

## Tesis de Posgrado

# Evaluación de la sensibilidad en detectores de trazas nucleares

Saint Martín, María Laura Gisela

1999

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Saint Martín, María Laura Gisela. (1999). Evaluación de la sensibilidad en detectores de trazas nucleares. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3231\\_SaintMartin.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3231_SaintMartin.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Saint Martín, María Laura Gisela. "Evaluación de la sensibilidad en detectores de trazas nucleares". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_3231\\_SaintMartin.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3231_SaintMartin.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Evaluación de la sensibilidad en Detectores de Trazas  
Nucleares**

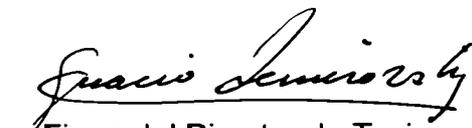
por

**María Laura Gisela Saint-Martin**

Director de Tesis: Dr. Ignacio Nemirovsky

Lugar de trabajo: U. A. Radiobiología. C. N. E. A.

**Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias  
Físicas**

  
Firma del Director de Tesis

  
Firma del Doctorando

Noviembre 1999

23

# **Evaluación de la sensibilidad en Detectores de Trazas Nucleares**

## **RESUMEN**

En el presente trabajo se analiza el comportamiento de un detector polimérico de trazas nucleares (policarbonato Makrofol E), en respuesta a irradiación con distintos iones para un amplio rango de energía.(desde 0.01 MeV/amu hasta 7 MeV/amu). Se estudia la existencia de un umbral de detección en este material, mediante observación de las trazas realizada con microscopio electrónico de transmisión, y la posible relación entre el umbral y las especies químicas producidas por la irradiación (fragmentos moleculares y radicales libres). Se analizan los resultados a la luz de los criterios existentes y de parámetros propios. Se extiende significativamente el rango de observabilidad de las trazas nucleares, indicando una limitación observacional mas que un umbral físico del daño en la traza. Se establece que no es posible un criterio único para las altas y las bajas energías.

**Palabras clave:** trazas nucleares, detectores, policarbonato, comportamiento umbral.

## **Nuclear Track Detectors: threshold behaviour.**

### **ABSTRACT**

We herein analyze the behaviour of a polymeric track detector (polycarbonate Makrofol E) exposed to ion beam irradiations within a wide energy range (0.01 to 7 MeV/amu). The existence of a detection threshold is evaluated by observation of the tracks by electron microscopy. Furthermore, we examined the association between the threshold and the chemical species induced by irradiation (molecular fragments and free radicals). The results were analyzed in keeping with accepted criteria and parameters developed by us. The observation range was significantly increased. These findings would indicate that the detection limits depend on constraints related to observation rather than to a physical threshold for damage resulting in track formation. The present study shows that a single criterion cannot be applied to both high and low energies.

**Keywords:** nuclear tracks, polycarbonate detectors, threshold behaviour.

## AGRADECIMIENTOS

A la Comisión Nacional de Energía Atómica y en especial al Departamento de Radiobiología, por haberme brindado la infraestructura y el apoyo necesarios para la realización del presente trabajo

Al Depto. de Física de la CNEA, a todos los técnicos y operadores del Tandem, que con la mejor voluntad, de día o de noche, hicieron posible las irradiaciones de las muestras en el acelerador.

Al Dr. Alberto Filevich, por haber posibilitado las irradiaciones en el Implantador de iones del Tandem, y a su colaborador Javier Fernández Vazquez.

A la Lic. G. Fernández, del Depto. de Plásticos del INTI, por su colaboración en la medición de propiedades químicas.

A aquellos que me enseñaron y ayudaron con el manejo del microscopio electrónico. Mi recuerdo a Raúl Alvarez. Y mi especial reconocimiento a Werner Kirschbaum, que además de colaborar siempre incansablemente en los aspectos técnicos, me brinda su amistad.

A todos mis compañeros y colegas de laboratorio, por los valiosos aportes, discusiones y sugerencias a lo largo de estos años. No olvido a Claudio, Julio, Diana, Alicia, Luis, María Teresa, Hernán, Alejandro, Marcelo, y a todas mis compañeras biólogas del Departamento.

A mi director, el Dr. Ignacio Nemirovsky, quien me ofreció generosamente su esclarecida guía en la realización del trabajo. Mi particular reconocimiento por haberme ayudado pacientemente, con sus profundos conocimientos y su invaluable experiencia.

De manera especial al Dr. Omar Bernaola, quien más allá de enseñarme casi todo lo que sé de trazas, me apoyó constantemente en lo científico y en lo humano. Me honra el haber podido trabajar con una persona que es definitivamente “fuera de serie”.

# INDICE

<b>PALABRAS PRELIMINARES</b>	1
<b>INTRODUCCIÓN</b>	2
<b><u>CAPÍTULO I. Los detectores de trazas nucleares</u></b>	6
1.1 Breve reseña histórica.	6
1.2 Los detectores de trazas. generalidades.	7
1.3 Aplicaciones a los distintos campos.	9
1.4 Los policarbonatos como detectores orgánicos. Caracterización.	10
<b><u>CAPÍTULO II. El umbral de detección: Antecedentes del problema</u></b>	13
2.1 El proceso de formación de trazas.	14
Mecanismos que intervienen en la formación de trazas.	
2.1.1 La fase física	15
A <sub>1</sub> ) Interacciones de las partículas cargadas con la materia	15
A <sub>2</sub> ) Modelos de formación de trazas	21
a) Pico de desplazamiento	21
b) Pico de explosión iónica	21
c) El modelo de los rayos delta	25
d) Pico térmico	26
2.1.2 La fase química	28
B <sub>1</sub> ) Mecanismos asociados a la rotura de cadenas	28
B <sub>2</sub> ) Creación de especies químicas. Radicales libres	29
B <sub>3</sub> ) Detección y Atrapamiento de radicales libres	31
2.2 El ataque químico frente al material dañado.	33
<b><u>CAPÍTULO III. Técnicas experimentales</u></b>	38
3.1 Aspectos relacionados con la irradiación de los detectores.	38
3.1.1 Fuentes naturales de radiación	38
Calibración de las fuentes radioactiva	39
3.1.2 Reactores nucleares	40
3.1.3 Aceleradores de iones	40
a) Principio básico de funcionamiento de los aceleradores del tipo Tandem.	41
b) Métodos de irradiación	43
c) Irradiación en el Tandar	44
3.2 Aspectos relacionados con el ataque químico de los detectores.	45

3.2.1	Generalidades	45
3.2.2	Influencia de la temperatura en el proceso de ataque químico	47
3.2.3	Importancia de la estabilidad de la temperatura en el proceso	49
3.2.4	Agentes químicos intervinientes en el ataque químico	50
	a) Agente alcalino (Hidróxido de potasio)	50
	b) Solvente en el proceso de ataque químico	51
	c) Influencia de los productos de etching en el proceso de revelado.	54
3.3	Medición del Peso Molecular y de la Distribución del Peso Molecular del Polímero.	55
	3.3.1 Gel-Permeation Chromatography (GPC)	56
3.4	La observación de las trazas.	58
	3.4.1 Observaciones microscópicas	58
	3.4.2 La técnica de réplicas	59
	3.4.3 Microscopía electrónica	60
<b><u>CAPÍTULO IV. El umbral de detección. Criterios, Experiencias y Resultados</u></b>		62
4.1	Criterios de formación de trazas.	62
	4.1.1 Criterio de la pérdida lineal de energía (LET)	62
	4.1.2 Criterio de ionización primaria (PI)	64
	4.1.3 Criterio de dosis mínima en un radio crítico	65
	4.1.4 Criterio de pérdida de energía restringida (REL)	67
	4.1.5 Criterio de pérdida de energía restringida por el radio (RREL)	69
4.2	Parte experimental.	71
	4.2.1 Muestras irradiadas con electrones	72
	4.2.2 Muestras irradiadas con partículas alfa.	75
	4.2.3 Muestras irradiadas con iones <sup>7</sup> Li	77
	4.2.4 Muestras irradiadas en la zona de bajas energías.	83
	4.2.5 Estudio de la fase físico química de la producción del daño por radiación con iones pesados	88
	a) Evaluación de la distribución de pesos moleculares	89
	b) Trazas en material orgánico con inhibidor de radicales libres (DPPH).	91
4.3	Aplicación de modelos propuestos.	93
4.4	Análisis y discusión de los resultados.	101
4.5	Conclusiones.	112
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</b>		115
<b>APÉNDICES</b>		118

## **PALABRAS PRELIMINARES**

La interacción de las partículas cargadas con la materia ha sido tema de investigación desde los días del modelo atómico de Bohr. Desde entonces, es mucho lo avanzado en el conocimiento de algunos de los fenómenos relacionados con el tema, por ejemplo en el dominio de las colisiones atómicas.

Muchos años después, en la década del 50, el descubrimiento de la capacidad de ciertos materiales de registrar en forma permanente el daño producido por el paso de un ión y la posibilidad de revelarlo y ampliarlo hasta niveles de microscopía óptica, abrió las puertas a numerosas aplicaciones en diversos campos y proporcionó nuevas herramientas para investigar y caracterizar los efectos de la irradiación con iones pesados en materiales variados. En efecto, estas características permitieron la utilización de los detectores sólidos de trazas nucleares en la microelectrónica, la mecánica, biología y medicina, tecnología de superficies y de membranas, y en varias ramas de la física.

Los progresos realizados en esta área de trabajo, así como el futuro avance de la misma, requieren la concurrencia de conocimientos y técnicas provenientes de varias disciplinas. La Física y la Química aportan elementos necesarios para la comprensión de los fenómenos involucrados en la formación de trazas en materiales detectores, y se requieren además tecnologías, provenientes de otros campos como la biología, imprescindibles para el desarrollo y observación de las mismas. Por lo tanto, desde esta perspectiva, es necesario advertir al lector que en el presente trabajo se recurre a una variedad, tanto de conceptos (que en algunos casos parten incluso desde lo elemental), como de metodologías que traspasan las “fronteras” entre estas ciencias.

# INTRODUCCIÓN

En 1959 Silk y Barnes (Silk y Barnes, 1959), analizando folias delgadas de mica irradiadas con fragmentos de fisión provenientes de una fuente de  $^{235}\text{U}$  descubrieron que el pasaje de estas partículas dejaba en el material una alteración estructural a la que llamaron traza latente, que podía ser observada mediante microscopía electrónica. Estas observaciones, junto con algunos datos reportados anteriormente por Young (1958), fueron los que iniciaron el interés en los que hoy llamamos Detectores Sólidos de Trazas Nucleares (SSNTD).

A comienzos de la década del sesenta, R.L. Fleischer, P.B. Price y R.M. Walker, trabajando en los laboratorios de investigación de la General Electric en Nueva York, dieron un impulso decisivo a este tema. En particular, aplicaron la técnica de ataque químico a mica y a una variedad de otros materiales tales como vidrios, plásticos y minerales cristalinos, mostrando que las trazas podían ser reveladas y magnificadas hasta el punto de hacerlas visibles con microscopio óptico, y que la mayoría de los materiales aisladores eran capaces de registrar trazas. Además propusieron modelos de formación y anticiparon las amplísimas posibilidades de aplicación de estos materiales como detectores, creando prácticamente una nueva disciplina.

La durabilidad, la simplicidad y la naturaleza específica de la respuesta de estos detectores, condujo a su amplia difusión y aplicación a varios campos de investigación en estos últimos años y al inicio de su "explotación" en el área de la microtecnología. Las aplicaciones de los SSNTD cubren temas tales como: dosimetría personal, detección de Rn ambiental, dosimetría de reactores, análisis de meteoritos y rocas, microanálisis de gran sensibilidad de elementos tales como Uranio y Plutonio mediante activación con neutrones, contenido de Uranio en plantas y animales, fechado geológico en un rango de  $10^1$  a  $10^9$  años, estudios de contaminación ambiental, detección de Uranio en mares, lagos y fuentes de agua, mapeo de Boro en rocas y minerales, estudios para la predicción de terremotos, aplicaciones en física nuclear para la identificación de iones pesados, dosimetría biológica de iones pesados, etc.(Bernaola y col., 1984)

Como es frecuente en muchos nuevos campos de la ciencia, también en este caso, es el aspecto experimental el que ha avanzado más rápidamente, tal vez debido a la amplísima gama de aplicaciones de este tipo de detectores. Los aspectos experimentales se han adelantado respecto de los teóricos de tal forma que, aún después de haber transcurrido tantos años desde los primeros experimentos de Young, durante los cuales se ha reunido un cúmulo considerable

de información, la teoría básica de los mecanismos de formación y de desarrollo de las trazas no está completamente definida.

Se han realizado varios intentos para predecir teóricamente la naturaleza de los procesos involucrados en la interacción de una partícula cargada con un dado material, que pueda finalmente ser observada como traza. Asimismo, todavía debe ser completado el conocimiento de los procesos mediante los cuales una traza es magnificada y modificada por acción de los agentes químicos que participan en el revelado. Por lo tanto, existen todavía una serie de interrogantes básicos en torno al comportamiento de este tipo de materiales detectores de trazas. En particular podemos mencionar el comportamiento tipo "umbral" de la formación de trazas como característico de la generalidad de estos detectores, es decir que no en todos los casos de detectores irradiados y procesados se observan trazas. En efecto, según la mayor o menor "sensibilidad" del material considerado, el rango de observabilidad de trazas está limitado en carga y energía.

En nuestro laboratorio, se trabaja desde hace varios años con detectores tipo SSNTD. En particular se ha desarrollado una técnica para la obtención de réplicas de trazas (Mazzei y col., 1984) que permite su observación con Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) con resolución cercana a los 10 Å y que mediante un manejo adecuado, posibilita el análisis de trazas de perfil. Ésta es una herramienta útil para obtener información de las trazas, en la primera fase del revelado químico, cuando todavía son muy pequeñas y el ataque químico se ha producido en la zona submicroscópica, o simplemente para llegar a niveles de observación que escapan al alcance del microscopio óptico. Esta posibilidad es la que nos ha permitido abordar problemas que caen dentro del "sector" básico del estudio de los SSNTD. Con medios relativamente escasos y una infraestructura accesible, ha sido posible intentar una contribución al esclarecimiento de los interrogantes que se plantearan anteriormente.

Desde el descubrimiento de la posibilidad de crear trazas en dieléctricos, el tema del comportamiento de tipo "umbral" en SSNTD, mencionado anteriormente, ha sido planteado a partir de distintos modelos que fueron surgiendo para explicar los mecanismos de formación de trazas, y de los datos experimentales que se fueron obteniendo, convalidando en algunos casos y descalificando en otros los modelos teóricos propuestos. Podemos mencionar algunos de los parámetros utilizados: LET (Transferencia Lineal de Energía), REL (Energía Lineal Restringida), PI (Ionización específica). Al presente no hay uniformidad de criterios, ni un parámetro único que permita la predicción a priori, con absoluta certeza, de la formación o no de trazas en un dado material.

Por otra parte, la discusión en torno a la posibilidad de la formación de trazas en un material dieléctrico, va más allá de la elección de un valor crítico de algún parámetro preestablecido. La cuestión esencial es si puede hablarse de un umbral físico real (Hepburn, 1980), o si sólo existen limitaciones en los métodos de observación que impiden ver las trazas en ciertos casos (Katz, 1983). Otra posición (Somogyi, Grabisch y Scherzer, 1976) considera al umbral como una aproximación para describir una tendencia más o menos asintótica de la velocidad de ataque químico en la traza ( $V_t$ ) a la velocidad de ataque químico en el material virgen ( $V_v$ ). En todo caso es crucial optimizar la resolución de los métodos de observación de las trazas para la obtención de datos experimentales precisos.

En el presente trabajo se pretende hacer una contribución al conocimiento existente sobre el umbral de detección en policarbonatos. Con ese objeto se utiliza fundamentalmente la técnica de observación de réplicas en TEM antes mencionada, para el estudio de detectores irradiados en diversas condiciones. Esta técnica permite obtener información de calidad superior a la que aportan las técnicas convencionales de microscopía óptica, estableciendo un avance de importancia. Aún así, hay que considerar que también esta metodología presenta las limitaciones inherentes a la interacción del observador con el objeto de estudio (la traza), que debe ser sometido a procedimientos que lo modifican. Queda claro entonces, que si bien se obtendrán datos en las condiciones experimentales que permiten alcanzar mejor resolución, el aporte al conocimiento del fenómeno estará necesariamente relativizado en ese sentido. De todas maneras, podrán establecerse ciertos hechos en forma general.

La información así obtenida permite una revisión de los criterios y modelos comúnmente aceptados, y aporta datos fundamentales para casos en los que las condiciones de irradiación no permitirían, de acuerdo con los criterios anteriores, esperar la observación de trazas. Se establece además la posibilidad de crear daño revelable en el policarbonato con electrones de energías del orden de la decena de keV, es decir similares a las de los electrones secundarios producidos por ionización del material por iones pesados energéticos. También se analizan modelos de distribución de dosis radial en función de los resultados experimentales y se investigan nuevos criterios posibles para interpretar los mecanismos de formación de trazas. Se avanza en el estudio de los procesos de degradación química que se desarrollan posteriormente a la irradiación, principalmente la reducción del peso molecular medio del polímero, y la creación de radicales libres, si bien no se llega a establecer una relación fehaciente entre estos resultados y las condiciones de irradiación correspondientes al umbral de detección.

Los conceptos generales y la información básica sobre los detectores de trazas nucleares, así como de los mecanismos de formación conocidos o los modelos actualmente en discusión se exponen en los dos primeros capítulos. Se presentan en el tercer capítulo los elementos y técnicas experimentales empleados en el trabajo. En el último capítulo se expone el trabajo realizado a nivel de cálculo y los resultados experimentales alcanzados. Se analiza y discute la información obtenida pudiéndose alcanzar las conclusiones que se presentan al finalizar el Capítulo IV.

## **CAPITULO 1. Los detectores de trazas nucleares.**

En este capítulo se reseñan algunas generalidades del comportamiento de los detectores de trazas nucleares, que pueden contribuir a la comprensión del fenómeno de la creación de una traza en un determinado material dieléctrico, y que son necesarios para "enmarcar" los trabajos desarrollados en los capítulos posteriores.

### **1.1 Breve reseña histórica**

Las experiencias de Wilson, quien en 1898 observara el paso de partículas alfa individuales en aire húmedo sobresaturado, pusieron las bases para la tecnología de trazas. En su cámara de niebla se forma una sucesión de gotas microscópicas de agua a lo largo de la trayectoria de la partícula alfa, originada por los iones secundarios creados a lo largo de su paso.

Sesenta años más tarde D.A. Young (Young, 1958). observó las primeras "trazas nucleares" persistentes en una fase sólida. En Harwell, Inglaterra, descubrió que en algunos cristales de LiF se observaba un cierto número de "etch pits" ("hoyos" revelados por ataque químico). Estos cristales habían estado en contacto con una folia de uranio, habían sido irradiados con neutrones térmicos y posteriormente tratados con un agente químico. Por otra parte, la cantidad de estos "pits" era proporcional al número estimado de fragmentos de fisión de retroceso, que deberían haber penetrado en el cristal, desde la folia de uranio. Esto parecía indicar que cada "pit" se había formado alrededor del sitio dañado por la incidencia de cada fragmento de fisión. Mientras las trazas en fluidos son fenómenos transitorios de corta duración, las trazas en algunos sólidos mostraron permanecer (como se comprobaría más tarde en rocas y cristales de interés geológico) hasta por millones de años en el sólido, a menudo sin registrar cambios perceptibles.

En 1959 Silk y Barnes (Silk y Barnes, 1959), también en Harwell, descubrieron que el pasaje de fragmentos de fisión de una fuente de  $^{235}\text{U}$  a través de mica dejaba en la misma una alteración estructural a la que llamaron traza latente, que podía ser observada mediante microscopio electrónico de transmisión. Según estos autores "estas trazas oscuras eran generalmente rectas, con un diámetro menor que 300 Å", y fueron correctamente interpretadas por ellos como cadenas de defectos producidos en la mica por los fragmentos de fisión.

Recién en 1961 P. Price y R. Walker continuaron con las observaciones iniciadas por Silk y Barnes, en los laboratorios de la General Electric. Su primer trabajo (Price P., Walker R., 1962) trataba acerca de rastros dejados en mica por partículas de alto poder ionizante (iones de uranio, plata y cobre), los que podían ser observados como líneas oscuras sobre un fondo claro en la pantalla de un microscopio electrónico de transmisión. En 1963 R. Fleischer se integró al grupo y se iniciaron los primeros estudios sistemáticos sobre el tema. Luego publicaron otro trabajo (Fleischer R. L. y col., 1964, Fleischer y col, 1965a) en el que describían la observación en el microscopio óptico de “versiones aumentadas”, mediante un procesado químico de los rastros dejados por fragmentos de fisión en mica. A éstas se las llamó trazas mientras que a la zona dañada sin revelar se la denominó traza latente. El grupo estudió una amplia variedad de sustancias capaces de registrar trazas, entre las que podemos mencionar cristales, vidrios orgánicos y polímeros.

Posteriormente se buscaron relaciones entre el aspecto de las trazas y las características del material irradiado y el tipo de partículas que las habían producido (Fleischer y col, 1965b). Esta información llevó a los investigadores a proponer distintos modelos para la formación de las trazas. Se produjo un rápido desarrollo del campo de investigación en el área básica y especialmente en las aplicaciones de los detectores de estado sólido de trazas nucleares (SSNTD), que comenzaron a ser utilizados como detectores de partículas.

## **1.2 Los detectores de trazas. Generalidades.**

El pasaje de partículas pesadas ionizadas a través de materiales sólidos de ciertas características, crea caminos de intenso "daño" o desorden estructural a escala atómica generando trazas a lo largo de su recorrido.

Generalmente puede observárselas por uno de los dos métodos más utilizados:

El primero es observar la imagen directa en el TEM, lo que es posible en cristales, por el contraste producido por la difracción de los electrones en los planos de la red, severamente curvados en la proximidad de las trazas donde el material está dañado. Si bien en teoría este método debería ser aplicable en la mayoría de los casos, para algunos detectores el mismo haz de electrones altera el daño del material, lo que hace que éste se pueda visualizar por muy poco tiempo. Por otra parte en sólidos amorfos como vidrios y plásticos, el desorden inherente al material impide que el uso del TEM sea efectivo para observar trazas en forma directa.

El otro método es ampliamente utilizado en materiales aislantes. Consiste en el revelado de las trazas, que se realiza mediante agentes químicos que atacan el material en forma preferencial en la zona dañada, en condiciones que varían según el detector y el reactivo, siendo este método de ataque químico aplicable a prácticamente todo tipo de material. Esta forma de revelado amplía las trazas haciéndose posible la observación de los impactos mediante microscopía óptica. El ataque químico preferencial depende del hecho que el material dañado se encuentra en un estado energético superior al del material virgen que lo circunda, de forma tal que un agente moderadamente corrosivo disolverá el material en la traza a mayor velocidad que en el resto del detector.

Con ciertas excepciones las trazas se generan en aislantes eléctricos (silicatos, óxidos, plásticos, vidrios), pero no en buenos conductores (metales como Ag, Al, Cu) y semiconductores como Si y Ge. De este comportamiento se deduciría que la buena conducción eléctrica en general impedirá la formación de las trazas. Por otro lado, para su estudio, se clasifican los detectores en dos categorías: materiales inorgánicos y materiales orgánicos.

Algunas de las características que han hecho que los SSNTD sean actualmente utilizados en una amplia gama de disciplinas científicas y tecnológicas, son:

- Contrariamente a lo que sucede con emulsiones nucleares, son insensibles a fotones
- En general, los detectores irradiados pueden ser almacenados por largos períodos sin que se produzcan alteraciones importantes del daño producido por la radiación.
- Son de gran adaptabilidad a diversas geometrías.
- Permiten una gran resolución espacial para determinar el lugar de impacto de una partícula.
- Son de bajo costo. Son simples de manejar y requieren una reducida infraestructura para su utilización.

Existen por otra parte algunas desventajas en este tipo de detectores. Una de ellas es que no permiten una dosimetría "on line" durante un experimento de irradiación. Además para grandes flujos de partículas ( $\geq 10^9$  iones/cm<sup>2</sup>) se produce una superposición de las trazas, lo que impide una dosimetría por conteo de impactos individuales. Si los detectores son plásticos, en caso de flujos superiores a  $10^{13}$  iones/cm<sup>2</sup> pueden verse alteradas las propiedades macroscópicas del material.

### 1.3 Aplicaciones a los distintos campos

La utilización de los detectores de trazas ha alcanzado un gran desarrollo para el registro y caracterización de partículas pesadas. Dada su enorme versatilidad se emplean en diversas ramas de la ciencia. Se citarán algunos ejemplos de estas aplicaciones en distintas disciplinas científicas y tecnológicas.

**Física nuclear:** En este caso, permiten la visualización de ciertas reacciones nucleares, así como la medición del rango y las direcciones en que salen las partículas pesadas después de la interacción. Como pueden detectar partículas de alto Z en un fondo intenso de otras de poca carga, radiación electromagnética y neutrones, son ideales para medir constantes de decaimiento por fisión de núcleos pesados (Fleischer y col., 1975). Por ejemplo en 1963 se observó por primera vez la fisión ternaria del núcleo compuesto de Ar+Th (Fleischer y col., 1967). También se utilizaron para buscar monopolos magnéticos y elementos superpesados (Price y Fleischer, 1969), y para investigar fotofisiones de alta energía de elementos medianos y pesados (Methashiri y Johansson, 1971) Actualmente, la diversificación de sus usos es tan amplia en este campo que resulta difícil realizar una enumeración completa de las mismas.

**Geología y Arqueología:** Los materiales geológicos contienen un cierto porcentaje de uranio natural. A lo largo de las eras geológicas algunos de los átomos han decaído por fisión espontánea y los fragmentos emergentes han dejado trazas latentes en los materiales con las características de los SSNTD. Exponiendo una muestra a un flujo de neutrones térmicos y contando la densidad de trazas inducida, y comparada con la original, se puede determinar la edad de formación del material. Este método de datación, conocido como “datación por trazas de fisión” ha sido perfeccionado y se lo utiliza con óptimos resultados en muestras geológicas, arqueológicas y cosmológicas. Se lo ha utilizado exitosamente en estudios acerca de la dispersión del fondo oceánico y del desplazamiento continental. Actualmente también se utiliza este tipo de detectores para detectar emanaciones de Rn y Th lo cual es importante para la prospección uranio/torio y para verificar los niveles de contaminación (tanto en minas como en viviendas) y por lo tanto la seguridad radiológica.

**Cosmología:** Se han utilizado SSNTD plásticos y vidrios en el estudio del flujo de rayos cósmicos sobre la superficie lunar. Los estudios de trazas en muestras obtenidas en las misiones

Apolo aportaron valiosa información acerca de los efectos de los rayos cósmicos y de los procesos dinámicos sobre la superficie lunar. Estos estudios junto a los correspondientes a microcráteres, permitieron obtener datos sobre la composición e intensidad de los flujos de micrometeoritos como función del tiempo.

Hasta 1967 el espectro de rayos cósmicos conocidos abarcaba iones pesados hasta el Fe. En ese año Fleischer y su grupo (Fleischer y col, 1967) ampliaron dicho espectro mediante estudios de trazas en meteoritos. Los detectores plásticos son particularmente útiles para este fin, por su gran área de recolección, en comparación con los detectores electrónicos. Mediante un laboratorio en órbita alrededor de la tierra se expusieron detectores de 20 m<sup>2</sup> durante cerca de 6 años para la obtención de iones ultrapesados (Thompson y col., 1987).

***Biología:*** El tamaño, forma, número y posición de las trazas en una lámina detectora pueden ser controlados ajustando adecuadamente las condiciones de irradiación y procesado químico. De esta forma se han fabricado microfiltros que han sido utilizados por ejemplo para filtrado de células cancerosas presentes en la sangre. También se los ha utilizado para filtrar el polvo y otras suspensiones del aire.

En cuanto a las aplicaciones radiobiológicas se pueden utilizar en caso de contaminación para localizar concentraciones de plutonio en el cuerpo con gran resolución espacial. También se puede mencionar las autoradiografías, mapeo de alta resolución en la localización de elementos a nivel celular, microdosimetría, etc.

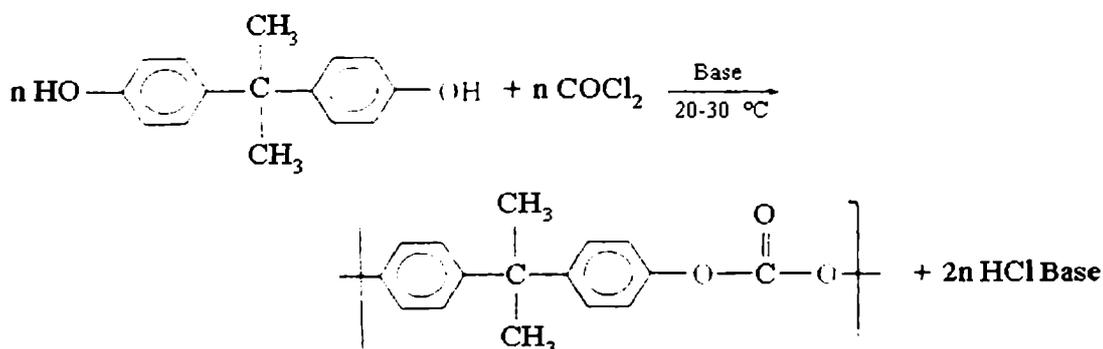
#### **1.4 Los policarbonatos como detectores orgánicos. Caracterización.**

Los polímeros son moléculas orgánicas extremadamente largas, que se distinguen de otras especies por la presencia de una o varias unidades repetitivas unidas por enlaces covalentes, dentro de la cadena molecular. La producción de materiales poliméricos sintéticos, ya sea por razones cinéticas o termodinámicas siempre involucra la creación de moléculas con un número variable de estas unidades repetidas. Estos materiales pueden ser amorfos, cuando las cadenas no presentan ningún tipo de orientación especial; o cristalinos cuando presentan una estructura ordenada que ha permitido la formación de cristales. Muchos polímeros contienen porciones cristalinas y otras amorfas.

Existen dos tipos principales de métodos de polimerización utilizados para convertir pequeñas moléculas (monómeros) en polímeros (Harris, 1981). Originariamente, estos métodos se denominaban: polimerización por adición, y polimerización por condensación. Actualmente a la primera se la conoce como polimerización de cadena, de crecimiento de cadena, o de reacción de cadena; y a la segunda como polimerización por crecimiento en etapas o por reacción en etapas. La mayor diferencia entre ambos tipos de polimerización resulta de las diferencias en la cinética de las reacciones de polimerización.

Los policarbonatos pertenecen a la segunda categoría, así como el poliéster, el poliuretano, o el nylon 66. Este tipo de polimerización emplea dos monómeros difuncionales (moléculas que contienen dos grupos funcionales reactivos iguales o diferentes), que son capaces de sufrir reacciones orgánicas típicas. Este proceso se repite en toda la mezcla de polimerización hasta que todos los monómeros se hayan convertido en especies de bajo peso molecular, tales como dímeros, trímeros, o tetrámeros. Estas moléculas, llamadas en general oligómeros, pueden reaccionar entre sí a través de sus grupos funcionales libres. De esta manera se pueden construir aquellas cadenas poliméricas de peso molecular moderado. No pueden alcanzarse pesos moleculares tan elevados como con la otra metodología, debido a que en la medida que el peso molecular aumenta la concentración de los grupos funcionales libres disminuye sustancialmente. Además, los grupos están adheridos a las puntas de las cadenas y por lo tanto ya no son más capaces de moverse libremente en el medio viscoso de reacción. Los pesos moleculares alcanzados son en general de hasta 100.000 g/mol aproximadamente. Cuando se utiliza un monómero con tres o más grupos funcionales puede producirse "crosslinking", que consiste en la unión de dos o más cadenas de polímero, ya sea mediante enlaces químicos covalentes, o porque están físicamente próximas y al "enredarse" las cadenas, sus movimientos están asociados.

En el caso particular de la síntesis de policarbonatos la reacción se realiza entre el más simple de los cloruros diácidos, fosgeno, con bisfenol A en presencia de una base (Harris, 1981), (Stille, 1981). La síntesis puede expresarse mediante la siguiente reacción:



Este polímero tiene un grado bajo de cristalinidad (20- 40%); las temperaturas de fusión y de transición vítrea son:  $T_{\text{fusión}} = 270^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{transición vítrea}} = 145\text{-}150^{\circ}\text{C}$ , y resistencia al impacto muy alta. Se caracteriza por ser moldeable y ser un buen aislante eléctrico.

El policarbonato utilizado en el laboratorio es comercializado bajo el nombre *Makrofol E* por Bayer, y sus principales características figuran en la TABLA I:

Propiedad	Valor medio	Unidades	Condiciones del test
Densidad	1.2	g/cm <sup>3</sup>	20 °C
Módulo de Young	2300	Mpa	23°C
Coefficiente de expansión térmica lineal, $\alpha$	70	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	20-120 °C,
Absorción de agua	0.35	%	
Fuerza dieléctrica	60	kV/mm	0.250 mm, 50 Hz, aceite de transformador; P/P 25/75 mm $\phi$
Permitividad relativa	3.0		50 Hz
	3.0		1 kHz
	3.0		1Mhz

TABLA I. Propiedades principales del Makrofol E.

En cuanto a sus propiedades térmicas, puede decirse que el Makrofol comienza a ablandarse a la temperatura de transición vítrea, de alrededor de 150 °C. Si no es sometido a una fuerza externa el material comenzará a fluir a los 220 °C aproximadamente.

