

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Física

**Aplicación de haces de iones pesados
en el análisis y modificación
de la superficie de materiales**

Lic. Verónica Cecilia Chappa

Director: Prof. Dr. Gerardo García Bermúdez

Marzo de 2007

Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudió la interacción de los iones pesados con la materia para analizar y la modificar las propiedades físicas de la superficie de los materiales. En una primera parte se desarrolló un programa de simulación Monte Carlo para el análisis de datos de la técnica ERDA -Elastic Recoil Detection Analysis-. Como segunda parte se analizaron las propiedades específicas inducidas por los iones al penetrar materiales aisladores. En particular se investigaron los cambios físico-químicos producidos en diferentes polímeros.

La técnica ERDA consiste en irradiar las muestras a estudiar con haces de iones pesados, provistos por un acelerador, y detectar los átomos expulsados por el choque elástico haz-muestra. La información sobre la profundidad de la cual provienen los átomos expulsados de la muestra se obtiene en forma similar a la técnica RBS, la cual se basa en la propiedad que tienen los iones de perder una gran cantidad de energía cuando atraviesan un dado espesor de material. En este trabajo se ha implementado esta técnica utilizando un detector telescópico $E - \Delta E$. De la medición de la pérdida total de energía se obtiene información de la profundidad y de la pérdida de energía en el detector gaseoso ΔE se obtiene el valor de Z del elemento. Esta técnica es especialmente apropiada para analizar simultáneamente los elementos livianos presentes en matrices pesadas y para determinar en forma no destructiva la evolución de perfiles de diversos elementos en función de la profundidad.

La simulación desarrollada en este trabajo permite analizar los espectros experimentales y obtener información relevante de la muestra como ser: composición, concentración en función de la profundidad, espesores de distintas capas, relaciones estequiométricas entre los elementos, etc.

En la segunda parte de este trabajo, se irradiaron varios polímeros con haces de diferentes iones y energías con el fin de producir modificaciones en los mismos. A diferencia de las radiaciones γ y electrones, en el caso de los iones pesados, éstos depositan una altísima densidad de energía en un rango de sólo unos pocos micrones induciendo cambios físico-químicos muy complejos en la superficie del material irradiado. Estas perturbaciones inducidas por el ion son por ejemplo cortes de cadenas (chain scission), unión entre cadenas poliméricas (crosslinking), creación de radicales libres, etc. Fenómenos muy complicados de describir y que son generados en las proximidades del camino que recorre el ion, dentro del material.

Los polímeros estudiados fueron: polifluoruro de vinilideno (PVDF), polietilenos de alta y baja densidad (PEAD y PEBD) y especialmente el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) considerado uno de los biomateriales por excelencia ya que desde hace varias décadas se utiliza en el reemplazo de la articulación de cadera y rodilla. Las irradiaciones se realizaron utilizando el acelerador TANDAR, de 20 MV, y el del Instituto de Física de Porto Alegre, Brasil, de 3 MV, que cubren el rango de alta y baja energía. Los efectos de la irradiación se observaron mediante mediciones no destructivas utilizando espectroscopía del infrarrojo (FTIR) y se estudiaron los cambios de la cristalinidad, distintas estructuras químicas, cortes y enlaces de cadenas poliméricas como función del tipo de ion, energía y fluencia.

Se determinó que existe un número particular de iones por unidad de área, denominado fluencia óptima, que depende fuertemente de las características de la radiación utilizada, para la cual se maximiza una determinada propiedad del material. Se desarrolló un código Monte Carlo para explicar este fenómeno, basándose en un modelo simple de deposición de la energía en las trazas iónicas, pudiéndose así explicar la correlación entre la fluencia óptima y el poder frenador de los iones.

Índice

I	Parte	1
1.	Interacción de los iones con la materia	3
1.1.	Nociones y definiciones básicas	3
1.1.1.	La sección eficaz	3
1.1.2.	Probabilidad de interacción a una distancia x	4
1.1.3.	Unidades de densidad superficial	5
1.2.	Pérdida de energía de partículas cargadas	5
1.2.1.	Poder frenador	7
1.2.2.	Rango	10
1.2.3.	Poder frenador para mezclas y compuestos	11
1.3.	Dispersión estadística de energía	11
1.3.1.	Materiales gruesos	12
1.3.2.	Materiales delgados	12
1.4.	Dispersión múltiple coulombiana	13
1.4.1.	Aproximación gaussiana para la dispersión múltiple	14
	Referencias	15
2.	Espectrometría de iones dispersados elásticamente	17
2.1.	Técnicas de análisis de superficies	17
2.1.1.	Técnicas de bajas energías	18
2.1.2.	Técnicas de energías intermedias	20
2.1.3.	Técnicas de altas energías	20
2.2.	Breve reseña histórica de ERDA	23
2.3.	Descripción general de ERDA	24
2.4.	Cinemática de una colisión	26
2.5.	Factor cinemático	27
2.6.	Pérdida de energía	28
2.7.	Sección eficaz de dispersión	28
2.8.	Determinación de la concentración de un dado elemento	29
2.9.	Espectrometría de retrodispersión utilizando un telescopio $\Delta E - E$	31
	Referencias	33
3.	Simulación Monte Carlo	35
3.1.	Introducción	35
3.2.	Generador de números aleatorios	36

3.3. Procesos simulados	37
3.3.1. Modelos matemáticos utilizados en la simulación	38
3.4. Descripción del programa y ejemplos	41
3.4.1. Plata	41
3.4.2. Plata sobre silicio	47
3.4.3. Nitruro de titanio	53
Referencias	58
4. Adquisición y análisis de datos	59
4.1. Desarrollo Experimental	59
4.1.1. Acelerador de iones pesados	59
4.1.2. Descripción del detector $\Delta E - E$	63
4.1.3. Descripción del montaje experimental	66
4.1.4. Sistema de adquisición de datos	67
4.2. Resultados	69
4.2.1. Calibración	70
4.2.2. Calibrador multielemental	71
4.2.3. Plata	71
4.2.4. Cinc	72
4.2.5. Acero inoxidable	73
4.2.6. Simil diamante	74
Conclusiones	77
II Parte	79
5. Irradiación de polímeros	81
5.1. Introducción	81
5.2. Terminología de la radiación	82
5.2.1. Flujo y Fluencia	82
5.2.2. Dosis	82
5.2.3. Tasa de radiación química	82
5.3. Tipos de radiación	82
5.3.1. Baja densidad de ionización	83
5.3.2. Alta densidad de ionización	84
5.4. Daño producido en los polímeros por haces de iones	85
5.4.1. Formación de trazas en materiales poliméricos	85
5.4.2. Estado de carga del proyectil	85
5.4.3. Modelos semiempíricos de formación de las trazas.	86
5.4.4. Modelo de Katz	88
Referencias	90

6. Desarrollo Experimental	91
6.1. Materiales utilizados	91
6.1.1. Poli(fluoruro de vinilideno)	91
6.1.2. Polietilenos	92
6.2. Preparación de las muestras	95
6.3. Irradiación con el acelerador de iones	96
6.4. Espectroscopía de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)	97
6.4.1. Principios físicos del FTIR	98
6.4.2. Medición de los espectros	98
6.5. Estudio FTIR	100
6.5.1. Poli(fluoruro de vinilideno)	101
6.5.2. Polietilenos	103
Referencias	110
7. Análisis de los datos	113
7.1. Simulación Monte Carlo	113
7.2. Determinación de las dimensiones de las trazas iónicas	115
7.3. Resultados	117
7.3.1. Sección eficaz de daño	120
Referencias	124
Conclusiones	127
Apéndice I	131
Apéndice II	133
Agradecimientos	137

Parte I

Interacción ion-materia. Espectrometría de iones dispersados elásticamente

Capítulo 1

Interacción de los iones con la materia

1.1. Nociones y definiciones básicas

1.1.1. La sección eficaz

La interacción entre dos partículas se describe, en general, en términos de la *sección eficaz*. Esta cantidad da una medida de la probabilidad que tiene una dada reacción de ocurrir y puede ser calculada si se conoce la forma funcional de la interacción.

Consideremos un haz de partículas que incide sobre una partícula blanco. El número de partículas dispersadas en el ángulo sólido $d\Omega$ por unidad de tiempo es $dN_d/d\Omega$, y la sección eficaz diferencial es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \Omega) = \frac{1}{F} \frac{dN_d}{d\Omega} \quad (1.1)$$

donde F es el flujo (número de partículas por unidad de área y unidad de tiempo) y E es la energía de las partículas incidentes. Es decir que $d\sigma/d\Omega$ es la fracción de partículas dispersadas en $d\Omega$ por unidad de tiempo y unidad de flujo.

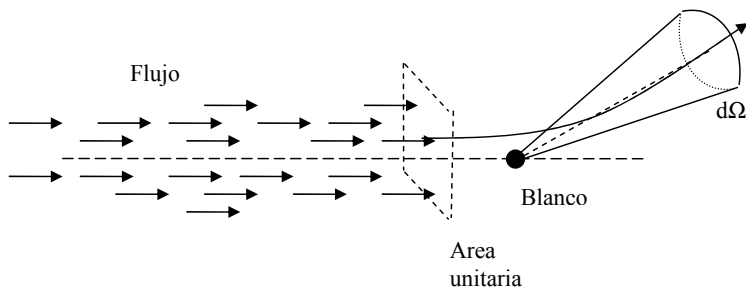


Fig. 1.1: Definición de la sección eficaz

En general $d\sigma/d\Omega$ varía con la energía y el ángulo de dispersión. La sección eficaz total para una dada energía E se define como la integral de $d\sigma/d\Omega$ en todos los ángulos sólidos

$$\sigma(E) = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (1.2)$$

En el caso en que el haz incida sobre un blanco que contine varios centros dispersores se tiene que

$$\frac{dN_d}{d\Omega} = F A N \delta x \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (1.3)$$

donde N es la densidad de dichos centros, δx es el espesor del material en la dirección del haz y A es el área cubierta por el haz. Por lo tanto FA es el número total de partículas incidentes por unidad de tiempo y $N \delta x$ es el número de centros dispersores por unidad de área perpendicular al haz. El número total de partículas dispersadas en todos los ángulos es

$$N_{tot} = F A N \delta x \sigma \quad (1.4)$$

Si dividimos ambos miembros de esta última expresión por FA obtenemos la probabilidad de dispersión de una sola partícula en el espesor δx

$$\text{Prob. de interacción en } \delta x = N \sigma \delta x \quad (1.5)$$

1.1.2. Probabilidad de interacción a una distancia x

En la sección anterior discutimos la probabilidad de que una partícula sufra una interacción en una sección de material de espesor δx que contiene varios centros dispersores. Consideremos ahora el caso para un espesor x cualquiera : ¿cual es la probabilidad de no sufrir una interacción en una distancia x y luego hacerlo entre x y $x + \delta x$?

Sean

$P(x)$: la probabilidad de no sufrir una interacción luego de recorrer una distancia x y

$w dx$: la probabilidad de sí interactuar entre x y $x + \delta x$.

Por lo tanto, la probabilidad de no experimentar una interacción entre x y $x + \delta x$ es el producto de dos probabilidades

$$\begin{aligned} P(x + dx) &= P(x)(1 - w dx) \\ P(x) + \frac{dP}{dx} dx &= P - P w dx \\ dP &= -w P dx \\ P(x) &= \exp(-w x) \end{aligned} \quad (1.6)$$

la probabilidad de que una partícula “sobreviva” una distancia x depende exponencialmente de x . De ello se ve inmediatamente que la probabilidad de sufrir una interacción para cualquier x es

$$P_{int}(x) = 1 - \exp(-w x) \quad (1.7)$$

mientras que la probabilidad de sufrir una colisión entre x y $x + \delta x$ sin haberla sufrido antes es

$$F(x) dx = \exp(-w x) w dx \quad (1.8)$$

Calculemos ahora el *camino libre medio* λ , es decir la distancia promedio que viaja la partícula sin sufrir una colisión

$$\lambda = \frac{\int x P(x) dx}{\int P(x) dx} = \frac{1}{w} \quad (1.9)$$

Para un espesor δx la probabilidad de interacción puede ser aproximada por

$$P_{int}(x) = 1 - \left(1 - \frac{\delta x}{\lambda} + \dots\right) \simeq \frac{\delta x}{\lambda} \quad (1.10)$$

donde nos hemos quedado con el primer orden de la expansión. Comparando con la expresión (1.5) tenemos que

$$\lambda = \frac{1}{N \sigma} \quad (1.11)$$

y por lo tanto la probabilidad de sobrevivir resulta

$$P(x) = \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) = \exp(-N \sigma x) \quad (1.12)$$

y para las probabilidades de interacción obtenemos

$$P_{int}(x) = 1 - \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) = 1 - \exp(-N \sigma x) \quad (1.13)$$

$$F(x) dx = \exp\left(\frac{-x}{\lambda}\right) \frac{dx}{\lambda} = \exp(-N \sigma x) N \sigma dx \quad (1.14)$$

1.1.3. Unidades de densidad superficial

Una unidad comúnmente utilizada al expresar espesores de materiales absorbentes es la *densidad superficial* o *espesor de masa*. Se define como la densidad de masa del material ρ multiplicada por su espesor t

$$\text{espesor de masa} = \rho t \quad (1.15)$$

la cual tiene unidades de masa/área, por ejemplo g/cm².

Al tratar la interacción de la radiación con la materia se utiliza esta cantidad pues está directamente relacionada con la densidad de centros dispersores del material. Absorbentes diferentes con el mismo espesor de masa presentan respuestas similares bajo la misma intensidad de radiación.

1.2. Pérdida de energía de partículas cargadas

Los efectos provocados por el paso de un ion a través de un sólido dependen principalmente de la masa del ion M_1 , su número atómico Z_1 y su energía cinética E_1 como así también de la masa M_2 y número atómico Z_2 de las partículas del blanco. Tres de fenómenos diferentes pueden ocurrir [1]:

1. *Efectos en el proyectil.* Un efecto importante es el de pérdida de energía del ion incidente. El mismo presenta cambios en su estado de carga (ya sea por perder o ganar electrones con el medio) y cambios en su dirección original debido a las colisiones con los átomos del material que atraviesa.

2. *Emisión de radiaciones.* Al pasar el ion por el sólido se producen radiaciones secundarias de muy baja energía que son difíciles de detectar.
3. *Efectos internos.* Son los procesos internos que ocurren en la muestra. No son directamente medibles y están asociados a la radiación secundaria.

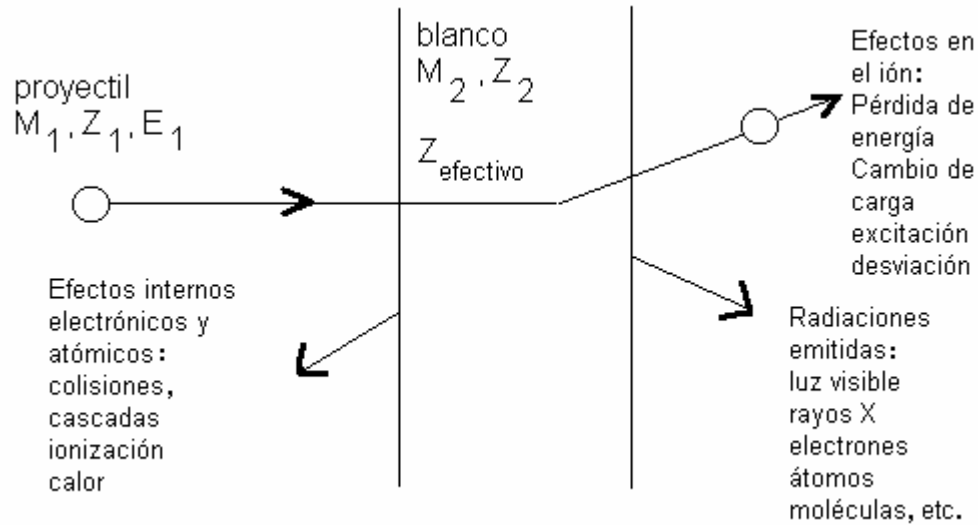


Fig. 1.2: Efectos observados en la interacción de un ion con un sólido

En general cuando una partícula cargada pasa a través de la materia pierde energía y su trayectoria cambia respecto a su dirección original, básicamente debido a los siguientes dos procesos:

1. colisiones inelásticas con los electrones atómicos del material
2. dispersión elástica debido a la interacción con los núcleos de la muestra

Estas reacciones ocurren muchas veces y es el resultado acumulado lo que genera los efectos observados.

Otros procesos que pueden ocurrir, dependiendo de la energía incidente, aunque con menor probabilidad son:

1. emisión de radiación Cherenkov
2. reacciones nucleares
3. bremsstrahlung

De los dos procesos electromagnéticos mencionados, las colisiones inelásticas son las responsables de la mayor parte de la pérdida de energía de las partículas cargadas que atraviesan la materia. En este tipo de colisiones ($\sigma \simeq 10^{-17} - 10^{-16} \text{ cm}^2$) la energía es transferida de la partícula a los electrones ligados causando la ionización o excitación de los átomos. La cantidad transferida en cada colisión individual es en general muy pequeña,

pero las colisiones son tan numerosas que el efecto puede ser observado aún en materiales delgados. Por ejemplo, un protón a 10 MeV pierde la totalidad de su energía en sólo 0,25 mm de cobre.

Estas colisiones suelen dividirse en dos grandes grupos: 1) las llamadas “suaves”, en las que el átomo se excita y 2) “duras”, en las que la energía transferida es suficiente como para ionizar el átomo. En algunas de las colisiones duras, la energía transferida es tal que el electrón puede causar ionizaciones secundarias. Estos electrones energéticos son denominados electrones δ .

La dispersión elástica de la partícula incidente debido a la interacción con los núcleos del material también puede ocurrir, pero no tan frecuentemente como las colisiones electrónicas. En general muy poca energía es transferida en este proceso. Cuando la energía del ion disminuye, en forma considerable al final de su recorrido, predomina la dispersión nuclear produciendo una cascada de colisiones y gran cantidad de desplazamientos atómicos.

1.2.1. Poder frenador

La energía perdida por una partícula cargada por unidad de camino recorrido se define como el poder frenador (stopping power) y se representa con la función $S(E)$:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (1.16)$$

En su camino a través del sólido el ion pierde paulatinamente su energía y el poder frenador varía continuamente, ya que depende fuertemente de la energía del ion incidente. Debido a que cambia en varios ordenes de magnitud, su valor se representa generalmente en escala doble logarítmica. Como se puede observar en la figura 1.3, el poder frenador se puede dividir en dos regiones separadas por un máximo, localizado aproximadamente en 1 MeV/uma, denominado pico de Bragg. A mayores energías la función decrece como $1/E$, es el rango descrito por la teoría de Bethe-Bloch (BB) [2] y para energías menores al pico de Bragg decrece aproximadamente como \sqrt{E} , es el rango descrito por la teoría de Lindhard-Scharff-Schiott (LSS) [3].

La teoría BB se aplica para altas energías y velocidades no relativistas, en forma más precisa cuando la velocidad del proyectil es $V_0 \gg \nu_0 Z_1^{2/3}$, donde $\nu_0 = 2,2 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ es la velocidad de Bohr y Z_1 es el número atómico del ion incidente. Esta teoría es válida hasta que la velocidad se aproxima a $\nu_0 Z_1^{2/3}$. A menores velocidades se reduce paulatinamente la carga efectiva el ion se neutraliza y el poder frenador electrónico comienza a ser proporcional a la velocidad del ion incidente (LSS). Ambas teorías describen adecuadamente la conducta general del poder frenador teniendo en cuenta la dependencia con la energía y su magnitud.

La región de transición, alrededor del máximo del poder frenador solo se describe empíricamente. A muy bajas energías del ion, algunos keV, justo antes del final del camino del ion prevalece el poder frenador nuclear.

Como los fenómenos de colisiones nucleares y electrónicas se pueden considerar independientes entre sí, el poder frenador puede expresarse como la suma de los dos términos. Uno proveniente de las colisiones electrónicas y el otro de las nucleares:

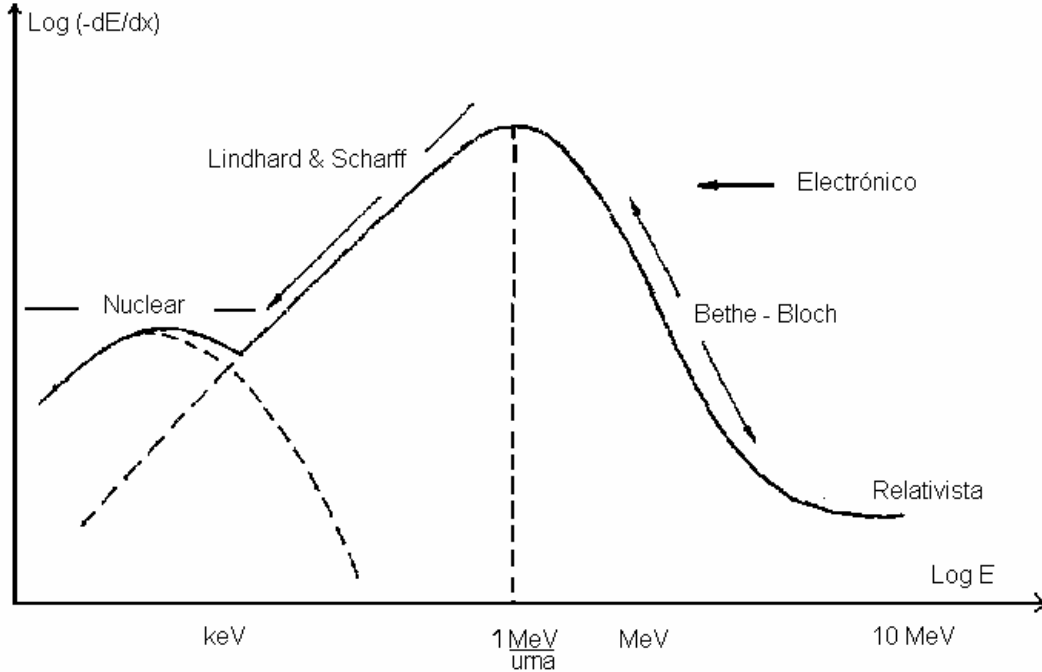


Fig. 1.3: Gráfico doble logarítmico del poder frenador en función de la energía donde se muestran diferentes zonas que corresponden a distintos mecanismos.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} \Big|_{nuclear} + \frac{dE}{dx} \Big|_{electrónico} \quad (1.17)$$

Poder frenador electrónico

Desde el punto de vista de la interacción con los electrones la pérdida de energía del ion en la materia se puede dividir en tres fases:

Energía transferida: Durante la primera fase la energía es transferida del ion a los electrones individuales del material. La energía perdida por el ion y el desvío producido pueden ser determinados a partir de las mediciones del ángulo y la energía antes y después de atravesar la muestra.

Cascadas de colisiones electrónicas: La segunda fase es la emisión de electrones (electrones δ). Estos transportan la energía en forma aproximadamente perpendicular a la dirección del ion y hasta distancias del orden del micrón [4].

Cascadas de colisiones atómicas: Al final del recorrido predomina la interacción atómica y se forman cascadas de colisiones. Este tipo de cascada tiene una dimensión mucho menor que la zona afectada por las electrones δ , y es de aproximadamente $0,01 \mu\text{m}$ [5].

Poder frenador nuclear

A medida que disminuye la energía del proyectil las nubes electrónicas que rodean los núcleos del blanco se hacen más difíciles de penetrar por el ion incidente. En un caso límite el proceso de impacto se puede representar por la colisión de dos esferas rígidas de masa comparable. Si se incrementa la energía a valores mayores que 0,1 MeV/uma, las nubes electrónicas de ambos átomos se interpenetran y se puede observar un fenómeno del tipo de una dispersión de Rutherford pura. Las colisiones atómicas permiten una transferencia directa de momento y energía del proyectil al átomo de la muestra.

La fórmula de Bethe-Bloch

Un tratamiento mecanocuántico fue realizado por primera vez por Bethe, Bloch y otros autores para obtener una expresión del poder frenador. En este cálculo la transferencia de energía se parametriza en términos de una transferencia de cantidad de movimiento en lugar de hacerlo mediante el parámetro de impacto, como en el cálculo de Bohr. Esto es más realista pues la transferencia de cantidad de movimiento es una cantidad medible mientras que el parámetro de impacto no lo es. La fórmula así obtenida es

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z_2}{A_2} \frac{Z_1^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2 \frac{C}{Z_2} \right] \quad (1.18)$$

donde

$$2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 = 0,1535 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$$

$$r_e: \text{radio clásico del electrón} = 2,817 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

m_e : masa del electrón

$$N_a: \text{número de Avogadro} = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

I : potencial de excitación promedio

Z_2 : número atómico del material absorbente

A_2 : número másico del material absorbente

ρ : densidad del material absorbente

Z_1 : carga de la partícula incidente

$\beta = v/c$ de la partícula incidente

$$\gamma = 1/\sqrt{1 - \beta^2}$$

δ : corrección de densidad

C : corrección de capa

W_{max} : energía máxima transferida en una colisión

La energía máxima transferida ocurre cuando la colisión es frontal. Para una partícula incidente de masa M

$$W_{max} = \frac{2m_e c^2 \eta^2}{1 + 2s\sqrt{1 + \eta^2} + s^2} \quad (1.19)$$

donde $s = m_e/M$ y $\eta = \beta\gamma$. Si $M \gg m_e$ entonces

$$W_{max} \simeq 2m_e c^2 \eta^2 \quad (1.20)$$

El potencial de excitación promedio I es el parámetro principal de la fórmula de BB. Es esencialmente la frecuencia orbital promedio de los electrones ligados a los átomos del material absorbente multiplicada por la constante de Planck. En la práctica es una cantidad muy difícil de calcular, por lo tanto se utilizan fórmulas semiempíricas

$$\frac{I}{Z_2} = \begin{cases} 12 + 7 Z_2^{-1} & Z_2 < 13 \\ 9,76 + 58,8 Z_2^{-1,19} & Z_2 \geq 13 \end{cases} \quad (1.21)$$

Las cantidades δ y C son correcciones importantes a altas y bajas energías respectivamente. La corrección de densidad δ surge debido a que el campo eléctrico del ion polariza los átomos a su paso disminuyendo así la interacción con los electrones más lejanos. Este efecto toma importancia con la creciente energía del ion y depende de la densidad del material pues la polarización inducida es mayor. La corrección de capa C tiene en cuenta los efectos que aparecen cuando la velocidad del ion es menor o igual que la velocidad orbital de los electrones ligados. Esto es debido a que la suposición de que el electrón es estacionario respecto a la partícula incidente deja de ser válida.

1.2.2. Rango

Dado que las partículas cargadas pierden su energía cuando atraviesan la materia, podemos preguntarnos qué distancia recorrerán antes de perder toda su energía y detenerse. Si suponemos que la energía se pierde de manera continua entonces esta distancia es un cantidad bien definida y será la misma en el caso de partículas idénticas que posean la misma energía inicial y en el mismo material. Esta cantidad se denomina rango de la partícula y depende del tipo de material, de la partícula y de su energía.

En realidad la pérdida de energía no es un proceso continuo, sino que es de naturaleza estadística, ya que dos partículas idénticas con la misma energía no sufrirán exactamente el mismo número de colisiones en el material y por lo tanto no perderán la misma cantidad de energía. Tendremos así una distribución estadística de rangos. En primera aproximación esta distribución es Gaussiana.

Desde un punto de vista teórico, el rango medio de una partícula de energía E_0 se podría calcular como

$$S(E_0) = \int_0^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.22)$$

esta expresión no tiene en cuenta la dispersión múltiple de la partícula, lo cual hace que su trayectoria sea distinta a una línea recta. Por lo tanto, el valor calculado de esta forma es menor que la verdadera longitud del camino recorrido por la partícula dentro del material.

Como hemos mencionado antes, el efecto de la dispersión múltiple es generalmente muy pequeño para iones pesados, y por lo tanto el camino recorrido puede ser considerado como una línea recta. En la práctica, se hace uso de expresiones semiempíricas de la forma

$$R(E_0) = R_0(E_{min}) + \int_{E_{min}}^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (1.23)$$

donde E_{min} es el mínimo valor de la energía para la cual la expresión de dE/dx es válida y $R_0(E_{min})$ es una constante determinada empíricamente que tiene en cuenta el comportamiento para bajas energías.

1.2.3. Poder frenador para mezclas y compuestos

Un valor aproximado del poder frenador en el caso de tener más de un elemento se puede obtener promediando dE/dx para cada elemento en el compuesto pesado por la fracción de electrones de cada uno (Ley de Bragg):

$$\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} = \frac{w_1}{\rho_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_1 + \frac{w_2}{\rho_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_2 + \dots \quad (1.24)$$

donde w es la fracción en peso de los elementos del compuesto

$$w_i = \frac{a_i A_i}{A_m} \quad (1.25)$$

a_i es el número de átomos del elemento i -ésimo en la molécula y A_i su peso atómico, $A_m = \sum a_i A_i$.

Expandiendo (1.24) explícitamente y reagrupando los términos, se pueden definir valores efectivos para Z , A , I , etc que pueden utilizarse directamente en la fórmula de BB (1.18)

$$Z_{ef} = \sum a_i Z_i \quad (1.26)$$

$$A_{ef} = \sum a_i A_i \quad (1.27)$$

$$\ln I_{ef} = \sum \frac{a_i Z_i \ln I_i}{Z_{ef}} \quad (1.28)$$

$$\delta_{ef} = \sum \frac{a_i Z_i \delta_i}{Z_{ef}} \quad (1.29)$$

$$C_{ef} = \sum a_i C_i \quad (1.30)$$

1.3. Dispersión estadística de energía (straggling)

El proceso de pérdida de energía de una partícula que atraviesa un medio material está sujeto a fluctuaciones estadísticas. Por lo tanto un haz de partículas monoenergético

presentará una dispersión de energía luego de atravesar un espesor Δx de material homogéneo. Este fenómeno se conoce como dispersión estadística de energía (straggling) y determina un límite finito a la precisión con la cual tanto las pérdidas de energía como las profundidades en una muestra pueden ser determinadas.

Desde un punto de vista teórico, calcular las distribuciones de las pérdidas de energía para un dado espesor de material es un problema matemático bastante complejo y para su análisis se lo divide en dos casos: materiales delgados y gruesos.

1.3.1. Materiales gruesos

Para materiales en los cuales el número de colisiones es grande, la distribución de la pérdida de energía es de forma gaussiana. Esto surge directamente del teorema central del límite, que establece que la suma de \mathcal{N} variables aleatorias igualmente distribuidas es una nueva variable aleatoria distribuida normalmente cuando $\mathcal{N} \rightarrow \infty$. Si tomamos como variable aleatoria δE , la pérdida de energía en una colisión, y suponemos que la velocidad de las partículas queda prácticamente inalterada (haciendo que la sección eficaz se mantenga constante), entonces la pérdida de energía total es la suma de varias δE independientes distribuidas igualmente. Si además suponemos que hay un gran número de colisiones \mathcal{N} , la distribución de la pérdida total tendrá una distribución dada por:

$$f(x, \Delta) \propto \exp\left(\frac{-(\Delta - \bar{\Delta})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.31)$$

donde x es el espesor del material, Δ es la pérdida de energía y $\bar{\Delta}$ es el valor medio de la pérdida de energía. σ es la desviación estándar.

En el caso de partículas no relativistas el valor de σ calculado por Bohr es:

$$\sigma_B^2 = 4\pi (Z_1 e^2)^2 Z_2 N x \quad (1.32)$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen. Esta expresión no depende de la energía de la partícula incidente y aumenta con $Z_2 N x$ que es la densidad de electrones por unidad de área en el material.

Para partículas relativistas, esta expresión puede extenderse de la siguiente manera:

$$\sigma^2 = \frac{(1 - \frac{1}{2}\beta^2)}{1 - \beta^2} \sigma_B^2 \quad (1.33)$$

1.3.2. Materiales delgados

A diferencia del caso anterior, la distribución para materiales delgados o gases, donde el número de colisiones N es demasiado pequeño para que se pueda aplicar el teorema central del límite, es muy complicada de calcular. Esto es debido a la posibilidad de transferir una gran cantidad de energía en una sola colisión. Aunque estos eventos son poco probables, hacen que aparezca una cola en la zona de mayor energía de la distribución, dándole una forma asimétrica. La energía perdida promedio ya no corresponde al pico de la distribución sino que esta desplazada, y el pico define la energía perdida más probable. Estas dos cantidades pueden usarse para parametrizar la distribución.

Landau, Symon y Vavilov realizaron cálculos teóricos de esta distribución, que son aplicables en distintas regiones, distinguidas por el siguiente parámetro:

$$\kappa = \bar{\Delta}/W_{max} \quad (1.34)$$

que es el cociente entre la energía perdida promedio y la máxima transferencia de energía disponible en una colisión. Para $\kappa < 10$ se considera que un material es delgado.

Teoría de Landau: $\kappa \leq 0,01$ Landau fue el primero en calcular la distribución de energía perdida para materiales muy delgados, suponiendo que:

1. la máxima transferencia de energía permitida es infinita ($W_{max} \rightarrow \infty, \kappa \rightarrow 0$)
2. las transferencias de energía individuales son lo suficientemente grandes como para considerar a los electrones como libres. Las transferencias de poca energía son ignoradas
3. la disminución en la velocidad de la partícula es despreciable (se mantiene constante)

Teoría de Symon y de Vavilov: La región cubierta entre la Teoría de Landau y el límite gaussiano es tratada por Symon y Vavilov. Los resultados obtenidos por Symon (expresados en forma gráfica) y el procedimiento para emplearlos se pueden encontrar en el libro de Rossi [6].

La teoría de Vavilov sigue las ideas de Landau pero considerando expresiones correctas para la máxima energía transferida. Sus resultados son más complicados y se reducen a los de Landau para $\kappa \rightarrow 0$ y a la distribución gaussiana para $\kappa \rightarrow \infty$.

1.4. Dispersión múltiple coulombiana

Resumiendo, además de colisiones inelásticas con los electrones atómicos, las partículas que atraviesan un material sufren repetidas dispersiones elásticas coulombianas debido a los núcleos presentes en la muestra, aunque con menor probabilidad que aquellas. Despreciando los efectos debidos al spin y el apantallamiento de la interacción, estas colisiones están gobernadas por la fórmula de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\theta/2)} \quad (1.35)$$

esta expresión corresponde al sistema del centro de masa, E es la energía del proyectil antes de la colisión y θ es el ángulo de dispersión. Si la energía la expresamos en MeV, es conveniente tomar $e^2 = 1,44 \times 10^{13}$ MeV cm.

Debido a la dependencia funcional $1/\text{sen}^4(\theta/2)$ la mayoría de estas colisiones resultan en una pequeña deflexión angular de la partícula. Pero a medida que la partícula va penetrando se ve expuesta a muchas de estas interacciones y el efecto final neto es un desvío con respecto a su dirección original.

En general, el tratamiento de la dispersión coulombiana en la materia se divide en 3 regiones

1. *Dispersión simple.* Si el material es lo suficientemente delgado como para que la probabilidad de sufrir mas de una colisión sea muy pequeña, entonces la distribución angular estará dada simplemente por (1.35)
2. *Dispersión plural.* Si el número medio de dispersiones es $N < 20$ entonces tenemos dispersión plural. Es el caso mas difícil de tratar pues no hay un método simple que pueda ser aplicado para describirlo. Hay algunos trabajos sobre este tema, como el de Keil [7], Cohen [8], Johnston [9] y Arstila [10].
3. *Dispersión múltiple.* Si el número medio de dispersiones simples es $N > 20$ y la pérdida de energía es baja o despreciable, este problema puede ser tratado estadísticamente para obtener una distribución de probabilidad para el ángulo neto de deflexión en función del espesor del material atravesado. Muchos autores se han dedicado a estudiar este tema entre los cuales podemos citar a Sigmund [11], Marwick [12] y Scott [13].

1.4.1. Aproximación gaussiana para la dispersión múltiple

Presentamos aquí un cálculo sencillo desarrollado por Jackson [14]. En este caso tenemos una sucesión grande de pequeñas desviaciones distribuidas simétricamente alrededor de la dirección de incidencia. El ángulo cuadrático medio de una sola desviación está dado por

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{\int \theta^2 \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega}{\int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega} \quad (1.36)$$

donde

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{1}{(\theta^2 + \theta_{min}^2)^2} \quad (1.37)$$

pues para ángulos pequeños (parámetros de impacto grandes) hay que tener en cuenta los efectos de apantallamiento de los electrones atómicos que hacen que el potencial de interacción decrezca con más rapidez que $1/r$ (interacción coulombiana). De esta manera la sección eficaz se mantiene finita cuando $\theta \rightarrow 0$. Utilizando esta expresión se obtiene

$$\langle \theta^2 \rangle = 2\theta_{min}^2 \ln\left(\frac{\theta_{max}}{\theta_{min}}\right) \quad (1.38)$$

tomando

$$\theta_{max} = \frac{274}{A^{1/3}} \left(\frac{mc}{p}\right) \quad (1.39)$$

$$\theta_{min} = \frac{A^{1/3}}{192} \left(\frac{mc}{p}\right) \quad (1.40)$$

donde p es la cantidad de movimiento de la partícula incidente y m es la masa del electrón. Tomando la aproximación $A \simeq 2Z$ la expresión (1.38) se reduce a

$$\langle \theta^2 \rangle = 4\theta_{min}^2 \ln(204 Z^{-1/3}) \quad (1.41)$$

Para ángulos pequeños se puede demostrar que la relación entre el ángulo de dispersión cuadrático medio y el ángulo de dispersión proyectado cuadrático medio $\langle \theta'^2 \rangle$ es:

$$\langle \theta'^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \theta^2 \rangle \quad (1.42)$$

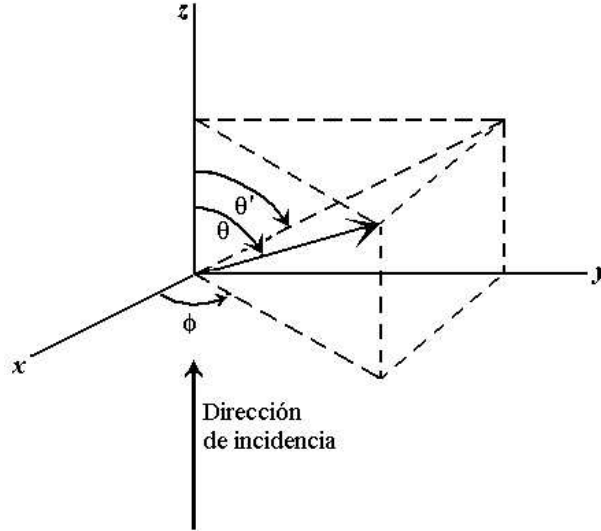


Fig. 1.4: ángulo de dispersión θ y ángulo de dispersión proyectado θ'

En cada colisión las desviaciones angulares obedecen la fórmula de Rutherford entre los límites θ_{min} y θ_{max} . Observado a partir de la dirección de incidencia, o también como ángulo de proyección, el valor medio de θ es cero y su valor cuadrático medio $\langle \theta^2 \rangle$ está dado por (1.38). Como las colisiones sucesivas son sucesos independientes, según el teorema central del límite en un gran número n de tales colisiones la distribución angular será aproximadamente una gaussiana alrededor de la dirección delantera con un ángulo cuadrático medio $\langle \Theta^2 \rangle = n \langle \theta^2 \rangle$. El número de colisiones que tienen lugar cuando la partícula atraviesa un espesor x de material que contiene N átomos por unidad de volumen es:

$$n = N\sigma x \quad (1.43)$$

por lo tanto

$$\langle \Theta^2 \rangle = N \pi \left(\frac{2 Z_1 Z_2 e^2}{E_{rc}} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \ln(204 Z_2^{-1/3}) x \quad (1.44)$$

El ángulo cuadrático medio aumenta en forma lineal con el espesor x . Pero todavía para espesores tales que la partícula no pierda gran cantidad de energía, la distribución gaussiana será muy aguda para ángulos delanteros pequeños.

La distribución del ángulo proyectado de la dispersión múltiple es:

$$P_M(\theta') d\theta' = \frac{1}{\sqrt{\pi \langle \Theta^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{\theta'^2}{\langle \Theta^2 \rangle}\right) d\theta' \quad (1.45)$$

donde θ' puede tomar valores positivos y negativos.

Referencias

- [1] P. Armbruster and J. C. Jousset, *Radiation Effects and Defects in Solids* **110** (1989) 1.
- [2] S. P. Ahlen, *Rev. Mod. Phys.* **52** (1980) 121.
- [3] J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott, *Mat. Fys. Medd. Dan.* **33** (1963).
- [4] J. Schou, *Phys. Rev. B.* **22** (1980) 2141.
- [5] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Inst. Meth.* **170** (1980) 257.
- [6] B. Rossi, *High Energy Particles* (Prentice-Hall, New York 1952)
- [7] E. Keil, E. Zeitler, W. Zinn, *Z. Naturforsch* **15A** (1960) 1031.
- [8] D. D. Cohen and N. Dytlewski, *Applications of Accelerators in Research and Industry* AIP(1999) p. 517.
- [9] P. N. Johnston, R. D. Franich, I. F. Bubb, M. El Bouanani, D. D. Cohen, N. Dytlewski and R. Siegele, *Nucl. Inst. Meth. B* **161-163** (2000) 314.
- [10] K. Arstila, T. Sajavaara and J. Keinonen, *Nucl. Inst. Meth. B* **174** (2001) 163.
- [11] P. Sigmund and K. B. Winterbon, *Nucl. Inst. Meth.* **119** (1974) 541.
- [12] A. D. Marwick and P. Sigmund, *Nucl. Inst. Meth.* **126** (1975) 317.
- [13] W. T. Scott, *Reports Mod. Phys.* **35** (1963) 231.
- [14] J. D. Jackson, *Electrodinamica clásica*, segunda edición, John Wiley and Sons, New York, 1980.

Capítulo 2

Espectrometría de iones dispersados elásticamente

2.1. Técnicas de análisis de superficies

En la última década, los progresos en las técnicas de preparación de muestras han hecho posible depositar capas muy finas de diferentes materiales sobre otras superficies con una precisión cercana a la atómica. Por ejemplo, las llamadas multicapas son fabricadas usando diferentes técnicas de deposición tales como MBE (Molecular Beam Epitaxy), Sputtering, electrodeposición, etc. [1].

El término superficie, en general, se refiere a la zona del sólido en contacto estrecho con el aire, cuya profundidad es de algunas decenas de Angstrom. Comprende las primeras capas atómicas y por lo tanto sus propiedades físicas son fuertemente dependientes del medio en que se encuentra. Los elementos utilizados para analizar las propiedades de las superficies son radiaciones poco penetrantes, o procesos cuya eficiencia sea superficial, como ser rayos-X blandos, haces de electrones, luz, etc.

