

Determinación de la eficiencia de detección de un Si(Li) por PIXE y RBS

J. ASPIAZU

*Laboratorio del Acelerador Tandem
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)
Apartado postal 18-1027, 11801 México, D.F., México*

Y

CH. HEITZ

*Chimie Nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires (CRN) de Strasbourg
Centre Nationale de la Recherche Scientifique (CNRS)
B.P. 20 67037 Strasbourg Cedex, France*

Recibido el 24 de octubre de 1995; aceptado el 25 de enero de 1996

RESUMEN. Se determinó la eficiencia experimental de un detector Si(Li) para rayos X utilizando espectros de rayos X y de protones retrodispersados. Ambos tipos de espectros se obtuvieron de manera simultánea al irradiar con protones películas delgadas de materiales conocidos. A los puntos experimentales se les ajustó por regresión no lineal una función que considera los aspectos fundamentales que permiten la determinación precisa de la eficiencia de detección. Con la curva obtenida se logró reproducir con precisión la estructura que debe presentarse en las energías correspondientes a los bordes de absorción Si-K y Au-M. Como prueba de consistencia para el método de determinación de la curva de eficiencia, se compararon análisis realizados por PIXE con los análisis correspondientes usando la técnica de espectrometría por emisión de plasma. Se estudió el efecto que sobre la concentración elemental produce tanto la variación de la capa de hielo que se forma dentro de detector, así como la deformación del campo recolector en el cristal de silicio.

ABSTRACT. Proton induced X-ray and RBS spectra were used to obtain the experimental efficiency of a Si(Li) detector, aimed for applications using PIXE analysis. The spectra were obtained — simultaneously — from thin film standards. The experimental points were fitted, by non-linear regression, with a function that considers fundamental parameters for a precise determination of the X-ray detection efficiency. The response curves obtained, reproduce the theoretical structure at the Si-K and Au-M absorption edges. As a consistency proof, we tested the method comparing PIXE and Plasma-Emission spectrometry analysis for a set of samples. Besides, the effects on concentration due to variations of the ice layer created over the gold contact of the detector and the non uniformity of the electric field inside the silicon crystal, were studied.

PACS: 29.30.Kv; 29.40.Pe; 82.80.Di

1. INTRODUCCIÓN

La espectrometría de rayos X con fines cuantitativos requiere particularmente de la determinación precisa de la eficiencia total de detección de los mismos, ya que tal parámetro es el de mayor relevancia para la calibración del sistema de análisis [1-3]. La eficiencia de

detección para determinadas energías se puede obtener mediante la utilización de fuentes radioactivas calibradas [4]; sin embargo, ese método tiene la desventaja de no contar con fuentes que cubran adecuadamente el intervalo de energías menores a 10 keV que permitan describir las discontinuidades que la curva de eficiencia presenta en los bordes de absorción Si-K y Au-M.

Para la determinación de la eficiencia se han utilizado los rayos X producidos a partir de compuestos químicos excitados con una fuente primaria de ellos mismos [5], radiación continua como *electron-induced bremsstrahlung* [6] o la producida por radiación sincrotrónica [7] y también películas delgadas calibradas que son analizadas por PIXE y RBS [8, 9]. En el presente trabajo, se determina con base en las consideraciones fundamentales de los trabajos antes citados, una expresión analítica para la eficiencia que permite de manera precisa resolver las dificultades de estructura para energías cercanas a bordes de absorción del Si y del Au. Para tal determinación, se puso énfasis en el efecto de recolección incompleta de carga en el detector y se desarrolló con más detalle el factor correspondiente a la eficiencia intrínseca. La eficiencia experimental se midió utilizando espectros de fluorescencia atómica inducida por bombardeo con protones junto con los espectros de retrodispersión de los mismos. Los blancos irradiados para la obtención de los espectros fueron películas delgadas de composición conocida.

2. EFICIENCIA EXPERIMENTAL PARA UN Si(Li)

Para un espectro de rayos X obtenido por la técnica PIXE (*Particle Induced X-Ray Emission*), el número de rayos X (N_x) correspondiente a una energía dada se expresa como

$$N_x = N_{x0} T e, \quad (1)$$

donde N_{x0} es el número de rayos X que salen del blanco; T la transmisión de los rayos X a través de los absorbedores localizados entre el blanco y el detector y e la eficiencia total del sistema de detección.

