

ANÁLISIS DE ESPECTROS TEMPORALES POSITRÓNICOS MEDIANTE PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS

G. Santos¹ y A. Somoza²

Instituto de Física de Materiales Tandil - IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) Tandil
e-mail: asomoza@tandil.edu.ar

Resumen: La espectroscopía temporal positrónica es la técnica más adecuada y más usada para el estudio de defectos y transformaciones de fase en metales y aleaciones. Para obtener información acerca del tipo, concentración y comportamiento de defectos existentes en un material bajo estudio, se usan programas *standard* de análisis de los espectros temporales. En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático sobre los métodos de análisis de los espectros y se discuten los factores que influyen los parámetros representativos de tales espectros.

Abstract: Positron lifetime spectroscopy has proved to be the most useful and effective technique to study defects and phase transformation in metals and alloys. In order to obtain information about the type, concentration and behavior of defects into a material, standard programs of spectra analysis are used. In the present investigation, a systematic study on the methods of spectra analysis is made. The different representative factors influencing such spectra are discussed.

Introducción

De las técnicas positrónicas, la espectrometría temporal positrónica posee la notable ventaja de brindar información acerca de la naturaleza de los sitios en los cuales se aniquila el positrón (concentración y tipo de defectos). Esta técnica se basa en el hecho que la fuente emisora de e^+ (en nuestro caso ^{22}Na), emite casi simultáneamente con el positrón, un rayo γ ($E = 1.28 \text{ MeV}$), el cual actúa como señal de *start* de un circuito de coincidencias, mientras que la señal de *stop* será uno

de los rayos γ provenientes de la aniquilación ($E = 0.511 \text{ MeV}$); la diferencia de tiempos entre la detección de los rayos de *start* y *stop* determina el *tiempo de vida* de los positrones en el material bajo estudio. Obtener un espectro de aniquilación de positrones para una muestra determinada consiste en contar el número de fotones de aniquilación que llegan al analizador en un intervalo de tiempo genérico $t + \Delta t$, desde la detección del rayo de *start*. En la Fig. 1 se muestra un espectro experimental

¹ Becario UNCentro

² Investigador CICPBA

típico con una estadística de 8×10^5 eventos de aniquilación bajo su área.

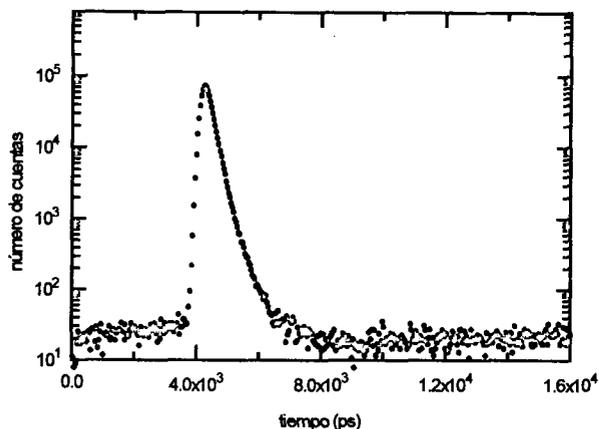


Fig. 1. Espectro experimental positrónico correspondiente a una muestra de Al-Li (conversión: 40 ps/canal)

Un positrón termalizado en un metal perfecto, desde el punto de vista de los positrones, muestra un *rate* de aniquilación constante, brindando una distribución espectral compuesta de una sola componente exponencial decreciente, en donde el número de positrones en la red después de un tiempo t está dado por :