Es evidente que el estudio de los fenómenos asociados con las superficies de un sistema es de gran importancia debido al hecho de que la existencia de tal interface modifica, al menos localmente, las propiedades del mismo y es a través de la misma que las interacciones con el mundo externo ocurren. En consecuencia, la física de las superficies presenta aplicaciones a muchas tecnologías, por ejemplo en catálisis heterogénea (industria del petróleo, síntesis de amoníaco, etc.), microelectrónica, electroquímica, corrosión, lubricación, biología, etc. [2, 3].

La determinación de las propiedades superficiales de los materiales es de gran importancia en razón de los múltiples dominios donde las mismas juegan un papel significativo: corrosión-pasivación, difusión, desgaste, adhesión, catálisis, microelectrónica, etc.

Los principales parámetros que definen el estado de la superficie de un material son:

- i Parámetros físico-químicos: relacionados con la naturaleza, la distribución y la concentración de los elementos que componen una superficie,
- ii Parámetros estructurales: dan información sobre la cristalografía del material,
- iii Parámetros microgeométricos: permiten conocer la rugosidad superficial,
- iv Parámetros mecánicos: con los cuales se conoce la relación tensión-deformación.

La definición de la zona superficial es en sí misma variable, dependiendo de las circunstancias. Ella puede variar desde una monocapa (adsorción, catálisis) a algunas capas atómicas (difusión). En este trabajo de tesis consideraremos como técnicas de análisis de superficies a aquellas que dan información en un rango de profundidades de 1-2 micrones.

Frecuentemente es necesario determinar la variación de los parámetros que definen las propiedades superficiales como una función de la profundidad. En la actualidad existen numerosos métodos de análisis, los cuales se basan en el uso de un haz o flujo de partículas o fotones que inciden sobre un material con el objeto de excitar a los átomos localizados cerca de la superficie de la muestra. La elección del método adecuado depende de la naturaleza de la muestra y de la información requerida.

Debido a que las distintas técnicas presentan diferentes capacidades, la solución ideal, que se usa frecuentemente, es utilizar dos o tres técnicas complementarias.

Las técnicas de análisis de superficies se pueden clasificar según las energías de los haces incidentes (E):

- a) Técnicas de bajas energías si $E < 40$ keV.
- b) Técnicas de energías intermedias si 40 keV $< E < 100$ keV.
- c) Técnicas de altas energías si $E \geq 100$ keV.

2.1.1. Técnicas de bajas energías

Entre las principales características de estas técnicas se destacan [4]:

1. Sensibilidad a la detección de elementos ubicados en las primeras capas atómicas, y por ende, la necesidad de ultra-alto vacío.
2. Se puede determinar la concentración de los elementos presentes en el material siempre que se cuente con muestras patrones adecuadas (carácter semicuantitativo).
3. En algunos casos presenta gran sensibilidad al estado químico de las superficies y a su variación con la profundidad.

Entre estas técnicas se encuentran: Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy), Espectroscopía de electrones Auger (AES, Auger Electron Spectroscopy), Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry), Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por radiación ultravioleta (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), y Espectroscopía de iones dispersados (ISS, Ion Scattering Spectroscopy).

Espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

Consiste en el análisis de los fotoelectrones producidos por rayos X monocromáticos incidentes. Debido a la baja energía de los fotoelectrones emitidos, esta técnica sólo da información de las capas más superficiales (3 nm - 5 nm).

Es posible analizar cualquier elemento más pesado que el helio. De este grupo de técnicas ésta es la de más sencilla y precisa cuantificación. Por otro lado, debido a las dificultades para enfocar rayos X, sólo se pueden analizar superficies grandes ($\approx \text{mm}^2$).

La información acerca del estado químico de los componentes se puede obtener estudiando el desplazamiento de los picos a causa de la modificación de sus estados de oxidación.

Con esta técnica se obtienen también perfiles de profundidad exponiendo sucesivas superficies mediante erosión por iones.

Espectroscopía de electrones Auger (AES)

Los electrones Auger son producidos como el resultado final de la ionización de una capa interior por un electrón, fotón o ion energético incidente [4, 5]. El agujero creado en la capa electrónica es llenado por un electrón proveniente de un nivel menos ligado y la diferencia de energías puede dar lugar a la emisión de un fotón de rayos X o a la emisión de un electrón Auger.

Debido a la baja energía de los electrones emitidos, esta técnica solo da información de las capas más superficiales (3 nm - 5 nm).

Por medio de esta técnica es posible analizar cualquier elemento más pesado que el helio.

Al utilizar electrones, éstos pueden ser fácilmente enfocados y por lo tanto es posible obtener la distribución de un elemento en la superficie.

Se pueden obtener perfiles de profundidad exponiendo al haz de electrones sucesivas superficies del material, obtenidas, extrayendo la capa superior mediante erosión por iones.

Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)

En esta técnica se bombardea un sólido con iones a una energía tal que al colisionar con los átomos presentes en la superficie del material, los extraiga. Los iones eyectados se analizan por medio de un espectrómetro de masas. Debido a la baja energía utilizada sólo es posible arrancar iones de las dos primeras capas superficiales ($\approx 0,5 \text{ nm}$).

Esta técnica es muy sensible a todos los isótopos pero los elementos pesados se pueden confundir con compuestos moleculares [4, 5].

Actualmente sólo se utiliza para obtener una información cualitativa. Su principal ventaja es su gran sensibilidad ya que se pueden observar concentraciones del orden de los ppm.

Espectroscopía de iones dispersados (ISS)

Si los iones incidentes tienen energías entre 100 y 5000 eV, la reflexión de los mismos a grandes ángulos ocurre sólo como consecuencia de una o a lo sumo dos colisiones con los átomos de la superficie [4].

La energía de los iones reflejados depende, a través de una relación sencilla, de la energía del proyectil, del ángulo de reflexión y de la relación de masas entre el proyectil y el átomo del blanco.

Si el proyectil interactúa sólo con un ion (colisión binaria) de la superficie, se obtiene información de la composición de la primera capa. Además, si sufre dos colisiones binarias, esta técnica permite obtener conocimientos de la composición y de la estructura [4].

2.1.2. Técnicas de energías intermedias

En este rango de energías (40 a 100 keV) un haz energético de electrones incidiendo en un material puede producir la ionización de una capa interna en los átomos presentes en el mismo. El agujero así creado es llenado por un electrón proveniente de un nivel menos ligado, y la diferencia de energías, puede dar lugar a la emisión de un fotón de rayos X característicos o de un electrón Auger, dependiendo principalmente del nivel ionizado y del elemento donde se originó la vacancia. La detección y posterior identificación de los rayos X emitidos por la muestra permite conocer los elementos presentes y su concentración en el material. Estas son las técnicas conocidas como Microsonda Electrónica (ME) en sus dos variantes: Espectrometría dispersiva en longitudes de ondas (WDS, Wave Dispersive Spectrometry) y Espectrometría dispersiva en energía (EDS, Energy Dispersive Spectrometry). Estas técnicas no permiten la detección de elementos con número atómico menor que cinco. Como el haz de electrones puede inducir la emisión de rayos X desde una profundidad de hasta $2 \mu\text{m}$, no permite evaluar perfiles de concentración. La sensibilidad del método aumenta con el número atómico.

Espectrometría dispersiva en longitudes de ondas (WDS)

También conocida como microsonda electrónica. En esta técnica se identifica la radiación X proveniente del material por difracción del fotón en cristales adecuados (dispersión en longitudes de ondas).

Tiene una gran resolución lateral (el área de la zona irradiada puede hacerse del orden del par de micrones) y una gran sensibilidad a los elementos pesados. También permite obtener información del estado químico de la muestra por los corrimientos en energía de la radiación analizada. Por estas razones es una técnica común en los laboratorios de materiales, arqueología, geología, etc.

Espectrometría dispersiva en energía (EDS)

Es un complemento para los microscopios electrónicos de barrido que permite utilizarlos como microsonda electrónica. Al comparar esta técnica con la anterior se observa que debido a que la radiación X se identifica en energía (detectores semiconductores) tiene menor detección de elementos livianos, menor sensibilidad y resolución en energías, lo cual afecta su capacidad de detectar el estado de combinación de los elementos. Por lo demás sus características son similares.

2.1.3. Técnicas de altas energías

Este grupo corresponde a las técnicas originadas por colisiones de iones de alta energía ya sea con los electrones atómicos o con los núcleos. Sus características generales se

mencionan a continuación [6]:

1. Las mediciones no son afectadas por los estados químicos de los elementos. Esto permite una precisa cuantificación (del orden del uno por ciento).
2. Son muy sensibles. La sensibilidad puede ser mejor que una parte en diez mil.
3. Salvo excepciones, el daño introducido a la muestra es despreciable, por lo que se las considera no destructivas.
4. En general requieren colocar la muestra en vacío para su medición.
5. Como la masa de los iones es muy superior a la masa de los electrones, y la probabilidad de colisionar con un núcleo es muy baja, los iones incidentes pierden su energía en el material mediante colisiones con los electrones, los cuales, a su vez, no afectan su trayectoria apreciablemente. Conjuntamente con el hecho de que las secciones eficaces sean fuertemente dependiente de la energía, hacen que con estas técnicas se obtenga información de los perfiles de concentración de los elementos analizados.
6. Salvo casos especiales, debido a su costo y a la necesidad de equipos de gran complejidad, no son adecuadas para uso industrial. En la última década, el desarrollo de aceleradores compactos de 1-2 MV han difundido algunas de estas técnicas para ser aplicadas en ámbitos intermedios entre la investigación científica pura y los desarrollos tecnológicos.

Alguna de estas técnicas son: Emisión de rayos X inducida por partículas cargadas (PIXE, Particle Induced X-Ray Emission), Espectrometría por retrodispersión de Rutherford (RBS, Rutherford Backscattering Spectrometry), Análisis por detección de iones secundarios dispersados elásticamente (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis), Análisis por reacciones nucleares resonantes (RNRA, Resonant Nuclear Reaction Analysis).

Emisión de rayos X inducida por partículas cargadas (PIXE)

Cuando un haz de iones (partículas cargadas) de suficiente energía atraviesa una muestra, arranca electrones de las capas de los diferentes elementos que constituyen la misma. Las vacancias creadas en la estructura electrónica de estos elementos son rápidamente ocupadas por electrones provenientes de capas superiores.

Esta desexcitación está asociada a la emisión de radiación X cuya energía es característica de cada elemento y es analizada mediante detectores semiconductores de alta resolución. Cada elemento que compone la muestra es reconocido por las energías de los rayos X que emite y sus intensidades son una medida directa de la concentración de dicho elemento. Normalmente esta técnica involucra la medición de rayos K-X (para $Z < 40$) y L-X (para $Z \geq 40$).

La espectroscopía de rayos X asociada con PIXE es, hoy en día, capaz de abarcar la totalidad de elementos de la tabla periódica desde el Be en adelante.

Una de las ventajas del método es la de poder trabajar con muestras muy pequeñas: son suficientes unos pocos microgramos del material. Además, la composición elemental de la muestra puede ser determinada por medio de una única medición.

Este método se desarrolló originalmente para haces de protones de 1-3 MeV, con lo cual se demostró su superioridad frente a las microsondas de electrones de algunas decenas de keV.

Espectroscopía de Rutherford (RBS)

Esta técnica en otros países ya ha emigrado de los laboratorios de investigación para utilizarse en los laboratorios de control de calidad industriales, en los cuales es crítico conocer la cantidad y la distribución de impurezas de diversos materiales durante su producción [7].

El análisis consiste en hacer incidir un haz de iones (generalmente livianos, hidrógeno o helio) sobre la muestra a estudiar, colocando un detector adecuado a un ángulo cercano a 180° respecto de la dirección del haz incidente. En esta posición, el detector registrará solamente aquellos iones que hayan colisionado (retrodispersión de Rutherford) con elementos más masivos que el proyectil. Del análisis en energía de los iones se deduce la distribución en profundidad de los elementos con los cuales interactuó el proyectil.

Espectroscopía de iones dispersados elásticamente (ERDA)

La técnica de ERDA consiste en medir la distribución en energía de los átomos del blanco dispersados elásticamente (dispersión de Rutherford) en direcciones cercanas a la del haz monoenergético incidente de iones pesados. La profundidad del análisis es de aproximadamente un micrón (dependiendo de la composición química de la muestra).

Si bien esta técnica permite estudiar simultáneamente los perfiles en profundidad de varios elementos livianos, el número atómico de los mismos debe ser menor que el del proyectil utilizado [8, 9, 10].

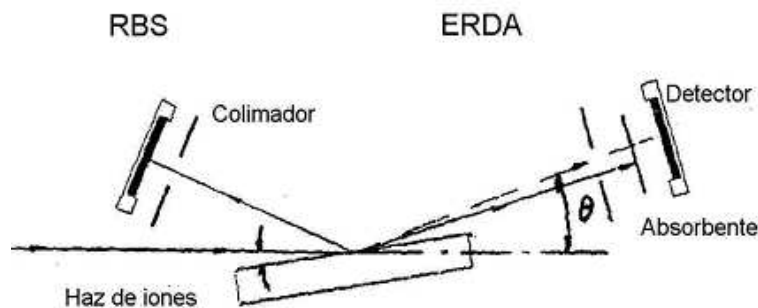


Fig. 2.1: Esquema de la disposición experimental para las técnicas ERDA y RBS

La técnica ERDA, junto con la espectroscopía de Rutherford de altas energías (HIRBS, Heavy Ion RBS) y la técnica RBS al ser complementarias posibilitan el análisis de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Posteriormente se desarrollarán los principios básicos de la técnica ERDA.

Espectroscopía de reacciones nucleares resonantes (RNRA)

Esta técnica utiliza las reacciones resonantes, que presentan secciones eficaces muy grandes a energías del haz incidente muy precisas, como por ejemplo las reacciones [11, 12]:



Si el haz incide exactamente a la energía de resonancia, éste reaccionará exclusivamente con el material en la superficie. Si en cambio se incrementa su energía, el haz penetra el material, pierde energía hasta llegar a la energía de resonancia y por lo tanto reacciona con el mismo a esa dada profundidad. Por lo tanto, se pueden obtener perfiles de concentración en función de la profundidad, variando la energía del haz incidente.

La profundidad de análisis es sólo de algunos micrones, y en ese rango se puede considerar que la pérdida de energía del ión incidente es lineal con la profundidad. La resolución en profundidad está limitada por el ancho intrínseco de la resonancia característica de la reacción y por la posible existencia de otras resonancias cercanas en energía, así también como por la incerteza natural en el proceso de frenado del ión (straggling).

2.2. Breve reseña histórica de ERDA

En 1976, en la Universidad de Montreal, L'Ecuyer y colaboradores describieron por primera vez un método analítico basado en la detección de elementos livianos provenientes de un blanco delgado, luego de sufrir colisiones elásticas con un haz incidente de ${}^{35}\text{Cl}$ a 25-40 MeV [13]. Pudieron medir simultáneamente los perfiles de todos los elementos entre el hidrógeno y el oxígeno presentes en la muestra.

Doyle y Peercy propusieron en 1979 utilizar un acelerador Van de Graaff con un voltaje de 2,5 MV para realizar experiencias de ERDA [14]. Con ${}^4\text{He}^+$ a 2,4 MeV y un ángulo de incidencia de 75° midieron la distribución de hidrógeno en muestras de Si_3N_4 , y compararon estos resultados con los obtenidos utilizando ${}^{12}\text{C}$ a 12 MeV, y reacciones nucleares resonantes con ${}^{19}\text{F}$ a 6,4 MeV.

La utilización del tiempo de vuelo para identificar los elementos retrodispersados y determinar perfiles para todos los elementos livianos simultáneamente, aun en los casos en los cuales las relaciones cinemáticas no eran suficientes para realizar dicha identificación, fue llevada a cabo en 1983 por Groleau y colaboradores [15] y Thomas y colaboradores [16].

En 1984 Ross y colaboradores presentaron un nuevo método para determinar perfiles de hidrógeno y deuterio. Utilizaron ${}^4\text{He}^+$ a 350 keV y un filtro de campos eléctricos y magnéticos cruzados, $E \times B$, para separar las contribuciones de ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$ y ${}^4\text{He}$ [17].

Hofsäss y colaboradores introdujeron en 1990 la utilización de la espectroscopía de coincidencias aplicada a ERDA [18]. Propusieron relacionar cada par de energías de los átomos dispersados y retrodispersados con la profundidad a la cual había ocurrido la colisión y con la masa del núcleo retrodispersado. Todas las modificaciones de la técnica ERDA convencional para utilizar espectroscopía de coincidencias llevaron a la aparición de dos grupos de técnicas de coincidencia: el primero, denominado ERDA coincidente (Coincident Elastic Recoil Detection Analysis, CERDA), basado en el ajuste de los ángulos de dispersión, y

el segundo, denominado espectroscopía de coincidencia de iones dispersados elásticamente (Scattering Recoil Coincidence Spectroscopy, SRCS, o Elastic Recoil Coincidence Spectroscopy, ERCS), basado en la medición simultánea de las energías de dispersión y de retrodispersión.

Desde hace varios años se han utilizado detectores telescópicos $\Delta E - E$ de estado sólido, que permiten discriminar los isótopos H, D y T. En este caso se miden la velocidad de la partícula, mediante la pérdida de energía ΔE en un detector de silicio de 10-20 μm de espesor, y su energía total.

La evolución de la técnica ERDA desde 1976 muestra que ya es una muy reconocida técnica de análisis con haces de iones. Actualmente, más de 50 laboratorios en todo el mundo utilizan esta técnica.

Dos países en Europa son los principales en la utilización de ERDA: Holanda y Alemania, con distintos tipos de aceleradores: Van de Graaff, tandem y ciclotrones. En Francia 4 laboratorios cuentan con esta técnica. Otros países europeos son Hungría, Bélgica, Italia, Dinamarca, Suecia, Finlandia y Rusia. En el continente americano, Canadá posee varios laboratorios, Estados Unidos al menos 15, Brasil posee un grupo en la Universidad Católica de Rio de Janeiro y Argentina en el departamento de Física del Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Buenos Aires. Otros lugares donde se realiza esta técnica son China, Japón, Australia y Sudáfrica.

2.3. Descripción general de ERDA

Cuando un haz de iones positivos, producidos por un acelerador Van de Graaff, tandem, o un ciclotrón, (con energías típicamente entre 0,1 y 5 MeV/amu) incide sobre la superficie de un blanco sólido, la mayoría de las partículas incidentes son dispersadas elásticamente por los átomos del blanco. Sólo un pequeño número de los iones incidentes puede interactuar con los elementos más livianos que componen el blanco. La energía transferida por el ión incidente a los núcleos durante la colisión elástica puede ser suficiente como para que el átomo se disperse hacia la superficie. Esta interacción puede ser descrita simplemente por medio de las ecuaciones cinemáticas de las colisiones elásticas, donde se conservan la energía y el impulso.

La técnica ERDA consiste en detectar el átomo dispersado para así obtener información acerca de la composición del blanco.

Estas experiencias de iones dispersados elásticamente pueden realizarse de dos maneras:

1. Cuando la muestra es una lámina delgada, se miden las partículas incidentes y las retrodispersadas, las cuales emergen del lado de atrás de la muestra. Si la misma no es muy fina, sólo aquellas partículas con energía suficiente para llegar a la parte posterior de la muestra podrán salir. En ambos casos, las partículas que fueron retrodispersadas serán detectadas a ángulos delanteros. Este tipo de experimento se denomina ERDA de transmisión (ver figura 2.2).
2. Si el ión incide sobre la muestra en forma rasante, las partículas retrodispersadas se detectan en un ángulo también rasante al frente de la muestra, el experimento se denomina ERDA de reflexión como lo muestra la figura 2.3.

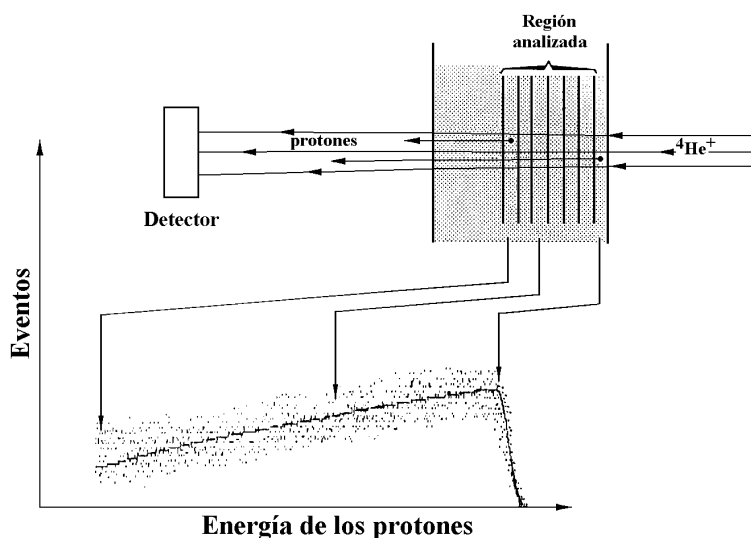


Fig. 2.2: Esquema de un experimento típico de ERDA de transmisión, con el espectro resultante en un caso particular con un ángulo de detección de 0 grados y un blanco lo suficientemente grueso para frenar completamente todas las partículas incidentes.

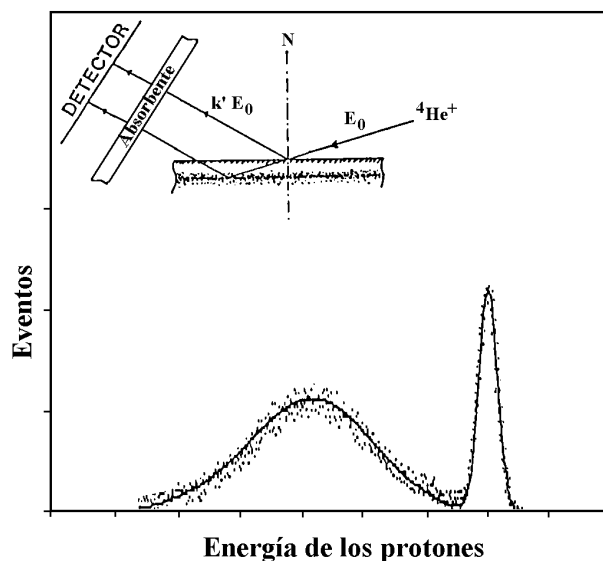


Fig. 2.3: Arreglo experimental típico para un experimento con la técnica ERDA por reflexión con un haz de He sobre un banco implantado. En la misma se muestra a modo de ejemplo el pico de hidrógeno absorbido en la superficie (el pico más delgado)

En la técnica ERDA no sólo interesa la naturaleza de la partícula retrodispersada, sino también el número de núcleos detectados de una dada especie (sección eficaz de dispersión), y la concentración de los mismos en función de su profundidad (de acuerdo a la energía perdida por la partícula).

2.4. Cinemática de una colisión

Una colisión elástica entre dos partículas es simple. Sea M_1 la masa de una partícula incidente con energía E_0 y velocidad V_0 referidas al sistema del laboratorio, o sistema L, y M_2 la masa de un átomo del blanco en reposo antes de la colisión. Después de esta última, el proyectil transfiere energía a la partícula del blanco, adquiriendo ambas partículas energías y velocidades E_1 y V_1 para el proyectil, y E_2 y V_2 para el átomo del blanco.

Debido a la conservación de la cantidad de movimiento y de la energía se pueden determinar las nuevas variables cinéticas, obteniéndose que las velocidades de las partículas después de la colisión son

$$V_1 = V_{10} + \frac{M_1 V_0}{M_1 + M_2} \quad (2.1)$$

$$V_2 = V_{20} + \frac{M_1 V_0}{M_1 + M_2} \quad (2.2)$$

donde $M_1 V_0 = P_0$ es la cantidad de movimiento de la partícula incidente antes de la colisión y V_{10} y V_{20} son las velocidades de las partículas incidente y retrodispersada respecto al centro de masa del sistema.

Multiplicando por M_1 y M_2 respectivamente las ecuaciones anteriores, se obtiene la cantidad de movimiento de cada una de las partículas, P_1 y P_2 , después de la colisión. Sumando estos dos momentos se puede obtener una expresión de los mismos en función de la masa reducida del sistema, $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$, y de P_0

$$P_1 + P_2 = \mu V_0 + \frac{M_1 P_0}{M_1 + M_2} \quad (2.3)$$

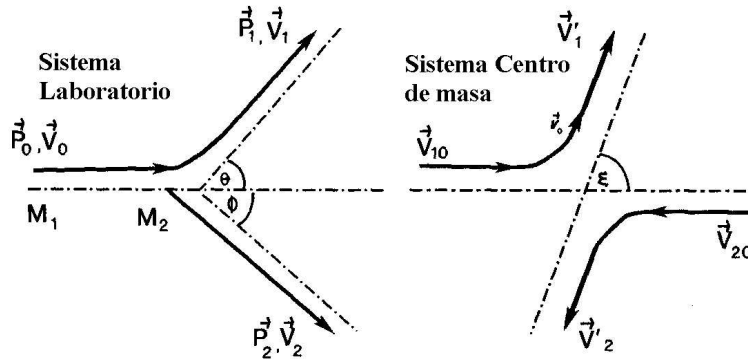


Fig. 2.4: Colisión elástica entre dos partículas. a) en el sistema del laboratorio, donde el ángulo de dispersión θ y el ángulo de retroceso ϕ están definidos como positivos entre las direcciones de movimiento después de la colisión y la del haz incidente. b) en el sistema del centro de masa, donde ξ es el ángulo de dispersión en este último sistema.

La figura 2.4 muestra la colisión en el sistema L y en el sistema del centro de masa, sistema C. En el sistema L ϕ es el ángulo de retroceso de la partícula de masa M_2 y θ es

el ángulo de dispersión. En el sistema C ξ es el ángulo de dispersión. Todos estos ángulos están relacionados entre sí mediante las siguientes expresiones

$$2\phi = \pi - \xi \qquad \tan \theta = \frac{M_2 \sin \xi}{M_1 + M_2 \cos \xi} \quad (2.4)$$

$$\cos^2 \phi = \frac{(M_1 + M_2)^2 - (M_1 \cos \theta \pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta})^2}{4 M_1 M_2} \quad (2.5)$$

$$\tan \theta = \frac{\sin(2\phi)}{(M_1/M_2) - \cos(2\phi)} \quad (2.6)$$

2.5. Factor cinemático

Cuando el ion incidente se encuentra en la proximidades de un núcleo ambos sufren una interacción coulombiana elástica (si la energía del ion es lo suficientemente baja para que no se produzca una reacción nuclear). La relación de energías entre la inicial del ion, antes de la colisión, y la final depende sólo de la relación de masas de los núcleos involucrados y del ángulo de dispersión.

De la ecuación (2.3), planteando el principio de conservación de la energía se encuentra que la energía de la partícula incidente antes y después de la colisión están relacionadas de la siguiente manera

$$E_1 = K E_0 \quad (2.7)$$

donde K (factor cinemático) está dado por

$$K = \left(\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (2.8)$$

el cual depende del ángulo de dispersión y de las diferentes masas. Para expresar el factor cinemático en función del ángulo de retroceso, ϕ , se debe obtener la relación entre la energía de la partícula incidente y la energía del átomo que retrocede

$$E_2 = K' E_0 \quad (2.9)$$

donde K' es

$$K' = \frac{4 M_1 M_2 \cos^2 \phi}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2.10)$$

Por lo tanto la energía del proyectil después de la colisión y la energía transferida al átomo que retrocede, quedan totalmente determinadas por medio del factor cinemático (K o K' respectivamente). Estos factores cinemáticos están relacionados entre sí mediante la expresión $K' = 1 - K$. Es importante notar que estos factores cinemáticos dependen sólo del cociente entre las masas y de los ángulos de dispersión o de retroceso, o sea del factor geométrico. Por lo tanto estas expresiones contienen la información esencial que permite separar las diferentes masas.

De las ecuaciones (2.9) y (2.10) se puede ver que si $\phi = \pi/2$, la energía de retroceso será cero, y cuando $\phi = 0$ será máxima.

De la energía de la partícula emitida se obtiene información de la profundidad y de la relación de masas. De su intensidad se obtiene información de su concentración.

2.6. Pérdida de energía

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, cuando una partícula penetra en la materia, su energía cinética decrece. Esta pérdida de energía depende básicamente de la velocidad y carga efectiva o de equilibrio del proyectil, de las masas del proyectil y del blanco, y de la composición de la muestra.

Al proceso de pérdida de energía del proyectil en un medio denso se lo cuantifica mediante el poder frenador (stopping power).

El poder frenador varía con la energía del ion y por lo tanto, la energía resulta

$$E(x) = E_0 - \int_0^x \frac{dE}{dx} dx \quad (2.11)$$

Actualmente para calcular el poder frenador en diferentes materiales se utilizan varios programas, siendo el principal el SRIM, desarrollado por Biersack [19, 20], que permite determinar, utilizando la técnica Monte Carlo, la pérdida total de energía y demás características de la trayectoria del ion dentro de un determinado material.

2.7. Sección eficaz de dispersión

Recordemos una vez más que la sección eficaz da una medida de la probabilidad que tiene una dada interacción de ocurrir. En el caso de la técnica ERDA, los iones incidentes son dispersados elásticamente por los núcleos del blanco, cuyas masas son menores que las de los iones del haz. La sección eficaz diferencial de dispersión en este caso puede obtenerse considerando una interacción de Coulomb entre las partículas cargadas

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (2.12)$$

donde Z_1 y Z_2 son los números atómicos de los iones involucrados, e es la carga del electrón y r es la distancia entre los iones interactuantes. Se debe satisfacer la condición de que la distancia de máximo acercamiento entre núcleos debe ser mucho mayor que las dimensiones nucleares, pero mucho menor que el radio de Bohr. De esta manera la sección eficaz diferencial está dada por la conocida fórmula de Rutherford:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_C = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4 E_c \sin^2(\xi/2)} \right)^2 \quad (2.13)$$

esta expresión corresponde al sistema del centro de masa, E_c es la energía del proyectil con masa reducida $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ antes de la colisión y ξ es el ángulo de dispersión.

Al transformar esta expresión al sistema de referencia del laboratorio, obtenemos para los átomos del blanco que retroceden

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_\phi = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_0} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \phi} \quad (2.14)$$

De esta última expresión se puede observar que:

- a. La sección eficaz tiene un mínimo para $\phi = 0$
- b. Tiende a infinito si $\phi \rightarrow \pi/2$. El cual corresponde a un parámetro de impacto grande, para estas distancias la interacción entre las partículas deja de ser como la considerada precedentemente y debe ser tenido en cuenta efectos de apantallamiento electrónico.
- c. El número de las partículas que sufren retroceso crece cuadráticamente con el decremento de la energía incidente
- d. Si $M_2 \gg M_1$, la sección eficaz no depende del cociente entre las masas y por lo tanto es la misma para diferentes átomos livianos que colisionan con un proyectil pesado.

En algunas oportunidades se necesita realizar el análisis de la sección eficaz de las partículas incidentes dispersadas. En ese caso la sección eficaz del proyectil en una colisión de tipo Rutherford está dada por

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_\theta = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 E_0}\right)^2 \frac{(\{1 - [(M_1/M_2) \text{sen } \theta]^2\}^{1/2} + \cos \theta)^2}{\{1 - [(M_1/M_2) \text{sen } \theta]^2\}^{1/2}} \frac{1}{\text{sen}^4 \theta} \quad (2.15)$$

De esta expresión se observa que:

- a. La sección eficaz del proyectil es inversamente proporcional al cuadrado de la energía del mismo.
- b. Cuando el ángulo $\theta \rightarrow 0$ ya no se puede tomar la aproximación de Rutherford, hay que considerar otro potencial.
- c. La sección eficaz del proyectil tiene su menor valor en 180° .

2.8. Determinación de la concentración de un dado elemento

En la figura 2.5 se presenta un esquema del montaje experimental. Los iones, que inciden sobre la muestra con una energía E_0 y con un ángulo α , van perdiendo gradualmente su energía a medida que penetran, hasta colisionar elásticamente con algún átomo del blanco. Este último es expulsado de su posición inicial con una energía $E_2 = K' E_1$, donde E_1 es la energía del proyectil antes de la colisión. Luego comienza a atravesar el material, en su camino hacia la superficie, perdiendo progresivamente su energía.

Si el detector está ubicado a un ángulo β respecto a la normal a la muestra (ángulo de retroceso ϕ) y subtende un ángulo sólido $\Delta\Omega$, entonces el número total de partículas Y_r del elemento r que llegan al detector con energía E_d provenientes de un entorno Δx a la profundidad x es:

$$Y_r = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\phi, E_1) \Delta\Omega Q N_r(x) \frac{\Delta x}{\cos \alpha} \quad (2.16)$$

donde $d\sigma/d\Omega$ es la sección eficaz diferencial para dicha colisión, Q el número de partículas incidentes y $N_r(x)$ la concentración de la especie r a la profundidad x .

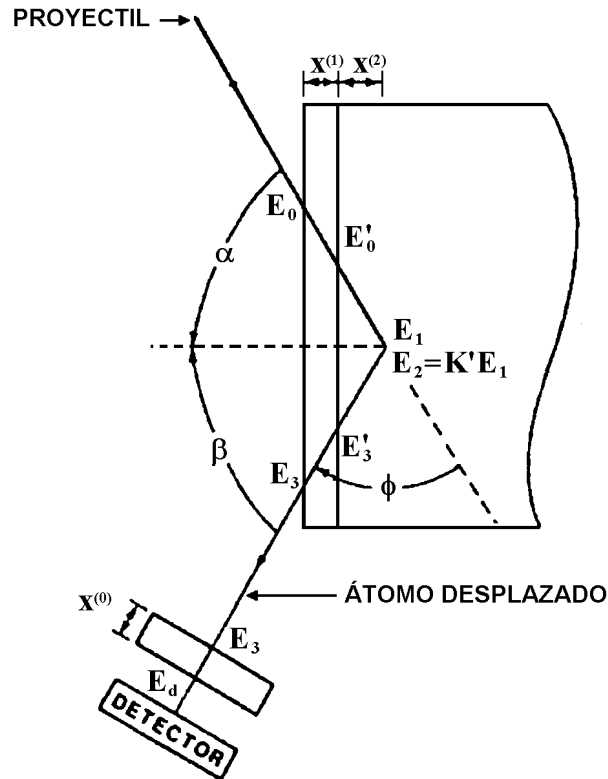


Fig. 2.5: Montaje experimental típico de una experiencia de ERDA en una muestra en la que se consideran sólo dos capas de espesores $x^{(1)}$ y $x^{(2)}$. Además, se observa el absorbente de espesor $x^{(0)}$, las energías y ángulos tanto del proyectil como de la partícula dispersada.

A partir de la relación (2.16) se puede determinar la concentración de cada elemento que compone la muestra, en función de la profundidad.

Para evitar que la gran cantidad de iones incidentes dispersados elásticamente por el material dañe prematuramente el detector (usualmente se utilizan detectores de barrera de superficie) se coloca delante del mismo una lámina absorbente. El espesor utilizado es el necesario para filtrar a las partículas más pesadas del haz, pero al mismo tiempo deja pasar a los átomos más livianos, introduciendo la menor degradación posible de su energía.

Un problema que presenta esta técnica es la superposición de los perfiles de dos o más elementos en un mismo espectro. Por ejemplo, si se tiene una muestra constituida por un elemento liviano en la superficie y otro pesado en su interior puede ocurrir que la energía con que son extraídos ambos elementos sea similar y en ese caso los dos perfiles se superponen, oscureciendo la medición. También puede producirse debido a que el absorbente frena más a los iones pesados que a los livianos, de modo que ambos llegan al detector con energías similares. La forma de resolver este inconveniente es mediante sistemas de detección más elaborados que permitan la identificación de las partículas, ya sea separando por su número atómico (telescopios $\Delta E - E$), por su relación carga-masa (espectrómetros magnéticos), o por la masa (tiempo de vuelo). En la siguiente sección se describe el dispositivo utilizado en el presente trabajo: un telescopio $\Delta E - E$.

2.9. Espectrometría de retrodispersión utilizando un telescopio $\Delta E - E$

En esta técnica, diferentes sistemas de detección son utilizados para analizar los iones retrodispersados provenientes de la muestra. La manera usual de analizar elementos livianos usando iones incidentes más pesados es colocar un absorbente delante del detector para eliminar a estos últimos. Otra forma es usar espectrómetros de masas eléctricos o magnéticos, filtros electromagnéticos, detección de tiempo de vuelo o de coincidencia, o detectores combinados llamados telescopios.

En el presente trabajo se utilizó un sistema de detección telescópico que consiste en una cámara de ionización delante de un detector de estado sólido, lo cual permite determinar tanto la pérdida de energía como la energía residual de las partículas retrodispersadas. Un esquema de dicho detector se muestra en la figura 2.6

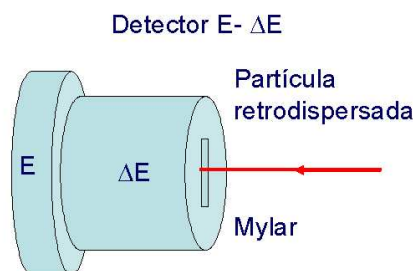


Fig. 2.6: Esquema del telescopio $E - \Delta E$

Los iones incidentes en el telescopio pasan primeramente por el detector ΔE del cual se obtiene una señal eléctrica proporcional a Z^2/E .

Si los iones atraviesan una región de espesor t

$$\Delta E \approx t \frac{dE}{dx} \quad (2.17)$$

utilizando la ecuación de Bethe-Bloch, presentada en el Capítulo 1, obtenemos

$$\Delta E \approx A \frac{Z^2}{E} \ln(BE) \quad (2.18)$$

donde A y B son constantes. Reescribiendo esta última expresión

$$E \Delta E \approx f[Z^2, \ln(E)] \quad (2.19)$$

es decir que para un cierto medio, el producto entre la energía de la partícula incidente y la energía perdida es una función fuertemente dependiente del número atómico del proyectil y muy débilmente de su energía.

Al final de su recorrido la energía remanente se mide con un detector sólido. Si se miden ambas cantidades simultáneamente, es decir, se realiza una coincidencia temporal

entre ambas señales, se puede por un lado determinar la energía total, sumando la energía residual más la medida en el detector gaseoso, y por otro determinar el elemento (pues se tiene información del número atómico del ion). De esta manera se puede lograr la medición de perfiles en profundidad de varios elementos simultáneamente.

Los datos obtenidos con el sistema $\Delta E - E$ se representan en un gráfico bidimensional, donde el eje x corresponde a la pérdida de energía ΔE medida por el detector gaseoso y el eje y a la energía residual E . Cada tipo de partícula queda representada por un conjunto de puntos, cuya densidad está relacionada con el número de partículas detectadas.

Entre las ventajas de esta configuración merece destacarse la posibilidad de obtener telescopios de buena resolución, muy compactos.

Resolución en masa

La resolución en masa $\delta M_R \equiv \delta E_2 / \delta M_2$ es un parámetro que caracteriza la capacidad de la técnica de separar dos señales provenientes de elementos con masas similares. Cuando dos átomos dispersados difieren en sus energías luego de la colisión en una cantidad δE_2 , y en sus masas en δM_2 , se tiene que

$$\frac{\delta E_2}{\delta M_2} = E_0 \frac{\delta K'}{\delta M_2} \quad (2.20)$$

$$\frac{\delta E_2}{\delta M_2} = 4E_0 \frac{M_1(M_1 - M_2) \cos^2 \phi}{(M_1 + M_2)^3} \quad (2.21)$$

donde δE_2 está relacionado con la resolución en energía del sistema particular considerado.

Cuando $\phi \rightarrow 0$ la ecuación (2.21) es proporcional a $1 - \phi^2$, por lo tanto la resolución en masa es optimizada cuando el ángulo de dispersión del átomo de la muestra ϕ es pequeño y para energías del proyectil incidente E_0 grandes. Estas consideraciones indican que la geometría de transmisión es la más adecuada para obtener una buena resolución en masa. Optimizar δM_R requiere una óptima resolución en energía, es por esto que la resolución en masa es una cantidad intrínseca que caracteriza cada sistema de detección.

La ecuación (2.20) sólo tiene en cuenta el proceso cinemático. Para sistemas de detección en los cuales se miden señales individuales para cada masa, el concepto de resolución en masa debe extenderse o sustituirse por el concepto de selectividad de masa. En el caso de un detector telescópico $\Delta E - E$ obtenemos

$$\frac{\Delta M}{M} = \left[\left(\frac{\Delta E_r}{E_r} \right)^2 + \left(\frac{\Delta dE}{dE} \right)^2 + \left(\frac{\Delta dx}{dx} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

donde ΔE_r y ΔdE son las resoluciones de los detectores E y ΔE respectivamente, y Δdx tiene en cuenta la longitud de la región activa de la cámara de ionización.

Este tipo de detector ha permitido, por ejemplo, separar los diferentes isótopos del hidrógeno utilizando un haz de ${}^4\text{He}^+$ de 4 MeV de energía [21].

Selectividad

Para distinguir los elementos de una dada muestra, también tenemos que elegir un haz adecuado. Cuando sólo se tienen en cuenta los procesos cinemáticos en el blanco, la

selectividad queda determinada por la diferencia en energía $\delta E_2/\delta M_2$ del átomo blanco luego de la colisión relacionada con la variación de masa δM_1 de las partículas incidentes

$$\frac{d\delta(M_R)}{dM_1} = 4E_0 \frac{(M_1^2 - 4M_1M_2 + M_2^2) \cos^2 \phi}{(M_1 + M_2)^4} \quad (2.23)$$

Esta ecuación muestra que se obtiene un máximo de separación de masas cuando $M_1 = 3,73M_2$.

Referencias

- [1] M. Gijs and G. Bauer, *Adv. Physics*, **46** (1997) 285.
- [2] M. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*. Springer-Verlag. Berlin, (1996).
- [3] J. Howe, *Interfaces in Materials*. John Wiley & Sons. New York, (1997).
- [4] R. A. Baragiola, *Curso de Análisis de Superficies*, publicación interna de la CNEA, PMTM/A-26 CNEA-AC, 24/82.
- [5] C. Oviedo de González y E. A. García, publicación interna de la CNEA, PMTM/A-4.
- [6] J. A. Cookson, *Nucl. Instr. Meth.* **197** (1982) 225.
- [7] M. D. Strathman, *Nucl. Instr. Meth. B* **10/11** (1985) 600.
- [8] C. Nolscher, K. Brenner, R. Knauf and W. Schmidt, *Nucl. Instr. Meth.* **21** (1983) 116.
- [9] R. Yu and T. Gustafsson, *Surface Science* **177**(1986) L987.
- [10] J. L'Ecuyer et al., *Nucl. Instr. Meth.* **149** (1978) 271.
- [11] G. Amsel et al., *Nucl. Instr. Meth.* **92** (1981) 481.
- [12] J. W. Mayer y E. Rimini, *Ion beam handbook for material analysis*, Academic Press, New York, (1977).
- [13] J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel and R. Saint Jacques, *J. Appl. Phys.* **47**(1976) 381.
- [14] B. L. Doyle, P. S. Peercy, *Appl. Phys. Lett.* **34**(1979) 811.
- [15] R. Groleau, S. C. Gujrathi and J. P. Martin, *Nucl. Instrum. Methods* **218** (1983) 11.
- [16] J. P. Thomas, M. Fallavier, D. Ramdane, N. Chevarier and A. Chevarier *Nucl. Instrum. Methods* **218** (1983) 125.
- [17] G. G. Ross, B. Terreault, G. Gobeil, G. Abel, C. Boucher and G. Veilleux, *J. Nucl. Mater.* **128/129** (1984) 730.