Si el blanco irradiado es lo suficientemente delgado con espesor dt , los rayos X producidos en el blanco (N_{xp}) se pueden calcular con

$$N_{xp} = \sigma_x Q N dt, \quad (2)$$

donde σ_x es la sección eficaz de producción de rayos X para protones a la energía de bombardeo; Q el número de protones que interactúan con el blanco y N la densidad atómica del elemento en consideración.

En blancos delgados N_{x0} se puede aproximar con N_{xp} , así que de las Ecs. (1) y (2) se obtiene

$$e = \frac{N_x}{T \sigma_x Q N dt}. \quad (3)$$

De acuerdo a la Ec. (3), para el cálculo de la eficiencia, se requiere de la medición de la carga integrada en el blanco para así determinar Q , además del número de átomos por

unidad de área con los que interacciona el proyectil en su trayectoria, representado por Ndt en la Ec. (3). En la práctica ambas cantidades son difíciles de medir con la precisión que es requerida, así que es conveniente determinar tales cantidades de manera indirecta. Para realizar tal determinación se tiene la posibilidad de obtener una expresión para el producto $QNdt$ mediante la técnica de retrodispersión Rutherford (RBS). Así por RBS, si el ángulo sólido del detector de proyectiles retrodispersados (Ω_{Rth}) es lo suficientemente pequeño, el ángulo de dispersión (θ) se le puede considerar constante y si además el espesor del detector es el adecuado, la eficiencia de detección es aproximadamente de 100%. Bajo las condiciones anteriores, el número de proyectiles dispersados en la dirección $\theta(N_{\text{Rth}})$, está dado por

$$N_{\text{Rth}} = \sigma_{\text{Rth}}(\theta) \Omega_{\text{Rth}} QN dt, \quad (4)$$

donde $\sigma_{\text{Rth}}(\theta)$ es la sección diferencial de dispersión.

Sustituyendo el valor de $QNdt$ que puede obtenerse de la Ec. (4) en la Ec. (3), se establece que la eficiencia experimental se puede expresar por

$$e = \frac{N_x}{N_{\text{Rth}}} \Omega_{\text{Rth}} \frac{\sigma_{\text{Rth}}(\theta)}{\sigma_x T}. \quad (5)$$

Para la determinación de σ_x y $\sigma_{\text{Rth}}(\theta)$, existen tanto tablas con datos experimentales como formulaciones bien establecidas, aquí se utilizó el método propuesto por Cohen-Harrigan [10] para calcular σ_x y $\sigma_{\text{Rth}}(\theta)$ se determina por

$$\sigma_{\text{Rth}}(\theta) = \sigma_{\text{TB}}(\theta)F, \quad (6)$$

donde $\sigma_{\text{TB}}(\theta)$ es la sección diferencial bajo la aproximación de interacción de “dos cuerpos” y F es un factor de corrección para σ_{TB} por el apantallamiento electrónico (*screening*), cuyo valor en primera aproximación se calcula según la Ref. [11]. El valor de F es significativo cuando la energía del proyectil alcanza valores relativamente grandes o pequeños en comparación a unos cuantos MeV.

3. MODELO DE DETECTOR

La falta de uniformidad del campo eléctrico en la parte más externa del cristal de silicio en vecindad con el contacto de oro origina, como se indica en la Fig. 1, una “deformación” (efecto de borde) en la parte no sensible del cristal denominada como “capa muerta”, la cual no toma parte en la recolección de carga inducida por rayos X incidentes al cristal. Pajek *et al.* [12], aproximan la capa muerta por un “disco” más un “anillo” que toma en cuenta de manera efectiva el efecto de borde. Esta aproximación, de manera implícita, considera el hecho de que los rayos X absorbidos en la zona muerta creada por efecto de borde, no deben ser contados como rayos X que generen pulsos en la zona sensible del cristal, lo cual, si ocurriese, conduciría erróneamente a un valor mayor que el real para la eficiencia. De acuerdo a la consideración anterior y a trabajos realizados previamente sobre la determinación de la eficiencia [13–15], la función que se ajuste a los puntos experimentales, debe tomar especialmente en cuenta, los siguientes aspectos:

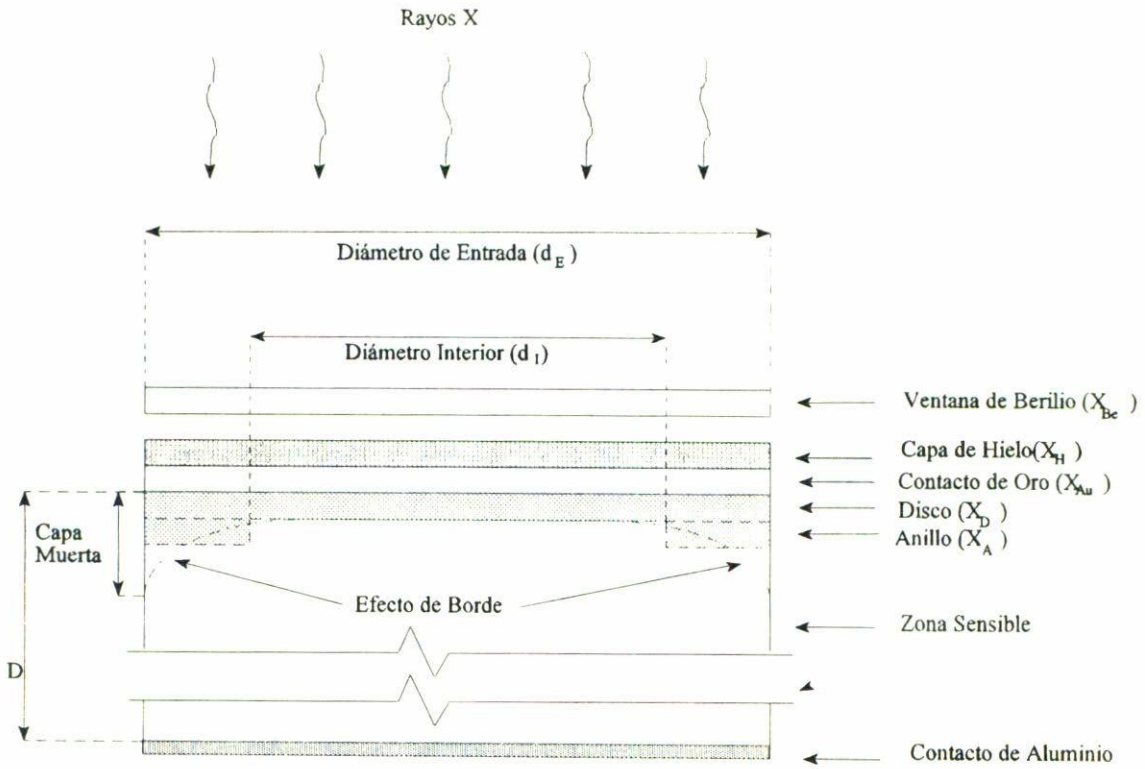


FIGURA 1. Representación esquemática del modelo de Pajek para un Si(Li).

- i) El efecto de recolección incompleta de carga en la zona sensible del detector.
- ii) La formación de una capa de hielo en el interior del detector [12].
- iii) La absorción de rayos X a partir de la ventana de entrada de berilio (Be) hasta la zona sensible del cristal de Si.
- iv) El escape de rayos X característicos del Si de la zona sensible.
- v) El efecto de “borde” del campo para la recolección de carga.
- vi) El diámetro de la zona del blanco irradiada y el ángulo sólido que subtende el cristal de silicio.