$$N_f(t) = N_0 \exp(-\lambda_f t) \quad (1)$$

donde N_0 es el número total de positrones que se encuentran en la red libre de defectos en el instante inicial y $\tau_f = 1/\lambda_f$ es el tiempo de vida del positrón en este tipo de red, caracterizada por un estado tipo Bloch. En presencia de defectos con densidad electrónica menor que la densidad electrónica media (*i.e.*: vacancias, *clusters*, dislocaciones, *voids*) los positrones tienden a localizarse en esos sitios; el número de positrones aniquilados que contribuyen al espectro temporal puede describirse como la suma de varias componentes exponenciales decrecientes. El tiempo de vida τ_i de los positrones atrapados en defectos es considerablemente más largo (entre un 30% y un 70%) que el tiempo de vida de los positrones aniquilados en la red libre de defectos τ_f . El número de positrones aniquilados en una red que posea $n-1$ diferentes tipos de defectos es:

$$N_T C(t) = N_T \sum_{i=1}^n I_i \exp\left(-t/\tau_i\right), \quad t \geq 0 \quad (2)$$

donde I_i es la fracción de positrones aniquilados con tiempos de vida τ_i , N_T es el número total de eventos de aniquilación observados, $C(t)$ la distribución de decaimiento normalizada (*i.e.* $\int_0^\infty C(t) dt = 1$), y se cumple, además, que $\sum_{i=1}^n I_i = 1$. Los parámetros de interés, en el análisis de espectros de tiempo de vida son I_i , τ_i y n , constituyendo los valores de dichos parámetros la solución de la ec.(2). La determinación mediante análisis numérico de los valores de estos parámetros es un problema complejo debido a la inestabilidad que introduce el ruido en los datos, existiendo un gran número de soluciones $[I_i, \tau_i, n]$, que se ajustan a los datos dentro de un rango de error que depende del tipo de ruido ^[1,2].

En la Fig. 1, puede observarse el esperado decaimiento exponencial, pero convolucionado con la función resolución del instrumental; los efectos de la resolución son causados por errores casuales y sistemáticos, produciendo una dispersión de la distribución alrededor de $t = 0$. Además de los eventos de aniquilación de positrones en la muestra, deben considerarse, la contribución de los eventos de aniquilación en la propia fuente y en la interfase fuente-muestra, y los eventos de aniquilación casuales (fondo).

Ha sido ampliamente tratado en la bibliografía el problema de la obtención de parámetros característicos representativos de las distribuciones de tiempo de vida de los positrones. Una amplia variedad de aproximaciones se han utilizado para analizar los espectros de tiempo de vida, incluyendo métodos gráficos, cuadrados mínimos, transformadas de Laplace^[1], transformadas de Mellin como, también, el principio de máxima entropía ^[2]. El más difundido y aceptado es el *Positronfit*, desarrollado por Kirkegaard y col.^[3-5], el

cual ajusta una función modelo parametrizada a la distribución experimental (espectro), basándose en el método de cuadrados mínimos. Los parámetros de *fit* en este programa son: los tiempos vida τ_i de cada componente, las intensidades relativas I_i y el tiempo T_0 (centroide de la función resolución); y requiere para realizar el ajuste, un conocimiento *a priori* del número de componentes a deconvolucionar k_0 , de la función resolución del instrumento $R(t)$; de la contribución de fuente (tiempo de vida τ_s e intensidad I_s), para restar la contribución de la fuente en un primer ciclo de iteración; el rango dentro del cual se realiza el *fit* por cuadrados mínimos del espectro experimental; una estimación de los tiempos de vida τ_i ; y del T_0 . La función modelo que se utiliza para el ajuste es una suma de exponenciales decrecientes, convolucionadas con la función resolución del instrumental, adicionando una constante B que tiene en cuenta el fondo. La función resolución es aproximada por una suma de gaussianas (hasta siete), las cuales pueden estar desplazadas unas con respecto a las otras un tiempo Δt_p y centradas alrededor de un cierto canal $T_0 + \Delta t_p$. Diversos trabajos se orientan hacia el estudio de los errores sistemáticos introducidos por las restricciones y suposiciones impuestas en los procedimientos de ajuste. Una tendencia en este sentido ha sido realizar estudios sobre espectros simulados [6, 7], que presentan la ventaja de un conocimiento preciso de todos sus parámetros; pero los resultados de estos estudios no pueden ser aplicados directamente al análisis de espectros experimentales [7].