- [18] H. C Hofsäss, N. R. Parikh, M. L. Swanson and W. K. Chu *Nucl. Instr. Meth. B* **45** (1990) 151.
- [19] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, *Stopping Powers and Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York, (1985).
- [20] J. P. Biersack and L. G. Haggmark, *Nucl. Inst. Meth.* **170** (1980) 257.
- [21] J. S. Forster, J. R. Leslie and T. Laursen, *Nucl. Inst. Meth. B* **66** (1992) 215.

Capítulo 3

Simulación Monte Carlo

3.1. Introducción

A partir de 1960 se han desarrollado diversos métodos computacionales para interpretar los datos producidos por las técnicas de análisis que utilizan haces de iones. Esto se debe a que las muestras y los problemas a analizar son cada vez más complejos y los espectros resultantes son muy complicados de estudiar analíticamente. Varios laboratorios han desarrollado algoritmos para simular espectros de la técnica ERDA y extraer perfiles en profundidad. De los programas más ampliamente difundidos y utilizados podemos nombrar:

1. RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program) de la universidad de Cornell. Es el algoritmo más conocido y difundido. Fue escrito por Doolittle [1] inicialmente para la técnica RBS y luego fue adaptado para ERDA [2]. Doyle y Brice [3] realizaron varias mejoras al programa.
2. RBX, programa de análisis desarrollado en el Instituto de investigaciones de física nuclear y partículas, Budapest, Hungría. Desarrollado por Kótai [4], utiliza los mismos conceptos básicos que el programa RUMP.
3. LORI, programa de análisis desarrollado en la universidad de Aarhus, Dinamarca.
4. GABY, algoritmo de simulación y perfiles de los espectros de la técnica ERDA.
5. GISA, programa de simulación y análisis desarrollado por Saarilahti y Rauhala [5] originalmente para RBS y apropiado también para la técnica ERDA.

Entre los programas que utilizan el método Monte Carlo para simular espectros de ERDA podemos citar los desarrollados por: Sajavaara, Arstila y colaboradores [6, 7] y Franich, Johnston y colaboradores [8, 9].

En este capítulo se describe la simulación Monte Carlo desarrollada de la técnica ERDA cuando esta se utiliza conjuntamente con un detector telescópico $\Delta E - E$. Contar con esta herramienta facilita considerablemente el análisis de la información obtenida y la determinación de las condiciones óptimas de medición para un dado sistema.

La simulación tiene en cuenta la penetración de un haz de iones en una muestra, que consiste en una mezcla de varios elementos, su interacción con la misma, el choque elástico con distintos elementos, y finalmente el seguimiento de los átomos retrodispersados en

su camino de salida. Especialmente esta última etapa es de considerable dificultad ya que corresponde a un ion generalmente pesado el cual experimenta una fuerte pérdida de energía y sufre dispersiones múltiples que provocan variaciones en su dirección original. Tener en cuenta todos estos fenómenos a lo largo de la trayectoria de entrada y salida de cada ion incidente es de gran complejidad y por esa razón se necesita realizar una simulación numérica.

Este código permite estudiar la influencia de los distintos parámetros que afectan al experimento: el ángulo de incidencia del haz, el ángulo de dispersión, el tipo y energía del haz, posición y presión del gas del detector, etc.

3.2. Generador de números aleatorios

Todos los procesos considerados en la simulación ocurren con distintas distribuciones de probabilidad. Como sólo se cuenta con un generador de números aleatorios distribuidos uniformemente en el intervalo $[0, 1]$, es necesario encontrar la forma de obtener cualquier función de densidad de probabilidad a partir de dicho generador.

Sea f una función de densidad de probabilidad de la variable aleatoria X . La función de distribución acumulativa F de X es

$$F(x) = \int_{x_{min}}^x f(x^*) dx^* \quad (3.1)$$

Los números $r = F(x)$ que se obtienen cuando X toma todos sus valores posibles, varían entre 0 y 1 y están distribuidos uniformemente en dicho intervalo. Luego, si podemos invertir esta relación para obtener a x en función de r , con un generador de números aleatorios distribuidos uniformemente en el intervalo $[0, 1]$ nos será posible construir una variable aleatoria con la f deseada, pues recordemos que X está distribuída según f .

Veamos como ejemplo la distribución lorentziana:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + x^2} \quad \text{con } x \in (-\infty, \infty) \quad (3.2)$$

donde Γ es el parámetro de la distribución.

$$r = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^x \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (x^*)^2} dx^* = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \tan^{-1} \left(\frac{x}{\Gamma} \right) \quad (3.3)$$

Invirtiendo esta relación obtenemos

$$x = \Gamma \tan \left[\pi \left(r - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (3.4)$$

En esta última expresión, cuando r recorre el intervalo $[0, 1]$ de manera uniforme, x toma todos sus valores entre $-\infty$ e ∞ con una distribución lorentziana.

3.3. Procesos simulados

La simulación consiste en seguir la trayectoria de cada ion del haz que penetra la muestra, hasta que colisiona con un átomo de la misma. Si el átomo blanco que retrocede llega al detector, se calculan la pérdida de energía en el gas del detector ΔE y la energía residual E .

En la figura 3.1 se presenta un esquema de los procesos tenidos en cuenta por la simulación dentro de la muestra:

- ★ cada ion del haz incide con una energía E_0 . Se sorteja la profundidad a la cual ocurre la colisión, y se determina el valor de la energía del proyectil en ese lugar, utilizando los valores para el poder frenador $S(E) = dE/dx$ obtenidos con el programa SRIM (www.srim.org)
- ★ se sortejan el ángulo de retroceso ϕ y el ángulo azimutal ψ
- ★ se determina la energía del átomo que retrocede luego de la colisión binaria
- ★ la pérdida de energía del átomo expulsado en el camino de salida se calcula, como en la trayectoria de entrada, con ayuda del programa SRIM, y además se consideran los fenómenos de dispersión estadística de energía de Bohr y dispersión múltiple coulombiana.
- ★ sólo los átomos de la muestra que retroceden en la dirección del detector son tenidos en cuenta.

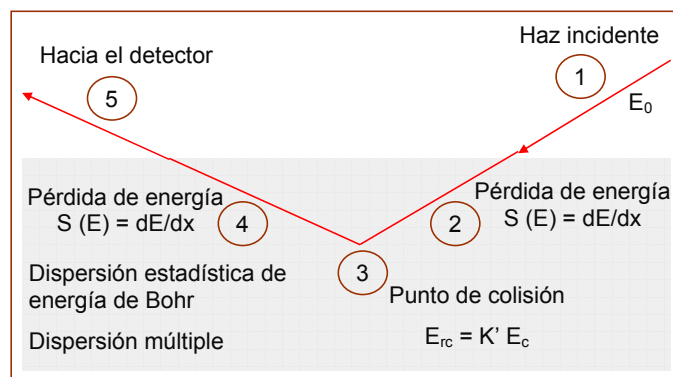


Fig. 3.1: Esquema de los procesos tenidos en cuenta por la simulación para el ion y el átomo que retrocede, dentro de la muestra

Al llegar el átomo expulsado al detector se calculan:

- la pérdida de energía en la ventana de Mylar del mismo
- la pérdida de energía en el gas ΔE
- la energía residual, que será registrada por el detector de silicio E

3.3.1. Modelos matemáticos utilizados en la simulación

Trayectoria de ingreso

En los casos que vamos a considerar en adelante, las trayectorias de los iones incidentes se pueden considerar prácticamente como líneas rectas [10], pues la energía del haz satisface la siguiente relación:

$$\epsilon \gg 1 \quad (3.5)$$

donde

$$\epsilon = \frac{E}{1 + M_1/M_2} \frac{a}{Z_1 Z_2 e^2} \quad (3.6)$$

en esta ecuación E es la energía del haz, M_1 , M_2 , Z_1 y Z_2 son las masas y números atómicos del ion incidente y del blanco respectivamente, $a = 0,468 \text{ \AA}/(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})$ y $e^2 = 1,44 \times 10^{13} \text{ MeV cm}$.

Poder frenador de los iones del haz

Para el rango de energía considerado en los experimentos de la técnica ERDA, el poder frenador de los iones del haz en el blanco se puede representar con una función del tipo

$$S(E) = a E^b \quad (3.7)$$

con a y b parámetros a ajustar según el haz y el blanco.

Sección eficaz de dispersión

La sección eficaz diferencial $d\sigma$ considerada en la presente simulación es válida en el límite de altas energías y tiene en cuenta el apantallamiento en un potencial de Coulomb [11]. En el sistema C del centro de masa

$$d\sigma = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM}} \right)^2 \frac{d\Omega}{(B/2 + \sin^2(\xi/2))^2} \quad (3.8)$$

donde B es un parámetro a ajustar. Es precisamente la presencia de este parámetro la razón por la cual la sección eficaz total no diverge. Si $B = 0$ obtenemos nuevamente la sección eficaz de Rutherford.

Integrando esta expresión se obtiene la sección eficaz total

$$\sigma = \frac{\pi}{B(B+2)} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_{CM}} \right)^2 \quad (3.9)$$

La energía en el sistema C está relacionada con la energía en el sistema L del laboratorio mediante la siguiente expresión: $E_{CM} = E/(1 + M_1/M_2)$. Por lo tanto, en el sistema L

$$\sigma = \frac{\pi}{B(B+2)} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{E} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \quad (3.10)$$

En el sistema L del Laboratorio la sección eficaz diferencial para este potencial es

$$d\sigma = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{\cos \phi}{(B/2 + \cos^2 \phi)^2} d\Omega \quad (3.11)$$

Relación profundidad-energía

Consideremos un haz de iones que incide sobre una muestra con una energía E_0 formando un ángulo α respecto a la normal a la superficie, como indica la figura 3.2. Si la distancia recorrida por el ion dentro de la muestra es L_c , entonces la profundidad Z_c a la cual el ion ha disminuido su energía hasta un valor E_c está dada por

$$L_c = \frac{Z_c}{\cos \alpha} = \int_{E_c}^{E_0} \frac{dE}{\rho S(E)} \quad (3.12)$$

donde ρ es la densidad de la muestra y $S(E)$ es el poder frenador por unidad de densidad, cuyas unidades son $\text{MeV mg}^{-1} \text{cm}^2$.

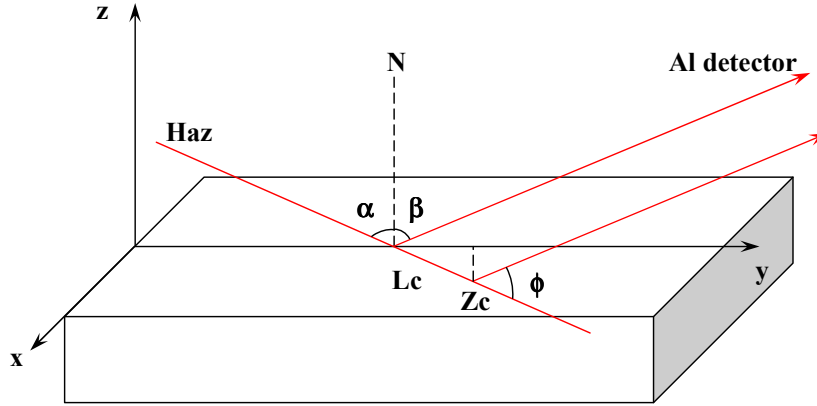


Fig. 3.2: Esquema en el que se representa un haz de iones que penetra en una muestra, con un ángulo α respecto a la normal a la superficie. Z_c es la profundidad a la que ocurre la colisión con un átomo de la muestra.

Utilizando la expresión (3.7) para $S(E)$ y teniendo en cuenta que $b < 1$, obtenemos la siguiente relación entre la profundidad y la energía de los iones incidentes:

$$Z_c = \frac{\cos \alpha}{\rho} \frac{1}{a(1-b)} (E_0^{1-b} - E_c^{1-b}) \quad (3.13)$$

Probabilidad de colisión

La probabilidad de que el proyectil alcance un punto de profundidad Z_c en la muestra, correspondiente a la energía E_c , sin haber sufrido en su camino ningún choque es

$$W_1(E_c) = \exp \left(-N \int_{E_c}^{E_0} \frac{\sigma(E)}{\rho S(E)} dE \right) \quad (3.14)$$

donde N es la densidad atómica de la muestra.

Integrando la ecuación (3.14) se obtiene

$$W_1(E_c) = \exp \left[- \frac{\pi N (Z_1 Z_2 e^2)^2}{B(B+2)} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\rho a(b+1)} \left(\frac{1}{E_c^{b+1}} - \frac{1}{E_0^{b+1}} \right) \right] \quad (3.15)$$

Por otro lado, la probabilidad de que la colisión ocurra entre L_c y $L_c + dL_c$ en un ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$ es

$$d^2W_2(L_c, \Omega) = N d\sigma(E_c, \Omega) dL_c \quad (3.16)$$

Utilizando la expresión (3.11) para la sección eficaz diferencial y realizando el cambio de variable $dL_c = dE_c/\rho S(E_c)$, resulta

$$d^2W_2(E_c, \Omega) = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_c} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{\cos \phi}{(B/2 + \cos^2 \phi)^2} \frac{d\Omega dE_c}{\rho S(E_c)} \quad (3.17)$$

Finalmente, la probabilidad combinada para un ion de llegar a una dada profundidad Z_c , con energía E_c , sin sufrir una colisión y luego colisionar generando un átomo que retrocede en un ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$ es

$$\begin{aligned} d^2W(E_c, \Omega) &= W_1 d^2W_2 \\ &= \underbrace{\exp \left[-A \left(\frac{1}{E_c^{b+1}} - \frac{1}{E_0^{b+1}} \right) \right] \frac{C}{E_c^{2+b}}}_{f(E_c)} \underbrace{\frac{\cos \phi}{(B/2 + \cos^2 \phi)^2}}_{g(\Omega)} d\Omega \quad (3.18) \end{aligned}$$

donde

$$A = \frac{\pi N (Z_1 Z_2 e^2)^2}{B(B+2)} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\rho a(b+1)} \quad (3.19)$$

y

$$C = N \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2} \right)^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{1}{\rho a} \quad (3.20)$$

Como se puede observar en la expresión (3.18), la distribución de probabilidad diferencial está formada por dos factores: uno depende sólo de E_c y el otro sólo de los ángulos. Por lo tanto, es posible sortear independientemente la energía de colisión del ion y la dirección del átomo que retrocede.

Energía del átomo que retrocede

Una vez que se conoce el lugar donde ocurre la colisión, se calcula la energía transferida al átomo blanco utilizando la expresión

$$E_{rc} = K' E_c \quad (3.21)$$

donde K' es el factor cinemático.

Dirección de la trayectoria de salida

Para determinar la dirección del átomo que retrocede, se utiliza la expresión $g(\Omega)$ que figura en la ecuación (3.18), donde ψ esta distribuido uniformemente entre 0 y 2π y ϕ según

$$g(\phi) = \frac{\cos \phi \sin \phi}{(B/2 + \cos^2 \phi)^2} \quad (3.22)$$

Pérdida de energía en la trayectoria de salida

Luego de conocer la dirección del átomo que retrocede, se calcula su pérdida de energía en el camino de salida de la muestra. Para ello se utilizan los valores del poder frenador calculador por el programa SRIM.

Corrección de la dirección y energía del átomo saliente

Para cada átomo que llega a la superficie de la muestra, se corrige la dirección final del átomo emergente teniendo en cuenta los efectos de la dispersión múltiple coulombiana. Para ello se utiliza la aproximación gaussiana mencionada en la sección 1.4.1

También se corrige el valor de la energía del átomo que llega a la superficie, según la distribución gaussiana de Bohr para la dispersión estadística de energía presentada en la sección 1.3.1.

Llegada al detector

Con el nuevo valor para la dirección, se verifica si el átomo llega al detector gaseoso y pasa por la ventana de Mylar del mismo.

Para los átomos que entran al detector, la simulación determina los valores de la energía perdida en el gas de la cámara de ionización ΔE .

Las pérdidas de energía en la ventana de Mylar y en el gas son calculadas a partir de valores del poder frenador del átomo en cada medio, obtenidos con el programa SRIM.

Finalmente, luego de atravesar el gas, la energía residual del átomo es la que mide el detector de estado sólido E .

3.4. Descripción del programa y ejemplos

El programa permite simular muestras compuestas por distintos elementos en una o varias capas superpuestas. Se pueden seleccionar el tipo de haz y su energía, el ángulo de incidencia y de dispersión, la posición, tamaño de la ventana y presión del gas del detector $\Delta E - E$.

El código se escribió en lenguaje de programación FORTRAN, utilizando el programa DIGITAL Visual Fortran.

A continuación se presentan algunos ejemplos, con las siguientes muestras: i) lámina de plata, ii) depósito de plata sobre un sustrato de silicio y iii) nitruro de titanio

Para comprender mejor el funcionamiento del programa se transcriben algunas partes del mismo. Todas las líneas que comienzan con c son comentarios y por lo tanto son ignorados por el compilador. En el Apéndice I se presentan los listados completos de algunas de las versiones del programa.

3.4.1. Plata

El caso más sencillo de simular es el de una muestra que consiste en un solo elemento. En este ejemplo la muestra es una lámina de plata, el haz es iodo a 105,8 MeV y la presión del gas del detector ΔE es 25 torr. El haz incide a 70° con respecto a la normal a la muestra y el detector está colocado también a 70° con respecto a la normal (ángulo de retroceso $\phi = 40^\circ$).

Primeramente verifiquemos que se satisface la relación (3.5). En este caso tenemos que $E = 105,8$, $M_1 = 126,9$, $M_2 = 107,9$, $Z_1 = 53$ y $Z_2 = 47$, por lo tanto

$$\epsilon = 128,5$$

Como veremos más adelante, según los resultados de la simulación, la profundidad máxima de donde provienen los átomos expulsados que llegan al detector es, en este caso, de aproximadamente $0.8 \mu\text{m}$. Los átomos que están a mayor profundidad no tienen la energía suficiente para llegar al detector y atravesar la ventana de mylar. Los iones de iodo que alcanzan esa profundidad tienen una energía de aproximadamente 50 MeV. Con este valor tenemos

$$\epsilon = 61$$

Por lo tanto, podemos considerar que las trayectorias de entrada de los iones del haz son prácticamente líneas rectas.

Parámetros a ingresar en el programa

Los dos primeros parámetros a ingresar en el programa son: el número de iones que se van a sortear y una semilla para el generador de números aleatorios:

```
c Ag solo, I a 105.8 MeV, P=195
c niones: numero de iones que voy a sortear
c seed: semilla para generar los numeros aleatorios
parameter(niones=5000,seed=316479)
```

Luego siguen los parámetros del haz, de la muestra y del detector:

```
c parametros del ion incidente: I
c Z1: numero atomico
c M1: masa
c E0: energia en MeV
c alfa: angulo en grados, del haz con respecto a la normal a la muestra
parameter(Z1=53,M1=126.904,E0=105.8,alfa=70.0)
```

```
c parametros del fiteo de  $S(E) = a E^b$ , ion incidente en el blanco Ag
c valido de 40 a 100 MeV
parameter(a=1.76,b=0.60)
c parametro relacionado con el parametro de impacto, que entra en la
c seccion eficaz, considerando un potencial de Coulomb exponencial apantallado,
c del ion incidente
parameter(bb=0.000436237)
```

```
c parametros del blanco y tamaño de la muestra: Ag
c Z2: numero atomico
c M2: masa
c delta: densidad en mg/cm3
c N: densidad atomica en atomos/cm3
```

c y12: media longitud de la muestra en micrones
parameter(Z2=47,M2=107.87,delta=10473.0,N=5.487D22,y12=5000.0)

Como se mencionó anteriormente, las pérdidas de energía del átomo expulsado en su camino de salida de la muestra, al atravesar la ventana de Mylar del detector y en el gas de la cámara de ionización, se determinan mediante una subrutina del programa que utiliza valores del poder frenador obtenidos con el programa SRIM.

c tablab: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil
c en el blanco que consta de dos columnas: E 1/S(E)
c Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm²), y los de E en MeV
c ndb: numero de datos de la tablab
c salidab: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del blanco
parameter (tablab='AgenAg.txt',ndb=105,salidab='Agsal.dat')

c parametros del detector
c DMD: distancia entre la muestra y el detector en micrones
c Vx: largo de la ventana de mylar en micrones
c Vy: ancho de la ventana de mylar en micrones
c beta: angulo en grados que forma el detector con la normal a la muestra
c Rdet: radio del detector Eres
parameter(DMD=170000.0,Vx=9700.0,Vy=1500.0,beta=70.0)
parameter(Rdet=15000.0)

c parametros de la ventana de Mylar
c tauM: espesor de la ventana en mg/cm²
c tablaM: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil
c en el Mylar que consta de dos columnas: E 1/S(E)
c Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm²), y los de E en MeV
c ndM: numero de datos de la tablaM
c salidaM: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del Mylar
parameter(tauM=0.3,tablaM='AgenMylar.txt',ndM=105)
parameter(salidaM='AgenMsal.dat')

c parametros del gas P10
c Lgas: longitud del lugar donde esta el gas en micrones
c deltagas: densidad en mg/cm³
c Projo: presion sacada de los numeros rojos
c Temp: temperatura en K
c Agas: numero masico
c tablag: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil
c en el gas que consta de dos columnas: E 1/S(E)
c Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm²), y los de E en MeV
c ndg: numero de datos de la tablag
c salidag: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del gas
parameter(Lgas=67500.0,deltagas=1670.0,Projo=195,Temp=295.0)

```
parameter(Agas=40.0)
parameter (tablag='AgenP10.txt',ndg=105,salidag='AgP10sal.dat')
```

De la anterior lista de parámetros se puede ver que el programa permite simular experimentos con distintos tipos de detectores $\Delta E - E$, pues pueden cambiarse el material, espesor y dimensiones de la ventana, el tipo de gas y el tamaño de la cámara de ionización donde se encuentra el mismo.

Los últimos datos a ingresar son los siguientes:

```
c me interesa estudiar hasta una profundidad de 1 micron, por lo tanto,
c debo conocer el valor de la energia del proyectil hasta alli. Ei=E0, en
c la superficie de la muestra, Ef lo pongo yo. en MeV
parameter(Ei=E0,Ef=50.0,paso=0.1,np=(Ei-Ef)/paso)
```

```
c fi: angulo (en grados) respecto a la dirección del haz, donde esta colocado
c el detector (angulo de scattering del recoil)
c ampfi: amplitud del intervalo donde permito variar a fi
parameter(fi=40.0,ampfi=0.6,pasofi=0.01,npfi=2*ampfi/pasofi)
c psi es el angulo que varia entre 0 y 360, que necesito para definir la
c dirección del recoil ademas de fi, amppsi es la amplitud del intervalo
c donde le permito variar a psi
parameter(amppsi=5.2,pasopsi=0.1,nppsi=2*amppsi/pasopsi)
```

Como sólo los iones que salen con direcciones tales que llegan al detector son los que cuentan, no tiene sentido sortear los ángulos ϕ y ψ , que determinan dicha dirección, en todos sus valores posibles. Solamente es necesario permitir que estos ángulos varíen en un rango tal que el ángulo sólido así definido contenga a la ventana del detector.

Resultados de la simulación

Los iones que se van a sortear en este caso, entran a la muestra por el mismo lugar. Las coordenadas de ingreso pueden variarse para tener en cuenta que el haz no es puntual, y como la incidencia no es perpendicular a la muestra, la proyección del haz sobre la misma es de forma elíptica. Una primera aproximación es hacer incidir los iones en tres lugares diferentes de la superficie de la muestra, como se indica en la figura 3.3.

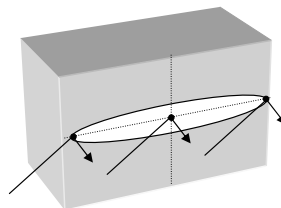


Fig. 3.3: Tres puntos representativos del haz en la superficie de una muestra de 1 cm de largo

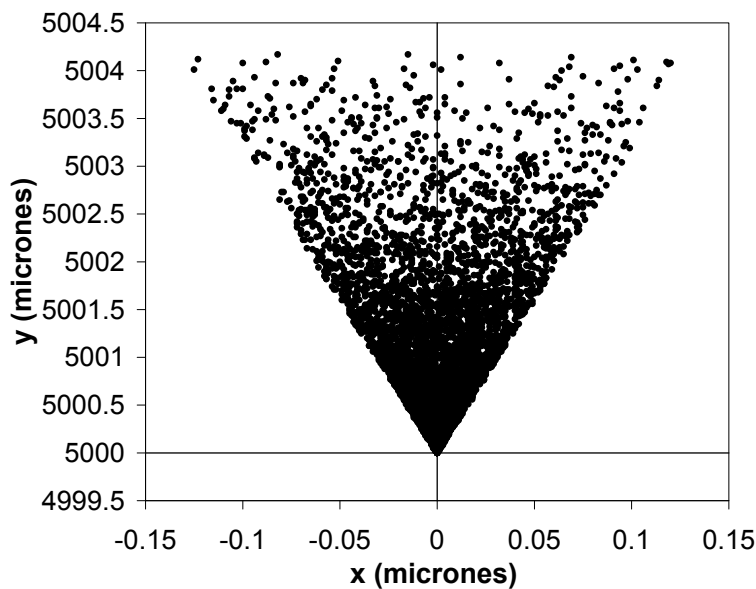


Fig. 3.4: Gráfico donde se representan las coordenadas, en la superficie de la muestra, de los átomos expulsados. Los iones del haz inciden en el punto de coordenadas (0 cm, 0.5 cm) que corresponde al centro de la superficie.

En la figura 3.4 se observan los lugares por donde salen los átomos expulsados de la muestra cuando el punto de ingreso del haz es el centro de la misma.

Como se mencionó anteriormente, no es necesario sortear los ángulos ϕ y ψ , que determinan la dirección de los átomos dispersados que salen de la muestra, en todo el espacio. Es suficiente hacerlos variar en un rango tal que luego los átomos incidan dentro de la ventana del detector. En la figura 3.5 se observa que la mayoría de los átomos entran en la ventana cuando el rango de los ángulos está comprendido entre: $[40^\circ - 0,6^\circ; 40^\circ + 0,6^\circ]$ para ϕ y $[-5,2^\circ; 5,2^\circ]$ para ψ . De todos modos aún no se ha tenido en cuenta el efecto de la dispersión múltiple coulombiana, que provoca variaciones en las direcciones de los átomos expulsados de la muestra. Los átomos que salieron de la muestra por los lugares que se observan en la figura 3.4 son los mismos que están representados en la figura 3.5.

Al tener en cuenta el efecto de la pérdida de dirección debido a la dispersión múltiple, un número menor de átomos finalmente entran en el detector. Este hecho se puede observar en la figura 3.6

El gráfico 3.7 muestra la relación entre la energía de los átomos de plata y la profundidad de la cual provienen. En este ejemplo, los átomos de plata que se encuentran a una profundidad mayor a $0,8 \mu\text{m}$ no tienen la energía suficiente, una vez expulsados de la muestra, para atravesar la ventana de Mylar, el gas y llegar al detector de estado sólido E . Finalmente, el espectro bidimensional obtenido mediante la simulación se presenta en la figura 3.8.

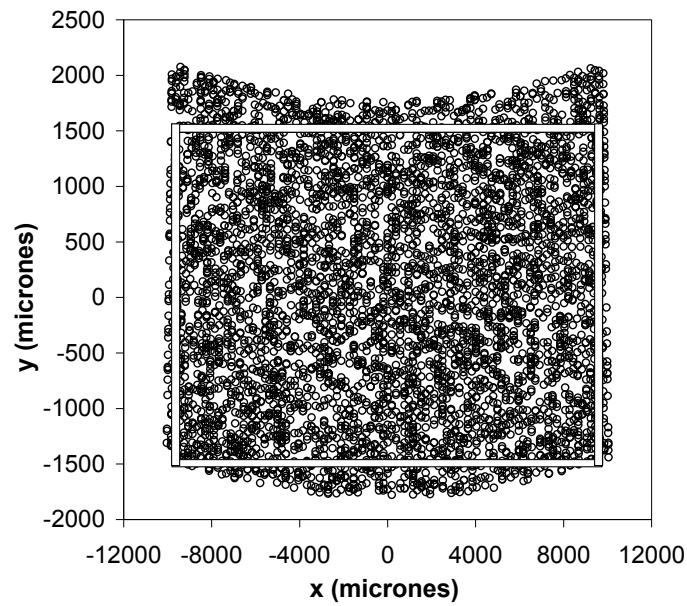


Fig. 3.5: El rectángulo determinado por las líneas blancas, de dimensiones $1.94 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm}$, representa la venta del detector. Los círculos representan a los átomos que provienen de la muestra cuando los ángulos ϕ y ψ varían en los intervalos mencionados en el texto. No se tiene en cuenta el efecto de la dispersión múltiple.

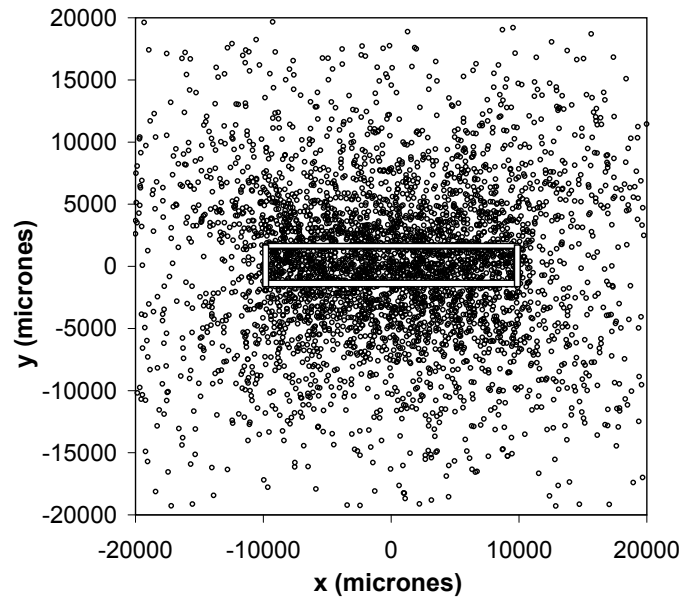


Fig. 3.6: Átomos de plata que llegan a la zona donde se encuentra el detector. Se ha utilizado una escala diferente a la de la figura 3.5 para resaltar los efectos de la dispersión múltiple.

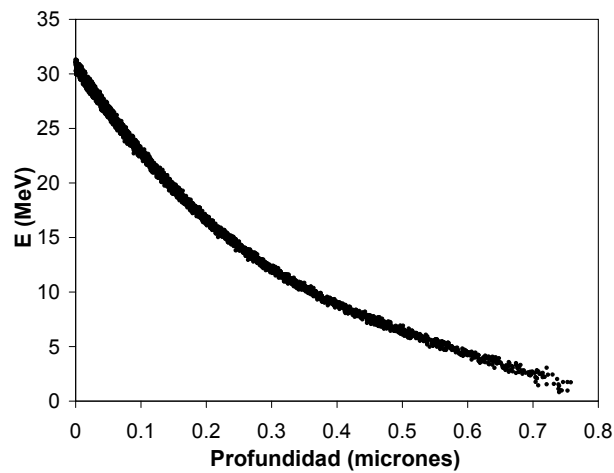


Fig. 3.7: Energía residual de los átomos de plata expulsados de la muestra en función de la profundidad de la cual provienen.

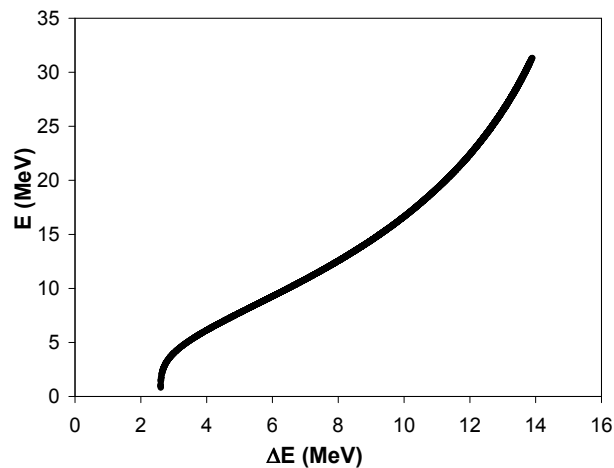


Fig. 3.8: Espectro bidimensional de la lámina de plata obtenido con la simulación.

3.4.2. Plata sobre silicio

Estudiemos ahora el caso en el que tenemos una muestra más compleja, formada por dos capas, por ejemplo un depósito de plata sobre un sustrato de silicio, como muestra la figura 3.9. El haz elegido es yodo a 80 MeV y la presión del gas es de 25 torr. El ángulo de incidencia del haz y la posición del detector son los mismos que en el ejemplo anterior.

Tomemos $E_0 \leq E \leq E_{f_1}$, los valores de la energía de los iones del haz cuando se encuentran en la capa 1, y $E_{f_1} < E \leq E_{f_2}$, cuando se encuentran en la capa 2 (ver figura 3.9).

El poder frenador y la sección eficaz son diferentes en cada capa:

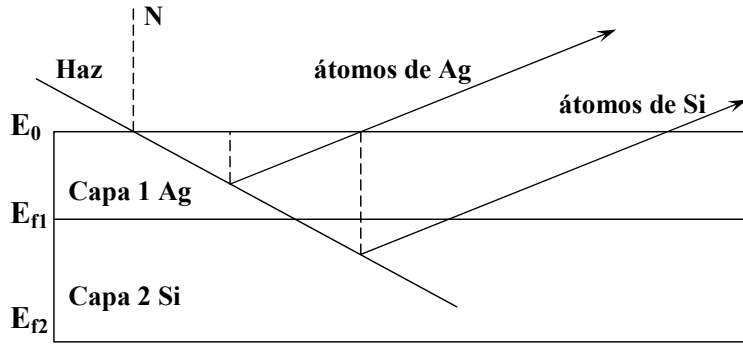


Fig. 3.9: Esquema de una muestra compuesta por 2 capas.

$$S(E) = \begin{cases} S_1(E) = a_1 E^{b_1} & E_0 \leq E \leq E_{f_1} \quad \text{para la capa 1} \\ S_2(E) = a_2 E^{b_2} & E_{f_1} < E \leq E_{f_2} \quad \text{para la capa 2} \end{cases} \quad (3.23)$$

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_1 & E_0 \leq E \leq E_{f_1} \quad \text{para la capa 1} \\ \sigma_2 & E_{f_1} < E \leq E_{f_2} \quad \text{para la capa 2} \end{cases} \quad (3.24)$$

Por lo tanto la relación profundidad-energía y la probabilidad de colisión deben calcularse nuevamente.

Relación profundidad-energía

Al utilizar la expresión (3.12)

$$L_c = \frac{Z_c}{\cos \alpha} = \int_{E_c}^{E_0} \frac{dE}{\rho S(E)}$$

para calcular la relación entre la profundidad y la energía debemos considerar que el poder frenador es diferente para cada una de las capas, como lo indica la ecuación (3.23)

Cuando $E_0 < E_c \leq E_{f_1}$ obtenemos nuevamente la expresión (3.13), pero cuando $E_{f_1} < E_c \leq E_{f_2}$

$$Z_c = \cos \alpha \int_{E_c}^{E_0} \frac{dE}{\rho S(E)} = \cos \alpha \left[\int_{E_{f_1}}^{E_0} \frac{dE}{\rho_1 S_1(E)} + \int_{E_c}^{E_{f_1}} \frac{dE}{\rho_2 S_2(E)} \right] \quad (3.25)$$

donde ρ_1 es la densidad de la capa 1 y ρ_2 la de la capa 2.

Por lo tanto, se tiene que

$$Z_c = \begin{cases} \frac{\cos \alpha}{\rho_1} \frac{1}{a_1(1-b_1)} (E_0^{1-b_1} - E_c^{1-b_1}) & E_0 \leq E_c \leq E_{f_1} \\ \frac{\cos \alpha}{\rho_1} \frac{1}{a_1(1-b_1)} (E_0^{1-b_1} - E_{f_1}^{1-b_1}) + \frac{\cos \alpha}{\rho_2} \frac{1}{a_2(1-b_2)} (E_{f_1}^{1-b_2} - E_c^{1-b_2}) & E_{f_1} < E_c \leq E_{f_2} \end{cases} \quad (3.26)$$

Probabilidad de colisión

Recordemos la expresión (3.14) para la probabilidad de que el proyectil alcance un punto de profundidad Z_c , sin haber sufrido hasta allí un choque

$$W_1(E_c) = \exp\left(-N \int_{E_c}^{E_0} \frac{\sigma(E)}{\rho S(E)} dE\right)$$

Utilizando las relaciones (3.23) y (3.24), para $E_0 \leq E_c \leq E_{f_1}$ obtenemos nuevamente la expresión (3.15) para $W_1(E_c)$, pero para $E_{f_1} < E_c \leq E_{f_2}$ obtenemos

$$W_1(E_c) = \exp\left(-N_1 \int_{E_{f_1}}^{E_0} \frac{\sigma_1(E)}{\rho_1 S_1(E)} dE - N_2 \int_{E_c}^{E_{f_1}} \frac{\sigma_2(E)}{\rho_2 S_2(E)} dE\right) \quad (3.27)$$

donde los índices 1 y 2 denotan a la capa 1 y 2 respectivamente. Así N_1 es la densidad atómica de la capa 1 y N_2 la de la capa 2, etc.

Integrando obtenemos

$$W_1(E_c) = \exp\left[-A_1 \left(\frac{1}{E_{f_1}^{b_1+1}} - \frac{1}{E_0^{b_1+1}}\right) - A_2 \left(\frac{1}{E_c^{b_2+1}} - \frac{1}{E_{f_1}^{b_2+1}}\right)\right] \quad (3.28)$$

donde A_1 y A_2 son los factores (3.19) para cada capa.

La probabilidad de que la colisión ocurra entre L_c y $L_c + dL_c$ en un ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$ está dada por la ecuación (3.16)

$$d^2W_2(L_c, \Omega) = N d\sigma(E_c, \Omega) dL_c$$

En la capa 2 esta expresión queda

$$d^2W_2(L_c, \Omega) = N_2 d\sigma_2(E_c, \Omega) \frac{dE_c}{\rho_2 S_2(E_c)} \quad (3.29)$$

Y la probabilidad combinada para un ion del haz de llegar a un punto de profundidad Z_c , con energía E_c , sin sufrir una colisión y luego generar un átomo que retrocede en un ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$ cuando estamos en la capa 2 es

$$\begin{aligned} d^2W(E_c, \Omega) &= W_1 d^2W_2 = \\ &= \exp\left[-A_1 \left(\frac{1}{E_{f_1}^{b_1+1}} - \frac{1}{E_0^{b_1+1}}\right) - A_2 \left(\frac{1}{E_c^{b_2+1}} - \frac{1}{E_{f_1}^{b_2+1}}\right)\right] \frac{C_2 dE_c}{E_c^{2+b_2}} g(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (3.30)$$

donde C_2 es el factor (3.20) para la capa 2 y $g(\Omega)$ la parte angular de la distribución, dada por la ecuación (3.22).

Para los átomos expulsados de la capa 1 se procede como en el caso anterior. Pero para los átomos expulsados de la capa 2, hay que tener en cuenta que el camino de salida consiste en 2 partes, por lo tanto se ven afectadas la pérdida de energía en la trayectoria de salida y las correcciones de la dirección y energía del ion saliente.

Pérdida de energía en la trayectoria de salida

Si el átomo expulsado proviene de la capa 2, se calculan las pérdidas de energía en cada capa.

Corrección de la dirección y energía del átomo saliente

Para tener en cuenta los efectos de la dispersión múltiple coulombiana, para los átomos que provienen de la capa 2, se utiliza la aproximación gaussiana mencionada en la sección 1.4.1 tomando dos contribuciones para el ángulo cuadrático medio $\langle \Theta^2 \rangle$

$$\langle \Theta^2 \rangle = \langle \Theta_1^2 \rangle + \langle \Theta_2^2 \rangle \quad (3.31)$$

donde $\langle \Theta_2^2 \rangle$ corresponde al átomo de silicio en la capa 2 y $\langle \Theta_1^2 \rangle$ al mismo átomo en la capa 1.

La corrección debida a la dispersión estadística de energía también tiene dos contribuciones para los átomos que provienen de la capa 2.

$$\sigma_B^2 = \sigma_{B1}^2 + \sigma_{B2}^2 \quad (3.32)$$

como en el caso anterior, cada una de estas contribuciones provienen de los átomos de silicio en cada una de las capas.

El programa original fue modificado para tener en cuenta todas estas modificaciones. A continuación se detallan los parámetros que se deben ingresar al programa que difieren del ejemplo anterior.