Respecto de sus propiedades químicas, como buenos solventes del Makrofol podemos citar: tricloroetano, cloroformo, cloruro de metileno, cloruro de etileno, m-cresol, piridina y 1.3 dioxan. Por otra parte este material es resistente a los ácidos minerales, aún en altas concentraciones, a varios ácidos orgánicos, soluciones salinas ácidas o neutras, varias grasas y aceites, y alcoholes con excepción del alcohol metílico. Es degradado químicamente por soluciones alcalinas acuosas o alcohólicas, gas de amonio y sus soluciones, y también por las aminas (Brydson, 1977).

## **CAPÍTULO II. EL UMBRAL DE DETECCIÓN: Antecedentes del problema**

La amplitud del campo de aplicaciones de los SSNTD se debe en gran parte a su capacidad de registrar solamente partículas pesadas. Diversos laboratorios realizan considerables esfuerzos para desarrollar nuevos materiales que posean mayor sensibilidad y eficiencia de detección. Los plásticos en general son los materiales más sensibles para la detección de trazas, intentándose por lo tanto la creación de nuevas configuraciones poliméricas que superen a las ya existentes, en los aspectos mencionados.

Conocer en forma apropiada los mecanismos que intervienen en la formación de una traza en un determinado material es lo que podría permitir responder a la pregunta: Porque en un determinado material el daño producido por ciertos iones en un rango de energía en particular no es observable? O bien: Qué es lo que determina un comportamiento de tipo umbral en la detección de los iones bajo ciertas condiciones?

Sin embargo, la pregunta que nos llevaría al fondo de la cuestión debería estar planteada en los siguientes términos: ¿Hay realmente un umbral de detección, y de ser así cuales son los procesos físicos que lo definen inequívocamente? Katz (1984) mencionó que "un umbral de observación de trazas es mas bien debido a un fenómeno de percepción" y que "ciertamente conocemos que la respuesta de un detector no es proporcional a la energía depositada porque las propiedades del detector y las del ión no son variables separables". Somogyi y col. (1976) sugieren que el concepto de umbral de detección es una aproximación gruesa para describir una tendencia, como es la convergencia más o menos asintótica de la velocidad de ataque químico en la traza ( $V_t$ ) hacia la velocidad de ataque químico en el material virgen o "bulk" ( $V_b$ ). Paretzke (1972) comentó que "contrariamente a las emulsiones, en la formación de trazas en plásticos no puede encontrarse nada que pueda parecerse a un umbral". Zamani y Charalambous (1981) por su parte, adoptaron un criterio de probabilidad de detección y consideraron que solo una teoría de blancos puede explicar el comportamiento estadístico de la detección. Finalmente, Mazzei y Bernaola (1991, 1992) reportaron que, a nivel submicroscópico, la velocidad de traza media no es una función unívoca de la dosis depositada. También sugieren que es necesario considerar procesos dinámicos post-irradiación y los reajustes espaciales del daño para una mejor comprensión de la formación de las trazas. Si la cuestión es entonces, en qué medida está relacionado el umbral observable con la percepción, y dado que la mayoría de la información en este aspecto es obtenida por medio de microscopía óptica, queda claro que se

hace necesario obtener datos experimentales a nivel submicroscópico. En este sentido podría decirse que, al presente, el estudio de las características del fenómeno "umbral de detección", sería de utilidad para recorrer el camino inverso y así aportar algunas de las "llaves" a la explicación de los mecanismos de formación de las trazas. El tema del umbral de detección en polímeros fue estudiado por diversos autores (Benton, 1970; Fleischer y col., 1964, 1965, 1967, 1975; Somogyi y col., 1976; Katz and Kobetich, 1968, 1970; Beaujean y col., 1970; Murakami, 1974; Zamani and Charalambous, 1981, Katz, 1984; Paretzke, 1972; Luck, 1982; Ahlen, 1980; Grasso J.C., 1986; Durrani and Bull, 1987; Bernaola y col., 1993), pero es aún un tema que se encuentra en discusión. Las diferentes teorías propuestas hasta el momento para justificar la existencia de un umbral de detección establecen parámetros que predicen la respuesta de un dado detector a un determinado proyectil, definiéndose "valores críticos" de dichos parámetros para delimitar en qué regiones de energía y bajo qué condiciones, las trazas pueden observarse. Pero no siempre los datos experimentales concuerdan con lo esperado según estos criterios, lo que restringe la aplicabilidad de los mismos.

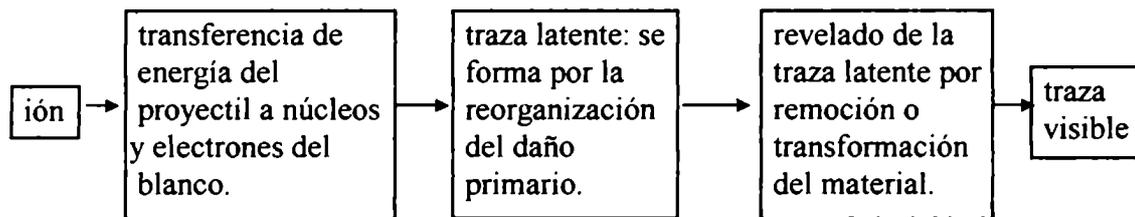
Para analizar la relación de estos parámetros con el umbral de detección habría que analizar bajo qué condiciones y a través de qué mecanismos una determinada partícula puede o no inducir una traza en el material especificado. En particular, en polímeros la condición  $V_t/V_b > 1$  se relaciona con la ruptura de las cadenas moleculares. Incluso la producción total de cadenas rotas es posible que no sea suficiente para explicar el umbral, y tal vez se debería considerar también la distribución espacial final del daño producido por el ión (Mazzei y Bernaola, 1991, 1992).

## **2.1 El proceso de formación de trazas.**

### **Mecanismos que intervienen en la formación de trazas.**

El proceso asociado a la formación de una traza en un dado material involucra mecanismos sumamente complejos, ya que están en juego las interacciones del ión con una colección de átomos del material, que a su vez están ligados entre sí con características que dependen de la naturaleza del detector. Las reacciones desencadenadas tras el paso del ión dependen en gran medida del tipo de detector (orgánicos e inorgánicos, por ejemplo) y son aún materia de investigación, ya que ciertos aspectos sólo se han evidenciado en los últimos años gracias al uso de técnicas experimentales de análisis más avanzadas.

Se podría establecer una “cronología” esquemática de la formación de la traza visible desde el ingreso del ión en el material de la siguiente manera:



El punto de partida es la transferencia de energía del ión a los electrones y núcleos del blanco, siendo éste el paso mejor conocido. En los pasos siguientes la energía depositada por el ión es convertida de forma no lineal en un daño potencialmente revelable (traza latente) y finalmente, mediante revelado, en la traza observable.

El primer paso corresponde a lo que podríamos denominar etapa "física" de la interacción, durante la cual las cascadas producidas por el ión y los electrones que él genera depositan su energía en el material blanco, y tiene una duración del orden de  $10^{-13}$  seg.

El segundo paso podría considerarse como una etapa "físico-química", durante la cual se desarrollan reacciones de 1ra. especie (los complejos creados en la primera etapa reaccionan entre sí) y de 2da. especie (reacción con el medio ambiente), posteriormente.

En el cuadro correspondiente al revelado, se ingresa en la etapa de metodología de observación de la traza, la cual introduce inevitablemente una modificación al sistema. Sin embargo bajo ciertas condiciones, ésta será la herramienta que permitirá obtener información sobre algunos aspectos de las etapas anteriores.

En las secciones que siguen se describirán brevemente aquellos aspectos que se consideran conocidos del esquema planteado.

### 2.1.1 La fase física

#### ***A<sub>1</sub>) Interacciones de las partículas cargadas con la materia***

Las partículas cargadas (específicamente protones, deuterones, partículas alfa u otros iones pesados), ceden su energía al medio que atraviesan, principalmente via tres procesos :

1) Las fuerzas electrostáticas entre las partículas y los electrones que rodean los núcleos del blanco que pueden conducir a procesos de ionización (los electrones son arrancados de sus órbitas) o de excitación (los electrones son llevados a estados menos ligados).

2) La desaceleración de la partícula tiene por efecto la emisión electromagnética: bremsstrahlung. Además, si tienen velocidades que superen la velocidad de fase de la luz en el medio, se produce radiación Cherenkov.

3) Las fuerzas electrostáticas que actúan directamente entre el ión y los núcleos del blanco pueden producir el desplazamiento de átomos del blanco, de tal forma que se ubiquen en lugares diferentes a los originales en la red o en las cadenas moleculares.

El mecanismo descrito en 2) prácticamente no participa en el fenómeno de la formación de trazas. En efecto, la radiación Cherenkov se produce a velocidades relativistas, y en esos casos sólo los materiales más sensibles registran trazas, sólo para iones muy pesados. En cuanto al bremsstrahlung, su intensidad a una dada energía de la partícula, es  $\propto (Z_1/M_1)^2 Z_2^2$ , donde  $Z_1$  y  $M_1$  son la carga y la masa de la partícula incidente y  $Z_2$  es la carga del núcleo blanco. Esta vía de pérdida de energía es relevante solo para partículas livianas tales como electrones. Para un ión pesado típico, p. ej. una partícula alfa,  $(Z_1/M_1)^2 = 0.25$ , y por lo tanto la pérdida de energía por bremsstrahlung es varios órdenes de magnitud inferior a la debida a electrones (donde  $(Z_1/M_1)^2 \approx 3 \cdot 10^6$ ).

Los procesos mencionados en 1) y 2) serían los principales responsables de la deposición de energía en el sólido. El proceso de deposición de energía a través de interacciones electrónicas puede esquematizarse en los siguientes pasos sucesivos

1) La energía es transferida a los electrones individuales del material blanco.

2) Se generan cascadas de colisiones electrónicas (electrones  $\delta$ ) que llevan consigo energía y carga negativa, a partir de los átomos que interactúan a lo largo de la trayectoria del ión, hasta distancias del orden de  $1 \mu\text{m}$ .

3) Se producen cascadas de colisiones atómicas, debido a la repulsión Coulombiana entre los iones positivos que han quedado a lo largo de la trayectoria del ión. El rango de esta cascada es mucho menor que la de electrones, correspondiendo a un diámetro del orden de  $0.01 \mu\text{m}$ .

La deposición de energía a través de interacciones nucleares se refiere a aquellas transferencias directas de momento y de energía del proyectil a los núcleos y átomos del blanco. Este mecanismo es considerablemente menos "suave" que el anterior, y prevalece a bajas energías, cuando los electrones que rodean los núcleos del blanco pueden ser considerados como

una "cáscara" impenetrable. Como consecuencia, los impactos con el ión poseen las características del choque entre esferas rígidas: las cantidades de energía transferidas por el ión son relativamente grandes, su trayectoria se hace discontinua y los núcleos del blanco reciben cantidades considerables de energía, lo que los transforma en generadores, a su vez, de cascadas electrónicas o atómicas. Por otra parte, en la medida que la velocidad del ión se aproxime a la de los electrones orbitales, tenderá a arrancar electrones, y eventualmente será neutralizado.

La Fig.1 muestra cualitativamente el aspecto de una curva típica de pérdida lineal de energía, o "stopping power"  $S(E) = dE/dx$ , para un ión en un sólido. Presenta un máximo característico o pico de Bragg, alrededor de 1 Mev/amu, que corresponde al máximo de la función de pérdida de energía electrónica. A energías superiores la función decrece como  $1/E$  - el rango de la teoría de Bethe (Spohr, 1990)- y a energías menores decrece como  $E^{1/2}$  - el rango de la teoría de LSS (Lindhard y col., 1963). A bajas energías, poco antes de que la partícula llegue a su rango (o recorrido máximo), prevalece el mecanismo 3). Se observa un máximo de  $S(E)$  a alrededor de 0.1 Mev/amu.

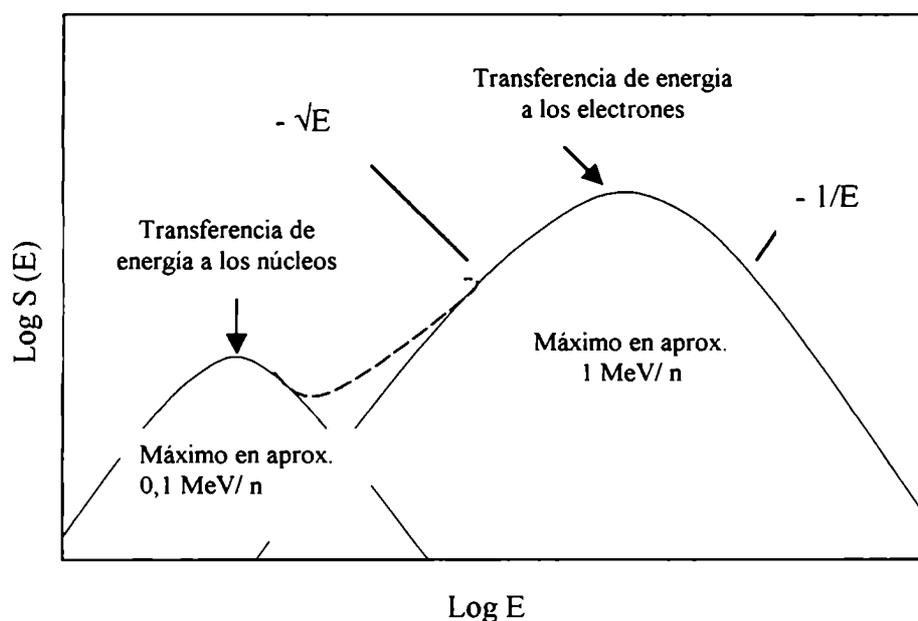


Fig. 1. Aspecto cualitativo de la función de frenado  $S(E)$  de un proyectil en un sólido, como función de la energía cinética del ión. A bajas energías del orden de 0.1 MeV/amu y por debajo, prevalece la transferencia de energía a los núcleos atómicos. Por encima de ese valor se impone la transferencia de energía a los electrones del sólido. Esta región, llamada de pérdida de energía electrónica, es la principal responsable por la formación de trazas. (Spohr, 1990)

Normalmente la función  $S(E)$  total se describe como suma de dos términos:

$$S(E) = S(E)_e + S(E)_n = (dE/dx)_e + (dE/dx)_n$$

referidos a las interacciones electrónicas y nucleares respectivamente.

Al tratarse de materia condensada, para tener en cuenta la composición del medio, se aplica una relación baricéntrica (ley de Bragg), que considera al medio condensado como la yuxtaposición de los átomos individuales sin ligaduras. Esta ley se utiliza comúnmente para calcular la transferencia de energía lineal en un cuerpo compuesto a partir de su valor para cada uno de sus componentes.

Existen relaciones semiempíricas que pretenden evaluar la “carga efectiva” de un ión con velocidad  $v$ . Una de las más utilizadas es

$$Z_{ef} = Z \{ 1 - \exp(-k \beta Z^{-2/3}) \}$$

donde  $Z$  es la carga de la partícula y  $k$  es un factor que vale 125 (Barkas, 1963), 130 (Heckman, 1987), o 137 según el cálculo sugerido por Spohr (Spohr, 1990). Sin embargo, en la mayoría de los casos, las interacciones de este tipo introducen correcciones de poco peso en la expresión de la pérdida de energía, respecto del término electrónico.

En lo que respecta a la formación de la traza, la inferencia de al menos una parte de los procesos que se desarrollan en el material, puede realizarse a partir de tres tipos de información:

- a) los tipos de materiales en los que se forman trazas revelables y en los que no.
- b) las correlaciones con velocidad y energía de los iones que producen trazas.
- c) las energías de activación para la recuperación térmica de la estructura regular original del material blanco, existente antes de la formación de la traza, es decir “track annealing”.

Con ciertas excepciones (que se evidenciaron recién en los últimos cinco años) las trazas se forman en aislantes eléctricos (silicatos, óxidos, plásticos, vidrios), pero no en buenos conductores (metales como Ag, Al, Cu) y semiconductores como Si y Ge. Por esto a partir de a) se deduciría que la buena conducción eléctrica en general impedirá la formación de las trazas. Respecto de b), los efectos debidos a la masa y velocidad del ión podrían ser sistematizados con la finalidad de encontrar valores mínimos necesarios de algún parámetro (por ejemplo del número de electrones eyectados directamente, por unidad de camino recorrido) por encima del cual las trazas pueden formarse. Este umbral diferiría de material a material, pero su existencia implicaría que los efectos electrónicos son críticos. El análisis de los fenómenos relacionados con c), en cambio, presentaría otro punto de vista. Las energías de activación para annealing de

las trazas son típicas de las de difusión atómica, y no de los procesos electrónicos. Es decir que la traza estaría relacionado con los defectos atómicos.

Entonces, cómo determinan los procesos de ionización la formación de las trazas, si la misma consiste en defectos atómicos? Una solución a esta pregunta se muestra en la Fig. 2a). El ión al atravesar el material interactúa en tiempos del orden de  $10^{-17}$  s. con los átomos del mismo. Esta primera interacción es seguida por una cascada electrónica que se esparce rápidamente

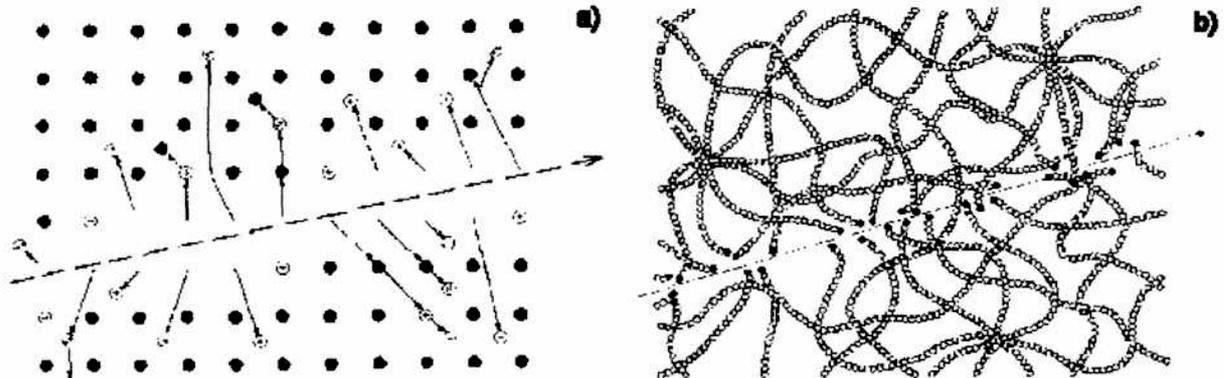


Fig. 2. a) Formación de la traza según el mecanismo de pico de explosión iónica. La partícula en movimiento provoca la eyección de los electrones. La región queda cargada positivamente, es inestable, y las fuerzas coulombianas conducen al desorden atómico. b) En los plásticos, las rupturas de cadena permiten el ataque químico preferencial a menores densidades de daño. (Fleischer, 1995)

alrededor de la trayectoria del proyectil, dejando detrás de ella a lo largo del eje de incidencia del ión una zona positivamente cargada en estado de plasma. Luego las cargas de igual signo repelen a varios de estos iones a posiciones diferentes de las originales, creando una región de desorden atómico. Para el caso de materiales dieléctricos, esta nube de plasma explota debido a la repulsión coulombiana de los iones positivos que se han formado dentro de ella. Este fenómeno es conocido como Explosión Coulombiana y genera a su vez una cascada de colisiones atómicas que finalmente termina en una escala de tiempos del orden de  $10^{-12}$  s., dejando como resultado una nube de átomos intersticiales y vacancias. Como se mencionó anteriormente una estimación de la extensión radial de estas cascadas puede establecerse en el orden de  $\sim 100$  a  $1000$  nm para la cascada electrónica y de  $\sim 10$  nm para la atómica.

Inmediatamente después del pasaje del ión, el "core" o zona central de la traza latente es una región altamente agitada con una densidad que se aparta significativamente de la del material original. Los mismos átomos intersticiales y las vacancias se encuentran rodeados por una zona intensamente agitada correspondiendo ésto a un pico térmico localmente confinado.

Seiberling y col. (1980) la describen como una zona cilíndrica extremadamente caliente, de átomos en un semi-equilibrio térmico, hipotéticamente correspondiente a una temperatura de varios miles de grados centígrados.

A partir del principio de incerteza de Heisenberg, Enge (1995) propone una estimación de las dimensiones del "core" de la traza latente. En efecto  $\Delta E \Delta t \geq \hbar = \frac{1}{2} \pi 5.5 \cdot 10^{-27}$  erg.s. Utilizando  $\Delta E = 6.6$  eV o 66 eV como la energía de ionización mínima y promedio respectivamente para materiales plásticos, obtenemos  $\Delta t = 10^{-16}$  o  $10^{-17}$  s respectivamente, para el menor tiempo en el cual se produce el evento de formación de la traza. Ninguna información puede viajar a una velocidad superior a la velocidad de la luz, por lo tanto el "evento de formación de la traza" se dispersa en  $10^{-16}$  a  $10^{-17}$  s a distancias de entre 300 y 30 Å. Es decir una energía promedio de 66 eV que está relacionada con un radio de core de alrededor de 30 Å, lo cual concuerda con algunos de los datos experimentales disponibles.

En el caso particular de los polímeros, puede verificarse que estos materiales son decididamente más sensibles que los inorgánicos, para la detección de trazas. A los anteriormente mencionados en forma general, es necesario agregar en este caso argumentos adicionales para la comprensión de la formación de trazas. En estos materiales las cadenas moleculares pueden estar separadas por ligaduras químicas a las que se puede romper con transferencias de energía menores que las necesarias típicamente para la producción de ionizaciones (2-3 eV vs. 10-15 eV). Por otro lado, los polímeros de menor peso molecular medio se disuelven más rápidamente cuanto más cortas son las cadenas, por lo que una región con muchas puntas de cadenas (Fig. 2b) será revelable químicamente de forma preferencial. Parecería razonable suponer que una condición mínima para la detección, sea la ocurrencia de al menos una rotura de cadena por distancia atómica a lo largo de la trayectoria de la partícula. Naturalmente a mayores niveles de ionización las repulsiones coulombianas también se producirán, de tal forma que tanto los átomos desplazados como las puntas de cadenas estarán presentes en las trazas (Fleischer, 1995).

Es decir que, si bien el daño se asocia fundamentalmente al efecto de los electrones secundarios, la generación de trazas es debida esencialmente al proceso de rotura de uniones químicas en el material, a lo largo de la trayectoria del proyectil. El proyectil produce roturas de cadenas en el material polimérico lo que genera una redistribución de las cargas en la molécula del polímero. Esto da lugar al surgimiento de uniones químicas no saturadas y a un reacomodamiento estructural de las moléculas del polímero mediante la producción de cross-

linking (o entrecruzamiento de cadenas). En forma adicional, en materiales orgánicos, fuera de esta zona se generan moléculas químicamente activadas, o radicales libres que se difunden en el material. El proceso de daño propiamente dicho es fundamentalmente radioquímico, caracterizándose por una degradación acumulativa del polímero, desarrollada en forma continua e irreversible.

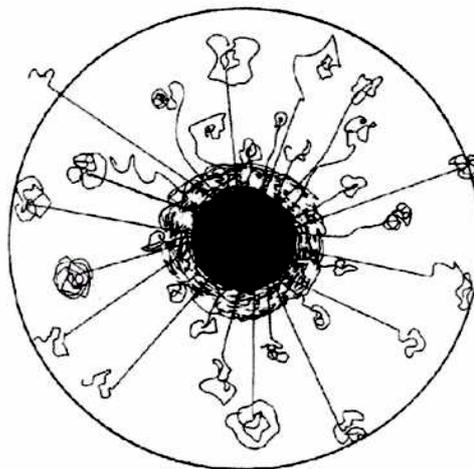


Fig. 3. Esquema del corte de una traza latente en un polímero. La zona negra central (core) corresponde a una región de intenso daño, en donde se han producido cascadas de núcleos desplazados. El core está rodeado por el halo (región de la cascada electrónica). Entre ambas hay una región de moléculas químicamente activadas. (Chatterjee y Magee)

Tanto la eyección de los electrones como la rotura de ligaduras son procesos estadísticos a escala atómica. Aunque en el umbral de detección de una partícula siempre habrá regiones “promedio”, microscópicamente las trazas consistirán de grupos de daño con regiones “sanas” intercaladas. Excepto para cristales altamente anisótropos como las micas, estas discontinuidades del daño, o en otras palabras, los efectos de las zonas rápidamente atacables con las que se disuelven lentamente, son “promediadas” por el proceso de etching o revelado químico. A niveles de ionización que estén bien por encima del correspondiente al umbral, el daño será claramente continuo y las trazas anchas. Esto pudo comprobarse en algunas observaciones directas con microscopio electrónico de muestras de mica por ejemplo, donde el ancho de la traza fue de más de 100 Å.

### **A<sub>2</sub>) Modelos de formación de trazas**

En general el objeto de todos los modelos propuestos en la bibliografía por diversos autores para la explicación del registro de trazas, es investigar la dependencia de la estructura

física primaria de la traza con los parámetros que caracterizan a la partícula y determinar aquellas características de la estructura física primaria que puedan definir la calidad de la radiación. A veces se hacen críticas injustificadas a los modelos físicos en el sentido de que no tienen en cuenta cambios en el efecto final a causa de variaciones ambientales o en el ataque químico. Los modelos físicos tratan de reducir los datos de entrada P (partícula) a una o más cantidades características que describan una propiedad relevante de la estructura de la traza, T, chequeando la consistencia con los datos de salida (a los que podríamos representar por V (la velocidad de ataque químico en la traza). Todas las otras fases son representadas por una suerte de caja negra que se mantiene constante y cuya respuesta es tomada en cuenta a través del menor número posible de parámetros de ajuste. Luego un modelo que intente correlacionar P, T y V solamente, es incapaz de describir los procesos químicos o sus posibles cambios a causa de variaciones ambientales o en el proceso de ataque químico, siendo casi impensable que pudiera hacerlo (Paretzke, 1972).

Algunos de los modelos propuestos en la bibliografía son:

#### **a) Pico de desplazamiento**

Especialmente orientado a la explicación del fenómeno en materiales inorgánicos, este criterio atribuye la formación de la traza latente a los átomos desplazados de su posición original en la estructura cristalina. Crozaz y col. (1969), han demostrado que los átomos de retroceso del material pueden llegar incluso a formar trazas secundarias. Es posible estimar la contribución de estos átomos en el proceso de formación de trazas: los átomos pueden ser desplazados ya sea por colisiones elásticas o inelásticas, pero la sección eficaz de éstas últimas es varios órdenes de magnitud menor que la de las colisiones elásticas, por lo que su contribución puede ser despreciada. Por otra parte la sección eficaz de dispersión elástica es bastante alta (Maurette, 1966) y por ejemplo un ión de argón de 3 MeV/amu en mica, producirá a lo largo de su trayectoria alrededor de 300 dispersiones cuyas energías superarían la energía de desplazamiento de la red (25 eV). Bajo estas condiciones, la aparición de trazas al final del recorrido de la partícula se produciría con mayor facilidad (hay mayor cantidad de átomos de retroceso), cosa que no fue observada

#### **b) Pico de explosión iónica**

Este modelo, propuesto inicialmente por Fleischer, Price y Walker (1965b) se basa en los mecanismos descriptos en secciones anteriores referentes a la creación de una región en que los

iones positivos presentan una configuración electrostáticamente inestable, a lo largo de la trayectoria del ión incidente. Estos iones positivos se repelen mutuamente hasta ser finalmente neutralizados por los electrones libres del material. Considerando que el tiempo necesario para la recombinación electrón-ión positivo es largo comparado con el tiempo de vibración de la red ( $10^{-13}$  s), las repulsiones mutuas pueden llevar a estos iones a posiciones intersticiales. Si la conductividad eléctrica del material es alta, los electrones neutralizan a los iones positivos prácticamente en su posición geométrica original en el momento de la interacción. Si por el contrario la conductividad es baja, los iones positivos debido a su repulsión recíproca, tienen tiempo de desplazarse de la posición original antes de ser neutralizados por los electrones, de tal forma que se producirá un cambio estructural. Las tensiones de la red se fijan alrededor del "core" de la traza.

Para que las trazas se formen, según este modelo deben cumplirse además ciertas condiciones:

1) El stress electrostático debe ser mayor que la fuerza mecánica del material. Si dos átomos han recibido una ionización promedio de  $n$  unidades de carga  $e$  cada uno, y están separados por una distancia  $a_0$  (el espaciado interatómico), la fuerza entre ellos es:

$$\frac{n^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a_0^2}$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío, y  $e$  es la carga del electrón. La fuerza por unidad de área (stress electrostático) es por lo tanto

$$\frac{n^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon a_0^4}$$

Fleischer y col. tomaron como aproximación para la fuerza mecánica del material el valor  $Y/10$ , donde  $Y$  es el módulo de Young. El criterio para la formación de la traza podría expresarse entonces

$$n^2 > \frac{4\pi \epsilon_0 \epsilon a_0^4 Y}{10 e^2}$$

El miembro derecho de la desigualdad fue denominado "cociente de esfuerzo" del material por Fleischer y col. Este cociente muestra una correlación relativamente buena con la sensibilidad de los materiales detectores. Para polímeros su valor es de aproximadamente 0.01 (es decir  $n > 0.1$ )

de forma que la desigualdad es satisfecha por partículas suavemente ionizantes comparativamente, mientras que para cristales inorgánicos es  $\sim 1$ .

2) Para que las trazas sean atómicamente continuas, debe existir al menos un evento de ionización por plano atómico. Fleischer mostró que esta condición se cumple aproximadamente en las regiones de la trayectoria de la partícula donde se visualizan trazas.

3) Si el core de iones positivos sobrevive lo suficiente ( $\geq 10^{-13}$  s) como para que se forme la traza, entonces la densidad de electrones libres  $n_f$  debe ser baja. Fleischer y col mostraron que cuantitativamente esto implica que

$$n_f < \frac{e n}{\pi a_0 \mu_n k T t}$$

donde  $\mu_n$  es la movilidad del electrón,  $T$  la temperatura absoluta,  $k$  la constante de Boltzmann, y  $t$  el tiempo de difusión de los electrones, típicamente  $10^{-13}$  s. Esta condición es satisfecha por los materiales aislantes pero no por metales.

4) El core de iones positivos contiene una alta concentración de agujeros. La movilidad de los mismos no debería ser demasiado alta, porque de otra manera el core se neutralizaría antes de que la repulsión pudiera producirse. Los buenos semiconductores, sobre esta base, no deberían ser capaces de registrar trazas.

A partir de este modelo surge un parámetro, la ionización primaria, que proveería un buen criterio para la etchabilidad de las trazas, que parecería explicar una buena cantidad de los datos experimentales, al menos para sólidos cristalinos.

En síntesis, el modelo de explosión iónica parece ser un mecanismo adecuado para la formación de las trazas, al menos para materiales inorgánicos.

Desde el punto de vista del pico de ionización, la razón para que los buenos conductores no registren trazas está clara. Si la inestabilidad coulombiana se neutraliza lo suficientemente rápido por relajación electrónica o movimiento de los agujeros, el arreglo de iones positivos dejará de existir antes de que los iones más masivos y lentos puedan ser desplazados por la repulsión mutua. En metales y buenos superconductores hay portadores en abundancia y por lo tanto los desplazamientos en la red son anulados.

Por ello resulta sorprendente el descubrimiento, verificado por varias observaciones realizadas por distintos investigadores (Barbu y col., 1995) y (Provost y col., 1995), de la existencia de trazas en conductores razonablemente buenos como metales puros, compuestos intermetálicos y óxidos superconductores. Respecto de los mecanismos de formación de trazas

en estos materiales, la única propiedad particular de los materiales conductores que muestran trazas es que son ordenados. Los metales que muestran trazas son también únicos pero en otro sentido. Cada uno de estos metales sufre una transformación alotrópica hacia otra estructura cristalina por encima de la temperatura ambiente. Acaso el pico térmico producido por la ionización es el responsable de una transformación o de un estado de desorden permanente? Por otra parte, la creación de daño encontrada en blancos metálicos puros así como en compuestos intermetálicos bajo excitaciones electrónicas implicaría efectos colectivos. Este es un tema actualmente en estudio.

### **c) El modelo de los rayos delta.**

Este modelo, propuesto inicialmente por Katz y Kobetich (1968) relaciona la respuesta de un detector irradiado con una radiación de referencia, con la respuesta tras irradiación con iones pesados energéticos. Considerando el hecho que grandes dosis de electrones y rayos  $\gamma$  pueden incrementar la velocidad de ataque químico en varios materiales, afirman que es la energía depositada por los rayos  $\delta$  o electrones secundarios, y no la ionización primaria, la que permite la formación de la traza, y especialmente la depositada dentro de un radio del orden de 20 Å del eje de incidencia del ión. Los electrones liberados por el ión incidente tendrán un amplio espectro de energías cinéticas, con un pico importante a bajas energías. Si la partícula incidente es un fragmento de fisión de 100 MeV de energía y  $A = 100$  amu, entonces la energía máxima impartida a los electrones  $w_{\max}$  será de aproximadamente 2 keV. Un rayo  $\delta$  de esta energía tendría un rango de aproximadamente 500 Å en Al. Rayos  $\delta$  de esas características producirán una cantidad considerable de ionización, que en cierta medida se dispersará en un volumen apreciable del material a lo largo de la trayectoria del ión. Con el objeto de evaluar la deposición de energía por rayos  $\delta$  como función radial de la distancia a la trayectoria, Kobetich y Katz (1968) calcularon el número de rayos  $\delta$  por unidad de camino del recorrido del ión y emplearon relaciones empíricas para el rango de los electrones en función de la energía. La mayor parte de la energía transportada por dichos rayos  $\delta$  es depositada dentro de unas pocas decenas Å de la trayectoria del ión. Otros autores (Paretzke, 1974; Fain y col., 1974), también realizaron cálculos detallados de la dosis depositada alrededor de la trayectoria del ión. Para iones rápidos cerca de la mitad de la pérdida de la energía se convierte en energía cinética de los electrones, de la pérdida de energía restante alrededor de la mitad se emplea en la excitación de

los electrones. La energía residual (~1/4 de la pérdida de energía original) sería necesario para superar el potencial de ionización de los átomos del blanco (Paretzke, 1977)

#### d) Pico térmico

Billington y Crawford (1961) y Bonfiglioli y col (1961) sostienen que a lo largo de la trayectoria de la partícula se produce un pequeño cilindro en el que se sobrepasa una cierta temperatura crítica, y que luego se enfría rápidamente por conductividad. Esto marcaría una diferencia entre la zona del material que alcanza ese valor de temperatura respecto del material que no lo hace. Los responsables por este aumento localizado de la temperatura serían los electrones eyectados durante el paso del ión. Ciertos cálculos (Morgan y col., 1970) muestran que un fragmento de fisión (que pierde un promedio de 30 MeV/ $\mu\text{m}$  de energía repartida dentro de un cilindro de 100 Å de radio) produciría una temperatura del orden de los 24000 °K en la zona del eje de incidencia del ión. Una temperatura tal, manteniéndose durante un lapso lo suficientemente largo, haría que fueran probables procesos tales como fusión, recristalización, evaporación superficial, etc.