En el presente trabajo se analiza en detalle la influencia que sobre las componentes de tiempo de vida e intensidades, que se obtienen del análisis de los espectros con el programa PATFIT-88 (última versión del *Positronfit*), tienen los siguientes parámetros iniciales de análisis: i) elección de la

función resolución del espectrómetro temporal; ii) influencia de la estadística acumulada bajo el área del espectro; iii) determinación de la cantidad de componentes temporales que se utilizan para descomponer los espectros; iv) elección del rango para realizar el *fit*, sobre el cual se realiza el ajuste por cuadrados mínimos del espectro experimental con el resultado del modelo matemático propuesto; v) elección del rango para realizar la evaluación de la contribución del fondo y v) contribución de componente de fuente.

Experimental

Las mediciones fueron realizadas utilizando un espectrómetro temporal positrónico del tipo *fast-fast*. La fuente emisora de positrones fue colocada en forma de *sandwich* entre dos muestras idénticas del material a estudiar. Con el objeto de analizar la influencia que tiene sobre los parámetros característicos de los espectros de tiempo de vida la intensidad de la fuente emisora se construyeron, por evaporación de gotas de $^{22}\text{NaCl}$ en solución sobre una lámina delgada de Kapton (1.1 mg/cm^2), dos fuentes distintas de ^{22}Na . Las intensidades de las fuentes así obtenidas fueron de $10 \mu\text{Ci}$ y $20 \mu\text{Ci}$, respectivamente. En el caso del Kapton se conoce que su contribución al espectro positrónico está compuesto de una sola exponencial con un tiempo de vida relativamente largo ($\tau_s = 382 \text{ ps}$) [8]. En todos los espectros analizados se observó la presencia de una componente con un tiempo de vida largo (mayor que 0.7 ns) y de baja intensidad (menor del 1%); dependiendo estos valores de la fuente empleada. En la bibliografía [8] se atribuye esta componente a la aniquilación de positrones en la interfase fuente-muestra y su débil contribución no se considera, en el análisis de los espectros, como un parámetro de ajuste. La función resolución del espectrómetro se

obtuvo utilizando una fuente de ^{60}Co , siendo el ancho típico de la curva de resolución (FWHM) de 256 ps. También, se realizaron mediciones con distinta conversión de ps/canal : 40 ps y 25 ps para un rango de 512 canales. Los espectros estudiados contaron con aproximadamente 8×10^5 cuentas bajo el área, salvo en casos en donde la estadística bajo el espectro fue considerada como parámetro.

A efectos de contar con una variedad de espectros con distinto número de componentes temporales y distintos valores de tiempo de vida se realizaron mediciones en muestras con tiempos de vida conocidos : Cu-Zn-Al (composición Cu - 16at % Zn - 16at % Al) y Al-Li (Al - 8.6at % Li - 0.04at % Zr), cuyas muestras están caracterizadas por una sola componente temporal $\tau_1 \cong 130$ ps y 180 ps, respectivamente; y Al-Mg-Cu (composición Al - 5wt % Mg - 0.6wt % Cu), muestras cuyos espectros pueden descomponerse en dos componentes temporales ($\tau_1 \cong 150$ ps y $\tau_2 \cong 260$ ps).

