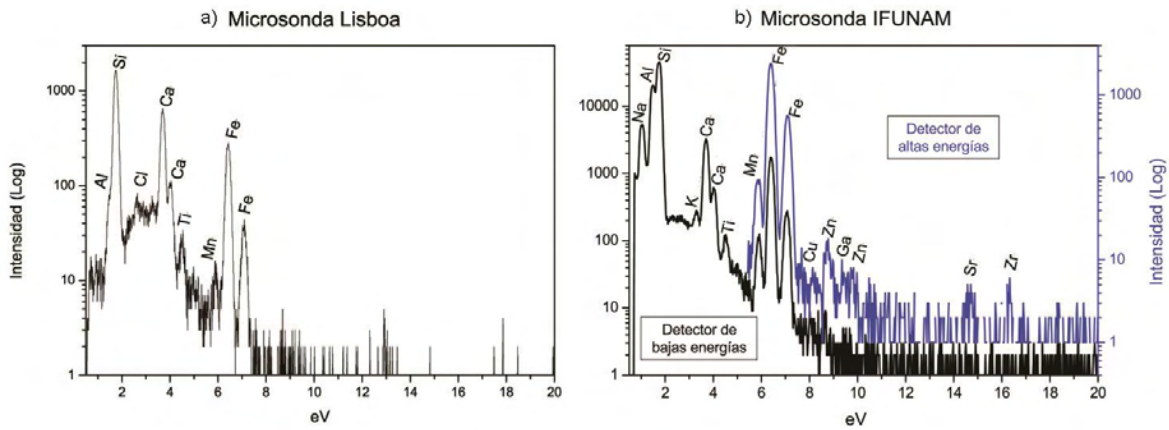


Fig. 3.15 Espectros de PIXE de una muestra de jadeíta. a) Microsonda de Lisboa con un solo detector, y filtro de 50 μm de Mylar. b) Microsonda del IFUNAM, dos detectores, altas energías 60 μm de Al.

El espacio en el interior de la cámara de irradiación del IFUNAM también permite el uso de una cámara de video para complementar la imagen de microscopio y así facilitar la localización de zonas de interés para su análisis.

Caracterización de materiales diversos

Una vez concluidas las primeras pruebas exitosas con la microsonda de iones del IFUNAM, y a la par con los trabajos de optimización de las condiciones de operación y adquisición, procedimos al estudio de diversos materiales: minerales, metales, pigmentos, cerámicas vidriadas, entre otros, mostrando la versatilidad y el potencial de nuestra microsonda. Los análisis aquí presentados fueron realizados con protones con 3 MeV de energía, y con núcleos de helio (partículas α) para la caracterización de hilos metálicos (4.2.2).

4.1 Minerales

Una de las aplicaciones de la microsonda de iones del IFUNAM es la caracterización de minerales. Se han realizado análisis sobre una variedad de minerales para determinar sus alcances y limitaciones en este campo.

Los mapas de distribución elemental obtenidos nos permiten ver la asociación espacial de los elementos en superficie. Esta asociación espacial es útil para distinguir los granos de las diferentes fases que conforman a la roca y con esta información poder identificar los minerales presentes, y a su vez conocer la distribución de los elementos traza que componen a estas fases minerales. Como se mencionó en el capítulo 1, IL es útil para identificar al mineral emisor, y su sinergia con PIXE en la microsonda de iones facilita la caracterización mineral [30].

Se ha encontrado que el tamaño de haz obtenido con la microsonda del IFUNAM es suficiente para permitir la distinción de los diferentes granos minerales encontrados en muchas rocas heterogéneas, y para realizar análisis puntuales sobre

cada grano para obtener su concentración elemental y, si correspondiera su espectro ionoluminiscente, con lo cual se puede identificar a los diferentes minerales que componen a la muestra bajo estudio.

La profundidad analizada por una sonda de protones con energía de 3 MeV puede ser mayor a 50 μm para ciertos elementos pesados, llegando a superar el espesor de algunos de los granos minerales bajo estudio, y por lo tanto los rayos X detectados para estos elementos podrían pertenecer al mineral subyacente.

4.1.1 Lapislázuli

El lapislázuli es una roca preciosa ampliamente utilizada desde la antigüedad por diversas culturas, siendo difundida desde el este de Asia y llegando hasta Europa. Existen pocas fuentes geológicas de lapislázuli en el mundo, y se piensa que la encontrada en Afganistán era la única fuente utilizada en tiempos antiguos. En el siglo XIX se encontraron fuentes de este mineral en el área de Ovalle, en los andes Chilenos, y se comenzó su explotación comercial a mediados del siglo XX.

El lapislázuli suele presentar una composición mineral relativamente heterogénea. Algunos de los minerales encontrados en esta roca suelen ser lazurita $((\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S,SO}_4,\text{Cl})_{1-2})$, pirita (FeS_2) , diópsido $(\text{MgCaSi}_2\text{O}_6)$, wollastonita (CaSiO_3) y calcita (CaCO_3) . El laboratorio de LABEC, Florencia, ha utilizado su microsonda de iones para realizar diversos estudios de procedencia de lapislázuli basándose en variaciones en el contenido mineral y elemental entre las fuentes [71], y en variaciones del espectro ionoluminiscente [72].

En nuestro caso contamos con una muestra de lapislázuli procedente de Chile (fig.4.1). Los mapas elementales presentados en esta figura nos permiten identificar tres diferentes minerales. La ausencia de aluminio, azufre y cloro en las zonas ricas en silicio y calcio permite descartar la presencia de lazurita en el área de análisis. Como el magnesio no pudo ser identificado debido a la absorción de sus rayos X de baja energía en la ventana del detector utilizado, se dificultó la distinción por medio del

análisis elemental entre diópsido y wollastonita en esta área. La presencia de azufre e hierro en la zona central de los mapeos se puede relacionar con pirita, cuyos pequeños granos de color dorado pueden ser observados en la pieza estudiada. Por último se observan dos zonas con una alta concentración de calcio, y sin relación espacial con otros elementos, indicando la posible presencia de un carbonato de calcio.

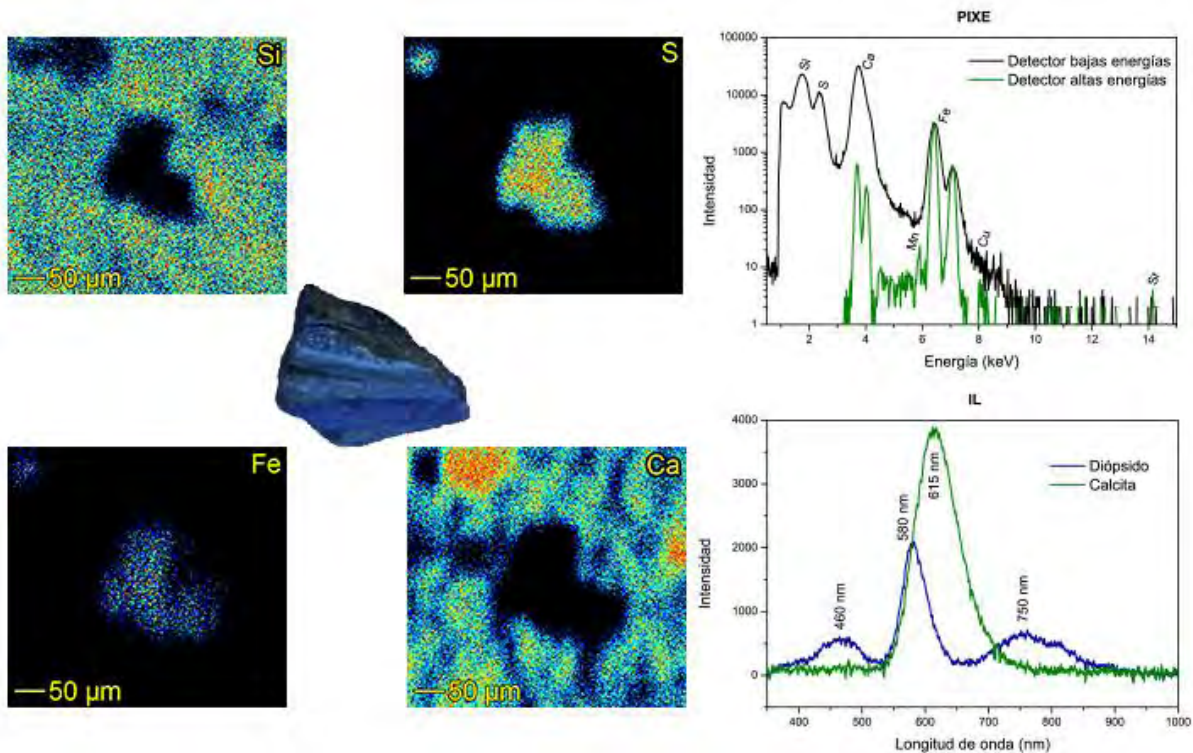


Fig. 4.1 Muestra de lapislázuli procedente de Chile. Los mapas de distribución elemental muestran la presencia de diópsido (Si+Ca), pirita (S+Fe) y calcita (Ca). Espectro PIXE obtenido de la zona de análisis completa y espectros IL comprobando la presencia de diópsido y calcita.

La realización de análisis puntuales para ionoluminiscencia permite confirmar la identificación mineral realizada por medios elementales. El diópsido y la wollastonita presentan un espectro con tres bandas de emisión similares. Sus emisiones pueden ser distinguidas utilizando la posición del máximo de la banda central, ubicada en 560 nm y en 580 nm en la wollastonita y diópsido respectivamente [72]. La obtención de un espectro con máximos en 460 nm, 580 nm y 750 nm en las áreas con alto contenido de silicio y calcio nos permite confirmar la presencia de diópsido. En la zona rica en calcio

se pudo confirmar la identificación de calcita gracias a su emisión característica con máximo cercano a 615 nm [27].

4.2 Metales

El estudio de metales por medio de un haz de iones nos permite conocer la aleación utilizada por medio del contenido elemental mayoritario. La detección de elementos minoritarios y traza es importante en los procesos de manufactura, ya que estos elementos son utilizados para modificar las propiedades del metal. El uso de RBS y NRA nos da información sobre tratamientos superficiales que han sido aplicados al metal, las técnicas de dorado [73], o para analizar la capa de corrosión [74].

El empleo de una microsonda de iones en este campo es necesario para realizar análisis sobre detalles finos como aquellos encontrados en piezas de joyería [75], para poder identificar la técnica de soldadura empleada [76], detectar variaciones espaciales en la aleación utilizada [77], o para el análisis de piezas pequeñas (incluyendo muestras adquiridas de un objeto metálico de mayor tamaño), como aquellas que se presentan a continuación.

4.2.1 Muestras de la estatua ecuestre de Carlos IV

La estatua ecuestre de Carlos IV (conocida como “El Caballito”) por Manuel Tolsá es un importante monumento histórico de la Ciudad de México. Esta imponente estatua de casi 4.9 m de altura y seis toneladas de peso, fue terminada en 1803. En mayo de 2013 se realizó una intervención no autorizada a dicho monumento, aplicándose una solución de ácido nítrico para su limpieza. Este ácido ha causado daños irreversibles sobre la capa de pátina y otros recubrimientos históricos (fig. 4.2). Esta capa de pátina protege al metal de la escultura, y su remoción afectó severamente a la integridad del monumento.



Fig. 4.2 Estatua ecuestre de Carlos IV previa a la desafortunada intervención de 2013. A la derecha, detalle mostrando parte del daño causado por la intervención a la pátina y otros recubrimientos históricos.

Los mapas elementales (fig. 4.3a) muestran como el plomo se concentra dentro de las fronteras de grano, revelando como este elemento no se mezcla para formar una aleación [78]; este elemento era agregado en la preparación para mejorar la fluidez durante el vaciado del metal [79]. Las pequeñas diferencias entre los mapas Pb M y Pb L (energías de 2.34 y 10.55 keV respectivamente) son debidas a la mayor probabilidad de absorción de los fotones de baja energía en su trayecto dentro del material. Este efecto nos proporciona cierta información sobre la distribución a profundidad de este elemento.

La adición de pequeñas cantidades de estaño reduce la temperatura de fusión y la porosidad del metal [80]. No obstante, en una de las muestras analizadas se detectaron pequeños huecos en los mapas de cobre, los cuales no están relacionados con la presencia de otros elementos (fig. 4.3b), indicando una cierta porosidad en la muestra. Adicionalmente, esta imagen nos muestra pequeñas concentraciones de estaño, que indican la posible precipitación de este elemento durante el proceso de solidificación.

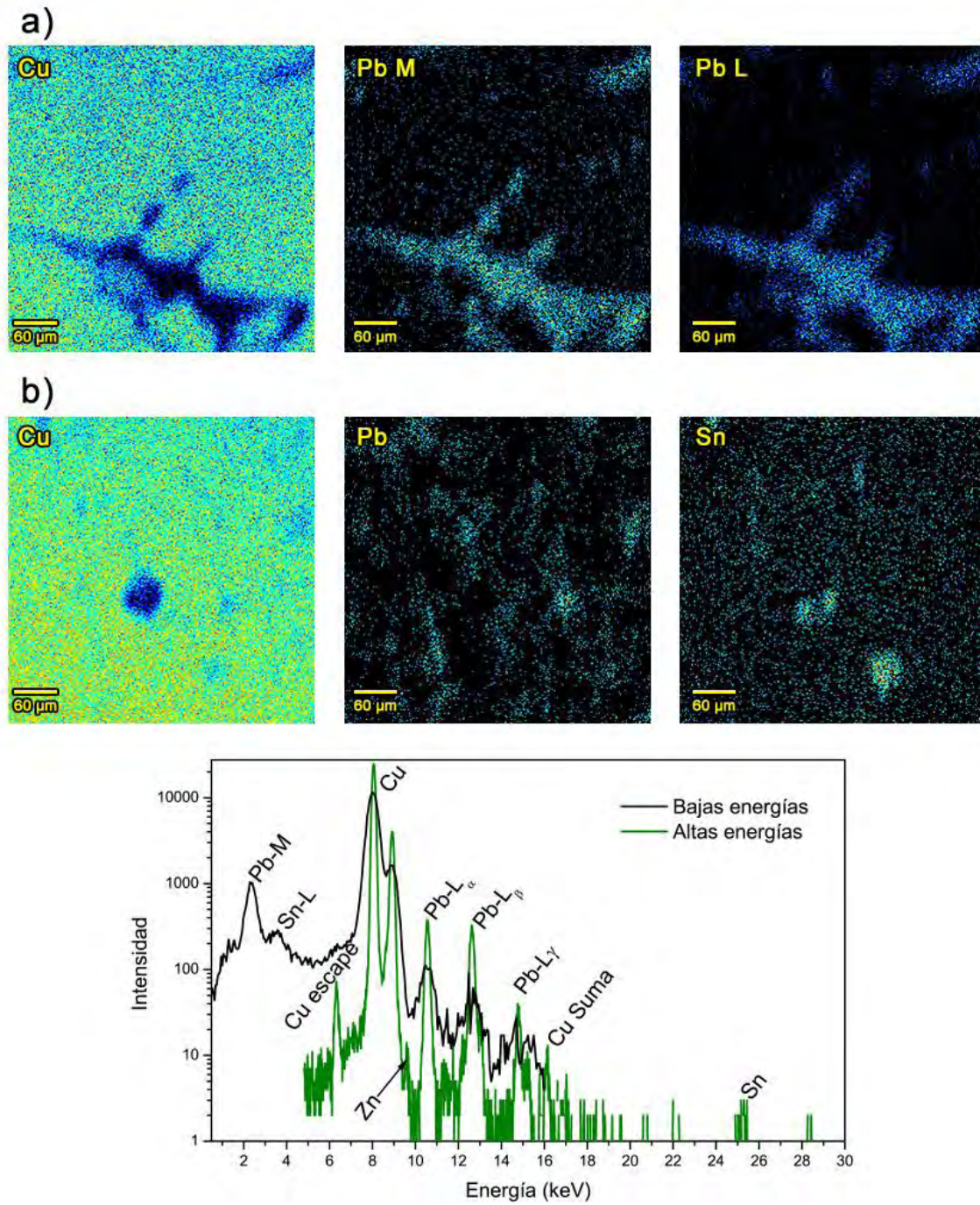


Fig. 4.3 Mapas de distribución elemental mostrando la acumulación de plomo en las fronteras de grano de cobre. El espectro PIXE muestra la presencia de cobre, estaño, plomo y zinc. Las bajas concentraciones de zinc y su distribución homogénea no permitieron la obtención de mapas de distribución.

4.2.2 Hilos dorados

Se realizó un estudio sobre siete pequeñas muestras de hilos metálicos procedentes de textiles novohispanos, con dimensiones de unos pocos micrómetros, haciendo el uso de técnicas de microsonda de iones adecuadas para su estudio.

Las piezas analizadas fueron adquiridas como parte de del trabajo de tesis de la maestra en estudios arqueológicos Jiménez [81]. Estas consisten de pequeñas muestras de hilos metálicos procedentes de textiles de la catedral de México. Una de estas muestras aún conserva la estructura de la técnica de entorchado, consistente en un núcleo de hilo orgánico envuelto en un hilo metálico, como se observa en la fig. 4.4. Esta muestra fue analizada con protones con 3 MeV de energía, detectándose una composición de 98.8% cobre y 1.2% zinc.