Parámetros a ingresar en el programa

c parametros del fiteo de $S(E) = ac1 E^{bc1}$, ion incidente en la capa 1 Ag
 c valido de 80 MeV a 40 MeV
 parameter(ac1=1.76,bc1=0.6)
 c parametros del fiteo de $S(E) = ac2 E^{bc2}$, ion incidente en la capa 2 Si
 c valido de 100 a 20 MeV
 parameter(ac2=5.4,bc2=0.467)

Ahora tenemos 2 especies en la muestra

c parametros del recoil 1 Ag
 c Z21: numero atomico
 c M21: masa
 parameter(Z21=47,M21=107.87)
 c parametros del recoil 2 Si
 c Z22: numero atomico
 c M22: masa
 parameter(Z22=14,M22=28.086)

c parametros del blanco y tamaño de la muestra:
 c capa 1 Ag

c delta1: densidad en mg/cm³
c N1: densidad atomica en atomos/cm³
c tablab1: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 1 en la capa 1
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en
c MeV/(mg/cm²), y los de E en MeV
c ndb1: numero de datos de la tablab1
c salidab1: para chequear lo que hace la subrutina con los datos de la capa 1
parameter(delta1=10473.0,N1=5.847D22)
parameter(tablab1='AgenAg.txt',ndb1=105,salidab1='Agsal.dat')

c capa 2 Si
c delta2: densidad en mg/cm³
c N2: densidad atomica en atomos/cm³
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en
c MeV/(mg/cm²), y los de E en MeV
c ndb2: numero de datos de la tablab2
c salidab2: para chequear lo que hace la subrutina con los datos de la capa 2
parameter(delta2=2321.0,N2=4.9722D22)
parameter(tablab2='SienSi.txt',ndb2=105,salidab2='SiSisal.dat')

c tablab3: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 2 en la capa 1
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en
c MeV/(mg/cm²), y los de E en MeV
c ndb3: numero de datos de la tablab3
c salidab3: para chequear lo que hace la subrutina con los datos de la capa 2
parameter(tablab3='SienAg.txt',ndb3=105,salidab3='SiAgsal.dat')

c y12: media longitud de la muestra en micrones
parameter(y12=5000.0)

c parametros de la ventana de Mylar
c tauM: espesor de la ventana en mg/cm²
c tablaM1:tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 1 en el Mylar
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm²),
c y los de E en MeV
c ndM1: numero de datos de la tablaM1
c salidaM1: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del Mylar
parameter(tauM=0.3,tablaM1='AgenMylar.txt',ndM1=105)
parameter(salidaM1='AgenMsal.dat')

c tablaM2:tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 2 en el Mylar
c que consta de c dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm²),
c y los de E en MeV
c ndM2: numero de datos de la tablaM2
c salidaM2: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del Mylar
parameter(tablaM2='SienMylar.txt',ndM2=46,salidaM2='SienMsal.dat')

```

c parametros del gas P10
c Lgas: longitud del lugar donde esta el gas en micrones
c deltagas: densidad en mg/cm3
c Projo: presion sacada de los numeros rojos
c Temp: temperatura en K
c Agas: numero masico
c tablag1: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 1 en el gas
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm2),
c y los de E en MeV
c ndg1: numero de datos de la tablag1
c salidag1: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del gas
parameter(Lgas=67500.0,deltagas=1670.0,Projo=195.0,Temp=295.0)
parameter(Agas=40.0)
parameter(tablag1='AgenP10.txt',ndg1=105,salidag1='AgP10sal.dat')
c tablag2: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 2 en el gas
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm2),
c y los de E en MeV
c ndg2: numero de datos de la tablag2
c salidag2: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del gas
parameter (tablag2='SienP10.txt',ndg2=105,salidag2='SiP10sal.dat')

c me interesa estudiar hasta una profundidad de 1 micron en total, por lo tanto,
c debo conocer el valor de la energia del proyectil hasta alli. Tengo E0, en
c la superficie de la muestra, Ef1 lo pongo yo. en MeV. La capa 1 llega hasta
c aprox 0.07 micrones
parameter(Ef1=75.0,paso1=0.1,np1=(E0-Ef1)/paso1)
c La capa 2 va de 0.290 micrones hasta el micron aprox, desde Ef1 hasta Ef2
parameter(Ef2=50.0,paso2=0.1,np2=(Ef1-Ef2)/paso2,np=np1+np2)

```

Resultado de la simulación

La figura 3.10 muestra la relación entre la energía residual de los átomos que llegan al detector de estado sólido E en función de la profundidad de la cual provienen. Los átomos de plata son los más energéticos, pues provienen de la capa superior. El depósito de plata simulado en este ejemplo es de $0,07 \mu\text{m}$ de espesor. Los átomos de silicio provienen del sustrato y puede observarse que aun los que se encuentran en la superficie de la capa 2 tienen una energía menor que los átomos de plata provenientes de la zona más profunda de la capa 1. Los átomos expulsados más profundos que pueden ser detectados se encuentran aproximadamente a $1 \mu\text{m}$ de la superficie.

El espectro bidimensional obtenido con la simulación se puede apreciar en la figura 3.11. En este ejemplo podemos ver como el detector ΔE separa las señales provenientes de cada uno de los elementos presentes en la muestra.

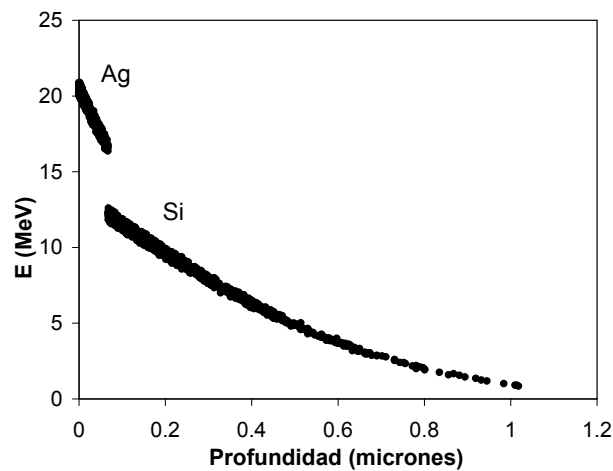


Fig. 3.10: Energía de los átomos de plata y silicio que llegan al detector en función la profundidad de la cual provienen. El espesor del depósito de plata es de $0,07 \mu\text{m}$

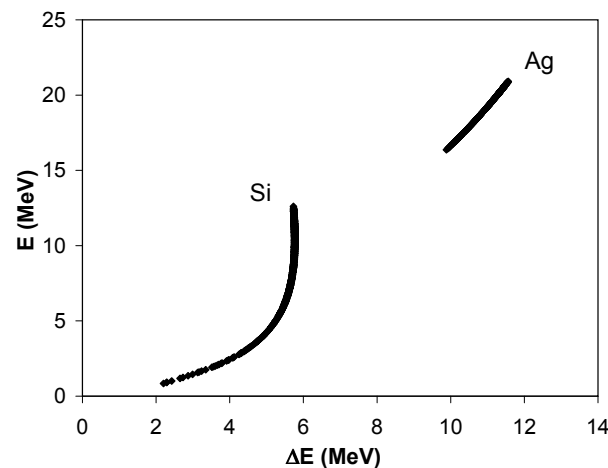


Fig. 3.11: Espectro bidimensional de la muestra compuesta por un depósito de plata sobre un sustrato de silicio, obtenido con la simulación

3.4.3. Nitruro de titanio

Finalmente analicemos un ejemplo en el que tenemos una sola capa compuesta por dos elementos.

La figura 3.12 presenta un esquema de una muestra que consiste en nitruro de titanio. Es decir que los átomos expulsados pueden ser nitrógeno o titanio. Veamos que modificaciones debemos hacer con respecto al primer programa presentado.

Probabilidad de colisión

Sean N_1 , N_2 , σ_1 y σ_2 las densidades atómicas y las secciones eficaces de los elementos 1 y 2 que componen la muestra. La probabilidad de que el proyectil alcance el punto Z_c ,

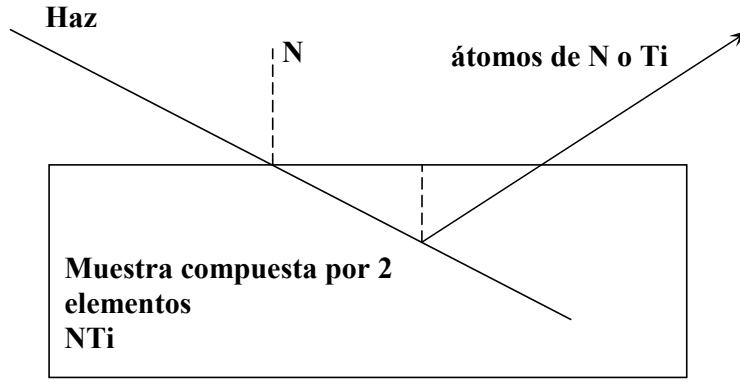


Fig. 3.12: Esquema de una muestra compuesta por dos elementos en una capa.

correspondiente a la energía E_c , sin haber sufrido hasta allí un choque es en este caso

$$W_1(E_c) = \exp \left[- \int_{E_{f_1}}^{E_0} (N_1 \sigma_1(E) + N_2 \sigma_2(E)) \frac{dE}{\rho S(E)} \right] \quad (3.33)$$

Realizando la integración obtenemos

$$W_1(E_c) = \exp \left[-A \left(\frac{1}{E_c^{b+1}} - \frac{1}{E_0^{b+1}} \right) \right] \quad (3.34)$$

donde

$$A = \frac{\pi (Z_1 e^2)^2}{B(B+2) \rho a(b+1)} \left[N_1 Z_{21}^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_{21}} \right)^2 + N_2 Z_{22}^2 \left(1 + \frac{M_1}{M_{22}} \right)^2 \right] \quad (3.35)$$

en esta última expresión Z_{21} , Z_{22} , M_{21} y M_{22} son los números atómicos y las masas de cada uno de los elementos que componen la muestra.

La probabilidad de que la colisión ocurra con un átomo del elemento 1 entre L_c y $L_c + dL_c$ en un ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$ es

$$\begin{aligned} d^2 W_2(L_c, \Omega) &= N_1 d\sigma_1(E_c, \Omega) dL_c \\ &= N_1 d\sigma_1(E_c, \Omega) \frac{dE_c}{\rho S(E_c)} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Por lo tanto, la probabilidad combinada para un ion del haz de llegar a un punto de profundidad Z_c , con energía E_c , sin sufrir una colisión y luego generar un átomo que retrocede del elemento 1, en un ángulo sólido entre Ω y $\Omega + d\Omega$ es

$$\begin{aligned} d^2 W(E_c, \Omega) &= W_1 d^2 W_2 \\ &= \exp \left[-A \left(\frac{1}{E_c^{b+1}} - \frac{1}{E_0^{b+1}} \right) \right] \frac{C_1 dE_c}{E_c^{2+b}} g(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (3.37)$$

donde C_1 es el factor (3.20) para el elemento 1 y $g(\Omega)$ la parte angular de la distribución dada por la ecuación (3.22).

Para el elemento 2 tenemos una expresión análoga, donde se sólo se debe reemplazar el factor C_1 por el correspondiente al elemento 2 C_2 .

Corrección de la dirección y energía del átomo saliente

Para tener en cuenta los efectos de la dispersión múltiple coulombiana, se toman dos contribuciones en el ángulo cuadrático medio $\langle \Theta^2 \rangle$ de la aproximación gaussiana mencionada en la sección 1.4.1, para cada uno de los elementos de la muestra.

Si el átomo expulsado es, por ejemplo, nitrógeno

$$\langle \Theta_1^2 \rangle = \langle \Theta_{11}^2 \rangle + \langle \Theta_{12}^2 \rangle \quad (3.38)$$

donde el proyectil es el átomo expulsado y en $\langle \Theta_{11}^2 \rangle$ los átomos del blanco son nitrógenos y $\langle \Theta_{12}^2 \rangle$ son titanios.

Si el átomo expulsado es titanio, tendremos una expresión análoga $\langle \Theta_2^2 \rangle$.

La corrección debida a la dispersión estadística de energía también tiene dos contribuciones para cada uno de los elementos que componen la muestra:

$$\sigma_{B1}^2 = \sigma_{B11}^2 + \sigma_{B12}^2 \quad (3.39)$$

como en el caso anterior, cada una de estas contribuciones considera como proyectil al átomo expulsado, y como blanco al nitrógeno y al titanio en σ_{B11}^2 y σ_{B12}^2 respectivamente.

Para el otro elemento que compone la muestra, tenemos una expresión análoga σ_{B2}^2 .

Consideremos un experimento que analiza una muestra de nitruro de titanio con un haz de iodo de 80 MeV y una presión de gas del detector ΔE de 25 torr. Para tener en cuenta todas las modificaciones del programa original, en el caso de tener dos elementos en la muestra, deben ingresarse los siguientes parámetros al programa.

Parámetros a ingresar en el programa

c parametros del recoil 1: Ti

c Z21: numero atomico

c M21: masa

c N21: densidad atomica del recoil 1 en el blanco, en atomos/cm3

parameter(Z21=22,M21=47.9,N21=5.28D22)

c parametros del recoil 2: N

c Z22: numero atomico

c M22: masa

c N22: densidad atomica del recoil 2 en el blanco, en atomos/cm3

c tablab1: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 1 en el

c blanco que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar

c en MeV/(mg/cm2), y los de E en MeV

c ndb1: numero de datos de la tablab1

c salidab1: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del blanco

```

parameter(tablab1='TienNTi.txt',ndb1=105,salidab1='Tisal.dat')
c tablab2: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 2 en el
c blanco que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar
c en MeV/(mg/cm2), y los de E en MeV
c ndb2: numero de datos de la tablab
c salidab2: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del blanco
parameter(tablab2='NenNTi.txt',ndb2=105,salidab2='Nsal.dat')

c parametros de la ventana de Mylar
c tauM: espesor de la ventana en mg/cm2
c tablaM1:tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 1 en el Mylar
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar
c en MeV/(mg/cm), y los de E en MeV
c ndM1: numero de datos de la tablaM1
c salidaM1: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del Mylar
parameter(tauM=0.3,tablaM1='TienMylar.txt',ndM1=105)
parameter(salidaM1='TienMsal.dat')
c tablaM2:tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 2 en el Mylar
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar
c en MeV/(mg/cm), y los de E en MeV
c ndM2: numero de datos de la tablaM2
c salidaM2: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del Mylar
parameter(tablaM2='NenMylar.txt',ndM2=105,salidaM2='NenMsal.dat')

c parametros del gas P10
c Lgas: longitud del lugar donde esta el gas en micrones
c deltagas: densidad en mg/cm3
c Projo: presion sacada de los numeros rojos
c Temp: temperatura en K
c Agas: numero masico
c tablag1: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 1 en el gas
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm2),
c y los de E en MeV.
c ndg1: numero de datos de la tablag1
c salidag1: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del gas
parameter(Lgas=67500.0,deltagas=1670.0,Projo=195.0,Temp=295.0)
parameter(Agas=40.0)
parameter(tablag1='TienP10.txt',ndg1=105,salidag1='TiP10sal.dat')
c tablag2: tabla generada con el trim del Stopping Power del recoil 2 en el gas
c que consta de dos columnas: E 1/S(E). Los valores de S deben estar en MeV/(mg/cm),
c y los de E en MeV.
c ndg2: numero de datos de la tablag2
c salidag2: para chequear lo que hace la subrutina con los datos del gas
parameter (tablag2='NenP10.txt',ndg2=105,salidag2='NP10sal.dat')

c me interesa estudiar hasta una profundidad de 1 micron, por lo tanto,

```


c debo conocer el valor de la energía del proyectil hasta allí. $E_i = E_0$, en
 c la superficie de la muestra, E_f lo pongo yo. en MeV
 parameter($E_i = E_0, E_f = 40.0, \text{paso} = 0.1, n_p = (E_i - E_f) / \text{paso}$)
 c f_i : angulo (en grados) respecto a la direccion del haz, donde esta colocado
 c el detector (angulo de scattering del recoil)
 c ampfi : amplitud del intervalo donde permito variar a f_i
 parameter($f_i = 40.0, \text{ampfi} = 0.6, \text{pasofi} = 0.01, n_{pfi} = 2 * \text{ampfi} / \text{pasofi}$)
 c ψ es el angulo que varia entre 0 y 360, que necesito para definir la
 c direccion del recoil ademas de f_i , amppsi es la amplitud del intervalo
 c donde le permito variar a ψ
 parameter($\text{amppsi} = 5.2, \text{pasopsi} = 0.1, n_{ppsi} = 2 * \text{amppsi} / \text{pasopsi}$)

Resultado de la simulación

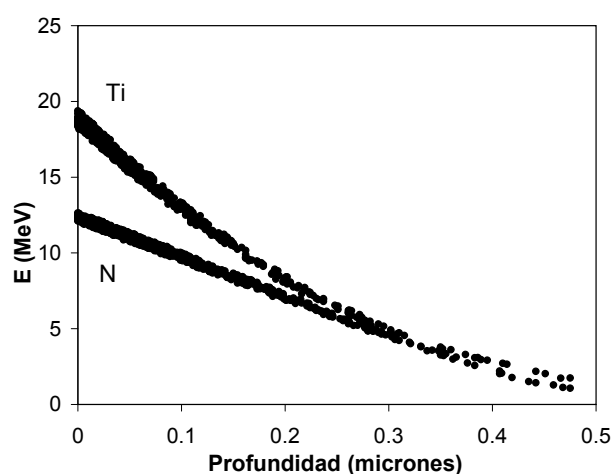


Fig. 3.13: Energía de los átomos de nitrógeno y titanio que llegan al detector en función la profundidad de la cual provienen.

La figura 3.13 muestra la relación entre la energía residual de los átomos que llegan al detector en función de la profundidad de la cual provienen. En este ejemplo, se puede observar que hay átomos de nitrógeno y de titanio que poseen la misma energía, es decir que en un espectro de número de cuentas en función de la energía no podríamos distinguir ambas señales. Para ambos elementos, pueden ser detectados átomos expulsados desde una profundidad máxima de $0,5 \mu\text{m}$. En la figura 3.14 se presenta el espectro bidimensional obtenido mediante la simulación.

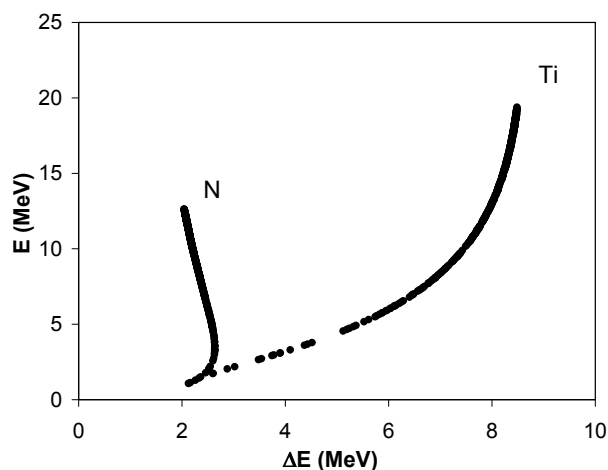


Fig. 3.14: Espectro bidimensional simulado de la muestra de nitruro de titanio.

Referencias

- [1] L. R. Doolittle, *Nucl. Inst. Meth. B* **9** (1985) 344.
- [2] L. R. Doolittle, Ph. D., Universidad de Cornell, 1987.
- [3] B. L. Doyle and D. K. Brice, *Nucl. Inst. Meth. B* **35** (1988) 301.
- [4] E. Kótai, *Nucl. Inst. Meth. B* **85** (1994) 588.
- [5] J. Saarilahti and E. Rauhala, *Nucl. Inst. Meth. B* **64** (1992) 734.
- [6] T. Sajavaara, K. Arstila, A. Laakso and J. Keinonen, *Nucl. Inst. Meth. B* **161-163** (2000) 235.
- [7] K. Arstila, T. Sajavaara and J. Keinonen, *Nucl. Inst. Meth. B* **174** (2001) 163.
- [8] P. N. Johnston, R. D. Franich, I. F. Bubb, M. El Bouanani, D. D. Cohen, N. Dytlewski and R. Siegele, *Nucl. Inst. Meth. B* **161-163** (2000) 314.
- [9] R. D. Franich, P. N. Johnston, I. F. Bubb, N. Dytlewski and D. D. Cohen, *Nucl. Inst. Meth. B* **190** (2002) 252.
- [10] J.P. Biersack, *Nucl. Inst. Meth. B.* **35** (1988) 205.
- [11] G. Wentzel, *Z. Physik* **40** (1927) 590.

Capítulo 4

Adquisición y análisis de datos

4.1. Desarrollo Experimental

4.1.1. Acelerador de iones pesados

El acelerador TANDAR perteneciente al departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica, es del tipo Pelletron de 20 MV de voltaje máximo, la figura 4.1 muestra un esquema del mismo.

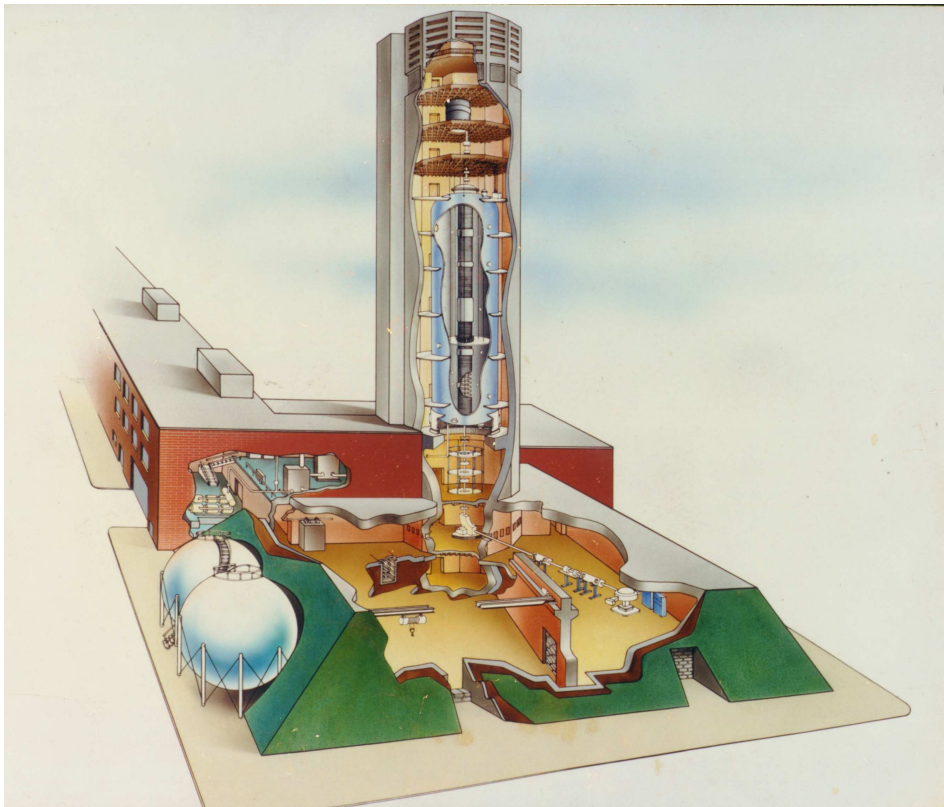


Fig. 4.1: Vista del acelerador TANDAR, en donde se observa el tubo acelerador, el terminal de alta tensión y dos salas experimentales.

Las principales partes que lo componen son:

1. Sistema de generación de iones
2. Acelerador
3. Imán analizador
4. Líneas de medición
5. Sistema de control

1. Sistema de generación de iones

El sistema de generación de iones o inyector es un conjunto de fuentes de iones, imanes selectores, lentes magnéticas, etc., instalados dentro de una estructura cilíndrica, destinada a producir y conformar un haz de iones negativos, para ser luego inyectados en el acelerador de 20 MV.

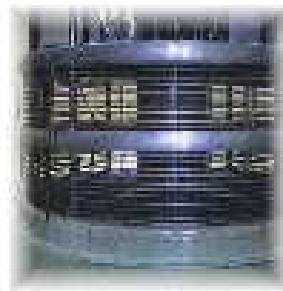


Fig. 4.2: Sistema de inyección de iones del acelerador

Para obtener una gran variedad de iones, el sistema cuenta con tres fuentes de iones negativas modulares e intercambiables. Una de ellas es del tipo duo-plasmatrón convencional para protones y deuterones, otra del tipo alphasross para obtener helio y la tercera de tipo “sputtering” para el resto de los elementos. Con esta configuración se pueden generar e inyectar todos los elementos de la tabla periódica excluyendo los gases nobles, a excepción del helio que, como se ha mencionado, cuenta con una fuente especial.

2. Acelerador

El principio de funcionamiento, que permite la aceleración de iones a grandes energías, se basa en el uso de un intenso campo eléctrico. La columna del acelerador está constituida por 40 módulos, en los que se encuentran los tubos de aceleración (pequeñas secciones de material aislador con electrodos de titanio dispuestos periódicamente con el objeto de producir un gradiente de voltaje al haz de iones que viaja en su interior con vacíos del orden de 10^{-8} Torr), separados entre sí por postes aislantes de 60 cm de alto y ubicados a ambos lados de la terminal de alto voltaje que se encuentra en el centro de la columna. El diámetro de la columna es de 2,15 m y su altura de 34,84 m, incluyendo la terminal de alto voltaje. Cada módulo de aceleración recibe una tensión máxima de 1 MV, resultando un voltaje total de 20 MV. Hay cuatro secciones muertas (de no aceleración) en las cuales se

ubican equipos de control, focalización y vacío. La estabilización de alto voltaje se realiza utilizando un triodo corona controlado por un par de ranuras ubicadas a la salida del imán analizador.



Fig. 4.3: Interior del acelerador: columna de aceleración

A los efectos de lograr un alto voltaje en la terminal del acelerador, es necesario emplazar a este en una atmósfera dieléctrica, ya que en caso contrario, se producirán descargas eléctricas que impedirían alcanzar voltajes superiores al millón de voltios. Por ello el acelerador está contenido en un tanque de presión de forma cilíndrica, de 7,6 m de diámetro y 36,3 m de altura, el cual es llenado con una mezcla de hexafluoruro de azufre (SF_6) y nitrógeno, a una presión de hasta aproximadamente 10 atm.

Cuatro cadenas del tipo pelletron de aluminio y uniones de nylon son utilizadas para transportar 400 A de carga a la terminal de alta tensión, cuya dimensión es de 2,44 m de diámetro y 4,88 m de alto. Estas cadenas accionadas de a pares por dos motores de 15 HP, se encuentran en la zona de baja energía (primera mitad de la columna).

El sistema que permite transmitir potencia a los elementos que se encuentran en la columna de aceleración (incluyendo las secciones muertas y la terminal de alta tensión) está compuesto de dos ejes rotativos aislantes de lucite accionados por sendos motores de 25 HP situados en los extremos (potencial cero) de la columna. Estos ejes mueven seis generadores de 400 ciclos y 5 kVA ubicados en las secciones muertas y el terminal. Además, cada módulo de aceleración posee un pequeño generador propio para el calentamiento de los tubos.

Los tubos de aceleración operan a una presión interna medida en el rango de 10^{-8} Torr, debiendo soportar una presión externa de hasta 10 atm debido al gas aislador.

El terminal de alto voltaje alberga, además de los elementos de vacío, monitoraje y focalización, tres intercambiadores de carga en la terminal (dos sólidos con capacidad para 200 folias cada uno y otro gaseoso con nitrógeno como gas de intercambio) que actúan sobre los iones negativos incidentes removiendo los electrones periféricos, transformándolos así, a los iones, de simplemente negativos en varias veces positivos, con la consecuente ganancia de energía en la segunda etapa. Inmediatamente después de este proceso, una lente focalizadora, tipo triplete excéntrica, selecciona los estados de carga emergentes focalizando

solamente el deseado.

Un nuevo intercambiador de cargas (sólido con capacidad para 200 folias) se encuentra en la tercer sección muerta con el propósito de aumentar aún más la energía de los iones emergentes.

3. Imán analizador

El imán analizador es un imán doblemente focalizante con una relación masa-energía $ME/Z^2=500$. Posee un radio de curvatura de 2 m, una distancia focal objeto-imagen de 6.1 m y la intensidad máxima del campo magnético es de 16 kGauss entre polos.

El imán está montado sobre una base giratoria de tal manera de poder dirigirlo y alinearlo con cada una de las diferentes líneas experimentales.

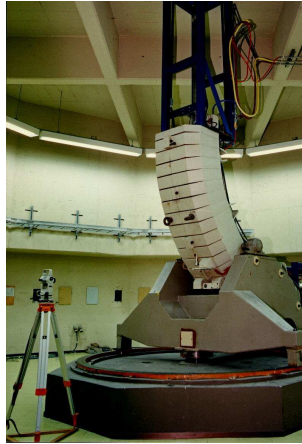


Fig. 4.4: Imán analizador

4. Líneas de medición

Cada línea de medición consta de un cuadrupolo magnético para focalizar el haz. Dos pares de imanes desviadores (steerer) permiten desplazar el haz sobre el blanco.

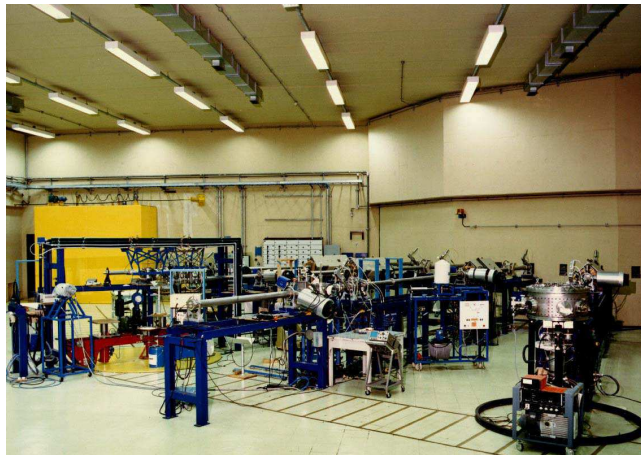


Fig. 4.5: Una de las salas de irradiación

El sistema de vacío, que permite obtener un vacío del orden de 10^{-7} Torr, está compuesto de un sistema de bombeo junto con dos válvulas: una enfrentada al imán analizador y otra a la cámara del usuario.

El sistema de bombeo varía en las diferentes líneas instaladas, constando generalmente de una bomba iónica y una sublimadora de titanio en el tubo de transporte del haz hasta la cámara, y bombas varias (criogénica, turbo, etc.) en la zona accesible al experimentador.

5. Sistema de control

La consola de control está compuesta por siete bastidores de tamaño standard. La distribución de equipos en ella es tal que recorriéndola de izquierda a derecha equivale a recorrer el acelerador desde el inyector (Nivel 56 m) hasta las líneas experimentales (Nivel 0 m).

El sistema de control está comandado por una computadora con sus periféricos habituales.



Fig. 4.6: Consola de control

4.1.2. Descripción del detector $\Delta E - E$

El detector telescópico utilizado para realizar el presente trabajo es pequeño y compacto, mide 13 cm de largo y tiene un ancho de 13 cm contando los conectores gaseosos que son fijos.

La tapa delantera posee una ventana de 1,94 cm de alto y 0,3 cm de ancho, cubierta en su parte posterior por una lámina de mylar aluminizado de aproximadamente $0,3 \text{ mg/cm}^2$ de espesor.

El detector gaseoso tiene una región activa en la dirección en la que se mueven las partículas de 6,75 cm de longitud. A los costados del cilindro que conforma el cuerpo del detector, se encuentran los conectores para la entrada y la salida del gas, mientras que en la tapa posterior se localizan los conectores que recogen las señales eléctricas del detector de estado sólido, del ánodo y del cátodo (figura 4.8).

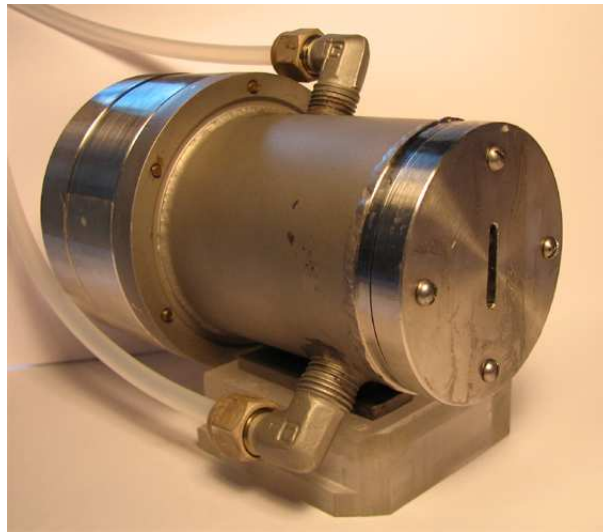


Fig. 4.7: Detector $\Delta E - E$ visto de frente donde se puede observar la venta de Mylar

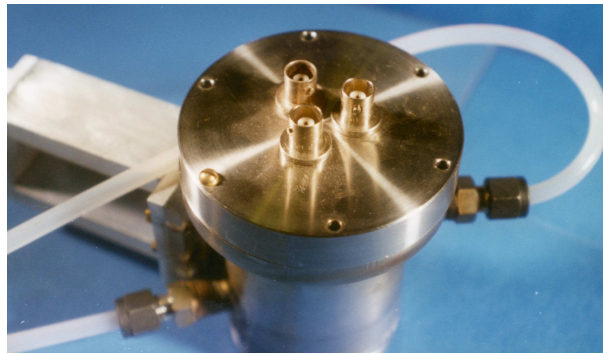


Fig. 4.8: Imagen del detector visto de la parte trasera donde se encuentran los conectores para las señales del cátodo, ánodo y detector sólido.

En la figura 4.9 se puede observar el detector de barrera de superficie, en la parte posterior del telescopio.

El cátodo, el ánodo y la grilla (realizados en acero inoxidable AISI 304), están dispuestas en un soporte de acrílico para aislarlo eléctricamente y reducir la conductividad fuera de las placas. Tanto el ánodo como el cátodo son conectados a una diferencia de potencial. La forma del pulso observado y la carga inducida dependen de la posición donde se produjo la ionización de los átomos del gas en la zona activa del detector. En la figura 4.10 se observa que la grilla está colocada próxima al electrodo colector, en este caso el ánodo, y se mantiene a tierra con el fin de que la carga inducida en el ánodo sea debida principalmente a los electrones y de disminuir el efecto de la dependencia de la forma del pulso con la posición de la ionización.

La figura 4.11 muestra el detalle de la grilla. Los hilos son de una aleación de tungsteno y tienen un diámetro de $50 \mu\text{m}$. Los 12 hilos que la componen están separados por una

distancia del orden de 2 mm para obtener un campo uniforme.

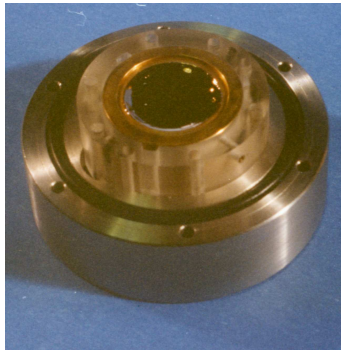


Fig. 4.9: Vista de la parte posterior del detector. En el centro de la tapa se encuentra el detector de barrera de superficie.

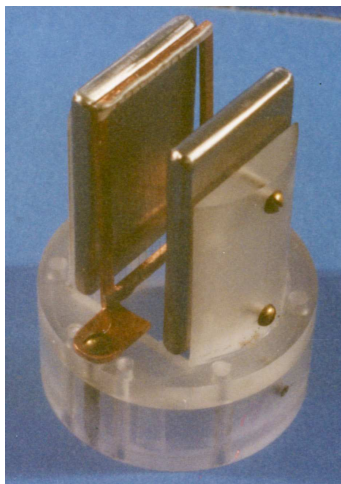


Fig. 4.10: Imagen de la posición del ánodo, cátodo y grilla en el soporte de acrílico.

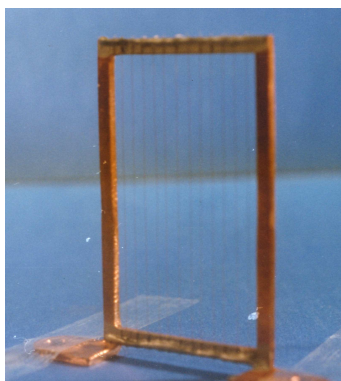


Fig. 4.11: Detalle de la grilla, donde se observan los hilos de tungsteno.

4.1.3. Descripción del montaje experimental

El sistema telescópico se instala en una cámara denominada multipropósito, ubicada en una de las líneas del acelerador Tandem, como muestra la figura 4.12.



Fig. 4.12: Línea experimental donde se encuentra la cámara multipropósito utilizada para realizar los experimentos presentados en este trabajo.

En la figura 4.13 se muestra una vista del montaje experimental.

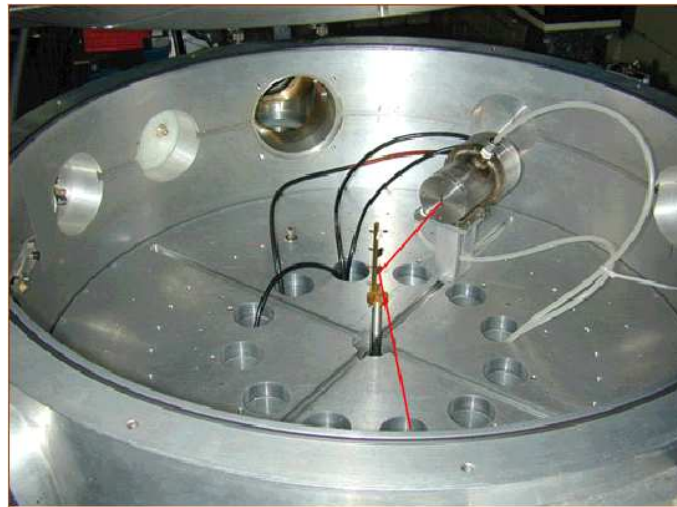


Fig. 4.13: Cámara mutipropósito en la que se ha ubicado el telescopio $\Delta E - E$ formando un ángulo de 40° con respecto a la dirección de incidencia del haz

Es necesario ser muy cuidadoso en la ubicación de los diferentes elementos dentro de la cámara de irradiación. La ubicación óptima se obtuvo colocando el detector a 17 cm del centro de la cámara a un ángulo de dispersión ϕ de 40° con respecto a la dirección de incidencia del haz. Los blancos colocados en una escalerilla, se ubican en el centro de la cámara formando un ángulo de 20° con respecto a la dirección del haz incidente. La figura 4.14 muestra un esquema de las posiciones del detector y la escalerilla

El soporte de los blancos es diferente a aquellos utilizados en la mayoría de los experimentos de física nuclear, el mismo fue diseñado especialmente para que las muestras

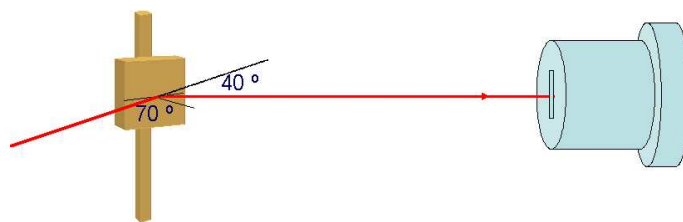
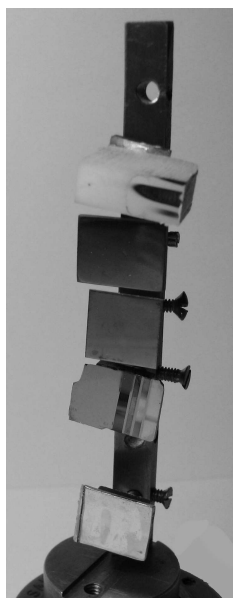
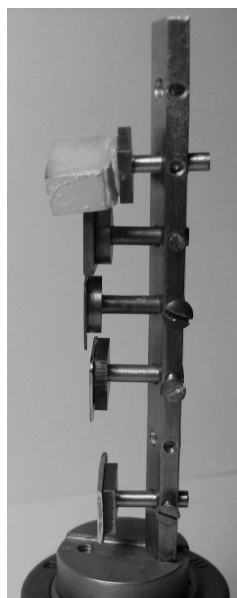


Fig. 4.14: Esquema de la ubicación del detector y la escalerilla respecto al haz incidente

quedaran libres de cualquier marco o material próximo al blanco. Es decir la muestra se pega en soportes de metal que quedan totalmente ocultos por la misma. De esta forma el haz que incide sobre el soporte no produce retrodispersión, agregando al espectro eventos espúreos que por lo tanto distorsionan los resultados. Un esquema de la escalerilla utilizada se muestra en la figura 4.15.



Vista de frente



Vista de perfil

Fig. 4.15: Escalerilla donde se colocan las muestras

Una vez lograda la geometría deseada, se cierra la cámara y se hace vacío simultáneamente en esta última como así también en el detector gaseoso ΔE . Al obtener el vacío adecuado (aproximadamente 10^{-6} Torr) se llena el detector gaseoso con gas P10 (mezcla de 90% de argón y 10% de metano).

4.1.4. Sistema de adquisición de datos

Los pulsos de los detectores son enviados a un sistema electrónico de coincidencias temporales. Este sistema amplifica, modula y filtra la señal dejando pasar sólo los pulsos

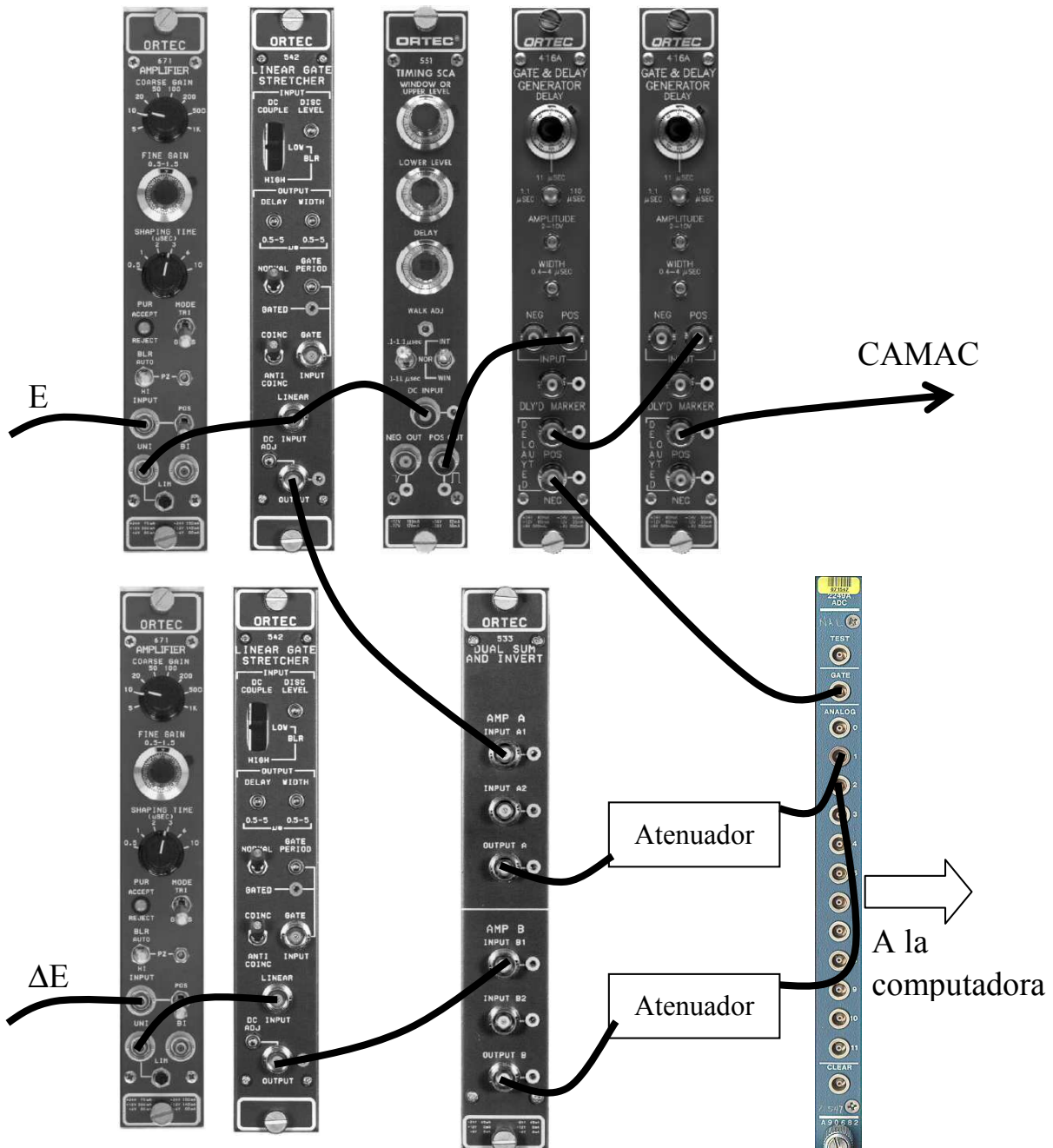


Fig. 4.16: Esquema del sistema electrónico de coincidencias temporales

que coinciden temporalmente. Los pulsos adquiridos por los detectores con una diferencia menor o igual a $4 \mu\text{s}$, se consideran como si fueran originados en ambos detectores por el mismo ion. El sistema de coincidencias utilizado puede ser descrito brevemente de la siguiente manera (ver figura 4.16):

Las señales provenientes de los detectores sólido y gaseoso se envían cada una a un

amplificador que las conforman además de amplificarlas. De las salidas unipolares de los amplificadores se pasa a dos compuertas lineales (Linear Gate & Stretcher), las cuales le dan forma rectangular a los pulsos, y luego a un amplificador (Dual Sum & Inverter) seguidos de atenuadores. De esta manera los pulsos adquieren las características necesarias para que sean aceptados por un convertidor analógico digital (ADC) LeCroy modelo 2259B.