Resultados y discusión

Realizar pocas restricciones al utilizar el *Positronfit* puede incrementar los errores asociados a los tiempos de vida, debido a la incerteza estadística inherente a una medición, de forma tal que los resultados pierden significado físico; hecho agravado por la fuerte correlación existente entre los parámetros τ_i e I_i , este problema de significancia estadística es consecuencia de proponer como distribución espectra temporal una suma de exponenciales decrecientes, las que no son linealmente independientes por no ser ortogonales entre sí. Desde los inicios de la aplicación de la espectroscopía temporal positrónica se utilizó para describir la distribución medida, en vez de las componentes individuales obtenidas de la deconvolución con el *Positronfit*, la vida media de los positrones $\langle \tau \rangle$ definida como:

$$\langle \tau \rangle = \left(\sum_1^n \tau_i I_i \right) / \left(\sum_1^n I_i \right) \quad (3),$$

por ser el parámetro estadísticamente más confiable. La desventaja de este parámetro es que da información de tipo cualitativo, perdiendo información específica de la microestructura de las muestras tales como concentración y tipo de defectos presentes, y solo permite observar cambios relativos inducidos en las muestras. Por su parte, Vehanen y col.^[9], para determinar si la elección *a priori* del número de componentes i de la ec.(3) para el análisis de los espectros con el *Positronfit* era el correcto, utilizando la hipótesis que la función resolución del instrumental puede ser razonablemente aproximada por una gaussiana, propusieron utilizar como método de *test*, el cálculo del momento estadístico centrado de primer orden de la distribución experimental. Este *test* requiere que la vida media calculada mediante las dos formas mencionadas anteriormente, den el mismo valor dentro de un margen de 2 ps; una diferencia mayor indicaría que habría una mala elección del número de componentes debido a una mala impostación del problema físico a ser analizado, o que se utilizó una función resolución que no es la correcta. En el presente trabajo se ha realizado un análisis exhaustivo en espectros experimentales con distintas características temporales y pudo observarse que la vida media calculada como el momento de primer orden de la distribución es muy sensible a pequeñas variaciones en el T_0 , fondo y función resolución, por lo que se sugiere que la utilización de este parámetro como *test* de confiabilidad respecto a la cantidad de componentes temporales presentes en una muestra debe ser considerada con sumo cuidado.

Siguiendo ideas de otros autores^[3-5], para el espectrómetro utilizado en este trabajo, se aproximó la función resolución con una y dos gaussianas, obteniendo con una sola gaussiana un buen ajuste de la función resolución experimental, no encontrando

una mejora significativa si el ajuste se realizaba con dos o más gaussianas centradas o desplazadas una respecto a la otra.

Con el objeto de estudiar la influencia de la estadística sobre los parámetros que caracterizan los espectros, se analizaron espectros con áreas que variaron desde 5×10^4 hasta 8×10^5 eventos acumulados bajo el espectro. Los espectros obtenidos sobre muestras de Al-Li y Cu-Zn-Al (ambos con una sola componente temporal dominante) no evidenciaron una dependencia significativa de los parámetros de ajuste con la estadística acumulada bajo el espectro, obteniéndose valores con un error de aproximadamente 1 ps para una estadística de alrededor 2.5×10^5 cuentas (Fig. 2-a). En los espectros de Al-Mg-Cu (analizados con dos componentes temporales) la vida media prácticamente no varía a partir de una estadística de 5×10^5 ; asimismo, a partir de este área, se observaron variaciones de aproximadamente 2 ps y de 6 ps, repectivamente, en la componente corta ($\tau_1 \cong 160$ ps) y en la componente larga ($\tau_2 \cong 270$ ps), mientras las variaciones de las intensidades no superaron el 5 % (Fig. 2-b). En síntesis, se observó que las vidas medias de los espectros temporales dependen ligeramente del área total, pero la calidad estadística de los parámetros característicos es fuertemente dependiente de la misma. Estos resultados concuerdan por los encontrados con Sormann y col.^[6] para espectros simulados.