Por tanto, se consideró como adecuada la siguiente expresión para la función eficiencia:

$$e = e_T e_{esc} e_g e_c e_I, \tag{7}$$

donde e_T es la transmisión de los rayos X a través de la ventana de berilio (Be), la capa de hielo (H), el contacto de oro (Au) y el disco de silicio (Si) en la capa muerta. Se calcula con

$$e_T = e^{-[\mu_{Be}(\rho X)_{Be} + \mu_H(\rho X)_H + \mu_{Au}(\rho X)_{Au} + \mu_{Si}(\rho X)_{Si}]}, \tag{8}$$

donde μ es el coeficiente másico total de absorción y (ρX) el espesor (masa/unidad de área). Los coeficientes másicos de absorción necesarios para determinar tanto la transmisión total T en la Ec. (3), así como el valor de e_T , se calculan usando las ecuaciones paramétricas de Dewey [16].

En la Ec. (7), e_{esc} es el factor de corrección que toma en cuenta la probabilidad de escape de los rayos X característicos del Si inducidos en la zona sensible; e_{esc} se calcula por $(1 - P_{\text{esc}})$, siendo P_{esc} la probabilidad de escape del cristal de los rayos X [17]; e_g se define como el producto $f_g \frac{\Omega}{4\pi}$, siendo f_g el factor que toma en cuenta la distancia promedio a la que se deposita la energía de los rayos X y Ω el ángulo sólido efectivo que subtiende el cristal [18]. En el cálculo de Ω se debe tomar en cuenta si el diámetro del colimador de rayos X es menor que el diámetro de la zona irradiada del blanco. En nuestro caso, el radio del cristal fue de 3 mm, la distancia blanco-ventana de Be de 13.5 cm y la distancia de ésta última al cristal de 5 mm.

El término e_c es el factor de corrección por recolección incompleta del pulso de corriente generado en la zona sensible del cristal [18]. Tal efecto debe ser determinado experimentalmente ya que es función del tiempo de formación de pulsos, del voltaje de operación del Si(Li) y de la energía de los rayos X. Si A_p representa el número de rayos X de determinada energía que alcanzan la zona sensible del cristal de silicio, y A_{plt} es la fracción de ese número de rayos X cuyos pulsos inducidos en el cristal de silicio son recolectados de manera incompleta (“ventana de entrada” [19]), entonces $1 - \frac{A_{\text{plt}}}{A_p}$ define la eficiencia de recolección completa de carga e_c (véase Fig. 2).

El parámetro e_I denota la eficiencia intrínseca del cristal, de acuerdo a la Fig. 1. En el presente trabajo se expresa como

$$e_I = 1 - (r_A \exp[\mu_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}}(D - X_D)] + (1 - r_A) \exp[\mu_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}}(D - X_D - X_A)])^{-1}, \quad (9)$$

donde r_A es $\left(\frac{d_I}{d_E}\right)^2$, d_I es el diámetro interior del anillo, d_E el diámetro de entrada del cristal y μ_{Si} y ρ_{Si} son el coeficiente másico total de absorción del Si para la energía en consideración y la densidad del Si, respectivamente; D es el grueso del cristal del detector, X_D el grueso del disco de Si y X_A el grueso del anillo de Si.

Cada uno de los valores obtenidos para la eficiencia experimental según la Ec. (5), se igualó con el valor correspondiente de la función eficiencia proporcionado por la Ec. (7), obteniéndose así un conjunto bien determinado de ecuaciones, para el cual por el método de mínimos cuadrados se ajustaron los valores de los parámetros considerados libres.

4. RESULTADOS

En la Tabla I, se indican como “fijos” los valores especificados por el fabricante del Si(Li), los cuales fueron asignados a los parámetros considerados constantes en la obtención de la curva de regresión correspondiente a la Ec. (7). En la misma tabla, los valores indicados como “libres”, son los obtenidos del ajuste. Normalmente la regresión se lleva a cabo considerando a todos los parámetros de la eficiencia como libres, es decir, como variables asociados a un intervalo de estimación definido por los valores mínimo y máximo de la variable. Las pruebas realizadas indican que una determinación inexacta del intervalo de variación conduce a valores no realistas para el conjunto de parámetros y así, de no poder contar con un intervalo de variación confiable, es conveniente fijar el parámetro a un valor considerado como una buena aproximación. Los resultados de la Tabla I, son del