El modelo de "pico térmico" asume que la energía depositada corresponde a un aumento abrupto de la temperatura en un pequeño volumen cilíndrico alrededor de la trayectoria del ión en el momento del pasaje del mismo, y a tiempos mayores, esta energía térmica se difunde radialmente. La activación de un dado elemento de volumen a distancia  $r$  de la trayectoria del ión correspondería a su historia térmica. El perfil radial de temperaturas (Vineyard, 1976) puede obtenerse como solución de la ecuación diferencial de difusión térmica. Considerando que el calor específico y la conductividad térmica son independientes de la temperatura y constantes en todo el medio, se llega a una solución dependiente del tiempo del tipo

$$T(r,t) = T_0 + \frac{A}{t} \exp \left\{ -B \frac{r^2}{t} \right\} \quad (1)$$

donde las constantes A y B dependen de la conductividad térmica  $\kappa_0$ , del calor específico  $c_v$ , y de la pérdida de energía lineal:

$$A = S(E)/4\pi\kappa_0 \quad B = c_v / 4 \kappa_0$$

Chadderton y col. (1966) y Chadderton (1988) presentaron consideraciones más detalladas de la manera en que la excitación electrónica producida por fragmentos de fisión es transferida a los átomos de la red. Encuentran que en metales la energía es perdida por los rayos

delta primariamente por colisiones electrón-electrón hasta para electrones de muy baja energía, porque la pérdida de energía por colisión es mayor, y el tiempo de relajación es más corto, que para las interacciones electrón-fonón. Luego, la excitación es distribuida en un gran volumen por los electrones antes de que se produzca una transferencia de energía significativa a la red; y por lo tanto la temperatura pico a la cual la red del metal puede ser llevada, es baja.

En aislantes, por otra parte, los electrones pueden interactuar eficientemente con los modos de vibración acústicos y polares de la red; y en realidad una vez que la energía de los rayos delta cae por debajo de la del ancho del band-gap (o sea varios eV), se anula la posibilidad de que los rayos delta permitan más electrones en la banda de conducción del cristal. Así, las colisiones electrón-fonón son los procesos de pérdida de energía predominantes en aislantes, y la excitación es comunicada a la red en esos materiales más eficientemente. Parece claro que los rayos delta de alta energía y largo rango no contribuirán significativamente a la formación de un pico térmico intenso y estrecho, así una formulación detallada del modelo de pico térmico podría producir una correlación entre la capacidad del detector de ser atacado preferencialmente por el agente químico y algún parámetro de energía restringido.

En los últimos años fue desarrollado el modelo de las excitaciones de baja energía (Danziger y Andrassy, 1990) para predecir la estructura de las trazas de iones pesados en algunos sólidos. En general este modelo describe la reacción de sólidos vítreos ante una perturbación externa. En este caso es el movimiento del ión pesado a través del sólido el que se interpreta como una distorsión externa, la cual inicia procesos de interacción internos generando un cambio abrupto en el potencial del sistema investigado. Esta variación del potencial, a su vez origina fenómenos de respuesta. Esto significa que hay una reacción del sólido sobre este cambio de potencial, basado en las propiedades físicas y químicas del material. Se sabe que estos procesos pueden ser descritos por un sistema de dos niveles, es decir, que existen dos estados de equilibrio que difieren en una pequeña cantidad de energía, de forma tal que es posible la transición de un estado al otro. Los procesos locales de este tipo están correlacionados y podría haber, por ejemplo, cambios de la polarización local causados por cambios en la polarización de las moléculas debidos a la "deslocalización" de las cargas que surge de la interacción del ión pesado con el material polimérico.

Se muestra que, dentro de un rango limitado, la dependencia de la velocidad radial de ataque químico depende de la distancia a la trayectoria del ión, la cual puede ser descrita por la función respuesta desarrollada para el modelo de las excitaciones de baja energía. El cambio abrupto en la curva de la función respuesta se refiere al hecho de que a mayores distancias de la

trayectoria del ión, si bien hay distorsiones, éstas no están conectadas con la acción de las excitaciones de baja energía.

### 2.1.2 La fase química

#### ***B<sub>1</sub>) Mecanismos asociados a la rotura de cadenas***

Se mencionó anteriormente que en el caso de los polímeros la generación de trazas estaría asociada fundamentalmente con la rotura de cadenas del material, y con procesos radioquímicos posteriores como producción de moléculas químicamente activadas, difusión de radicales libres, etc.

En efecto, se ha comprobado que los plásticos muestran un aumento de la reactividad química tras irradiación con rayos gamma o electrones por lo que la escisión directa de las cadenas del polímero por la partícula ionizante o por los rayos delta sería importante para la formación de la traza. En algunos trabajos (O'Sullivan y col, 1982) se muestra que la formación de trazas en polímeros se correlaciona con el valor G (número de rupturas de cadena por cada 100 eV de energía depositada) y parece que este proceso, que resulta del decaimiento de electrones excitados, sería un factor decisivo en la formación de trazas en polímeros.

Por su parte Marletta (1990), en polímeros de distintos tipos, estableció que la rotura de ligaduras dentro de una molécula es irreversible, lo que conduce a su fragmentación y pérdida de especies volátiles; que también hay formación de ligaduras químicas entre distintas moléculas o partes de una macromolécula (cross-linking); y que se produce la formación o desaparición de grupos no saturados en la estructura molecular. Lo que fundamentalmente nos resulta de interés es que encuentra una dependencia de estos fenómenos con los parámetros de la radiación: LET (transferencia lineal de energía), flujo, energía, lo que podría relacionarse directamente con algunos aspectos de nuestro trabajo.

En efecto, hay evidencia experimental de este tipo de relaciones (al menos para ciclohexano y benceno), lo que permite considerar que los distintos mecanismos de deposición de energía pueden dar lugar a reacciones químicas diversas. En particular, el término electrónico producirá especies químicas altamente excitadas, moléculas ionizadas y excitaciones colectivas, mientras que las colisiones binarias producen fragmentos, especies excitadas y radicales. La diferencia surge del hecho que los precursores excitados formados por el relax del término electrónico (luego de la interacción del ión primario) se produce con la minimización de la energía como factor conductor, mientras que la rotura de uniones inducida por colisiones

binarias es intrínsecamente un proceso aleatorio, el cual podrá producir especies en forma también aleatoria, principalmente fragmentos altamente inestables. En lo que respecta a la distribución del daño a lo largo de la trayectoria, la distancia entre zonas dañadas es reducida. Éstas regiones se pueden superponer, y por lo tanto los efectos químicos a lo largo de la traza se incrementan

Por todo lo expuesto anteriormente, una de las consecuencias de la degradación sufrida por el material con mayor incidencia en el posterior desarrollo de una traza, es la disminución del peso molecular, magnitud que definiremos a continuación.

Como resultado de los métodos de polimerización mencionados en el Capítulo 1, los largos de cadena producidos, son variables. Por este motivo es necesario caracterizar cuantitativamente toda la distribución, o al menos expresarse en términos de longitudes de cadena promedio y pesos moleculares promedio. El grado de polimerización promedio  $\bar{i}$  está definido como el número promedio de unidades de repetición en las cadenas de polímero. Íntimamente relacionado con  $\bar{i}$  está el peso molecular numérico promedio ( $\overline{Mn}$ ) que es igual a  $\bar{i}$  multiplicado por el peso molecular de la unidad de repetición.

La distribución de pesos moleculares (MWD) para un polímero, es de gran importancia para la determinación del comportamiento del mismo ya sea en solución, fundido, o en su forma sólida. Por ejemplo, los modelos de fluidez del polímero líquido se basan fundamentalmente en datos precisos de MWD a fin de que las predicciones de tales tratamientos sean adecuadamente evaluados. Hay otros aspectos del comportamiento de un polímero (índice de refracción, color, propiedades eléctricas) que son independientes de esta magnitud.

La manera de obtener la información aportada por una curva de distribución de pesos moleculares es a través de una operación denominada fraccionamiento, que se describirá oportunamente, junto con otras técnicas experimentales.

## **B<sub>2</sub>) Creación de especies químicas. Radicales libres**

Se mencionó anteriormente a los radicales libres entre las especies químicas producidas a raíz de la rotura de las cadenas poliméricas. A continuación se describirán brevemente sus características.

Un radical libre puede ser definido como cualquier especie química que posea un número impar de electrones (Pryor, 1966). Algunos ejemplos se muestran en la Tabla I.

Especie	Nombre
CH <sub>3</sub> •	Radical metil
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> •	Radical fenil
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\cdot \end{array}$	Radical acetato

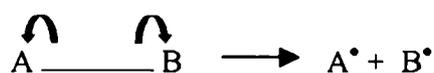
TABLA I

Todos los enlaces químicos están virtualmente formados por dos electrones. Por lo tanto estos enlaces pueden romperse según dos posibilidades. En la primera, ambos electrones del enlace permanecen adheridos a uno de los fragmentos:



Como los dos fragmentos tienen distinta carga, a este proceso se lo denomina heterólisis, y a los fragmentos cargados se los llama iones.

En el segundo tipo de proceso de ruptura de enlaces, los dos electrones del enlace se dividen simétricamente:



A este proceso se lo llama homólisis y los fragmentos son radicales libres.

Los radicales libres pueden producirse por tres vías: por escisión térmica de los enlaces, por procesos de óxido reducción de un sólo electrón, o por irradiación de las moléculas para romper los enlaces. En el primer caso, las uniones se rompen y se forman radicales, cuando las moléculas son calentadas a temperaturas lo suficientemente altas. Por ejemplo, la energía del enlace normal carbono- carbono es de alrededor de 90 kcal/mol, y la excitación térmica de las moléculas es la suficiente para romper estas uniones a temperaturas entre 450°C y 650°C.

En el segundo caso la producción de radicales resulta de la reacción entre dos miembros de un par redox, por lo que la velocidad de creación de radicales puede ser controlada, variando la concentración de estas dos especies. Las reacciones redox más importantes para la formación

de radicales, son aquellas que involucran un ión metálico, que puede sufrir una transferencia de un electrón.

La energía necesaria para producir la rotura de las cadenas en el último caso, puede ser entregada por cualquier forma de radiación electromagnética (ultravioleta, luz visible, o rayos X), o corpuscular (electrones, protones, neutrones, o iones pesados, por ejemplo). Éste es el mecanismo por el cual se producen radicales libres en un detector plástico, al ser irradiado con iones pesados.

La mayoría de los radicales libres son tan reactivos que existen a tiempos largos sólo en soluciones extremadamente diluídas. Sin embargo, la presencia y naturaleza de estos radicales pueden ser detectadas por las propiedades magnéticas debidas a la presencia del electrón no apareado. Desde 1945 se emplea una técnica que mide directamente el paramagnetismo de un electrón no apareado. A este método se lo denomina resonancia paramagnética electrónica o resonancia de spin electrónico (EPR o ESR)

De acuerdo con observaciones realizadas por Edmonds y Durrani (1979) en policarbonatos irradiados, se concluye que la señal ESR está de acuerdo con lo esperable de una estructura polimérica de esas características, pero que esta señal no está asociada con la capacidad de ser revelada o “etchabilidad” de la traza latente. Se sugiere en cambio que la “etchabilidad” de la traza latente está relacionada con los fragmentos moleculares producidos por la ruptura de cadenas. Es decir que si bien se muestra que la señal de ESR es consistente con la presencia de radicales libres asociados con la matriz del polímero la presencia de estas especies no estaría correlacionada con la “etchabilidad” de las trazas latentes.

### **B<sub>3</sub>) Detección y Atrapamiento de radicales libres**

Uno de los inconvenientes para detectar la generación de radicales libres es que su vida media generalmente es corta, dado que reaccionan rápidamente entre sí o con los componentes del medio que los circunda. Tanto la posibilidad de atrapamiento de radicales libres por parte de radicales estables como la conversión de radicales libres a radicales estables en forma controlada son alternativas que permiten obviar este inconveniente.

Por su naturaleza los radicales libres orgánicos son especies reactivas transitorias, y por lo tanto sus concentraciones en estado estacionario son muy bajas. Concentraciones de radicales libres de  $\sim 10^{-6}$  mol/L dan fuertes señales de ESR, mientras que el límite de detección está usualmente entre los  $10^{-8}$  y  $10^{-9}$  mol/L. En aquellos casos en que hay concentraciones detectables de radicales libres, el número de espines puede ser estimado por la comparación de la señal de

ESR de la muestra con la de una sustancia de referencia, de concentración conocida. Por ejemplo, puede usarse una solución de un radical libre persistente, como el DPPH, diphenilpicrylhydrazyl ( $\text{Ph}_2\text{NNC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ ). Esta persistencia se debe a la gran probabilidad de delocalización del electrón no apareado del átomo de oxígeno relacionado con el radical picril. El radical DPPH es violeta profundo, y estable por años en su forma sólida. Aún en solución  $10^{-5}$  M el color es mensurable, y puede utilizarse como indicador para detectar la presencia de radicales así como un indicador ácido-base puede ser utilizado en una titulación.

Si la velocidad de una reacción se ve afectada por la presencia de especies que se caracterizan por reaccionar rápidamente con radicales, se puede concluir que en dicha reacción hay radicales involucrados. Por ejemplo, el DPPH inhibe la polimerización de olefinas monoméricas tales como el estireno. La conclusión es que la polimerización involucra intermediarios radicales y que estos intermediarios son "atrapados" por el DPPH. También oxígeno, azufre y muchas otras sustancias en solución pueden ser utilizadas como "scavengers" o atrapadores de radicales.

Cuando el DPPH está en solución en cloroformo, el espectro de absorción revela en el espectro UV visible la presencia de dos bandas de absorción situadas respectivamente a 530 y 332 nm. La posición del máximo de cada una de estas bandas depende de la naturaleza y de la cantidad de solvente. La banda de 530 nm aparece como una característica del electrón no apareado. (Moliton y col., 1982)

En un trabajo realizado por Boyett (1970), antecedente importante para la realización de una de las experiencias realizadas en este trabajo, se especifica que hay que agregar muy poca cantidad de DPPH a la solución de polímero ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  M) para la preparación de películas delgadas, partiendo de la base que en sólidos los radicales permanecen atrapados por largos períodos a temperatura ambiente. En polietileno, por ejemplo, sólo dos tercios de los radicales inducidos por radiación desaparecieron dentro de los 3 meses a 25 °C. Se espera que debido a la baja concentración de DPPH, no todos los radicales libres formados están lo suficientemente cercanos a las moléculas de DPPH para ser atrapadas inmediatamente, por lo que el proceso prosigue luego de la irradiación hasta la completa eliminación de los radicales. No queda definido si en este proceso domina la difusión de las moléculas de atrapador hasta el lugar en que se hallan los radicales o viceversa, si bien hay evidencia de que los radicales atrapados pueden migrar a lo largo de la cadena de polímero.

La naturaleza de los radicales libres producidos por irradiación en el caso específico de los policarbonatos fue estudiado por algunos autores. Según las conclusiones obtenidas por

Ferain y Legras (1993a), algunos de los radicales producidos en policarbonato (PC) irradiado con iones pesados se deben a escisiones de los grupos carbonato, conduciendo a la producción simultánea de CO y CO<sub>2</sub> cuya evolución estaría asociada con la creación de volúmenes libres. La concentración de estos radicales aumenta con la cantidad de energía depositada durante la irradiación en forma no lineal, y una alta concentración de radicales conduce a efectos de saturación. Los radicales producidos en PC mantienen una densidad estable cuando la folia es mantenida a temperaturas por debajo de los -20 °C luego de la irradiación (resultado que nos exigió tomar precauciones en cuanto a la forma de guardar las muestras en nuestros experimentos). Aparece una saturación a altas dosis, probablemente causada por una disminución en el número de sitios que pueden formar radicales, y por incremento en la frecuencia de combinación de los radicales. En otro trabajo (Ferain y Legras, 1993b) los mismos autores identifican a los radicales creados en PC y DPC irradiados con iones pesados, y establecen que éstos se combinan o reaccionan con O<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>O llevando a la formación de nuevos compuestos: incluso algunos de los grupos creados poseen características tales que dan lugar a la disminución del peso molecular y a la aparición de bifurcaciones, aunque también puede aparecer una fracción insoluble.

En cambio, en otros estudios relacionados con este tema (Gagnadre, y col., 1993), para PC irradiado con protones y iones Li de 250 keV (dos de los iones utilizados en nuestras experiencias, aunque con distinta energía), se observó que la irradiación resulta en disociación de enlaces solamente, y no hay creación de nuevas uniones. Por otra parte, el resultado de que las muestras irradiadas con Li<sup>+</sup> de 250 keV presentan un mayor grado de disociaciones que cuando el material es irradiado con H<sup>+</sup> de igual energía (que puede explicarse por el hecho de que la energía depositada es mayor en el primer caso), ofrece un antecedente importante para nuestros propios resultados, que se discutirán en el Cap. IV. También analizan el tipo de disociaciones que ocurren, logrando establecer, según su importancia, el orden en que se producen.

## **2.2 El ataque químico frente al material dañado**

En la mayoría de las aplicaciones de los SSNTD se realiza un revelado de la traza latente, para amplificarla y hacer posible su visualización mediante el microscopio óptico. La metodología más usual es la de ataque químico (chemical etching), ya mencionado en el

Capítulo 1. Al igual que en el caso de los mecanismos de formación del daño, no está totalmente definido lo que sucede durante el procesado químico de los detectores. Los estudios realizados sobre el tema son relativamente escasos.

El grupo de Apel (Apel y col., 1988; Apel y col, 1990), a partir de mediciones realizadas por diversos métodos, analizaron las propiedades del etching de trazas en el rango de diámetros submicroscópicos de 1-60 nm. Estos autores asumen que alrededor de un core altamente dañado que puede sufrir un etching selectivo (en el centro de la traza tiene lugar una descomposición intensa, y por lo tanto la velocidad de ataque químico aumenta varios órdenes de magnitud), existe un “halo” donde el cross-linking puede predominar sobre la rotura de cadenas. El daño intenso en el core podría ser producido por el bien conocido mecanismo de pico de explosión iónica mientras que el proceso de cross-linking, que tiene lugar en la región comprendida entre los 30 y 50 nm de radio aparece como un fenómeno inesperado, ya que la dosis a esa distancia del eje de incidencia es relativamente baja ( $\leq 10$  kGy). Esto podría explicarse por la alta concentración de radicales formados en la penumbra de las trazas debido a la eliminación de átomos de hidrógeno de la cadena de polímero. En principio se puede admitir que en el corto periodo de la explosión iónica sólo los iones de hidrógeno muy móviles pueden ser desplazados por fuerzas electrostáticas de las moléculas ionizadas no ubicadas en la vecindad inmediata de la trayectoria del ión. La energía cinética de los iones rápidamente repelidos por la explosión iónica se convertiría en energía de vibración de la red durante las colisiones ión-átomo y la disipación subsecuente de la energía vibratoria en la región alrededor de la traza, aparentemente causaría recombinación de los radicales formados bajo el efecto de los electrones secundarios en la cáscara de la traza.

Desde el punto de vista estrictamente químico, Paretzke y col (Paretzke, 1973) examinaron la reacción entre el policarbonato de bisphenol A y NaOH. La reacción principal, en este caso, sería la que se muestra en la Fig. 4.

Según este estudio, el anión bisphenol A se separaría de la cadena.

Por su parte, a fin de explicar el ataque preferencial en las trazas, Ferain y Legras (1993a) analizan el proceso de ataque en el material virgen (proceso de hidrólisis en PC, mediante una solución acuosa alcalina). El mismo proceso de hidrólisis sucede para el ataque químico de las trazas de iones pesados, pudiéndose explicar la existencia de un ataque preferencial como sigue:

- Las trazas de iones pesados contienen muchas moléculas pequeñas de polímero con una movilidad incrementada y son fácilmente atacadas por los iones hidróxido.

- Los volúmenes libres creados en la traza en la vecindad de los extremos de las cadenas, incrementan su movilidad y la difusión de la solución de ataque químico a lo largo de la traza.
- Los nuevos grupos creados en la traza poseen muchas funciones hidroxil localizadas en un grupo fenil; éstos incrementan la solubilidad de la solución de ataque químico en la traza y facilitan el transporte de reactivos.

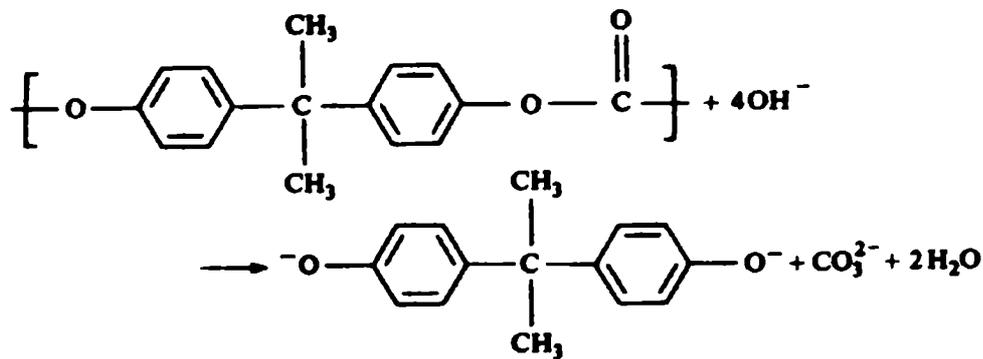


Fig. 4. Reacción propuesta por Paretzke y col. (1973) para el ataque químico de policarbonato.

H. B. Lück (1982), propone un modelo para el revelado de detectores orgánicos, que parte de suponer que para polímeros impermeables como los policarbonatos, nitrato de celulosa, CR-39 o Mylar, el proceso de etching se limita a la superficie. Esto puede atribuirse al hecho de que, por razones electrostáticas los iones prefieren permanecer en un medio de alta constante dieléctrica, como el agua, más que penetrar en un medio impermeable de baja constante dieléctrica, como puede ser el film de polímero. El primer paso es el ataque de un ión hidróxido al átomo carbón central del grupo éster, resultando en un compuesto intermedio. El decaimiento del intermedio lleva a la descomposición de un enlace en la cadena del polímero. Puesto que es más fácil para la unidad de monómero terminal colocarse en la posición correcta para el ataque exitoso del ión hidróxido, que para una unidad que está dentro de la cadena, las cadenas de polímero son atacadas preferentemente a partir de sus extremos. Esta afirmación se ve confirmada por la aparición de un término lineal en las funciones respuesta de los polímeros irradiados en volumen (con electrones o radiación gamma), lo que indica una correlación lineal entre la densidad de puntas de cadenas superficial inducidas por radiación y la velocidad de etching superficial. Se observó que la velocidad de ataque aumenta linealmente con la dosis, y como la cantidad de cadenas rotas también depende linealmente de aquella, puede concluirse

que el aumento en la velocidad de ataque se debe a la presencia de una mayor densidad superficial de puntas de cadena.

Se supone que esta misma reacción de hidrólisis es la responsable de la degradación, tanto en la traza de la partícula, como en la superficie del detector. Sin embargo, en contraste con lo que sucede en la superficie, donde el intermedio puede expandirse dentro de la solución, para el ataque químico de la traza se requiere un volumen libre de reacción, a fin de que se forme el intermedio. Además, la posibilidad de acceso al átomo de carbón central está influenciada por la movilidad de la unidad monomérica, que depende del volumen libre. Así, se supone que el incremento en la velocidad de ataque en la traza ( $V_t - V_s$ ) depende de la posibilidad de que haya un volumen de reacción libre  $v^*$ , que puede formarse a partir de agujeros adyacentes. Estos agujeros se producen dentro de la traza de la partícula por la liberación de productos de radiólisis o productos gaseosos de las reacciones post-irradiación siendo los principales para policarbonato el CO y el CO<sub>2</sub>, como se dijera anteriormente. Adicionalmente, el daño por radiación será más efectivo para el incremento de  $V_t$  cuando la generación de un agujero esté acompañada por la rotura de una cadena.

El hecho de que no se haya encontrado un término lineal en las funciones de respuesta de nitrato de celulosa, policarbonato y polietileno para el ataque de la traza, a diferencia de lo que sucede en la superficie, sugiere que el incremento en la velocidad de ataque en la zona dañada está asociado a más de un producto de radiación. Tampoco se debe olvidar que, el tamaño de la zona de deposición de energía depende también de la molécula del detector.

Como consecuencia de la rapidez con que se produce la transferencia de energía a nivel molecular, la energía depositada es disipada sobre un número limitado de monómeros resultando en un sistema de electrones excitados predominantemente de electrones de valencia, antes de que se rompa la primera ligadura. La rotura de ligaduras no es un proceso aleatorio. Además de los efectos geométricos, se supone que se rompen siguiendo el orden de sus energías de disociación. Por eso en general, sólo uno o dos tipos diferentes de radicales primarios pueden ser identificados en polímeros irradiados en bulk. De acuerdo con el concepto propuesto de que los agujeros son el producto de la radiólisis, el polímero debería contener grupos en la cadena principal que pudieran ser liberados por radiólisis en un porcentaje tan alto como sea posible.

Estas consideraciones sugieren que  $V_t - V_s$  debería correlacionarse con aquella fracción de energía que es depositada dentro de un cilindro de un cierto radio alrededor de la trayectoria de la partícula cuyo radio depende del número, del tamaño y número de monómeros involucrados en la formación del volumen libre de reacción. Dado que el tamaño de las unidades de

monómero es de alrededor de 1 nm, si se supone la participación de dos o tres monómeros en la formación de un volumen de reacción libre, el radio del cilindro alcanzaría de 2 a 3 nm. El diámetro efectivo de poro más pequeño observado en trazas de fragmentos de fisión en policarbonato es de 5 nm, lo cual podría considerarse como un límite superior del radio.

En resumen, la sensibilidad del registro de trazas de partículas en detectores poliméricos, reflejada por la función respuesta es influenciada por tres parámetros complejos: los del material, las condiciones de almacenamiento anteriores al ataque químico y las condiciones en que se realiza el mismo.

## CAPITULO III. Técnicas experimentales

### 3.1 Aspectos relacionados con la irradiación de los detectores

La generación de trazas nucleares implica la necesidad de contar con una fuente de iones con carga y energía determinados. Los parámetros típicos de una irradiación son:

Carga nuclear Z.	$0 < Z < 92$
Energía T (MeV)	$0 < T < 10^4$
Energía específica Te (MeV/amu)	$1 < Te < 10^2$
Ángulo de impacto $\alpha$	$0^\circ < \alpha < 90^\circ$
Apertura angular del haz Da	$0^\circ < Da < 180^\circ$
Intensidad del haz I (1/seg)	$1 < I < 10^{14}$
Densidad superficial N (iones/cm <sup>2</sup> )	$1 < N < 10^{12}$

Existen básicamente tres formas de generar iones para producir trazas en sólidos: fuentes radioactivas, reactores nucleares, aceleradores de iones.

#### 3.1.1 Fuentes naturales de radiación

Las fuentes radioactivas proveen haces de iones de energía limitada, usualmente con amplias distribuciones de masa, energía y ángulo. A pesar de ello, las fuentes de partículas alfa y fragmentos de fisión de baja intensidad, son de gran utilidad para la investigación de las principales propiedades de las trazas, para la evaluación de nuevos y mejores materiales detectores o procesos de revelado, o simplemente para irradiar con bajas dosis. Además son fácilmente manejables (tienen aproximadamente 1 cm de diámetro) y si no son muy intensas (0.1 mCi o menos), su utilización no presenta mayores riesgos. Mientras existen varios nucleídos emisores de partículas alfa, existe prácticamente sólo un nucleído conveniente para la irradiación de fragmentos de fisión en pequeña escala: el <sup>252</sup>Cf. Este nucleído se desintegra con una probabilidad de 96.91 % por emisión de una partícula alfa y con una probabilidad de 3.09 % por fisión espontánea. Los fragmentos de fisión se distribuyen en dos amplios picos alrededor de los 80 y los 104 MeV. Su vida media es de 2.64 años y se producen del orden de 10<sup>3</sup> fisiones por seg. por  $\mu$ Ci, emitidos en el total del ángulo sólido. Además de fragmentos de fisión y partículas

alfa, las fuentes de este tipo emiten alrededor de  $4 \cdot 10^3$  neutrones por segundo por  $\mu\text{Ci}$ , un total de 4 neutrones por fisión. En la Tabla 1 se especifican algunas características de las fuentes más comúnmente usadas para la producción de trazas. En el laboratorio se cuenta con fuentes de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{235}\text{U}$ , y  $^{252}\text{Cf}$ .

Nucleído	Vida media (años)	Energía fragmentos (MeV)	Energía partículas alfa (MeV)	% partículas alfa	Radiac. $\beta$ y $\gamma$ asociada (MeV)
$^{241}\text{Am}$	433		5.44	13	$\gamma_{\text{máx}}$ 0.060
			5.49	85	
$^{210}\text{Pb}$ (+ hijas)	22		5.305	100	$\beta_{\text{máx}}$ 1.17 $\gamma_{\text{máx}}$ 0.8 (débil)
$^{252}\text{Cf}$	2.64	~ $80 \pm 14$ ~ $104 \pm 9$	6.1184	84.0	
			6.076	15.8	
			5.997	0.2	

TABLA I.

### **Calibración de las fuentes radioactivas.**

La fuente de  $^{252}\text{Cf}$  con que cuenta el laboratorio, fué parametrizada mediante folias de Makrofol E irradiadas en aire a presión atmosférica, a 0.5 cm de distancia de la fuente, luego procesadas con solución PEW (agua destilada, 90 gr.+ alcohol etílico, 80 gr.+ KOH, 30 gr.) a  $70^\circ\text{C}$  y observadas con microscopio óptico. Se midió el número de trazas de fragmentos de fisión por unidad de área del detector, y por unidad de tiempo de irradiación obteniéndose:

$$N_{A,t} = 440 \cdot 10^3 \text{ l/cm}^2\text{min} \quad (1987)$$

$$N_{A,t} = 370 \cdot 10^3 \text{ l/cm}^2\text{min} \quad (1991)$$

Este dato es necesario para calcular los tiempos de irradiación, según la densidad de trazas que se desee obtener para su observación con microscopio óptico o TEM.

También es importante determinar el rango de dichas partículas en aire, de modo de poder irradiar las folias a distancias variables de la fuente. Se llevaron a cabo los siguientes pasos para determinar el rango de los fragmentos en aire:

i) Irradiación de folias a distintas distancias con diferencias de 1 mm, en tiempos variables (calculados aplicando corrección por ángulo sólido), a fin de tener un número igual de trazas en todas las folias ( $\sim 300.000/\text{cm}^2$ ).

ii) Procesado de las folias .

iii) Observación de las muestras, contaje del número de trazas y medición del diámetro de las mismas mediante microscopio óptico con magnificación de 40x y 100x.

Del análisis de los resultados obtenidos puede concluirse que : a) los rangos en aire de los fragmentos pesados y livianos serían aproximadamente 2.6 cm y 3.2 cm. respectivamente, b) al menos a nivel óptico las partículas alfa no son visibles.

### **3.1.2 Reactores nucleares**

Los reactores nucleares en cuanto fuente de irradiación de materiales detectores de trazas, son aptos para aplicaciones comerciales, con densidades de hasta  $10^{10}$  fragmentos de fisión por  $\text{cm}^2$ . Para la irradiación se requiere acceder a la salida de neutrones de un reactor de investigaciones, e instalar un convertidor que transforme los neutrones incidentes en fragmentos de fisión. Con este objeto puede utilizarse una folia de  $^{235}\text{U}$  insertada entre el reactor y el detector de trazas. Si bien el espectro de distribución de masas y energías de los fragmentos así obtenidos es muy amplio, como en el caso de las fuentes radioactivas, la gran intensidad de corriente facilita la colimación del haz y la irradiación de una gran cantidad de muestras.

### **3.1.3 Aceleradores de iones**

La principal ventaja de los aceleradores de iones es que permiten obtener haces monoenergéticos. Otras características importantes son la buena definición de la carga nuclear, de la masa, del ángulo de impacto y de la apertura angular del proyectil. Además, dentro de ciertos rangos, la energía y la intensidad del haz pueden adaptarse según sea el objetivo específico de la irradiación. Los equipos utilizados para la obtención de haces monoenergéticos de partículas, pueden clasificarse según la energía máxima alcanzable, para poder definir el rango del ión. Con energía creciente, el rango máximo alcanzable por el ión aumenta y se hacen posibles nuevas aplicaciones. Con el aumento de la energía, los aceleradores se vuelven más y más caros y si bien el número de aplicaciones científicas se incrementa, el número de aplicaciones prácticas decrece. Según el rango de energía cubierto, se pueden clasificar los aceleradores de la siguiente manera:

- Equipos de sputtering y deposición por haz de iones. Proveen iones de energías de hasta unos pocos keV, lo que corresponde a rangos del orden de  $0.01 \mu\text{m}$  con variaciones según el material. Se utilizan en la industria como herramienta para estructurar el silicio.