Una de las desventajas más importantes del programa *Positronfit* es que la cantidad de componentes no es un parámetro de ajuste y debe "elegirse" *a priori*, por lo que la interpretación de los resultados depende obviamente de tal elección. Se encontraron dificultades en resolver espectros con $\tau_1 < 60$ ps y en espectros con dos componentes, en los cuales la diferencia entre los tiempos de vida $\tau_1 - \tau_2$

<50 ps, este comportamiento es mencionado también por Franz y col.^[11]. En nuestro estudio, se analizaron

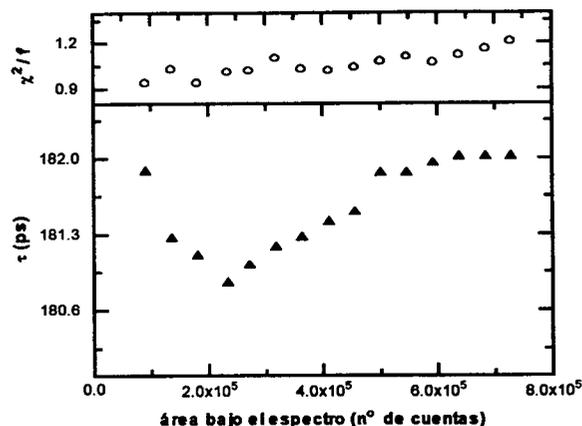


Fig. 2-a: Dependencia del tiempo de vida y de la varianza del fit de la estadística acumulada bajo el espectro temporal para muestras de Al-Li (40 ps/canal).

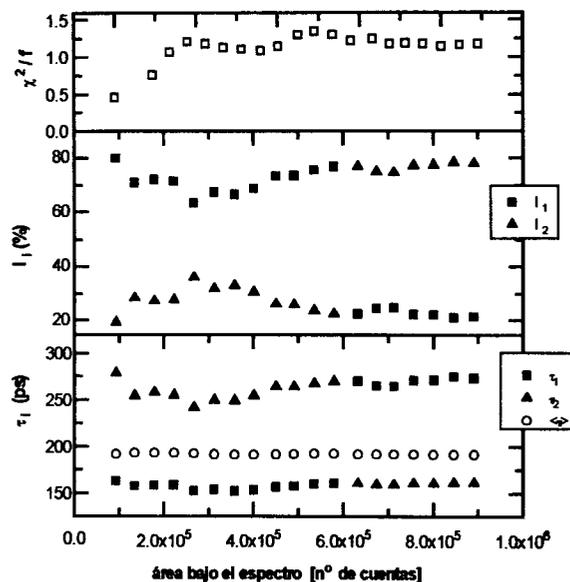


Fig. 2-b: Idem Fig. 2-a, para muestras de Al-Mg-Cu resueltas con dos componentes temporales (25 ps/canal).

espectros con estas características descomponiendo 'forzadamente' los espectros con una y dos componentes temporales, encontrando una diferencia de ~ 10 ps entre las vidas medias obtenidas en las descomposición de los mismos espectros según los dos procedimientos antes mencionados, estos resultados podrían atribuirse a causas artificiales de

los procedimientos de ajuste^[11]. A pesar que la estadística considerada en el presente trabajo es baja, comparada con la utilizada por Goworek y col.^[10] ($\sim 7 \times 10^6$) para el estudio de espectros con características similares, es de notar que los resultados aquí obtenidos concuerdan con los previamente comunicados.

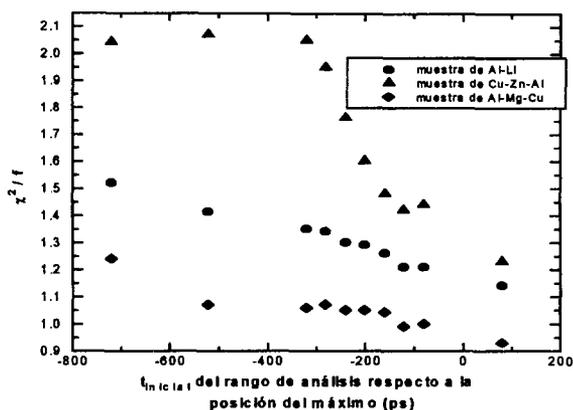


Fig. 3: Dependencia de la varianza del fit respecto del canal inicial de análisis ($t_{inicial}$) respecto del T_0 (conversión 40 ps/canal)