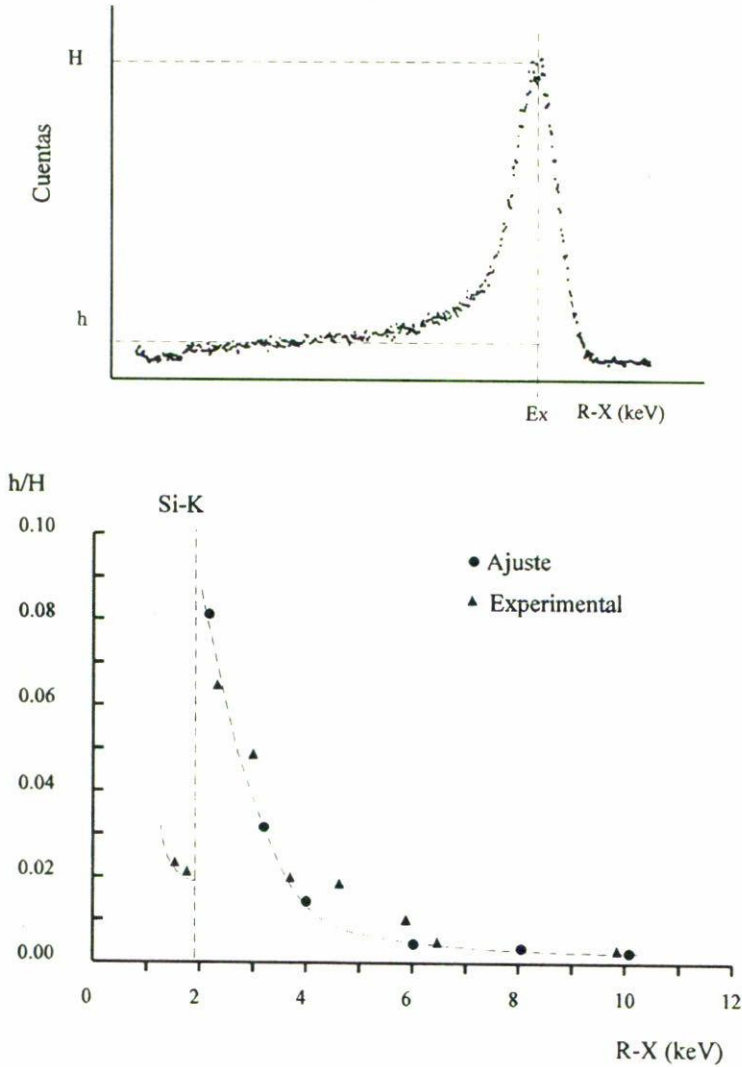


FIGURA 2. a) Ilustración de la respuesta típica de un detector Si(Li) para una energía E_X . El área hE_X sin fondo proporciona el valor de A_{pl} . b) Gráfica de h/H ($H =$ altura del pico) en función de la energía de los rayos X, manteniendo fijos el voltaje del detector y el tiempo de formación de pulsos.

mismo orden de magnitud que los obtenidos por Pajek [12], sin embargo, los valores de los parámetros de la eficiencia son característicos para cada detector y debido al “envejecimiento” del mismo, deben ser determinados periódicamente, principalmente el espesor de la capa de hielo y la capa muerta del cristal [12].

La Fig. 3a muestra tanto los puntos experimentales como la gráfica de la función eficiencia calculada según la Ec. (7). La curva de la eficiencia puede ser descrita por funciones logarítmicas del tipo $\log y = B \ln(\log x) + A$ para energías entre 1 keV y Au- M_4 o $y = B \ln(\log x) + A$ para energías entre Au- M_4 y 10 keV. Las películas delgadas utilizadas

TABLA I. Parámetros de la eficiencia determinados por regresión.