- Implantadores de iones. Proveen iones con energías entre 1 y unos pocos cientos de keV. Se los utiliza principalmente para modificar propiedades eléctricas del silicio y propiedades superficiales. Los rangos correspondientes van desde unas pocas capas atómicas hasta alrededor de  $1\ \mu\text{m}$ .
- Aceleradores de iones de baja energía. (Van de Graaffs, Tandems). Con energías entre 10 keV y algunas decenas de MeV, fueron diseñados originalmente para su uso en física nuclear. Rangos de los iones de entre 1 y los cientos de  $\mu\text{m}$  los hacen apropiados para la aplicación de las técnicas de trazas en sólidos. Otro beneficio para la creación de trazas de iones de entre 1 y 10 MeV/amu es la gran deposición de energía a lo largo de la trazas. Esto conduce a una alta densidad de daño en el detector y por tanto a trazas que pueden ser fácilmente revelables
- Aceleradores de iones de energía media. (ciclotrones, aceleradores lineales de rf). Con energías entre 10 MeV y unos pocos GeV, proveen rangos de iones entre 100  $\mu\text{m}$  y unos pocos cm. Están convirtiéndose poco a poco en equipos de uso comercial en el campo de la tecnología de trazas, por ejemplo para la producción de filtros. Sin embargo, debido a los altos costos aún se los usa principalmente para usos científicos. Son adecuados para usos radiobiológicos por los largos rangos de los iones en tejidos biológicos.
- Aceleradores de iones de alta energía. (Sincrotrón). con energías por encima de los GeV, pertenecen al dominio exclusivo de la investigación científica.

#### ***a) Principio básico de funcionamiento de los aceleradores tipo Tandem***

Estos aceleradores son de tipo electrostático y proveen una corriente de iones, que puede ser continua o pulsada, con una intensidad de haz relativamente alta, buena configuración del mismo y buena estabilidad de la energía final.

Los iones son generados en una fuente de iones con estado de carga -1. Estos iones sufren una primera preaceleración a la salida de la fuente de iones con la finalidad de ser inyectados en la columna principal de aceleración. Por lo tanto los iones ingresan con carga negativa en la

columna del acelerador principal con una energía del orden de los 300 keV. A continuación, los iones ingresados en la columna, son acelerados mediante etapas sucesivas de aceleración hacia potenciales positivos del orden de 1 MV cada una. El acelerador Buenos Aires Tandem (Tandar) en particular, cuenta con 20 unidades de aceleración de este tipo. Después de que el proyectil ha sido acelerado en la última unidad de esta primera etapa, atraviesa una delgada lámina de grafito, llamada *stripper*, donde los iones sufren procesos de captura y pérdida de electrones. Como resultado de esta interacción el proyectil sale del stripper con una distribución de estados de carga positivas con un máximo pronunciado correspondiente a la pérdida de varios de sus electrones ( $Q$ ), dependiendo de la energía y del tipo de ión acelerado. A la salida del stripper el ión es nuevamente acelerado a lo largo de 20 unidades negativas de aceleración. Por lo tanto, a la salida de la última unidad de aceleración, el ión tendrá la energía máxima alcanzable con la configuración de tensiones establecidas en las unidades de aceleración. La energía final será:

$$E = (Q + 1) n \text{ eV}$$

donde  $Q$  es el valor de estado de carga a la salida del stripper, 1 es el valor del estado de carga antes del stripper y  $n$  el valor de tensión máxima seleccionado para la aceleración.

A la salida del acelerador se cuenta con un imán deflector que permite seleccionar los diferentes estados de carga del haz de salida y de esta forma suministrar un haz monoenergético a la línea experimental que realizará el experimento.

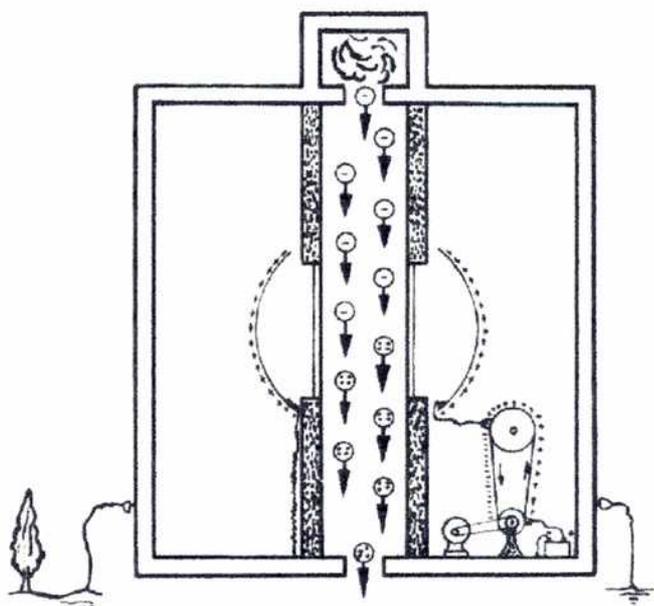


Fig. 1. Esquema de funcionamiento de un acelerador tipo Van de Graaf.

Estos aceleradores tipo Tandem permiten tener a potencial de tierra tanto la fuente de iones como el terminal de salida del haz, encontrándose las altas tensiones en las unidades de aceleración. Por otro lado, gracias al intercambiador de carga, usan dos veces la caída de tensión producida por el generador de alto voltaje.

Para lograr valores tan altos de diferencia de potencial en las unidades de aceleración, las superficies aislantes que encierran el sistema de vacío y la columna de aceleración, son encerradas en un tanque que contiene un gas de alta electronegatividad, a una presión de varias atmósferas, con lo cual se pueden atenuar las descargas que se producen en esas superficies. Se utiliza para ello  $F_6S$  que permite lograr los valores dieléctricos apropiados.

### ***b) Metodología de irradiación***

A lo largo del trabajo se han realizado diversos experimentos cada uno de ellos con un objetivo específico. Por ello, para cada caso hubo de prepararse el material según las condiciones de irradiación y la finalidad de la misma, si bien en todos los casos el detector utilizado fue Makrofol E. En efecto, podemos distinguir dos formas, en general, de preparar las muestras.

- Para las muestras que debieron ser irradiadas en el Implantador de iones, se utilizaron tanto folias de 300  $\mu\text{m}$  de espesor como láminas de menor espesor (entre 20 y 40  $\mu\text{m}$ ), preparadas en el laboratorio. Las muestras se cortaron en forma de rectángulos de 1 cm por 2 cm aproximadamente, y en cada portamuestras del Implantador (consistente en un disco de aluminio de 8 cm de diámetro) pudieron ubicarse, pegadas por sus extremos, varias de estas muestras, que recibieron el haz uniformemente en toda su superficie.
- Para las muestras que fueron irradiadas en el acelerador Tandem, se utilizó un portamuestras consistente en un soporte de aluminio en forma de arco, con 16 “celdillas” donde se colocan las folias. Este soporte es fijado al plato giratorio de una cámara multipropósito de irradiación de blancos en vacío, lo que permite mediante la ubicación de un colimador, la irradiación de cada folia por separado en distintas condiciones de energía si se lo desea. En este caso las muestras se cortan del tamaño de la celdilla, un rectángulo de 1.1 cm por 2 cm.

En el caso en que hubo que utilizar folias de menor espesor, éstas se realizaron diluyendo una cantidad determinada de Makrofol E en cloroformo, y una vez obtenida una solución

homogénea, se la extendió en cajas de Petri para la evaporación del solvente y secado de la lámina bajo campana.

### ***c) Irradiación en el Laboratorio Tandar***

Como se dijera anteriormente, una de las características salientes de los SSNTD (Solid State Nuclear Track Detectors) ya sean Makrofol, CR-39, mica u otros, es la posibilidad de detectar los iones pesados en forma individual, correspondiendo cada traza observada al impacto producido por cada ión. Esta característica de los detectores puede utilizarse en la medida que los flujos incidentes no sean tan altos como para que se produzca saturación. En efecto, esto impediría la observación individual de las trazas, ya que en ese caso se superpondrían. En forma adicional, se puede también decir que se ha observado en experiencias realizadas, que tanto en mica muscovita como en CR-39, la baja densidad de trazas es crítica para la obtención de réplicas que puedan permitir su desprendimiento del sustrato original.

Esta limitación en los valores de densidad obliga a una reducción importante del flujo incidente en las folias, respecto de la corriente mínima que podría obtenerse en la línea externa del acelerador, en condiciones de razonable estabilidad del haz. La metodología que se utilizó en algunas irradiaciones para reducir la corriente, consistió en "desenfocar" el haz hasta obtener la cantidad adecuada de iones que atraviesen los colimadores anteriores a las muestras. Sin embargo, esta forma de trabajar trae aparejados ciertos inconvenientes. El más importante es que, al estar desenfocado, el haz produce rebotes en las paredes de los tubos y componentes de la línea de conducción del haz. Como consecuencia de estos rebotes y, sobre todo si se trabaja con iones livianos, el blanco puede "contaminarse" con trazas de iones que tienen una energía menor que la del haz original.

Para evitar estos inconvenientes se utilizó el principio de dispersión de Rutherford, de forma tal que la geometría de posicionamiento de los blancos permita aprovechar los iones dispersados por una lámina delgada de oro, para la irradiación de las muestras. A partir de las conocidas expresiones que figuran en la bibliografía (Kaplan, 1970), se realizó un programa que evalúa los ángulos y tiempos de irradiación necesarios para obtener la densidad de trazas deseada (entre  $10^7$  y  $10^8$  iones/cm<sup>2</sup>). Para un ángulo de dispersión de  $3.6^\circ$ , y para corrientes de haz incidente típicas de 1 a 10 nA, la duración de las irradiaciones no excede los 10 minutos por folia, para iones tales como cloro, flúor y litio, de distintas energías.

A fin de verificar el resultado de la irradiación se llevó a cabo el proceso químico de una folia de Makrofol irradiado con iones cloro de 49.1 MeV. Se realizó el contaje de las trazas en varias muestras, obteniéndose una densidad promedio de  $1.2 \cdot 10^7$  iones/cm<sup>2</sup> que, como puede verse, muestra buena concordancia con lo esperado dadas las condiciones establecidas para el flujo del haz incidente.

## **3.2 Aspectos relacionados con el ataque químico de los detectores**

### **3.2.1 Generalidades**

El ataque químico o etching es el método más utilizado para la fijación y magnificación de la imagen del daño latente en el detector. Esencialmente el etching consiste en la disolución rápida de la región desordenada del core que se encuentra en un estado de mayor energía libre que el material virgen. La velocidad de ataque químico a lo largo del eje de la traza se denomina velocidad de traza  $V_t$ , mientras que el material virgen es atacado a la velocidad de bulk, o  $V_b$ . Esta última, en general es constante para un dado material, y para una dada solución de ataque bajo condiciones específicas. En un cristal, la morfología de la traza resultante también dependerá de la orientación cristalográfica del mismo respecto del ángulo de incidencia del ión. La velocidad de ataque químico (etching) en la traza dependerá de la cantidad de daño localizado en la región del core de la misma, y usualmente variará a lo largo de la trayectoria del ión hasta el fin de su recorrido. La química del ataque no ha sido tan ampliamente estudiada como los efectos de los factores ambientales en el proceso o la geometría resultante. Son determinantes en la realización del proceso factores tales como la temperatura, la concentración y la homogeneidad de la solución. Los parámetros geométricos resultantes han sido bien establecidos a nivel de microscopía óptica mediante la teoría cinética de trazas (Henke y Benton, 1971; Somogyi y Szalay, 1973; Paretzke y col, 1973). Una síntesis de dicha teoría se brinda en el Apéndice I. La estructura de la traza a nivel submicroscópico fue analizada posteriormente por Mazzei y col (1985).

Para la realización del ataque químico en vidrios o en cristales minerales las soluciones acuosas de HF a temperatura ambiente son las más comúnmente utilizadas.

Para la realización del ataque químico en el caso de los plásticos, son adecuadas para el etching aquellas soluciones que degradan las moléculas cortando las unidades poliméricas, y luego disuelven los restos de menor peso molecular. Las soluciones más utilizadas son las de

hidróxidos alcalinos, en particular las soluciones acuosas de NaOH y de KOH con concentraciones en el rango de 1 a 12 M. Las temperaturas comúnmente empleadas varían entre 40 y 70 °C. En algunos casos (como el de los policarbonatos) es conveniente agregar alcohol etílico a la solución de ataque, lo que en general tiene por efecto una mayor efectividad en la detección de trazas, permitiendo ampliar el rango de energía al que un dado ión produce trazas revelables, aunque también este tratamiento torna el material más quebradizo (Somogyi G., 1977). Otros factores, como la temperatura o la alta concentración de productos de etching en la solución, influyen en la sensibilidad del ataque químico. En el caso del Makrofol por ejemplo, si se utiliza como solución de ataque el NaOH, la sal de sodio del anión bisfenol-A, precipita o forma una delgada capa sobre la superficie del detector. Los tiempos de ataque químico pueden variar desde unos pocos segundos hasta varias horas, dependiendo del detector, de las condiciones de etching y del tipo de trazas en observación.

En la Tabla II se mencionan algunas de las soluciones más usadas para los distintos detectores.

Material	Etching	Concentración	Temperatura
Policarbonatos	Solución acuosa de NaOH	1 - 12 M	40 - 70 °C
	Solución PEW	15g KOH + 45g H <sub>2</sub> O + 40g C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	20 - 70 °C
CR-39	Soluciones acuosas de NaOH y KOH	1 - 12 M	40 - 70 °C
Nitratos de celulosa	Solución acuosa de NaOH	1 - 12 M	40 - 70 °C
Mica	HF	48%	20 - 25 °C
Vidrios	HF	48%	20 - 25 °C

TABLA II

En el Apéndice I se exponen brevemente los resultados de la teoría cinética de trazas, mediante la cual pueden relacionarse los distintos parámetros de la traza observada. A partir de la ecuación (10) de dicho Apéndice, puede obtenerse una expresión que relaciona el diámetro de las trazas con el espesor de la folia disuelto durante el etching. En efecto, para el caso de partículas con alta deposición de energía se utiliza la relación

$$d = 2 h = 2 V_b t \quad (1)$$

donde  $d$  es el diámetro menor de la elipse (en caso de no observarse trazas con incidencia normal), y  $h = V_b t$ , es el espesor de material removido en el tiempo  $t$ .

Por lo tanto de la medición de  $d$  con el microscopio y conocido el tiempo de proceso, puede inferirse el valor de  $V_b$ . Para calibrar la medición de velocidades de ataque químico  $V_b$ , se utilizan folias irradiadas con fragmentos de fisión de  $^{252}\text{Cf}$ , que por su alta deposición de energía tienen un alto valor de  $V$ , es decir del cociente entre  $V_t$  (velocidad de ataque químico dentro de la traza) y  $V_b$ , cumpliéndose  $V = V_t/V_b \gg 1$ .

A continuación se describe una serie de experiencias realizadas con el objeto de definir las mejores condiciones experimentales, para establecer una metodología de trabajo confiable, que permita asegurar que todos los procesos se realicen en condiciones equivalentes.

### 3.2.2 Influencia de la temperatura en el proceso de ataque químico

En la bibliografía (Somogyi y col., 1976) se considera que la solución PEW (45 g KOH + 120 g alcohol etílico + 135 g agua destilada) a 70 °C es la más efectiva para el revelado de trazas en policarbonatos. Sin embargo, para la realización de ataques químicos con baja remoción de material, sería mas conveniente realizarlos a menor temperatura de forma tal que la velocidad de ataque ( $V_b$ ) sea menor, aumentando así los tiempos involucrados y disminuyendo el error del método. A fin de comparar la efectividad del etching a menor temperatura, se sometieron dos partes de una misma folia, irradiada con partículas alfa de 3 MeV durante alrededor de 28 horas, a procesos de ataque químico a 33 °C y 70 °C durante lapsos tales que el espesor removido fuera equivalente para ambas (6  $\mu\text{m}$ ). La diferencia de resultados indicó lo siguiente: en la folia procesada a 70 °C el número de trazas por campo de observación (a una magnificación de 45x) fue casi 20 veces mayor que en la procesada a 33 °C. La observación de una mayor opacidad en la superficie del detector en este último caso sugirió la posible existencia de una película de productos de etching que impida el normal ataque del mismo (a 33 °C el tiempo de procesado fue de 6 h). Siguiendo algunas indicaciones sugeridas en la bibliografía (Khan, 1980), se realizó una nueva experiencia con una folia irradiada con partículas alfa de 3 MeV durante 24 h. Esta folia fue dividida en cuatro partes y cada una de ellas sometida a un distinto procedimiento:

- i) Solución PEW a 33 °C durante 4 h sin interrupción
- ii) Idem i) pero con interrupciones cada hora.

iii) Idem i) pero con interrupciones cada 30 m

iv) Solución PEW a 70 °C durante 26 m

En todos los casos se usó agitador magnético en el baño termostatzado. La interrupción consistió en sacar la folia del baño, lavarla en agua por unos minutos, secarla y volver a introducirla en el etching. También se midió la velocidad de ataque químico en el material virgen:  $V_b(33\text{ °C}) = 1.2\ \mu\text{m/h}$ ,  $V_b(70\text{ °C}) = 16.2\ \mu\text{m/h}$ .

Los resultados de la medición del número de trazas por campo N en el microscopio se detallan en la TABLA III:

Como puede verse, hay una mejoría relativa de la eficiencia de detección con el incremento del número de interrupciones, aunque los valores correspondientes al número de trazas está un orden por debajo de lo esperado.

Folia	N	N/t	diám ( $\mu\text{m}$ )
i)	0.26	0.01	$\approx 5$
ii)	0.68	0.03	$\approx 5$
iii)	0.86	0.04	$\approx 5$
iv)	19.05	0.79	$\approx 5$

TABLA III

Por otra parte el aspecto de las trazas observadas de i) a iii) es distinto de las de iv), pues a pesar de tener aproximadamente el mismo diámetro, son claras y de bordes borrosos, mientras que las otras son negras y de contornos bien definidos. Estas observaciones permiten concluir que la acumulación de productos de etching sobre la superficie no es el factor decisivo para disminuir la eficiencia, sino la baja temperatura utilizada.

Las velocidades de ataque obtenidas con las mediciones de diámetro de traza de fragmentos de fisión, a partir de la ec. 44, para distintos valores de temperatura fueron:

$$V_b(20\text{ °C}) = 0.40 \pm 0.1\ \mu\text{m/h}$$

$$V_b(33\text{ °C}) = 1.20 \pm 0.06\ \mu\text{m/h}$$

$$V_b(70\text{ °C}) = 20.2 \pm 0.3\ \mu\text{m/h}$$

### 3.2.3 Importancia de la estabilidad de la temperatura en el proceso.

También se realizaron pruebas para evaluar la estabilidad de la temperatura del etching, a fin de estimar la incidencia en la velocidad de ataque químico, de posibles alteraciones en la temperatura de procesado, tal vez por fallas del termostato o en irregularidades en las lecturas de los diversos termómetros utilizados.

Se realizaron mediciones de temperatura con termómetro de mercurio y con termómetro digital sumergidos en el baño, y en el interior del recipiente donde se realiza el proceso químico, en el rango de 30 °C a 72 °C según el termostato del baño (Julabo VC). Luego se compararon las lecturas de los termómetros de Hg y termopar contra un termómetro patrón, hallándose diferencias entre sí. Se evaluó el peso de estas diferencias en la expresión de la velocidad de ataque químico, según la ecuación de Arrhenius (Fleischer y col., 1975)

$$V_b = A e^{-B/T}$$

Para solución PEW las constantes son:

$$A = e^{26.6} \quad B = 8072 \text{ (}^\circ\text{K)}$$

Considerando variaciones de temperatura en alrededor de 70 °C, se obtuvo

$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$V_{b1}/V_{b2}$
1	1.07
2	1.15
3	1.23
4	1.31

donde  $V_{b1} = V_b(T+\Delta T)$ ,  $V_{b2} = V_b(T)$

Dadas las posibles variaciones en la temperatura, que determinan diferencias importantes en la velocidad de ataque químico, se toma la precaución de medir experimentalmente esta velocidad mediante una folia irradiada con fragmentos de fisión, durante cada experiencia en particular.

### 3.2.4 Agentes químicos intervinientes en el ataque químico

#### a) Agente alcalino (*Hidróxido de potasio*)

Se estudió la variación en la velocidad de ataque químico debido a la utilización de dos marcas distintas de hidróxido de potasio (KOH) calidad pro análisis. En particular, se probaron Carlo Erba y Mallinkrodt. La experiencia se realizó con dos series de folias irradiadas con fragmentos de fisión que fueron procesadas en distintos tiempos con solución PEW preparada con las marcas mencionadas.

Los resultados obtenidos con dichas mediciones son sintéticamente: a) el valor de  $V_b$  obtenido con KOH Mallinkrodt ( $20.9 \pm 0.3 \mu\text{m/h}$ ) resultó casi un 50 % mayor que el citado en la bibliografía (Somogyi, Szalay, 1973); b) se constató que el poder de ataque de la solución no se reduce significativamente, al menos hasta después de estar 3 h a  $70^\circ\text{C}$ ; c) la velocidad de ataque químico obtenida con Carlo Erba es algo menor que la anterior ( $19.1 \pm 0.3 \mu\text{m/h}$ ).

Puede observarse que la calidad de los reactivos empleados para realizar el etching tiene una influencia significativa en el proceso. También por este motivo, entonces, resulta necesario controlar el valor de  $V_b$  para cada revelado, mediante una folia irradiada con fragmentos de fisión.

En algunos casos, cuando se desea realizar revelados cortos, es necesario utilizar una solución de etching cuya  $V_b$  sea pequeña, para que los tiempos de procesado no sean muy breves y el error involucrado sea menor, pero conservando una buena eficiencia en el revelado de las trazas, lo que está relacionado con un valor alto de  $V=V_t/V_b$ .

Se hicieron algunas pruebas de acuerdo con datos preexistentes en la bibliografía (Enge, 1975) con 4N NaOH y 4N KOH a  $50^\circ\text{C}$ , utilizándose para ello folias irradiadas con partículas alfa de 0.8 MeV,  $^{12}\text{C}$  de 50 MeV y fragmentos de fisión de  $^{252}\text{Cf}$ . Se las sometió a un tiempo de procesado de 68 h. Ambas soluciones fueron capaces de revelar las trazas, especialmente las de carbono y los fragmentos de fisión, pero se mostraron poco eficientes para el revelado de las partículas alfa. La solución de NaOH demostró tener un rendimiento un 30% menor que la otra, para el caso del carbono y la visualización de las partículas alfa fue dificultosa debido a lo borroso de los contornos.

Los valores de  $V_b$  obtenidos son:

$$V_b(\text{KOH}, 50^\circ\text{C}) = 19 \pm 1 \text{ \AA}/\text{min}$$

$$V_b(\text{NaOH}, 50^\circ\text{C}) = 22 \pm 1 \text{ \AA}/\text{min}$$

A menor temperatura (40 °C) las soluciones no son eficientes para el revelado de las partículas alfa, aunque todavía pueden revelar las trazas de carbono y de fragmentos de fisión.

### ***b) Solvente en el proceso de ataque químico***

Dentro del proceso de revelado químico de las trazas, es de gran importancia el mecanismo de difusión. En particular es de interés la posible acción del solvente presente en la solución para la formación de las trazas.

En una comunicación realizada por Sanzelle y Monnin (1970), se reporta el registro de partículas alfa de 6 MeV en PMMA con la acción solamente de solventes. Törber y col. (1981) proponen un modelo combinado en que intervienen la difusión y el ataque químico por separado en el desarrollo de las trazas, y lo aplican a nitrato de celulosa. Somogyi y col. (1984) hablan de la posibilidad de realizar autoradiografías de alta resolución en gelatinas y polímeros (entre ellos policarbonatos) al ser tratados con agua o con soluciones muy diluidas.

Con la finalidad de analizar este aspecto, se realizó una serie de experiencias con folias de Makrofol E irradiadas con  $^{16}\text{O}$  de 6.5 MeV en el acelerador Tandem del Brookhaven National Laboratory (USA), y con fragmentos de fisión de una fuente de  $^{252}\text{Cf}$ . Se sumergieron folias irradiadas, alternativamente en alcohol etílico puro (Merck pro análisis) y en agua destilada, o en una mezcla (a la que denominaremos AA) de ambos elementos según las proporciones mencionadas para la solución PEW (45 g  $\text{H}_2\text{O}$  + 40 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), combinando distintos tiempos y temperaturas, según se ve en las Tablas AIII-1 a AIII-3 del Apéndice III. De estas muestras se obtuvieron réplicas según el método que se describirá más adelante, que luego fueron observadas en microscopio electrónico. A modo de control también se analizaron porciones de las folias irradiadas pero sin procesar químicamente.

El criterio utilizado para la evaluación de las réplicas, permite clasificar los resultados como: i) positivos, cuando la existencia de trazas es evidente por la cantidad en que aparecen en la superficie, y por su forma bien definida; ii) dudosos, cuando se observan alteraciones en la superficie, pero éstas no son lo suficientemente claras en aspecto o cantidad; iii) cuando no se observa modificación alguna en la superficie. En las Tablas mencionadas se presentan los resultados para cada una de las condiciones de la experiencia. En las fotografías de la Fig. 2 se muestran ejemplos de lo observado en el TEM.



Fig. 2. a) Trazas de  $^{16}\text{O}$  procesadas en la condición B-7. b) Trazas de  $^{252}\text{Cf}$  procesadas en las condiciones C-1.

En forma general pueden apuntarse dos observaciones válidas aún en los casos considerados como positivos. Por un lado se halla una gran inhomogeneidad de la zona irradiada, que podría atribuirse a variaciones superficiales del material detector. Las zonas saturadas de trazas se distribuyen alternándose con regiones donde la densidad de trazas es menor o nula. Es importante recordar que los detectores fueron irradiados con un haz uniforme. Por otra parte se puede observar una gran dispersión de diámetros y longitudes de las trazas, lo que dificulta el análisis cuantitativo de los mismos.

Con las pruebas de tipo A de la Tabla AIII-1 no se han alcanzado, en general, evidencias concluyentes de la presencia de trazas. En esta serie de mediciones, los tiempos involucrados no superan los 4.5 m, de modo que no se puede descartar que los efectos de la mezcla de solventes puedan ser mayores o distintos, en procesos más prolongados. Sin embargo, las pruebas se han restringido a este rango, pues son de este orden los tiempos empleados para el estudio de trazas nacientes. En este sentido, la ausencia de trazas permitiría suponer que, en estas condiciones, los solventes presentes en la solución PEW no efectúan un ataque directo del material en la zona de las trazas.

En las pruebas de tipo B de la Tabla AIII-2, los resultados varían según las condiciones del proceso, aunque la acción combinada de alcohol y agua por separado, parece ser decisiva en la formación de trazas. Esto se observa en los casos B-1 a B-6 donde se utiliza alcohol a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y agua a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  en ese orden. En algunas pruebas se reprodujeron las condiciones citadas por Sanzelle (Sanzelle y Monnin, 1970), a fin de comprobar si se verifican en Makrofol los efectos

descriptos para PMMA. En particular reporta la no observación de trazas para tiempos largos de inmersión en agua a 100°C, y posterior reaparición de las mismas si se repite el proceso original (B-2). En los casos B-5 y B-6 estos fenómenos no se producen, siendo similares en ambos las características de las trazas. Este autor también sugiere la formación de un compuesto mixto entre alcohol y PMMA que desaparecería al evaporarse el alcohol. La inserción de periodos de secado con aire caliente entre procesado con alcohol y agua en B-8 y B-9 tiene efecto dispar en ambos casos. Las pruebas B-11 a B-16 muestran que es el alcohol el factor decisivo en el desarrollo de las trazas, e incluso la temperatura en que se lo utiliza define que el resultado sea positivo o no.

En el último caso, las folias de Makrofol se irradiaron en contacto con una fuente de <sup>252</sup>Cf para luego procesarlas en las condiciones indicadas en la Tabla AIII-3. De los resultados obtenidos se reafirma la importancia de la temperatura del alcohol cuando las muestras son procesadas con los solventes por separado (casos C1 y C2). Por otra parte, dado que en C4 se llegan a apreciar trazas aunque muy pequeñas, podría suponerse que para partículas de muy alto REL, como es el caso de los fragmentos de fisión, si bien el efecto es leve, la mezcla de agua y alcohol a 70 °C durante un tiempo adecuado, actuaría en el desarrollo de las mismas.

Estas experiencias llegan a mostrar en forma cualitativa, que el solvente por sí mismo, bajo ciertas condiciones, puede actuar como revelador de las trazas latentes.

En forma paralela al trabajo anterior se realizó una evaluación a nivel de microscopía óptica de la incidencia de la difusión de solvente en el diámetro de las trazas.

Para ello se emplearon folias irradiadas en aire con partículas alfa de 1, 2 y 3 MeV de la fuente de <sup>241</sup>Am. Las muestras fueron subdivididas, a fin de comparar las mediciones que se realizarían en las folias sometidas a pretratamiento, y las que serían procesadas normalmente. El pretratamiento consistió en sumergir las folias irradiadas en una mezcla de alcohol etílico y agua destilada en igual proporción que en la solución PEW, a temperatura ambiente, durante 24 h ó 48 h, con agitación permanente de la solución.

Posteriormente se procesaron todas las folias juntas (incluyendo aquellas que no habían sido tratadas), en solución PEW a 70°C, durante 22 m y 30 m las folias de 24 h y durante 25 m, 37 m, 45 m y 60 m las folias de 48 h de pretratamiento. Se midieron los diámetros de las trazas con microscopio óptico de ocular graduado. En la Tabla AIII-4 del Apéndice III se muestran las condiciones y resultados de la experiencia.

En ningún caso la diferencia de diámetro entre folia pretratada y sin tratar excede el 18% de su valor, mientras que las gráficas presentadas por Braune (1981) para partículas alfa de 4 MeV en nitrato de celulosa, permiten apreciar diferencias de hasta el 300% en el diámetro. Además de tratarse de otro material, en el pre tratamiento utilizaron la misma solución que posteriormente se utilizó para el etching, NaOH 6N, a baja temperatura (2.5 °C), condición que les permite suponer que la velocidad de ataque químico es mucho menor que la de difusión. De este modo, aseguran que es la difusión de los iones Na<sup>+</sup> en la traza latente, la que favorece el aumento de los diámetros, como paso previo al etching propiamente dicho. En nuestro caso cabe descartar toda influencia del agente alcalino, por intervenir sólo agua y alcohol, aunque sí puede hablarse de difusión del solvente en la zona dañada.

El efecto de variación del diámetro (mayor para folias pretratadas que sin tratar) es mayor que el error en el 60% del total de los casos, lo que parece indicar una cierta tendencia al aumento de los diámetros con la difusión, aunque de ningún modo tan evidente como en los datos presentados por Braune. Aparentemente la difusión de los solventes produce solo pequeñas variaciones en la evolución del diámetro.

Estos resultados no son contradictorios con la ausencia de efectos observada en la parte a) de la experiencia descrita anteriormente, ya que los tiempos de proceso involucrados son esencialmente distintos.

### ***c) Influencia de los productos de etching en el proceso de revelado.***

Se realizó una serie de experiencias que tenían por objeto la evaluación de la influencia de los productos de etching en la eficiencia del proceso de revelado químico y su posible variación en el tiempo, cuando se trabaja con tiempos largos de etching. En efecto, para procesos a alta temperatura (70 °C), se observa un viraje al amarillo de la solución tras 2 horas de etching. Posibles causas serían: evaporación del alcohol presente en la solución, oxidación de la solución por contacto con el aire, o contaminación con productos de etching. Es fundamental verificar cómo influye esta aparente degradación en el revelado de las trazas.

En el Apéndice IV se detallan las experiencias realizadas a fin de evaluar este fenómeno. De los resultados allí presentados se puede determinar que la  $V_b$  es menor y cae más rápidamente cuando el número de folias es menor, es intermedio con el mayor número de folias, y mayor con el número medio de folias. Por otra parte la variación en  $V_b$  fue más apreciable en aquellos casos en que el porcentaje de Makrofol disuelto era mayor. Asimismo se verifica el

hecho de que la velocidad de evaporación crece inversamente con la proporción de Makrofol disuelto, en las dos experiencias realizadas.

### 3.3 Medición del Peso Molecular y de la Distribución del Peso Molecular del Polímero.

En el capítulo anterior se introdujeron conceptos relacionados con el peso molecular del material polimérico. Una operación que permite obtener la información correspondiente a la distribución de pesos moleculares se denomina fraccionamiento. En el caso ideal, obtendríamos la MWD (Distribución de peso molecular) de una muestra a fin de identificar tanto el número de moléculas de cada tamaño y su peso molecular absoluto. Se definen dos tipos de promedio para la distribución, enfatizando distintas porciones del espectro de tamaños moleculares. El primero de éstos se denomina Peso molecular numérico promedio  $\overline{Mn}$ , y se halla simplemente sumando el producto de la fracción molar de cada especie y su peso molecular. El otro es el peso molecular promedio expresado en peso ( $\overline{Mw}$ ), para el que se suma la fracción en peso de cada especie multiplicada por su peso molecular. Matemáticamente estos promedios se formulan de la siguiente manera:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{N_i}{\sum N_i} M_i$$

$$\overline{M}_w = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{W_i}{\sum W_i} M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

La primera definición es equivalente a tomar el peso total de una muestra de macromoléculas y dividirlo por el número total de moléculas allí contenidas, usualmente en moles. En principio, la medición de cualquier propiedad coligativa puede proveer un valor de  $\overline{Mn}$  con mayor o menor sensibilidad. Se sabe que las propiedades coligativas dependen del número total de partículas de soluto presentes en una solución diluida, sin importar su tamaño.

