
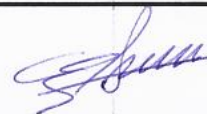
	GERENCIA DE FÍSICA - GAIyANN Departamento Interacción de Radiación con la Materia División Física Atómica, Molecular y Óptica Acelerador de Iones Tándem de 1.7 MV	INT-INN_03AIT-005
	Informe Técnico	Página: 1 de 6
TÍTULO: Concentración de cobre en muestras de nanopartículas $\text{LiCu}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$.		
1. OBJETIVO Determinar la concentración de cobre en muestras de nanopartículas preparadas con distintos valores de concentración nominal.		
2. SOLICITANTE Grupo Resonancias Magnéticas, CAB.		
Preparó		
Nombre y Apellido (Filiación)		Firma
Luis Rodríguez (CONICET) Cesar Olivares (CNEA) Daniel Fregenal (CNEA - CONICET)		
Aprobó		
Nombre y Apellido	Fecha	Firma
Guillermo C. Bernardi	24/08/2017	
NOTA: Este documento es propiedad de CNEA y se reserva todos los derechos legales sobre él. No está permitida la explotación, transferencia o liberación de ninguna información en el contenido, ni hacer reproducciones y entregarlas a terceros sin un acuerdo previo y escrito de CNEA.		

CNEA	Identificación elemental y cuantificación de muestras arqueológicas mediante PIXE	INT-INN_03AIT-005 Página: 2 de 6
-------------	--	-------------------------------------

INDICE

1. OBJETIVO.....	1
2. SOLICITANTE	1
3. DESARROLLO.....	3
4. REFERENCIAS.....	6
5. INFORMACIÓN DE CONTACTO	6
6. ANEXOS.....	6

3. DESARROLLO

Se determinó la composición de tres muestras de nanopartículas con fórmula no estequiométrica $\text{LiCu}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ [1] mediante la técnica PIXE utilizando un haz de protones de 2 MeV de energía. Los espectros de rayos x fueron medidos en dos condiciones, sin utilizar filtro antes del detector y con un filtro de Mylar de 102 μm de espesor nominal. Adicionalmente se obtuvo el espectro de iones retrodispersados (RBS). El objetivo principal era cuantificar la relación entre las concentraciones de cobre y hierro.

La composición nominal de las tres muestras corresponde a los valores $X=0$, $X=0.005$ y $X=0.06$ (muestras 1, 2 y 3, respectivamente), y fueron preparadas para la irradiación en forma de pastillas mediante prensado. Se ubicó también en el portamuestras una muestra de Kapton recubierto con una película de cobre y cromo y una correspondiente a hueso, a efectos de calibrar la energía de los espectros de rayos x. La ganancia para el detector de rayos x fue 10-4000 y para el detector de RBS, 64-3-50.

La corriente del haz de protones para irradiar las muestras fue aproximadamente 1 nA en los espectros sin filtrar y 11 nA para los espectros de rayos x utilizando el filtro de Mylar.

En la figura 1 pueden verse los espectros correspondientes a las tres muestras medidas con el detector de rayos x sin filtro, para una carga acumulada del haz incidente de 5,5 μC por espectro. Cada espectro insumió alrededor de una hora de medición, sin embargo la estadística para detectar cobre seguía siendo baja. Si se utiliza una corriente de haz mayor, el pico suma debido al hierro y el fósforo enmascara la contribución de las líneas K del cobre.