Parámetro		Condición para ajuste
Tamaño del cristal de Si(Li)	$D = 5000 \mu\text{m}$	fijo
Ventana de Be	$X_{\text{Be}} = 25 \mu\text{m}$	fijo
Contacto de Au	$X_{\text{Au}} = 0.02 \mu\text{m}$	fijo
Capa de hielo	$X_{\text{H}} = 27.7 \mu\text{m}$	libre
Espesor del disco	$X_{\text{D}} = 2.19 \mu\text{m}$	libre
Espesor del anillo	$X_{\text{A}} = 275 \mu\text{m}$	libre
Razón de áreas $\left(\frac{d_{\text{I}}}{d_{\text{E}}}\right)^2$	$r_{\text{A}} = 0.38$	libre

para la determinación de la eficiencia experimental consistieron de materiales autosoportados como Al, Si, Ni y V, o soportados por películas de C de $\sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, como Ge, Zn_2P_3 , AgCl, BaO, CdS, CaF_2 e In, todas ellas con un espesor de $\sim 90 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. La desviación de los puntos experimentales respecto a la curva, fue de $11.6 \pm 6.4\%$. Dicha desviación depende de la precisión con que se mida la eficiencia experimental [Ec. (5)], la cual a su vez depende en gran medida de la exactitud con que se mida N_{Rth} . En la Fig. 3b se puede observar más detalladamente que la gráfica de la función queda estructurada según lo esperado para los bordes de absorción Si-K y Au-M.

Como prueba de consistencia del método descrito para la obtención de la eficiencia, se compararon los análisis por PIXE de diversas muestras conocidas con análisis obtenidos por la técnica de espectrometría por emisión de plasma (espectro-flama). La Tabla II muestra los análisis realizados por ambas técnicas, en los análisis por PIXE no se midió la carga integrada en el blanco, así que se tomó como referencia la concentración del constituyente de mayor abundancia en el blanco para determinar las concentraciones de los restantes elementos. La concentración del elemento mayoritario fue calculada previamente por espectro-flama. También en la Tabla II se indica para cada muestra el promedio de la diferencia porcentual del análisis por PIXE respecto al correspondiente por la técnica de espectro-flama. Para la obtención de dicho promedio se tomaron como pesos estadísticos las concentraciones por PIXE de los elementos analizados. Por lo tanto, para los promedios 36% de la muestra 2 y el 16% de la muestra 3, influyeron de manera considerable en las diferencias de 39% para Si y de 44% para K, respectivamente. La explicación de tales diferencias, radica, en primera instancia, en los errores experimentales inherentes a ambas técnicas y en el hecho de que las películas delgadas utilizadas para determinar la eficiencia experimental fabricadas en nuestro laboratorio no son material de referencia. Así entonces la diferencia porcentual promedio no debe tomarse como una medida de reproducibilidad, sino como una prueba de consistencia.

La Tabla III muestra la variación porcentual de las concentraciones de la arcilla de la Tabla II, cuando las variables X_{H} , X_{A} y r_{A} se fijan a los valores indicados. Los resultados indican que de no considerarse el efecto de la absorción de rayos X en la capa de hielo o la deformación del campo recolector dentro del cristal de silicio, tal aproximación implicaría un error importante en el cálculo de la concentración que afectaría no solamente a los