Por otro lado, puede verse que el segundo promedio depende no sólo de cuántas moléculas de cada tipo hay presentes, sino también de la masa de dichas especies.

Experimentalmente,  $\overline{Mw}$  puede ser calculado a partir de resultados de dispersión de luz en soluciones diluídas de polímero, por ejemplo.

Al cociente  $\overline{Mw}/\overline{Mn}$  se lo conoce como polidispersividad, y da una rápida comparación del ancho de cualquier MWD. En el caso (inobtenible) en que todas las macromoléculas de una muestra tuvieran el mismo número de unidades repetidas, se alcanzaría un valor inferior límite de 1 para esta magnitud. Dependiendo de las condiciones de polimerización, de los mecanismos de reacción, y de las alternativas subsiguientes del medio circundante al polímero, los anchos de la distribución MWD resultan ser bastante diferentes. En el caso de los polímeros obtenidos por crecimiento en etapas (caso de los policarbonatos), este valor oscila entre 1.5 y 2.0.

Se ofrece una breve descripción de los diversos métodos de determinación de pesos moleculares en el Apéndice V

### 3.3.1 Gel-Permeation Chromatography (GPC)

Esta técnica, basada en el principio de exclusión o fraccionamiento por tamaños (SEC), fue establecida en la década de los setenta, como un método rápido para la determinación de los promedios y distribuciones de peso molecular. En la Fig. 3 se ilustra un experimento de GPC.

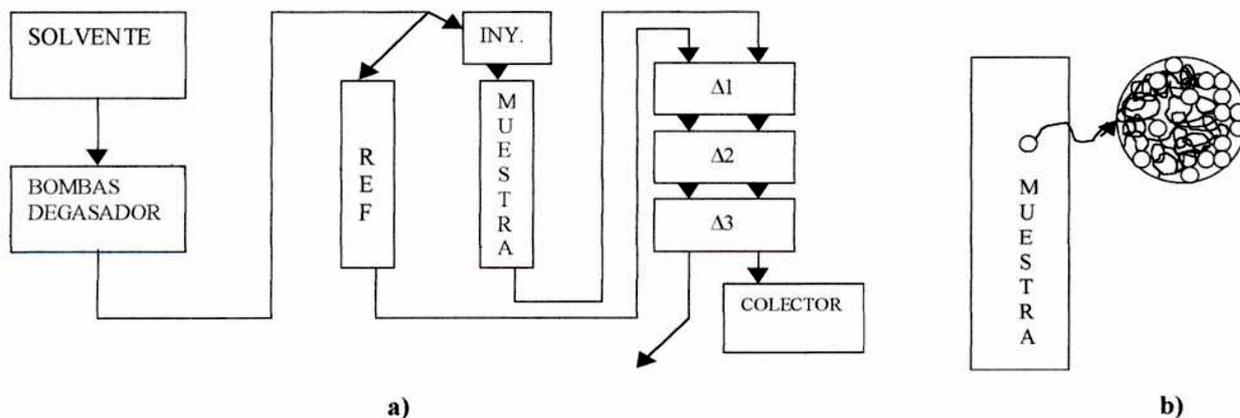


Fig. 3. a) Disposición de un experimento de GPC. INY. Se refiere a la puerta de inyección de la muestra, REF es la referencia, las  $\Delta$  son los detectores. b) Detalle de la columna donde se inyecta la muestra.

Se utiliza una columna, o serie de columnas, que generalmente no exceden los 60 cm de longitud, colmada de partículas de un sustrato poroso. El término gel se refiere a un polímero crosslinkeado, que se hincha con el solvente utilizado. Este es el sustrato más comúnmente utilizado, pero hay otros, por ej. bolitas de vidrio poroso. La columna se mantiene a temperatura constante, y se deja pasar el solvente a través de ella, a una velocidad constante. Al comienzo de

una medición se inyecta una pequeña cantidad de polímero diluido en el tope de la columna. El flujo de solvente arrastra al polímero a través de la columna. Las moléculas más pequeñas de la muestra acceden fácilmente a los poros del sustrato y difunden dentro y fuera de los mismos, siguiendo una trayectoria tortuosa para atravesar la columna. Las moléculas grandes, simplemente no entran en los poros y recorren la columna más o menos directamente a través de los intersticios dejados por las bolitas. Así se obtiene una separación, ya que primero terminan el recorrido por la columna las moléculas grandes, seguidas sucesivamente por las de tamaños más pequeños. A la salida de la columna se coloca un detector sensible a la concentración. El más común es el refractómetro diferencial, que mide la diferencia del índice de refracción entre el solvente puro y la solución de polímero que abandona la columna, una medida sensible de la concentración de polímero. Si el polímero tiene algunos grupos que absorban esa radiación, también pueden usarse detectores ultravioletas o infrarrojos. Independientemente del tipo de detector, es esencial que éste mida alguna cantidad  $Q$  que sea proporcional sólo a la concentración de polímero que sale de la columna. ( $Q$  debe ser independiente de  $M$ ), a la que va monitoreando en forma continua. Es decir

$$Q = kc$$

donde  $Q$  = lectura del detector;  $c$  = concentración de masa de polímero en  $\text{g/cm}^3$ ,  $k$  = constante de proporcionalidad.

Por lo tanto una curva de GPC consiste en un gráfico de  $Q$  (usualmente en una escala arbitraria) versus  $V$ , el volumen de solvente que ha atravesado el detector desde la inyección de la muestra, llamado volumen de elución. Generalmente el gráfico se actualiza cada  $5 \text{ cm}^3$  de volumen de elución. Un ejemplo de una curva de elución se muestra en la Fig. 4.

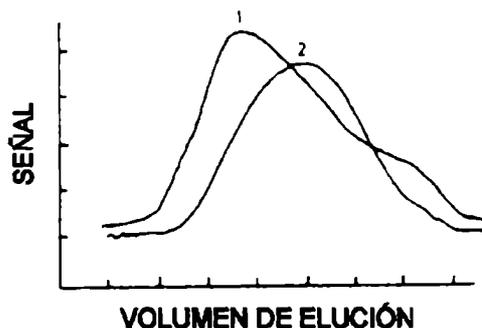


Fig.4. Representación típica de una curva de elución.

Los datos resultantes del cromatograma se analizan, generalmente mediante una computadora, para obtener los diversos pesos moleculares, y su distribución.

Debe enfatizarse que el movimiento del polímero, dentro y fuera de las partículas de gel, está gobernado solamente por el tamaño de las cadenas y el movimiento Browniano. GPC es un método relativo. Para proveer resultados cuantitativos, debe establecerse la relación entre  $M$  y  $V$  mediante calibración con estándares de polímeros monodispersivos. Típicamente, cuando los datos se representan en la forma de  $\log M$  vs  $V$ , la curva es lineal sobre la mayor parte del rango. Puede darse el caso de un aumento abrupto en la curva, para bajos valores de  $V$  (alto  $M$ ). El punto en que esto sucede está dado por el mayor tamaño de poro en la columna. Todas las moléculas que sean demasiado grandes para introducirse en esos poros pasarán por la columna a la misma velocidad, es decir que la técnica no es capaz de discriminar entre moléculas de mayor tamaño que ese. Si las muestras a analizar contienen material en cantidad significativa por encima de ese tamaño, sería necesario reemplazar la columna por otra cuyo substrato contenga poros más grandes, a fin de extender la calibración.

### **3.4 La observación de las trazas.**

El óptimo aprovechamiento de la información provista por la traza producida por un ión, depende en gran medida de la posibilidad de contar con un medio de observación adecuado.

Las técnicas utilizables pueden caracterizarse según los efectos físicos a observar y a la información que puede recabarse a través de la misma. Algunos de los efectos físicos más comúnmente aprovechados son: densidades electrónicas, nucleares o de radicales libres, ionización, conductividad, difusión, esfuerzo mecánico y espesor del blanco, u otros efectos superficiales o de volumen. Respecto de la información que puede ser recabada a partir de la observación, también podemos mencionar: número de trazas, diámetro de las trazas, largo y forma de las trazas, densidad de distribución de defectos, trazas individuales, conjuntos de trazas, etc.

#### **3.4.1 Observaciones microscópicas**

Este tipo de observaciones tiene la ventaja de proveer imágenes visuales de los objetos en consideración, lo que corresponde directamente a la intuición humana.

La solución más simple al problema, es la utilización de un microscopio óptico, con una resolución adecuada hasta aproximadamente los  $0.5 \mu\text{m}$ . Se han implementado varias técnicas a fin de aumentar el contraste de las muestras y así optimizar las imágenes para su análisis.

Aún así, los métodos experimentales tradicionales de microscopía presentan dificultades para la evaluación de los parámetros de perfiles de traza a dimensiones menores a  $0.1 \mu\text{m}$ . Utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) esta evaluación en general se realiza en forma indirecta, debido a que la observación se realiza por proyección de las trazas sobre la superficie del detector lo cual impide una buena resolución. En el caso de los detectores poliméricos se hace necesaria la realización de una réplica de la superficie del mismo, que será el objeto de observación del TEM, principalmente por dos motivos. Por un lado, las muestras deben ser lo suficientemente delgadas para ser atravesadas por el haz de electrones, y por otra parte el material sometido a un haz de electrones de la intensidad provista por el TEM, se deforma y degrada durante la observación.

### **3.4.2 La técnica de réplicas**

Fleischer y col. (1970) y Comstock y col. (1971) utilizando Formvar, obtuvieron réplicas de trazas producidas por partículas pesadas que atravesaban los blindajes de las naves espaciales durante los vuelos tripulados, con la finalidad de evaluar la magnetosfera de la tierra. En los cascos de policarbonato de los astronautas se observaban trazas suficientemente grandes como para ser evaluadas mediante microscopía óptica. Por el particular tipo de irradiación las réplicas de las trazas obtenidas eran de tamaño suficientemente grande como para poder cortarlas de la superficie del detector y posteriormente realizar una evaluación individual de los parámetros de la misma, permitiendo en esa ocasión la identificación de diferentes partículas en los rayos cósmicos y su abundancia relativa.

En 1983, Mazzei y col. (1984) pusieron a punto una técnica de manipuleo de réplicas para la evaluación de trazas submicroscópicas, permitiendo la observación mediante microscopía electrónica de transmisión, con una resolución de alrededor de  $10 \text{ \AA}$ .

El método consiste en realizar una deposición de platino y carbono (metalizado) sobre la superficie del detector previamente irradiado y procesado químicamente. El carbono tiene grano muy fino y una gran resistencia al haz del microscopio electrónico, mientras que el platino le proporciona elasticidad y contraste a la muestra. El platino y el carbono se evaporan casi simultáneamente, siendo la densidad estimada del conjunto de  $13.7 \text{ g/cm}^3$ . Durante la evaporación del platino se ubica la muestra a  $45^\circ$  respecto de la punta emisora. Una vez evaporado el platino se prosigue con el C a  $90^\circ$  para mejorar la penetración en la cavidad de la traza. De esta forma sobre la superficie del detector se genera una delgada película (de alrededor de  $200 \text{ \AA}$  de espesor) que reproduce la topografía de la superficie del mismo. El siguiente paso

consiste en separar la réplica del material del detector. Para el caso de los detectores utilizados en el presente trabajo esto se logra sumergiendo la muestra metalizada en una sustancia capaz de disolver el sustrato (detector) sin afectar el material de la réplica. En el caso del Makrofol el solvente más adecuado es el cloroformo, que por otra parte no afecta a la réplica. Una vez disuelto el detector se coloca la réplica sobre una grilla de cobre de las utilizadas en microscopía electrónica para soportar preparados.

Si se observan directamente las réplicas así obtenidas se respeta la topografía del material del detector pero no se incrementa la resolución en la observación de los perfiles de trazas ya que se observa sólo la topografía de la superficie del detector. Para superar esta dificultad se realiza un manipuleo de la réplica durante el proceso de extracción de la misma con la grilla de cobre, con la finalidad de producir pliegues de la delgada lámina de la réplica en forma aleatoria. También se puede generar estos plegados en las réplicas ya montadas en las grillas del TEM aumentando la intensidad del haz de electrones que incide sobre determinada región de la réplica. Estos pliegues son particularmente útiles ya que permiten ver trazas de perfil, pudiéndose evaluar de este modo distintos parámetros geométricos que caracterizan a las trazas nucleares. Esta técnica ha permitido desarrollar la cinética submicroscópica de trazas y evaluar directamente los perfiles de las mismas en tamaños que hasta ese momento se analizaban sólo en forma indirecta.

### **3.4.3 Microscopía electrónica**

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) es una herramienta indispensable para la observación tanto de trazas latentes como de trazas sometidas a un etching muy pequeño, o cuando se requiere una información muy detallada de la estructura de la traza. La resolución del TEM es del orden de  $0.001 \mu\text{m}$  o  $10 \text{ \AA}$ . Sin embargo para este fin, se requiere la utilización de técnicas de preparación de las muestras muy elaboradas. Básicamente, el principio de funcionamiento de estos instrumentos es el siguiente:

La fuente de electrones es un filamento de tungsteno caliente que emite electrones por efecto termoiónico. Estos electrones son acelerados por un ánodo polarizado con una tensión positiva, que en nuestro caso es de 60 keV. Un sistema de lentes magnéticas focaliza el haz y magnifica la imagen de la muestra. Los electrones que forman la imagen final magnificada, inciden al finalizar su recorrido sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica. Además, como los electrones del haz deben atravesar en su trayectoria distancias del orden de medio

metro, la columna del microscopio debe permanecer en un estado de vacío dinámico de  $\sim 10^{-5}$  torr que se alcanza mediante el conjunto de una bomba difusora y una bomba mecánica.

La micrografía electrónica es el registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidas a través de la muestra observada. La interacción de electrones de unos pocos eV con los átomos de un sólido es tal que éstos son completamente absorbidos tras atravesar algunas capas atómicas. Para que un haz de electrones pueda atravesar especímenes delgados de alrededor de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor, se necesitan electrones con energías del orden de 100 keV. El sistema de lentes magnéticas reproduce sobre la pantalla de observación la distribución de las intensidades aumentadas convenientemente, pudiéndose relacionar esta imagen electrónica con la naturaleza y estructura de la muestra observada.

Si bien en detectores como la mica ha sido posible la observación de trazas de iones en microscopio electrónico de transmisión, sin necesidad de someterlo previamente a un ataque químico para el revelado, en detectores orgánicos sólo Malmon (Malmon, 1964) reportó la posibilidad de observar trazas latentes en una folia delgada de polímero, en forma directa. Sin embargo, los intentos realizados en el laboratorio para repetir dicha experiencia no han sido satisfactorios. Considerando que en algunos casos el mismo haz de electrones modifica el daño del material, lo que hace que se pueda visualizar por muy poco tiempo y que, por otra parte, en sólidos amorfos como vidrios y plásticos el desorden inherente al material impide que el TEM sea efectivo (Fleischer, 1995), es sorprendente que Malmon haya podido lograr resultados positivos en su experiencia. Más aún, Monnin y col. (1966) afirman que si la traza está constituida sólo por una zona donde las ligaduras químicas están rotas, no existiría ninguna razón por la que tales regiones debieran ser visibles en el microscopio electrónico. No podría por lo tanto decidirse si la no observación de trazas se debe a la debilidad del poder separador del microscopio, o a una verdadera ausencia de las mismas.

## **CAPITULO IV.**

### **EL UMBRAL DE DETECCIÓN. Criterios, Experiencias, y Resultados**

Resumiendo lo manifestado en el Capítulo II respecto de los mecanismos conocidos para la formación y observación de una traza, podría decirse que el conocimiento actual sobre el tema permite postular al menos cuatro procesos sucesivos para caracterizarlo (Enge, 1995):

- I) El ión transfiere su energía a los electrones y átomos del material como lo describe la teoría de las colisiones atómicas para la pérdida de energía (Groeneveld, 1988, 1990).
- II) El material almacena la energía y se inicia el mecanismo de pico de explosión iónica.
- III) El material reacciona finalmente con roturas de cadenas y cross-linking. Un volumen de materia dañada se mantiene como "traza latente".
- IV) La solución de ataque químico actúa preferencialmente dentro de la traza latente, remueve el material dañado y lo transporta fuera de esa región. De esta manera surge la traza revelada.

El conocimiento sobre algunos de estos aspectos se ha podido profundizar en los últimos años incluso a escala molecular, pero aún quedan interrogantes para definir completamente los detalles del proceso. En resumen, no se conocen actualmente en forma definitiva los mecanismos involucrados en la formación y observación de las trazas.

Por otra parte, como se mencionara anteriormente, los distintos criterios postulados para definir un umbral que determine la posibilidad o no de formación de trazas en un material, se han establecido a partir de la elección de un valor crítico de un parámetro determinado, relacionado generalmente con los mecanismos descriptos en el Capítulo II.

A continuación se describirán los criterios actuales más importantes según la bibliografía para la detección de trazas, y los parámetros empleados para establecer el umbral de detección.

#### **4.1.1 Criterio de la pérdida lineal de energía (LET)**

Todas las teorías que emplean el concepto de pérdida total de energía fueron utilizadas para evaluar la respuesta de un detector en cuanto a su capacidad de detección. La idea propuesta es que la pérdida total de energía, correspondiente a la fórmula de Bethe-Bloch, es la responsable principal de la formación de una traza:

$$\left. \frac{dE}{dx} \right)_{\text{elec}} = \frac{n Z_{\text{el}}^2 e^4}{4\pi \epsilon_0^2 m_0 v^2} \left[ \ln \frac{2 m_0 v^2 W_{\text{max}}}{\bar{I}^2 (1 - \beta^2 - \delta - U)} \right] \quad (1)$$

Esta idea fue sugerida por primera vez por Fleischer y col. (1964). En esta ecuación  $Z_{\text{eff}}$  es la carga efectiva,  $\beta$  es la velocidad del ión relativa a la velocidad de la luz  $c$ ,  $\delta$  es una corrección relativista relacionada con la polarización del medio, importante sólo a altas energías,  $U$  toma cuenta de la no participación de los electrones que están en las capas interiores del átomo,  $\bar{I}$  es el potencial medio de excitación de los electrones en los átomos del medio,  $W_{\text{max}}$  es la máxima transferencia de energía posible en una colisión elástica entre dos partículas,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $m_0$  es la masa del electrón y  $n$  es el número de electrones por unidad de volumen en el material.

Sin embargo, en 1967 los mismos autores reportaron que este criterio no permitía una descripción satisfactoria y sugirieron que debería analizarse el criterio de ionización específica y de excitaciones primarias. En efecto, el parámetro anterior "funcionaba" en una franja estrecha de velocidades del ión, pero fracasaba a velocidades relativistas debido a que los electrones secundarios interactúan con el material hasta distancias muy alejadas del eje de incidencia del ión.

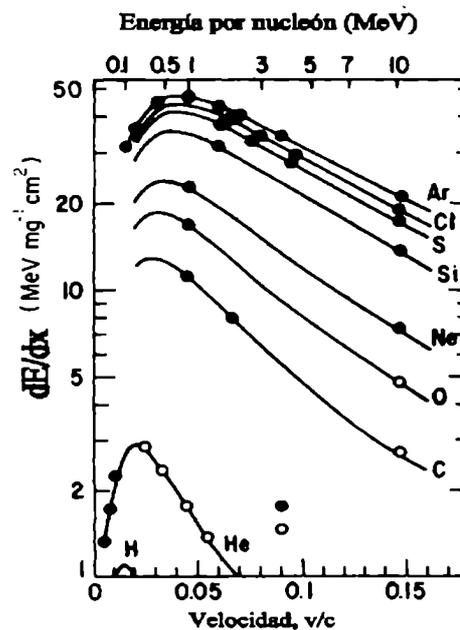


Fig. 1. Curvas de  $dE/dx$  en función de  $\beta = v/c$  (velocidad relativa a la velocidad de la luz) y energía específica para varios iones. En estas curvas se hallan marcados los datos experimentales de "etchabilidad" de trazas en policarbonato Lexan. Los símbolos sólidos representan iones en zonas de energía en que las trazas son observables. Los símbolos abiertos representan la no observación de trazas. No es posible trazar una recta horizontal que separe ambos casos, por lo que se concluyó que este parámetro no es adecuado para predecir la observabilidad de las trazas. (Figura tomada de Durrani (1987)).

En la Fig. 1 se observan las curvas de pérdida lineal de energía, junto con datos experimentales de diversos autores, de la respuesta de los detectores de trazas frente a distintos

iones y para distintas energías del proyectil. El hecho de no poder representar una línea horizontal que determine un valor crítico de la pérdida de energía independiente de la velocidad del ión, por debajo del cual no se produzca detección de los iones, indica que este parámetro es insuficiente para describir el comportamiento del material en cuanto a la posibilidad de obtener trazas.

#### 4.1.2 Criterio de ionización primaria (PI)

El criterio de tasa de ionización primaria (Fleischer y col., 1967) fue propuesto dentro del modelo de pico de explosión coulombiana mencionado en el Capítulo II y es uno de los más comúnmente utilizados para evaluar datos experimentales de formación de trazas.

La teoría de la Ionización Primaria considera solamente el efecto de ionización del ión primario (originalmente utilizado para calcular el número medio de átomos ionizados en contadores gaseosos). Este criterio asume que cuando la ionización primaria excede un valor crítico, se produce una traza observable, despreciando los órdenes mayores de ionización y excitación, por lo que resulta más apropiado para materiales inorgánicos.

Se utiliza para la ionización primaria ( $J$ ) una relación basada en el trabajo de Bethe (1930) para calcular el número medio de colisiones que produce la eyección del electrón menos ligado a un átomo, por gramo y por centímetro cúbico.

$$J = C \frac{Z_{\text{eff}}^2}{\beta^2} \left[ \ln \left( \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} \right) - \beta^2 - \delta + K \right] \quad (2)$$

donde  $Z_{\text{eff}}$  y  $\beta$  fueron definidos en la sección anterior. Los términos  $K$  y  $C$  son constantes para un dado medio y  $\delta$  es un término de corrección relativista que está relacionado con la polarización del medio. En efecto, a partir de la teoría de Bethe se desprende que estas constantes son específicas de la molécula y no pueden ser modificadas libremente sin perder su significado físico. Sin embargo ambas constantes se utilizan habitualmente como parámetros de ajuste y  $J$  se calcula en unidades arbitrarias. Este procedimiento no afectaría las correlaciones, dado que el ajuste de los datos depende de la forma de las curvas de  $J$  en función de  $\beta$  más que de los valores absolutos de  $J$ .

Se determinó que la ionización primaria permitía realmente un buen ajuste para una gran cantidad de datos experimentales y que se podía obtener un valor consistente de  $J_c$  (PI crítico) para el umbral de detección en un dado medio, como se muestra en la Fig. 2. La razón del éxito del PI respecto del  $dE/dx$  es que los rayos  $\delta$  de mayor energía llevan una cantidad apreciable de

energía fuera de la región central ( $\sim 50\text{-}100 \text{ \AA}$ ), y esta energía difícilmente pueda contribuir a la formación de una traza observable. En la fórmula de la pérdida total de energía, la energía de estos rayos  $\delta$  contribuye significativamente a la  $dE/dx$ , mientras que en la ecuación para la ionización primaria a los eventos de alta energía se les da el mismo factor de peso que a los de baja energía y comparativamente tienen menos importancia.

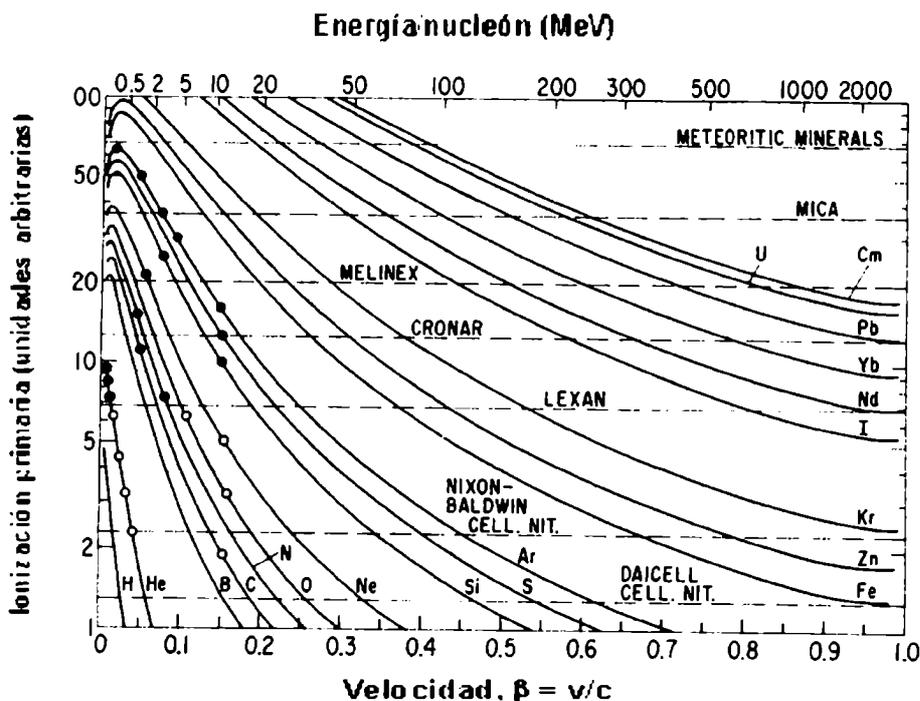


Fig. 2 Curvas de ionización primaria en función de  $\beta = v/c$  (velocidad relativa a la velocidad de la luz) y energía específica para varios iones. En estas curvas se hallan marcados los datos experimentales de "etchabilidad" de trazas en policarbonato Lexan, y los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 1. Sin embargo en este caso puede trazarse una recta horizontal que separe las regiones en que se registran trazas de las que no. También se muestran los "umbrales" para otros materiales mediante línea punteada. El umbral correspondiente a CR-39, material de gran sensibilidad, yacería por debajo del eje X. (Figura tomada de Durrani (1987)).

Este criterio no incluye las ionizaciones producidas por los rayos  $\delta$  de baja energía, y los potenciales de ionización involucrados en los valores de  $K$  para el mejor ajuste experimental no son realistas físicamente. Incluso Fleischer y col. (1967) consideran a esta fórmula más como fenomenológicamente útil, que por tener un significado teórico profundo. Este criterio ha demostrado ser de gran utilidad en la práctica, y se ha sugerido que la velocidad de traza ( $V_t$ ) es una función continua de  $J$  tanto para plásticos como para minerales, del tipo de  $V_t \sim J^\alpha$ .

#### 4.1.3 Criterio de la dosis mínima en un radio crítico.

Los electrones secundarios eyectados en las ionizaciones primarias responden

esencialmente a un espectro de energía del tipo  $1/E^\alpha$  ( $\alpha > 1$ ), es decir que las bajas energías prevalecen considerablemente. Por lo tanto la mayoría de estos electrones producen eventos y terminan sus recorridos muy cerca de la trayectoria del ión. La importancia del daño producido por los electrones secundarios es primordial en la aproximación de Katz y su grupo (Katz y Kobetich, 1968), que difiere de la sostenida por Fleischer, Price y Walker. La hipótesis de Katz propone que es la energía depositada por los rayos  $\delta$  más que los eventos de ionización primaria, el factor crucial para la formación de las trazas. Estos autores calcularon la cantidad de energía depositada en el material, en función de la distancia desde la trayectoria del ión, para diferentes velocidades del proyectil.

De acuerdo con el criterio de los rayos  $\delta$ , entonces, lo que decide la posibilidad de una velocidad de ataque químico preferencial en la traza, es la existencia de una dosis mínima debida a rayos  $\delta$ , a una distancia radial crítica (alrededor de 20 Å) del eje de incidencia del ión. Katz y Kobetich (1970) estimaron que la dosis mínima a 20 Å para que haya detección de trazas, es del orden de  $10^4$ - $10^5$  Gy para plásticos y mica respectivamente. Sin embargo Fleischer y col. (1975) establecieron que se necesitan dosis de alrededor de  $10^4$  a  $10^5$  Gy para incrementar la velocidad de ataque químico en plásticos pero mayores que  $10^5$  Gy para mica. El radio crítico sería en este modelo, el parámetro libre.

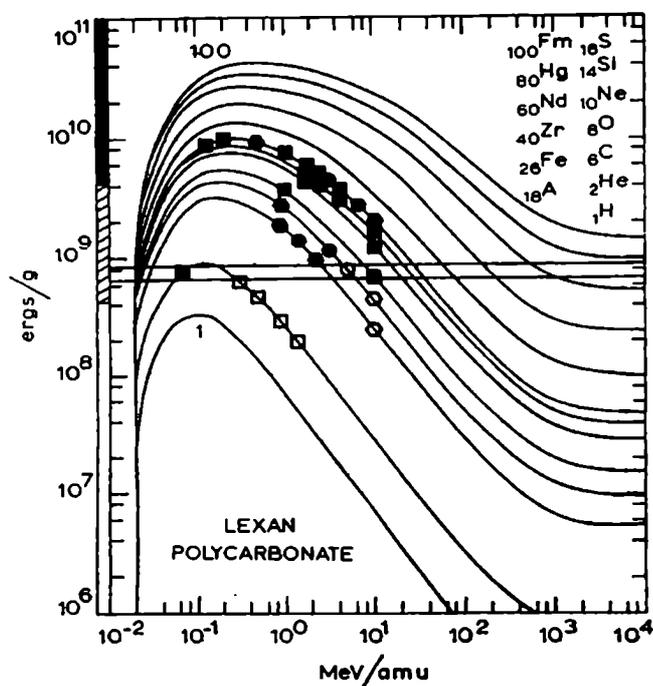


Fig. 3. Dosis de energía de ionización en Lexan a 17 Å (agua a 20 Å). Los símbolos correspondientes a los datos experimentales poseen el mismo significado que en los gráficos anteriores. El sombreado sobre el eje de ordenadas representa la respuesta del policarbonato a irradiación  $\gamma$ . La banda abierta significa daño despreciable en el material, la barra rayada implica daño moderado, y la barra sólida significa daño severo. (Figura tomada de Katz y Kobetich (1968))

Según las comparaciones realizadas por los autores con datos experimentales, como se puede ver en la Fig. 3, este criterio parecería aplicarse especialmente a detectores orgánicos.

En las expresiones originales de Katz se hacen las siguientes aproximaciones: i) linealidad de la relación rango-energía para los electrones, ii) trayectoria perpendicular al eje de incidencia del ión, de los electrones generados, iii) utilización de la fórmula de Rutherford para la distribución de rayos  $\delta$ . Posteriormente Zhang y col. (1985) aplicaron una corrección a fin de considerar el potencial de ionización de los electrones del material detector y utilizaron una ley potencial para la relación rango-energía de los mismos.

Waligórski (1986) introdujo modificaciones a las formulaciones previas, a fin de incluir el efecto de la excitación primaria y de las ionizaciones que acompañan el pasaje de los iones por el material, en forma de un término correctivo que permite un mejor ajuste de los perfiles de dosis respecto de los datos experimentales existentes y de los perfiles generados mediante cálculos realizados con Monte Carlo. El desarrollo de sus ecuaciones se detalla en el Apéndice II, siendo las expresiones finales por él obtenidas:

$$D_2 = D_1(r) [1 + K(r)] \quad (3)$$

$$D_1(r) = \frac{C Z^* 2}{2\pi\alpha\beta^2 r} \left[ \frac{1 - \frac{r+\theta}{\tau+\theta}}{\frac{r+\theta}{\tau+\theta}} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4)$$

$$K(r) = A \frac{r-B}{C} \exp - \left( \frac{r-B}{C} \right) \quad (5)$$

donde  $K(r)$  representa el término correctivo mencionado.

Los modelos de distribución radial de dosis entre los cuales el de Butts y Katz (1967) es precursor, así como otros cálculos semiempíricos del mismo tipo, por ejemplo los realizados por Fain y col. (1974) (Apéndice II) deberían permitir un análisis teórico razonable de las mediciones efectuadas en el dominio de los angstroms.

#### 4.1.4 Criterio de pérdida de energía restringida (REL)

Un método conveniente para calcular con una buena aproximación la densidad de eventos tanto primarios como producidos por electrones secundarios es el de pérdida lineal de energía restringida (REL). Este criterio fue propuesto por Benton y Nix (1969) y considera sólo las

transferencias de energía del ión primario al material, en las que se crean electrones secundarios de baja energía. También se descartan los electrones secundarios de alta energía debidos a colisiones cercanas. Esta teoría incluye entonces solamente las contribuciones de aquellos electrones cuyas energías están por debajo de una energía de corte determinada,  $W_0$ . El REL varía con la energía del ión de una forma similar a la de la ionización primaria y puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{W < W_0} = \frac{n_0 e^4}{8\pi\epsilon_0^2 m_0 c^2} \frac{Z_{eff}}{\beta^2} \left(\ln \frac{W_{max} W_0}{I^2} - \beta^2 - \delta - U\right) \quad (6)$$

Con el objeto de ajustar esta ecuación a los datos experimentales,  $W_0$  se ha tomado en forma variable como 200, 300 o 1000 eV. La cantidad  $(dE/dx)_{W < W_0}$  ajusta una buena cantidad de datos experimentales y es de fácil aplicación, pero no logra correlacionar los correspondientes a rayos cósmicos publicados por Ahlen (1980). Una representación de las curvas de REL con  $W_0 = 1000$  eV para diversos iones se muestra en la Fig. 4.