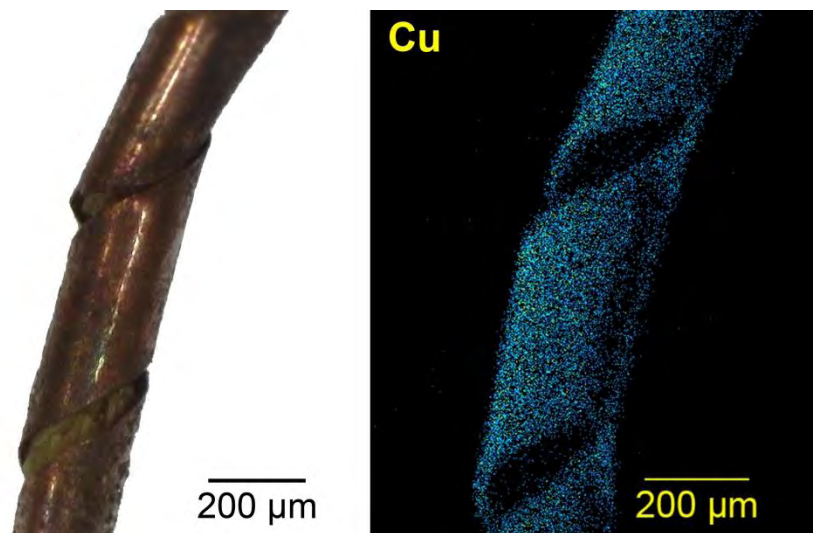


Fig. 4.4 Imagen de microscopio óptico y mapa de distribución de Cu mostrando la técnica de entorchado.

Los seis hilos restantes aparentemente fueron fabricados con una técnica de dorado, dando a las muestras una película de oro colocada sobre un sustrato de plata. El análisis de estas piezas se realizó con núcleos de helio (partículas α), reduciendo la profundidad analizada en estas pequeñas muestras, y mejorando la resolución a profundidad lograda con RBS, permitiendo identificar y caracterizar la película dorada. Este fue el primer estudio realizado con partículas α en la microsonda de iones del IFUNAM.

El análisis de estas muestras se llevó a cabo con dos energías de irradiación. La fig. 4.5 nos muestra las ventajas de utilizar partículas α de 3 MeV y 8 MeV de energía para el análisis: las partículas α de 3 MeV de energía tienen una penetración máxima en plata de 6 μm , y una profundidad de análisis por RBS cercana a 2.5 μm . Esto nos permite caracterizar el recubrimiento dorado, pero su reducida producción de rayos X dificulta el análisis por PIXE. Las partículas α de 8 MeV tienen una penetración máxima en plata de 20 μm , y una profundidad de análisis por RBS cercana a 7.5 μm . Esto presenta el caso contrario de los 3 MeV, ya que producen suficientes rayos X para realizar el análisis por PIXE, pero no es posible identificar los finos recubrimientos de oro. Esto se debe a la alta energía de las partículas α al cruzar esta capa superficial -lo que disminuye la sección eficaz de dispersión-, y a que se reduce la resolución en profundidad.

El análisis por RBS permitió identificar un recubrimiento de oro seguido de un sustrato de plata en 4 de los 6 hilos metálicos analizados con partículas α . Los espesores de estas películas doradas se encuentran entre 50 nm y 200 nm (tabla 4.1), estos valores son similares a aquellos reportados por otros estudios de hilos dorados realizados por medio de PIXE diferencial [82] [83].

En tres de las piezas donde se identificó el recubrimiento de oro fue posible realizar el análisis sobre las dos caras contrarias de la muestra. En estos tres casos se observó que el recubrimiento dorado se encuentra en una sola de las caras, indicando el posible uso de una técnica de laminado para su fabricación, como lo es el oro de Milán [81]. Es importante notar que en los dos hilos donde no fue posible identificar un recubrimiento dorado sólo se pudo realizar el análisis sobre una cara.

Como se observa en la fig. 4.5, en ocasiones la penetración de las partículas α con 8 MeV de energía superó el espesor de los hilos analizados. Esto permitió determinar el espesor de dos hilos metálicos, apenas por encima de 6 μm en ambos casos.

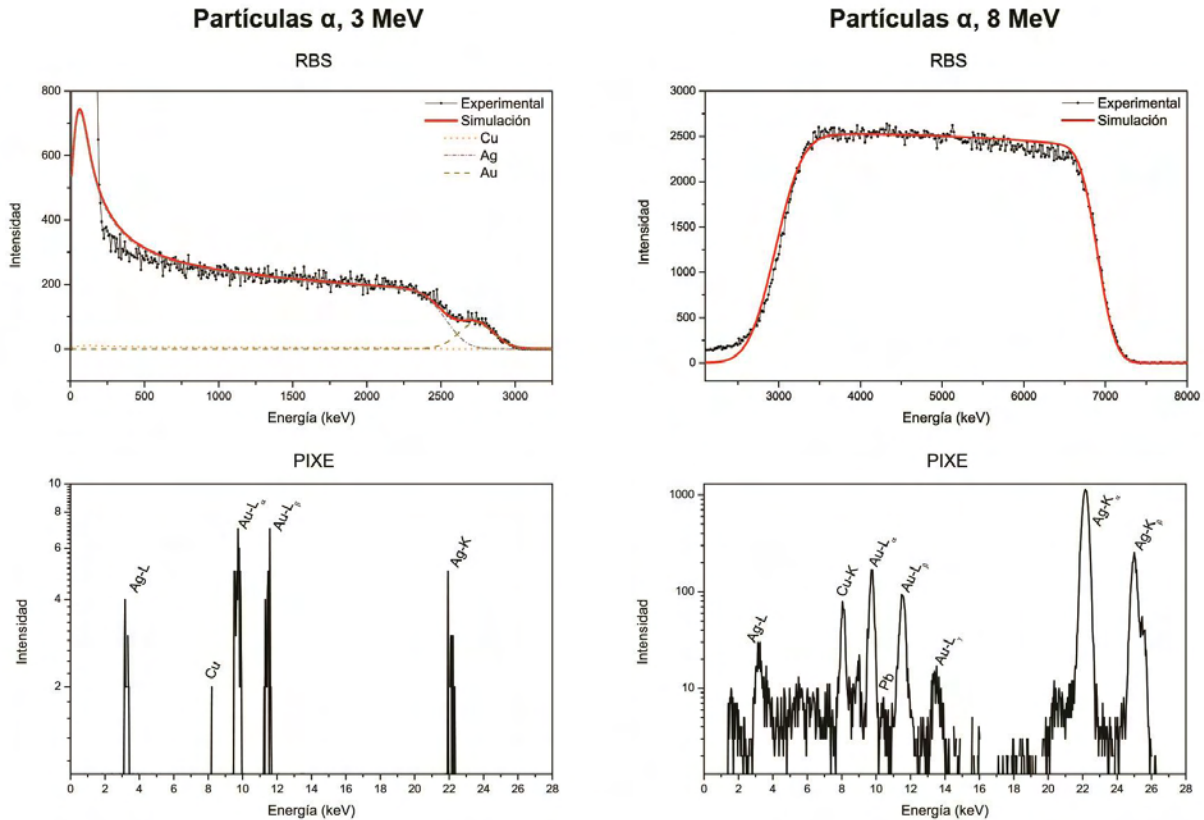


Fig. 4.5 Comparación de las técnicas de RBS y PIXE para el análisis de hilos metálicos por partículas α con 3 y 8 MeV de energía. Las irradiaciones fueron realizadas sobre la misma zona del hilo 1.

Los resultados del análisis elemental obtenido por PIXE con partículas α de 8 MeV se presentan en la tabla 4.1. Este análisis determinó una composición del sustrato con concentraciones de plata entre 95 wt% y 99 wt%, seguido de cobre entre 0.15 wt% y 4 wt%.

El análisis de los espectros PIXE por medio de GUPIXWIN permite el estudio de materiales laminados, siempre que se conozcan los elementos que componen cada capa. La limitante se da cuando un elemento se encuentra en al menos dos de las capas analizadas, ya que resulta difícil conocer de cual capa provienen los rayos X detectados. En los análisis de PIXE se obtuvieron concentraciones de oro de hasta 1 wt%, pero no fue posible determinar si este elemento proviene solamente del recubrimiento dorado, o si también se encuentra presente en la aleación del sustrato. Las concentraciones elementales presentadas en la tabla 4.1 consideran que el oro

proviene de la capa superficial, y por lo tanto no se incluye como parte de la composición del sustrato.

En las muestras donde no se identificó el recubrimiento dorado en una cara, la concentración de oro disminuyó en el análisis de dicha cara sin recubrimiento. Al no conocer el espesor total de estas muestras, no es posible determinar si el oro detectado proviene de la película de oro ubicada en la superficie contraria.

La detección de un contenido de mercurio cercano a 0.1 wt% en los hilos 5 y 6 puede indicar la aplicación de dos procesos diferentes. La detección de este elemento en los dos hilos donde no se ha identificado una película dorada podría indicar la aplicación de la técnica de dorado al fuego, donde la oxidación del hilo metálico ha causado la pérdida de su recubrimiento de oro [84]. No obstante, dado el periodo histórico al que pertenecen las piezas estudiadas, este contenido elemental también podría estar relacionado con restos de mercurio procedentes del proceso del beneficio del patio, donde se utiliza la amalgamación del mercurio con la plata para extraer este preciado metal. Este proceso se desarrolló en la Nueva España durante el periodo virreinal.

Tabla 4.1 Espesor de la película dorada determinado por RBS en 4 de 6 muestras, y concentraciones elementales determinadas por medio de PIXE.

Muestra	Espesor película Au	Ag (%)	Cu (%)	Fe (µg/g)	Hg (µg/g)	Pb (µg/g)
Hilo 1*	50 nm	99.81	0.15	43	-	103
Hilo 2*	195 nm	96.41	3.33	-	79	2357
Hilo 3*	85 nm	99.82	0.16	-	-	-
Hilo 4	90 nm	99.43	0.49	141	-	532
Hilo 5	-	99.48	0.20	154	1427	24
Hilo 6	-	95.48	4.03	45	1046	3691

* La concentración elemental se determinó sobre la cara donde no se identificó la presencia de una capa dorada.

4.3 Pintura

El análisis por IBA de obras pictóricas tradicionalmente se encuentra enfocado en la identificación de la técnica pictórica empleada y de los pigmentos utilizados por medio de su composición elemental [85]. Adicionalmente, la caracterización de elementos minoritarios y trazas ayuda a reconocer distintas fuentes geológicas explotadas para obtener la materia prima utilizada en el pigmento [86].

Los estudios de pintura por IBA suelen ser complicados, principalmente debido a la presencia de capas pictóricas empleadas una encima de la otra, y a la mezcla de pigmentos que pueden ser utilizados en cada capa. En general, estas capas pictóricas tienen un espesor de unas pocas decenas de micrómetros, por lo cual un estudio típico de IBA obtendrá información de pigmentos provenientes de múltiples capas pictóricas [87]. Adicionalmente, para reducir la posibilidad de daño sobre la pintura es recomendable el uso de corrientes relativamente bajas y tiempos de irradiación cortos, limitando la información obtenible.

Debido al tamaño de las obras pictóricas, estos análisis se realizan en condiciones de presión atmosférica con un haz externo, teniendo la ventaja adicional de que el aire funciona como un medio de refrigeración por convección, reduciendo el daño a la obra causado por el calentamiento de la zona irradiada.

El reducido tamaño de entrada a la cámara de irradiación de la microsonda de iones del IFUNAM (y en general de toda microsonda de iones al vacío) no permite el análisis de obras pictóricas completas. Por lo tanto se debe recurrir al análisis de pequeñas muestras tomadas directamente de la obra. Mientras que este tipo de estudios es de naturaleza invasiva, el análisis de pequeñas muestras cuenta con la ventaja de proporcionar un corte transversal donde se pueden analizar las múltiples capas pictóricas presentes. Es necesario señalar que con la microsonda se pueden analizar las muestras preparadas como secciones transevrsales para SEM-EDS, sin una preparación adicional, pero con la capacidad de detectar elementos en concnetraciones menores al 0.1 wt%, que es el limite para la microscopía electrónica.

4.3.1 Muestra pictórica de ángel azul

Para conocer los alcances de la microsonda de iones del IFUNAM en el estudio de muestras de pintura, se ha analizado una muestra tomada de una obra histórica sin contexto, catalogada como ángel azul. Esta muestra fue cubierta en resina para su análisis por SEM, teniendo una cara descubierta mostrando un corte transversal de las capas pictóricas.

Bajo microscopía óptica (fig. 4.6) se observa un soporte blanco, seguido de una fina capa roja, posteriormente una imprimatura blanca, y por último una capa pictórica azul oscura. Estos cuatro estratos también fueron identificados en el análisis por SEM, donde adicionalmente se observó que esta última capa azul se compone de pequeñas partículas con un tamaño máximo de 20 μm .

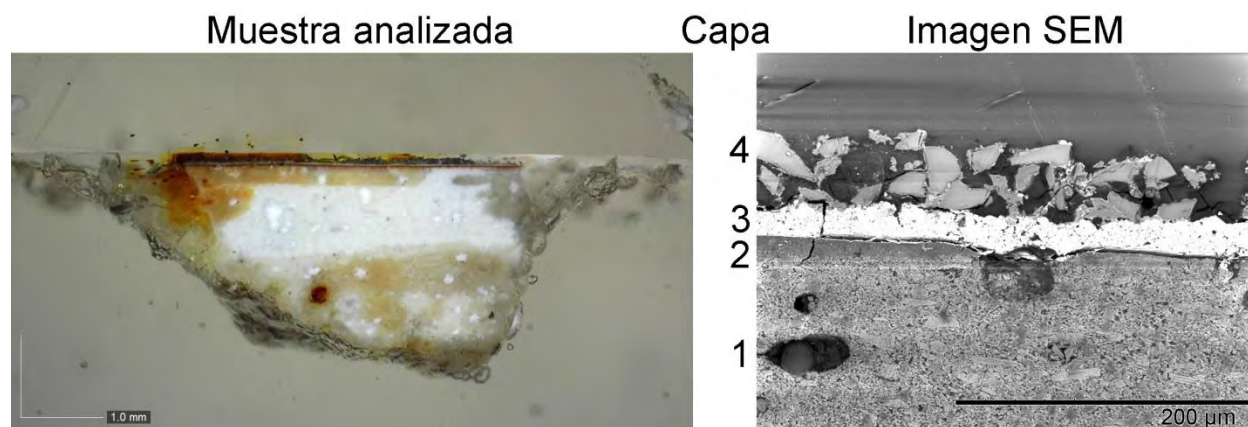


Fig. 4.6 Imagen de microscopía óptica y de SEM por electrones retrodispersados (BSE) mostrando las 4 capas observadas en la muestra.

El análisis de esta muestra por PIXE con la microsonda de iones del IFUNAM (fig. 4.7) permitió caracterizar estas cuatro capas, y la identificación de una quinta capa adicional compuesta de oro. Los mapas de distribución elemental y las concentraciones elementales obtenidas a partir de análisis puntuales nos permitieron identificar el material utilizado en cada capa.

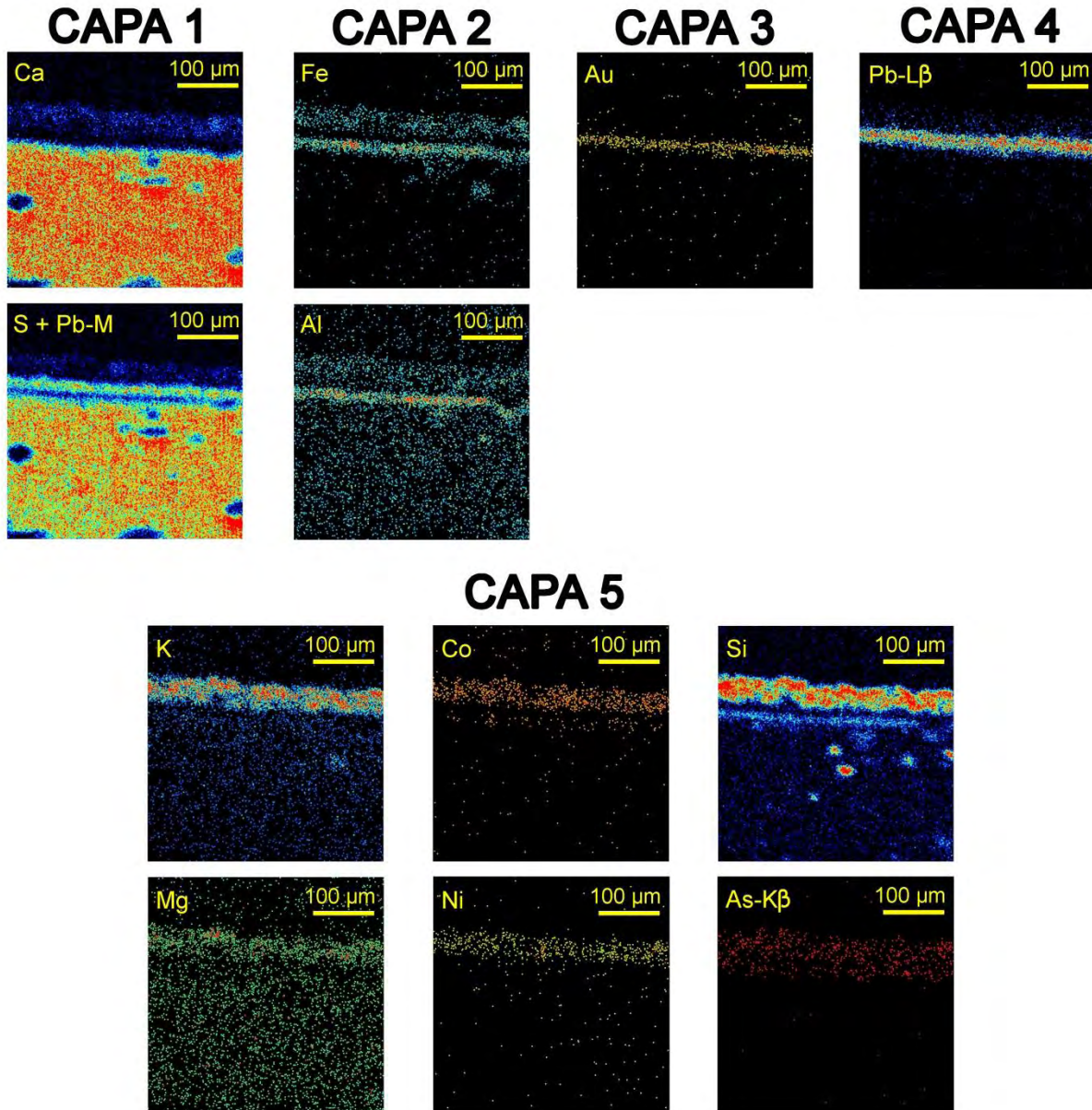


Fig. 4.7 Mapas de distribución elemental mostrando las cinco capas identificadas en el análisis de la muestra. El hierro y el silicio se encuentran presentes en la capa 2 y 5.