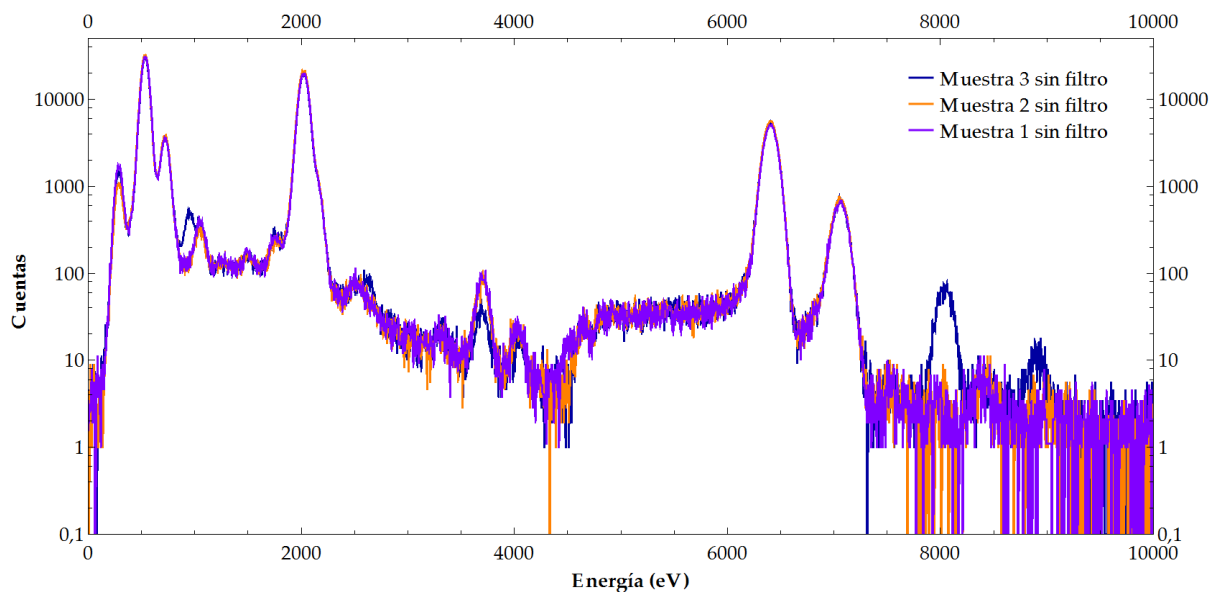


Figura 1: Espectros para las muestras 1, 2 y 3 medidas sin filtro de Mylar.

Utilizando un filtro de Mylar se logra filtrar las líneas de rayos x de menor energía manteniendo al mismo tiempo una buena transmisión para las líneas K del hierro y el cobre. Operando de este modo la corriente pudo aumentarse un orden de magnitud y de esta forma disminuir el tiempo de medición y obtener una estadística buena para las líneas de interés. La carga acumulada de haz fue en cada caso: muestra 1, 20 μC ; muestra 2, 50 μC ; muestra 3, 30 μC .

En la figura 2 se comparan los espectros medidos para la muestra 3, con y sin filtro, normalizados para las líneas K del hierro.

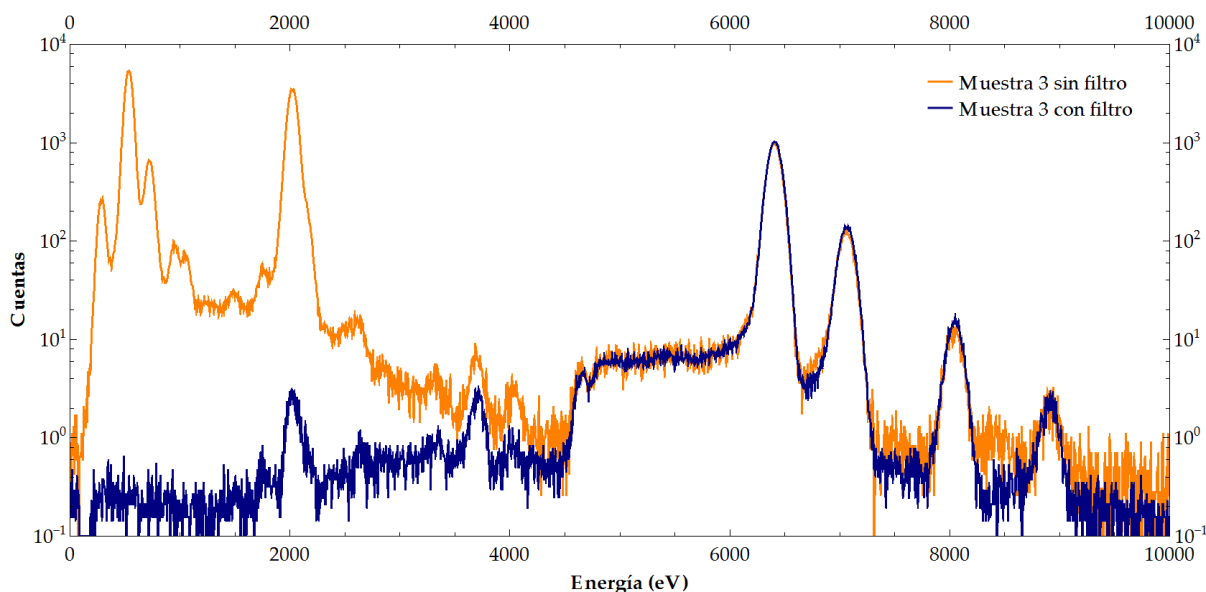


Figura 2: Efecto del filtro de Mylar en el espectro de rayos x de la muestra 3.