El modelo matemático utilizado por el *Positronfit* falla en la descripción correcta del espectro correspondiente a tiempos negativos (a la izquierda del T_0), esto fue advertido por Kirkegaard y col.^[3], lo que se traduce en una dependencia de los parámetros característicos con el punto de inicio del análisis. En espectros “perfectos” (simulados) Franz y col.^[11] encontraron que la varianza del fit aumenta significativamente cuando el análisis se inicia “más de dos canales (~ 100 ps, en ese caso) a la izquierda del máximo”, este hecho pudo observarse más detalladamente en espectros experimentales de distinto tipo, como se muestra en la Fig. 3. Tampoco presentaron variaciones significativas, mayores a 1ps, las componentes temporales para análisis iniciados a partir de ~ 150 ps a la izquierda del T_0 (Figs. 4-a y 4-b), aún utilizando distintas ganancias (ps/canal) las cuales permitirían obtener un mayor “detalle” de los espectro. Por lo tanto, iniciar el

análisis alrededor de 100 ps antes del máximo posibilitaría obtener aceptables resultados con una adecuada varianza.

Estudios similares se realizaron para analizar la dependencia de los tiempos de vida, intensidades y varianza de fit con el punto de finalización del análisis observándose que tales parámetros no presentan variaciones si se finaliza el rango de análisis de los espectros 3000 ps a la derecha del máximo, para espectros de una componente, y 5000 ps, para espectros de dos componentes; ambas consideraciones son válidas para muestras metálicas.

Por otra parte, diversos trabajos mencionan la dependencia de la contribución de la fuente al espectro con el número atómico Z de la muestra^[12,13] y

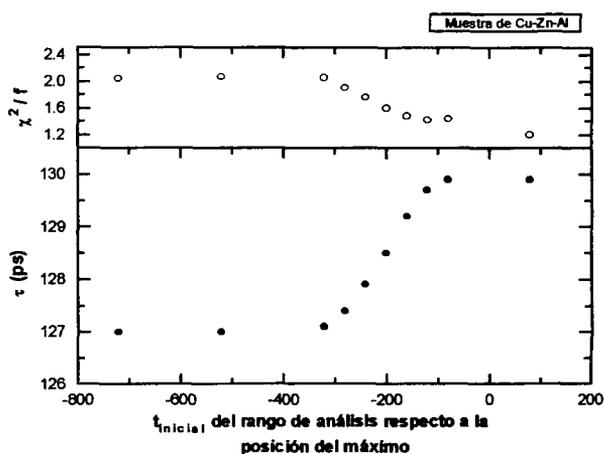


Fig. 4-a: Dependencia del tiempo de vida y de la varianza del fit del $t_{inicial}$ para Cu-Zn-Al (40 ps/canal).

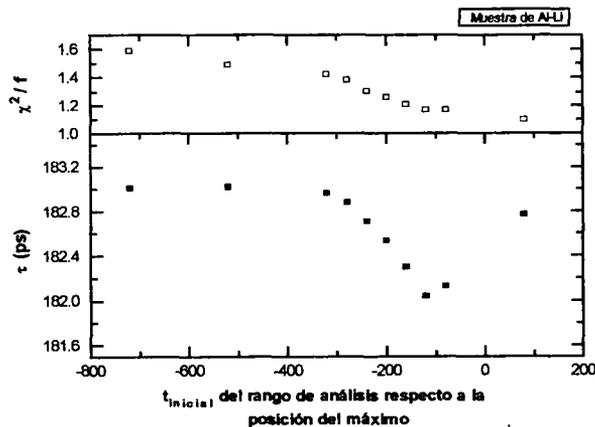


Fig. 4-b: Dependencia del tiempo de vida y de la varianza del fit del $t_{inicial}$ para Al-Li (25 ps/canal).

la independencia de tal contribución, expresada en términos de la intensidad de la componente de fuente (I_s), con la actividad de la fuente^[12]. Contrariamente a lo afirmado en este último párrafo, en nuestro trabajo debieron realizarse modificaciones en los valores de I_s en función de la fuente utilizada, este aspecto se profundizará en estudios posteriores.