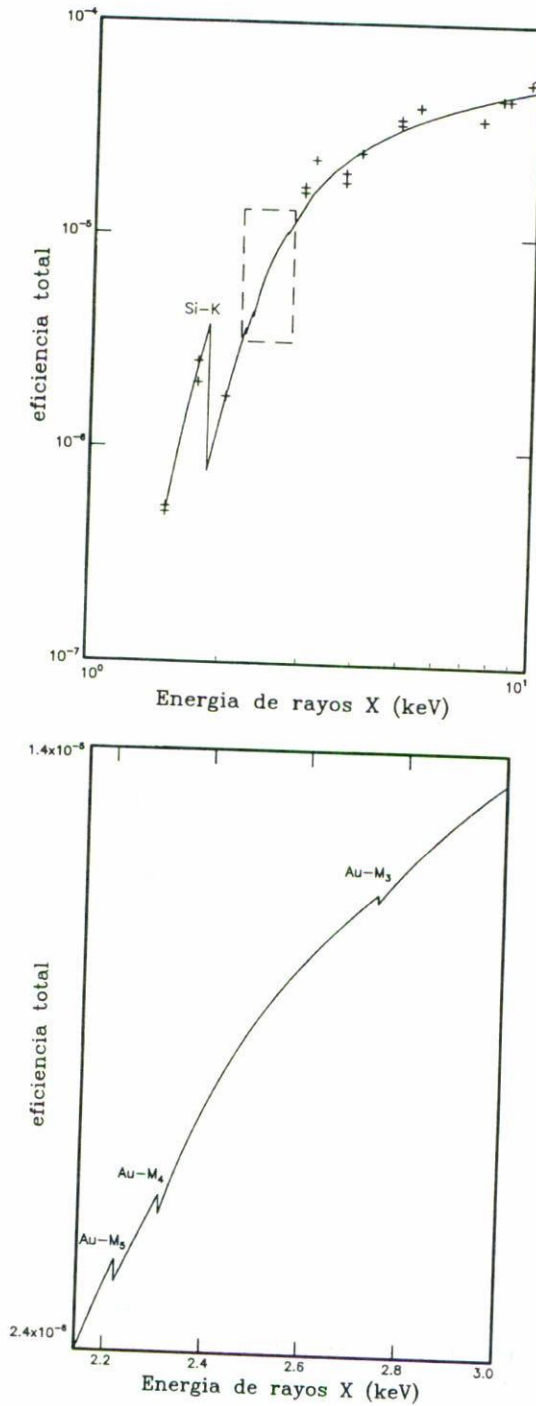


FIGURA 3. a) Gráfica de la función eficiencia total [Ec. (7)] de detección de rayos X del Si(Li) como función de la energía. Si-K indica el borde de absorción K para el silicio. b) Gráfica considerada en el recuadro punteado de la Fig. 3a. Au-M₅, Au-M₄ y Au-M₃, indican los bordes de absorción del oro en la región considerada.

TABLA II. Comparación entre análisis usando PIXE y espectro-flama. M₁: Arcilla. M₂: Mineral de Fe. M₃: Mineral de Mn. Conc.: Concentración.

Elemento	Conc.	M ₁		M ₂		M ₃	
		PIXE*	Sp-Fl	PIXE	Sp-Fl	PIXE	Sp-Fl
Si	%	44.6**	44.6	3.3	5.4	—	—
K	%	0.77	0.75	0.11	0.12	1.17	0.81
Ca	%	0.06	< 0.14	—	—	0.08	< 0.14
Ti	%	0.06	0.04	0.18	0.14	0.08	0.08
V	ppm	176	138	—	—	—	—
Mn	%	0.007	0.007	0.25	0.21	54.9**	54.9
Fe	%	—	—	41.4**	41.4	1.9	1.9
Ni	ppm	7	15	—	—	314	347
Cu	ppm	—	—	—	—	408	409
Zn	ppm	—	—	—	—	449	446
Sr	ppm	32	70	162	153	156	197
Ba	ppm	207	298	—	—	183	125
Diferencia Promedio		7%		36%		16%	

*Se utilizó en programa PIXCO [20] para la realización del análisis por PIXE.

**Valor determinado por espectro-flama tomado como referencia para el cálculo de las concentraciones restantes por PIXE. Para $Z \leq 12$, se consideró una matriz efectiva de oxígeno.

elementos de Z baja, sino también a los de $Z > 45$, ya que éstos son analizados, en muchos casos, por sus emisiones L de baja energía. La Tabla III puede mirarse también como la dependencia de los efectos de la capa de hielo y la deformación del campo con la energía de los rayos X.

5. CONCLUSIONES

La función propuesta para la determinación de la eficiencia [Ec. (7)], logra ajustarse a los puntos experimentales de manera precisa y también reproduce la estructura teórica en bordes de absorción. Esto es importante, ya que como puede observarse en la Fig. 3b, la disminución en la eficiencia total es de $\sim 79\%$ en Si-K, $\sim 6\%$ en Au-M₅, $\sim 5\%$ en Au-M₄ y $\sim 1\%$ en Au-M₃. Un hecho que debe considerarse también como resultado del presente trabajo, es el que se demuestra que para alcanzar la reproducibilidad de la técnica PIXE de 2–15%, es necesaria la realización de muchas consideraciones y de mediciones y cálculos precisos de varios parámetros. De la Tabla II, la media ponderada de las diferencias promedio con pesos igual al número de elementos analizados resulta igual a 17%. La Tabla III muestra que es fundamental la regresión, particularmente para la determinación de los parámetros críticos como X_A , X_H y r_A . De la Fig. 2b, debe también notarse que el efecto de “ventana de entrada”, tiene un aumento de $\sim 300\%$ al sobrepasar el borde Si-K,

TABLA III. Variación de la concentración en arcilla (M_1), sin considerar la existencia de hielo o deformación de campo dentro del cristal de silicio. Los cálculos fueron realizados con las sumas de las áreas correspondientes a las emisiones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$.