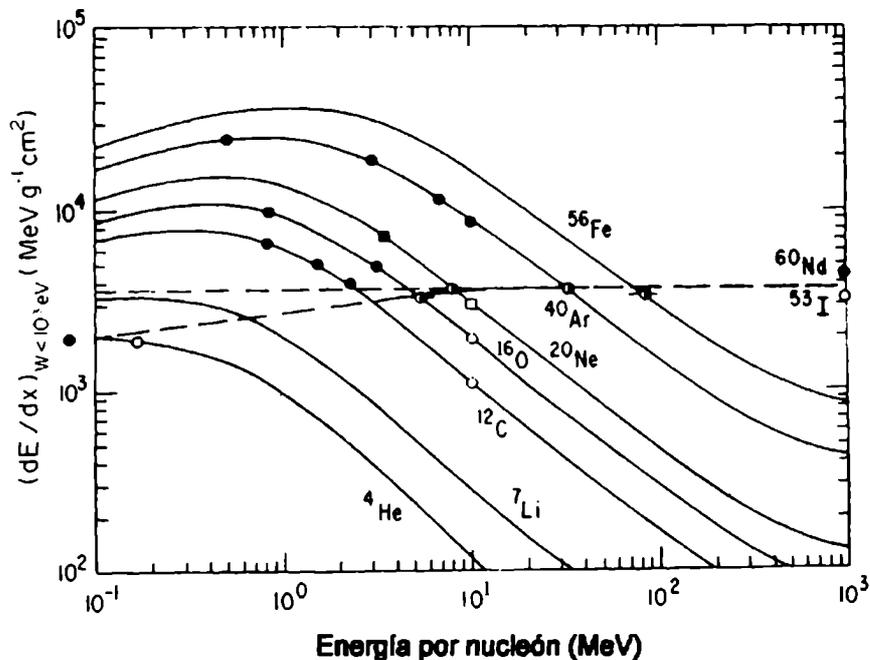


Fig. 4. Curvas de REL para Lexan, calculadas considerando una energía de corte para los electrones secundarios de 1000 eV ( $= W_0$ ). Los símbolos correspondientes a los datos experimentales de los distintos iones poseen igual significado que en los casos anteriores. Dado que a mayor velocidad del ión en un medio, la fracción de electrones secundarios más energéticos es más grande,  $(dE/dx)_{W < W_0}$  representará una fracción menor de la pérdida de energía lineal total para iones más energéticos. (Figura tomada de Durrani (1987)).

La elección de  $W_0$  como parámetro de ajuste introduce una cierta arbitrariedad en los cálculos de REL. Según este criterio todos los electrones eyectados con transferencias de energía que superen el límite son ignorados a pesar de que muchas de ellas se producen muy cerca de la trayectoria del ión. Por otra parte todos los eventos por debajo del límite son considerados como efectivos, aún cuando electrones de 300 eV por ejemplo, pueden perfectamente depositar su energía más allá de los 100 Å de distancia a la trayectoria del ión. En efecto, los electrones de ~350 eV depositarán una parte de su energía lejos del core de la traza. Por estas razones el fundamento físico de  $W_0$  no está muy claro.

Tanto el criterio del REL como el de PI tienen la misma dependencia en  $Z$  y  $\beta$ , la carga y velocidad del ión, y ambos cuentan con un parámetro libre a fin de ajustar los datos experimentales. Esto no siempre es posible sin generar alguna pérdida del significado físico original de los mismos. Estos factores hacen que el poder predictivo de estos criterios sea semejante y en general ajustan un buen número de los datos experimentales existentes.

#### 4.1.5 Criterio de pérdida de energía restringida por el radio (RREL).

Este concepto ha sido discutido por Paretzke (1977). Difiere del concepto de pérdida restringida de energía de Benton en que incluye la energía depositada por todos los eventos que ocurren dentro de un radio  $r$  a partir de la trayectoria de la partícula. Como se dijo en el apartado anterior el REL desprecia aquellos eventos de ionización debidos a electrones que transportan una energía mayor que  $W_0$ , aunque sean cercanos a la trayectoria del ión, y toma en cuenta la energía depositada fuera del core de la traza por electrones con energía  $W < W_0$ . Este problema quedaría resuelto con el criterio de la pérdida de energía lineal restringida por el radio,  $L_r$ , que da una importancia central a la región cercana a la trayectoria, y no a la energía de corte  $W_0$ . En principio la cantidad  $L_r$ , al incluir todos los eventos de deposición de energía dentro de un dado radio debería ser algo más realista que el REL, sin embargo es mucho más difícil de calcular. Una representación aproximada para calcular este valor propuesta por Paretzke es:

$$L_r = L_\infty - \frac{aZ_{\text{eff}}^2}{\beta^2} \left[ \ln\left(\frac{R}{r}\right) - \left(1 - \frac{r}{R}\right) \right] \quad (7)$$

donde  $L_\infty$  es la pérdida total de energía  $dE/dx$ ,  $R$  es el ancho máximo de la traza, y  $a$  es una constante para un dado medio. La distancia radial  $r$  desde la trayectoria del ión, es el parámetro ajustable en este modelo. De todas maneras este modelo no mejora en forma apreciable el ajuste con los datos experimentales al que se llega con el modelo del REL.

El mismo Paretzke (1977) propuso un parámetro al que llamó “densidad de eventos lineales” (LED) que consistiría en el número de eventos de ionización y excitación primarios y secundarios dentro de una distancia  $r$  del core de la traza. Esta cantidad sería más difícil de calcular pero tal vez permitiría una mejor representación del proceso de formación de las trazas. En efecto, éste difiere del criterio anterior en que lo relevante son los eventos más que la energía. El autor afirma que a nivel predictivo, sin embargo, este criterio sería similar al de  $L_T$ .

Esta sintética revisión de lo publicado en materia de criterios de detección nos permite introducir la descripción del trabajo realizado, dado que una porción importante, tanto de las evaluaciones teóricas como de las experiencias realizadas, se proyectaron (o surgieron en el curso de los experimentos), en función del análisis de los mismos, y de la necesidad de hallar respuestas más allá del alcance de lo previamente establecido en la bibliografía.

Como se ha visto, varios han sido los modelos intentados para definir el umbral de detección, pero aún hoy no se puede hablar de uno o varios parámetros que describan en forma general este fenómeno para los diversos detectores. Lo cierto es que la aproximación a escala microscópica no ha podido aportar la solución a la pregunta de cuáles son los procesos físicos fundamentales para la formación de una traza revelable. Ésta debe buscarse en el análisis de los fenómenos a escala nanométrica o menor. El estudio de la deposición de energía por volumen alrededor de la trayectoria del ión y del mecanismo elemental del ataque químico es lo que probablemente permitirá comprender mejor el problema.

La utilización de la técnica de réplicas para la observación de trazas en microscopio electrónico es, junto con otras técnicas que puedan aportar datos a nivel submicroscópico, crucial en este sentido.

## 4.2 Parte experimental

La parte experimental del trabajo fue realizada en varias etapas, buscando cubrir diversos aspectos en el estudio del umbral de detección en policarbonato (Makrofol E). En la sección anterior se reseñaron los criterios propuestos en la bibliografía, en los que se atribuye un valor crítico único a un parámetro dado para caracterizar el umbral del material. Sin embargo es fundamental destacar que las causas de un comportamiento tipo umbral pueden ser muy distintas para la región de energías del orden del MeV y superiores, (que son generalmente las consideradas por los diversos autores para caracterizar la respuesta de los materiales), y para energías inferiores a las de la región correspondiente a la máxima deposición de energía. Estas consideraciones parecen sugerir la conveniencia de no adjudicar a priori el mismo valor umbral (cualquiera sea el parámetro elegido) al material en todo el rango de energías, como se hace habitualmente, sino que sería adecuado introducir la distinción entre “umbral superior”, y “umbral inferior”, analizar los distintos casos y verificar, o no, su coincidencia. De esta forma podría intentarse una interpretación de los fenómenos físicos que participan en la generación de un umbral. Adicionalmente estos fenómenos no necesariamente deberían ser los mismos para los dos umbrales. Con la experiencia realizada existen indicios en este sentido y el presente trabajo pretende también realizar un aporte con esta finalidad.

Por este motivo, las experiencias principales fueron llevadas a cabo en cinco etapas, según las características de la irradiación y los métodos de análisis involucrados. En todas las irradiaciones el material utilizado como detector fue Makrofol E de Bayer, ya sea en forma de folias de 300  $\mu\text{m}$  de espesor, o en forma de folias de menor espesor fabricadas en el laboratorio, según la necesidad. Las etapas en que se llevó a cabo el trabajo fueron: I) experiencias previas, de irradiación con electrones; II) muestras irradiadas con partículas alfa provenientes de una fuente de  $^{241}\text{Am}$  y de una fuente de  $^{252}\text{Cf}$ ; III) muestras irradiadas para energías específicas superiores a los 2 MeV/amu con iones  $^7\text{Li}$ , en la línea de usuarios externos del acelerador tandem (TANDAR), IV) muestras irradiadas con deuterones de 40, 60 y 80 keV, y partículas alfa de 360 keV irradiadas en el CAB (Centro Atómico Bariloche); y con iones  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{Ar}$ , protones, partículas alfa y deuterones de baja energía irradiados en el Implantador de Iones del laboratorio TANDAR. Los iones utilizados en toda la experiencia, con sus energías respectivas, y algunas propiedades referidas a la deposición de energía, se enumeran en las Tablas I, II y III.

El manejo de la técnica de réplicas, puesta a punto en nuestro laboratorio (Mazzei y col., 1984) mencionada en el capítulo anterior, ha permitido acceder a la visualización de trazas mediante microscopía electrónica de transmisión con una resolución de alrededor de 10  $\text{\AA}$  y así

aportar datos experimentales con un nivel de resolución que las técnicas convencionales no pueden alcanzar.

Para las primeras experiencias mencionadas, la información fue obtenida por este método, es decir mediante microscopía electrónica. En I se obtuvieron datos para trazas simuladas con electrones, en II y III para las trazas obtenidas irradiando en zonas de alta energía (dentro de lo permitido por las facilidades disponibles), y en IV para la región de baja energía del orden de los keV.

En una última etapa se trabajó en el análisis de un par de aspectos de la fase radioquímica del proceso de formación de trazas, y las muestras se irradiaron con iones O de baja energía (hasta 380 keV) en algunos casos, y con iones Li de energías entre 20 y 40 MeV en otros. Para el análisis de las muestras se empleó la técnica de GPC (Gel Permeation Chromatography) para medir las variaciones de los pesos moleculares medios por rotura de cadenas, y también el TEM para observar la influencia de la supresión de radicales libres en la morfología de las trazas. Para esta experiencia fue necesario utilizar como detectores, folias “fabricadas” especialmente en el laboratorio (el desarrollo de esta técnica requirió repetidos ensayos hasta obtener resultados satisfactorios), ya que no es posible obtener comercialmente láminas de los espesores requeridos (entre 20 y 40  $\mu\text{m}$  aproximadamente). Para la segunda parte de la experiencia, también hubo necesidad de fabricar folias con inclusión de una sustancia “atrapadora” de radicales. En particular, el compuesto utilizado con este fin fue el DPPH, mencionado en el Capítulo II.

#### **4.2.1 Muestras irradiadas con electrones**

Como se describiera anteriormente, uno de los mecanismos reconocidos como fundamentales por algunos autores en el proceso de formación de trazas, especialmente en materiales orgánicos, es la deposición de energía fuera del eje de incidencia del ión a través de los electrones secundarios o rayos  $\delta$  (Katz y Kobetich, 1970), (Monnin, 1970), (Paretzke, 1977). La idea de irradiar materiales detectores con electrones fue instrumentada por otros investigadores (Frank y Benton, 1970), (Khan y col., 1975), generalmente con el propósito de medir la diferencia en la velocidad de ataque químico entre la zona irradiada y el “bulk” o material virgen, realizándose evaluaciones del efecto en función de la dosis. Por otra parte Schlenk y col. (Schlenk y col., 1975), obtuvieron “trazas” de 300 y 500  $\mu\text{m}$  de diámetro con haces de electrones de 450 keV.

Sin embargo, para intentar simular una zona dañada por electrones de dimensiones similares a las que se forman en una traza producida por un ión pesado, se debería contar con

colimadores de diámetros muy pequeñas (si consideramos que el diámetro de la zona de daño es de aproximadamente 100 Å o menor). Restringir la zona de daño a esas dimensiones en una irradiación es actualmente prácticamente imposible. Por esta razón la colimación accesible más aproximada utilizada en nuestras experiencias, fue mediante filtros capilares de Makrofol tipo Nuclepore (espesor 10 μm), con los diámetros de poro más pequeños que pudieron obtenerse dentro de la oferta comercial. De esta forma se logró simular una región del material a ser irradiado sólo por electrones, que tuviera las dimensiones de un orden más cercano al tamaño que en el caso real, es afectado por los electrones secundarios del ión pesado.

Se realizó una evaluación experimental de los diámetros de poro de los filtros capilares disponibles. Con esta finalidad se observaron en el microscopio electrónico muestras previamente metalizadas con C-Pt de tres tipos de filtro distintos que llamaremos F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> y F<sub>3</sub>, siendo los resultados:

$$F_1: \phi_1 = (0.300 \pm 0.050) \mu\text{m}$$

$$F_2: \phi_2 = (0.091 \pm 0.009) \mu\text{m}$$

$$F_3: \phi_3 = (0.155 \pm 0.008) \mu\text{m}$$

Utilizando estos filtros metalizados como colimadores, se inició una serie de irradiaciones de muestras de Makrofol E y otros materiales con electrones de 20 y 60 keV provenientes del haz del microscopio electrónico de transmisión Philips 300. Esta metodología tiene dos inconvenientes: 1) no se puede medir en forma absoluta la dosis depositada por los electrones, sino solo en forma relativa, como función del tiempo de irradiación, 2) no hay posibilidad de disminuir la energía de los electrones del haz por debajo de los 20 keV. Sin embargo se lo consideró adecuado para realizar un análisis cualitativo. También se pudo realizar una irradiación con electrones de 16 keV, equivalentes a los electrones secundarios más energéticos de partículas alfa de 29 MeV, como puede calcularse por ejemplo, a partir de las ecuaciones de Waligórski, (1986), provenientes de un cañón de electrones perteneciente a uno de los laboratorios del CAB. Si bien en este caso, el haz no fue completamente uniforme se estima que la dosis depositada es del orden de los 10<sup>6</sup> Gy.

Se irradiaron muestras de Makrofol E con los filtros F<sub>1</sub> y F<sub>2</sub> metalizados y el F<sub>3</sub> metalizado y sin metalizar, con electrones de 20 keV de energía, en condiciones de corriente de filamento constante, durante tiempos que variaron entre 15 y 45 segundos. Electrones de esta energía tienen un rango aproximado de 4 μm en Makrofol.

El proceso químico para el revelado de las trazas se realizó con solución PEW a 70 °C con tiempos de etching de 30 s, 1 m y 3 m, lo que equivale a espesores atacados químicamente en el material virgen, de 0.16  $\mu\text{m}$ , 0.33  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente, para su posterior observación en el microscopio electrónico. En la Fig. 5 puede verse una muestra de dichas "trazas". Éstas presentan una curvatura suave, lo que hace pensar en posibles efectos de borde en el contorno de los poros del filtro.

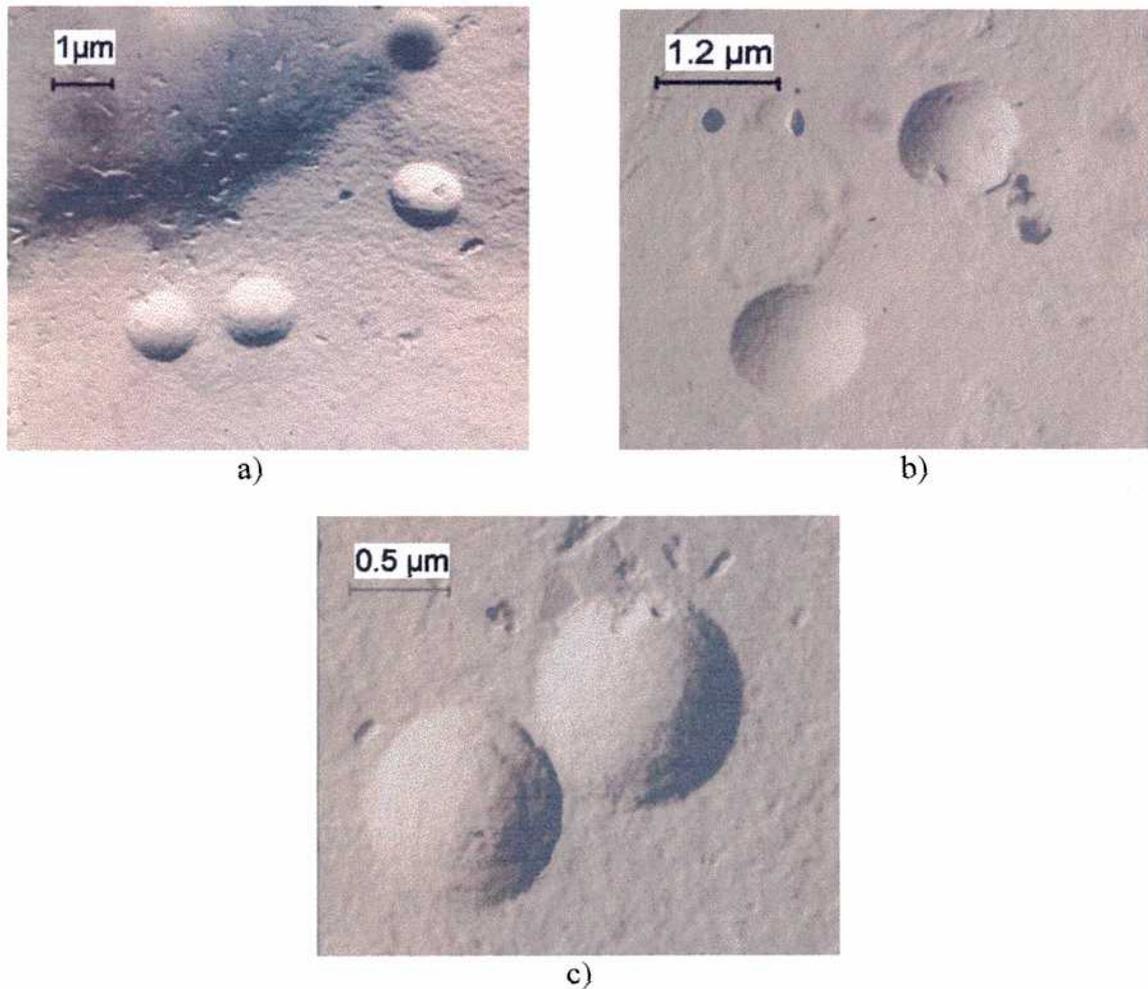


Fig. 5. Trazas producidas por electrones de 20 keV, usando un filtro Nuclepore con diámetro de poro de 0.3  $\mu\text{m}$  como colimador. En a) y c) el tiempo de irradiación fue de 30 s y en b) fue de 45s. El tiempo de ataque químico fue de 1 m en todos los casos.

En líneas generales se pudo observar que:

- Las trazas mejor "formadas" fueron las originadas con el filtro  $F_1$ .
- En todos los casos los diámetros de las trazas superaron el diámetro original del filtro, como mínimo triplicándolo.

- Las diferencias de diámetro para distintas dosis (tiempos de irradiación) y un mismo filtro y tiempo de etching, no son significativas.
- Se registra un aumento del diámetro al incrementar el tiempo de proceso químico (diferencia mayor que el error experimental al comparar los casos correspondientes a 1 y 3 minutos de etching ).
- En ninguno de los casos tratados químicamente 30 s (espesor atacado de 0.16  $\mu\text{m}$ ), pudieron observarse trazas bien definidas, habiendo por tanto una gran dispersión en las mediciones.

Las muestras son muy pequeñas y la zona irradiada es de apenas 1 mm de diámetro, lo que dificulta el manejo y observación de la misma. En efecto, en algunos casos la réplica, al ser sometida al haz de electrones del microscopio electrónico, puede desprenderse de la grilla y perderse. El resultado de este trabajo es de tipo cualitativo, dada la imposibilidad de estimar las dosis depositadas y por lo tanto de establecer una relación numérica entre esta magnitud y el efecto producido.

#### **4.2.2 Muestras irradiadas con partículas alfa.**

Dadas las limitaciones del acelerador de iones (Tandar) que no permite obtener un haz monoenergético de partículas alfa en el rango de energías deseado, las folias fueron irradiadas con partículas alfa de una fuente de  $^{241}\text{Am}$  en aire con energías entre 2.5 y 5.3 MeV, según los datos de rangos de partículas alfa en aire obtenidos de tablas (Handbuch.der Physik, 1955) y con partículas alfa de 6.12 MeV provenientes de una fuente de  $^{252}\text{Cf}$ .

Para las irradiaciones se empleó un dispositivo contenedor de la fuente, que permite variar la distancia fuente-blanco, diseñado y construido a estos efectos. La caracterización de las partículas empleadas se especifica en la Tabla I. Los valores de  $dE/dx$  y rango fueron calculados para policarbonato con el programa TRIM 95 (Biersack y Ziegler, 1995). El máximo alcance de electrones secundarios  $\tau_{el}$ , se calculó según expresiones tomadas de Waligórski (1986).

El error en la energía incidente es de alrededor de 100 keV, lo que significa un error estimado de 0.06 keV para la energía máxima de los electrones secundarios. En términos de las distancias máximas que teóricamente alcanzarían estos electrones, el error estaría entre los 50 y los 100 Å para partículas alfa de 2.5 y 6 MeV respectivamente.

<b>Ión</b>	<b>Energía (MeV)</b>	<b>dE/dx)<sub>e</sub> MeVcm<sup>2</sup>/mg</b>	<b>dE/dx)<sub>n</sub> MeVcm<sup>2</sup>/mg</b>	<b>Rango (μm)</b>	<b>τ<sub>e1</sub> (Å)</b>	<b>V<sub>l</sub></b>	<b>V<sub>d</sub></b>
He	2.5	1.4320	0.0011	11.410	847	1.26	1.26
	3	1.2760	0.0010	14.490	1150	1.21	1.26
	3.5	1.1310	0.0008	17.940	1484	1.19	1.14
	4	1.0520	0.0007	21.710	1854	1.10	1.08
	4.5	0.9669	0.0007	25.840	2257	1.07	1.06
	5	0.8948	0.0006	30.310	2691	1.05	1.02
	6	0.7807	0.0005	40.290	3647		

TABLA I

Las folias fueron procesadas en las condiciones estimadas como óptimas en eficiencia para el revelado, es decir solución PEW a 70°C. Se evaluó la conveniencia de los tiempos de ataque químico en función de los valores de rango de las partículas en Makrofol, y se llevaron a cabo revelados con espesor comido de 2 μm, 1 μm y 0.5 μm. Las réplicas de las muestras fueron estudiadas utilizando el TEM, midiéndose los diámetros, y longitudes y ángulos de las trazas. A partir de estos datos se evaluó el valor de  $V = V_l/V_b$ , el cociente entre la velocidad de ataque en la traza y la velocidad de ataque en el material virgen (ecuaciones del Apéndice I), a fin de estudiar la tendencia de dicho parámetro en función de la energía de la partícula. El error en la medición de los diámetros representa un error máximo de 0,01 para V.

En la Tabla I también se incluyen los resultados promedio obtenidos para V sobre la base de los parámetros medidos en las microfotografías de las trazas, tomadas con el microscopio electrónico.

En la Fig. 6 se presentan estos resultados medios de V en función de la energía específica de las partículas. La recta horizontal en el valor  $V = 1$  representa el caso en el que  $V_l = V_b$ , es decir cuando el daño es insuficiente para crear condiciones de ataque químico preferencial. Este sería el valor de V que expresa el comportamiento de tipo umbral del detector. Los puntos experimentales se aproximan a ese punto a medida que crece la energía de la partícula.

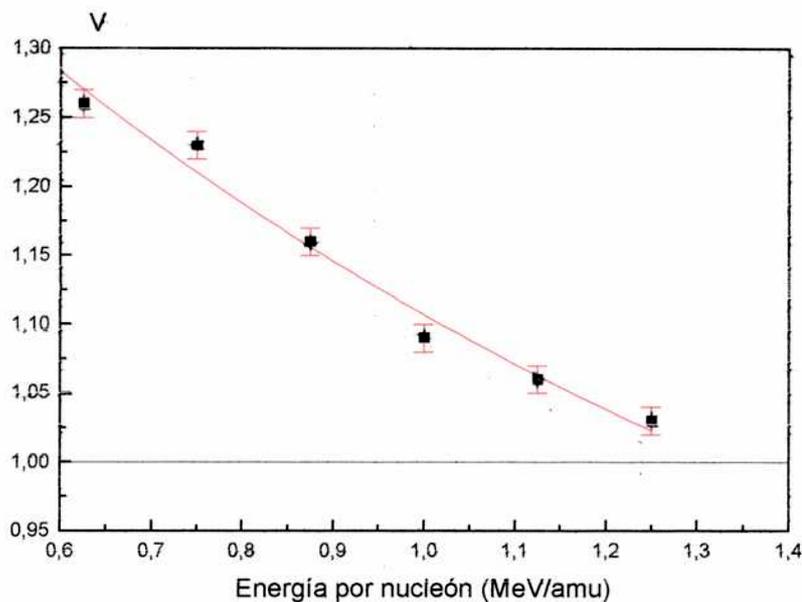


Fig. 6. Representación de la variación de  $V$  ( $V_i/V_b$ ) en relación con la energía incidente, para partículas alfa.

#### 4.2.3 Muestras irradiadas con iones ${}^7\text{Li}$

Se irradiaron folias en el acelerador Tandem del Laboratorio Tandem con iones  ${}^7\text{Li}$  de las siguientes energías: 20, 25, 26.5, 28, 30, 32.5, 35, 42.3, 49.1 MeV. En la Tabla II se especifican el  $dE/dx$  y el rango en Makrofol, y el recorrido máximo de los electrones secundarios de dichas partículas, calculadas con el código TRIM 95 y la ecuación (4) del Apéndice II respectivamente.

El error máximo estimado para la energía de los iones del haz de un 1%. El error correspondiente a la energía máxima de los electrones secundarios sería de aproximadamente 0.13 keV y del orden del 3% como máximo para su alcance.

El proceso químico de las folias irradiadas, fue realizado en las siguientes condiciones:

- Solución PEW a 70 °C
- $h$  (espesor de material atacado) = 2.9  $\mu\text{m}$ ; 1.2  $\mu\text{m}$

Tras el proceso químico las muestras fueron metalizadas en vacío con C-Pt, con un espesor de aproximadamente 200 Å, en una metalizadora Balzers BAE 250.

Se observó la existencia de un alto porcentaje de trazas espúreas en todas las folias, identificables por sus grandes diámetros, respecto de los correspondientes a las partículas del haz. Su existencia puede adjudicarse a eventuales interacciones del haz con las paredes de la

línea de transporte o los colimadores. Considerando cotas máximas de error en los diámetros medidos, el error máximo en  $V$  es de 0.008.

Ión	Energía (MeV)	$dE/dx)_e$ MeVcm <sup>2</sup> /mg	$dE/dx)_n$ MeVcm <sup>2</sup> /mg	Rango (μm)	$\tau_{el}$ (Å)	$D_1(\mu\text{m})$ h=2.9 μm	$D_2(\mu\text{m})$ h=1.24 μm	V
Li	20	1.077	0.0007	94.50	10710	1.05±.05		1.068
	25	0.9118	0.0005	36.82	15500	0.85±.04	0.36±.02	1.044
	26.5	0.8800	0.0005	50.6	17140	0.72±.04	0.34±.02	1.035
	28	0.8350	0.0005	165.35	18750	0.65±.03	0.30±.02	1.027
	30	0.7914	0.0005	185.84	21080	0.60±.02	0.27±.01	1.021
	32.5	0.7344	0.0004	213.16	24200	0.48±.02		1.014
	35	0.7018	0.0004	242.1	27220	0.40±.02		1.009
	42.3	0.6026	0.0003	339.1	37340	-	-	1
	49	0.5370	0.0003	434.2	47790	-	-	

TABLA II

En la Tabla II se resumen los resultados obtenidos. En la Fig. 7 se han graficado los valores de  $V$  ( $V_t/V_b$ ) obtenidos para las trazas de <sup>7</sup>Li en función de la energía del ión incidente, calculados a partir de los diámetros de traza medidos, para dos valores de ataque químico de las folias,  $h=2.90\ \mu\text{m}$  y  $h=1.24\ \mu\text{m}$ .

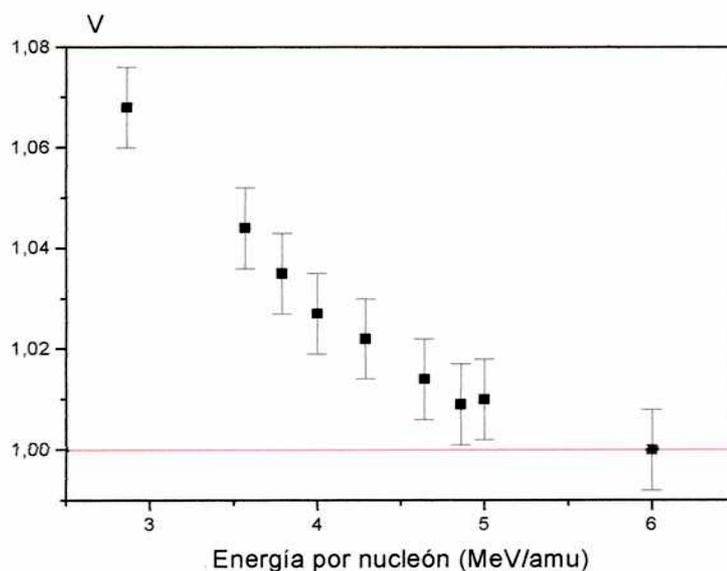


Fig. 7. Representación de la variación de  $V$  ( $V_t/V_b$ ) en relación con la energía específica para iones <sup>7</sup>Li.

En las Fig. 8 a), b), y c) se muestran fotografías de trazas de  ${}^7\text{Li}$  de 20, 28 y 35 MeV respectivamente.