El análisis de los resultados se realizó con el programa GUPIX [2]. En la tabla 1 se presentan las concentraciones de las tres muestras determinadas a partir de los espectros medidos sin utilizar el filtro de rayos x. El método de ajuste fue el de Matriz Iterativa [2]. Las concentraciones se dan en porcentajes en masa normalizadas a 100%. Debe notarse que debido a que el litio no contribuye al espectro medido, no está incluido en la normalización de las concentraciones.

Muestra	C_m (%)		
	1	2	3
C	4.51	1.67	3.49
O	44.86	44.30	43.04
Na	0.54	0.36	0.49
Mg	0.04	0.02	0.02
Al	0.08	0.05	0.08
Si	0.09	0.03	0.10
P	19.77	21.19	19.97
K	0.01	0.01	0.01
Ca	0.13	0.11	0.05
Fe	29.97	32.22	31.52
Cu	0.00	0.04	1.24

Tabla 1: concentraciones obtenidas sin el filtro de rayos x.

CNEA	Identificación elemental y cuantificación de muestras arqueológicas mediante PIXE	INT-INN_03AIT-005 Página: 5 de 6
-------------	--	-------------------------------------

Para el ajuste de los espectros medidos con el filtro de rayos x se utilizó el método de Matriz Fija [1], utilizando las siguientes concentraciones a partir de los espectros sin filtro:

	C_m (%)
C	3.5
O	44.0
P	20.5
Fe	32.0

A partir del ajuste de las concentraciones de hierro y cobre obtuvimos los siguientes cocientes de concentraciones en masa (valores sin filtro a partir de la tabla 1):

		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
$C_m(\text{Cu}) / C_m(\text{Fe})$	Con filtro	1.0×10^{-4}	3.9×10^{-4}	0.0407
	Sin filtro	0.00	1.2×10^{-3}	0.0393

En la tabla 2 se muestran las concentraciones en masa utilizando las concentraciones de cobre que surgen de los cocientes obtenidos de los espectros medidos con filtro (sin renormalizar a 100% porque las diferencias son pequeñas), y las concentraciones atómicas resultantes.

Muestra	C_m (%)			C_{at} (%)		
	1	2	3	1	2	3
C	4.51	1.67	3.49	8.56	3.32	6.86
O	44.86	44.30	43.04	63.88	66.06	63.44
Na	0.54	0.36	0.49	0.53	0.37	0.50
Mg	0.04	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02
Al	0.08	0.05	0.08	0.07	0.04	0.07
Si	0.09	0.03	0.10	0.07	0.03	0.08
P	19.77	21.19	19.97	14.53	16.31	15.19
K	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	0.13	0.11	0.05	0.07	0.07	0.03
Fe	29.97	32.22	31.52	12.24	13.78	13.32
Cu	0.003	0.013	1.283	0.001	0.005	0.476

Tabla 2: Concentraciones porcentuales en masa y atómicas (sin incluir al litio).

El cociente de las concentraciones atómicas de cobre y hierro, $C_{at}(\text{Cu})/C_{at}(\text{Fe})$, resulta $X = 0.8 \times 10^{-4}$ (muestra 1), $X = 4.0 \times 10^{-4}$ (muestra 2) y $X = 0.036$ (muestra 3). En el caso de la muestra 1 puede considerarse que el valor de X es una cota superior, dado que la concentración de cobre está dentro de los límites de detección. Para la muestra 2 la fracción resultan mucho menor al valor nominal $X = 5.0 \times 10^{-3}$, mientras que para la muestra 3 si bien es inferior está dentro del orden de la fracción nominal $X = 0.06$.

CNEA	Identificación elemental y cuantificación de muestras arqueológicas mediante PIXE	INT-INN_03AIT-005 Página: 6 de 6
-------------	--	-------------------------------------

4. REFERENCIAS

[1] *'Highly crystalline $LiCu_xFe_{1-x}PO_4$ nanoparticles synthesized by high temperature thermal decomposition: a morphological and electrical transport study'*, P. Martínez, F. Ruiz, J. Curiale, M. Vasquez Mansilla, R. D. Zysler, L. Dada, M. S. Moreno, L. Rodríguez, D. Fregenal, G Bernardi and E. Lima Jr., Phys. D: Appl. Phys. **49** 335302 (2016).

[2] GUPIXWIN v. 2.1 rev. 360. Copyright (C) 2005. University of Guelph, Canadá.

5. INFORMACIÓN DE CONTACTO

Luis Rodríguez, lmr@cab.cnea.gov.ar

6. ANEXOS

No aplicable.