La misma señal que sale del amplificador del detector de estado sólido y llega a la compuerta lineal (Linear Gate & Stretcher) es enviada a una ventana lineal (Timing Single Channel Analyser) y de ésta a una compuerta lineal con retraso variable (Gate Delay Generator) que determina la duración del pulso lógico que servirá de master gate en el ADC. La duración de este pulso se elige en $4 \mu\text{s}$, es decir que cada vez que se presenta un pulso en el detector de barrera de superficie, E , el ADC permite adquirir pulsos durante $4 \mu\text{s}$. Si en ese lapso llegan pulsos de ambos detectores (E y ΔE), el sistema los procesa, de otra manera los ignora.

Finalmente el sistema se conecta a una computadora que almacena los pulsos adquiridos. Utilizando un programa adecuado, es posible visualizar los resultados mediante diagramas bidimensionales, cuyos ejes corresponden a la energía depositada en el detector gaseoso (eje x) y a la energía detectada por el detector de estado sólido E (eje y), y también las proyecciones de E -número de cuentas, ΔE -número de cuentas al finalizar la adquisición.

4.2. Resultados

Con el programa MC antes descrito se simularon espectros de experimentos realizados con el montaje experimental detallado en la sección anterior. En esta sección se muestran los espectros experimentales junto con los resultados de la simulación.

Muestras estudiadas:

1. Calibrador multielemental constituido por: nitruro de titanio, plata y simil diamante depositados sobre un cristal de silicio (ver esquema en la figura 4.17)



Fig. 4.17: Calibrador multielemental. Consiste en un cristal de silicio en el que se han depositado franjas de plata, nitruro de titanio y simil diamante

2. Plata
3. Cinc
4. Acero inoxidable
5. Simil diamante

Las cuatro primeras muestras se analizaron con un haz de iodo con una energía de 105,8 MeV en vacío (10^{-6} Torr), con una presión de gas P10 (90 % Argón y 10 % metano) en el detector de 25 y 50 Torr y un ángulo de detección de 40° .

Para analizar la muestra de simil diamante se utilizó un haz de iodo de 127 MeV y una presión de gas del detector de 84 Torr.

4.2.1. Calibración

Para calibrar el detector se utilizó la muestra denominada calibrador multielemental.

En la figura 4.18 se pueden ver los espectros $\Delta E - E$ utilizados para realizar la calibración para cada presión de gas.

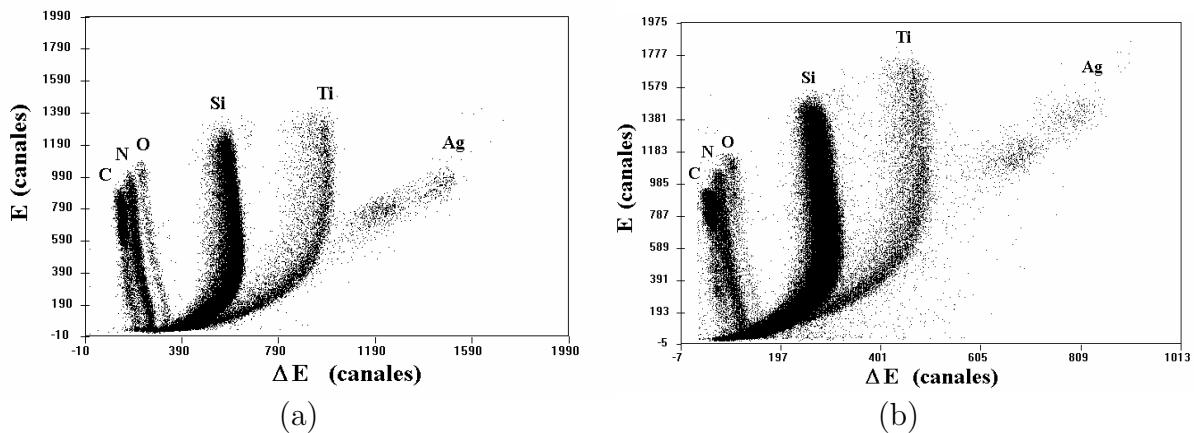
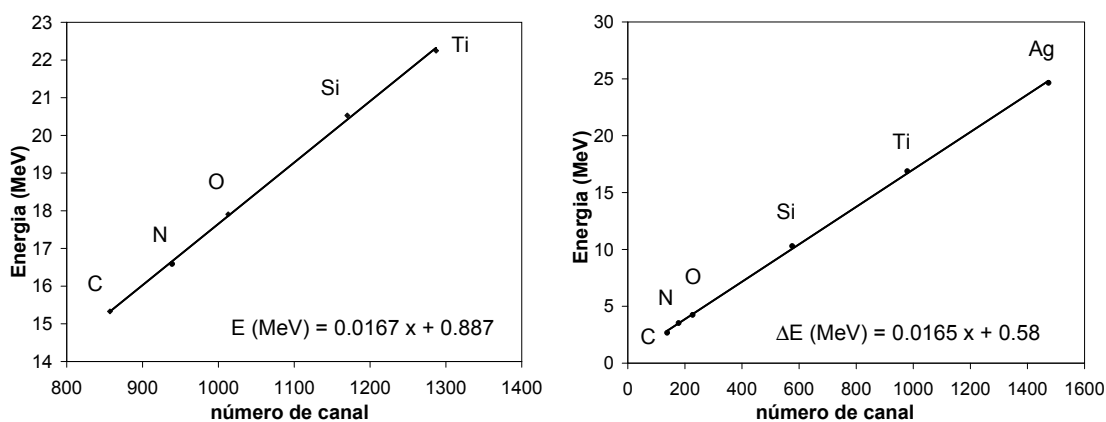
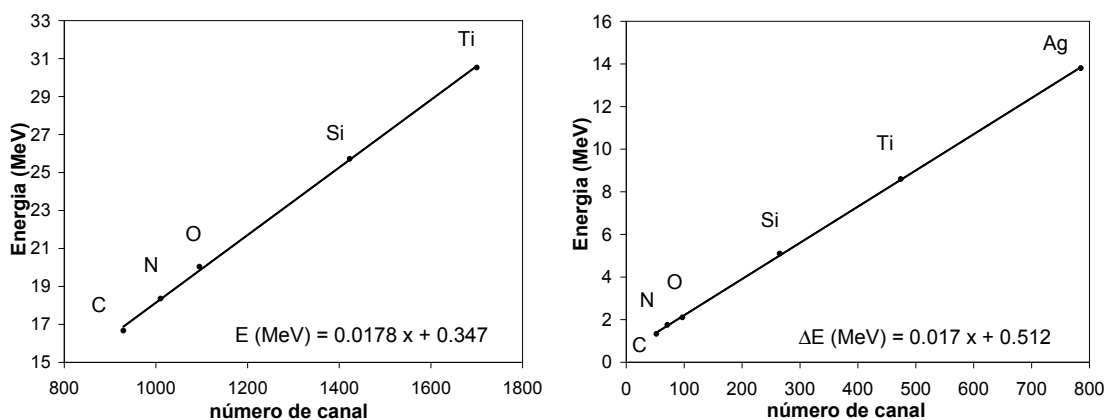


Fig. 4.18: Espectro bidimensional del calibrador multielemental utilizado para calibrar el detector. (a) 50 Torr, (b) 25 Torr

Para determinar la relación entre energía y número de canal, se realizó la proyección de los canales E y ΔE para cada elemento, es decir, se obtuvo el número de cuentas en función de la energía en cada caso, y se consideraron únicamente las contribuciones de los iones superficiales, que corresponden a las energías más elevadas.

Las figuras 4.19 y 4.20 muestran las correspondientes curvas de calibración obtenidas para la energía E y ΔE , para cada presión de gas.

Fig. 4.19: Curvas de calibración para E y ΔE para una presión del gas de 50 TorrFig. 4.20: Curvas de calibración para E y ΔE para una presión del gas de 25 Torr

4.2.2. Calibrador multielemental

La figura 4.21 muestra el espectro experimental y simulado del calibrador multielemental. Pueden observarse los elementos que lo constituyen además de contaminación con oxígeno.

4.2.3. Plata

En la figura 4.22 se muestra que el resultado de la simulación da un valor para la energía residual E mayor que el detectado experimentalmente. Esto se debe al efecto balístico de los detectores de estado sólido, que al sufrir recombinaciones electrón-hueco debido a la interacción con un ion pesado de alta energía, no es capaz de detectar correctamente la señal correspondiente a la partícula incidente. También pueden observarse algunas pocas cuentas de elementos como carbono, oxígeno y nitrógeno, debido a la forma en que se depositan los elementos en la muestra.

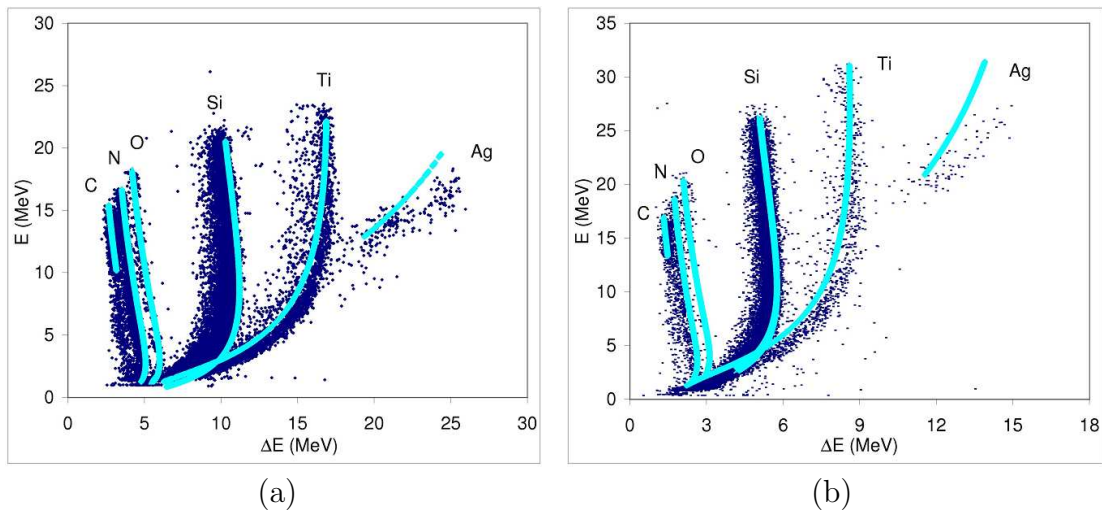


Fig. 4.21: Espectro bidimensional del calibrador multielemental (puntos azules) junto con los resultados de la simulación (celeste). Presión del gas: (a) 50 Torr, (b) 25 Torr

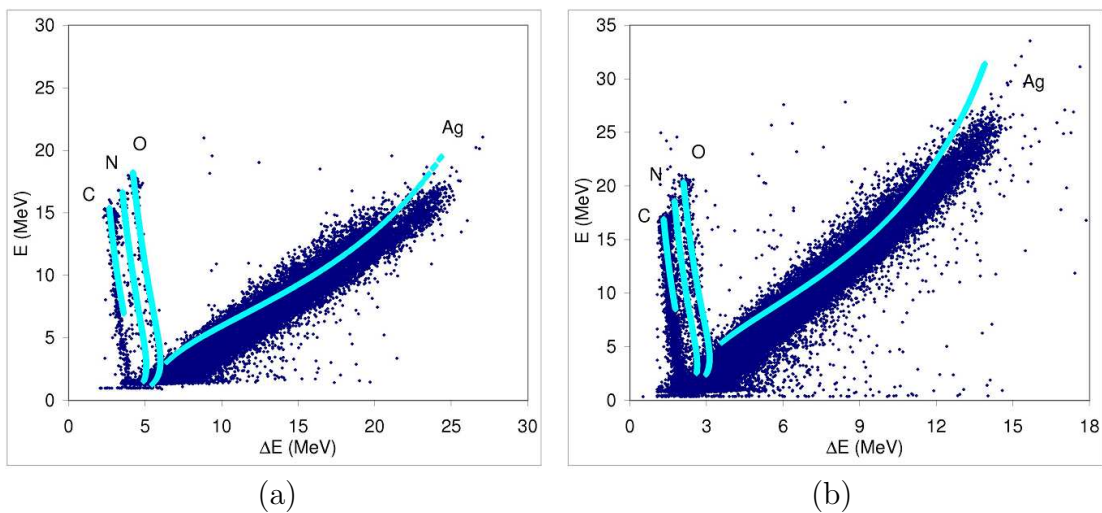


Fig. 4.22: Espectro bidimensional de una muestra de plata junto con los resultados de la simulación. Presión del gas: (a) 50 Torr, (b) 25 Torr

4.2.4. Cinc

En el espectro de la muestra de cinc, figura 4.23, se observa un desplazamiento en la señal de ΔE , más evidente para la presión de 25 Torr, con respecto a la simulación en la que no se tuvo en cuenta que la muestra no era suficientemente plana. También se aprecia la misma contaminación que en el caso anterior.

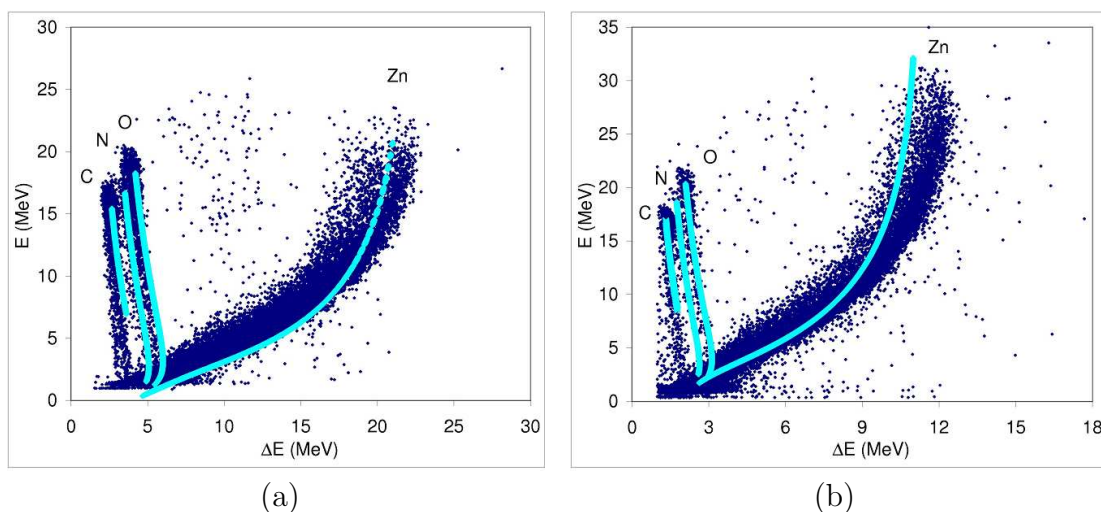


Fig. 4.23: Espectro bidimensional de una muestra de cinc junto con los resultados de la simulación. Presión del gas: (a) 50 Torr, (b) 25 Torr

4.2.5. Acero inoxidable

Finalmente, de la figura 4.24 se pudieron identificar los distintos componentes del acero inoxidable estudiado: silicio, níquel, hierro y cromo. Para los elementos más pesados (níquel, hierro y cromo) se observa que la simulación no reproduce con tanta exactitud como en los casos anteriores las curvas experimentales. Esto puede deberse a errores en el cálculo del poder frenador para dichos elementos.

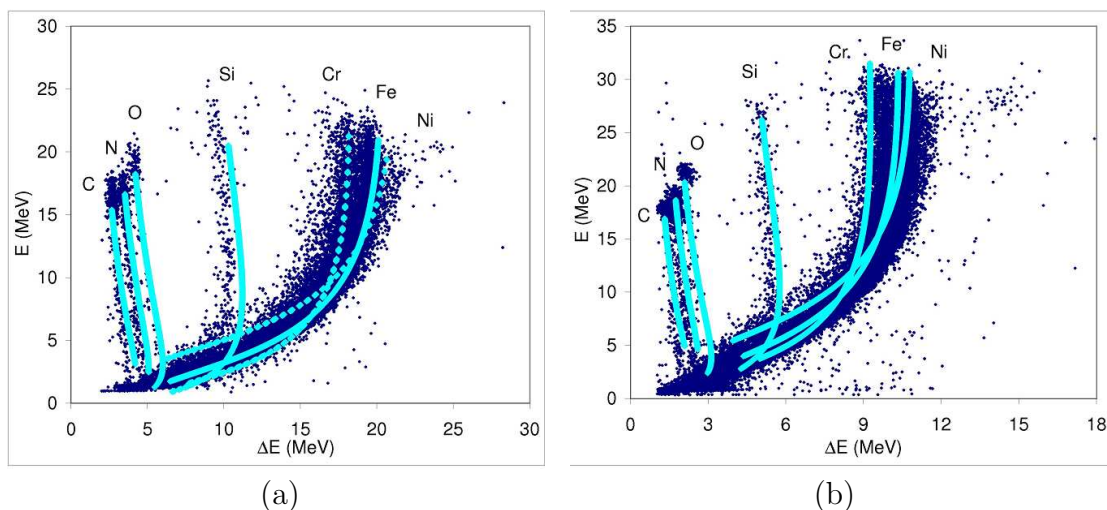


Fig. 4.24: Espectro bidimensional de una muestra de acero inoxidable junto con los resultados de la simulación. Presión del gas: (a) 50 Torr, (b) 25 Torr

4.2.6. Simil diamante

Calibración

En este experimento la irradiación se realizó con un haz de iodo de 127 MeV y con una presión de gas del detector de 84 Torr. La calibración se obtuvo utilizando una muestra de un vidrio repositorio, denominado de esta forma porque se utiliza para encapsular material radiactivo, que contiene varios elementos livianos, como se puede ver en el espectro de la figura 4.25.

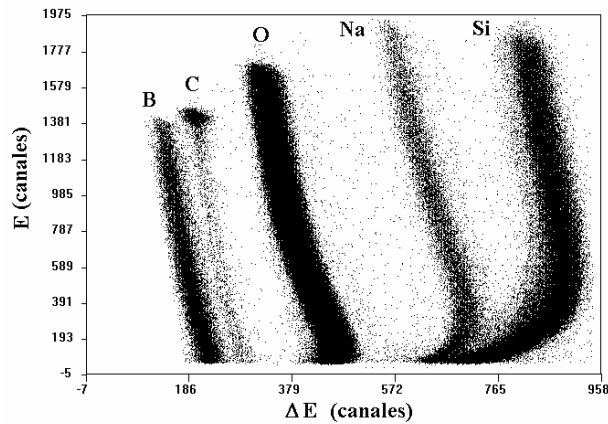


Fig. 4.25: Espectro bidimensional de un vidrio repositorio utilizado para calibrar el detector.

Las curvas de calibración obtenidas a partir del espectro del vidrio repositorio se muestran en la figura 4.26.

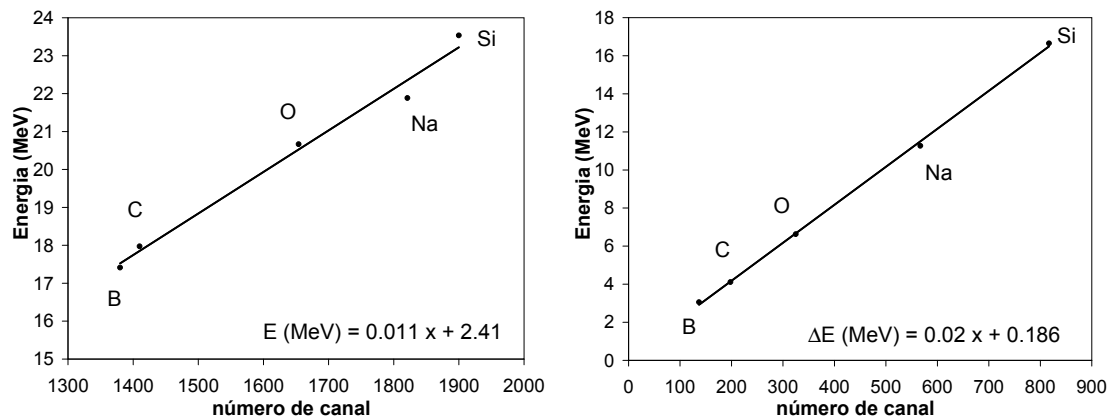


Fig. 4.26: Curvas de calibración para E y ΔE obtenidas a partir del espectro del vidrio repositorio de la figura 4.25

Determinación del espesor del depósito de simil diamante.

El espectro bidimensional de la muestra de simil diamante junto con los resultados de la simulación se pueden ver en la figura 4.27

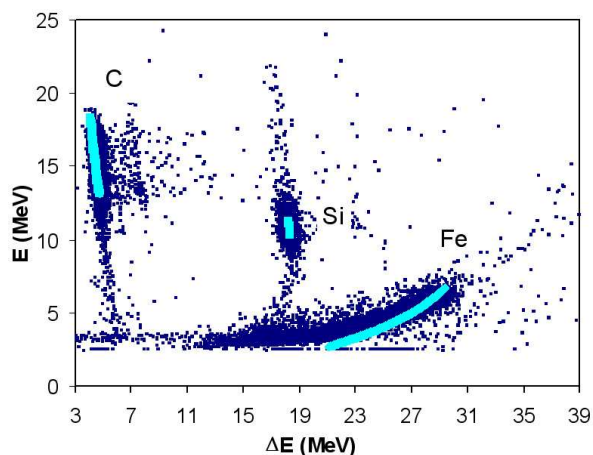


Fig. 4.27: Espectro experimental bidimensional (azul) junto con la simulación (celeste) para una muestra que contiene un depósito de simil diamante y una delgada capa de silicio sobre un sustrato de hierro.

Las proyecciones de los datos del carbono y del silicio sobre el eje E se muestran en la figura 4.28. De estas proyecciones pueden determinarse los espesores (en canales y, utilizando la calibración, en energía) de las capas de simil diamante y de silicio. El simil diamante se encuentra entre los canales 966 (13 MeV) y 1360 (17.4 MeV), y de silicio, entre 924 (10.3 MeV) y 950 (12.9 MeV). Con ayuda de la simulación, y a partir de estos datos, se determinó que la capa de simil diamante es de $0,35 \pm 0,03 \mu\text{m}$ de espesor, y que además se encuentra sobre una delgada capa de silicio de $0,1 \pm 0,05 \mu\text{m}$. Estas dos capas fueron depositadas sobre un sustrato de hierro. La capa de silicio se produce a raíz del tratamiento con silano de la matriz de hierro para mejorar la adherencia del recubrimiento con simil diamante (muestra fabricada por el grupo de superficies, CNEA, Tandar, Dr. H. Huck).

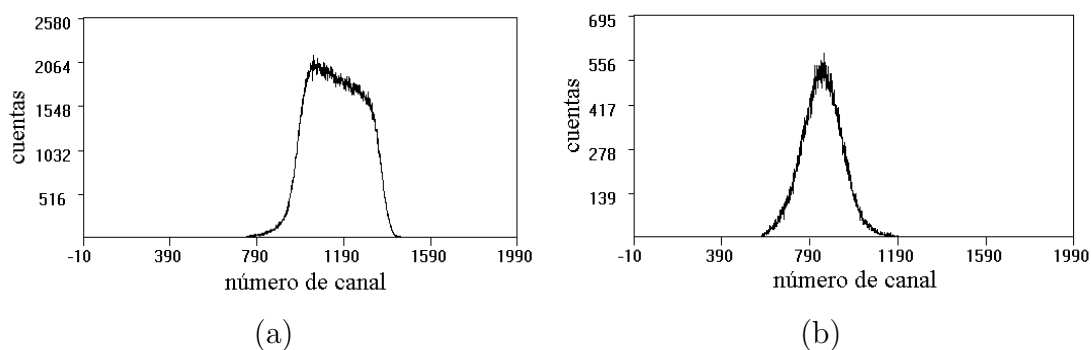


Fig. 4.28: Proyecciones en el eje E de los datos del carbono (a) y del silicio (b) de la muestra de simil diamante.

Conclusiones

Se desarrolló una simulación Monte Carlo de los espectros de la técnica ERDA, que permite variar, entre otros parámetros, el ángulo de incidencia del haz, el ángulo de dispersión, el tipo y energía del haz, posición y presión del gas del detector y la composición de la muestra.

La simulación consiste en seguir la trayectoria de cada ion del haz que penetra la muestra, y determinar luego las energías (ΔE) y E de cada átomo expulsado, teniendo en cuenta los efectos de dispersión estadística de energía y dispersión múltiple.

Con la ayuda de la simulación se estudiaron diversas muestras que contienen elementos livianos y pesados (desde carbono hasta plata) con haces de iodo de 105,8 y 127 MeV de energía y distintas presiones de gas del detector telescópico $\Delta E - E$. Se observó una buena coincidencia entre los espectros simulados y los experimentales en el caso de los elementos más livianos. Para los elementos pesados, como el cinc, cromo, hierro, y níquel hay algunas diferencias, posiblemente debido a errores en el cálculo del poder frenador. En el caso de la plata, se observa en el espectro experimental el efecto balístico en el detector de silicio. Este efecto hace que el valor de la energía residual medida E sea menor que el valor real.

Para la muestra de simulación de diamante, se ha podido determinar el espesor de la capa de simulación de diamante depositada sobre otra delgada capa de silicio en un sustrato de hierro.

La simulación permite estudiar distintos tipos de muestras, con varias capas superpuestas y con más de un elemento en cada capa. También puede adaptarse fácilmente para estudiar perfiles de difusión en función de la profundidad. Es un programa sencillo que permite simular un espectro en una PC (tipo Pentium IV con 512 MB de memoria RAM) en aproximadamente 5 minutos.

Parte II

Interacción ion-materia. Efectos de la irradiación iónica en polímeros

Capítulo 5

Irradiación de polímeros

5.1. Introducción

La irradiación de polímeros con el objeto de producir materiales avanzados, los cuales responden a distintos requerimientos, es un campo en permanente desarrollo. Por ejemplo, las irradiaciones utilizando radiación γ o electrones de alta energías constituyen actualmente técnicas convencionales utilizadas a nivel comercial. No así es la aplicación de iones pesados con estos mismos fines ya que obtener y manipular haces de iones es más complejo y por lo tanto más costoso.

A diferencia de las radiaciones γ , que afectan el material como un todo, o la irradiación con un haz de electrones, los cuales penetran unos pocos milímetros de profundidad con una dirección errática, los iones pesados depositan una altísima densidad de energía en un rango de sólo unos pocos micrones. Debido a este hecho se inducen cambios físico-químicos muy complejos en la superficie del material irradiado. Estas perturbaciones inducidas por el ión son por ejemplo corte de cadenas (scission), unión entre cadenas poliméricas (crosslinking), creación de radicales libres, etc.

Luego del descubrimiento de los materiales poliméricos se hizo evidente que eran muy sensibles a todo tipo de radiación. Se observó una degradación de los mismos al iluminarlos con luz y con radiación ultra violeta, también con rayos γ y con partículas energéticas cargadas, como electrones e iones. Los cambios producidos en el material no necesariamente tienen un carácter negativo, muchas de las nuevas propiedades que presentan los polímeros irradiados hacen que sean aptos para diversas aplicaciones tecnológicas. Esto incrementó el interés de los investigadores que iniciaron estudios sistemáticos en este campo. Desde 1950 y 1960, muchos científicos se dedicaron a estudiar los procesos radioquímicos generados en los polímeros luego de irradiarlos con rayos γ y electrones.

El descubrimiento de trazas producidas por iones con energías del orden de los MeV o GeV, en polímeros como el policarbonato, poliacetato, nitrato de celulosa, etc., permitió el desarrollo de dosímetros utilizados en áreas tan diversas como la medicina, biología, mineralogía e investigaciones espaciales, entre otras. En todos estos casos, las trazas de los iones son usadas para medir el número de impactos de las partículas energéticas, es decir que los polímeros pueden ser utilizados como detectores de iones.

5.2. Terminología de la radiación

En esta sección se definirán los parámetros más importantes referentes a la radiación. Como ser dosis, flujo, fluencia, y tasa de radiación o rendimiento.

5.2.1. Flujo y Fluencia

El flujo, F , es el número de partículas que inciden por unidad de superficie y por unidad de tiempo. Se expresa en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

La fluencia, ϕ , es la integración del flujo en el tiempo, es decir la cantidad de partículas incidentes por unidad de superficie. Sus unidades son cm^{-2} .

5.2.2. Dosis

Dosis es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa, que en el sistema internacional se mide en Gray ($1\text{Gy} = 1\text{J/kg}$). La dosis depende evidentemente de la fluencia como también de la forma en que el proyectil deposita su energía a lo largo de la trayectoria, es decir de su poder frenador. La dosis y la fluencia se pueden relacionar mediante la siguiente ecuación:

$$D = 1,602 \times 10^{-19} \phi \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (5.1)$$

donde dE/dx está expresado en $\text{MeV cm}^2/\text{mg}$.

La velocidad de deposición se expresa como la dosis por unidad de tiempo (Grays/s).

5.2.3. Tasa de radiación química

La tasa de radiación química (G) se expresa como el número de procesos iniciados por efecto de la radiación a nivel molecular que ocurren por cada 100 eV de energía absorbida por el medio. En el sistema internacional las unidades son mol. J^{-1} y no es constante con la dosis. En un material polimérico, G representa el número de un cierto tipo de cambio molecular que se produce en el polímero al irradiarse, (trans-vinyleno, dieno, alquino, corte de cadenas o entrecruzamiento) cada 100 eV de energía depositada. Por ejemplo $G(\text{R} \bullet)$ es el número de radicales libres que se producen por cada 100 eV. En el caso de entrecruzamientos se la indica por $G(\text{X})$ y para cortes de cadena se indica como $G(\text{S})$.

5.3. Tipos de radiación

La radiación se puede dividir en dos grandes grupos [1].

1. Radiación de baja densidad de ionización (baja energía lineal transferida, Linear Energy Transfer, LET) tal como rayos X, γ y electrones rápidos.
2. Radiación de alta densidad de ionización (alta LET) producida por iones pesados de alta energía.

Estos dos grupos se diferencian además, por la dosis entregada y por la producción de distintos fenómenos físico químicos.

5.3.1. Baja densidad de ionización

Este tipo de radiación es la más utilizada en el campo de irradiación de polímeros. Las muestras irradiadas son de un gran espesor ya que el rango de las radiaciones utilizadas es de algunos centímetros para los rayos X y γ y de varios milímetros para electrones rápidos. La deposición de energía se produce en forma homogénea sobre todo el volumen de la muestra, esto hace posible definir exactamente la dosis absorbida por la misma.

Las reacciones químicas que se producen con este tipo de radiación han sido muy bien estudiadas, sobre todo en cuanto a cambios físicos y químicos, ya que algunas de estas transformaciones se utilizan en aplicaciones industriales.

Transformaciones químicas producidas

Los cambios químicos producidos por efecto de la radiación dependen fuertemente, además de las características de la radiación, del peso molecular del polímero. Se observó que la energía depositada necesaria para producir ionización primaria y excitación (20 - 30 eV) es mucho mayor que las energías de unión de muchas de las sustancias orgánicas simples (3 - 5 eV). Existen ciertas reglas, que no están del todo bien establecidas, que sirven de guía. Por ejemplo, en hidrocarburos lineales las uniones C-H se rompen más frecuentemente que las uniones C-C, a pesar de la menor energía de unión de esta última. Además, los cambios físico químicos dependen también del lugar donde ocurre la interacción en la molécula.

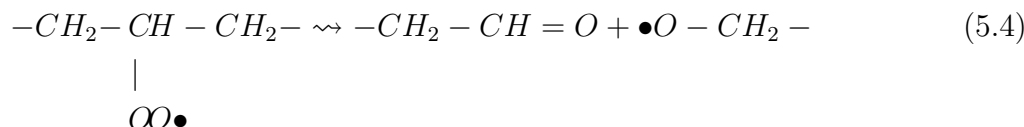
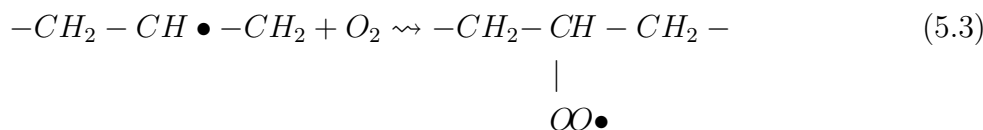
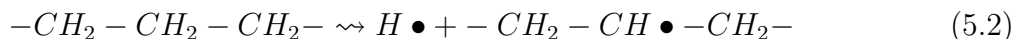
Los cambios químicos más comunes en moléculas orgánicas irradiadas son:

- evolución de gases, donde el hidrógeno es el más importante ya que es el más liviano.
- creación de enlaces dobles.
- corte de uniones C-C, formando compuestos de menor peso molecular.
- reacciones radical-radical formando moléculas de mayor tamaño.

Estos mismos procesos se observan en la irradiación de los polímeros. Por ejemplo, la evolución de gases, la presencia de dobles uniones y el corte de cadenas. Este último efecto destruye el material, ya que al cortar las macromoléculas se reduce su peso molecular y por ende su resistencia mecánica. Por otro lado, la combinación de radicales que unen una cadena con otra, genera el fenómeno de entrecruzamiento, que aumenta el peso molecular del material. Este entrecruzamiento eleva el punto de fusión del polímero y lo hace insoluble en los solventes que normalmente suelen atacarlo. Hay polímeros en los cuales la irradiación produce más cortes de cadena que entrecruzamiento y otros en los que ocurre lo contrario. Los polímeros en los cuales el mecanismo predominante es el corte de cadenas, son denominados como de revelado "positivo". Las zonas irradiadas se disuelven más rápidamente, mediante ataques químicos, que las zonas no afectadas por la radiación. Mientras que los

polímeros donde predomina el entrecruzamiento se denominan de revelado “negativo”. En estos últimos las zonas irradiadas son menos solubles y son por lo tanto más resistentes al ataque químico del disolvente.

Los procesos mencionados en el párrafo anterior ocurren si la irradiación se realiza en una atmósfera inerte. En presencia de oxígeno prevalece un efecto de degradación oxidativo. Esto se puede resumir con las siguientes reacciones:



Los polímeros que tienden a realizar entrecruzamiento, si son irradiados en presencia de aire pueden producir cortes de cadena sin que se entrecrucen. El radical peroxídico que se forma en la reacción (5.3) puede conducir a la aparición de peróxidos, los cuales inician un lento proceso de daño luego de la irradiación. Estos peróxidos pueden utilizarse para producir injertos de copolímeros.

5.3.2. Alta densidad de ionización

Este es el campo de varios estudios específicos como ser la detección de partículas de alta energía (ya sea en el espacio o las producidas por un acelerador de partículas), la formación de agujeros micrométricos de tamaño controlado por el ataque químico de la zona dañada (membranas), microlitografía y otros.

El rango de esta radiación es muy pequeño y existe gran dificultad para caracterizar los cambios químicos que ocurren en el material, pues sólo se ven afectados pequeños volúmenes del mismo, llamados trazas, próximos a la trayectoria del ion. La energía promedio depositada en cada traza es característica del tipo de ion y de su energía. El radio efectivo de la traza no está claramente definido y por lo tanto no se puede hablar de una dosis absoluta depositada en términos de Grays sino de una dosis promedio. Es por esto que la magnitud relevante en este caso es la fluencia del haz de iones.

Una característica de gran importancia es que la dosis local real, responsable de los cambios químicos y estructurales inducidos, es varios ordenes de magnitud mayor que las dosis que se tienen en el caso de las radiaciones de baja densidad de ionización.

Los cambios producidos en el material polimérico debido a este tipo de radiación es tema de estudio del presente trabajo. En las próximas secciones se describirán los modelos para la interacción de los haces de iones con los polímeros, que nos servirán de guía al interpretar los resultados obtenidos en esta tesis.

5.4. Daño producido en los polímeros por haces de iones

Los efectos producidos por la irradiación son una consecuencia de la transferencia de energía de los proyectiles al material. Si la energía T transferida a un núcleo atómico en una colisión nuclear es menor que su energía de ligadura E_b , éste comenzará a oscilar alrededor de su posición de equilibrio. Este movimiento se transfiere a los átomos vecinos en forma de fonones y finalmente se disipa como calor.

Si $T \approx E_b$, los átomos del material pueden ser removidos de su sitio original, pero retornarán luego mediante un proceso de difusión formando un radical, es decir, un átomo ligado excitado.

Para $T \gg E_b$ el átomo del blanco queda libre para moverse distancias mayores que en el caso anterior y puede colisionar con otros átomos, formando así una subcascada. Al aumentar T la probabilidad de que el átomo difunda y se recombine decrece, por lo tanto lo que se genera es un daño permanente (cortes de la cadena polimérica). En los polímeros E_b es del orden de 15 eV (un par de iones producido cada 30 eV).

La transferencia de energía a los electrones del medio genera una excitación o ionización de los átomos del blanco. Para energías transferidas bajas los electrones más externos, responsables de las uniones atómicas, se ven afectados, y para energías altas son los electrones internos los que puede ser excitados o expulsados (electrones Auger). Los detalles de los procesos de excitación electrónica en polímeros son muy complejos y están íntimamente relacionados con la estructura química del mismo. La naturaleza de los defectos formados en estos materiales debido a la radiación son completamente diferentes a los formados en metales, semiconductores y cristales iónicos.

5.4.1. Formación de trazas en materiales poliméricos

Se denominan *trazas iónicas* a las zonas de un material que como consecuencia del impacto del ion son perturbadas y sus efectos permanecen en el tiempo. Un ion es considerado rápido o veloz si su velocidad es mayor que la velocidad de Bohr (0,22 cm/ns). Aunque hay varios modelos que describen los mecanismos de formación de las trazas, aun no existe un consenso general con respecto a los detalles de dichos procesos. Sin embargo, hay acuerdo en que la pérdida de energía electrónica $S_e = (dE/dx)_e$ juega un papel dominante, que la densidad de ionización debe ser muy elevada, y que la energía de excitación electrónica debe ser dispersada suficientemente despacio para que la traza se forme. La extensión radial de las trazas queda determinada por los electrones secundarios (rayos δ) creados por el paso del ion. El estudio de las propiedades de las especies expulsadas de la superficie del material y del daño inducido en el volumen del mismo permite obtener información acerca de la estructura de las trazas.

5.4.2. Estado de carga del proyectil

La interacción entre el proyectil y el blanco depende de la velocidad del primero v_p , pues determina cómo se frena al atravesar el material. Un ion rápido pierde todos o casi todos

sus electrones en los primeros nm de penetración, y conserva sólo aquellos cuya velocidad orbital es mayor que v_p . Dependiendo de esta velocidad, el proyectil presenta una carga efectiva Z_{ef} dada por la relación empírica

$$Z_{ef} = \gamma Z_p \quad (5.5)$$

donde

$$\gamma^2 = 1 - \exp(-v_p / (v_0 Z_p^{2/3})) = 1 - \exp(-125 \beta / Z_p^{2/3}) \quad (5.6)$$

donde Z_p es la carga original del ion, v_0 la velocidad de Bohr, $\beta = v_p / c$ y c la velocidad de la luz [2]. La energía del proyectil por nucleón [MeV/uma] se denomina energía específica. Los iones que tienen la misma energía específica tienen la misma velocidad.

Generalmente el proyectil tiene una carga menor que la carga de equilibrio, luego de entrar en el blanco. Esto hace que se frene menos en los primeros pocos nm de su trayectoria, y por lo tanto que el daño en el material sea menor. Sin embargo no queda claro por qué las zonas de menor daño observadas en general se extienden más allá de lo esperado. Es posible que se deba a procesos de difusión dentro del polímero dañado.

5.4.3. Modelos semiempíricos de formación de las trazas.

Como resultado de las interacciones entre los iones producidas cerca del camino del ión se forma una nube de vacancias e intersticiales. En las regiones más alejadas, la cascada formada por las colisiones electrónicas produce la excitación de átomos y moléculas generando reacciones químicas. La distribución local de energía se puede obtener en forma aproximada realizando simulaciones computacionales [3]. Finalmente los defectos atómicos se reorganizan formando el **núcleo** de la traza, una zona altamente perturbada de un diámetro aproximado de $0,01 \mu\text{m}$ a lo largo del camino del ion, que involucra la difusión de muchas partículas. Los defectos producidos por los electrones dan origen a sitios activos (radicales) hasta una distancia de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ denominada **penumbra o halo**, cuyo tamaño depende fuertemente de las características del ion.

Entre los modelos semiempíricos que describen la zona del **núcleo de la traza** podemos citar:

Explosión coulombiana Como resultado de la ionización primaria a lo largo de la trayectoria del ión se forma una nube de átomos despojados de la totalidad de sus electrones. Los electrones son emitidos a gran distancia. En los metales las nubes iónicas así formadas son neutralizadas inmediatamente después del paso del ión, sin embargo en los aisladores, los electrones no pueden neutralizar la nube debido a las trampas electrónicas. Esta nube iónica contiene una gran cantidad de energía electrostática almacenada que produce su expansión en forma explosiva y se transforma en la fuerza impulsora para generar la cascada de colisiones atómicas que disipa la energía contenida en la red.

Modelo de pico térmico El modelo del pico térmico (thermal spike) propuesto por Vineyard en 1976 [4] reemplaza el complicado proceso de la cascada de colisión atómica suponiendo un crecimiento abrupto de la temperatura, miles de grados, en un

cilindro infinitesimal alrededor de la trayectoria del ión en el tiempo $t=0$ (figura 5.1). Después del paso del ión para un tiempo $t > 0$, la energía térmica induce la difusión fuera de la trayectoria del ión. El pico térmico crea defectos por activación térmica que permanecen como defectos congelados a lo largo de la trayectoria del ión debido a que la temperatura desciende bruscamente.