Elemento	$X_H = 0$ (sin capa de hielo)	$X_A = 0; r_A = 1$ (sin deformación del campo)	$X_H = 0; X_A = 0; r_A = 1$ (ambos efectos)
Si	-83%	-54%	-93%
K	-62%	-73%	-87%
Ca	-57%	-73%	-85%
Ti	-44%	-71%	-80%
V	-38%	-70%	-77%
Mn	-26%	-67%	-72%
Ni	-12%	-63%	-66%
Sr	-2%	-31%	-30%
Ba	+4%	-3%	-3%

lo que pone de manifiesto la importancia de su correcta determinación para el adecuado análisis de rayos X de baja energía.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia de M. Abbé, Director de "Chimie Nucléaire" del Centro de Investigaciones Nucleares de Estrasburgo (CRN), en el manejo del programa MINUIT (programa desarrollado en el CERN) utilizado para realizar la regresión no lineal, y la ayuda de Mme. Meens, jefe del laboratorio de blancos del CRN, en la fabricación de las películas delgadas.

REFERENCIAS

1. J.H. Hansen, J.D. McGeorge, D. Nix, W.D. Schmidt-Ott, I. Uns and R.W. Fink, *Nucl. Instr. and Meth.* **106** (1973) 365.
2. W.J. Gallagher and S.J. Cipolla, *Nucl. Instr. and Meth.* **122** (1974) 405.
3. J.L. Campbell and L.A. McNelles, *Nucl. Instr. and Meth.* **125** (1975) 205.
4. J.L. Campbell and P.L. McGhee, *Nucl. Instr. and Meth.* **A248** (1986) 393.
5. B. Rosner, D. Gur and L. Shabson, *Nucl. Instr. and Meth.* **131** (1975) 81.
6. J. Palinkas and Schlenk, *Nucl. Instr. and Meth.* **169** (1980) 493.
7. P. Müller, F. Riehle, E. Tegeler and B. Wende, *Nucl. Instr. and Meth.* **A246** (1986) 569.
8. W.N. Lennard and Phillips, *Nucl. Instr. and Meth.* **166** (1979) 521.
9. W. Maenhaut and H. Raemdonck, *Nucl. Instr. and Meth.* **B1** (1984) 123.
10. D.D. Cohen and M. Harrigan, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **34** (1986) 393.
11. J. L'Ecuyer, J.A. Davies and N. Matsunami, *Nucl. Instr. and Meth.* **160** (1979) 337.
12. M. Pajek, A.P. Kobsev, R. Sandrik, R.A. Ilkhamov, S.H. Khumurodov, *Nucl. Instr. and Meth.* **B42** (1989) 346.

13. L. Wielopolski and R.P. Gardner, *Adv. X-Ray Analysis* **22** (1979) 343.
14. L. Wielopolski and R.P. Gardner, *Nucl. Instr. and Meth.* **165** (1979) 297.
15. R.P. Gardner and J.M. Doster, *Nucl. Instr. and Meth.* **198** (1982) 381.
16. R.D. Dewey, R.S. Mapes, T.W. Reynolds, *Progress in Nuclear Energy Series IX, Analytical Chemistry*, vol. 9, Pergamon Press, New York (1969) 307.
17. S.B.J. Reed and N.G. Ware, *J. Phys.* **E5** (1972) 582.
18. D.D. Cohen, *Nucl. Instr. and Meth.* **178** (1980) 481.
19. A.M. Yacout, R.P. Gardner and K. Verghese, *Nucl. Instr. and Meth.* **A243** (1986) 121.
20. J. Aspiazu, *Thèse ULP Strasbourg I, France* 1991, Référence CRN/CPR 91-07/1183.