Los materiales y pigmentos asociados a cada capa corresponden a una aplicación de la técnica de estofado, la cual era empleada para dar un acabado dorado a esculturas en España y la Nueva España, teniendo el mayor auge en su uso entre los siglos XVII y XVIII [88]. Esta técnica consiste en una escultura base fabricada de madera, y seguida de una capa de yeso. Al yeso se le aplica una arcilla roja conocida como bole, la cual funciona como pegamento para colocar encima una capa de pan de

oro. Por último se aplican diferentes capas de pigmentos, las cuales son talladas en diferentes diseños para revelar la capa dorada inferior [89].

Sobre el sustrato se encontró un contenido de calcio de 29.4% y azufre de 23.3%. Estos valores que no coinciden con las concentraciones encontradas en yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), corresponden en cambio a la concentración de CaSO_4 (anhidrita). Esto podría implicar una preparación del apresto a partir de yeso por calentamiento, lo que induce la pérdida de agua.

En la segunda capa se encontraron altos contenidos de aluminio, silicio e hierro, indicando la presencia de una posible arcilla rica en hierro, elemento que puede proporcionar la coloración roja observada en esta capa, coincidiendo con la aplicación de bole.

El análisis por PIXE nos permitió encontrar oro en la zona de análisis. Al observar su mapa de distribución espacial, se pudo identificar una tercera capa dorada ubicada entre las capas roja y blanco. El fino espesor de esta capa (inferior a $8 \mu\text{m}$) no nos permitió realizar un análisis puntual sobre dicha capa por lo que no se pudo determinar la aleación utilizada.

La cuarta capa de color blanco correspondió a una composición de plomo, indicando el uso de blanco de plomo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$).

La variedad de elementos identificados en la última capa de color azul, incluyendo el silicio, potasio y cobalto, y su distribución en pequeñas partículas indican la presencia de esmalte azul [90]. Este pigmento se genera al moler vidrio hasta convertirlo en un polvo fino y se mezcla con un aglutinante; el vidrio azul se genera al añadir sales de Co^{2+} a un vidrio líquido rico en K_2O [91]. El uso de esmalte azul se popularizó en Europa a partir del siglo XVI como una alternativa económica a otros pigmentos azules como el ultramarino.

Paralelamente, los mapas de distribución elemental presentados en la fig. 4.8 fueron generados por SEM-EDS utilizando electrones con 18 keV de energía. En esta imagen es evidente la mejor resolución espacial lograda con el equipo de SEM-EDS, ya

que se pueden visualizar claramente las partículas presentes en el esmalte. No obstante, se puede ver una notable disminución en la resolución para los elementos con emisión de rayos X de mayores energías (K, Co, Fe, Pb). Esta disminución se debe a la mayor profundidad de análisis para dichos elementos, ya que a mayor profundidad se tiene un incremento en la dispersión lateral de los electrones incidentes.

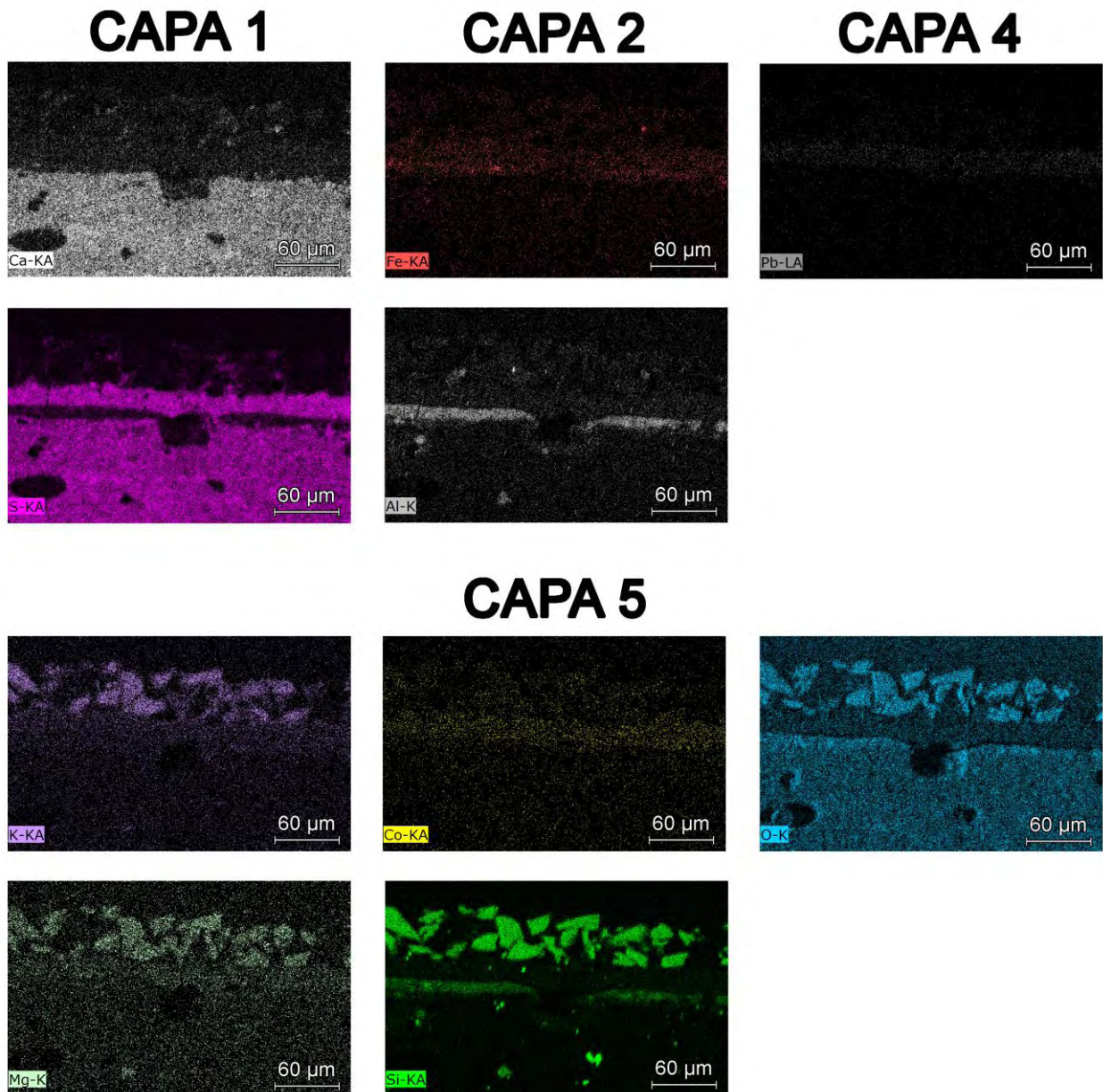


Fig. 4.8 Mapas de distribución elemental generados por medio de SEM-EDS.

Como se discutió en el capítulo 2, el espectro de SEM-EDS tendrá un fondo más alto debido al *Breemstrahlung* de los electrones incidentes, por lo cual los mapas de distribución elemental serán muy ruidosos, dificultando la observación de elementos que se encuentran presentes en baja concentración o que cuenten con una sección eficaz de ionización baja. Los electrones con 18 keV de energía tienen una baja sección eficaz de ionización para elementos con emisiones a mayores energías que Zn, por lo cual no se pudo identificar con claridad la presencia de la capa 3 compuesta de oro.

Caracterización mineral, micro-elemental y micro-luminiscente de jadeíta para estudios arqueométricos

La jadeíta ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) es un piroxeno duro y denso que se forma en condiciones de alta presión y baja temperatura (5-11 kbar, 150-400 °C), propias de zonas de subducción tectónica con fluidos [92]. A causa de estas condiciones especiales de formación, existen pocas fuentes geológicas de este mineral alrededor del mundo [93].

Debido a variaciones en su proceso de formación, las jadeítas de diferentes fuentes geológicas (inclusive dentro de una misma zona) pueden presentar una variada composición mineral y elemental [94] [95]. La jadeíta puede ser encontrada en solución sólida con otros piroxenos como la onfacita ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$), la aegirina ($\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) y la hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). Las rocas de jade también pueden contener una gran cantidad de minerales asociados, incluyendo aquellos relacionados con la facie metamórfica esquisito azul, como la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), la titanita (CaTiSiO_5) y los granates.

Gracias a su dureza, rica gama de colores, el lustre que puede adquirir y a su durabilidad, el jade era altamente apreciado por las diferentes culturas prehispánicas, siendo intercambiado por toda Mesoamérica desde la época de los olmecas hasta los aztecas [96] [97]. Debido a la dificultad en tallar una roca tan dura, y a la escasez y lejanía de sus fuentes, el jade denotaba prestigio y era utilizado principalmente por la élite política y religiosa [98].

Como el interés español se encontraba centrado en el oro y plata, la tradición milenaria de explotación y trabajo del jade cesó después de la conquista, y el conocimiento de sus fuentes geológicas quedó en el olvido.

Fue hasta la década de 1950 que se encontraron depósitos de jade en el Valle de Motagua, Guatemala (fig. 5.1), ubicado entre las placas tectónicas de América del Norte y la Caribeña [99]. Hay evidencia que estas fuentes eran explotadas desde época prehispánica [98] [100], pero no se sabe si todo el jade arqueológico proviene de estos depósitos.



Fig 5.1 Ubicación del Valle de Motagua al oeste de Guatemala. El mapa muestra la localización de diferentes ciudades prehispánicas de la zona.

En el estudio del jade (y minerales en general) es común el uso de técnicas como la petrografía y la difracción de rayos X (XRD) en polvos, las cuales proveen de una caracterización mineral muy completa [94]. Sin embargo, la naturaleza altamente invasiva de estas técnicas hace que no sean apropiadas para el estudio de artefactos arqueológicos, especialmente al tratarse de objetos únicos debido al alto valor histórico y artístico de dichas piezas. El objetivo de este capítulo es plantear un método

apropiado para su aplicación en el estudio de piezas arqueológicas por medios no destructivos haciendo uso de técnicas espectroscópicas y de análisis por haces de iones a escala micrométrica (PIXE e IL), mediante una caracterización de contenido mineral mayoritario y minoritario, elemental, incluyendo elementos traza, e ionoluminiscente de la jadeíta. Asimismo, esta investigación permitirá profundizar el conocimiento del jade y de sus características macroscópicas.

Para mostrar el alcance de esta metodología, se analizaron cinco muestras de jade provenientes del Valle de Motagua, con colores blanco, lila y verde con tonalidades clara y oscura, mostradas en la fig. 5.2. Los resultados de este estudio han sido ya publicados [101].

Los estudios de procedencia y de la explotación de fuentes geológicas es uno de los campos de aplicación más fuertes de la arqueometría. Estos estudios son muy valiosos en las investigaciones arqueológicas, y para el caso de las jadeítas pueden proporcionar evidencia sobre el uso de yacimientos, la existencia de nuevas fuentes aún no descubiertas, sobre las rutas de intercambio que se extendían por cientos de kilómetros [102], y el reciclado de objetos grandes de jadeíta para la talla de nuevas piezas [103].

Para poder realizar un estudio de procedencia en objetos líticos, se debe tener en consideración ciertos requisitos [104]:

1. Todas las fuentes geológicas relevantes deben ser conocidas.
2. Los objetos de estas fuentes se deben poder caracterizar utilizando parámetros físicos medibles.
3. Estos parámetros deben ser medidos utilizando métodos analíticos apropiados para su aplicación en materiales arqueológicos.
4. Uno o más de estos parámetros deben ser homogéneos para los objetos procedentes de una misma fuente.
5. Uno o más de estos parámetros deben proporcionar diferencias estadísticamente significativas entre objetos procedentes de fuentes diferentes.

El contenido mineralógico y la composición elemental, especialmente los elementos trazas, son parámetros físicos utilizados comúnmente como marcadores en estudios de procedencia.

Como se discutió en el capítulo 1, la ionoluminiscencia en minerales se origina en defectos estructurales y elementos traza específicos, haciendo a la técnica sensible a los procesos de formación y alteración en minerales, por lo que puede proporcionar marcadores característicos para estudios de procedencia. En la literatura se han encontrado pocas aplicaciones de IL para estudios de procedencia en lítica; en ciertos casos presentan resultados prometedores [72] [105], mientras que en otros no han encontrado una relación entre la procedencia de los materiales y el espectro IL obtenido [106].

En muestras con contenido mineralógico heterogéneo, estudios recientes han encontrado que la caracterización de los granos minerales individuales por medio de técnicas de análisis “puntuales” permite obtener mejores resultados en estudios de procedencia [71] [107].

5.1 Materiales y metodología

Las cinco muestras analizadas, mostradas en la fig. 5.2, fueron obtenidas del Museo Mesoamericano del Jade, San Cristóbal de las Casas, Chiapas, quien a su vez adquirió estas muestras de la zona del Valle de Motagua. El museo catalogó las muestras selva (S) y verde claro (VC) como las más accesibles, y blanca (B), lila (Li) y luna (L) como variedades más raras. Las piezas tienen dimensiones de 20 x 15 x 2 mm², y presentan una composición granular visible. Una de sus caras fue pulida con un disco de diamante de calibre 600 y partículas de bauxita (hidróxido de aluminio). Todos los análisis fueron realizados a temperatura ambiente sobre esta cara pulida, y no se aplicó ningún otro tratamiento sobre las muestra.

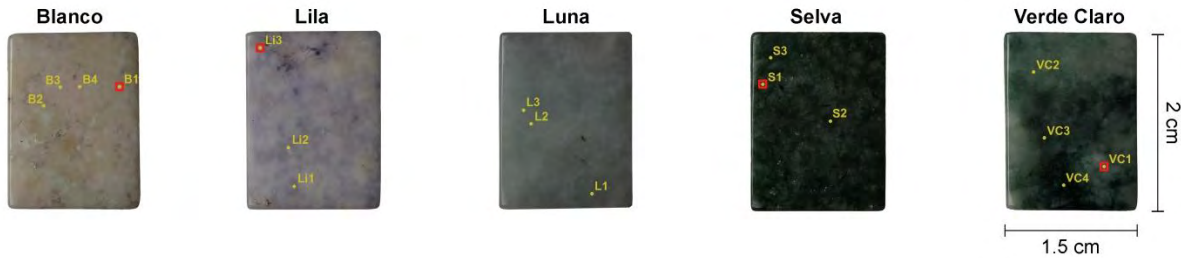


Fig. 5.2 Las cinco muestras de jadeíta analizadas. En amarillo se marcan las zonas irradiadas durante los estudios de μ -PIXE y μ -IL. En rojo las zonas de donde se adquirieron las imágenes por microscopía electrónica mostradas en la fig. 5.7

La identificación de contenido mineralógico global se llevó a cabo por medio de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y por difracción de rayos X (XRD) en las muestras sólidas.

Para FTIR se utilizó un espectrómetro Alpha Bruker equipado con módulo de reflectancia. Este equipo cuenta con una resolución de 4 cm^{-1} , un intervalo espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , y un área de análisis de 5 mm^2 . Para realizar la identificación mineral, los espectros de FTIR obtenidos fueron comparados con los espectros de referencia mineralógica de la base de datos de Ostrooumov [108].

XRD se llevó a cabo con un difractómetro Bruker D8 Discover, equipado con un ánodo de cobre ajustado a un ángulo rasante sobre la muestra, y un intervalo angular de 10^0 a 90^0 con un tamaño de paso de 0.02^0 . Para realizar la identificación mineral se utilizó el programa de análisis PDF 4 [37], que cuenta con una amplia base de datos mineralógicos.

Como se vio en el capítulo 1, al analizar minerales sólidos por XRD la orientación preferencial de los planos cristalinos hace que las intensidades de las reflexiones varíen, y que no se presenten todas las bandas características. Esto dificulta la identificación del mineral (o los minerales), ya que una mayor cantidad de minerales podrá presentar las bandas obtenidas en la muestra sólida. Para ayudar a discriminar entre los diferentes minerales que ajustan al difractograma de la muestra sólida, se irradiaron tres puntos por muestra. Adicionalmente, se seleccionaron solo

aquellos minerales cuya presencia puede ser verificada por los micro-análisis elementales que serán presentados más adelante.

Para la identificación del contenido mineral minoritario se utilizaron mapas de distribución elemental generados con una microsonda de iones, y la composición elemental encontrada en los granos minerales claramente identificados en dichos mapas.

Al momento de realizar esta investigación, un problema en el sistema de adquisición de la microsonda de iones del IFUNAM no permitió la generación de mapas de distribución elemental. Para adquirir estos mapas se recurrió a la microsonda de iones de Lisboa, descrita en el capítulo 3. En este estudio se utilizaron protones con 2 MeV de energía, enfocados a un área de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ y una corriente de 100 pA. El uso de un filtro de 50 μm de mylar en el detector de rayos X para protegerlo de los protones retrodispersados limita la detección a elementos más pesados que el magnesio.

Zonas específicas de la muestra (mostradas en la fig. 5.2) fueron irradiadas con la microsonda de iones del IFUNAM para realizar análisis simultáneos por micro-PIXE y micro-IL. Se utilizó un haz de protones con energía de 3 MeV, enfocado a un área de aprox. $7 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ y una corriente de 300 pA. Como se vio en el capítulo 3, el uso de dos detectores en este equipo permite la detección de una mayor cantidad de elementos con mejores límites de detección para la identificación de elementos traza. Adicionalmente, la ausencia de un filtro en el detector de rayos X para bajas energías permite la detección de sodio, un elemento importante al analizar muestras de jadeíta.

La baja luminiscencia encontrada en algunos puntos de las muestras hizo necesario el uso de un tiempo de integración para IL de 20 segundos, mayor al comúnmente empleado para estudios ionoluminiscentes de minerales. Este alto tiempo de integración también aumentó el ruido encontrado en los espectros, por lo que se empleó un filtro de transformada de Fourier rápida (FFT) para lograr una visualización más clara.