Finalmente, se estudió el comportamiento de los parámetros característicos con el fondo, calculado como el promedio de la distribución un rango en donde la relación pico/fondo es grande. Aquí se encontró, para todos los espectros estudiados, que si se calcula el fondo desde ~ 2500 ps hasta ~ 10000 ps a la derecha del máximo, obteniéndose una relación máximo-fondo de 3000/1, los parámetros característicos no varían significativamente.

Conclusiones

En el presente trabajo, realizando un estudio sistemático acerca de la influencia que tiene la elección de los parámetros de entrada para el análisis de los espectros temporales positrónicos con el programa *Positronfit*, se han podido encontrar los rangos óptimos de variación de tales parámetros (límites inicial y final de análisis de los espectros experimentales, límites para la evaluación del fondo) dentro de los cuales el ajuste por cuadrados mínimos de los espectros brinda información confiable y repetitiva. Asimismo se han encontrado valores de la estadística mínima necesaria bajo los espectros a partir de los cuales los parámetros temporales característicos de los espectros puedan ser confiables; este resultado es de fundamental importancia cuando se realizan experiencias en donde el *conteo*, por razones experimentales, es sumamente bajo. Se ha encontrado, también, que el ajuste de la función resolución instrumental por más de una gaussiana no brinda información de mayor calidad que el realizado

con una sola gaussiana posibilitando, en nuestro caso, disminuir el número de parámetros libres del análisis. Por otra parte, se ha encontrado, además de la conocida dependencia con el Z del material, que la contribución de la aniquilación en la propia fuente al espectro temporal varía con la actividad de la fuente. Finalmente, se ha discutido acerca de las precauciones que deben tomarse cuando se debe elegir *a priori* la cantidad de componentes temporales que posee un determinado espectro. A pesar de haber analizado las probables fuentes de error en la elección del número de componentes, se ha encontrado que el elemento principal para tal elección es el poseer un profundo conocimiento del problema físico que se desea estudiar.

Referencias

- [1] Gregory R. B., Nucl. Inst. and Meth. A, **302**, 496(1991).
- [2] Shukla M. P. and Hoffmann L., Nucl. Inst. Meth. A, **335**, 310(1993).
- [3] Kirkegaard P. and Eldrup M., Comput. Phys. Commun., **3**, 240(1972).
- [4] Kirkegaard P. and Eldrup M. Comput. Phys. Commun., **7**, 401(1974).
- [5] Kirkegaard P., Pedersen N.J. and Eldrup M., PATFIT-88: M2740 Risø National Laboratory (Dinamarca), (1989).
- [6] Sormann H., Kindl P. and Puff W., Nucl. Inst. Meth., **206**, 203(1983).
- [7] Eldrup M., Huang Y.M. and McKee B.T.A., Appl. Phys., **15**, 65(1978).
- [8] MacKenzie I.K. en *Positron Solid-State Physics*, W Brandt and A. Dupasquier (eds.), (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1983) p224.
- [9] Vehanen A., Hautojärvi P., Johansson J. and Yli-Kauppila J., Phys. Rev. B, **25**, 762(1982).
- [10] Goworek T., Górnjak W. and Wawryszczuk J., Nucl. Inst. and Meth. A, **321**, 560(1992).
- [11] Franz M., Hehenkamp Th., Kluin J.E. and McGervey J.D., Phys. Rev. B, **48**, 3507(1993).
- [12] Monje M.A. and del Río J., J. Phys.: Condens. Matter, **6**, 2643(1994).
- [13] Bisi A., Gambarini G., and Zappa L., Nuovo Cimento B, **53**, 428(1979).