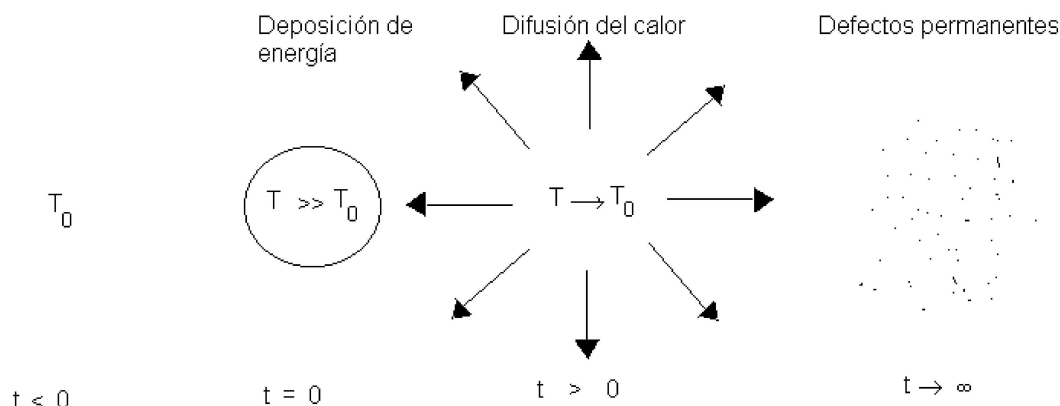


Fig. 5.1: Pasos básicos del modelo de thermal spike

Para el **halo** o **penumbra**, que es la zona afectada por los electrones secundarios (rayos δ), un modelo semiempírico [5, 6, 7] propone a la trayectoria del ion como centro de emisión de los electrones y reemplaza la cascada electrónica por una distribución de dosis, obtenida a partir de una relación experimental entre la energía y el rango de dichos electrones.

La energía depositada por los electrones en función del ángulo de emisión de los mismos ψ está dada por la siguiente expresión

$$T(\psi) = 2\pi N_e \left(\frac{Z_{eff} e^2}{m_e v^2} \right)^2 \frac{\sin \psi}{\cos \psi} \quad (5.7)$$

de donde se puede notar que la mayor parte de la energía transmitida ocurre cuando los electrones son emitidos a 90° de la trayectoria del ion. En esta relación N_e es la densidad de electrones del material, m_e la masa del electron y v la velocidad inicial del ion. La figura 5.2 muestra un esquema de la interacción entre el ion y un electron.

A partir de la relación experimental

$$R(T) = C T^\alpha \quad \text{donde } C = \frac{5,2 \times 10^{-4}}{\rho} \text{ y } \alpha = 1,67 \quad (5.8)$$

para el rango de los electrones (en nm) en función de la energía (en eV), este modelo predice la dosis depositada en una cáscara cilíndrica de espesor dr que se encuentra a una distancia r de la trayectoria del ion

$$D(Z_{eff}, v, r) = N_e \frac{Z_{eff}^2 e^4}{m_e v^2} \frac{1}{\alpha r^2} \left(1 - \frac{r}{R_{max}} \right)^{1/\alpha} \quad (5.9)$$

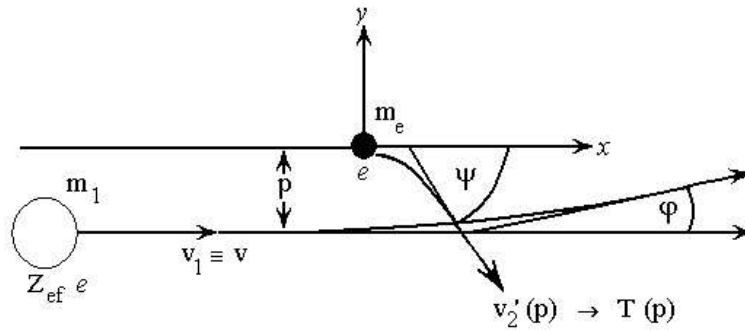


Fig. 5.2: Colisión entre el ion de masa m_1 , velocidad v y carga $Z_{eff} e$ y un electrón que se encuentra a una distancia p (parámetro de impacto). ψ es el ángulo de retroceso del electrón y φ es el ángulo de dispersión del ion.

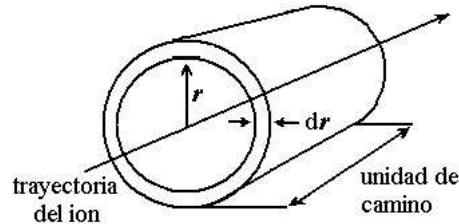


Fig. 5.3: Energía depositada en una cáscara cilíndrica

Como se puede observar en la ecuación (5.9) la dosis disminuye rápidamente como $1/r^2$ y posee un corte en $r = R_{max}$, que es el máximo rango de los electrones δ . En la figura 5.4 está representada esta distribución radial de dosis [8].

5.4.4. Modelo de Katz

En 1967 Butts y Katz desarrollaron la teoría denominada *eficacia biológica relativa* (Relative Biological Effectiveness, RBE) para modelar la respuesta de enzimas y virus a la irradiación con iones pesados, tomando la respuesta de estos materiales a los rayos γ para representar su sensibilidad a una dosis aleatoriamente distribuida de energía ionizante [9].

La dosis depositada por un ion pesado no es aleatoria, pero se puede considerar que los efectos en cáscaras cilíndricas coaxiales con la trayectoria del ion, son comparables a una dosis apropiada de rayos γ equivalente.

Al momento de publicación del artículo de Katz y colaboradores, la inactivación de materiales biológicos (células, moléculas biológicas, bacterias, etc.) debido a la irradiación con iones pesados ya estaba siendo estudiada por varios autores. Los datos experimentales de supervivencia en función de la fluencia de irradiación presentan un comportamiento exponencial $N = N_0 \exp(-S\phi)$. La cantidad S es la sección eficaz de inactivación. Su recíproca $\phi_{37} = 1/S$ es la fluencia necesaria para reducir el número de “sobrevivientes” al 37% del valor inicial. La sección eficaz está relacionada con el área de la sección transversal

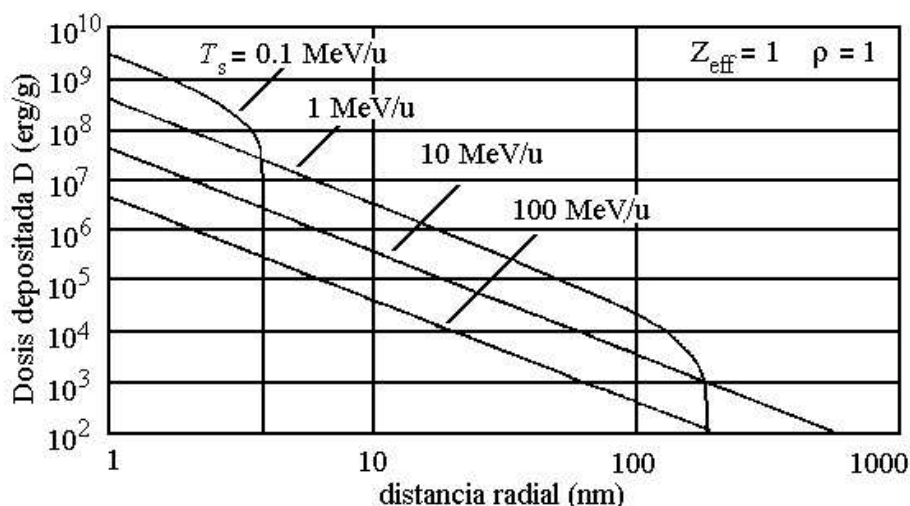


Fig. 5.4: Distribución radial de la dosis depositada, para diferentes energías específicas T_s , suponiendo $N_e = 2 \times 10^{13}$ [8].

de un cilindro, coaxial con el camino del ion, dentro de la cual la dosis absorbida de energía ionizante es mayor o igual que la correspondiente a la fluencia ϕ_{37} de rayos γ .

En esta teoría no se hace una separación de la traza iónica en un núcleo y una penumbra. El parámetro que interesa es la dosis de energía ionizante absorbida, depositada en el material por los electrones expulsados por el ion a su paso (electrones δ).

El material biológico más simple se puede considerar como compuesto por *blancos* o *unidades sensibles* inmersos en una matriz pasiva. Debido a esta superposición a esta teoría se la denomina teoría de blancos (target theory). Solamente se consideran los procesos en los cuales una sola ionización dentro de la unidad sensible es responsable de la inactivación (por ejemplo, una molécula pierde su función si uno de sus enlaces se rompe). La probabilidad de inactivación debido a un haz de iones de fluencia ϕ es

$$P = 1 - \exp(-S\phi) \quad (5.10)$$

donde S representa la probabilidad de inactivación de una partícula en un cm^2 .

Si una sola partícula atraviesa un espesor de material, el número de blancos afectados, en promedio, es el producto de S por el número de blancos en un cm^2 . Por lo tanto podemos calcular S dividiendo el número promedio de blancos afectados por una partícula por el número de blancos por cm^2 .

Consideremos una cáscara cilíndrica de longitud T , radio x y espesor dx . Sea T lo suficientemente pequeña como para considerar que la velocidad del ion se mantiene constante en la longitud del cilindro. La energía por unidad de volumen depositada por los electrones δ , D_δ , es uniforme en la cáscara, y el número de eventos dentro de la misma está dado por

$$dN = (T 2\pi x dx) N_0 [1 - \exp(-D_\delta/D_\gamma^{37})] \quad (5.11)$$

donde N_0 es el número de blancos por unidad de volumen y D_γ^{37} es la dosis de supervivencia del 37% para rayos γ .

El número total de inactivaciones debido a un solo ion se obtiene integrando la ecuación anterior para todo x

$$\mathcal{N} = \int_0^{\infty} d\mathcal{N} = 2\pi T N_0 \int_0^{\infty} x [1 - \exp(-D_{\delta}/D_{\gamma}^{37})] dx \quad (5.12)$$

Finalmente, la sección eficaz se obtiene mediante

$$S = \frac{\mathcal{N}}{T N_0} = 2\pi \int_0^{\infty} x [1 - \exp(-D_{\delta}/D_{\gamma}^{37})] dx \quad (5.13)$$

En el desarrollo anterior se ha supuesto que todo el blanco está sujeto a la misma dosis de radiación y por lo tanto a la misma probabilidad de inactivación. Esto es estrictamente cierto si los blancos son puntuales, y se espera que sea una buena aproximación para el caso de blancos en enzimas y virus.

Para evaluar la expresión (5.13), puede utilizarse la relación (5.9) para la dosis depositada.

Finalmente en este trabajo Katz comparó datos experimentales de distintas secciones eficaces con los valores teóricos obtenidos a partir de la ecuación (5.13) encontrando un buen acuerdo.

Referencias

- [1] A. Chapiro, *Nucl. Inst. Meth. B* **105** (1995) 5.
- [2] H. Barkas, *Nuclear Research Emulsions* Vol. 1, Cap. 9, p. 371, Academic Press, New York, 1963.
- [3] H.G. Paretzke, Radiation track structure theory, *John Wiley, New York* (1986).
- [4] G.H. Vineyard, *Radiation Effects* **29** (1976)245.
- [5] R. Katz, S.C. Sharma, M. Homayoonfar, The Structure of Particle Tracks. Topics of Radiation Dosimetry, supplement 1 (F. H. Attix, Editor), *Academic Press, New York* (1972) pp 317-383.
- [6] R. Katz, *Nuclear Track Detection* **2** (1978) 1.
- [7] J. W. Hansen, Experimental Investigation of the Suitability of the Track Structure Theory in Describing the Relative Effectiveness of High-LET Irradiation of Physical Radiation Detectors, RisøNational Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark, Risø-R-507 (1984).
- [8] R. Spohr, Ion Tracks and Microtechnology, principles and applications, Braunschweig, *Vieweg*, (1990).
- [9] J. J. Butts and R. Katz, *Radiation Research* **2** (1967) 855.

Capítulo 6

Desarrollo Experimental

6.1. Materiales utilizados

Para realizar este trabajo se utilizaron los siguientes polímeros: poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y 3 tipos diferentes de polietilenos:

1. Polietileno de alta densidad (PEAD)
2. Polietileno de baja densidad (PEBD)
3. Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

6.1.1. Poli(fluoruro de vinilideno)

El poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) se sintetiza a partir del monómero fluoruro de vinilideno, su densidad es de $1,77 \text{ g/cm}^3$ y su peso molecular de aproximadamente 200000 g/mol .

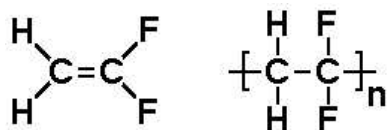


Fig. 6.1: El poli(fluoruro de vinilideno) se obtiene a partir del monómero fluoruro de vinilideno

Es un polímero lineal y semicristalino, con un porcentaje de cristalinidad entre el 50 % y el 60 %. Las partes cristalinas son regiones donde las cadenas se doblan formando una estructura ordenada mientras que la parte no cristalina, llamada amorfa, es donde las cadenas permanecen desordenadas. Las partes cristalinas del PVDF forman lamellas de alrededor de 10 nm de espesor [1], y tienen al menos 3 fases diferentes [2]. Una de ellas, la fase α , tiene estructura ortorrómbica de dimensiones: $a = 0,496 \text{ nm}$, $b = 0,964 \text{ nm}$ y $c = 0,462 \text{ nm}$ [3]. La fase β , de estructura hexagonal, es la responsable de las propiedades ferroeléctricas de este polímero.

Tiene una alta resistencia eléctrica y buena resistencia a la llama por lo que es utilizado para el aislamiento de cables eléctricos, especialmente aquellos que se calientan durante su uso. Los cables eléctricos de los aviones se aíslan con PVDF, donde es muy importante que prácticamente todo a bordo sea a prueba de fuego.

Es resistente químicamente, por lo que se utiliza en la manufactura de caños, botellas y otros recipientes que contengan productos químicos.

También resiste la radiación UV. A menudo el PVDF es mezclado con otros polímeros para hacerlos más resistentes a dicha radiación. Un ejemplo es el del poli(metil metacrilato) (PMMA), que se degrada cuando es expuesto a la radiación UV, pero mezclado con PVDF se utiliza para construir ventanas de uso exterior.

Otra característica del PVDF es que es un material piezoeléctrico, debido a que los átomos de flúor son mucho más electronegativos que los de carbono. Los grupos $-CF_2-$ de la cadena poseen una carga parcial negativa sobre los átomos de flúor y una carga parcial positiva sobre los átomos de carbono. Así, cuando son colocados en un campo eléctrico, todos sus grupos $-CF_2-$ se alinean con el campo causando la deformación del polímero.

Es fisiológicamente inerte. Las organizaciones que fijan los estándares internacionales más importantes han aprobado su uso en contacto con los alimentos. Gracias a esta característica, se usa en componentes de la maquinaria alimenticia, en bombas de alimentos líquidos, etc. En el campo de la medicina, química e ingeniería, materiales compuestos formados, por ejemplo, por PVDF y poliestireno (PS) se utilizan en el desarrollo de membranas inteligentes. Las membranas se construyen injertando un dado polímero, es decir polimerizando el monómero, en poros producidos en una matriz de otro material polimérico. Si el polímero así formado en las paredes interiores del poro cambia sus propiedades con la temperatura o el pH, incrementando por ejemplo el contenido de agua y por lo tanto su volumen, es posible generar una válvula de dimensiones micrométricas (nanométricas) que en ciertas condiciones permite el pasaje de un determinado fluido y en otras no lo permite [4]. En esta idea reposa el concepto de membranas inteligentes. Este nuevo material podría ser de gran utilidad en el campo de la medicina o biología para suministrar medicamentos en forma controlada.

En la década pasada, varios autores estudiaron las modificaciones en el PVDF producidas por la irradiación con iones pesados a altas energías (varios MeV/uma). Los trabajos más destacados se realizaron en Caen, Francia, utilizando el acelerador GANIL. Entre estos artículos podemos citar los de Balanzat [5, 6], Betz [7], Chailley [8] y Le Bouëdec [9], entre otros.

6.1.2. Polietilenos

El polietileno es el plástico más popular del mundo. Éste es el polímero con el que se hacen las bolsas de almacén, los frascos de champú, los juguetes de los niños, e incluso chalecos a prueba de balas.

Tiene una estructura muy simple, la más simple de todos los polímeros comerciales. Una molécula del polietileno es una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono. Se sintetiza a partir de monómeros de etileno

Según el proceso de fabricación puede obtenerse un polietileno en el cual los carbonos, en lugar de tener hidrógenos unidos a ellos, tienen asociadas largas cadenas de polietileno. Este

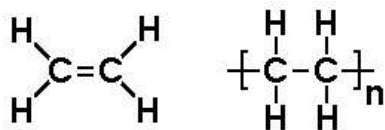


Fig. 6.2: El polietileno se obtiene a partir del monómero etileno

tipo de polietileno se denomina ramificado, o de baja densidad (PEBD) y su peso molecular es de 6000-40000 g/mol. Cuando no hay ramificaciones, se llama polietileno lineal, o de alta densidad (PEAD), cuyo peso molecular es de 200000-500000 g/mol. El polietileno lineal es mucho más fuerte que el polietileno ramificado, pero el polietileno ramificado es más barato y más fácil de hacer.

El polietileno de ultra alto peso molecular (Ultra High Molecular Weight Polyethylene UHMWPE), tiene largas cadenas lineales, con un peso molecular en el rango de 2-6 millones g/mol. En promedio 175000 meros pueden polimerizarse para formar una cadena, esto hace que sean muy largas y lineales, alcanzando valores macroscópicos, de aproximadamente 0.1 mm de longitud. El UHMWPE tiene una estructura semicristalina. Las posiciones de los átomos de carbono en la parte cristalina puede representarse con una celda unitaria ortorrómbica con las siguientes dimensiones: $a = 0,74 \text{ nm}$, $b = 0,49 \text{ nm}$ y $c = 0,25 \text{ nm}$ como puede apreciarse en la figura 6.3.

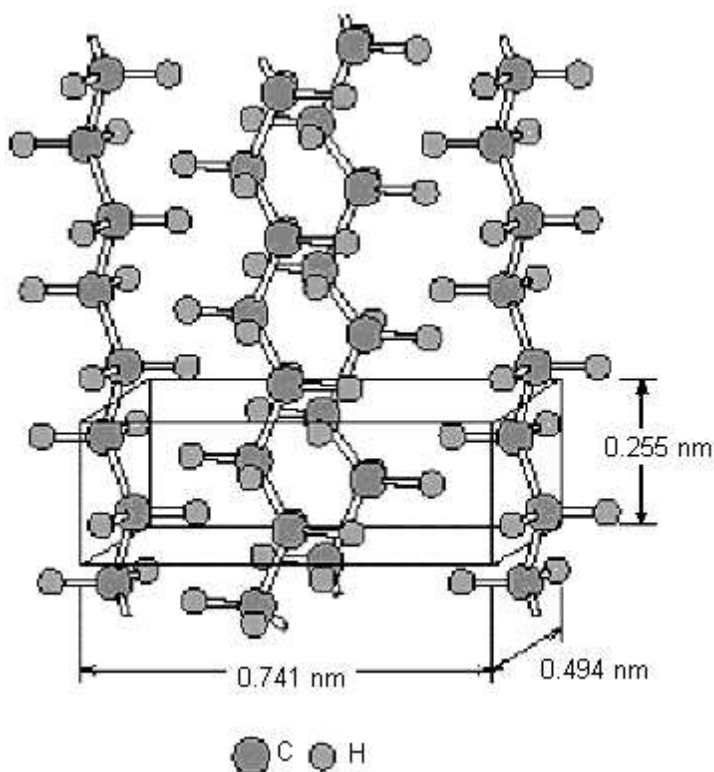


Fig. 6.3: Arreglo cristalino del polietileno

Las regiones cristalinas y amorfas están conectadas por largas moléculas, ya que, debido a su longitud, una misma cadena polimérica de UHMWPE puede atravesar varios dominios cristalinos y amorfos como se ve en la figura 6.4.

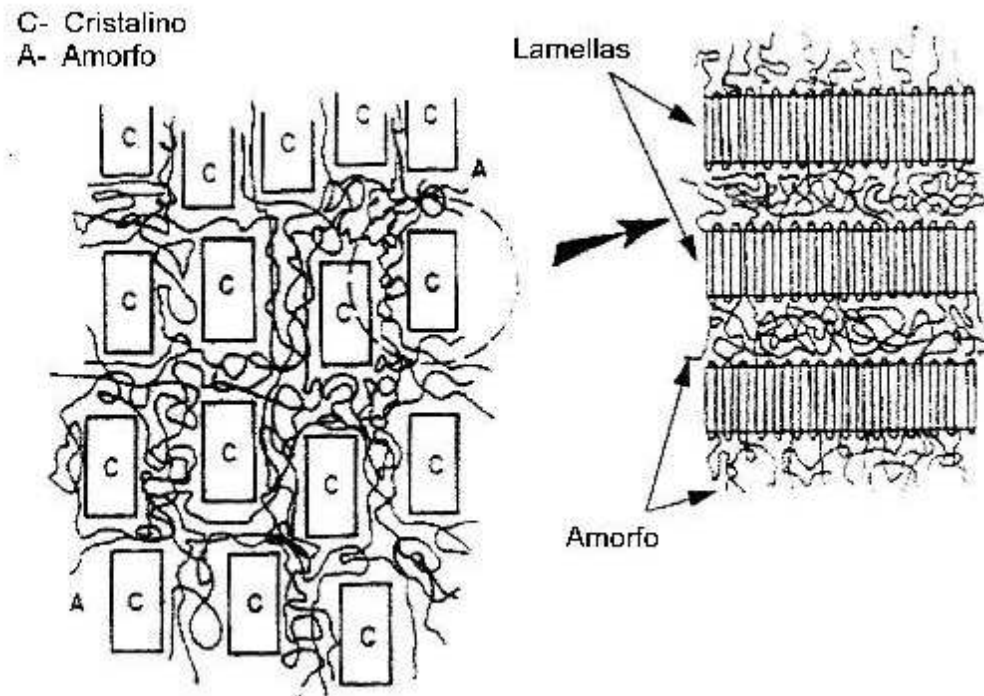


Fig. 6.4: Dominios cristalinos entrelazados con parte amorfa

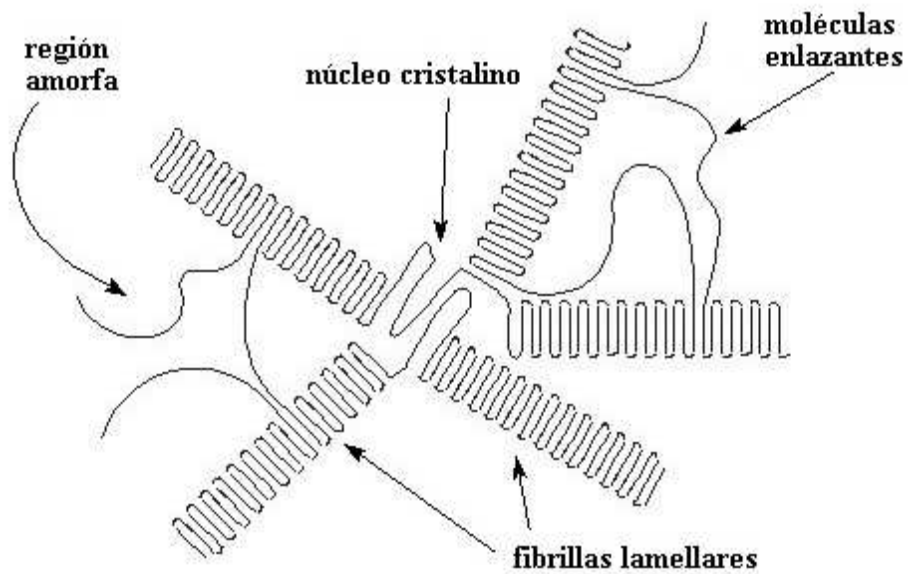


Fig. 6.5: Esquema de un cristal tipo esferulita

Microestructuralmente, a diferencia del PEAD que tiene estructura esferulítica (figura 6.5), el UHMWPE tiene estructura de lamellas. Estas lamellas tienen un tamaño de 10 a 50 nm de espesor y micrones de ancho. Estas regiones son principalmente cristalinas. Debido a sus diferencias estructurales la densidad del UHMWPE es de $0,93 - 0,945 \text{ g/cm}^3$, la del PEAD de $0,95 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ y la del PEBD de $0,92 \text{ g/cm}^3$, mientras que el porcentaje de cristalinidad es de 45-55 % , 70-80 % y 45-50 % respectivamente. El largo de las cadenas en el caso del UHMWPE, el número de enlaces entre ellas y el ser semicristalino le otorga buenas propiedades mecánicas. Es por esto que se puede utilizar para hacer fibras que son tan fuertes que sustituyeron al Kevlar para su uso en chalecos a prueba de balas y grandes láminas pueden reemplazar al hielo en pistas de patinaje.

Otra propiedad del UHMWPE es que constituye un excelente biomaterial, ya que es biocompatible y por lo tanto no es rechazado por el cuerpo después de la implantación. Su estructura única le da excelentes propiedades, tales como bajo coeficiente de fricción al rozar contra una superficie metálica, excelente resistencia al desgaste y dureza. Debido a estas características el UHMWPE ha sido elegido como el material para las prótesis de cadera y rodilla utilizándolo durante más de 30 años.

En la tabla 6.1 se comparan las propiedades del UHMWPE con el PEAD.

Tabla 6.1: Propiedades del polietileno según su peso molecular

Propiedades	PEAD	UHMWPE
Microestructura	Esferulítica	Lamellar
Cristalinidad %	60 - 80	45 - 55
Densidad (g/cm^3)	0,95 - 0,965	0,93 - 0,945
Peso molecular (g/mol)	$5 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	$2 \times 10^6 - 6 \times 10^6$
Módulo tensil (GPa)	0,4 - 4,0	0,8 - 1,5
Resistencia tensil (GPa)	26 - 33	19 - 23

Con respecto a las modificaciones producidas en los distintos polietileno utilizando iones pesados, podemos destacar los trabajos de Balanzat [5, 6], Hama [10, 11, 12] y Melot [13], entre otros.

6.2. Preparación de las muestras

A partir de films de PVDF, PEAD y PABD de 15, 25 y 38 μm de espesor respectivamente, se cortaron muestras rectangulares de $1,5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ que luego se las colocaron en portamuestras de aluminio para irradiarlas y posteriormente analizarlas mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

El UHMWPE fue obtenido mediante una donación de la empresa Poly Hi Solidur de Alemania, una de las mas grandes productoras mundiales de este material. La resina utilizada es la denominada GUR 1050 de calidad médica, con un peso molecular entre 5,5 y 10 millones g/mol , que le otorga resistencia al desgaste, capacidad de absorción de energía frente a altas tasas de impacto, resistencia a la rotura por tensión y propiedades aislantes

del calor. Este elevado peso molecular hace que el proceso de manufactura, extrusión y compresión por moldeo, sea específico para este material. Su densidad es de $0,93 \text{ g/cm}^3$ y su viscosidad mayor a 3200 ml/g . El material recibido tiene forma de paralelepípedo con un tamaño de $(81 \times 49 \times 34) \text{ mm}$.

A partir de paralelepípedos de $(30 \times 30 \times 5) \text{ mm}$ cortados por un disco de metal recubierto de diamante se obtuvieron films con espesores entre 10 y $20 \mu\text{m}$, por intermedio de un micrótopo Reichert-Jung Policut E.

Las muestras de UHMWPE se conservaron en vacío antes y después de cada corte y entre los ensayos, para evitar la oxidación y degradación del material. Finalmente, luego de este proceso se irradiaron, utilizando el mismo tipo de portamuestras que con los otros polímeros.

Todas las muestras fueron conservadas en vacío luego de la irradiación y hasta que se realizó el estudio de FTIR.

6.3. Irradiación con el acelerador de iones

Las muestras se irradiaron utilizando el acelerador de iones pesados tipo Tandem de 3 MV Tandetron del Instituto de Física de Porto Alegre (Brasil) con haces de carbono y helio. El UHMWPE se irradió además utilizando el acelerador de 20 MV (TANDAR, CAC-CNEA). En las tablas 6.2 y 6.3 se enumeran los iones, energías utilizadas, fluencias y rango del ión dentro del material calculado con el código SRIM.

Tabla 6.2: Iones, energías, fluencias y rango de los iones utilizados en la irradiación realizada en Porto Alegre.

Ion	Energía (MeV)	Fluencia ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	Rango PE (μm)	Rango PVDF(μm)
He	6,77	0,1 - 250	55	39
C	12,5	0,0175 - 17,5	15	12

Tabla 6.3: Iones, energías, fluencias y rango de los iones utilizados en la irradiación del UHMWPE realizada en el TANDAR

Ion	Energía (MeV)	Fluencia ($\times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$)	Rango (μm)
Li	32	0,5 - 200	232
C	47,5	0,08 - 10	87
N	33	0,1 - 10	38
F	38	0,1 - 10	31
S	72	0,08 - 2	29
I	100	0,05 - 1	23

6.4. Espectroscopía de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR) se basa en la excitación de los modos de vibración molecular por absorción de la radiación infrarroja. Aunque esta radiación comprende longitudes de onda entre el visible y las microondas, la región de infrarrojo medio, entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ es la más analizada desde el punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR (infrarrojo) que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación (ver figura 6.6). Su principal aplicación técnica es la detección de grupos funcionales, y el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos.

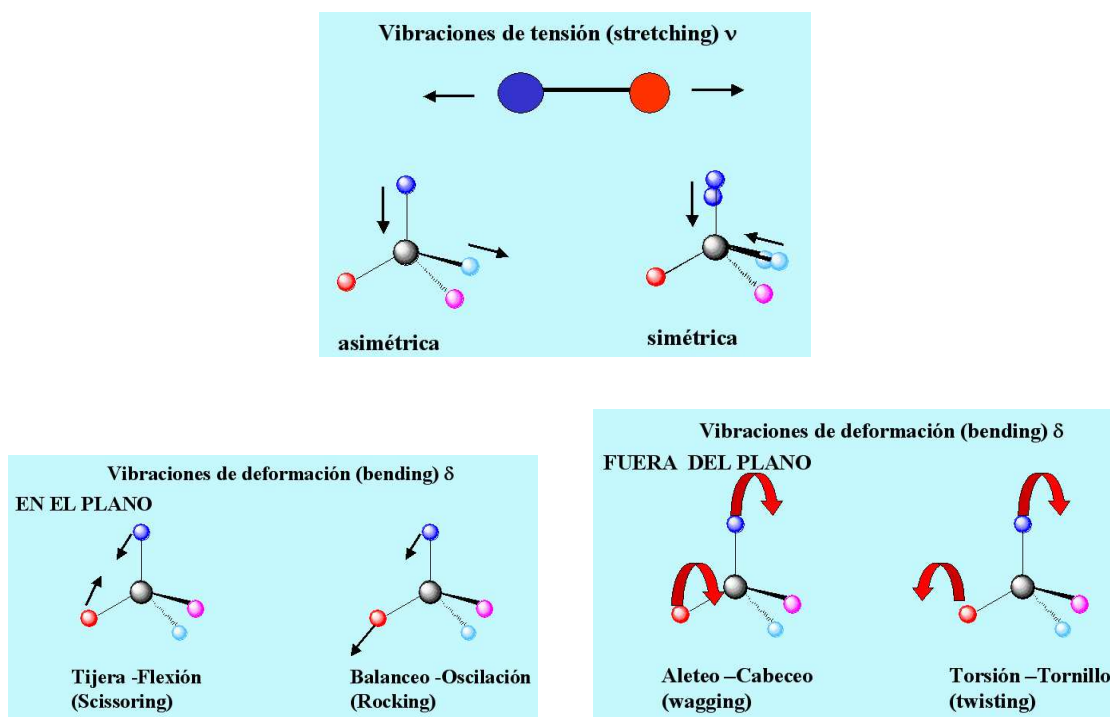


Fig. 6.6: Modos de vibración moleculares debido a la absorción de radiación infrarroja

Las uniones químicas absorben la energía infrarroja en frecuencias específicas, así se puede determinar la estructura básica de los compuestos por la ubicación espectral de las absorciones infrarrojas que presenta. El espectro de absorción de la radiación infrarroja versus la frecuencia es una huella digital del compuesto que al compararse con un espectro de referencia permite su posterior identificación.

6.4.1. Principios físicos del FTIR

En una molécula los átomos no están dispuestos rígidamente, por lo que estos pueden vibrar como si estuvieran enlazados por resortes alrededor de su posición de equilibrio. Estas uniones pueden realizar dos tipos de movimiento: tensión y flexión. Si las uniones son irradiadas con una radiación infrarroja de una frecuencia específica, por ejemplo entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, la unión absorberá esa energía y se moverá desde su estado de vibración más bajo al más alto. Las uniones más débiles requieren menor cantidad de energía y su número está relacionado con la cantidad de modos de vibración que tiene la molécula.

Para calcular la frecuencia de la luz absorbida se usa la ley de Hooke:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad (6.1)$$

donde k es la constante de fuerza que indica la tensión de la unión, m_1 y m_2 la masa de los dos átomos.

6.4.2. Medición de los espectros

Se analizaron las muestras mediante espectroscopía de infrarrojo utilizando un espectrómetro Nicolet Impact 410 equipado con un detector DTGS, en el modo de transmisión con una resolución de 4 cm^{-1} .

Los espectros obtenidos se analizaron con un programa de análisis para espectros de infrarrojo denominado OMNIC. El mismo permite sustraer el fondo de radiación y analizar en detalle cada parte del espectro mediante la selección de la zona a estudiar.

Espectrómetro FTIR

El espectrómetro FTIR utilizado en el presente trabajo está compuesto por una PC y un banco óptico, como se muestra en el esquema 6.7

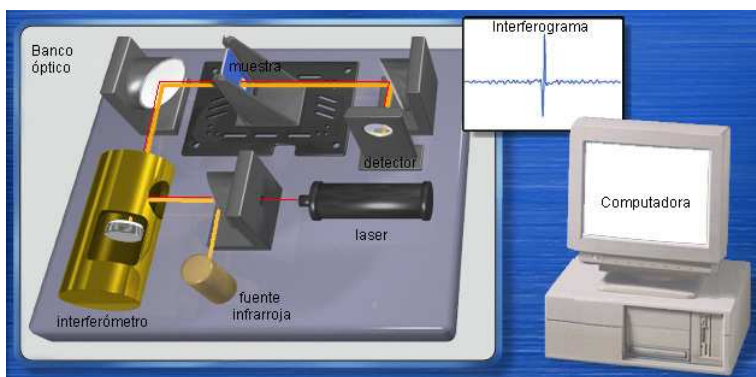


Fig. 6.7: Espectrómetro FTIR. En el banco óptico pueden apreciarse la fuente de radiación infrarroja, el interferómetro, el detector, la muestra y el láser. La PC registra el interferograma y luego, mediante transformadas de Fourier, calcula el espectro de transmisión o absorción.

En el banco óptico se encuentra la fuente de radiación infrarroja. Esta fuente emite radiación en el rango de frecuencias de interés (en nuestro caso entre 400 y 4000 cm^{-1}) con una distribución de intensidad como la que se muestra en la figura 6.8. Luego de unos minutos de encendido el equipo, la fuente es muy estable, es decir que la distribución de intensidad no cambia con el tiempo. Esto permite utilizar el mismo haz para medir los espectros del fondo y de la muestra.



Fig. 6.8: Distribución de intensidad de la fuente de radiación infrarroja del espectrómetro FTIR

El haz infrarrojo deja la fuente y es deflectado por un espejo que lo envía dentro del interferómetro. Allí el haz se divide en dos. Cada haz se refleja en un espejo para luego recombinarse formando un patrón de interferencia. Uno de los espejos dentro del interferómetro está fijo mientras que el otro se mueve hacia adelante y hacia atrás en una trayectoria controlada y refleja el haz desde una posición que está cambiando continuamente (ver figura 6.9). Este movimiento provoca una diferencia de caminos entre los dos haces y la intensidad del haz recombinado cambia constantemente. El cambio en la intensidad es diferente para cada frecuencia de la radiación infrarroja.

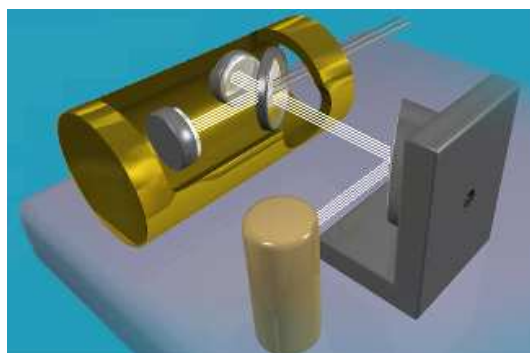


Fig. 6.9: Esquema del interferómetro. Aquí el haz se divide en dos y es reflejado por dos espejos para luego recombinarse. Uno de los espejos está fijo y el otro se mueve en una trayectoria controlada.

Como puede apreciarse en la figura 6.7, una vez que el haz recombinado deja el interferómetro es deflectado por un par de espejos antes de llegar al detector. El detector

registra la intensidad total de la radiación infrarroja para todas las frecuencias. Esta intensidad se mide en función del tiempo y así se obtiene un interferograma. Cada vez que el espejo móvil del interferómetro completa un recorrido de su trayectoria, se colecta un interferograma. Si el espejo realiza varios barridos, los interferogramas se suman y luego se promedian. En la figura 6.10 se puede apreciar el interferograma de fondo, el cual es debido a los componentes presentes en el banco óptico (se obtiene al no colocar ninguna muestra en el espectrómetro).

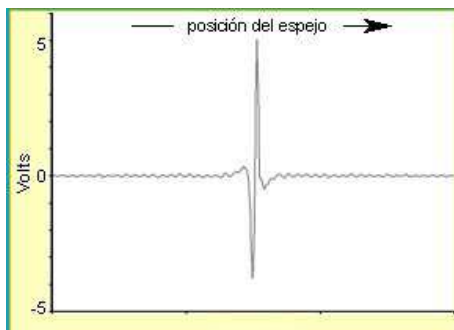


Fig. 6.10: Interferograma obtenido cuando no se coloca ninguna muestra en el espectrómetro, llamado interferograma de fondo.

Al colocarse una muestra en el camino del haz luego de la salida del interferómetro, como muestra la figura 6.7, las frecuencias de la radiación que se absorben y la magnitud de cada absorción dependen de la composición química de la muestra.

En el banco óptico también se encuentra una fuente de luz láser, que recorre el mismo camino que el haz de radiación infrarroja y sufre el mismo proceso de interferencia. Su función es mantener calibrado internamente el espectrómetro, pues emite luz a una frecuencia conocida y constante. Permite controlar la posición del espejo móvil y la adquisición de los datos. Además, debido a que emite radiación visible, ayuda a colocar correctamente las muestras cuando éstas son muy pequeñas.

La información contenida en los interferogramas de fondo y de la muestra se transmite a la computadora, para luego obtener el espectro FTIR. A partir de los datos de los interferogramas y mediante el uso de la transformada de Fourier, la computadora calcula la intensidad de la radiación (en unidades arbitrarias) en función de la frecuencia (expresada en número de onda). Finalmente, el espectro de transmisión se obtiene dividiendo el espectro de la muestra por el espectro del fondo. En este espectro se observa el cambio en la intensidad para cada frecuencia, que corresponde solamente a absorciones debidas a la presencia de la muestra (ver figura 6.11).

6.5. Estudio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de investigar, en forma no destructiva, los cambios físico químicos producidos en los polímeros debido a la irradiación, se tomaron espectros de infrarrojo de las muestras

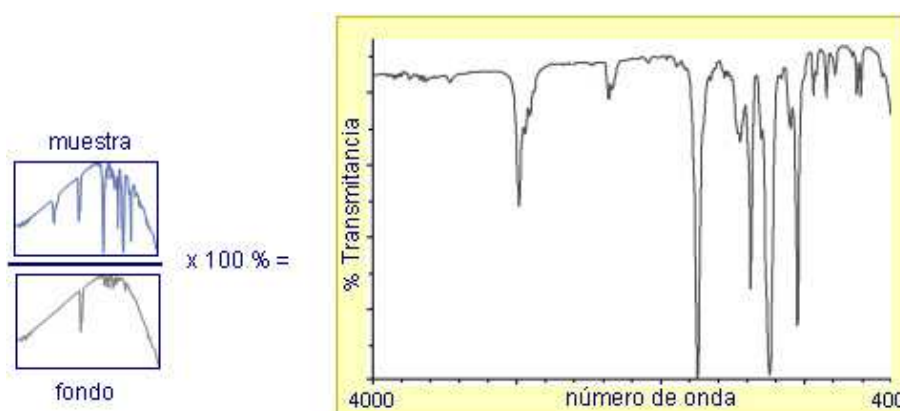


Fig. 6.11: El espectro de transmisión se obtiene dividiendo el espectro de la muestra por el espectro del fondo.

irradiadas.

6.5.1. Poli(fluoruro de vinilideno)

Para las muestras de PVDF irradiadas con C a 12,5 MeV y He a 6,77 MeV se estudiaron la amorfización y la destrucción del material además de la formación de insaturaciones, en función de la fluencia. La tabla 6.5 resume los diferentes picos de FTIR que se utilizaron para realizar el análisis.

Tabla 6.4: Picos utilizados en el análisis del PVDF mediante FTIR

frecuencia (cm^{-1})	grupo funcional	vibración	característica
2985	-CH ₂ -	tensión CH ₂	simétrico
3025	-CH ₂ -	tensión CH ₂	asimétrico
1713	-CF=CH-	tensión C=C	insaturaciones
532	-CF ₂ -	bending CF ₂	amorfización
614	-CH ₂ -	bending CH ₂	amorfización
796	-CH ₂ -	bending CH ₂	amorfización

Destrucción del polímero

La disminución de la cantidad de monómeros se estudió a través de la tensión simétrica y asimétrica del metileno CH₂, que presenta picos en 2985 cm^{-1} y 3025 cm^{-1} respectivamente.

De la figura 6.12 puede observarse que en el caso del C la concentración de CH₂ prácticamente no se ve afectada por radiación hasta un valor de la fluencia de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, y en el caso del He hasta $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. A partir de estos valores la cantidad de monómero disminuye rápidamente como función de la fluencia.