Se realizó una deconvolución de los espectros obtenidos por medio de curvas gaussianas. Debido a que la forma gaussiana de las bandas de emisión luminiscente

se observa solo al visualizar los espectros en términos de energía [67], se realizó la conversión de nm a eV, incluyendo una conversión en el eje de la intensidad utilizando $I(\lambda) d\lambda = I(E) dE$. Una vez convertidos los espectros a su emisión en energía, estos fueron ajustados por medio de curvas gaussianas utilizando el software para análisis de datos OriginPro 8.5.

Para confirmar la caracterización mineral obtenida con las técnicas anteriores, se realizaron análisis de SEM-EDS por medio de un microscopio electrónico de barrido Hitachi TM 3030 Plus acoplado a un sistema Quantax 70 de Bruker para la generación de mapas elementales por EDS. Las zonas de adquisición en las muestras fueron aquellas previamente irradiadas para el análisis por micro-PIXE y micro-IL.

5.2 Resultados

A continuación se presentan los resultados del análisis de las muestras de jadeíta en forma de identificación de contenido mineral, composición elemental, y emisión ionoluminiscente.

5.2.1 Identificación mineral

Los análisis por FTIR (ver tabla 5.1) mostrados en la fig. 5.3 identificaron como componente mayoritario a la albita en la muestra blanca, jadeíta en luna, una combinación de jadeíta con albita en lila y selva, y jadeíta con onfacita en la muestra verde claro. La presencia de onfacita se identificó por medio de dos bandas vibracionales en 960 y 1060 cm^{-1} reportadas por Mei *et al.* [109].

Tabla 5.1 Minerales identificados en las cinco muestras por medio de las diferentes técnicas de análisis no destructivas, y el análisis por SEM-EDS para su comparación.

Técnica/muestra	Blanco	Lila	Luna	Selva	Verde claro
FTIR	Ab	Ab, Jd	Jd	Ab, Jd	Jd, Omp*
XRD	Ab, Pl, Jd*	Ab, Jd, Pl*	Jd	Ab, Jd	Jd, Jd-Hd*, Omp
PIXE	Ab/Jd**, Pl, Kfs, Grs, Ttn	Ab/Jd**, Pl, Kfs, Grs, Ttn	Jd	Ab/Jd**, Jd-Hd*	Jd, Jd-Hd*, Omp, Ttn
IL	Ab/Jd/Kfs**, Pl*, Grs	Ab/Jd/Kfs**, Grs	Jd	Jd	Jd
SEM - EDS	Ab, Jd, Pl, Kfs, Grs, Ttn	Ab, Jd, Pl, Kfs, Grs, Ttn	Jd	Ab, Jd, Jd-Hd	Ab, Jd, Jd-Hd, Omp, Ttn

Ab = albita, Grs = grossular, Jd = jadeíta, Jd – Hd = jadeíta – hedenbergita, Kfs = feldespatos potásicos, Omp = onfacita, Pl = plagioclasa, Ttn = titanita.

* El mineral no se identificó claramente.

** No fue posible distinguir entre minerales.

Los resultados del estudio por XRD en las muestras sólidas se detallan en la fig. 5.4. Estos confirmaron la presencia de todos los minerales identificados por FTIR, y se detectaron reflexiones relacionadas con otras fases minerales (ver tabla 5.1). Para la muestra blanca, se detectó una fase de plagioclasa cálcica (anortita), y en uno de los difractogramas adquiridos se observó una posible presencia de jadeíta. Los difractogramas de las muestras selva y verde claro revelaron la presencia de una jadeíta cálcica-ferrosa, en la cual el CaFe^{2+} sustituyen al NaAl en una fase entre jadeíta y hedenbergita (Jd - Hd) [110].

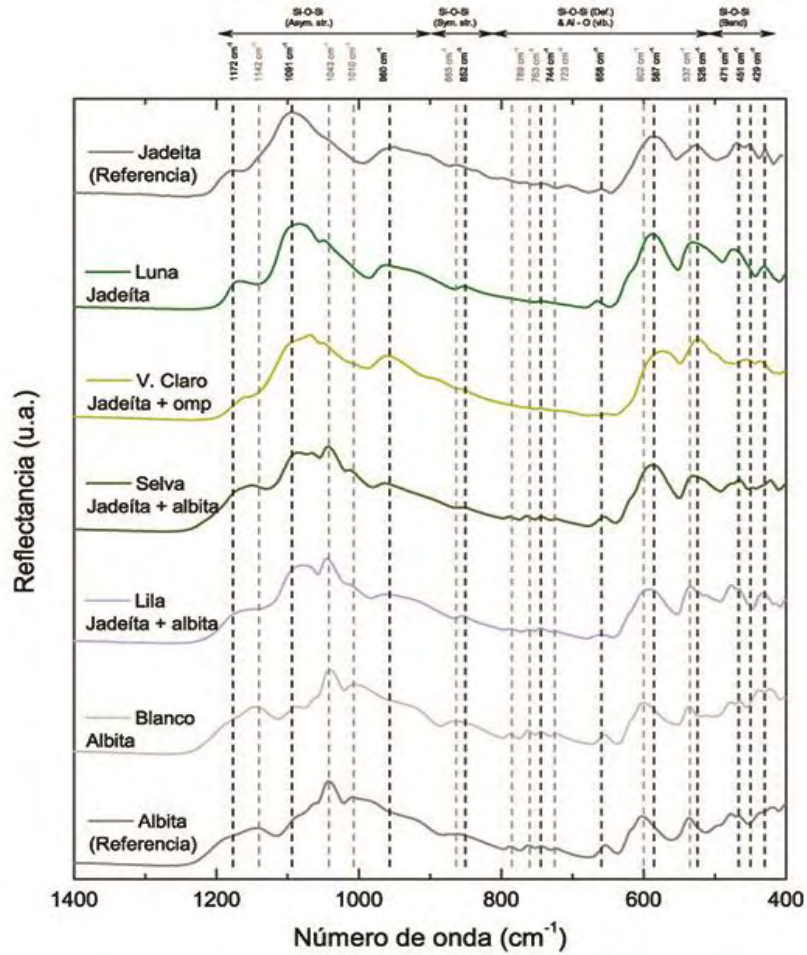


Fig. 5.3 Identificación mineral por FTIR de las cinco muestras, y espectros de referencia de albíta y jadeíta utilizados para su identificación [108].

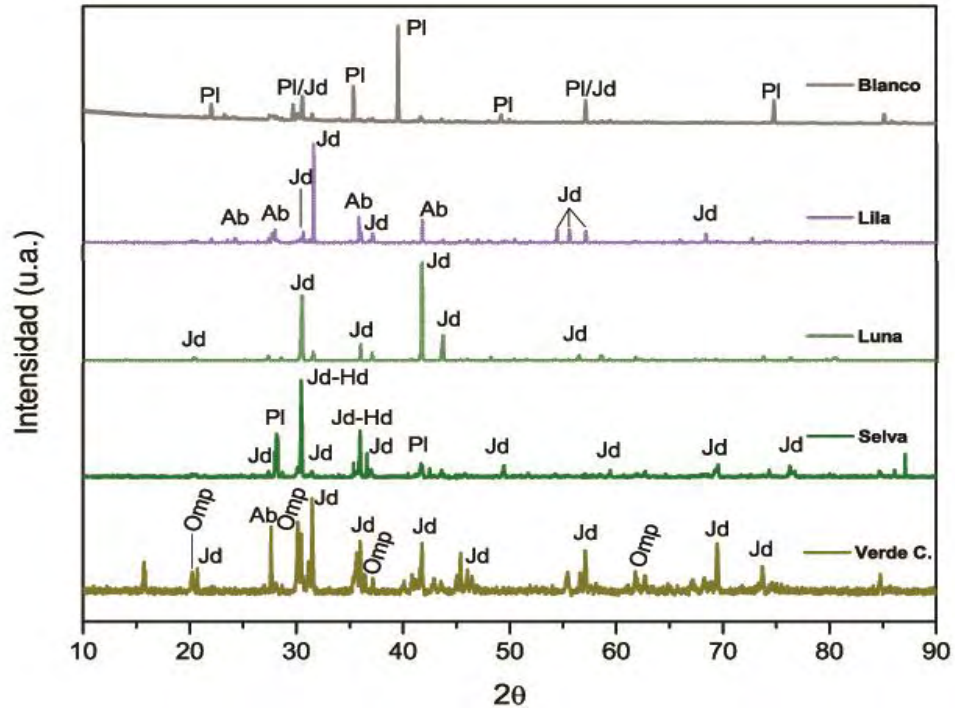


Fig. 5.4 Análisis por XRD mostrando los minerales asociados en cada muestra.

Los mapas elementales mostrados en las figuras 5.5 y 5.6, junto con las concentraciones elementales de los análisis puntuales obtenidas por PIXE, sugieren la presencia de diferentes minerales asociados a aquellos identificados por FTIR y XRD. La similitud en las concentraciones elementales entre la albita y jadeíta no permitió diferenciar entre ambos minerales.

En las muestras blanca y lila (fig. 5.5 y tabla 5.1), aparte de albita y jadeíta, se observaron feldespatos alcalinos (potásicos) y plagioclasas (cálcicos). También se detectaron zonas con una concentración de calcio y titanio entre 16 y 19 wt %, las cuales se relacionaron con la presencia de titanita, un mineral asociado tanto a los feldespatos y a los piroxenos [111]. Adicionalmente se identificó la presencia del granate grosularia ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), un mineral rico en calcio y aluminio que ha sido asociado con la jadeíta [112].

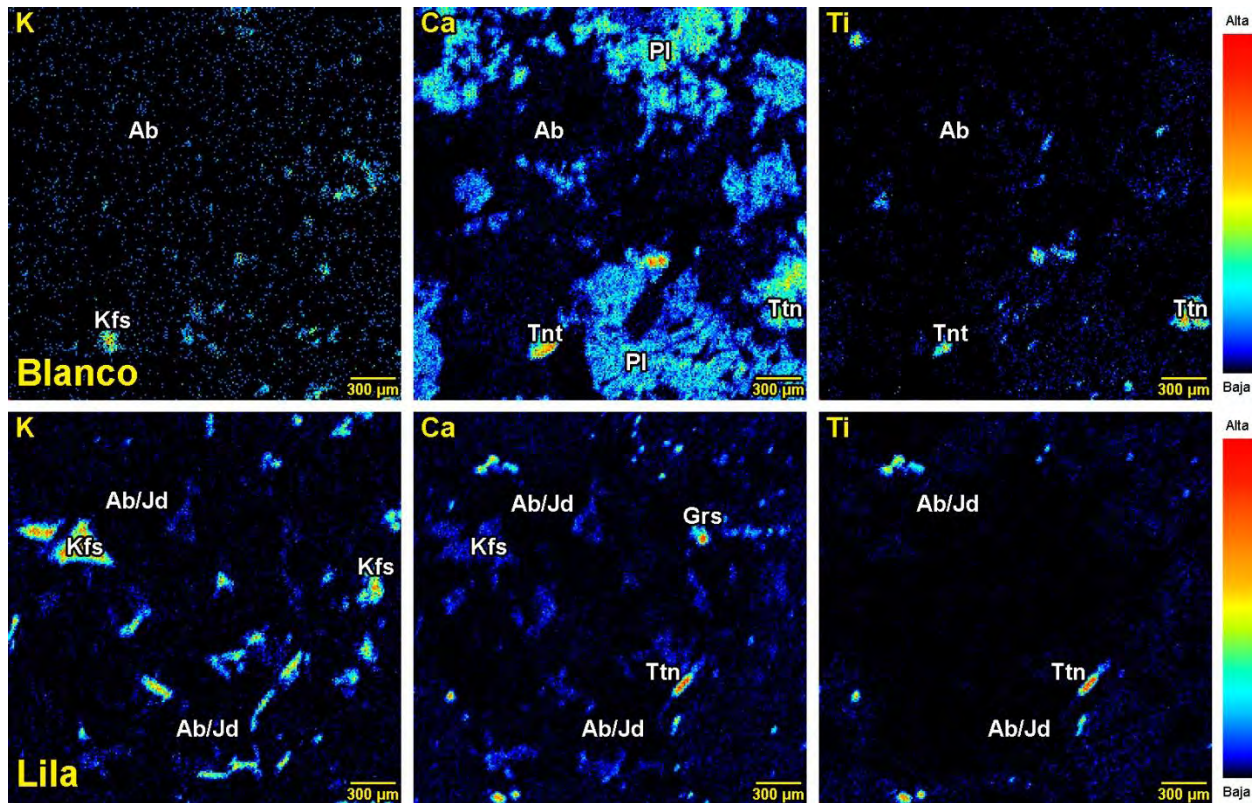


Fig. 5.5 Mapas elementales y sus minerales asociados en las muestras blanca y lila. Ab = albita, Grs = grossular, Kfs = feldespato potásico, Pl = plagioclasa, Ttn = titanita, Ab/Jd = albita ó jadeíta.

En las muestras con tonalidades verdes (fig. 5.6 y tabla 5.1), la asociación de zonas con alto contenido de calcio e hierro confirman la presencia de una jadeíta cálcica-ferrosa (Jd-Hd) observada por XRD. En selva, estas zonas también presentan un mayor contenido de titanio y manganeso. La muestra luna presentó una composición elemental con distribución espacial relativamente homogénea, siendo apenas perceptibles las zonas de mayor contenido de calcio e hierro. En la muestra verde claro, la presencia de onfacita fue fácilmente identificable, junto con pequeños granos de titanita.

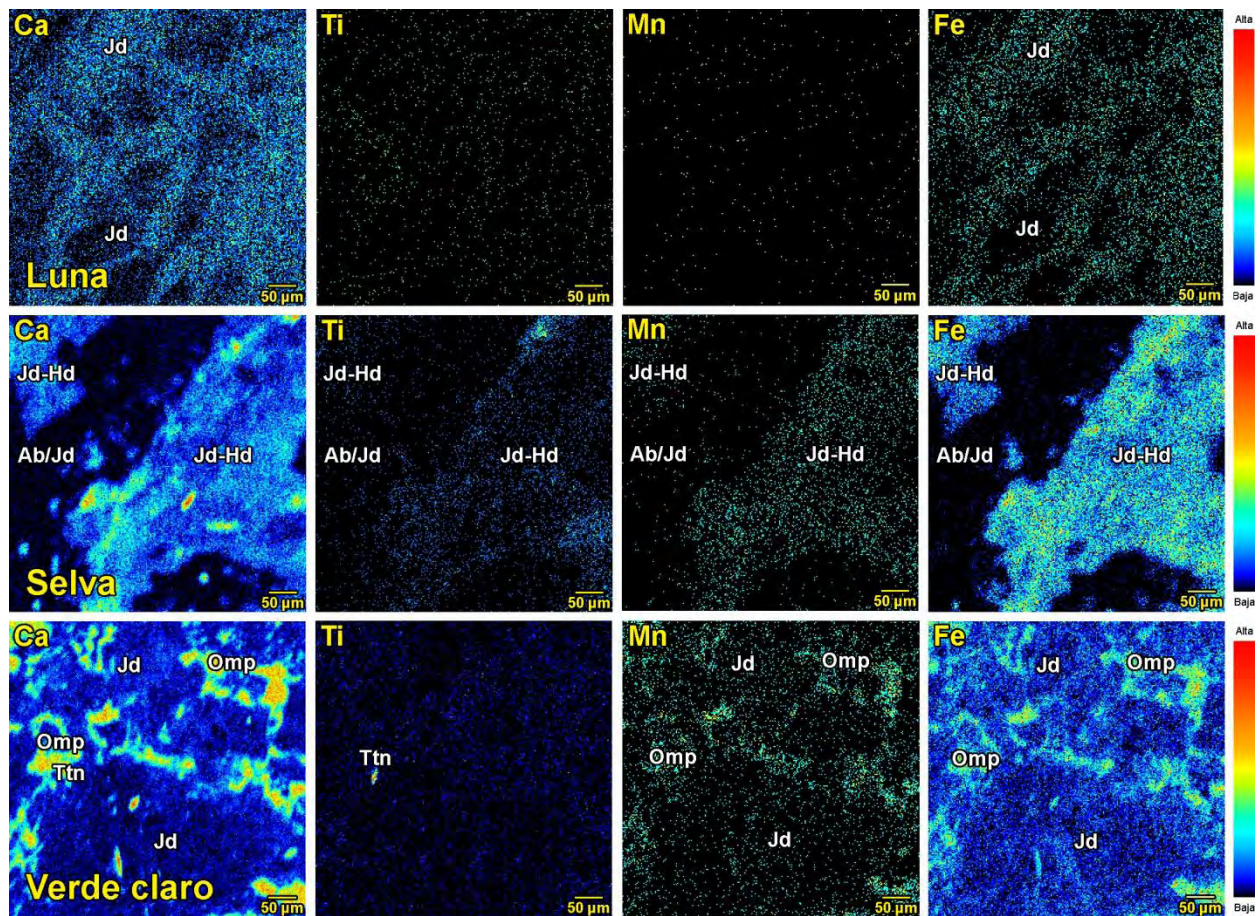


Fig 5.6 Mapas elementales y sus minerales asociados en las muestras luna, selva y verde claro. Jd = jadeíta, Jd – Hd = jadeíta – hedenbergita, Omp = onfacita Ttn = titanita, Ab/Jd = albita ó jadeíta.

Como se muestra en la tabla 5.1, la identificación mineral realizada por medio de FTIR, XRD y PIXE pudo ser confirmada por los análisis de SEM-EDS (fig. 5.7), los cuales se realizaron únicamente alrededor de los puntos de análisis señalados en la fig. 5.2.