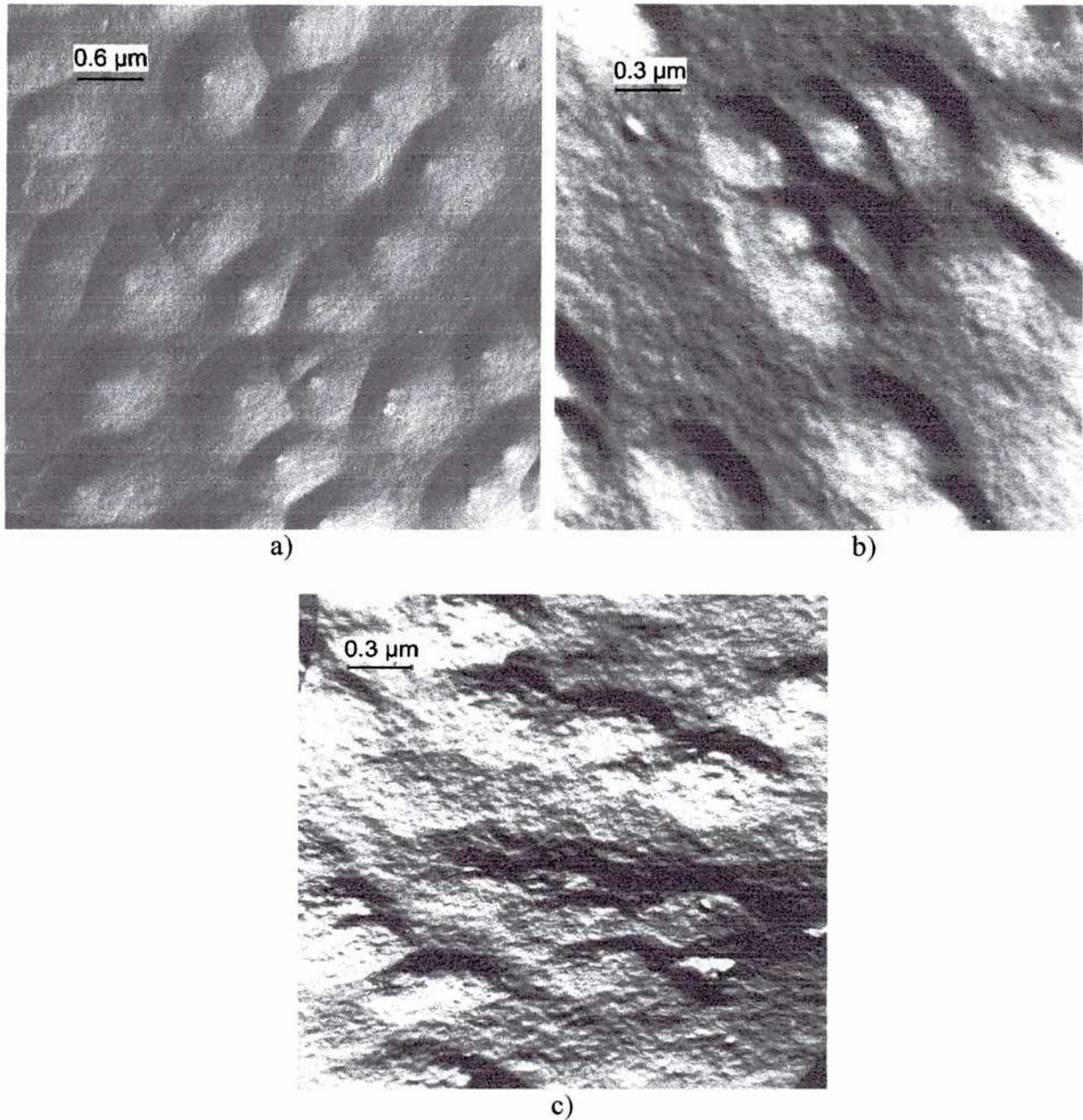


Fig. 8. Trazas de  ${}^7\text{Li}$  en Makrofol E. Ataque químico realizado con solución PEW a 70 °C, durante 9 m. a) iones de 20 MeV, b) iones de 28 MeV, c) iones de 35 MeV

Por otra parte la Fig. 9 muestra los puntos experimentales de V en función del REL para  ${}^7\text{Li}$  y partículas alfa. Un ajuste de estos datos, del tipo de la relación presentada por Somogyi y col. (1976), puede expresarse

$$V = 1 + a (\text{REL})^b$$

$$a = 0.34 \pm 0.04 \text{ (REL en MeV cm}^2\text{/mg)}, \quad b = 4.1 \pm 0.2, \quad r = 0.99$$

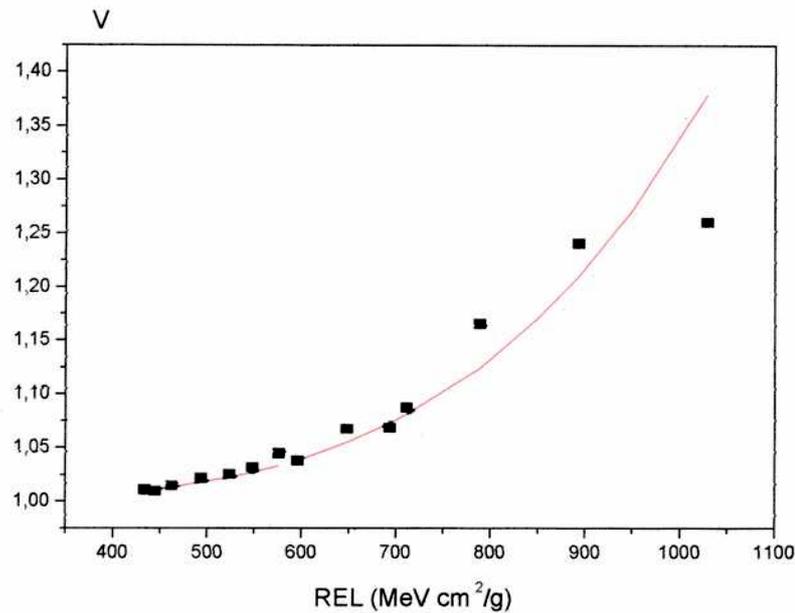
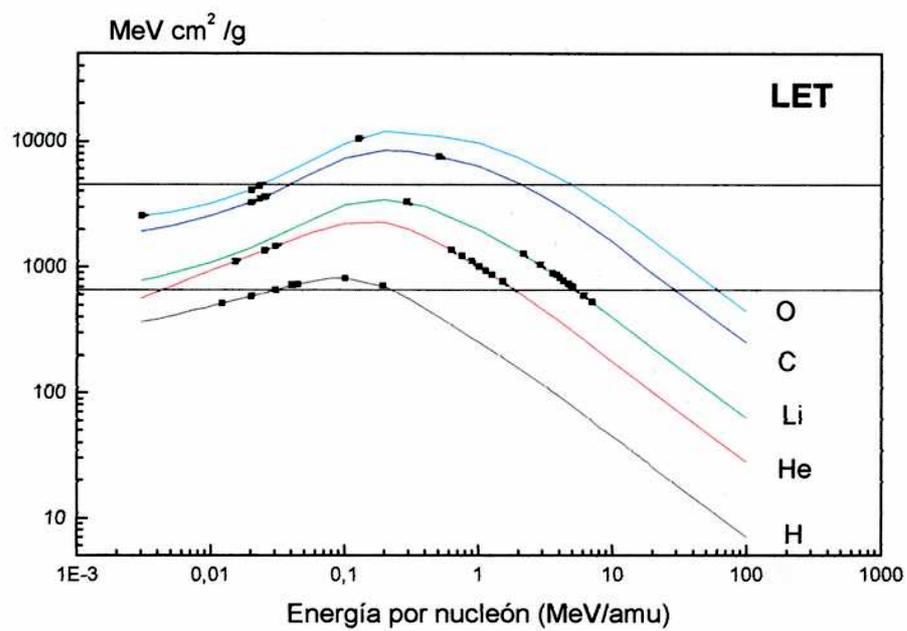


Fig. 9. Representación de la velocidad relativa V (Yt/Yb) en relación con el REL para partículas alfa y <sup>7</sup>Li.

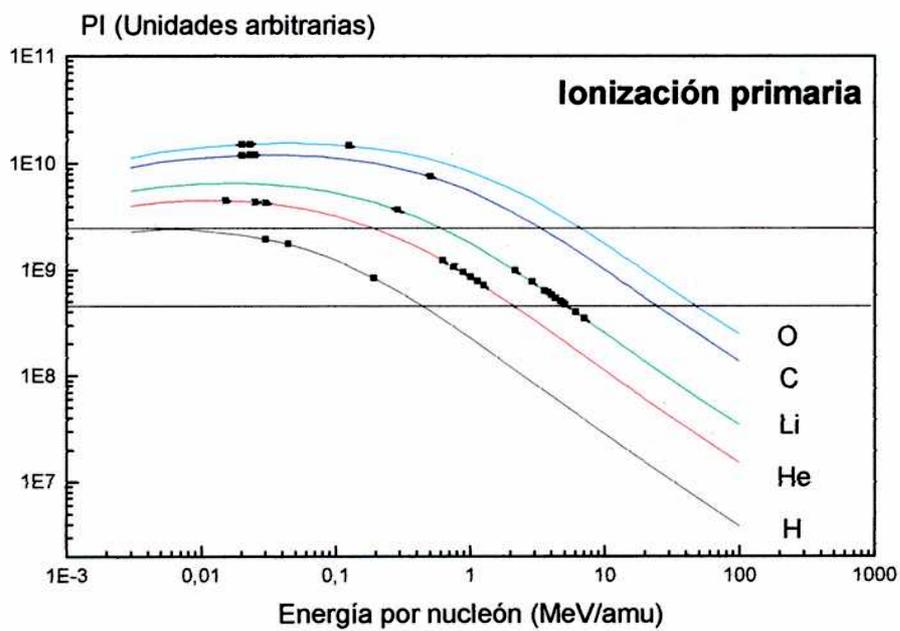
En esta primera etapa del experimento, las folias fueron irradiadas con energías a las que llamamos “altas” (entre 2 y 6 MeV para partículas alfa y entre 20 y 49 MeV para Litio), en el sentido que se estaría trabajando en una zona de energías que son superiores a las correspondientes al máximo de la curva de dE/dx.

Por otro lado, teniendo en cuenta que la dosis necesaria estimada para la creación de una traza sería del orden de 10<sup>5</sup> Gy para policarbonatos (Katz y Kobetich, 1970; Fleischer y col., 1975), se tendrían iones con una dosis depositada a 17 Å de ese orden o superior a la necesaria para crear trazas.

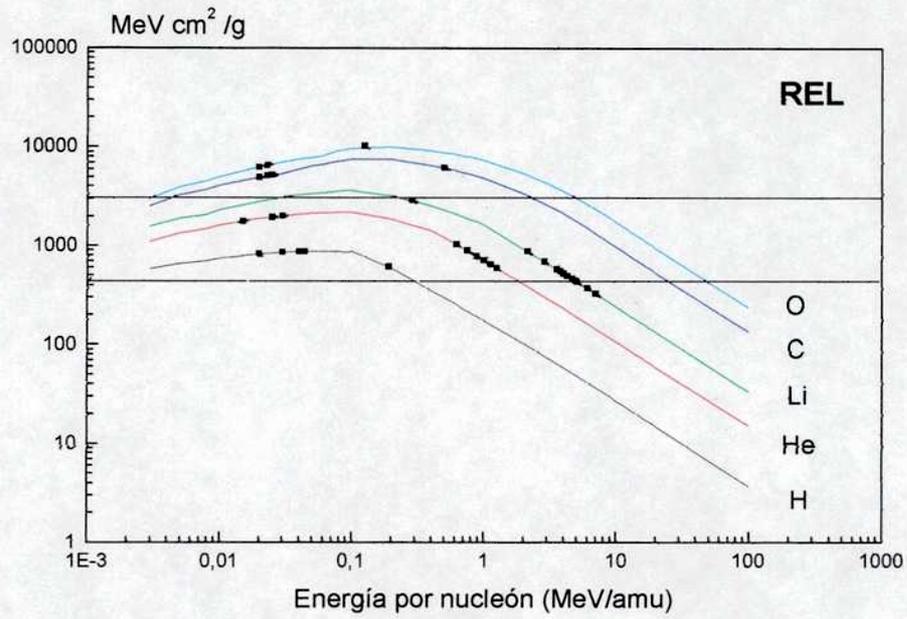
Los datos hasta aquí obtenidos, así como los correspondientes a iones de baja energía, que se presentarán en la próxima sección, han sido "superpuestos" a los criterios más comúnmente aceptados de los discutidos al comienzo del capítulo, como se muestra en la Fig. 10, quedando en evidencia que en todos los casos los valores límite de los distintos parámetros aquí reportados son sensiblemente menores que los establecidos ópticamente en la bibliografía existente hasta el presente.



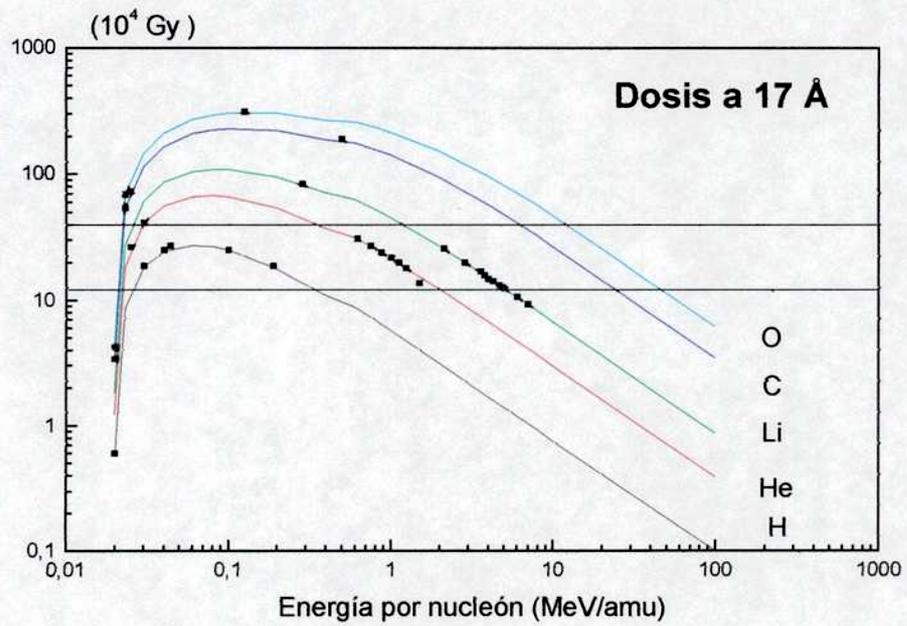
a)



b)



c)



d)

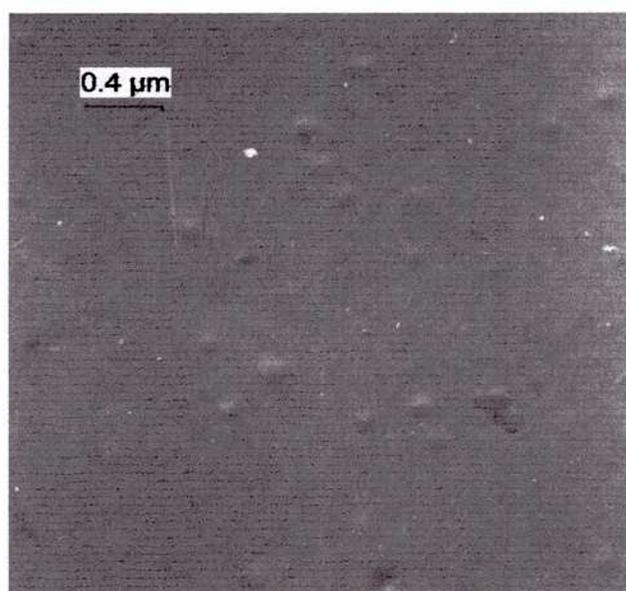
Fig. 10. Superposición de los datos experimentales a los criterios de umbral de detección más importantes: LET, PI, REL y Dosis a 17 Å. En todos los casos la recta horizontal superior representa el umbral especificado en la bibliografía (Fleischer y col., 1975), y la inferior el umbral inferido a partir de los datos de <sup>7</sup>Li obtenidos en este trabajo (trazas no observables para E > 35 MeV).

#### 4.2.4 Muestras irradiadas en la zona de bajas energías.

Entre los criterios mencionados al comienzo del capítulo, se encuentra el de la dosis mínima a un radio crítico, propuesto por Kobetich y Katz (1968), siendo de 17 Å el valor de radio especificado por estos autores para policarbonato.

En una irradiación preliminar realizada con deuterones de 80, 60 y 40 keV en el CAB (Bernaola O., Saint-Martin G., Grasso J.C., 1993) con rangos de emisión de electrones de 36, 27 y 17 Å respectivamente, se intentó verificar la hipótesis anterior. El valor de dosis a 17 Å calculado según las formulaciones de Waligórski (1986) correspondiente a deuterones de 20 keV/n, es prácticamente nulo por ser ése el rango de los electrones, y por lo tanto muy inferior a lo requerido por el criterio de la dosis mínima. Es también considerablemente menor que el atribuido a iones de Li de 5 MeV/n (cercaos al límite de observación del umbral superior). Esto permitiría establecer, de acuerdo con el criterio de Katz y Kobetich, que estas trazas no serían visibles.

Sin embargo, el hecho de observar trazas en los tres casos estudiados mostró que el límite de 17 Å para rango máximo de los electrones secundarios no parece imponer una restricción a la posibilidad de crear trazas. En la Fig. 11 se pueden ver trazas obtenidas a las tres energías mencionadas. Frente a los resultados obtenidos y sus implicaciones en relación con los modelos descritos en la bibliografía, se decidió planificar nuevas irradiaciones con los objetivos que mencionaremos más adelante.



a)

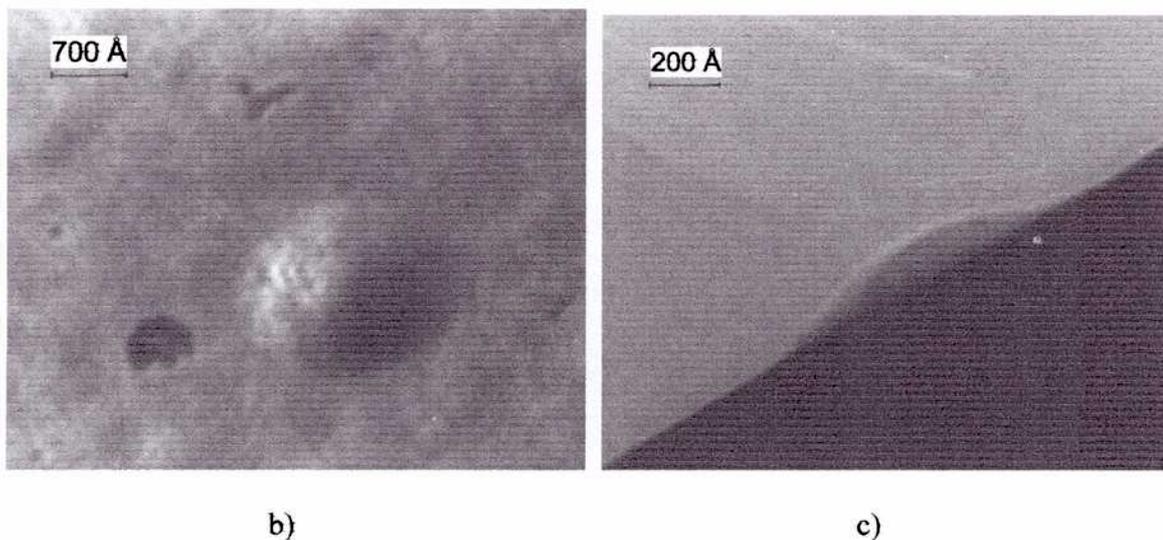


Fig. 11. Imágenes de microscopía electrónica de trazas de deuterones en Makrofol E. a) Deuterones de 40 keV. Tiempo de ataque químico 1min, con PEW a 70 °C. b) y c) Deuterones de 60 keV. b) Traza en superficie (tiempo de ataque químico 1min). c) traza de perfil (tiempo de ataque químico 30 seg)

Para ampliar estas primeras observaciones se irradió otro conjunto de muestras, esta vez en el Implantador de iones de 200 kV del laboratorio Tandem con  $C^{++}$ ,  $O^{++}$ ,  $He^+$ ,  $Ar^{++}$ , protones y deuterones, con las energías indicadas en la Tabla III donde se especifican también la pérdida lineal de energía, rango y recorrido de los electrones de máxima energía para estos iones en policarbonato.

El error en la energía incidente es a lo sumo del 0.1 %, lo que significa un error del mismo orden para la energía máxima de los electrones secundarios. En términos de las distancias máximas que teóricamente alcanzarían estos electrones, el error relativo máximo sería de alrededor de 0.17 %.

Las condiciones de irradiación elegidas se seleccionaron de tal forma de poder contar con:

- Iones distintos, con igual energía específica e igual recorrido máximo de los electrones secundarios, con valores de dosis alrededor del valor crítico para 17 Å establecido por la teoría de Katz para el umbral de detección.
- Iones distintos que depositan igual dosis a una distancia de 17 Å del eje de incidencia del ión, calculada con las ecuaciones de Waligórski (1986). Incluso, en dos de los casos (C de 240 keV y O de 320 keV) tal dosis es inferior a la tomada por Katz como valor crítico.
- Iones distintos que tienen aproximadamente el mismo perfil radial de dosis.
- Iones distintos que poseen valores similares de  $dE/dx$  y REL.

- Iones en los que el rango de los electrones secundarios es del orden o inferior al Å (al menos teóricamente) siendo así nula la dosis a 17 Å (casos de O de 50 keV, y Ar de 30 y 50 keV)

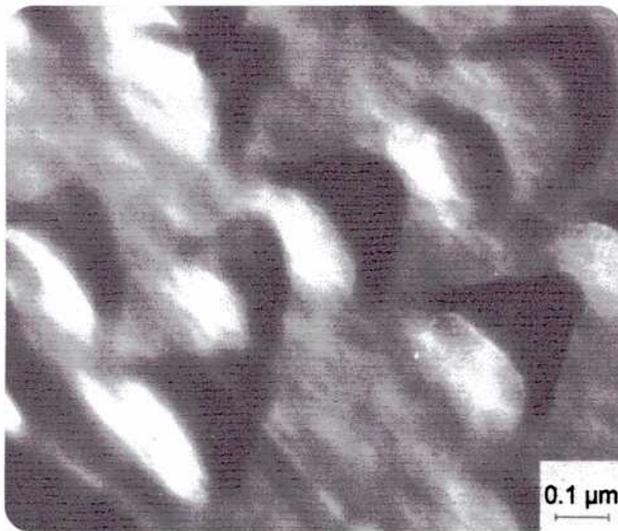
<b>Ión</b>	<b>Energía (MeV)</b>	<b>dE/dx)<sub>e</sub> (MeV cm<sup>2</sup>/mg)</b>	<b>dE/dx)<sub>n</sub> (MeV cm<sup>2</sup>/mg)</b>	<b>Rango (μm)</b>	<b>τ<sub>el</sub> (Å)</b>
Ar	0.03	1.6790	3.8140	0.048	0.5
	0.05	2.0430	3.5360	0.076	0.8
O	0.05	1.9270	0.7730	0.149	3
	0.32	4.0657	0.2367	0.768	17
	0.374	4.4785	0.2195	0.866	20
C	.24	3.2180	0.1478	0.734	17
	.28	3.4660	0.1322	0.828	20
	.3	3.5840	0.1256	0.873	22
He	0.06	1.0720	0.0239	0.651	13
	0.1	1.3630	0.0163	0.913	22
	0.12	1.4790	0.0141	1.030	27
D	0.024	0.4932	0.0076	0.481	10
	0.04	0.5879	0.0051	0.716	17
	0.06	0.6727	0.0037	0.972	27
	0.08	0.7343	0.0030	1.200	36
	0.088	0.7580	0.0027	1.300	40
	0.15	0.8402	0.0018	1.930	71
	0.2	0.8517	0.0014	2.410	97
H	0.03	0.6710	0.0033	0.470	27
	0.044	0.7510	0.0022	0.630	40
	0.19	0.7443	0.0008	2.100	195

TABLA III. Características de frenamiento de los iones irradiados con el Implantador de iones.

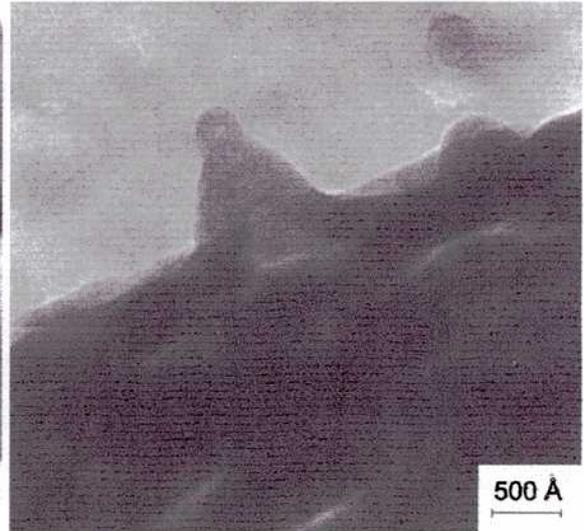
El ataque químico se llevó a cabo con solución PEW a 70 °C. Se utilizaron distintas condiciones de etching, combinando tiempos de procesado y temperaturas. A 70 °C se procesó durante 5, 9, 18 y 47 s, y a 33 °C de temperatura los tiempos fueron de 40 y 85 s.

Posteriormente se realizó una evaporación de C-Pt obteniéndose réplicas de la superficie de las muestras, las cuales fueron observadas en el TEM. En la Fig. 12 se muestran fotografías de trazas de <sup>16</sup>C de 320 keV, <sup>12</sup>C de 240 keV, y de <sup>4</sup>He de 60 keV.

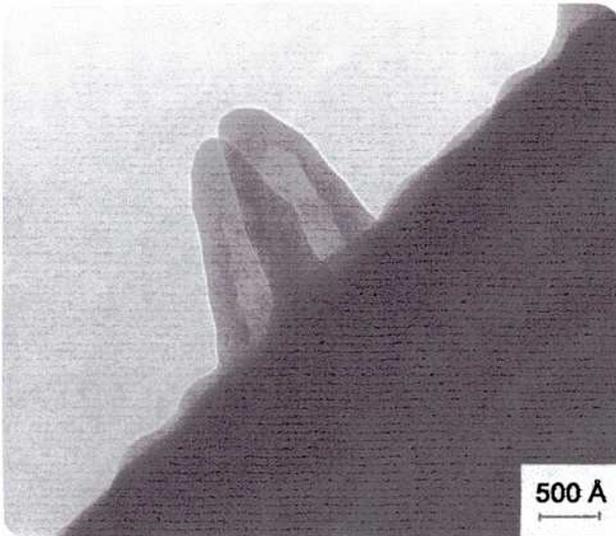
Los resultados obtenidos para el promedio de los diámetros se muestran en la Tabla IV.



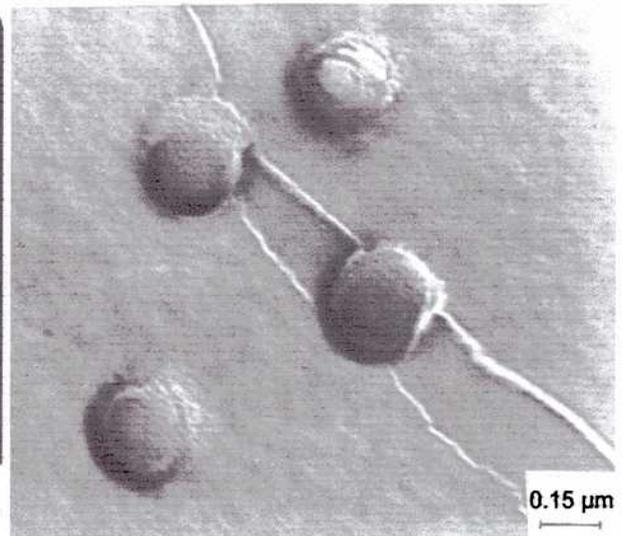
a)



b)



c)



d)

Fig. 12. a) Trazas de  $^2\text{He}$  de 60 keV. Tiempo de ataque químico: 20 s. b) trazas de perfil de  $^{12}\text{C}$  de 240 keV. Tiempo de ataque químico: 10 s. c) Trazas de perfil de  $^{16}\text{O}$  de 320 keV. Tiempo de ataque químico: 10 s. d) Trazas de  $^{16}\text{O}$  de 320 keV. Tiempo de ataque químico: 20 s.

Como se mencionara anteriormente, en la figura 10 se han superpuesto las curvas de dosis a  $17 \text{ \AA}$  calculadas con las ecuaciones de Waligórski (Waligórski y col., 1986), las curvas de REL, PI y LET calculadas con los algoritmos correspondientes, a los datos de las trazas observadas. En las curvas correspondientes a dosis en  $17 \text{ \AA}$ , los datos correspondientes a Ar estarían ubicados por debajo del eje de abscisas.

Ión	Energía (MeV)	D <sub>1</sub> ( $\mu$ m) h=0.26 $\mu$ m	D <sub>2</sub> ( $\mu$ m) h=0.11 $\mu$ m	D <sub>3</sub> ( $\mu$ m) h=0.05 $\mu$ m	D <sub>4</sub> ( $\mu$ m) h=0.02 $\mu$ m	D <sub>5</sub> ( $\mu$ m) h=0.025 $\mu$ m	D <sub>6</sub> ( $\mu$ m) h=0.012 $\mu$ m
Ar	0.03	0.29 $\pm$ 0.02	0.19 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.01	-
	0.05	0.32 $\pm$ 0.04	0.196 $\pm$ 0.008	0.18 $\pm$ 0.03	0.074 $\pm$ 0.008	0.05 $\pm$ 0.02	-
O	0.05	0.27 $\pm$ 0.04	0.16 $\pm$ 0.03	0.09 $\pm$ 0.01	-	-	-
	0.32	0.41 $\pm$ 0.01	0.26 $\pm$ 0.03	0.14 $\pm$ 0.03	0.07 $\pm$ 0.01	0.049 $\pm$ 0.008	-
	0.374	0.42 $\pm$ 0.04	0.24 $\pm$ 0.03	0.12 $\pm$ 0.02	0.09 $\pm$ 0.02	0.06 $\pm$ 0.02	0.059 $\pm$ 0.008
C	.24	0.40 $\pm$ 0.03	0.28 $\pm$ 0.04	0.13 $\pm$ 0.02	0.09 $\pm$ 0.01	0.038 $\pm$ 0.006	-
	.28	0.44 $\pm$ 0.02	0.21 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.03	0.07 $\pm$ 0.01	0.051 $\pm$ 0.008	0.039 $\pm$ 0.009
	.3	0.44 $\pm$ 0.03	0.22 $\pm$ 0.03	0.13 $\pm$ 0.02	0.080 $\pm$ 0.009	0.05 $\pm$ 0.01	-
He	0.06	0.37 $\pm$ 0.05	0.27 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.02	0.08 $\pm$ 0.02	0.044 $\pm$ 0.007	-
	0.1	0.45 $\pm$ 0.07	0.21 $\pm$ 0.04	0.11 $\pm$ 0.01	0.10 $\pm$ 0.02	0.040 $\pm$ 0.004	-
	0.12	0.42 $\pm$ 0.06	0.21 $\pm$ 0.01	0.13 $\pm$ 0.03	0.10 $\pm$ 0.03	0.05 $\pm$ 0.01	0.047 $\pm$ 0.007
D	0.024	-	-	-	-	-	-
	0.04	0.11 $\pm$ 0.02	-	-	-	-	-
	0.06	0.22 $\pm$ 0.04	0.13 $\pm$ 0.03	-	-	-	-
	0.08	0.15 $\pm$ 0.01	0.11 $\pm$ 0.01	-	-	-	-
	0.088	0.18 $\pm$ 0.03	0.13 $\pm$ 0.02	0.1 $\pm$ 0.01	0.053 $\pm$ 0.004	-	-
	0.2	0.29 $\pm$ 0.04	0.15 $\pm$ 0.02	0.09 $\pm$ 0.02	0.06 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.01	-
H	0.03	-	-	-	-	-	-
	0.044	0.17 $\pm$	0.08 $\pm$ 0.01	-	-	-	-
	0.19	-	-	-	-	-	-

TABLA IV. Diámetros promedio medidos de las trazas de iones de baja energía. Las celdas en blanco indican que en las muestras correspondientes a esa condición no se observaron trazas.

En la Fig. 13 a) se muestran trazas de O<sup>++</sup> de 50 keV en superficie, obtenidas tras un tiempo de "etching" de 20 s. La Fig. 19 b) muestra trazas de iones Ar<sup>++</sup> de 50 keV tras un ataque químico de 10 s. y la Fig. 19 c) trazas de Ar<sup>++</sup> de 30 keV, con un tiempo de etching de 20 s. Según puede apreciarse en todos estos casos, la velocidad de ataque en la traza supera sólo moderadamente a la velocidad de ataque en el material virgen, posibilitando el ataque diferencial en la misma, pero dando como resultado trazas muy aplanadas y en algunos casos poco contrastadas.

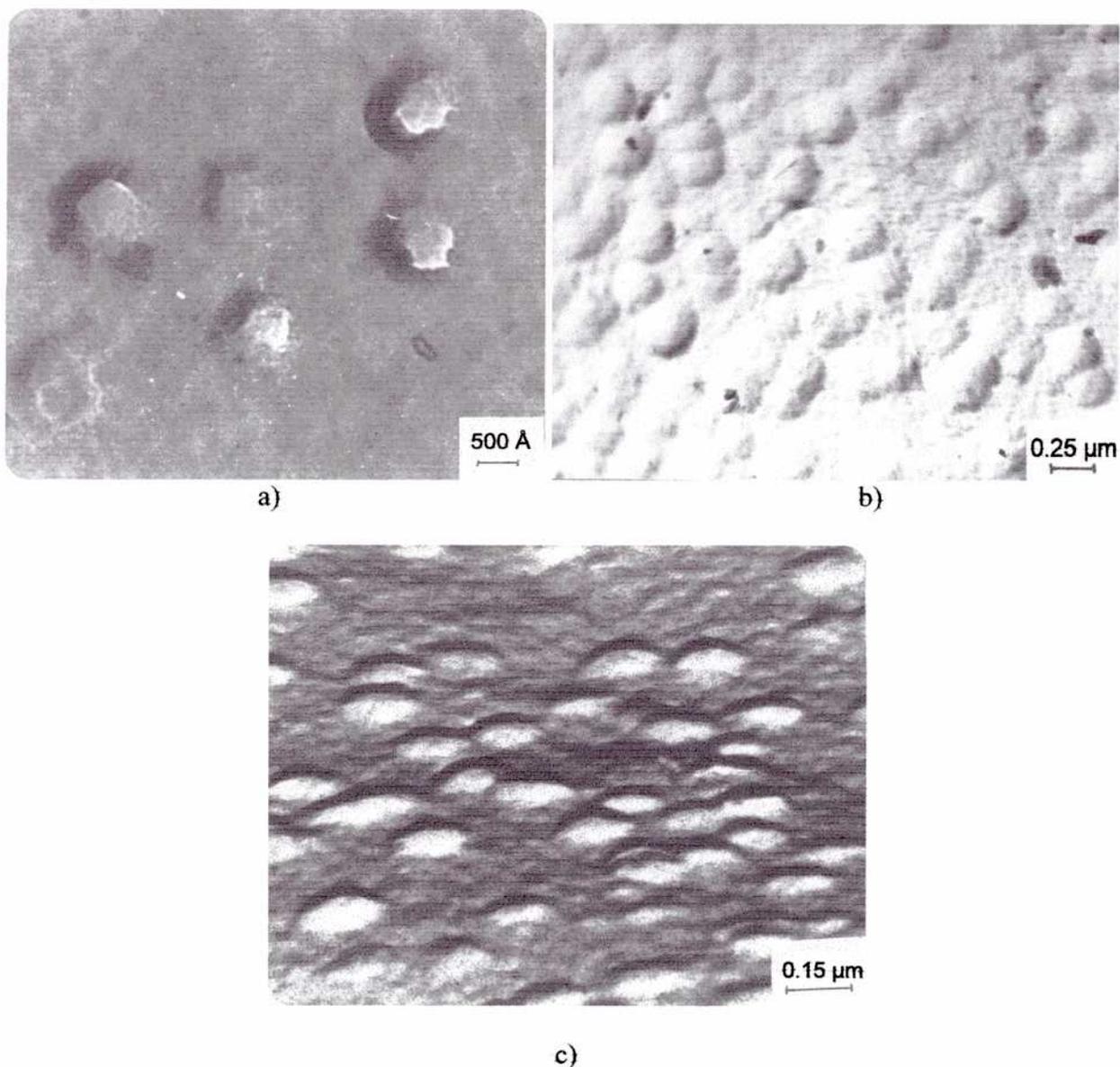


Fig. 13. a) Trazas de iones  $^{40}\text{Ar}$  de 30 keV. Tiempo de ataque químico: 10 s. b) Trazas de iones  $^{40}\text{Ar}$  de 50 keV. Tiempo de ataque químico: 47 s. c) Trazas de iones  $^{16}\text{O}$  de 50 keV. Tiempo de ataque químico: 20 s.