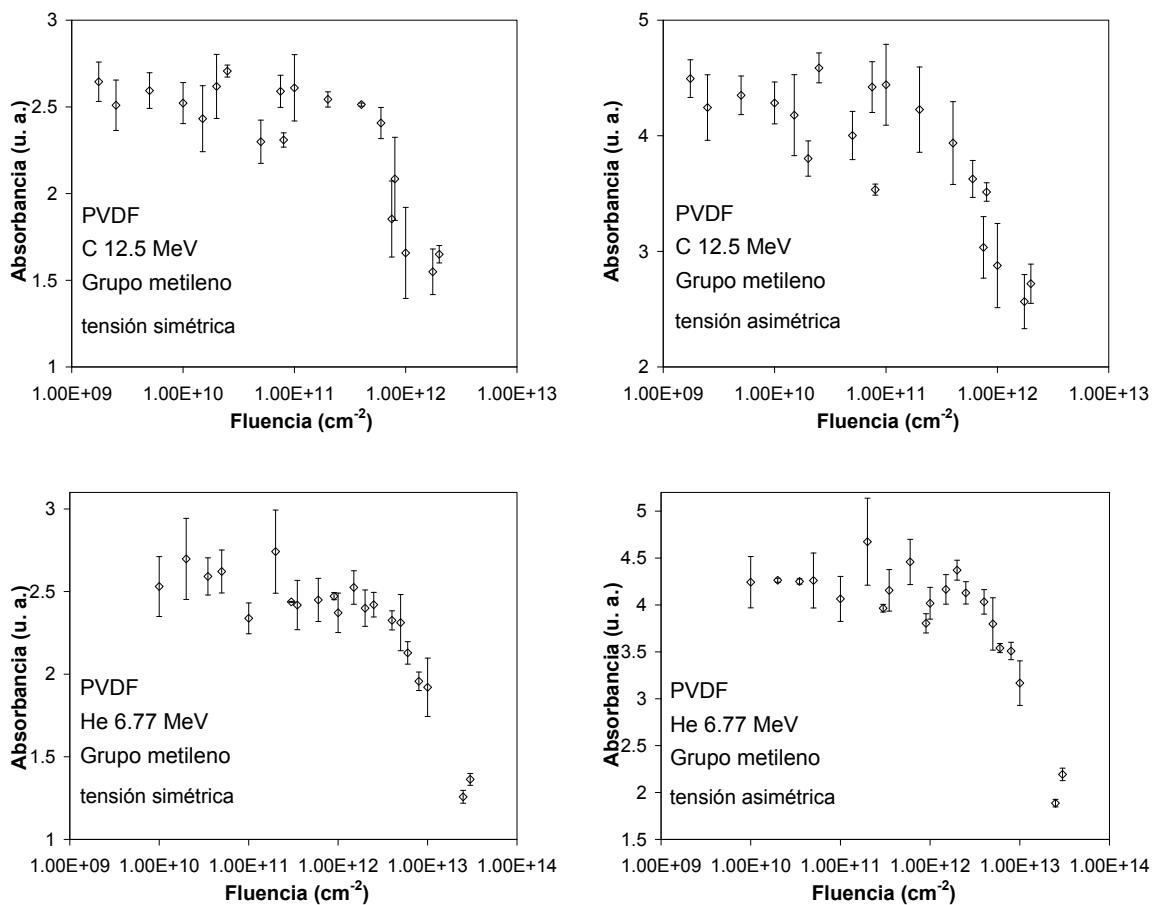


Fig. 6.12: Absorbancia en función de la fluencia de las bandas provenientes de las tensiones simétrica y asimétrica del metileno en PVDF

Amorización

Cuatro bandas de absorción están relacionadas con la fase α cristalina del PVDF: 532, 614, 764 y 796 cm⁻¹. En la figura 6.13 se observa que, como en la sección anterior, estos picos disminuyen abruptamente a partir de una dada fluencia. El valor de dicha fluencia coincide con los valores para los cuales comienza a disminuir la concentración de metileno.

Formación de insaturaciones en la cadena

El grupo $-\text{CF}=\text{CH}-$ presenta un pico de absorción en 1713 cm⁻¹ correspondiente a la tensión del doble enlace C=C. Tanto en el caso del C como del He puede observarse de la figura 6.14 que la cantidad de insaturaciones generadas por la irradiación aumenta con la fluencia, dentro del rango de fluencias medido.

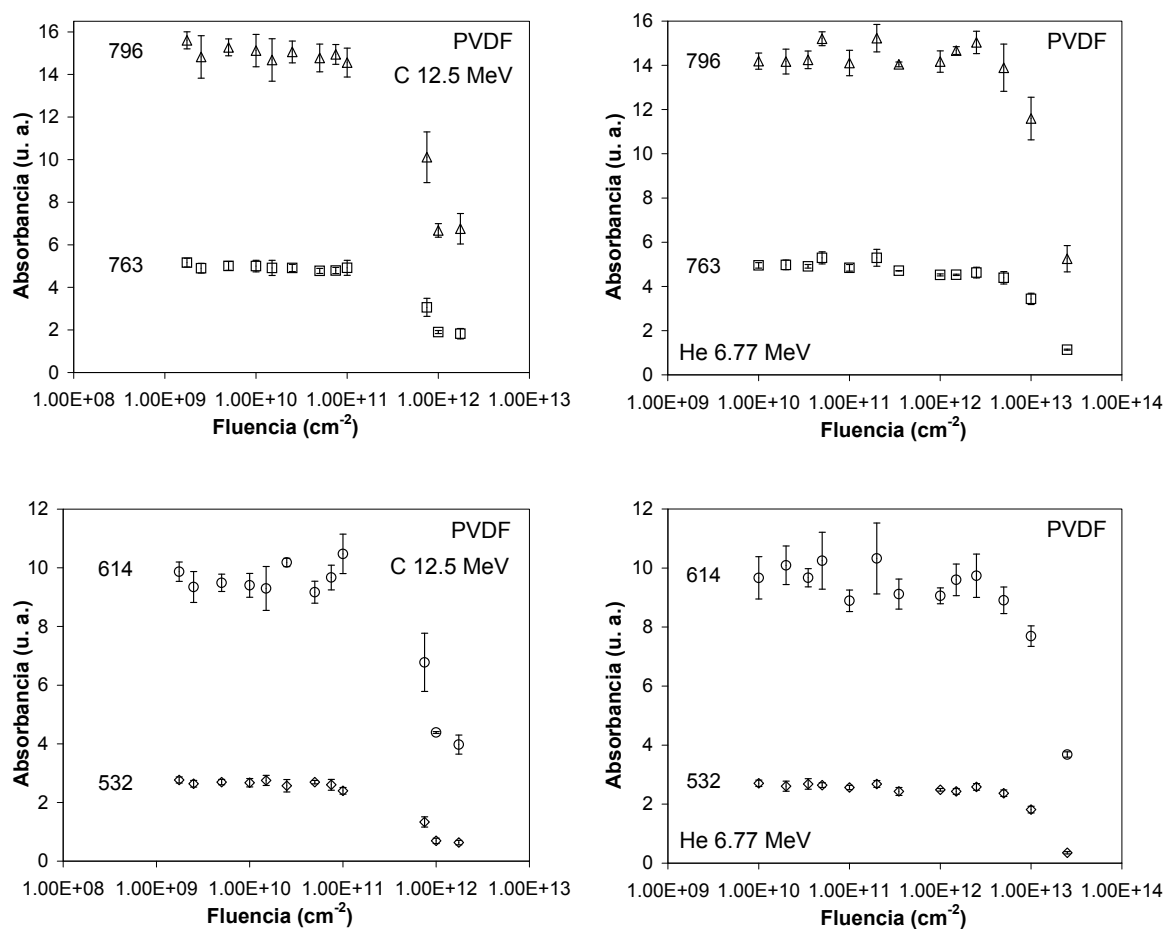


Fig. 6.13: Absorbancia en función de la fluencia para las bandas provenientes de la fase α cristalina del PVDF

6.5.2. Polietilenos

Para las muestras de polietilenos HDPE, LDPE y UHMWPE irradiadas con C a 12,5 MeV y He a 6,77 MeV se estudiaron los cambios en la cristalinidad y la destrucción del material, la oxidación, la formación de insaturaciones y los cortes de cadena en función de la fluencia. La tabla 6.5 resume los diferentes picos de FTIR que se utilizaron en el análisis.

Cambios en la cristalinidad y destrucción del polímero

Midiendo la intensidad del pico del metileno $-\text{CH}_2-$ es posible determinar como varía la cristalinidad de las muestras de polietileno con la irradiación. El balanceo del CH_2 en el metileno presenta dos picos, uno en 720 cm^{-1} , proveniente de la zona amorfa, y otro en 730 cm^{-1} , correspondiente a la zona cristalina. La figura 6.15 muestra que al aumentar la fluencia comienza una paulatina amorfización de las regiones cristalinas: el pico en 730 cm^{-1} va disminuyendo hasta que finalmente sólo queda la componente en 720 cm^{-1} . Además, la

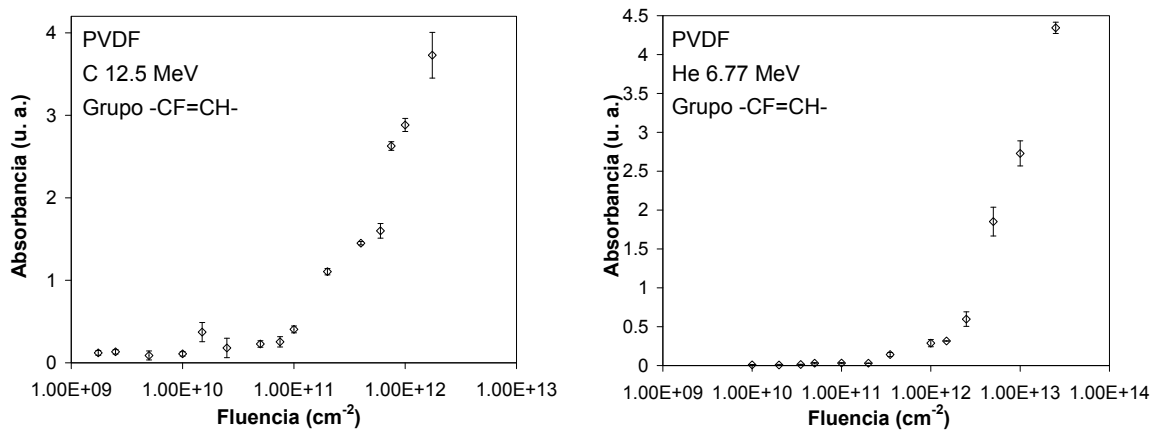


Fig. 6.14: Absorbancia en función de la fluencia de la tensión del doble enlace C=C del grupo funcional -CF=CH-

Tabla 6.5: Picos utilizados en el análisis mediante FTIR

frecuencia (cm^{-1})	grupo funcional	vibración	característica
720	-CH ₂ -	balanceo CH ₂	zona amorfa
730	-CH ₂ -	balanceo CH ₂	zona cristalina
1715	R(C=O)OH	tensión C=O	oxidación
910	-CH=CH ₂	deformación CH ₂	cortes
1640	-CH=CH ₂	tensión C=C	cortes
965	-CH=CH-	deformación CH	insaturaciones

intensidad del pico en 720 disminuye en todos los casos. Esto da cuenta de la destrucción del material, y es mas evidente para el UHMWPE irradiado con C. En los otros casos la disminución es más moderada.

Oxidación

En la figura 6.16 se observa el comportamiento del pico en 1715 cm^{-1} perteneciente a la tensión del grupo carbonilo C=O en función de la fluencia. En todos los casos las curvas alcanzan un máximo y luego decrecen. Para la irradiación con C el máximo ocurre a una fluencia de $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ tanto para el PEAD como para el UHMWPE. En el caso del He, el máximo ocurre en $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para el PEBD y el UHMWPE y en $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para el PEAD.

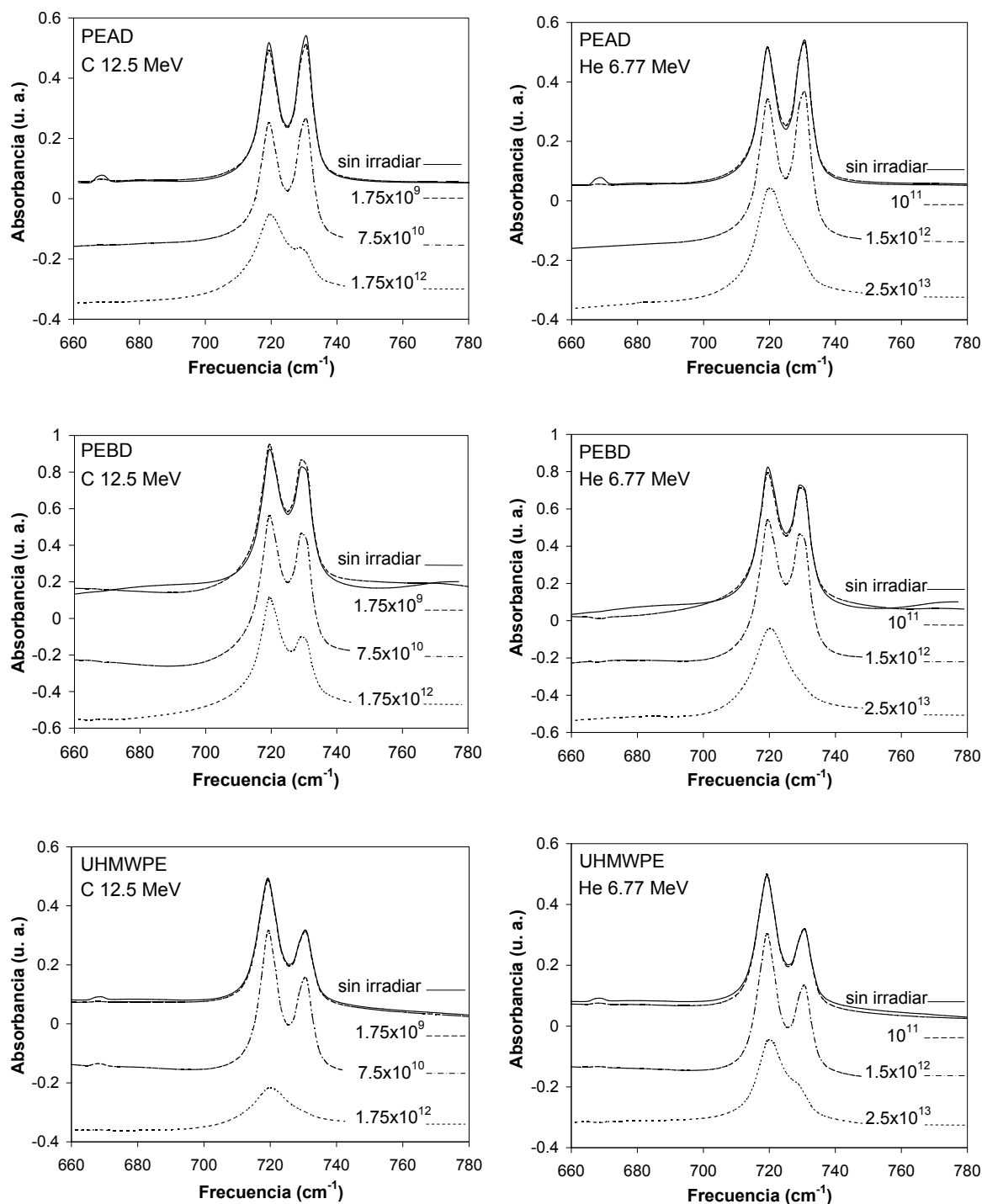


Fig. 6.15: Espectro de FTIR donde se observa el balanceo del CH₂ en el metileno. El pico en 720 cm⁻¹ proviene de la zona amorfa y el de 730 cm⁻¹ de la zona cristalina.

Formación de insaturaciones en la cadena

La aparición de insaturaciones en la cadena polimérica puede observarse mediante la deformación del CH en 965 cm⁻¹ en el doble enlace del grupo transvinileno -CH=CH-.

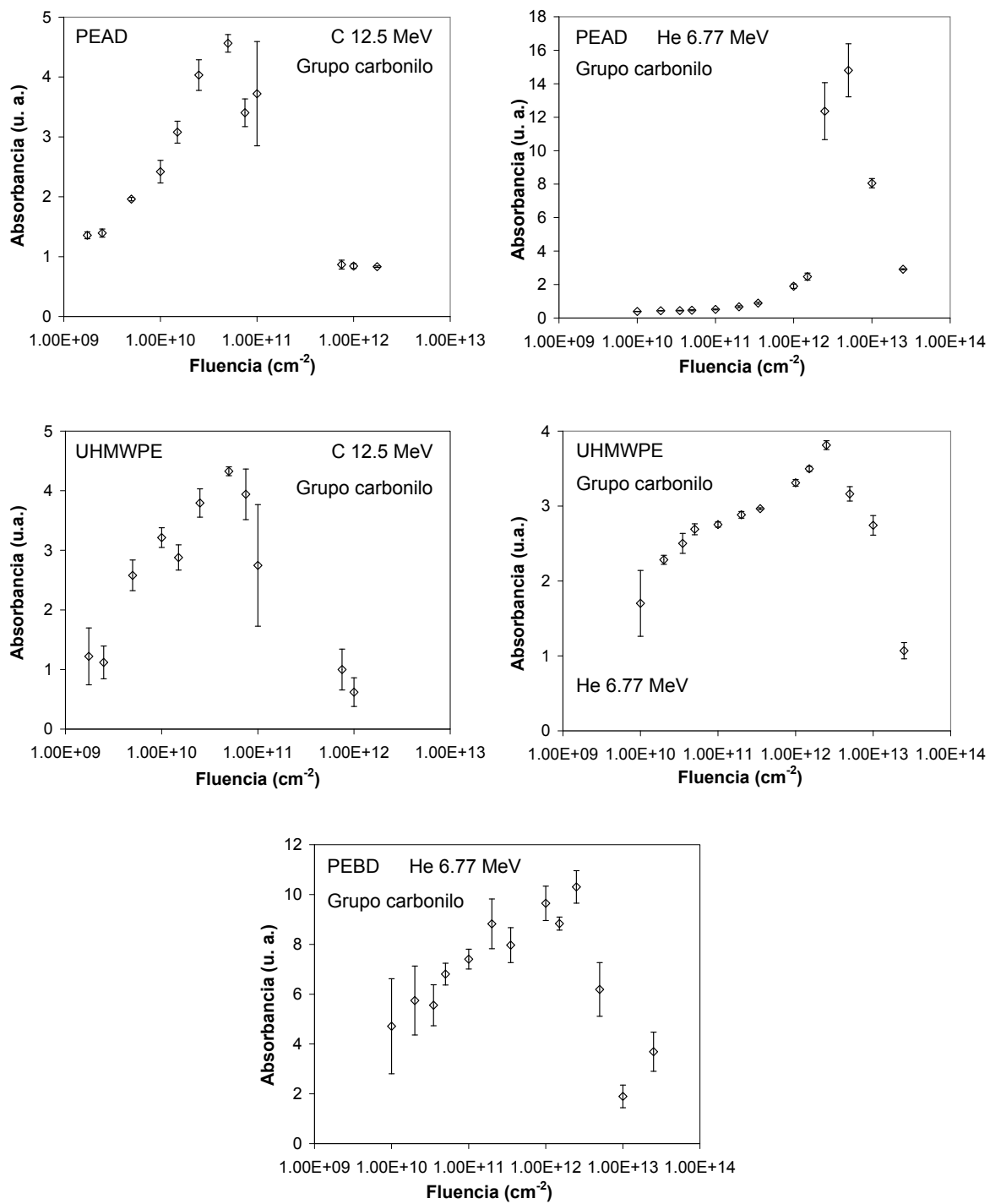


Fig. 6.16: Absorbancia en función de la fluencia de la banda perteneciente a la tensión del grupo carbonilo en los polietilenos

La figura 6.17 muestra que esta insaturación siempre crece con el aumento de la fluencia. Debido a este comportamiento este pico se utiliza como dosímetro.

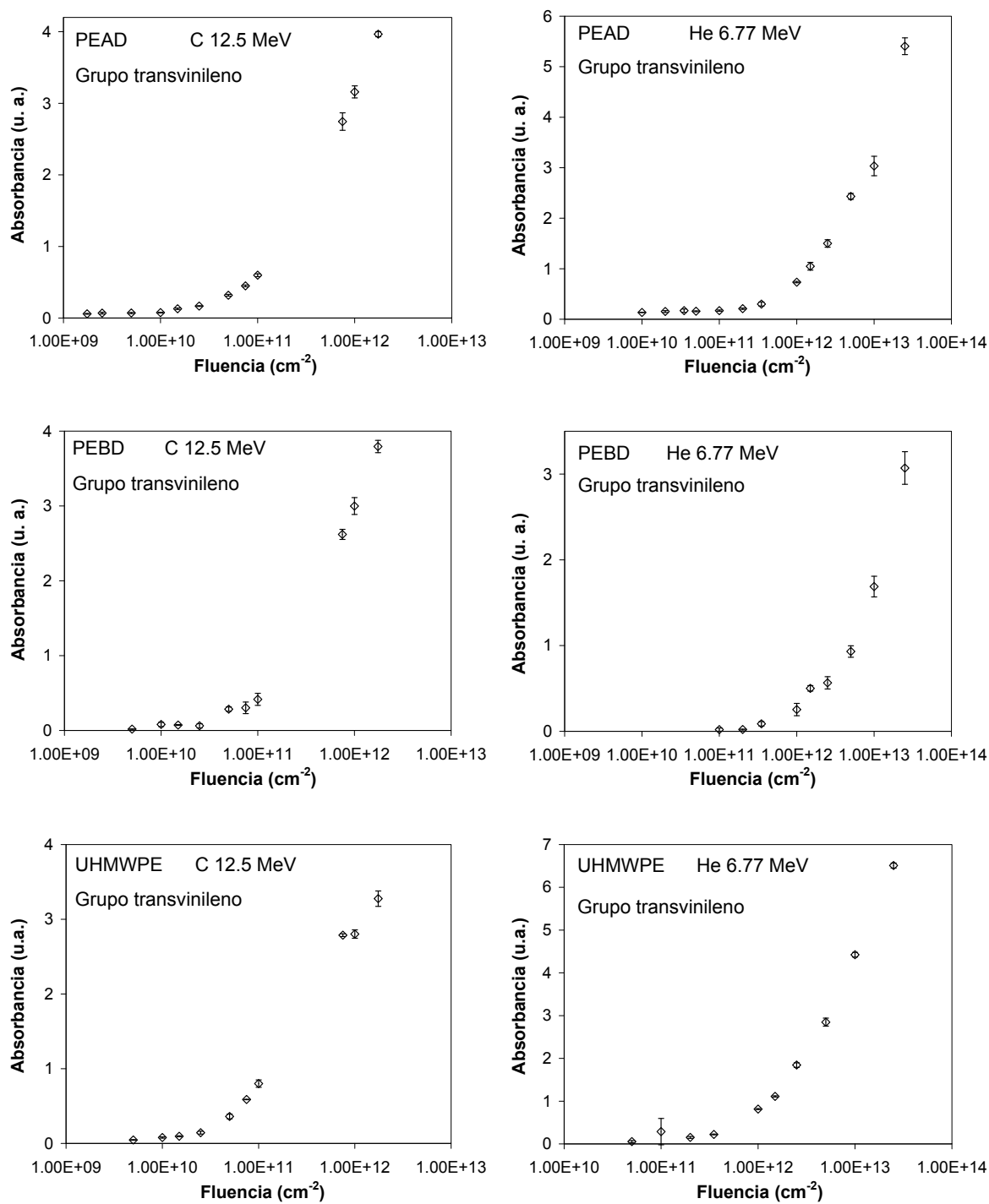


Fig. 6.17: Absorbancia en función de la fluencia para banda proveniente de la deformación del CH en el grupo transvinileno

Cambios estructurales

El grupo vinilo terminal $-\text{CH}=\text{CH}_2$ indica los cortes de las cadenas poliméricas con formación de insaturaciones. Este grupo presenta una deformación del CH_2 en 910 cm^{-1} y una tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en 1640 cm^{-1} debido a su simetría. En la figura 6.18 se observa que para el PEAD y el PEBD estos cortes de cadena aumentan con la fluencia de irradiación.

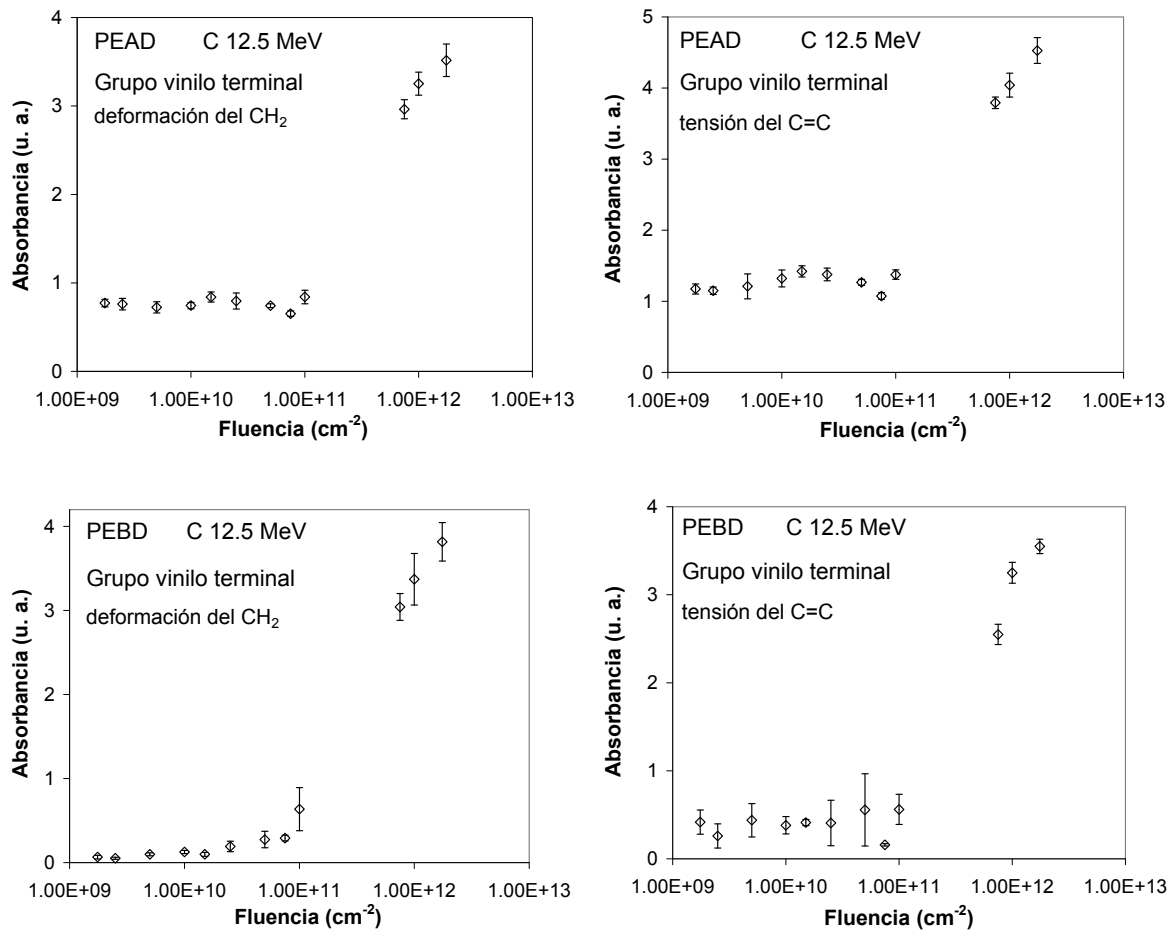


Fig. 6.18: Absorbancia en función de la fluencia para la deformación del CH_2 y la tensión del $\text{C}=\text{C}$ pertenecientes al grupo vinilo terminal

UHMWPE

En el caso del UHMWPE no se observa ningún pico en 910 cm^{-1} , pero sí hay una señal en 1640 cm^{-1} . Por lo tanto esta banda correspondiente a la tensión del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ no puede provenir del grupo vinilo terminal. Una posibilidad es que esta vibración provenga del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del grupo transvinileno que presenta un hidroperóxido en

la posición α . Este hidroperóxido rompe la simetría del grupo transvinileno y permite que el doble enlace C=C posea dicho modo de vibración [14].

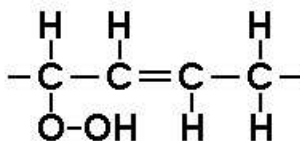


Fig. 6.19: Hidroperóxido en la posición α del transvinileno

En todas las muestras estudiadas se observa que la concentración de esta insaturación crece con la fluencia hasta un determinado valor máximo a partir del cual decrece, como se ve en la figura 6.20, en la cual se han incluido los resultados de las irradiaciones realizadas con el acelerador TANDAR.

Otra de las modificaciones inducidas por la radiación es la deshidrogenización de la superficie, provocando un incremento en la cantidad de carbono. Observando la superficie de las muestras de UHMWPE por una posible carbonización debido a la radiación, resultó que no presentan cambio de color apreciable y en el análisis con FTIR no se encuentran los picos característicos del grafito en 1632 y 1660 cm^{-1} para ninguno de los iones y fluencias utilizados.

Por lo tanto, se irradiaron otras muestras con C a $12,5 \text{ MeV}$ y fluencias más altas ($1, 2,5$ y $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) con el fin de observar la degradación del material. En la figura 6.21, donde se comparan los espectros correspondientes a distintas fluencias, se puede observar que para $2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ se pierde la identidad del compuesto estudiado. Las muestras cambian de color, de blanco a amarillo y finalmente a marrón oscuro, se vuelven más delgadas, frágiles y difíciles de manipular.

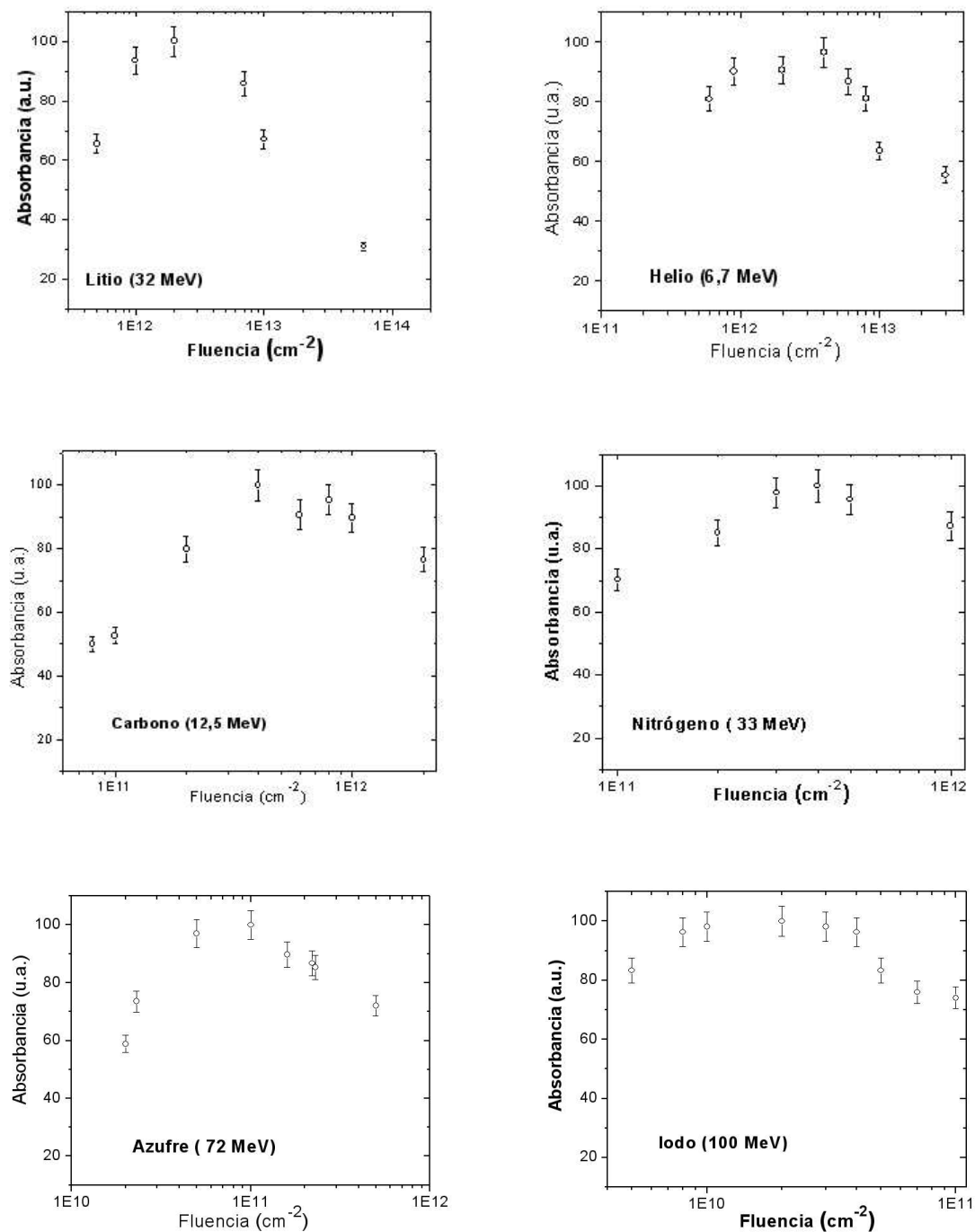


Fig. 6.20: Absorbancia de la banda C=C en UHMWPE como función de la fluencia.

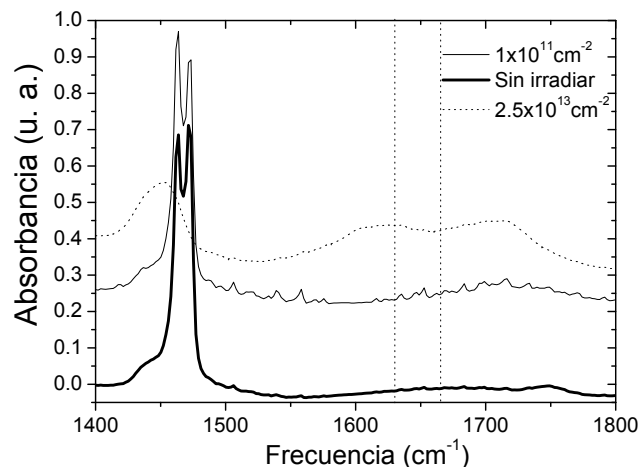


Fig. 6.21: Espectro FTIR del UHMWPE donde se observa que para $2,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ya no aparecen los picos característicos del material. Las líneas punteadas indican la posición de los picos de absorbancia del grafito.

Referencias

- [1] W. T. Crawford, W. De Sorbo and J. S. Humphrey, *Nature* **220** (1968) 1313.
- [2] R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chantani and H. Tadokaro, *J. Polymer* **3** (1993) 600.
- [3] J. B. Lando and W. W. Doll, *J. Macromol. Sci. Phys. B* **2** (1968) 205.
- [4] R. Mazzei, G. García Bermúdez, N. Betz and E. Cabanillas, *Nucl. Inst. Meth. B* **226** (2004) 575.
- [5] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Le Moël and N. Betz, *Nucl. Inst. Meth. B* **91** (1994) 140.
- [6] E. Balanzat, N. Betz and S. Bouffard, *Nucl. Inst. Meth. B* **105** (1995) 46.
- [7] N. Betz, A. Le Moël, E. Balanzat, J. M. Ramillon, J. Lamotte, J. P. Gallas and G. Jaskierowicz, *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys.* **32** (1994) 1493.
- [8] V. Chailley, E. Balanzat and E. Dooryhee, *Nucl. Inst. Meth. B* **105** (1995) 110.
- [9] A. Le Bouëdec, N. Betz, S. Esnouf and A. Le Moël, *Nucl. Inst. Meth. B* **151** (1999) 89.
- [10] Y. Hama, K. Hamanaka, H. Matsumoto, T. Takano, H. Kudoh, M. Sugimoto and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.* **48** (1996) 549.
- [11] Y. Hama, T. Oka, J. Uchiyama, H. Kanbe, K. Nabeta and F. Yatagai, *Radiat. Phys. Chem.* **62** (2001) 133.

- [12] Y. Hama, T. Oka, H. Kudoh, M. Sugimoto, and T. Seguchi, *Nucl. Inst. Meth. B* **208** (2003) 123.
- [13] M. Mélot, Y. Ngonon-Ravache and E. Balanzat, *Nucl. Inst. Meth. B* **209** (2003) 205.
- [14] O. N. Tretinnikov, S. Fujita, S. Ogata and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **37** (1999) 1503.

Capítulo 7

Análisis de los datos

La observación de ciertos efectos producidos por la irradiación que presentan un máximo como función de la fluencia, se pueden comprender recurriendo a un modelo simple propuesto por Mazzei y colaboradores [1]. El modelo considera a la zona afectada por el ion dividida en dos: la parte central, de unos pocos nanómetros de diámetro, y la externa denominada penumbra. La zona perturbada por el ion se incrementa progresivamente para bajas fluencias. Al aumentar la fluencia, llega un momento en el que estas zonas comienzan a superponerse unas con otras y se produce un fenómeno de interferencia. Si la zona central (núcleo) de una determinada traza se superpone con la zona de penumbra, donde se considera que los efectos químicos se producen, el área total afectada disminuye debido a que los núcleos destruyen lo producido anteriormente por efecto de los electrones δ de la penumbra.

7.1. Simulación Monte Carlo

Con el objeto de modelar este efecto se realizó un programa de simulación Monte Carlo que consiste en el llenado de una matriz bidimensional con círculos de radio fijo (que corresponden a la zona de penumbra) que contienen otro círculo concéntrico en su interior (que representan al núcleo).

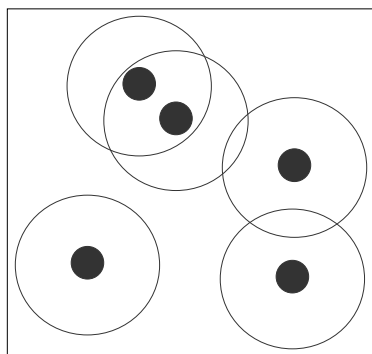


Fig. 7.1: Círculos que representan al núcleo y la penumbra generada por los iones incidentes

Utilizando un generador de números aleatorios se sortean las coordenadas (x, y) de los

centros de los círculos. Las fluencias que estamos considerando varían entre 10^9 y 10^{14} cm^{-2} , es decir que en una muestra de 1 cm^2 se tienen esa cantidad de iones. Claramente estos son números muy grandes para realizar una simulación en una pc, por lo tanto se tomaron zonas de la muestra más pequeñas, de dimensiones tales que hubieran en ellas del orden de 1000 o 10000 iones incidentes en promedio, para cada fluencia de interés. Se sortearon las coordenadas de dichos iones, distribuidos al azar en la superficie, que serán los centros de las zonas del núcleo y de la penumbra. Para calcular las áreas afectadas por cada zona, se colocó una cuadrícula a la muestra, como se ven en la figura 7.2.

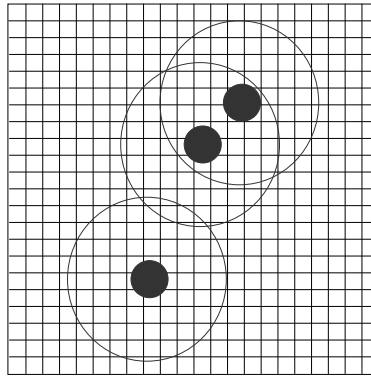


Fig. 7.2: Esquema mediante el cual se determinó el área de penumbra

Con la ayuda de esta cuadrícula se determinaron dos tipos de áreas. Llamamos área superior A_{sup} al área obtenida contando los cuadrados de la cuadrícula necesarios para cubrir la superficie a medir incluyendo los bordes, y área inferior A_{inf} al área obtenida cuando los cuadrados quedan totalmente contenidos en la superficie de interés sin tocar los bordes de la misma (ver figura 7.3).

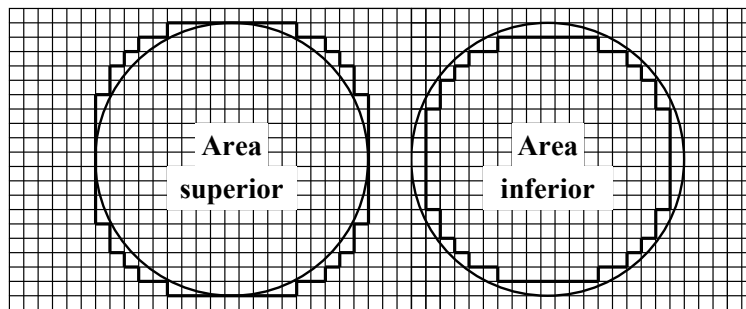


Fig. 7.3: El área superior es la que se obtiene contando los cuadrados que quedan totalmente contenidos en la superficie de interés incluyendo al borde. El área inferior excluye al borde.

Así, en cada caso, el área es el producto del número de cuadrados por el área de cada uno de ellos:

$$\begin{aligned} A_{sup} &= n_{\text{con bordes}} A_{\square} \\ A_{inf} &= n_{\text{sin bordes}} A_{\square} \end{aligned}$$

Finalmente, el valor del área que se toma es el promedio entre las áreas superior e inferior:

$$A = \frac{A_{sup} + A_{inf}}{2} \quad (7.1)$$

con una incerteza igual a la diferencia

$$\Delta A = \frac{|A_{sup} - A_{inf}|}{2} \quad (7.2)$$

Claramente, la diferencia entre las áreas superior e inferior disminuye si se hacen más pequeños los cuadrados de la cuadrícula. Pero el tamaño más pequeño que se puede tomar está determinado por la memoria de la PC en la cual se ejecuta la simulación.

Por otro lado, para cada fluencia se toman varias muestras y se repite el proceso en cada una de ellas. El área que se toma como representativa de la superficie a medir es el promedio de todas las áreas que resultaron de todas las muestras analizadas, dejando la fluencia fija:

$$Area = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i \quad (7.3)$$

donde N es el número de muestras analizadas y A_i es el área de la superficie de interés en cada muestra.

El número de muestras N se determina de tal manera que el error cuadrático medio del promedio de las áreas sea del orden de ΔA .

Para cada fluencia simulada se calcula el área total de la zona de penumbra pura, es decir, quitándole el área total de las zonas carbonizadas (núcleo).

Esta área, en función de la fluencia, llega a un máximo, dependiendo de los radios de ambas zonas [2, 3]. La figura 7.4 muestra el resultado de la simulación para un radio de penumbra R_p de 1,5 nm y un radio del núcleo R_n de 0,15 nm. El máximo del área de penumbra pura ocurre cuando la fluencia es de aproximadamente 7×10^{13} . Los datos experimentales obtenidos mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) fueron comparados con los resultados de la simulación y de esta manera se pudieron determinar las dimensiones de las trazas iónicas.

7.2. Determinación de las dimensiones de las trazas iónicas

La figura 7.5 muestra el área total de penumbra pura, es decir el área total de la penumbra menos el área de los núcleos, en función de la fluencia. Para fluencias bajas, el área de penumbra pura crece al aumentar el número de iones por cm^2 . Pero al superponerse las trazas, el efecto de la zona de los núcleos es disminuir el área total afectada por los electrones δ . La curva indicada con $R_n = 0$ muestra el comportamiento que se obtendría si no existieran los núcleos.