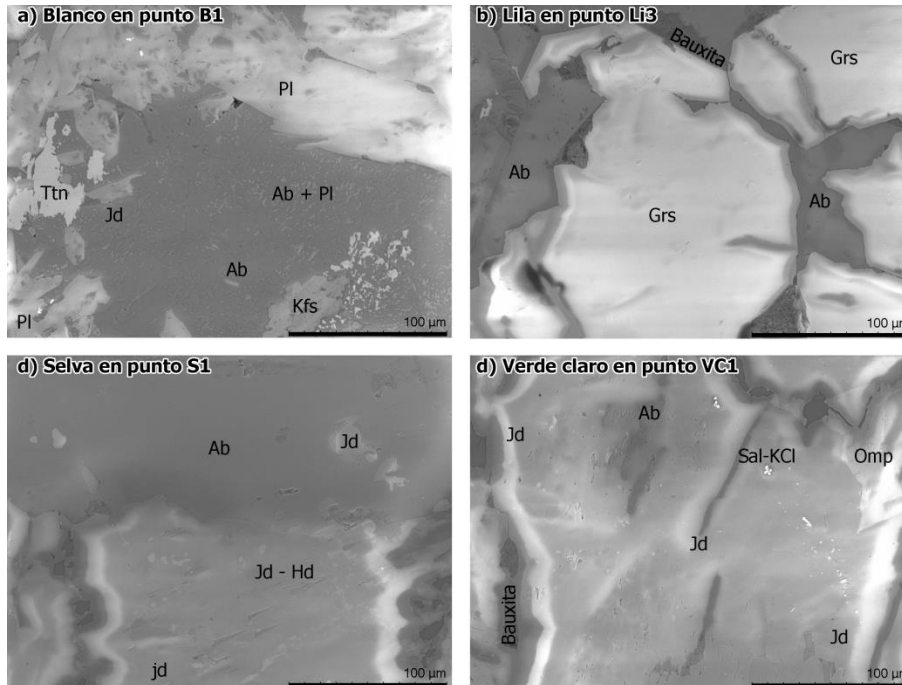


Fig. 5.7 Imágenes de electrones retrodispersados en las zonas analizadas por μ -PIXE y μ -IL. a) Blanco, punto W1. La zona muestra una rica variedad de minerales, entre ellos granos de plagioclasas y jadeíta más pequeños que el área de análisis de μ -PIXE (7 μ m x10 μ m). b) Lila, punto Li3. Zona con albita y granos de grosularia. Las inclusiones de bauxita provienen del proceso de pulido. c) Selva, punto S1. Jadeíta con zonas de alto contenido de calcio e hierro (Jd – Hd) y albita. d) Verde claro, punto VC1. Zona con onfacita y jadeíta. Se encontraron pequeños granos de albita. Las sales de potasio y cloro detectadas pueden ser residuos de los fluidos involucrados en el proceso de formación del mineral [92].

5.2.2 Composición elemental

Se realizaron análisis simultáneos de μ -PIXE y μ -IL con la microsonda de iones del IFUNAM. Debido a que en el momento del análisis no se podían generar mapas de distribución elemental, se desplazó la muestra frente al haz y las zonas de irradiación para el estudio fueron seleccionadas en base a los diferentes colores emitidos por la ionoluminiscencia.

A causa de la falta de mapas elementales para la selección de zonas de análisis, y a la heterogeneidad en de las muestras (observable en las figuras 5.5 – 5.7), es posible que las concentraciones elementales aquí reportadas contengan información de

más de un grano mineral, lo cual no permitió identificar claramente los minerales presentes en los puntos de análisis. Debido a la similitud en la composición elemental de la jadeíta y albíta, estas no pudieron ser distinguidas claramente.

La tabla 5.2 presenta los resultados de los análisis elementales para las muestras blanco y lila. Las concentraciones en óxidos obtenidas para estas muestras se presentan en la tabla 5.3. Éstas indicaron la posible presencia de plagioclasas en los puntos de análisis B2 y B4, feldespato potásico en el punto Li1 y grosularia en los puntos W3 y Li3.

Tabla 5.2 Concentraciones elementales en las muestras blanco y lila obtenidas por PIXE con protones de 3 MeV. Incertidumbre promedio de 5% y 15% para elementos mayoritarios y traza respectivamente.

		B1	B2	B3	B4	Li1	Li2	Li3
Na	%	6.7	10.4	0.5	6.9	7.5	10.2	4.6
Mg	%	-	1.3	-	-	0.4	-	0.7
Al	%	10.4	11.0	10.8	9.3	15.1	12.7	13.3
Si	%	32.8	26.9	18.1	30.0	26.3	29.0	15.7
Ca	%	0.58	3.86	27.05	5.71	0.15	0.06	23.03
Fe	%	0.04	0.09	0.06	0.09	0.05	0.02	0.07
S	µg/g	-	-	-	-	-	-	95
Cl	µg/g	184	-	-	-	-	212	114
K	µg/g	193	330	1672	778	36751	82	1788
Ti	µg/g	-	42	9364	2846	309	107	8338
V	µg/g	-	-	363	-	151	-	-
Cr	µg/g	-	30	126	77	-	-	121
Mn	µg/g	-	-	-	798	-	-	127
Ni	µg/g	27	61	-	14	-	93	-
Cu	µg/g	-	-	-	14	-	78	-
Zn	µg/g	-	20	30	-	-	54	-
Ga	µg/g	-	-	38	-	61	49	-
Sr	µg/g	890	549	36	399	-	175	-
Zr	µg/g	85	54	80	-	-	-	-

Tabla 5.3 Concentraciones de óxidos en las muestras blanco y lila, con los minerales asociados a cada punto.

		Feldespatos					Granates		
		B1	B2	B4	Li1*	Li2*	B3	Li3	
Na ₂ O	%	9.09	13.97	9.25	10.13	13.7	0.72	6.16	
MgO	%	-	2.1	-	0.6	-	-	1.17	
Al ₂ O ₃	%	19.73	20.8	17.56	28.45	24.04	20.44	25.2	
SiO ₂	%	70.09	57.46	64.25	56.23	62.06	38.76	33.68	
CaO	%	0.8	5.4	7.99	0.21	0.08	37.85	32.23	
FeO	%	0.05	0.12	0.12	0.06	0.02	0.08	0.09	
SO ₃	µg/g	-	-	-	-	-	-	237	
Cl	µg/g	184	-	-	-	212	-	114	
K ₂ O	µg/g	232	397	937	44270	99	2014	2154	
TiO ₂	µg/g	-	70	4747	514	178	15620	13909	
V ₂ O ₅	µg/g	-	-	-	268	-	649	-	
Cr ₂ O ₃	µg/g	-	53	112	-	-	184	177	
MnO	µg/g	-	-	1030	-	-	-	164	
NiO	µg/g	35	77	17	-	118	-	-	
CuO	µg/g	-	-	17	-	98	-	-	
ZnO	µg/g	-	25	-	-	68	37	-	
Ga ₂ O ₃	µg/g	-	-	-	81	66	51	-	
SrO	µg/g	1052	649	472	-	207	42	-	
ZrO ₂	µg/g	114	73	-	-	-	108	-	
Número de iones en base a:		8 O					12 O		
	Si	3.035	2.637	2.889	2.546	2.758	Si	2.956	2.585
	Ti	0	0	0.016	0.002	0.001	Ti	0.09	0.080
	Al	1.006	1.125	0.93	1.151	1.259	Al IV	0.044	0.415
	Fe ²⁺	0.002	0.005	0.005	0.003	0.001	Al VI	1.793	1.864
	Mg	0	0.144	0	0.041	0	Cr	0.001	0.001
	Ca	0.037	0.265	0.385	0.01	0.004	Fe ²⁺	0.005	0.006
	Na	0.763	1.244	0.806	0.890	1.180	Mn	0	0.001
	K	0.001	0.002	0.005	0.256	0.001	Mg	0	0.134
							Ca	3.093	2.650
							Na	0.106	0.918
	Ab	95.2	82.3	67.4	77	99.6	Grs	93.9	69.94
Mol. %	Or	0.2	0.2	0.4	22.1	0	Mj	5.94	26.34
	An	4.7	17.6	32.2	0.9	0.3	Prp	0	3.53

Ab: albita, Or: ortoclasa, An: anortita, Grs: grosular, Mj: majorita, Prp: piropo.

* No se pudo distinguir claramente entre jadeíta y albita con la información elemental.

La tabla 5.4 presenta los resultados de los análisis elementales para las muestras luna, selva y verde claro. En la tabla 5.5 muestran las concentraciones de óxidos obtenidas para dichas muestras. Los puntos de análisis se han relacionado con la presencia de jadeíta -teniendo una mayor pureza la muestra luna- y onfacita en el punto VC4. Adicionalmente es posible apreciar las zonas con alto y bajo contenido de calcio e hierro observadas en los mapas elementales.

Tabla 5.4 Concentraciones elementales en las muestras luna, selva y verde claro, obtenidas por PIXE con protones de 3 MeV. Incertidumbre promedio de 5% y 15% para elementos mayoritarios y traza respectivamente.

		L1	L2	L3	S1	S2	S3	VC1	VC2	VC3	VC4
Na	%	10.4	13.1	10.0	8.3	7.5	6.9	7.8	8.3	7.8	3.8
Mg	%	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3
Al	%	11.5	12.3	11.3	11.8	12.6	10.1	12.7	12.1	11.4	5.8
Si	%	29.1	26.9	29.3	29.7	29.8	31.8	29.8	29.8	29.9	26.7
Ca	%	1.10	0.75	1.24	0.56	0.74	1.00	0.62	0.70	1.62	8.68
Fe	%	0.33	0.24	0.34	1.37	0.68	1.35	0.55	0.78	1.19	3.75
P	µg/g	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12692
S	µg/g	92	-	-	-	59	-	-	-	-	1636
Cl	µg/g	-	222	-	48	55	73	134	99	-	312
K	µg/g	162	653	308	111	549	309	635	-	474	-
Ti	µg/g	218	208	229	718	-	122	232	241	273	246
Mn	µg/g	121	93	81	304	758	408	168	171	264	1948
Co	µg/g	386	-	-	-	-	112	-	-	-	-
Ni	µg/g	80	-	27	-	-	14	-	-	-	50
Cu	µg/g	60	75	-	28	39	13	-	-	-	-
Zn	µg/g	26	33	72	40	38	15	23	21	59	84
Ga	µg/g	77	38	47	40	29	-	43	27	34	-
Sr	µg/g	107	-	-	-	70	70	52	-	-	-
Zr	µg/g	104	-	204	-	-	-	-	-	-	-

La variación en el color de las muestras, de blanco a verde claro y oscuro se ha relacionado directamente con el contenido de hierro en estas muestras de jadeíta, y con la presencia de onfacita en la muestra verde claro.

Tabla 5.5 Concentraciones de óxidos en las muestras luna, selva y verde claro, con los minerales asociados a cada punto.

		Piroxenos									
		L1	L2	L3	S1	S2	S3	VC1	VC2	VC3	VC4
Na ₂ O	%	13.99	17.65	13.54	11.25	10.1	9.29	10.54	11.19	10.45	5.14
MgO	%	0.97	-	-	-	-	-	-	-	-	5.47
Al ₂ O ₃	%	21.76	23.2	21.43	22.3	23.83	19.06	23.98	22.79	21.5	11.02
SiO ₂	%	62.14	57.56	62.69	63.48	63.84	68.11	63.72	63.79	63.88	57.03
P ₂ O ₅	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9
CaO	%	1.54	1.05	1.73	0.78	1.03	1.39	0.86	0.98	2.27	12.15
FeO	%	0.43	0.31	0.44	1.76	0.87	1.74	0.71	1	1.53	4.83
SO ₃	µg/g	230	-	-	-	59	-	-	-	-	-
Cl	µg/g	-	222	-	48	55	73	134	99	-	123
K ₂ O	µg/g	195	786	371	133	661	372	765	-	571	-
TiO ₂	µg/g	363	348	381	1198	-	203	387	401	455	411
MnO	µg/g	156	120	104	392	979	526	216	221	341	2515
CoO	µg/g	491	-	-	-	-	142	-	-	-	-
NiO	µg/g	102	-	34	-	-	18	-	-	-	64
CuO	µg/g	75	94	-	35	49	16	-	-	-	-
ZnO	µg/g	32	41	90	50	47	18	28	26	73	365
Ga ₂ O ₃	µg/g	103	51	64	53	39	-	58	37	46	-
SrO	µg/g	126	-	-	-	82	82	61	-	-	-
ZrO ₂	µg/g	140	-	275	-	-	-	-	-	-	-
Número de iones en base a 6 O											
Si		2.073	1.976	2.105	2.118	2.109	2.245	2.104	2.118	2.132	2.086
Ti		0.001	0.001	0.001	0.003	0	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Al IV		0	0.024	0	0	0	0	0	0	0	0
Al VI		0.855	0.915	0.848	0.877	0.928	0.741	0.933	0.892	0.846	0.475
Fe ²⁺		0.012	0.009	0.012	0.049	0.024	0.048	0.019	0.279	0.043	0.148
Mn		0	0	0	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008
Mg		0.048	0	0	0	0	0	0	0	0	0.298
Ca		0.055	0.038	0.062	0.027	0.036	0.049	0.030	0.035	0.081	0.476
Na		.905	1.175	0.881	0.728	0.647	0.594	0.675	0.720	0.676	0.364
K		0.001	0.003	0.002	0.001	0.003	0.002	0.003	0	0.002	0
		Jd	Jd	Jd	Jd	Jd*	Jd*	Jd*	Jd	Jd	Omp

Jd: jadeíta, Omp: onfacita.

* La jadeíta no se identificó claramente utilizando los cálculos de Morimoto [113].

A partir de la tabla 5.5, y utilizando el programa PX-NOM [114], basado en la clasificación de Morimoto [113], se ha generado un diagrama mostrando la clasificación de los puntos de análisis en piroxenos sódicos (Na), sódico-cálcicos (Na – Ca) y Quad (Ca + Mg + Fe) (fig. 5.8a) y su ubicación dentro del diagrama ternario de composición para piroxenos Na y Na – Ca (fig. 5.8b). Estos diagramas muestran como los puntos de análisis se encuentran dentro de los piroxenos sódicos, siendo clasificados como jadeíta, con la excepción de onfacita en VC4. Como se mencionó anteriormente, es posible que los puntos de selva y verde claro que han sido identificados como piroxenos “otros” (fig. 5.8a) sea debido a la presencia de otros minerales dentro de la zona de análisis.

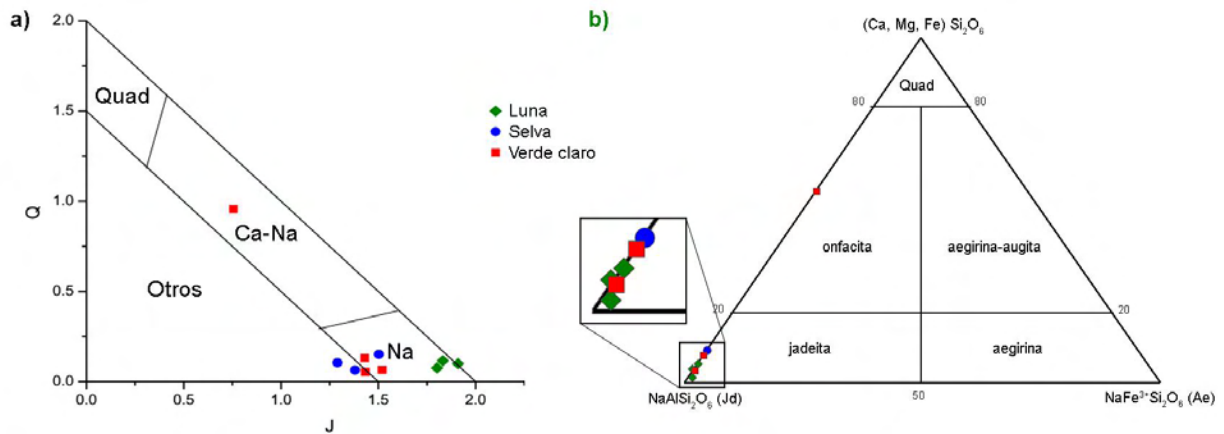


Fig. 5.8 Ubicación de los puntos de análisis dentro de los diagramas de composición para piroxenos Morimoto [113]. a) Diagrama Q (Ca + Mg + Fe²⁺) – J (2Na), b) Diagrama ternario de composición para piroxenos Na y Na – Ca.

5.2.3 Emisión luminiscente por micro-IL

Todas las muestras analizadas presentaron una emisión luminiscente característica, con variaciones en su espectro de emisión al irradiar diferentes zonas de la muestra. En las muestras blanco y lila (fig. 5.9), los puntos de análisis B1, B2, W1 y W2 muestran una emisión ultra violeta (UV) intensa. En estos puntos, las concentraciones elementales obtenidas simultáneamente con μ -PIXE indicaron la

presencia de feldespatos potásicos, jadeíta y/o albita, los cuales fueron confirmados por SEM-EDS. En la literatura se han reportado feldespatos potásicos que muestran una emisión UV intensa [115], así como una emisión violeta para jade blanco y morado [116] [117], pero hasta donde sabemos, este espectro característico con máximo entre 330 y 340 nm no ha sido reportado para la jadeíta y albita.

La presencia de grosularia en los puntos B3 y Li3 también se confirmó por su espectro de luminiscencia, mostrando su emisión de Mn^{2+} característica en 588 nm, y una banda adicional de V^{2+} en 719 nm [116] [118], la cual sólo fue observada en la muestra blanco.

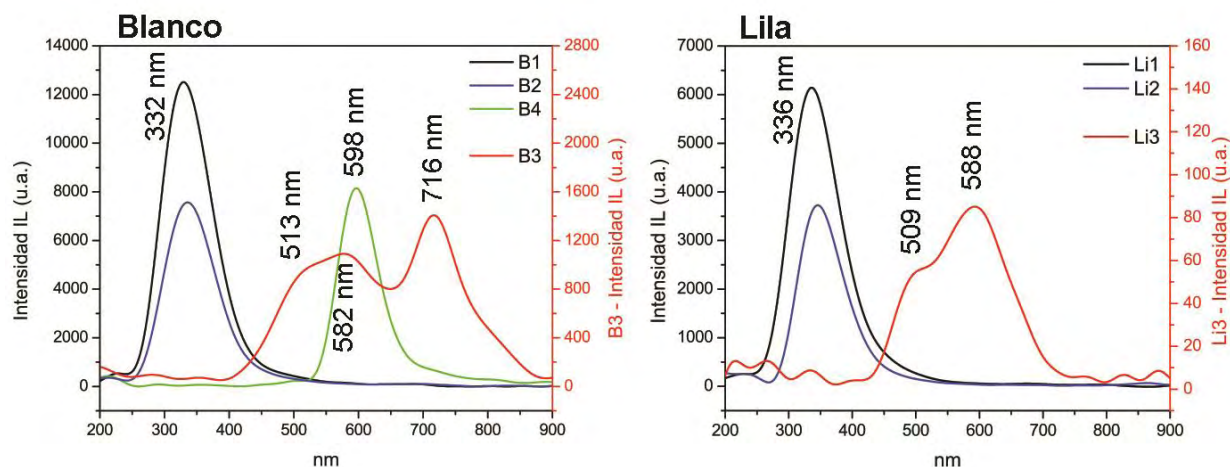


Fig. 5.9 Espectros de μ -IL de las muestras blanco y lila. Se puede apreciar la emisión de diferentes minerales: feldespatos potásicos, albita y/o jadeíta en B1, B2, Li1 y Li2, grosularia en W3 y Li3 y probable plagioclasa en W4.

El punto de análisis B4 presenta un caso interesante. Su concentración elemental sugiere la presencia de una plagioclasa, pero su espectro luminiscente muestra un pico intenso en 598 nm que no coincide con la emisión reportada para plagioclasas, con máximo en 570 nm [116]. En la literatura y en las bases de datos no se ha encontrado un mineral relacionado con la albita o jadeíta que posea una composición elemental similar a aquella obtenida para el punto B4, y que muestre esta emisión característica en 598 nm. Existen reportes de un desplazamiento en la posición del pico luminiscente a mayores longitudes de onda para plagioclasas lunares, cuando

estas son sometidas a un impacto a altas presiones [119]. Esta emisión también podría indicar la presencia de granos de un mineral desconocido que no ha sido identificado con las técnicas aplicadas.

La desconvolución en curvas gaussianas del espectro IL obtenido en el punto B1 se muestra en la fig. 5.10a. Esta desconvolución muestra la presencia de emisiones adicionales alrededor de 420 y 468 nm. La luminiscencia en feldespatos ha sido estudiada por múltiples autores; la asignación de centros luminiscentes mostrados en la fig. 7a se realizó utilizando la base de datos compilada por Götze [31]. La banda UV encontrada en 3.9 eV (320 nm) sólo ha sido reportada por estudios de termoluminiscencia [120] atribuida a defectos asociados con la posición del sodio en la estructura cristalina [121].

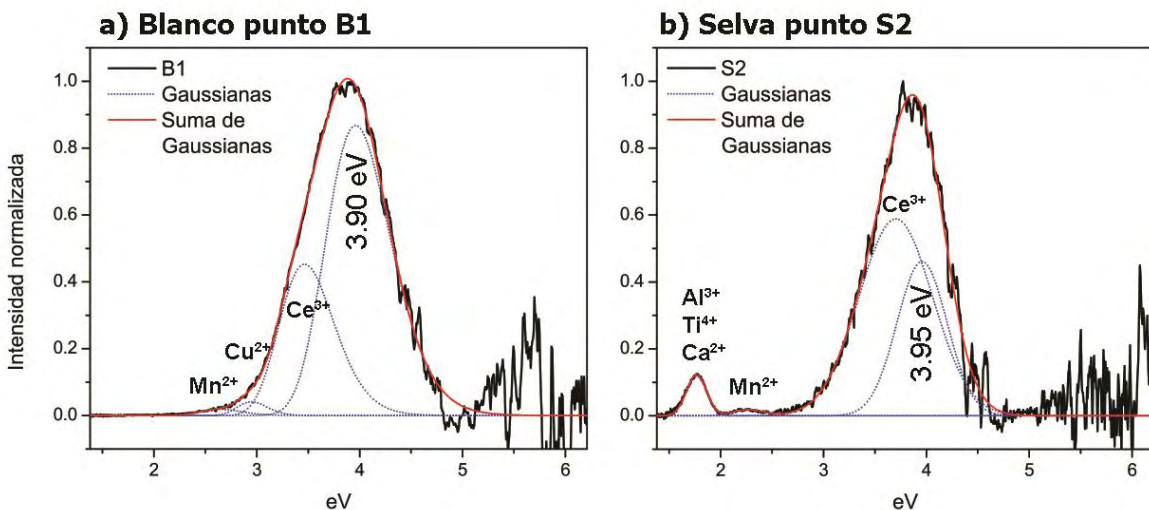


Fig. 5.10 Desconvolución en curvas gaussianas de los espectros IL. a) Albita en el punto B1, mostrando los centros luminiscentes compilados por Götze [31] para feldespatos y una banda en 3.9 eV. b) Jadeíta en el punto S2 con los centros luminiscentes propuestos por Ruvalcaba *et al.* [106], con una banda adicional en 3.95 eV.

Los espectros de ionoluminiscencia obtenidos de las muestras con tonos verdes se muestran en la fig. 5.11. Estas piezas presentan una luminiscencia característica con tres bandas previamente reportadas para la jadeíta [106] [116] [122]. La primera banda se encuentra en el UV, con máximos entre 330 y 355 nm, la segunda en el verde, con máximo alrededor de 560 nm, y la tercer banda en el límite entre rojo e

infrarrojo, con máximo apenas superior a 700 nm. Las variaciones en los espectros luminiscentes obtenidos de una misma muestra pueden ser evidencia de secuencias de cristalización durante la formación de la roca [123]. En las zonas asociadas con onfacita de la muestra verde claro no se ha detectado una emisión luminiscente.

La luminiscencia producida en jadeíta aún requiere de un estudio exhaustivo para determinar la naturaleza de los centros luminiscentes, existiendo grandes desacuerdos en aquellos reportados en la escasa literatura referente a la luminiscencia de jadeíta [106] [117] [122] [124] [125].

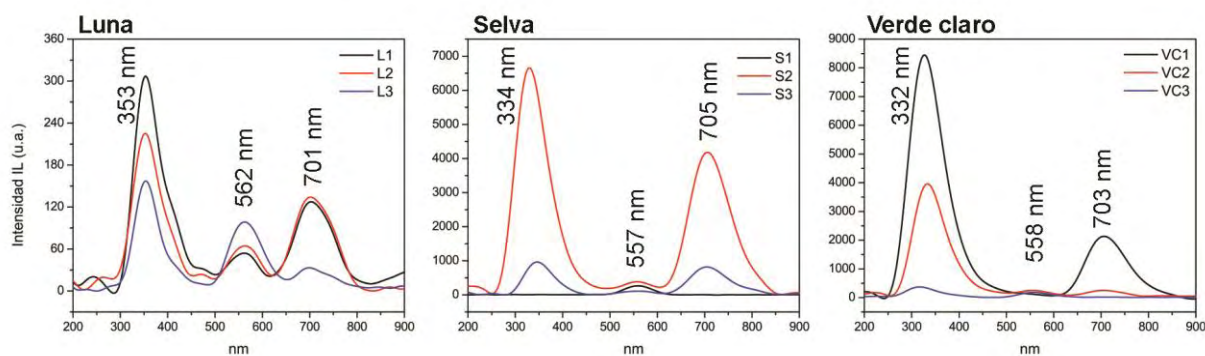


Fig. 5.11 Espectros de μ -IL de las muestras luna, selva y verde claro.

Los centros luminiscentes asignados en la fig. 5.10b están basados en aquellos propuestos por Ruvalcaba *et al.* [106] y por Dopfel *et al.* [124]. Estos estudios asignaron la banda UV a impurezas de Ce^{3+} emitiendo en 330 nm, y las emisiones verdes alrededor de 580 nm a impurezas de Mn^{2+} . Estos mismos estudios asignaron la emisión roja alrededor de 700 nm a una combinación de impurezas de Al^{3+} , Ti^{4+} y Ca^{2+} , mientras estudios desarrollados en el laboratorio de AGLAE asociaron esta banda al manganeso [122]. Por medio de la desconvolución de las muestras selva y verde claro también se encontró una banda de emisión en 3.95 eV (313 nm) que no se ha encontrado reportada para la jadeíta.

Durante la adquisición de IL se observó un decaimiento exponencial en la intensidad de la emisión UV en las muestras blanco y lila, y en las emisiones UV y rojas de las muestras selva y verde claro. La fig. 5.12 nos muestra este decaimiento para la muestra verde claro, con los espectros adquiridos cada 2×10^{17} protones incidentes/cm²

(100 seg.) hasta una fluencia iónica total de 2.5×10^{18} iones/cm² (21 min.). La formación de una banda en 480 nm después de una irradiación de 4.1×10^{17} iones/cm² puede relacionar esta emisión con la formación de nuevos defectos en la estructura cristalina [24].

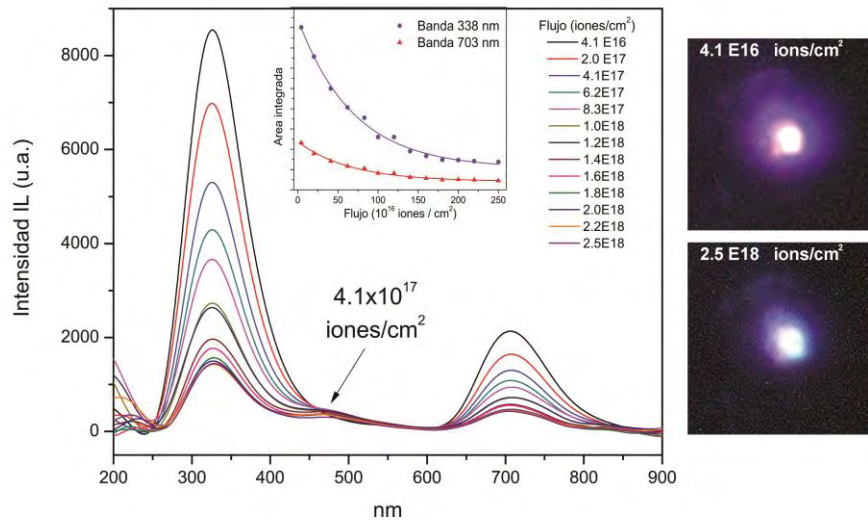


Fig. 5.12 Decaimiento en la emisión luminiscente conforme aumenta la fluencia iónica. Los espectros se adquirieron cada 100 seg. durante 21 min. El recuadro muestra el decaimiento exponencial en las áreas de las curvas. Las imágenes muestran el cambio visible en el color de la emisión de violeta a blanco-azul.

5.3 Discusiones

Los minerales identificados en las muestras se presentaron en la tabla 5.1. Esta tabla también permite observar como la identificación mineral obtenida por medio de la metodología propuesta es similar al contenido mineral identificado por SEM-EDS.

Los diagramas de composición mineral mostrados en la fig. 5.9 permiten diferenciar a la muestra luna de selva y verde claro. No obstante, la limitada cantidad de puntos de análisis, y la posible presencia de otros minerales en las zonas de análisis, no permite clasificar claramente la división entre las diferentes muestras. No obstante, se han utilizado los resultados de los análisis puntuales generados con la

microsonda de Lisboa para identificar una tendencia en la concentración de manganeso y hierro presente en los granos de albita y jadeíta de las muestras (fig. 5.13). Esta tendencia nos permite diferenciar entre las 5 muestras analizadas utilizando únicamente información sobre el contenido elemental, por lo cual se podrían utilizar estos elementos como marcadores para estudios de procedencia.

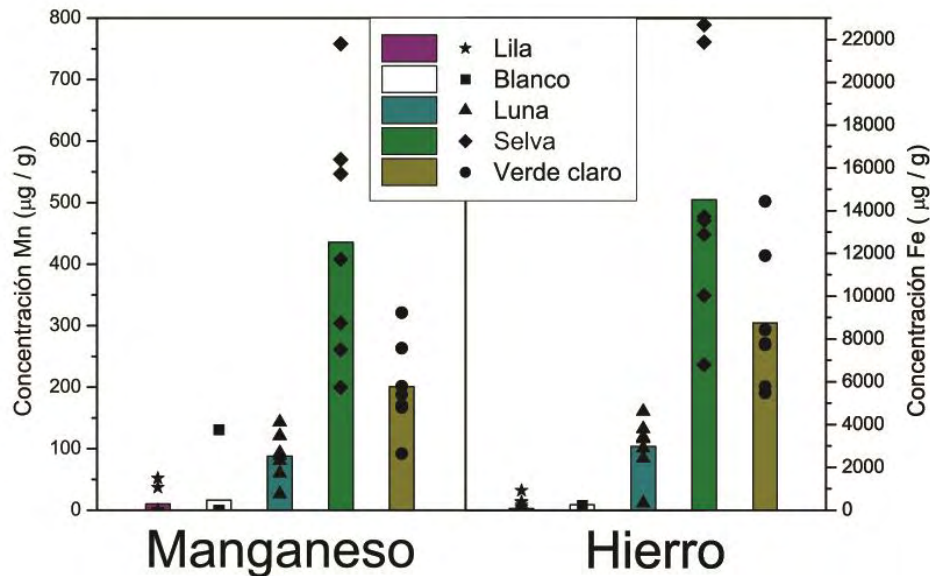


Fig. 5.13 Concentraciones de manganeso y hierro adquiridas de los granos de albita y jadeíta. Los símbolos representan las concentraciones obtenidas de análisis puntuales y las barras muestran su promedio. Las concentraciones fueron adquiridas con protones de 2 MeV en la microsonda de Lisboa y protones de 3 MeV en la microsonda del IFUNAM.

También se han observado aspectos característicos en la ionoluminiscencia adquirida de estas cinco muestras. Utilizando la emisión de los granos de jadeíta y albita, es sencillo diferenciar las muestras blancas con su emisión UV de aquellas con tonalidades verdes, con sus tres bandas características. Entre las muestras blancas, la banda de 716 nm encontrada en los granos de grosularia de la muestra blanco no ha sido observada en la muestra lila, permitiendo diferenciar entre ellas. En las muestras con tonalidades verdes, la luminiscencia de la muestra luna es de mucho menor intensidad que el resto, y fue la única muestra en no presentar una emisión alrededor de 320 nm al realizar la deconvolución Gaussiana. Selva es la única muestra en presentar zonas con emisión puramente verde (punto S1), mientras que verde claro fue

la única muestra verde en presentar zonas de luminiscencia sin una clara banda de emisión en el verde (punto VC1).

La escasa cantidad de muestras analizadas no nos permite tener resultados estadísticamente significativos para la identificación de propiedades físicas que sirvan como marcadores para discriminar entre fuentes geológicas y que por lo tanto sean útiles para realizar estudios de procedencia.

Estos resultados pueden ser comparados con aquellos encontrados en la literatura. En particular, el estudio por el grupo de AGLAE de una muestra de jadeíta proveniente del valle de Motagua [122], realizado utilizando una microsonda de iones a presión atmosférica, reporta una composición de jadeíta y onfacita, con espectros de emisión luminiscente en las diferentes zonas de su muestra similares a aquellos obtenidos en nuestra muestra verde claro. Una diferencia en esta comparación es la banda cercana a 800 nm observada por el grupo de AGLAE.

Además de aumentar el número de muestras analizadas con procedencia georeferenciada mediante el uso de GPS, existen ciertas mejoras que se podrían implementar a la metodología propuesta:

- Para mejorar la detección de sodio, se propone el uso de la técnica de PIGE para detectar los rayos γ producidos por el núcleo de sodio en 440 keV [1].
- El uso de IL con resolución temporal podría proporcionar marcadores adicionales para estudios de procedencia [126].
- La implementación de espectroscopia Raman sería un complemento natural para la caracterización mineral por medios no destructivos con resolución micrométrica [127] [128], especialmente si se utiliza en modo de barrido [129].
- El uso de una microsonda de iones en condiciones de presión atmosférica dificultaría la identificación de los granos minerales encontrados con dimensiones menores a 30 μm . No obstante, su empleo sería conveniente para el estudio de piezas arqueológicas de mayor tamaño.

5.4 Conclusiones del capítulo

Las cinco muestras de jadeíta procedentes del valle de Motagua se han caracterizado con éxito por medio de técnicas espectroscópicas y de micro-IBA, proporcionando una identificación mineral similar a aquella encontrada por SEM-EDS.

La metodología propuesta ofrece un medio para realizar una caracterización mineral, elemental y luminiscente de jadeíta por medios no destructivos, haciéndola adecuada para el estudio de objetos arqueológicos.

Las características singulares observadas en las propiedades de estas cinco piezas muestran el potencial de esta metodología para la realización de estudios de procedencia de piedras verdes. Se requiere el estudio de un gran número de muestras de todas las fuentes de jadeíta conocidas en el Valle de Motagua, y de más de una muestra por fuente, para permitir la identificación de marcadores estadísticamente significativos que permitan la realización de estudios de procedencia. Es claro que esta estrategia se puede ampliar para la caracterización de otro tipo de minerales.

Conclusiones generales

Se desarrolló con éxito la primera microsonda de iones operacional en el país, la cual permite el estudio de diversos materiales mexicanos, tanto naturales como sintéticos, de forma no invasiva y no destructiva con una alta sensibilidad en su caracterización elemental, sin la necesidad de que estos sean analizados fuera del país.

Se presentaron las características del montaje de la línea de microsonda y las dificultades encontradas tanto en la alineación de la línea completa y en la alineación de las lentes de cuadrupolo magnético.

Una vez optimizados los parámetros de operación y adquisición, se ha calculado la resolución espacial de $7\ \mu\text{m} \times 8.5\ \mu\text{m}$ para protones con energía de 3 MeV con una corriente de 100 pA, valor adecuado para la realización de una variedad de técnicas de análisis. También se identificaron los principales factores que limitan la resolución obtenida, en particular la extensión de la línea de irradiación, la distancia de trabajo y el bajo flujo iónico a través de las rendijas objeto, que obliga a darles una apertura mayor a la indicada por el fabricante para permitir el paso de una corriente iónica adecuada para realizar los análisis.