El valor de la fluencia a la cual ocurre el máximo del área de penumbra pura depende del valor del radio de la zona de penumbra, como puede observarse en la figura 7.6 (a). Al disminuir las dimensiones de la penumbra, dicho máximo ocurre para valores mayores de

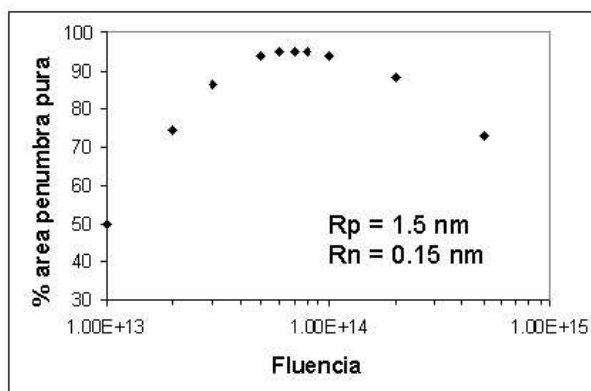


Fig. 7.4: Resultado de la simulación para un radio de penumbra de 1,5 nm y radio del núcleo de 0,15 nm

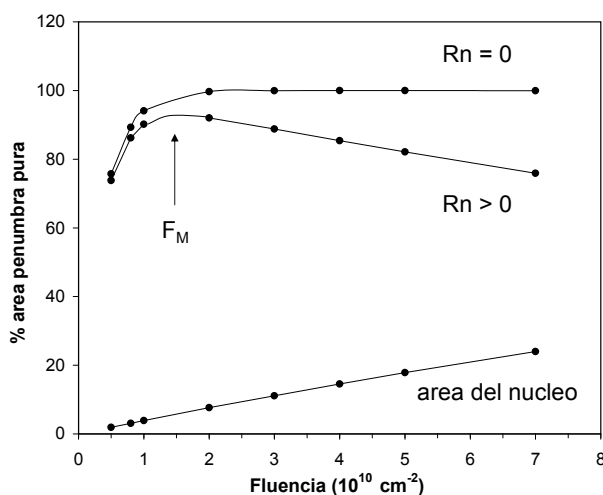


Fig. 7.5: Efecto que produce la existencia del núcleo en el área total irradiada, en función de la fluencia de irradiación. La curva indicada con $R_n = 0$ da el comportamiento en ausencia de núcleos.

la fluencia. Al dejar el valor del radio de la penumbra fijo, y variar la relación R_n/R_p se observa que la pendiente con la que la curva decrece luego de alcanzar el máximo aumenta en valor absoluto al aumentar la relación (ver figura 7.6 (b)).

Para determinar las dimensiones de las trazas iónicas, comparando los datos extraídos de los espectros de FTIR con los resultados de la simulación, se procedió de la siguiente manera:

- 1 Observando el valor de la fluencia para el cual ocurre el máximo de absorbancia, se elige un radio de penumbra. En el ejemplo de la figura 7.7 se encontró que con un radio de penumbra de 15 nm, el máximo que se obtiene mediante la simulación coincide con el de los datos experimentales

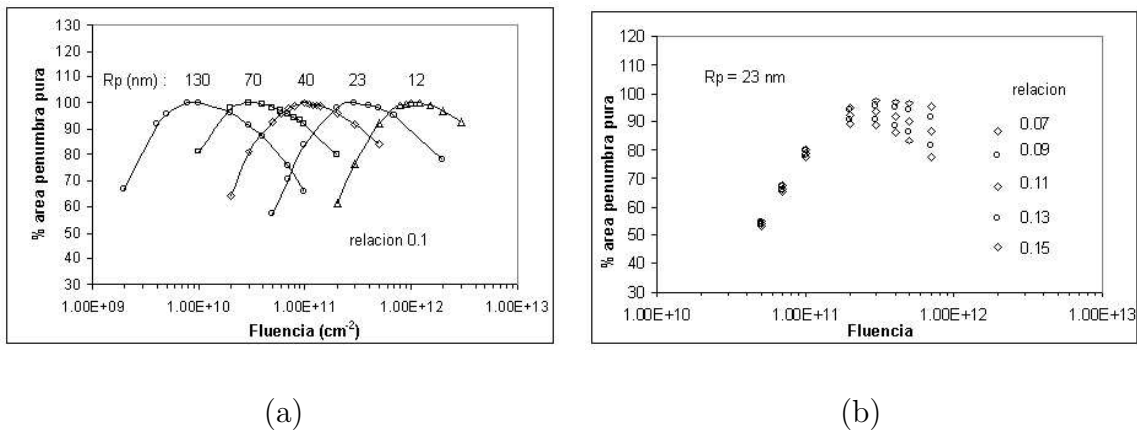


Fig. 7.6: Área de penumbra pura en función de la fluencia, (a) para distintos valores del radio de penumbra, dejando la relación $R_n/R_p = 0,1$ constante; (b) para un valor del radio de penumbra fijo, y variando la relación R_n/R_p

2 Luego se varía la relación R_n/R_p hasta que la pendiente de la curva simulada concuerda con los datos experimentales.

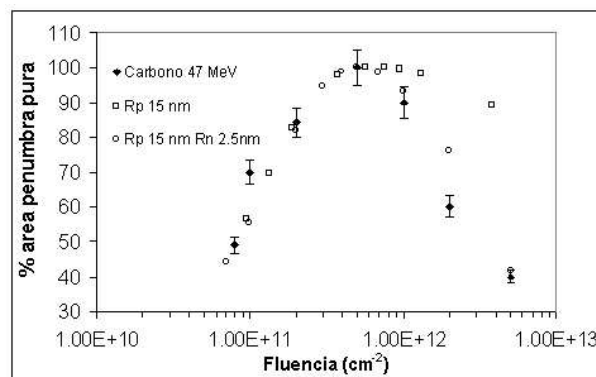


Fig. 7.7: Datos experimentales de UHMWPE irradiado con un haz de iones de Carbono a 47 MeV junto con curvas obtenidas mediante la simulación MC.

En la figura 7.7 se muestra como se obtuvo el ajuste para el caso de UHMWPE irradiado con carbono a 47 MeV. En este caso se encontró un radio de penumbra de 15 nm y un radio del núcleo de 2,5 nm

7.3. Resultados

En la figura 7.8 se comparan los datos obtenidos con este simple modelo con aquellos obtenidos por espectroscopía de infrarrojo.

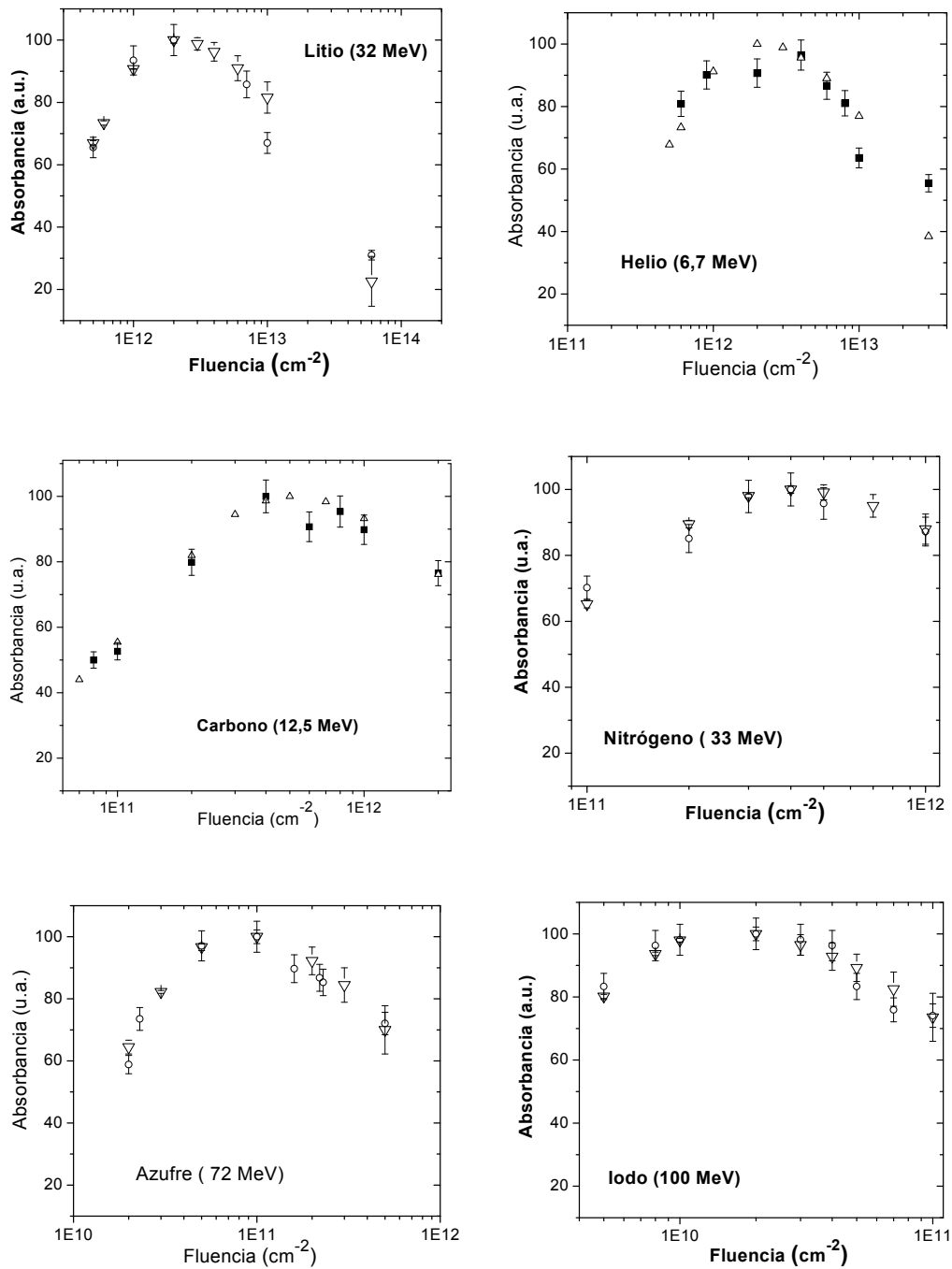


Fig. 7.8: Absorbancia de la banda C=C en UHMWPE como función de la fluencia. Los círculos representan los datos experimentales y los triángulos la simulación MC.

Se puede observar una buena concordancia con los datos experimentales. Cuando el polietileno es irradiado se producen fundamentalmente radicales libres entre otros efectos

químicos. Además en el PE, a diferencia de otros, el corte de cadenas (scission) es poco probable comparado con el entrecruzamiento de las mismas (crosslinking), ya que al ser un material tan denso y con cadenas tan largas la probabilidad de recombinación cuando se produce el corte de una unión por el ion es muy alta. Por lo tanto, la mayoría de las transformaciones físico químicas que ocurren en el material se debe a la existencia de estos radicales. En particular cuando dos radicales libres se generan en posiciones próximas en una misma molécula, pueden inducir la formación de la unión C=C. Si en cambio se crean en distintas cadenas poliméricas pueden producir el entrecruzamiento de las mismas, el cual es imposible de detectar por la espectroscopía de infrarrojo. En consecuencia se podría inferir indirectamente, la intensidad del entrecruzamiento, asumiendo que es proporcional a la cantidad de radicales libres, mediante la medición de la absorbancia de la doble banda C=C.

La simulación también nos permite determinar los tamaños de los radios R_n y R_p para cada ion. En la tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos con la simulación:

Tabla 7.1: Ion, fluencia máxima, radio de la penumbra R_p , radio del núcleo R_n determinado por el programa MC y radio del núcleo R_T calculado usando un modelo de Tombrello [4]

Íon	Fluencia (cm^{-2})	R_p (nm)	R_n (nm)	R_T (nm)
He	$2,0 \times 10^{12}$	$8 \pm 1,0$	$0,9 \pm 0,1$	0,7
Li	$2,0 \times 10^{12}$	$8 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,1$	0,7
C	$5,0 \times 10^{11}$	$15 \pm 1,0$	$2,5 \pm 0,2$	1,7
N	$3,5 \times 10^{11}$	$17 \pm 1,0$	$2,9 \pm 0,2$	2,7
S	$1,0 \times 10^{11}$	$39 \pm 1,5$	$5,4 \pm 0,4$	5,6
I	$2,0 \times 10^{10}$	$95 \pm 2,0$	$11,4 \pm 0,8$	13,0

El radio del núcleo también fue calculado utilizando un modelo descrito por Tombrello [4] cuya predicción se muestra en la última columna. El modelo toma en cuenta el transporte de energía de los electrones secundarios a lo largo del camino del ion y asume que las uniones químicas en el material se cortan cuando la energía depositada por los electrones es mayor que un determinado valor e_c , considerado un parámetro libre.

A partir de estas observaciones es posible determinar el radio del núcleo, el cual depende del poder frenador, la densidad del material y de e_c , que es un parámetro libre. El cálculo se realizó tomando la densidad del polietileno como $\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$, $e_c = 0,0012 \text{ eV/\AA}^3$ y los valores correspondientes de poder frenador de cada ion. Se puede apreciar que existe una buena correlación entre este modelo y las mediciones del trabajo.

La existencia de un máximo en la curva define una fluencia óptima que está relacionada con el tipo de ion, su energía y por supuesto con la pérdida de energía al penetrar en el material.

Otros fenómenos también presentan este comportamiento. Durante la irradiación de ciertos polímeros se producen sitios activos en las trazas de los iones que luego pueden ser utilizados para polimerizar un segundo material dentro de la matriz polimérica original. Esta técnica se utiliza para fabricar membranas con propiedades específicas, como se mencionó en la Sección 6.1.1. La producción de polímero injertado en otro (grafting) fue

estudiada por Betz [5] y Mazzei [6] en función de los parámetros de la irradiación, de la polimerización y del sustrato. Se encontró que en función de la fluencia, la producción de injerto aumenta hasta llegar a un máximo y luego disminuye. Por otro lado, en otros trabajos del grupo se estudió la resistencia al desgaste del UHMWPE irradiado con diferentes haces de iones, con el fin de mejorar este biomaterial, utilizado en prótesis de rodilla y de cadera. Se determinó que este polietileno se vuelve más resistente al desgaste a medida que la fluencia aumenta, hasta un cierto valor a partir del cual dicha resistencia comienza a disminuir. La resistencia al desgaste del UHMWPE está íntimamente relacionada con los entrecruzamientos de las cadenas poliméricas (crosslinking). En este caso, el entrecruzamiento es generado por la radiación, y no puede ser medido mediante FTIR o alguna de las técnicas comunes para tal fin, debido a las características del UHMWPE. Pero a partir del comportamiento de la resistencia al desgaste, podemos inferir que el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas presenta un valor máximo a una dada fluencia que depende del tipo de ion, energía, etc.

En la figura 7.9 se han representado los valores de la fluencia óptima (para la cual ocurre el máximo en cada uno de los casos antes mencionados) en función del poder frenador. Se observa que para los distintos polímeros e iones, existe un alto nivel de correlación en los datos, ya que se agrupan aproximadamente en una línea. Por lo tanto, es posible estimar el rango de fluencia a utilizar. Las fluencias óptimas determinadas en este trabajo de tesis también fueron incluidas en la figura.

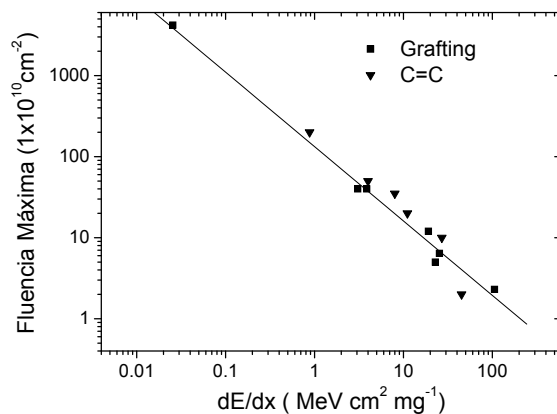


Fig. 7.9: Curva empírica de poder frenador en función de la fluencia óptima. Los datos de injerto polimérico (grafting) corresponden a las referencias [5, 6]

7.3.1. Sección eficaz de daño

Siguiendo las ideas de la teoría de blancos de Katz, mencionada en la Sección 5.4.4, trataremos de explicar el comportamiento de los datos presentados en la figura 7.9.

Para ello supongamos que un haz aleatorio de partículas incide sobre una superficie uniforme de área A . Cada partícula produce una zona dañada de área σ . Queremos encon-

trar una expresión para el área de la zona total dañada S luego de que n partículas hayan incidido sobre la muestra.

La primera partícula incidente dañará una zona de área σ con probabilidad 1

$$S_1 = 1 \sigma \quad (7.4)$$

La segunda partícula tendrá una probabilidad menor de dañar un área igual a σ , pues ahora el área disponible para ser dañada es igual a $A - \sigma$, por lo tanto dicha probabilidad es $1 - \sigma/A$ y para el área total dañada por dos partículas tenemos

$$\begin{aligned} S_2 &= 1 \sigma + \left(1 - \frac{\sigma}{A}\right) \sigma \\ S_2 &= S_1 + \left(1 - \frac{S_1}{A}\right) \sigma \end{aligned} \quad (7.5)$$

La probabilidad de que la tercer partícula dañe un área igual a σ es aún menor: $1 - S_2/A$, pues ahora el área disponible es $A - S_2$ y el área total dañada por 3 partículas queda

$$S_3 = S_2 + \left(1 - \frac{S_2}{A}\right) \sigma \quad (7.6)$$

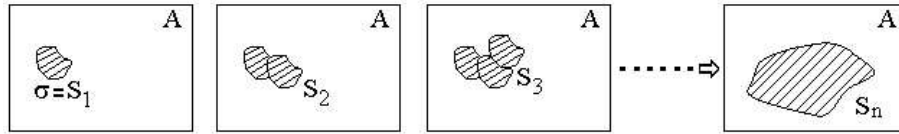


Fig. 7.10: Esquema para el cálculo de la sección eficaz de daño S de n partículas que inciden en un área A

Siguiendo de esta manera, encontramos que el área total dañada luego de que hayan incidido en la muestra n partículas es

$$S_n = S_{n-1} + \left(1 - \frac{S_{n-1}}{A}\right) \sigma \quad (7.7)$$

Esta relación entre las áreas totales dañadas nos lleva a la siguiente ecuación diferencial para S

$$\frac{dS}{dn} = \frac{S_n - S_{n-1}}{dn} = \sigma - \frac{\sigma}{A} S \quad (7.8)$$

donde $dn = 1$. Resolviendo esta ecuación con la condición de que $S(n=0) = 0$ obtenemos una expresión para el área total dañada en función del número de partículas incidentes

$$S(n) = A (1 - \exp(-\sigma n / A)) \quad (7.9)$$

donde n/A es el número de partículas incidentes por unidad de área, es decir, la fluencia ϕ . La figura 7.13 muestra el comportamiento de S : al principio esta función crece linealmente

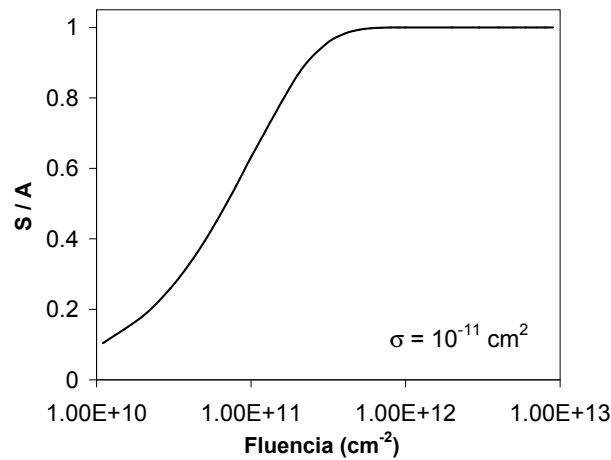


Fig. 7.11: Área total dañada en función de la fluencia de las partículas incidentes

con ϕ , pues prácticamente toda el área de la muestra está disponible, y finalmente satura debido a que ya ha sido dañada toda el área.

Consideremos ahora el caso en el que tenemos 3 posibles estados diferentes en la muestra irradiada con iones:

1. sin irradiar
2. destruido: es la zona afectada por los núcleos de las trazas
3. activado: es la zona afectada por las penumbras, donde ocurren los cambios fisicoquímicos que estamos estudiando

Cada ion genera un núcleo de área σ_n y una penumbra de área σ_p , a los que consideraremos como eventos independientes uno del otro

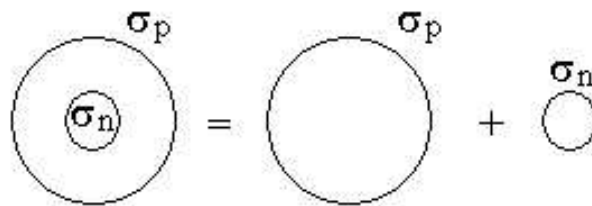


Fig. 7.12: Cada ion genera una zona de penumbra y un núcleo, que consideraremos como eventos independientes

Siguiendo los pasos anteriores, tenemos para el área total afectada por el núcleo en función del número de iones

$$S^n(n) = A (1 - \exp(-\sigma_n n / A)) \quad (7.10)$$

Ahora agreguemos el efecto de la penumbra. Recordemos que una zona sin irradiar se activa al ser tocada por la penumbra, y queda destruida al ser tocada por el núcleo. Una vez que ha sido destruida, ya no puede activarse más. Es decir que una zona sin irradiar puede pasar a activada o destruida, una zona activada puede pasar a destruida, y una zona destruida ya queda así definitivamente.

El núcleo y la penumbra ocurren de a pares, y para el ion número n tenemos que el área afectada por la penumbra será

$$S_n^p = S_{n-1}^p + \left(1 - \frac{S_{n-1}^p}{A}\right) \sigma_p - \frac{S_n^n}{A} \sigma_p \quad (7.11)$$

el último término de esta expresión se debe al área que no está disponible para la penumbra, debido a que ha sido afectada por los núcleos de los n iones que ya han impactado en la muestra.

Por lo tanto, para el área total afectada por la penumbra obtenemos la siguiente ecuación diferencial:

$$\begin{aligned} \frac{dS^p}{dn} &= \frac{S_n^p - S_{n-1}^p}{dn} = \left(1 - \frac{S^p}{A}\right) \sigma_p - (1 - \exp(-\sigma_n n / A)) \sigma_p \\ \frac{dS^p}{dn} &= \sigma_p \exp(-\sigma_n n / A) - \frac{\sigma_p}{A} S^p \end{aligned} \quad (7.12)$$

cuya solución está dada por

$$S^p(n) = \frac{A \sigma_p}{(\sigma_p - \sigma_c)} (\exp(-\sigma_n n / A) - \exp(-\sigma_p n / A)) \quad (7.13)$$

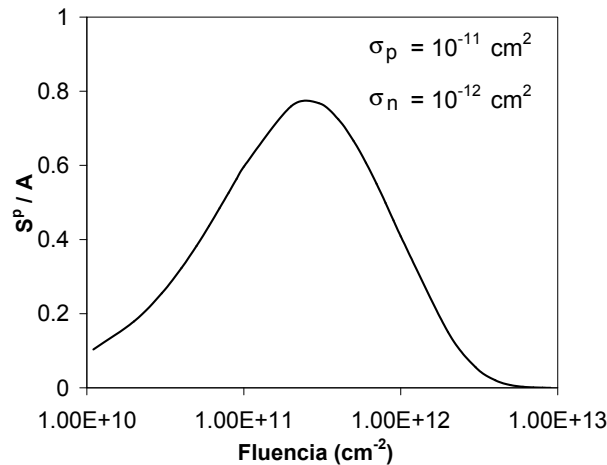


Fig. 7.13: Área total de penumbra en función de la fluencia de los iones incidentes

Máximo de la curva

Calculemos ahora donde ocurre el máximo de la curva de S^p en función de la fluencia

$$\frac{dS^p}{d\phi} = 0 \rightarrow \sigma_c \exp(-\sigma_c \phi) = \sigma_p \exp(-\sigma_p \phi) \quad (7.14)$$

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_c} = \exp((\sigma_p - \sigma_c) \phi) \quad (7.15)$$

$$\ln \frac{\sigma_p}{\sigma_c} = (\sigma_p - \sigma_c) \phi \quad (7.16)$$

$$\phi_m = \frac{\ln(\sigma_p/\sigma_c)}{\sigma_p - \sigma_c} \quad (7.17)$$

Utilizando la relación determinada por Papaléo y colaboradores [7, 8].

$$\sigma_p \propto \left(\frac{dE}{dx} \right)^\alpha \quad (7.18)$$

donde α es una constante y teniendo en cuenta que según los datos experimentales $\sigma_p/\sigma_c \approx cte$

$$\phi_m \propto \frac{\ln cte}{\sigma_p (1 - cte^{-1})} \propto \frac{1}{\sigma_p} \propto \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-\alpha} \quad (7.19)$$

$$\ln \phi_m \propto -\alpha \ln \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (7.20)$$

En esta última expresión se observa que la relación entre la fluencia óptima y el poder frenador es una ley de potencia. En los trabajos de Papaléo se determinó el valor de la constante α entre 1,9 y 2,0 al irradiar diferentes polímeros con haces de iones de energías del orden de 0.6 MeV/uma. En nuestro caso a partir del ajuste de la curva de la figura 7.9 obtenemos un valor para $\alpha = 1$ al utilizar energías del orden de 1-3 MeV/uma.

Referencias

- [1] R. Mazzei and E. Smolko, *Nucl. Instr. Meth. B*, **132** (1997) 452-456.
- [2] V. C. Chappa, M. F. del Grosso, G. García Bermúdez, and R. Mazzei, *Nucl. Instr. Meth. B*, **243** (2006) 58.
- [3] M. F. del Grosso, V. C. Chappa, G. García Bermúdez and R. Mazzei, *Nucl. Instr. Meth. B*, **245** (2006) 281.
- [4] T. A. Tombrello, *Nucl. Instr. and Meth. B* **94** (1994) 424.
- [5] N. Betz, *Nucl. Instr. Meth. B* **105** (1995) 55.

-
- [6] R. Mazzei, G. García Bermúdez, D. Tadey and C. Rocco, *Nucl. Instr. Meth. B* **218** (2004) 313.
- [7] R. Papléo, A. Allén and B. U. R. Sundqvist *Phys. Rev. B* **55** (1996) 2303.
- [8] L. S. Farenza, R. Papléo, A. Allén, M. A. de Araújo, R. P. Livi and B. U. R. Sundqvist *Nucl. Instr. and Meth. B* **105** (1995) 134.

Conclusiones

En el PVDF irradiado con C a 12,5 MeV y He a 6,77 MeV se observaron las siguientes modificaciones:

1. Destrucción del polímero: se cuantifica mediante la variación de la cantidad de metileno CH_2 presente en la muestra en función de la fluencia. Para la irradiación con C se observó que la concentración de CH_2 prácticamente se mantiene constante hasta un valor de la fluencia de $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, y para el He hasta $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Mas allá de estos valores la cantidad de monómero disminuye rápidamente como función de la fluencia.
2. Amorfización: A partir de las bandas de absorción relacionadas con la fase α cristalina del PVDF se determinó que la amorfización aumenta abruptamente (disminución de la cristalinidad) a partir de una dada fluencia la cual coincide con los valores para los cuales comienza a disminuir la concentración del metileno.
3. Formación de insaturaciones en la cadena: Tanto en el caso del C como del He la formación de grupos $-\text{CF}=\text{CH}-$ (insaturaciones en la cadena) generados por la irradiación aumenta con la fluencia, dentro del rango de fluencias medido.

Betz y colaboradores [1] pudieron observar, al irradiar PVDF con Kr a 5.5 MeV/uma, cortes de cadenas con grupos terminales insaturados ($-\text{CH}=\text{CF}_2$, $-\text{CF}=\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$), y grupos carbonilos y ácidos debido a la presencia de oxígeno. Estos efectos no se han encontrado en las irradiaciones de este trabajo de tesis o son de muy baja intensidad, debido a que la energía de irradiación en nuestro caso es del orden de 1 MeV/uma.

Se estudiaron los polietilenos HDPE, LDPE y UHMWPE irradiados con los mismos iones y energías que en el caso del PVDF y los efectos encontrados son:

1. Cambios en la cristalinidad y destrucción del polímero: En este caso existen dos bandas del metileno ($-\text{CH}_2-$) muy próximas provenientes de la zona amorfa y cristalina. Para los tres tipos de PE estudiados se observa que al aumentar la fluencia comienza una paulatina disminución de las regiones cristalinas. Además, la intensidad de la banda que representa a la zona amorfa también disminuye dando cuenta de la destrucción del material. Esto es mas evidente para el UHMWPE irradiado con C. En los otros casos la disminución es más moderada.
2. Oxidación: El comportamiento del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ en función de la fluencia presenta un máximo, para la irradiación con C a una fluencia de $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ tanto para el PEAD como para el UHMWPE. En el caso del He, el máximo ocurre en $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para el PEBD y el UHMWPE y en $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ para el PEAD.

3. Formación de insaturaciones en la cadena: se observó la aparición del grupo transvinileno $-\text{CH}=\text{CH}-$ en todos los polietilenos estudiados. Esta insaturación siempre crece en función de la fluencia.
4. Cambios estructurales: El grupo vinilo terminal $-\text{CH}=\text{CH}_2$ corresponde a cortes de cadenas poliméricas con formación de insaturaciones. Se observa que para el PEAD y el PEBD estos cortes aumentan con la fluencia. En el caso del UHMWPE no aparecen grupos vinilos terminales pero sí se encuentra una vibración proveniente de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$. Este pico puede tener origen en un grupo transvinileno con un hidroperóxido en la posición α . Este hidroperóxido rompe la simetría del grupo transvinileno y permite que el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ tenga dicho modo de vibración [2].

Si bien existen varios trabajos que estudian los efectos de distintas radiaciones en polietileno, en este trabajo de tesis se ha estudiado como varían estas modificaciones con la fluencia dejando fijos los otros parámetros. Para el caso de irradiación con iones pesados, es la primera vez que se observa que un determinado efecto puede ser creado y luego destruido al ir aumentando la fluencia.

La presencia del máximo se puede describir de la siguiente forma: la zona total de penumbra se incrementa linealmente con el número de iones para bajas fluencias. A una determinada fluencia este incremento deja de ser lineal, pues las zonas comienzan a superponerse. Cuando esto ocurre, zonas previamente de penumbra disminuyen su área total por acción de la zona del núcleo perteneciente a otro ión. De esta forma se puede explicar la existencia de un máximo en aquellas propiedades físico-químicas producidas en la región de penumbra. Por lo tanto, ciertas transiciones de espectroscopía de infrarrojo pueden, en determinadas condiciones, presentar un máximo en su intensidad como función de la fluencia.

El estudio cuidadoso de la forma de estas curvas, obtenidas experimentalmente, nos proveen información relevante sobre los efectos a nivel microscópico producidos por el ión como ser: las dimensiones del área del núcleo y de la penumbra, las cuales dependen fuertemente de la naturaleza del material y de la energía y tipo de ión incidente. La existencia de esta fluencia óptima se simuló por medio de un modelo geométrico simple, el cual nos permite estimar:

- el radio del penumbra (donde se producen los cambios físico químicos en el material por la irradiación) permitiendo tener una estimación indirecta del volumen de material afectado.
- el radio del núcleo de la traza iónica.

Se ha encontrado una correlación entre la fluencia óptima y el poder frenador del ion en el material utilizando resultados experimentales de trabajos previos sobre injerto de polímeros y los de este trabajo. Siguiendo las ideas de la teoría de blancos de Katz se proponen tres estados diferentes para las áreas sensibles en el material irradiado: sin irradiar, activado (zona afectada por la penumbra de las trazas iónicas) o destruido (zona afectada por los núcleos). Con esta suposición se ha podido explicar por primera vez que el área

total de penumbra en función de la fluencia presenta un máximo, es decir que hay una fluencia óptima para la producción de un determinado efecto y también que la relación entre dicha fluencia óptima y el poder frenador es aproximadamente inversamente proporcional.

Resumiendo, uno de los resultados más importantes de este trabajo es la descripción del comportamiento de las modificaciones producidas por los iones en los materiales poliméricos estudiados. Se analiza por primera vez el fenómeno de creación y posterior destrucción de un determinado efecto por acción de los iones pesados. Estos fenómenos permitirán en el futuro determinar las secciones eficaces, en forma sistemática, de los distintos efectos producidos por los iones e intentar establecer el lugar más probable en que son producidos dentro de la traza afectada por los electrones δ .

Conocer el rango de parámetros físicos del ion para los cuales se optimiza un dado efecto físico-químico es de gran importancia práctica para modificar las propiedades de los materiales poliméricos, y así poder diseñar materiales avanzados con alguna propiedad específica.

Referencias

- [1] N. Betz, A. Le Moël, E. Balanzat, J. M. Ramillon, J. Lamotte, J. P. Gallas and G. Jaskierowicz, *J. Poly. Sci. B: Poly. Phys.* **32** (1994) 1493.
- [2] O. N. Tretinnikov, S. Fujita, S. Ogata and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **37** (1999) 1503.

Simulación Monte Carlo

A continuación se encuentran los listados de 3 versiones del programa de simulación MC.

El programa `dispersion3.for` corresponde al primer ejemplo presentado en este trabajo de tesis: una muestra de plata irradiada con un haz de iodo a 105,8 MeV. El programa `2capas.for` corresponde a la muestra de plata sobre silicio y `2elementos.for` al nitruro de titanio.

Instrumentación nuclear

Normas NIM y CAMAC

El sistema NIM (Nuclear Instrument Module)

El NIM es una caja con rieles subdividida en 12 partes iguales, para colocar 12 módulos distintos a lo largo de su ancho. Cada uno de los 12 lugares es provisto con un conector pin 42 que se aparea con el correspondiente conector en la parte posterior de cada módulo. Los voltajes provistos por el NIM son de 12 V y 24 V. Algunos también proveen 6 V, principalmente para módulos que usan circuitos integrados, pero esos voltajes no son estrictamente requeridos por las normas NIM.

Aunque pueden realizarse algunas operaciones lógicas a través de los pins de conexión, la principal forma de transmisión de pulsos lógicos y lineales entre los módulos NIM es por cables coaxiales conectados a crics delante o detrás del panel. Para señales de crics son especificados conectores BNC, mientras que para conexiones de alto voltaje lo estándar son los conectores SHV.

Es recomendable que los pulsos lineales correspondan a uno de estos tres específicos rangos dinámicos:

- ★ 0 a +1 V (principalmente para circuitos integrados)
- ★ 0 a +10 V (principalmente para circuitos basados en transistores)
- ★ 0 a + 100 V (principalmente para circuitos basados en tubos de vacío)

Los módulos NIM designados para el procesamiento de pulsos lineales son compatibles con las señales sólo si comparten una clasificación común para el rango dinámico de las señales.

En la norma NIM también son especificados niveles de señales lógicas. Para más detalles, ver referencia [3]

La norma NIM no se adapta fácilmente a situaciones en las cuales se deben procesar grandes volúmenes de datos digitales. Mas aún, el ancho del módulo básico es innecesariamente grande para muchas unidades digitales que no requieren grandes números de paneles. Estas consideraciones, junto con la necesidad de conectarse con computadoras digitales, condujeron al desarrollo del sistema CAMAC.

El sistema CAMAC (Computer Automate Measurement and Control)

La norma CAMAC se basa en un Crate, que está subdividido en 25 espacios. La conexión eléctrica entre cada módulo y el crate es realizada por un circuito, el board edge connector con 86 contactos. El CAMAC acomoda varios módulos solamente con este circuito montado sobre otros circuitos integrados.

Dentro del crate, cada conector provee un acceso al dataway, que es una vía de datos que consiste en un bus conductor para datos digitales, señales de control y potencia. Una de las características básicas del CAMAC es que hay comunicaciones digitales entre módulos plug-in dentro del crate sobre este dataway. Esto reemplaza la interconexión externa de módulos para muchas funciones digitales, pero algunas conexiones de cable coaxial deben mantenerse para señales lineales y otros fines. Estas señales pueden ser acopladas tanto delante como detrás del módulo usando el conector tipo 50 CM recomendado por la norma CAMAC.

La posición de extrema derecha dentro del crate es diferente de las otras y se llama control station. Este nombre se debe a que esta estación será ocupada por un módulo crate controller. El crate controller es usualmente un módulo de doble ancho que ocupa tanto una estación normal como la estación de control. El crate controller provee todas las funciones de control necesarias para la transferencia de datos entre módulos en un crate y sirve como interfase entre el crate y cualquier equipamiento externo. Este crate controller es indispensable para el sistema CAMAC ya que sin él no funciona.

Para comunicarse apropiadamente por medio del dataway, cada módulo individual debe tener suficiente codificación interna y decodificación para leer los datos digitales del dataway y para abastecer datos de su propio circuito interno cuando lo requiera el crate controller.

Los buses más potentes son conectados a las 25 estaciones y proveen 6 V y 24 V para la potencia del módulo.

Módulos

Preamplificador

Siempre se usa un preamplificador como elemento amplificante inicial. Es un instrumento diseñado específicamente para aceptar la señal del detector y usualmente también lo provee del voltaje de polarización. La función del preamplificador es la de amplificar la señal del detector y a la vez conformar el pulso de manera de mantener la relación señal-ruido lo más alta posible. En general, los preamplificadores, no modifican mucho a la señal del detector, sino que lo único que hacen es devolver una señal proporcional a la de entrada. La duración del pulso del preamplificador está relacionada con el tiempo de colección de carga en el detector. Aún así, y debido a la pobre señal inicial del detector, el preamplificador debe ubicarse lo más cerca posible de él durante el experimento, ya que la longitud de los cables conectores aumenta la posibilidad de que se introduzca ruido externo y además aumenta la impedancia de entrada del componente siguiente (capacitancia).

Luego de la etapa de preamplificación, la señal es enviada a una configuración particular

de componentes para su procesamiento según los requerimientos del experimento. Esta etapa, que si puede hallarse lejos del sistema de detección, se inicia con el amplificador.

Amplificador

En el amplificador, a diferencia de lo que ocurre con el preamplificador, la función de darle una forma particular al pulso es muy importante aumentar su voltaje y filtrar los ruidos. El objetivo de esto es mejorar la resolución y optimizar la capacidad de conteo. Lo primero se logra a través del control de la relación señal ruido y lo segundo a través de la prevención de lo que se conoce como apilamiento (pile up). Este fenómeno se da cuando la tasa de producción de pulsos supera el tiempo de separación entre ellos. Es decir que debido a su duración, la "bajada o cola" de un pulso se superpone a la subida de otro. Lo que produce lecturas erróneas de la amplitud. Esto constituye un problema serio, ya que esta magnitud es la que trae la información de la energía.

El objetivo entonces es, además de amplificar la señal, darle una forma apropiada para prevenir el pile up. La amplificación de la señal estará dada por la ganancia elegida. La señal del preamplificador es del orden de los milivolts, y es usualmente amplificada a volts en la salida del amplificador. Por otra parte, los pulsos en la entrada tienen una duración del orden de los 100 picosegundos (tiempo de decaimiento del pulso en el preamplificador) mientras que en la salida es del orden de los microsegundos. Para llevar a cabo esta tarea los amplificadores cuentan con circuitos filtro que combinan pasa-altos y pasa-bajos con constantes de tiempo apropiadas. Esto sirve además para controlar el ruido de las señales tanto de altas como de bajas frecuencias. Los amplificadores utilizados tienen dos formas posibles de salida: pueden dar un pulso unipolar o bipolar.

Ventana lineal (Timing single Channel analyzer)

La acción de este módulo es la de seleccionar una banda de amplitudes dentro de las cuales la amplitud de entrada debe encontrarse para que se produzca un pulso de características especiales en la salida. Uno de los posibles usos es el de seleccionar una clase de radiación que se pretende estudiar respecto de otras que pueden darse en el sistema de detección. Los niveles de discriminación de la energía se pueden ajustar independientemente desde el panel frontal del módulo. El nivel más bajo de discriminación de energía se etiqueta como E y un segundo nivel independiente determina el ancho de la ventana o diferencias de energía como δE y puede ser variado sin afectar el nivel de E.

La señal de salida es un pulso que puede ser interpretado por unidades lógicas ya que responde a alguna de las dos siguientes características. Una de las posibles salidas es un pulso cuadrado de 5 V de amplitud y medio microsegundo de duración que puede ser interpretado por cualquier módulo que requiera una señal de entrada digital, pero no se trata de un convertidor analógico-digital. La segunda posible señal de salida consiste en un pulso de muy corta duración (del orden de 20 ns) y 2 V de amplitud que puede servir a un módulo siguiente por ejemplo como indicador de la adquisición de un pulso.

Otra de las características de este instrumento consiste en demorar una cantidad de tiempo determinada el pulso de salida respecto del de entrada. Si bien se puede elegir

esta demora, hay un retraso mínimo que corresponde al tiempo que le toma al instrumento procesar el pulso. Esto lo hace impreciso para mediciones que involucran al ritmo de conteo.

Compuerta lineal (Linear gate and stretcher)

Este instrumento cumple dos funciones. Una de ellas es permitir o no el paso de un pulso de acuerdo a condiciones establecidas externamente. Cuando la puerta (gate) está abierta permite el paso de los pulsos sin distorsión en la salida y mientras está cerrada los bloquea. La apertura de la puerta es controlada por la presencia o ausencia de un pulso en una segunda entrada al tiempo que se presenta el pulso a controlar en la primera. El pulso gate es un pulso lógico cuya duración es ajustable y elegido para que sea más ancho que el pulso lineal de entrada. Para que no haya una superposición en el tiempo usualmente se requiere un retraso para el pulso de entrada respecto del gate para permitir al gate llegar primero. La segunda función de este módulo consiste en producir en la salida un pulso cuya forma es establecida para que sea compatible a algún componente siguiente pero manteniendo la amplitud original para no distorsionar la información de la energía. Su aplicación más común es aceptar pulsos rápidos o pulsos que han sido deformados y convertidos en pulsos aproximadamente cuadrados compatibles con los requerimientos de subsecuentes unidades digitales. Por ejemplo el analizador multicanal (MCA). En este mismo sentido este componente permite además modificar el ancho y el retraso respecto del pulso original desde el panel frontal.

ADC (Analog to digital converter)

La tarea llevada a cabo por este componente es la de convertir las amplitudes de los pulsos en números que equivalen a canales en los que luego el MCA acumula los pulsos que van llegando. Este aparato divide la amplitud máxima entre la cantidad de canales que contenga ubicando en cada canal un incremento de amplitud, todos los pulsos que tengan amplitud dentro de ese incremento serán ubicados en el mismo canal por el MCA.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a las personas e instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Gerardo García Bermúdez.

A la Unidad de Actividad Física del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por brindarme la infraestructura para la realización de este trabajo.

Al departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

A los Dres. Pedro Morando y Rubén Mazzei, por su ayuda en la aplicación de la espectroscopía FTIR y la interpretación de los datos obtenidos.

A la Dra. Mariela del Grosso y al Dr. Hugo Mosca, por su apoyo incondicional a lo largo de estos casi cuatro años.

A los Dres. Roberto Mercader y Graciela Punte, que siempre estuvieron para aconsejarme y acompañarme.

A mis compañeros y amigos de viaje: Pedro, Maxi, Juan, Gabi y Marcos.

A mis amigos de la carrera Gustavo, Karin, Lorena y Juan.

A mi madre.