En cuanto a las técnicas de análisis, el diseño de la cámara de irradiación nos permitió la implementación de PIXE, RBS e IL en forma simultánea, utilizándose con éxito protones y partículas α para la caracterización de diversos materiales. La caracterización de las condiciones experimentales para PIXE, incluyendo los detectores de rayos X empleados, permitió la realización de análisis cuantitativos sin la necesidad de utilizar estándares en cada irradiación. Para IL se caracterizó el sistema espectroscópico, y se generó una curva de eficiencia que nos permite reducir la influencia de nuestro sistema de detección en los espectros obtenidos. Gracias a ello, los espectros de IL obtenidos en el IFUNAM y en laboratorios externos pueden ser comparados.

El estudio comparativo de la microsonda de iones del IFUNAM y de la microsonda de Lisboa evidenció ciertas virtudes y carecimientos de nuestro equipo. La

resolución espacial de 3 μm x 4 μm obtenida por el laboratorio de Lisboa en comparación con los 7 μm x 8.5 μm obtenidos en el IFUNAM, permite a Lisboa una mayor definición en el análisis de detalles finos. En cambio, el mayor tamaño de la cámara de irradiación de la microsonda del IFUNAM confiere más versatilidad a los análisis realizados, ya que permite el acomodo de más detectores y, por lo tanto, la realización simultánea de más técnicas de análisis.

La aplicación de la microsonda de iones del IFUNAM para el estudio de diversos materiales demostró su versatilidad y potencial tanto con el empleo de protones así como de núcleos de helio. Sobre el estudio de minerales, se encontró que la resolución espacial obtenida es suficiente para la distinción de los distintos granos minerales presentes en la roca, y permitiendo la realización de análisis puntuales sobre éstos. Aparte de mejorar la detección de elementos traza, la utilización dos detectores de rayos X para PIXE permitió la visualización de su distribución en los mapas elementales y su asociación a los elementos presentes. La sinergia de PIXE e IL es útil para conocer la composición elemental de estos granos y su emisión luminiscente, lo que permitió en muchos casos la identificación de los minerales en cuestión.

El empleo de micro-PIXE en metales hizo posible conocer la aleación utilizada, las variaciones espaciales en las concentraciones elementales de la aleación y la segregación de algunos elementos. El uso de partículas α para la caracterización de películas doradas en hilos metálicos con espesores nanométricos permitió la distinción de la capa de oro aplicada y la determinación de su espesor. En cuanto al estudio de pinturas, se analizaron cortes transversales de capas pictóricas. En este campo la microsonda de iones demostró la capacidad de identificar las diferentes capas presentes y de analizar cada una por separado, determinando sus concentraciones elementales y espectros luminiscentes en caso de presentarlos.

Se propuso un método para el estudio de piezas de jadeíta por medios no destructivos apropiado para el estudio de objetos arqueológicos. Este método se aplicó al estudio de cinco muestras de jadeíta del valle de Motagua, Guatemala, las cuales fueron caracterizadas con éxito, proporcionando una identificación mineral similar a aquella obtenida por SEM-EDS. Por medio de FTIR y XRD se identificaron las fases

minerales mayoritarias: jadeíta, albita y onfacita, y por medio de los mapas elementales obtenidos con la microsonda de iones se identificó la presencia de fases minoritarias: titanita, grosular y diferentes feldespatos.

El análisis elemental de las cinco muestras de jadeíta permitió encontrar una tendencia en la concentración de manganeso e hierro presente en los granos de albita y jadeíta que permiten diferenciar entre estas cinco muestras. Adicionalmente, se identificaron características distintivas entre los espectros de ionoluminiscencia provenientes de cada muestra.

Las propiedades elementales, minerales y luminiscentes características de cada pieza mostraron el potencial del método para realizar estudios de procedencia. Se requiere el análisis de un mayor número de muestras para poder validarlo e identificar los marcadores estadísticamente significativos que permitan realizar estudios de procedencia de jadeíta arqueológica de Mesoamérica.

Perspectivas a futuro

Parte del trabajo realizado en esta tesis estuvo relacionado a la reducción de las dimensiones espaciales del haz de iones para aumentar la resolución espacial de la microsonda. En este aspecto se trabajó en lograr una correcta alineación en la línea de la microsonda, reduciendo las aberraciones parasitarias. La instalación de un deflector magnético en la línea de la microsonda, posterior a las rendijas objeto, permitiría modificar la posición del haz dentro de la línea, corrigiendo pequeñas desviaciones en la alineación de la línea y mejorando la transmisión del haz a través de las rendijas de colimación. Adicionalmente, esto facilitaría el manejo de la óptica del acelerador de iones, ya que sólo se debería trabajar en maximizar la corriente que atraviesa las rendijas objeto, para permitir una eventual reducción en la apertura de las rendijas objeto sin sacrificar la corriente, reduciendo así el tamaño final del haz. Así mismo, rediseñar la cámara de irradiación para reducir la distancia de trabajo a su valor óptimo de 16 cm proporcionaría un incremento adicional a la resolución espacial (10 % aprox.).

La extracción del haz para permitir la realización de micro análisis a presión atmosférica ampliaría la variedad de muestras que se podrían estudiar con la microsonda del IFUNAM. Esto permitiría el análisis de piezas de todo tamaño, piezas delicadas, y reduciría el tiempo de estudio al analizar múltiples muestras, ya que se elimina la necesidad de realizar vacío en cada cambio de muestras. La instalación de una ventana de kapton (u otros materiales) para permitir la extracción del haz se tendría que realizar en la parte posterior de la cámara de irradiación. Debido a la larga longitud de esta cámara, el punto de enfoque quedaría a más del doble de la distancia de trabajo de las lentes, y sumado a la dispersión lateral del haz al atravesar la ventana de kapton y una sección de aire, la resolución espacial se vería considerablemente reducida.

El continuo desarrollo tecnológico de los detectores utilizados en el análisis por IBA genera la posibilidad de mejorar cada técnica efectuada en la microsonda de iones. Sobre la implementación de IL, la generación de mapas de distribución luminiscente es un campo en el cual se puede trabajar en el futuro cercano, ya sea utilizando un convertidor de señales de digital a analógico para que la señal de salida del espectrómetro pueda ser adquirida por la unidad de interface (OM1000e), o por medio del acoplamiento de una entrada digital para el sistema de adquisición OMDAQ.

Una microsonda de iones también puede hacer uso de una amplia variedad de técnicas de IBA. En particular para la microsonda del IFUNAM existe la posibilidad de:

- Instalar un detector de rayos γ en la ventana de la cámara de irradiación ubicada a 0° sobre la dirección del haz, lo que permitiría la realización de PIGE, proporcionando la detección de elementos más ligeros a aquellos disponibles actualmente, y la generación de sus perfiles a profundidad.
- Instalar un detector de partículas a un ángulo fijo detrás de la muestra permitiría la realización de ERDA. Mientras que las lentes de cuadrupolo instaladas en la microsonda del IFUNAM no están diseñadas para el enfoque de iones pesados generalmente requeridos para ERDA, su aplicación con partículas α permitiría la detección de hidrógeno, un elemento difícil de identificar por medio de otras técnicas.

- Colocar un detector de electrones a un ángulo cercano a 180° sobre la dirección del haz, daría la posibilidad de generar imágenes por electrones secundarios que proporcionarían información topográfica de la muestra. Estas imágenes generalmente son utilizadas para la selección de zonas de interés para su análisis por otras técnicas IBA.
- Instalar un detector de partículas a 0° sobre la dirección del haz permitiría generar imágenes de perfiles de densidad en muestras delgadas por medio de la técnica de STIM.
- Montar un goniómetro con tres ejes de libertad daría acceso a la técnica de canalización iónica, obteniéndose información sobre la estructura cristalina del material, las impurezas que se encuentran dentro de ésta y su posición.
- Utilizar un deflector del haz, o cualquier otro tipo de interruptor del haz dentro de la línea, acoplado a un sistema de adquisición de luz visible con resolución temporal, daría la posibilidad de realizar la ionoluminiscencia con resolución temporal, para permitir una mejor identificación de los centros luminiscentes.

Como se discutió en el capítulo 5 sobre la metodología para la caracterización de jadeítas, la incorporación de microscopía Raman aportaría un medio alternativo para la identificación del contenido mineral con resolución espacial micrométrica. Sobre el análisis por IBA de estas mismas piezas, sería conveniente realizar todos los estudios en una sola microsonda de iones, simplificando el proceso de adquisición, y permitiendo una mejor selección de zonas para los análisis puntuales por PIXE e IL.

Por último es necesario el estudio de una mayor cantidad de muestras de jadeíta para obtener marcadores estadísticamente significativos que permitan la realización de estudios de procedencia de jadeíta Mesoamericana. De ser posible, se deberían adquirir muestras de todos los yacimientos geológicos georeferenciados ubicados en el Valle de Motagua, y muestras de otros yacimientos de jadeíta que se encuentren en los alrededores de Mesoamérica -República Dominicana, Cuba y California- para permitir la identificación de marcadores característicos para estas fuentes.

Bibliografía

1. Y. Wang y M. Nastasi. *Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis*. Warrandale, E.U.: Materials Research Society, 2009.
2. C. Jaynes, M.J. Bailey, N.J. Bright, M.E. Christopher, G.W. Grime, B.N. Jones, V.V. Palitsin y R.P. Webb (2012). "Total IBA" – Where are we?. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 271, p. 107.
3. J.-C. Dran, J. Salomon, T. Calligaro y P. Walter (2004). *Ion beam analysis of art works: 14 years of use in the Louvre*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vols. 219-220, p. 7.
4. D. Benzeggouta y I. Vickridge. Documento en línea: *Handbook on best practice for minimising beam induced damage during IBA*. Spirit Damage Handbook, Université de Pierre et Marie Curie. Accesado: septiembre 2016. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1303/1303.3171.pdf>
5. L. Bertrand, S. Schöeder, D. Anglos, M.B.H. Breese, K. Janssens, M. Moini y A. Simon (2015). *Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials*. Trends Anal. Chem., Vol. 66, p. 128.
6. R. Rieder, H. Wänke, T. Economou y A. Turkevich (1997). *Determination of the chemical composition of the Martian soil and rocks: the alpha proton X-ray spectrometer*. J. Geophys. Res., Vol. 102, p. 4027.
7. H.R. Verma. Capítulo: *Rutherford Backscattering Spectroscopy*. En *Atomic and Nuclear Analytical Methods; XRF, Mössbauer, XPS, NAA and B63Ion-Beam Spectroscopic Techniques*, por H.R. Verma. Berlin, Alemania: Springer-Verlag, 2007, pp. 91-140.
8. M. Nastasi, J.W. Mayer y Y. Wang. *Ion Beam Analysis. Fundamentals and Applications*. Boca Raton E.U.: Taylor and Francis, 2014.
9. M. Mayer. *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)*. Taller: Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis. Trieste, Italia: 2003.
10. H. Niwa, S. Nakao, y K. Saitoh (1998). *Application of heavy-ion RBS to compositional analysis of thin films*. Nucl. Instr. and Meth. B. Vols. 136-138, p. 297.
11. S.R. Walker, J.A. Davies, J.S. Foster, S.G. Wallace y A.C. Kockelkoren (1998). *Radiation damage during heavy ion elastic recoil detection analysis of insulating materials*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vols. 136-138, p. 707.

12. M.B.H. Breese, D.N. Jamieson, y P.J.C. King. *Materials analysis using a nuclear microprobe*. Nueva York, E.U.: John Wiley & Sons, 1996.
13. M. Mayer. *SIMNRA User's Guide*. Versión 6.03. Garching, Alemania, 2006.
14. N.P. Barradas, K. Arstila, G. Battistig, M. Bianconi, N. Dytlewski, C. Jeynes, E. Kótai, G. Lulli, M. Mayer, E. Rauhala, E. Szilágyi y M. Thompson, M. (2008). *Summary of "IAEA intercomparison of IBA software"*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 266, p. 1338.
15. T.B. Johansson, R.Akselsson y S.A.E. Johansson, (1970). *X-ray analysis: Elemental trace analysis at the 10–12 g level*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 84, p. 141.
16. S.A.E. Johansson y J.L. Campbell. *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley & Sons, 1988.
17. *X-ray Form Factor, Attenuation and scattering tables*. Tablas generadas por National Institute of Standards and Technology (NIST). Accesado: enero 2017. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html>
18. J.L. Ruvalcaba. Capítulo: *Análisis elemental mediante técnicas basadas en rayos X característicos: Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE)*. En *Arqueometría. Estudios analíticos de materiales arqueológicos*, por M. Sepúlveda. 2017. En proceso de publicación.
19. J.L. Campbell, N.I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnicks, y J.A. Maxwell (2010). *The Guelph PIXE software package IV*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 268, p. 3356.
20. TRACER handheld XRF spectrometer. Bruker Corp. Accesado: noviembre 2016. <http://www.bruker.com/tracer>
21. S.R. Sutton, M.L. Rivers, y J.V. Smith (1986). *Synchrotron X-ray fluorescence: diffraction interference*. Anal. Chem., Vol. 58, p. 2167.
22. C. Manfredotti, E. Vittone, A. Lo Giudice, C. Paolini, F. Fizzotti, G. Dinca, V. Ralchenko y S.V. Nistor (2001). *Ionoluminescence in CVD diamond and in cubic boron nitride*. Diamond & Rel. Mat, Vol. 10, p. 568.
23. J. Pallon, C. Yang, R.J. Utui, M. Elfman, K.G. Malmqvist, P. Kristiansson y K.A. Sjöland (1997). *Ionoluminescence technique for nuclear microprobes*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 130, p. 199.
24. P.D. Townsend, M. Khanlary y D.E. Hole (2007). *Information obtainable from ion beam luminescence*. Surf. Coat. Technol., Vol. 201, p. 8160.

25. P.D. Townsend (2012). *Variations on the use of ion beam luminescence*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 286, p. 35.
26. K.G. Malmqvist (1998). *Ion Beam Induced Luminescence*. Solid State Phenomena, Vols. 63-64, p. 147.
27. H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba, M.A. Álvarez, P. Beneitez, M.A. Millán y T. Calderón (2006). *Relationship between ionoluminescence emission and bond distance (M–O) in carbonates*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 249, p. 217.
28. T. Calderón (2008). *Ionoluminescence and minerals: the state of the art*. Rev. Mex. Fis., Vol. 54, p. 21.
29. H. Calvo del Castillo, J.L. Ruvalcaba y T. Calderón (2007). *Some new trends in the ionoluminescence of minerals*. Anal. Bioanal. Chem., Vol. 387, p. 869.
30. C. Yang, K.G. Malmqvist, J.M. Hanchar, R.J. Utui, M. Elfman, P. Kristiansson, J. Pallon y A. Sjöland (1997). *Ionoluminescence combined with PIXE in the nuclear microprobe for the study of inorganic materials*. Proceedings of the fourteenth international conference on the application of accelerators in research and industry. Denton, E.U.: AIP, Vol. 392, p. 735.
31. J. Götze (2002). *Potential of cathodoluminescence (CL) microscopy and spectroscopy for the analysis of minerals and materials*. Anal. Bioanal. Chem., Vol. 374, p. 703.
32. W. Zhou, R.P. Apkarian, Z.L. Wang y D. Joy. Capítulo: *Fundamentals of scanning electron microscopy*. En *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, por W. Zhou y Z.L. Wang. Nueva York, E.U.: Springer, 2007, pp. 1-40.
33. B.C. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Segunda edición. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.
34. B.H. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2004.
35. W. Herres y J. Gronholz. Documento en línea: *Understanding FT-IR Data Processing*. Accesado: noviembre 2016. http://www.ccmr.cornell.edu/wp-content/uploads/sites/2/2015/11/Understanding_FTIR.pdf
36. RRUFF TM Project. Accesado: noviembre 2016. <http://rruff.info/>
37. International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2016 Product Summary, PDF4. Accesado: noviembre 2016. http://www.icdd.com/products/flyers/Product_Summary.pdf

38. A.L. da Silva, A.H. de Oliveira y M.L. Souza Fernandes. *Influence of the preferred orientation of minerals in the mineralogical identification process by X-ray diffraction*. International Nuclear Atlantic Conference. Belo Horizonte, Brasil: Associação Brasileira de Energia Nuclear, 2011.
39. R. Hellborg, H.J. Whitlow y Y. Zang. *Ion Beams in Nanoscience and Technology*. Springer, 2009.
40. J. Koay y G.W. Grime (1994). *The Oxford Scanning Proton Microprobe*. Anal. Proc., Vol. 31, p. 187.
41. C.J. Maggiore (1982). *The nuclear microprobe - Investigating surfaces with ions*. Los Alamos Science, Vol. 5, p. 27.
42. Watt, F. and Grime, G.W. *Principles and applications of high-energy ion microbeams*. Bristol, Reino Unido: Adam Hilger, 1987.
43. G.W. Grime y F. Watt. *Beam optics of quadrupole probe-forming systems*. Bristol, Reino Unido: Adam Hilger, 1984.
44. D.N. Jamieson, G.W. Grime y F. Watt (1989). *The new Oxford scanning proton microprobe analytical facility*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vols. 40-41, p. 669.
45. M. Kurosawa, S. Sueno, K. Shima, H. Ohsima, S. Ishii, H. Kamiya, S. Kimoto, H. Ohya y K. Hayashi (1998). *Development of a new sample chamber for proton microprobe analysis of mineral samples*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 142, p. 599.
46. P. Pelicon, J. Simčič, M. Jakšić, Z. Medunić, F. Naab y F.D. McDaniel (2005). *Spherical chamber – effective solution for multipurpose nuclear microprobe*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 231, p. 53.
47. L. Zhong, W. Zhuang, H. Shen, Y. Mi, Y. Wu, B. Liu, M. Yang y H. Cheng (2007). *The Fudan nuclear microprobe set-up and performance*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 260, p. 109.
48. F. Watt, J.A. van Kan, I. Rajta, A.A. Bettiol, T.F. Choo, M.B.H. Breese y T. Osipowicz (2003). *The National University of Singapore high energy ion nano-probe facility: Performance tests*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 210, p. 14.
49. G.W. Grime, M.H. Abraham y M.A. Marsh (2001). *The new external beam facility of the Oxford scanning proton microprobe*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 181, p. 66.
50. Y. Zheng, H. Shen, Y.Q. Li, X.Y. Li, M.J. Yang, Y. Mi (2013). *A new external microbeam system in Fudan University*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 296, p. 82.

51. T. Calligaro, J.-C. Dran, E. Ioannidou, B. Moignard, L. Pichon y J. Salomon (2000). *Development of an external beam nuclear microprobe on the Aglae facility of the Louvre museum*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vols. 161-163, p. 328.
52. L. Giuntini, M. Massi y S. Calusi (2007). *The external scanning proton microprobe of Firenze: A comprehensive description*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 576, p. 266.
53. P. Hovington, D. Drouin y R. Gauvin (1997). *CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction - Part I: Description of the program*. Scanning Microsc., Vol. 19, p. 1.
54. J.F. Ziegler, J.P. Biersack y U. Littmark (1985). *The Stopping and Ranges of Ions in Solids*. Pergamon Press.
55. <http://www.microbeams.co.uk>.
56. S.A.E. Johansson y T.B. Johansson (1976). *Analytical application of Particle Induced X-ray Emission*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 137, p. 473.
57. M. Mayer. *Nuclear Reaction Analysis (NRA)*. Taller: Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis. Trieste, Italia: 2003.
58. G.W. Grime y M. Dawson (1995). *Recent developments in data acquisition and processing on the Oxford scanning proton microprobe*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 104, p. 107.
59. G.W. Grime y M. Dawson (1994). *A PC-based data acquisition package for nuclear microbeam systems*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 89, p. 223.
60. S.V. Kolinko y A.G. Ponomarev (2016). *Effect of magnetic quadrupole lens alignment on a nuclear microprobe resolution*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 373, p. 110.
61. G.W. Grime (2013). *WinTRAX: A raytracing software package for the design of multipole focusing systems*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 306, p. 76.
62. F. Watt (1995). *Summary of the workshop on microbeam resolution measurement*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 104, p. 647.
63. M.B.H. Breese, G.W. Grime y F. Watt (1992). *The nuclear microprobe*. Annu. Rev. Nucl. Part. Sci., Vol. 42, p. 1.
64. R. Szymanski y D.N. Jamieson (1997). *Ion source brightness and nuclear microprobe applications*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 130, p. 80.

65. D.N. Jamieson (2001). *New generation nuclear microprobe systems*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 181, p. 1.
66. M.J. Merchant, G.W. Grime y V. Palitsin (2010). *The influence of stray DC magnetic fields in MeV ion nanobeam systems*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 268, p. 1933.
67. Y. Wang y P.D. Townsend (2013). *Potential problems in collection and data processing of luminescence signals*. J. Lumin., Vol. 142, p. 202.
68. A.A. Bettiol, D.N. Jamieson, S. Prawer y M.G. Allen (1994). *Ion beam induced luminescence from diamond and other crystals from a nuclear microbeam*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 85, p. 775.
69. M.J. Kosch, S. Mäkinen, F. Sigernes y O. Harang (2003). *Absolute Optical Calibration Using a Simple Tungsten Light Bulb: Experiment*. Proceedings of the 30th Annual European Meeting on Atmospheric Studies, p. 50.
70. L.C. Alves, M.B.H. Breese, E. Albes, A. Paúl, M.R. Da Silva, M.F. Da Silva y J.C. Soares (2000). *Micron-scale analysis of SiC/SiCf composites using the new Lisbon nuclear microprobe*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vols. 161-163, p. 334.
71. A. Re, A. Lo Giudice, D. Angelici, S. Calusi, L. Giuntini, M. Massi y G. Pratesi (2011). *Lapis lazuli provenance study by means of micro-PIXE*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 269, p. 2373.
72. A. Lo Giudice, A. Re, S. Calusi, L. Giuntini, M. Massi, P. Olivero, G. Pratesi, M. Albonico y E. Conz (2009). *Multitechnique characterization of lapis lazuli for provenance study*. Anal Bioanal Chem, Vol. 395, p. 2211.
73. V. Corregidor, L.C. Alves, N.P. Barradas, M.A. Reis, M.T. Marques y J.A. Ribeiro (2011). *Characterization of mercury gilding art objects by external proton beam*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 269, p. 3049.
74. C. Jeynes y R.L. Thompson. Documento en línea: *Thin film depth profiling by MeV ion beam analysis*. Accesado: diciembre 2016.
[http://www.surrey.ac.uk/ati/ibc/files/ThinFilmDepthProfiling_NatasiMayerWong\(eds\).pdf](http://www.surrey.ac.uk/ati/ibc/files/ThinFilmDepthProfiling_NatasiMayerWong(eds).pdf).
75. M.F. Guerra e I. Tissot (2013). *The role of nuclear microprobes in the study of technology, provenance and corrosion of cultural heritage: The case of gold and silver items*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 306, p. 227.
76. G. Demotier, D. Decroupet y S. Mathot (1991). *Performances of PIXE and nuclear microprobes for the study of gold soldering processes*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 54, p. 346.

77. F.J. Ager, A.I. Moreno-Suárez, S. Scrivano, I. Ortega-Feliu, B. Gómez-Tubío y M.A. Respalda (2013). *Silver surface enrichment in ancient coins studied by micro-PIXE*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 306, p. 241.
78. M.M. Megahed (2015). *The role of chemical composition of leaded bronze alloy in deterioration process, applied on some archaeological statues from Dhamar museum, Yemen*. International Journal of Science and Research, Vol. 4, p. 5.
79. V.K. Gouda, G.I. Youssef y N.A. Abdel Ghany (2012). *Characterization of Egyptian bronze archaeological artifacts*. Surf. Interface Anal., Vol. 44, p. 1338.
80. E.C. Donoso, M.J. Diáñez, J.M. Criado, R. Espinoza y E. Mosquera (2016). *Influencia de la adición de estaño en el proceso de precipitación en una aleación de Cu-Ni-Zn*. Rev. de Metalurgia, Vol. 52.
81. I.K. Jiménez Cosme. *Producción orfebre en vestimenta litúrgica virreinal, caracterización de técnicas y materiales de los textiles de la Catedral de México en el Museo Nacional del Virreinato*. Tesis de Maestría en Estudios Arqueológicos, Escuela Nacional de Antropología e Historia. Ciudad de México: 2015. Director: Dr. José Luis Ruvalcaba Sil.
82. O. Enguita, A. Climent-Font, G. García, I. Montero, M.E. Fedi, M. Chiari y F. Lucarelli (2002). *Characterization of metal threads using differential PIXE analysis*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 189, p. 328.
83. A. Migliori, N. Grassi y P.A. Mandò (2008). *Scanning-PIXE analysis of gold lace embroideries in a relic of St. Francis*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 266, p. 2339.
84. J. Barrio Martín. Capítulo: *Innovación Tecnológica y conservación y restauración del Patrimonio Arqueológico Mueble*. En *Aportaciones teóricas y experimentales en problemas de conservación*, por J.C. Barbero Encinas. Santa María la Real, 2007, pp. 33-62.
85. A. Zucchiatti, A. Climent-Font, J. García Gómez-Tejedor, S. Martina, C. Muro García, E. Gimeno, P. Hernández y N. Canelo (2015). *Building a fingerprint database for modern art materials: PIXE analysis of commercial painting and drawing media*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 363, p. 150.
86. L. Beck, H. Salomon, S. Lahlil, M. Lebon, G.P. Odin, Y. Coquinot y L. Pichon(2012). *Non-destructive provenance differentiation of prehistoric pigments by external PIXE*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 273, p. 173.
87. P.A. Mandò, M.E. Fedi, N. Grassi y A. Migliori (2005). *Differential PIXE for investigating the layer structure of paintings*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 239, p. 71.

88. L.R. Rodríguez Simón (2009). *Los procedimientos técnicos en la escultura en madera policromada granadina*. Cuad. Art. Gr., Vol. 40, pp. 457.
89. J.A. Marcos Ríos. Documento en línea: *La escultura policromada y su técnica en Castilla: Siglos XVI - XVII*. Accesado: febrero 2017.
<http://biblioteca.ucm.es/tesis/19972000/H/1/H1013701.pdf>.
90. S. Panighello, A. Kavčič, K. Vogel-Mikuš, N.H. Tennent, A. Wallert, S.B. Hočevar y J.T. van Elteren (2016). *Investigation of smalt in cross-sections of 17th century paintings using elemental mapping by laser ablation ICP-MS*. Microchem. J., Vol. 125, pp. 105-115.
91. K. Janssens, G. van der Snickt, M. Alfeld, P. Noble, A. van Loon, J. Delaney y D. Conover (2016). *Rembrandt's 'Saul and David' (c. 1652): Use of multiple types of smalt evidenced by means of non-destructive imaging*. Microchem. J., Vol. 126, pp. 515-523.
92. C.A. Johnson y G.E. Harlow (1999). *Guatemala jadeitites and albitites were formed by deuterium-rich serpentinizing fluids deep within a subduction zone*. Geology, Vol. 27, p. 629.
93. K.B. Howard (2001). *Jadeite, a historical treatise*. Gemmology Canada.
94. G.E. Harlow, V.B. Sisson y S.S. Sorensen (2011). *Jadeite from Guatemala: new observations and distinctions among multiple occurrences*. Geol. Acta, Vol. 9, p. 363.
95. K.E. Flores, U.C. Martens, G.E. Harlow, H.K. Brueckner y N.J. Pearson (2013). *Jadeite formed during subduction: In situ zircon geochronology constraints from two different tectonic events within the Guatemala Suture Zone*. Earth Planet. Sci. Lett., Vols. 371-372, p. 67.
96. M. Roca Cogordan. *Piedras del Cielo. Civilizaciones del Jade*. Cd. de México: CONACULTA/INAH, 2012.
97. W. Wiesheu y G. Guzzy. *El jade y otras piedras verdes. Perspectivas interdisciplinarias e interculturales*. Cd. de México: Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2012.
98. B. Kovacevich. Capítulo: *The Organization of Jade Production at Cancuen, Guatemala*. En *The Technology of Maya Civilization: Political Economy and Beyond in Lithic Studies*, por Z. Hruby, O. Chinchilla y G. Braswell. Londres: Equinox Publishing, 2011, pp. 149-161.
99. D. Hargett (1990). *Jadeite of Guatemala: a contemporary view*. Gems. Gemol., Vol. 26, p. 134.

100. K. Taube, Z. Hruby y L. Romero. Documento en línea: *Jadeite Sources and Ancient Workshops: Archaeological Reconnaissance in the Upper Río El Tambor, Guatemala*. FAMSI reports 2004. Accesado: marzo 2016. <http://www.famsi.org/reports/03023/>.
101. A. Mitrani Viggiano, J.L. Ruvalcaba Sil, M.D. Manrique Ortega y V. Corregidor Berdasco (2016). *Non-Destructive Micro-Chemical and Micro-Luminescence Characterization of Jadeite*. Microsc. Microanal., Vol. 22, p. 1304.
102. C.G. Tremain (2014). *Pre-Columbian "jade": towards an improved identification of green-colored stone in Mesoamerica*. Lithic Technology, Vol. 39, p. 137.
103. L. Filloy Nadal y S. Martínez Del Campo Lanz. Capítulo: *El rostro eterno de K'inich Janaab' Pakal. La máscara funeraria*. En *Misterio de un rostro Maya*, por L. Filloy Nadal. Cd. de México: Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2010, p. 109.
104. R.H. Tykot (2004). *Scientific methods and applications to archaeological provenance studies*. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi". Amsterdam, Holanda: IOS Press, p. 407.
105. H. Nagabhushana, F. Singh, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana y R.P.S. Chakradhar, (2012). *Ionoluminescence studies of natural kyanite mineral from different parts of Indian origin*. Spectrochim. Acta, Part A, Vol. 86, p. 15.
106. J.L. Ruvalcaba-Sil, L. Manzanilla, E. Melgar y R. Lozano Santa Cruz (2008). *PIXE and ionoluminescence for Mesoamerican jadeite characterization*. X-Ray Spectrom., Vol. 37, p. 69.
107. E. Niespolo, G. Holk, H. Neff y B. Kovacevich. *Using Stable Isotopes to Link Maya Jade Artifacts and Geologic Sources in the Motagua Valley, Guatemala: A Refined Method to Determine Artifact Provenance*. Cartel presentado en el 79th Society for American Archaeology Annual Meeting. Austin, E.U.: 2014.
108. M. Ostrooumov. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, gemología y arqueometría*. Cd. de México: Instituto de Geofísica, UNAM, 2007.
109. O.Y.C. Mei, L.J. Qi, L. Hansheng y B. Kwok (2003). *Recent studies on inky black omphacite jade, a new variety of pyroxene jade*. J. Gemm., Vol. 28, p. 337.
110. F. Nestola, M. Tribaudino, T. Boffa Ballaran, C. Liebske y M. Bruno (2007). *The crystal structure of pyroxenes along the jadeite-hedenbergite and jadeite-aegirine joins*. Am. Mineral., Vol. 92, p. 1492.

111. Y.-N Ng, G.-H Shi y M. Santosh (2016). *Titanite-bearing omphacitite from the Jade Tract, Myanmar: Interpretation from mineral and trace element compositions*. Asian J. Earth Sci., Vol. 117, p. 1.
112. X. Wang, G.H. Shi, D.F. Qui, J. Wang y W.Y. Cui (2012). *Grossular-bearing jadeite omphacite rock in the Myanmar jadeite area: a kind of jadeitized rodingite?*. Eur. J. Mineral., Vol. 24, p. 237.
113. N. Morimoto, J. Fabries, A.K. Ferguson, I.V. Ginzburg, M. Ross, F.A. Seifert, K. Aoki y G. Gottardi (1988). *Nomenclature of pyroxenes*. Mineral Mag., Vol. 52, p. 535.
114. R. Sturm (2002). *PX-NOMFan interactive spreadsheet program for the computation of pyroxene analyses derived from the electron microprobe*. Comput. and Geosci., Vol. 28, p. 473.
115. J. Garcia-Guinea, V. Correcher, L. Sanchez-Muñoz, A.A. Finch, D.E. Hole y P.D. Townsend (2007). *On the luminescence emission band at 340 nm of stressed tectosilicate lattices*. Nucl. Instr. and Meth. A, Vol. 580, p. 648.
116. M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc y D. Ohnenstetter. *Cathodoluminescence in the Geosciences*. Nueva York, E.U.: Springer, 2000.
117. Y. Tuncer Arslanar, J. Garcia-Guinea, R. Kibar, A. Çetin, M. Ayvacikli y N. Can (2011). *Luminescence behavior and Raman characterization of jade from Turkey*. Appl. Radiat. Isot., Vol. 69, p. 1299.
118. M. Graft, H. Yeates, L. Nagli y G. Panczer (2013). *Laser-induced time resolved luminescence of natural grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$* . J. Lumin., Vol. 137, p. 43.
119. A. Gucsik, H. Nishido, K. Ninagawa, S. Toyoda, A. Bidló, K. Brezsnýánsky y A. Tsuchiyama (2005). *Cathodoluminescence spectral studies of the experimentally shock-deformed plagioclase: A possible explanation of CL peak shifts*. 36th Lunar and Planetary Science Conference. Texas, E.U.: Abstract #1239.
120. M.R. Krbetschek, J. Götze, A. Dietrich y T. Trautmann (1997). *Spectral information from minerals relevant for luminescence dating*. Radiat. Meas., Vol. 27, p. 695.
121. J. Garcia-Guinea, P.D. Townsend, L. Sanchez-Muñoz y J.M. Rojo (1999). *Ultraviolet-blue ionic luminescence of alkali feldspars from bulk and interfaces*. Phys. Chem. Miner., Vol. 26, p. 658.
122. L. Pichon, T. Calligaro, V. Gonzalez, Q. Lemasson, B. Moignard y C. Pacheco (2015). *Implementation of ionoluminescence in the AGLAE scanning external microprobe*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 348, p. 68.

123. S. Sorensen, G.E. Harlow y D. Rumble III (2006). *The origin of jadeitite-forming subduction-zone fluids: CL-guided SIMS oxygen-isotope and trace-element evidence*. Am. Mineral., Vol. 91, p. 979.
124. E.C. Dopfel. *The chemical activators of cathodoluminescence in jadeite*. Tesis, Mount Holyoke College, 2006.
Disponibile en línea
https://www.mtholyoke.edu/courses/mdyar/theses/Erin_Dopfel_2006.pdf
125. C.M. MacRae y N.C. Wilson (2008). *Luminescence Database I—Minerals and Materials*. Microsc. Microanal., Vol. 14, p. 184.
126. C. Czelusniak, L. Palla, M. Massi, L. Carraresi, L. Giuntini, A. Re, A. Lo Giudice, G. Pratesi, A. Mazzinghi, C. Ruberto, L. Castelli, M.E. Fedi, L. Liccioli, A. Gueli, P.A. Mandò y F. Taccetti (2016). *Preliminary results on time-resolved ion beam induced luminescence applied to the provenance study of lapis lazuli*. Nucl. Instr. and Meth. B, Vol. 371, p. 336.
127. F. Gendron, D.C. Smith, y A. Gendron-Badou (2002). *Discovery of Jadeite-Jade in Guatemala Confirmed by Non-Destructive Raman Microscopy*. J. Archaeol. Sci., Vol. 29, p. 837.
128. A.A. Delgado, J.L. Ruvalcaba, P. Claes, M.D. Manrique, E. Casanova, M.A. Maynez, M. Cuevas y S. García (2015). *Non-destructive in situ spectroscopic analysis of greenstone objects from royal burial offerings of the Mayan site of Palenque, Mexico*. Heritage Sci., Vol. 3, p. 20.
129. J.R. Petriglieri, E. Salvioli-Mariani, L. Mantovani, M. Tribaudino, P.P. Lottici, C. Laporte-Magoni y D. Bersani (2015). *Micro-Raman mapping of the polymorphs of serpentine*. J. Raman, Vol. 46, p. 953.