#### 4.2.5 Estudio de la fase físico química de la producción del daño por radiación con iones pesados

Las reacciones químicas que tienen lugar posteriormente a la deposición de energía conforman la llamada fase química del proceso de daño. Como se mencionó en el Cap. II en este estadio se producen diversas especies, entre ellas radicales libres, y en el caso de materiales poliméricos degradables, el predominio del mecanismo de ruptura de las cadenas frente al cross-linking (caso de los policarbonatos como el Makrofol E). Esta degradación del polímero, se traduce en una disminución del peso molecular promedio en la zona circundante a la trayectoria

del ión y a esta región, si no se realiza tratamiento químico del material, se la denomina traza latente.

Tal como se planteara en la introducción, se consideró necesario encarar el estudio del daño producido por la radiación en la fase química del proceso, a fin de avanzar en la cadena de eventos que conducen a la formación de la traza. Con este objeto la metodología empleada se centró en dos aspectos principales.

### **a) Evaluación de la distribución de pesos moleculares**

Para la evaluación de la ruptura de las cadenas poliméricas se realizaron mediciones de la distribución de pesos moleculares de muestras irradiadas y vírgenes mediante la técnica GPS (Gel Permeation Chromatography) descrita en el Cap. III. Para ello se contó con la colaboración del Laboratorio de Plásticos del INTI, que cuenta con un equipo adecuado para este tipo de mediciones. Las folias analizadas fueron irradiadas según el siguiente esquema:

1)  $O^{++}$  de 374 keV

i) Folias de  $\sim 20 \mu\text{m}$  de espesor, densidad de iones :  $10^{13}$  iones/cm<sup>2</sup>

ii) Folias de  $\sim 40 \mu\text{m}$  de espesor, densidad de iones :  $10^{13}$  iones/cm<sup>2</sup>

2)  ${}^7\text{Li}^{3+}$  de 53.4 MeV

3)  ${}^7\text{Li}^{3+}$  de 41.6 MeV

4)  ${}^7\text{Li}^{3+}$  de 22.2 MeV

5)  ${}^7\text{Li}^{3+}$  de 36.2 MeV

6)  ${}^7\text{Li}^{3+}$  de 46.2 MeV

De 2) a 6) se utilizaron folias de  $\sim 40 \mu\text{m}$  de espesor, densidad de iones:  $10^{13}$  iones/cm<sup>2</sup>

En el caso 1) i) la disminución de peso molecular del material respecto de la muestra virgen es levemente mayor que en 1) ii), lo que puede entenderse por haber un mayor porcentaje de material dañado en la muestra medida, considerando que el rango del ión empleado (O de 374 keV) es muy inferior al espesor de la folia.

En el caso 2) el peso molecular respecto del control es del 18%, mientras que en el caso 3) es del 26%. Dado que el espesor de las folias representa aproximadamente un 10% de los rangos de los iones utilizados, podría inferirse que la variación en el peso molecular está vinculada con el mayor o menor daño producido según la energía del ión.

4), 5) y 6) no fueron medidas en el mismo momento que las muestras anteriores por dificultades técnicas, lo que introduce la imposibilidad de comparar cuantitativamente los resultados, con los obtenidos en la primera tanda de mediciones.

En la Fig. 14 se muestran los diagramas de distribución de algunos de los casos estudiados.

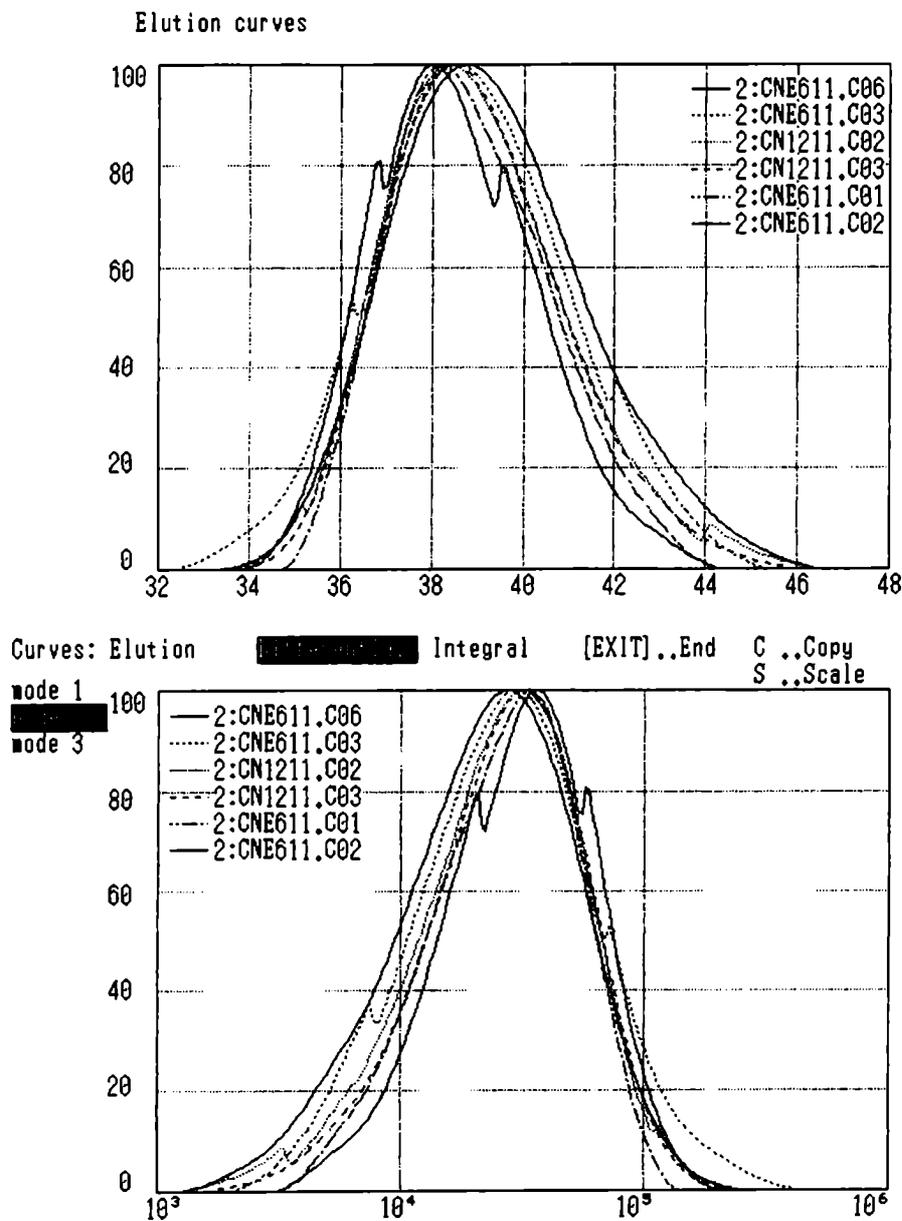


Fig. 14. Curvas de elución dadas por GPC para el material irradiado y control.

## **b) Trazas en material orgánico con inhibidor de radicales libres (DPPH).**

El objetivo inmediato de esta experiencia fué estudiar el efecto producido por la presencia un atrapador de radicales libres (comúnmente conocido como “scavenger”) en el material detector. Dicho efecto, a priori desconocido, podría variar desde la ausencia de trazas a posibles alteraciones en la morfología de las mismas (por ej., diámetro). Modificaciones en dichos parámetros podrían estar asociadas por ejemplo con la neutralización de los radicales libres debida al scavenger. La evaluación de tales alteraciones, en especial si se encontrara una relación de las mismas con la energía del ión en la zona cercana a la región que presenta características de umbral según lo hallado mediante TEM, puede aportar indicios del papel que juegan estas especies en la respuesta del detector. Es bueno recordar que los radicales libres tienen la posibilidad de desplazarse hasta posiciones lejanas al lugar en que fueron generadas.

Para su evaluación se prepararon folias delgadas de policarbonato incluyendo un atrapador de radicales libres, así como las correspondientes folias control, elaboradas sin inclusión del scavenger. La molécula difenil picril hidrazil (DPPH) se agregó en distintas proporciones: 5% y 10%. Para evaluar el efecto en bajas energías del ión, se irradió el material en el Implantador de iones del Tandem con iones  $O^{++}$  de 374 keV y 50 keV, y tras ataque químico con solución PEW a 70 °C por 45 y 20 s, tiempos que corresponden a espesores removidos de 2700 y 1200 Å respectivamente, se estudiaron las réplicas de las trazas resultantes con el microscopio electrónico de transmisión.

Los resultados de diámetro y altura (en los casos en que fue posible medirla) para las trazas observadas se muestran en la Tabla V.

Como puede observarse, los resultados obtenidos para trazas de O de 374 y 50 keV, muestran leves modificaciones en los diámetros, con una tendencia a aumentar el valor del mismo en las folias preparadas con "scavenger". Sin embargo estas diferencias están prácticamente dentro del error experimental.

Se realizó luego una irradiación de folias de 40  $\mu\text{m}$  de espesor preparadas con un 10% de DPPH y sus correspondientes folias control, elaboradas sin inclusión del "scavenger" con iones  ${}^7\text{Li}$  de energías entre 22 y 36 MeV (próxima al umbral observado con TEM), procesándolas luego de igual forma que en el caso anterior.

En este caso, los resultados constan en la Tabla VI donde se distinguen con sombreado las columnas correspondientes a las muestras con inclusión de DPPH.

Energía (keV)	Ataque químico		Control 1	Control 2	DPPH 5%	DPPH 10%
374	45 "	d (μm)	0.42±0.04	0.43±0.04	0.47±0.03	0.51±0.04
		l (μm)	0.25±0.03	0.33±0.05	0.28±0.05	0.28±0.05
		δ (1/cm <sup>2</sup> )	4.3 10 <sup>8</sup>	3.9 10 <sup>8</sup>	6.4 10 <sup>8</sup>	4 10 <sup>8</sup>
	20 "	d (μm)	0.24±0.03	0.25±0.03	0.24±0.01	0.27±0.02
		l (μm)	0.19±0.03	0.26±0.04	0.22±0.02	0.27±0.07
		δ (1/cm <sup>2</sup> )	5 10 <sup>8</sup>	5.4 10 <sup>8</sup>	6.5 10 <sup>8</sup>	7.8 10 <sup>8</sup>
50	45 "	d (μm)	0.26±0.04	0.28±0.03	0.32±0.07	0.36±0.04
		l (μm)	-	0.06	0.10	
		δ (1/cm <sup>2</sup> )	-	6.6 10 <sup>8</sup>	6.3 10 <sup>8</sup>	5.5 10 <sup>8</sup>
	20 "	d (μm)	0.14±0.02	0.20±0.04		
		l (μm)	-	0.04±0.01		
		δ (1/cm <sup>2</sup> )	7.8 10 <sup>8</sup>	8.6 10 <sup>8</sup>		

TABLA V. Parámetros medidos en folias irradiadas con iones O de 374 y 50 keV. Los controles 1 y 2 corresponden a folias sin DPPH. *d* se refiere al diámetro, *l* a la altura y *δ* a la densidad de trazas.

E (MeV)	T <sub>aq</sub> = 20"	T <sub>aq</sub> = 45"	T <sub>aq</sub> = 20"	T <sub>aq</sub> = 45"
22.2	0.24±0.04 μm	0.50±0.04 μm	0.33±0.03 μm	0.60±0.06 μm
28.2	0.24±0.02 μm	0.49±0.03 μm	0.47±0.04 μm	0.64±0.06 μm
32.2	0.26±0.02 μm	0.44±0.05 μm	0.72±0.05 μm	0.60±0.06 μm
36.2	0.24±0.02 μm	0.46±0.04 μm	0.53±0.07 μm	0.66±0.08 μm

TABLA VI. Diámetros promedio de trazas de iones <sup>7</sup>Li para tiempos de ataque químico de 20 y 45 s. Las columnas sombreadas se refieren a material preparado incluyendo 10% de DPPH.

### 4.3 Aplicación de modelos propuestos

En el desarrollo de las experiencias que hemos realizado, así como en la discusión posterior se consideran para el análisis solamente aquellos criterios generalmente aceptados en la bibliografía al comienzo del trabajo, es decir PI, REL y dosis mínima en un radio crítico. Para la confección de los gráficos comparativos entre lo predicho por estos criterios y los datos experimentales se elaboraron sendos programas de cálculo, que permitieron realizar las curvas correspondientes.

Respecto del último criterio, se realizó además un análisis previo de sus aspectos principales, que se expondrá a continuación.

Dentro del modelo propuesto por Katz para la determinación de las condiciones de detectabilidad de trazas de iones pesados, basado fundamentalmente en la importancia del daño creado por los electrones secundarios, elementos importantes a considerar son: 1) la respuesta del material a una determinada dosis de radiación evidenciada por el aumento de la velocidad de ataque químico respecto del material sin irradiar; 2) la distribución de la energía depositada alrededor del eje de incidencia del ión, que fue modelada a través de varias formulaciones, permitiendo el cálculo de perfiles de dosis radial.

Respecto del primer punto, en el trabajo de Kobetich y Katz (1968) se establece una dosis a  $17 \text{ \AA}$  de distancia al eje, de alrededor de  $10^9 \text{ erg/g}$  ( $10^5 \text{ Gy}$ ) como mínimo para que haya velocidad de ataque preferencial detectable, y por lo tanto se produzca el desarrollo de una traza observable.

Sin embargo en la bibliografía, se establecen comportamientos diversos para la respuesta del policarbonato. En la Fig. 15 se ha graficado la variación de la velocidad diferencial del material irradiado respecto del material virgen en función de la dosis de radiación  $\gamma$  recibida, según distintos autores. Como se ve, no hay una respuesta única a la pregunta de cómo es el comportamiento del material frente a la dosis, al menos para valores de la misma entre 10 y  $200 \cdot 10^4 \text{ Gy}$ .

La diversidad de soluciones propuestas planteadas para dilucidar este tema alcanza también a la cuestión de la distribución radial de la dosis, la cual fue objeto de varias formulaciones según los distintos autores (Apéndice II). Por esta razón se decidió llevar a cabo un análisis comparativo de las mismas, a fin de adoptar un criterio para realizar posteriores cálculos. Para ello se elaboraron los programas de cálculo correspondientes a las distintas formulaciones.

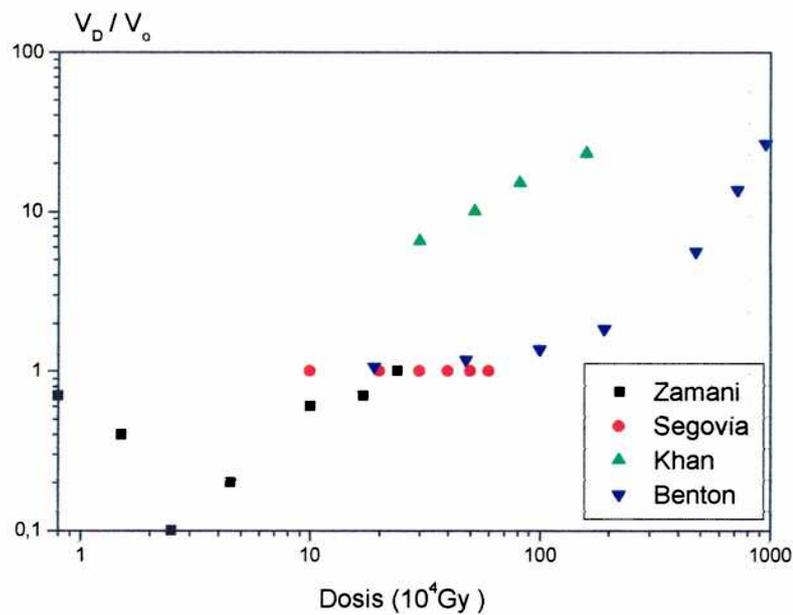


Fig. 15. Variación de la velocidad de ataque químico en material irradiado, respecto de la velocidad de ataque en material virgen, en función de la dosis de radiación  $\gamma$ , según datos experimentales de Zamani et al. (1981), Segovia and Cejudo (1982), Khan et al. (1975), Frank and Benton (1970)

Los cálculos de distribución radial de la dosis realizados para distintos iones evidenciaron que los valores obtenidos según las formulaciones de los distintos autores (Faïn, Monnin y Montret, 1974; Butts y Katz, 1967; Zhang, Dunn y Katz, 1985; Waligórski, Hamm y Katz, 1986; Spohr, 1990), son dispares, al menos en la región cercana a la trayectoria del ión. La formulación de Waligórski, con una corrección semiempírica, es la que ajusta mayor cantidad de datos experimentales según se muestra en sus trabajos (Waligórski, 1986), así como también los resultados de distribución de dosis calculados mediante un código de Monte Carlo.

En la Fig. 16 se muestra una comparación de los perfiles de dosis obtenidos por este autor para H en agua, con los resultados obtenidos mediante un código que utiliza Monte Carlo, y con una formulación anterior (Zhang, Dunn y Katz, 1985).

La formulación propuesta por Waligórski, fue la finalmente adoptada para todos los cálculos de distribución radial de dosis. En particular, con el programa elaborado a partir de sus ecuaciones se calcularon los perfiles de algunos de los iones utilizados en las experiencias, a fin de evaluar con esta información la respuesta de los detectores ante determinadas condiciones de carga y energía.

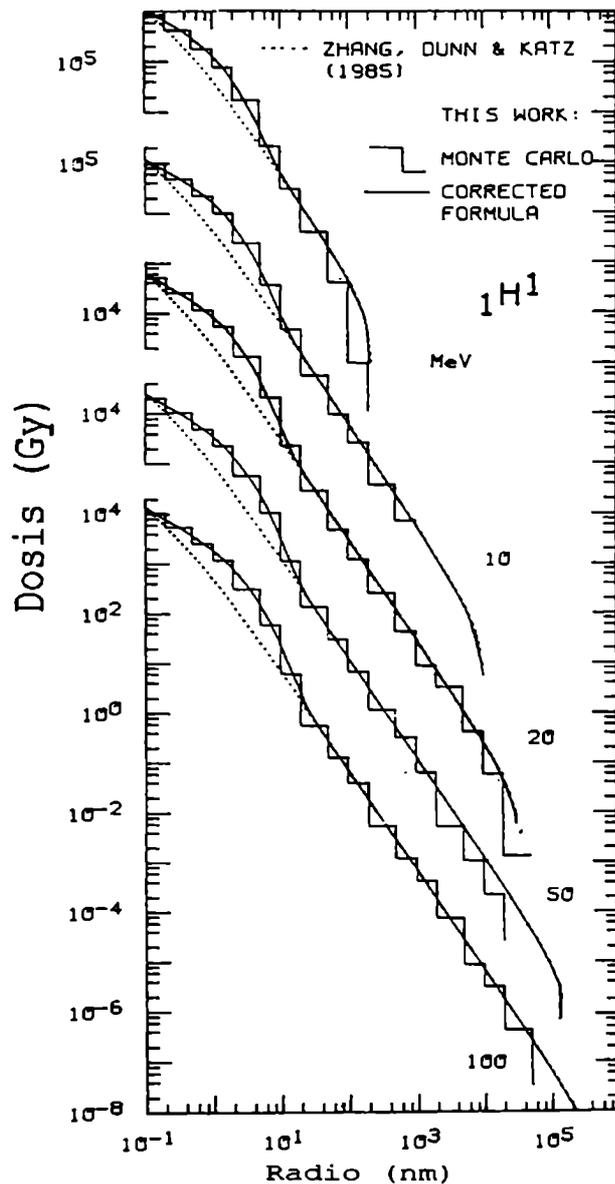
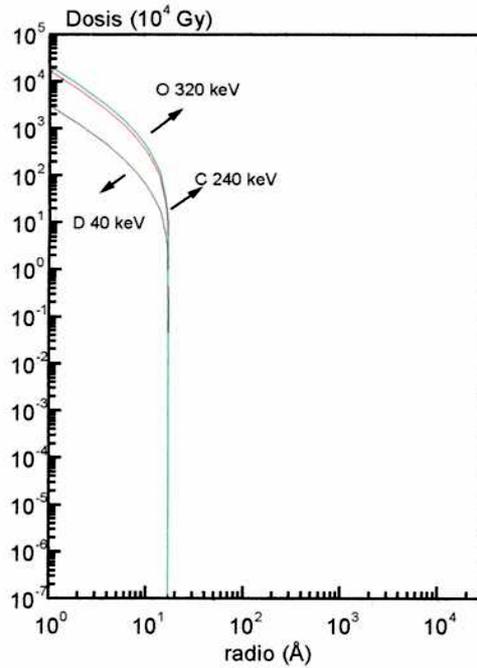


Fig. 16. Distribución radial de energía depositada alrededor del eje de incidencia de protones de 1, 10, 20, 50 y 100 MeV en agua. Los cálculos de Monte Carlo son presentados en forma de histograma. (Gráfico tomado de Waligórski y col. (1986))

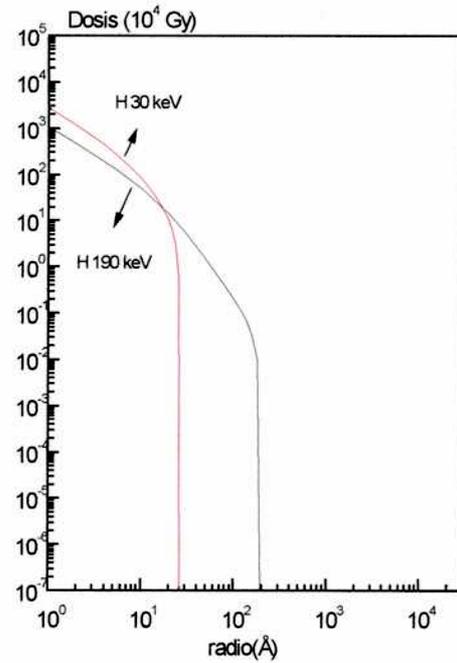
En la Fig. 17 se observan algunos de los perfiles evaluados.

Se pensó que la dosis depositada en el volumen encerrado por el radio crítico estimado por Katz, podía ser un parámetro interesante para ser evaluado, y con más significado que el valor de dosis correspondiente a ese punto. Para evaluar esa alternativa, se realizó una rutina que, utilizando la información de dosis radial calculada con el programa anteriormente mencionado, permite efectuar la integral numérica radial hasta el límite que se especifique. En la Fig. 18 se muestran las curvas correspondientes a los cálculos realizados mediante integración numérica de la dosis radial hasta los 17 Å. También se han sobrepuesto los puntos que corresponderían a

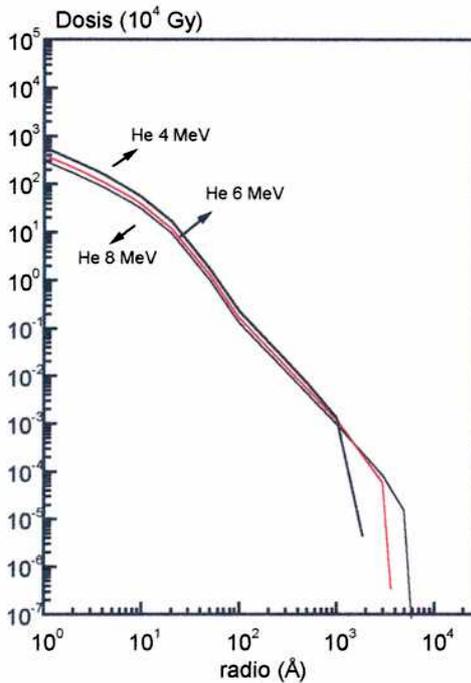
los datos experimentales.



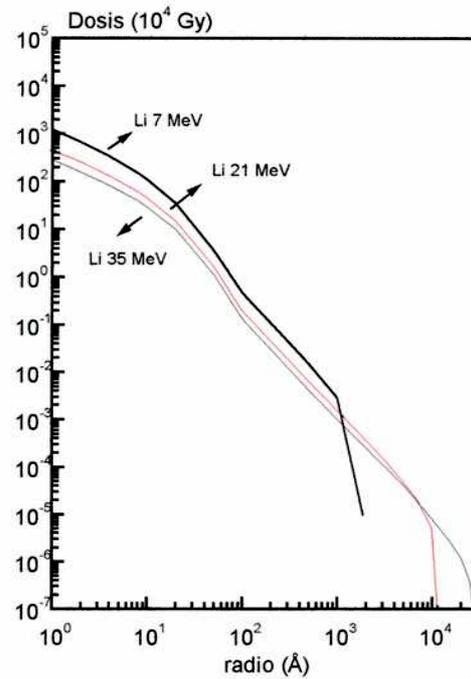
a)



b)



c)



d)

Fig. 17. Perfiles de dosis radial calculados a partir de las ecuaciones de Waligórski et al. (1986), para algunos de los iones utilizados en el trabajo. ( $1 \text{ Mrad} = 10^4 \text{ Gy}$ )

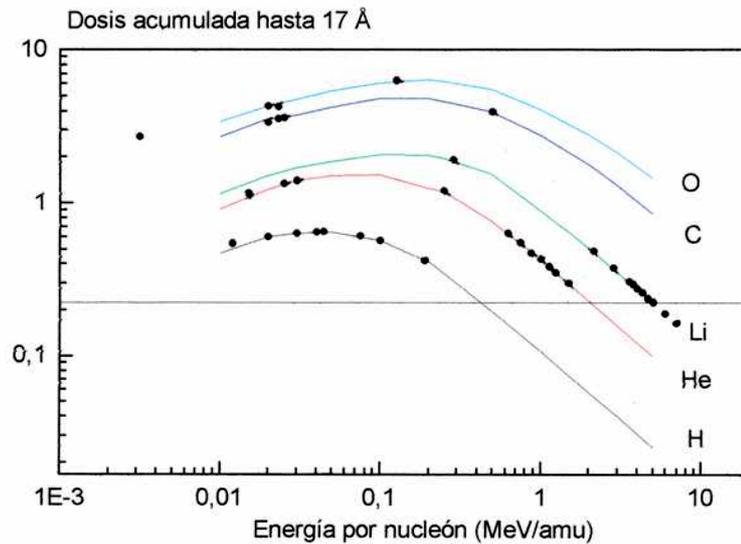


Fig. 18. Dosis depositada en el volumen encerrado por un radio de 17 Å

Por otra parte, a partir de una idea mencionada por Trautmann y col. (1996), se realizaron cálculos de dosis depositada en volúmenes cilíndricos concéntricos con el eje de incidencia del ión y la fracción que ésta representa respecto del LET o  $dE/dx$ . Ellos postulan que en principio debiera excederse una cierta fracción de la energía total dentro de un determinado volumen alrededor de la trayectoria para permitir la detectabilidad de las trazas.

Para realizar este cálculo, se integra numéricamente la dosis hasta el radio deseado. Se halla luego el cociente respecto del LET, calculado para Lexan (la marca equivalente americana al Makrofol de Bayer) según el programa TRIM de Biersack y Ziegler (1995). En la Fig. 19 a) se muestran las curvas obtenidas, para energías entre 0.03 y 10 MeV/amu, algunas de las cuales corresponden a las de los iones utilizados en la experiencia.

Uniéndolo anterior con la elección de un dado radio crítico, digamos por ejemplo 17 Å, que es el elegido por Katz, se halló una relación para fracción de dosis respecto del LET a ese radio ( $f$ ) como función de la energía específica del ión ( $E$ ), con la forma de una combinación de tres exponenciales:

$$f = 0.27944 + 0.5745e^{-\frac{E}{0.04958}} + 0.2179e^{-\frac{E}{0.3897}} + 0.1427e^{-\frac{E}{3.955}}$$

Esta relación se encuentra graficada en la Fig. 19 b).

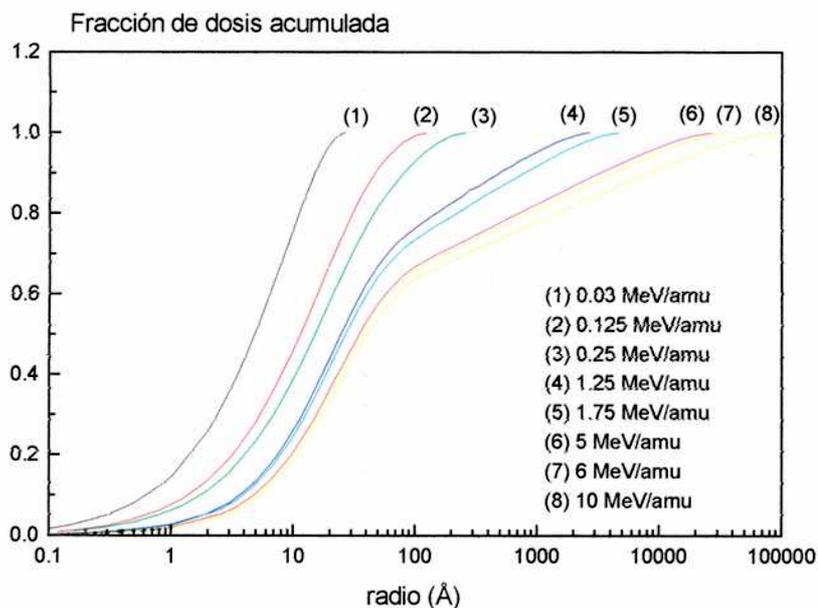


Fig. 19 a). Fracción de dosis acumulada hasta una dada distancia del eje de incidencia del ión, calculada respecto del LET total de la partícula incidente.

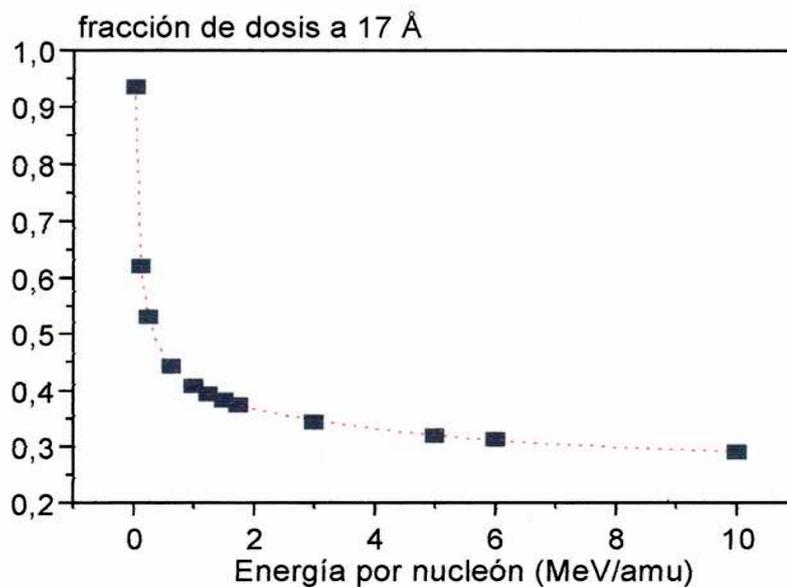


Fig. 19 b). Fracción de dosis acumulada a 17 Å de distancia del eje de incidencia del ión

Otro enfoque tenido en cuenta, fue analizar la densidad media de la energía por unidad de camino (LET) entregada por el ión incidente, en la superficie encerrada por un radio equivalente al máximo rango de los electrones secundarios. El resultado de estos cálculos se ha graficado en la Fig. 20

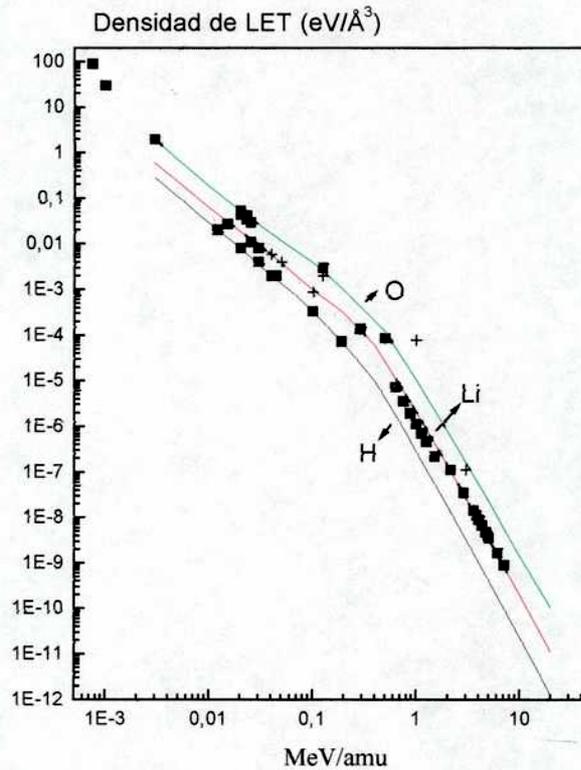


Fig. 20. Densidad de energía en una "rodaja" perpendicular a la trayectoria del ión, de radio igual al máximo recorrido de los electrones secundarios y espesor igual al diferencial de recorrido.

Por otra parte se intentó hallar una dependencia del LET que permitiera una mejor agrupación de los datos. Para ello se realizaron varios ensayos, a fin de parametrizar LET vs.  $(z_{\gamma}^*/\beta)^{\alpha}$ , donde  $z_{\gamma}^*$  representaría a la carga efectiva del ión dentro del material, y  $\beta$  es el cociente entre la velocidad del ión incidente y la velocidad de la luz.  $\alpha$  y  $\gamma$  se tomaron como parámetros de ajuste.

$$z_{\gamma}^* = Z \{ 1 - \exp [-\gamma \beta Z^{(-2/3)}] \}$$

$$1 < \alpha < 2.7 \quad \gamma = 10, 80, 100, 125, 500$$

Hofmann y Katz (1983), sugieren una parametrización con  $\gamma = 125$ ,  $\alpha = 2$ .

En la Fig. 21 se muestran las curvas obtenidas con  $\gamma = 80$ ,  $\alpha = 1.5$ , un juego de parámetros que parece más adecuado, dado que las mismas se hallan menos dispersas que las citadas por la bibliografía.

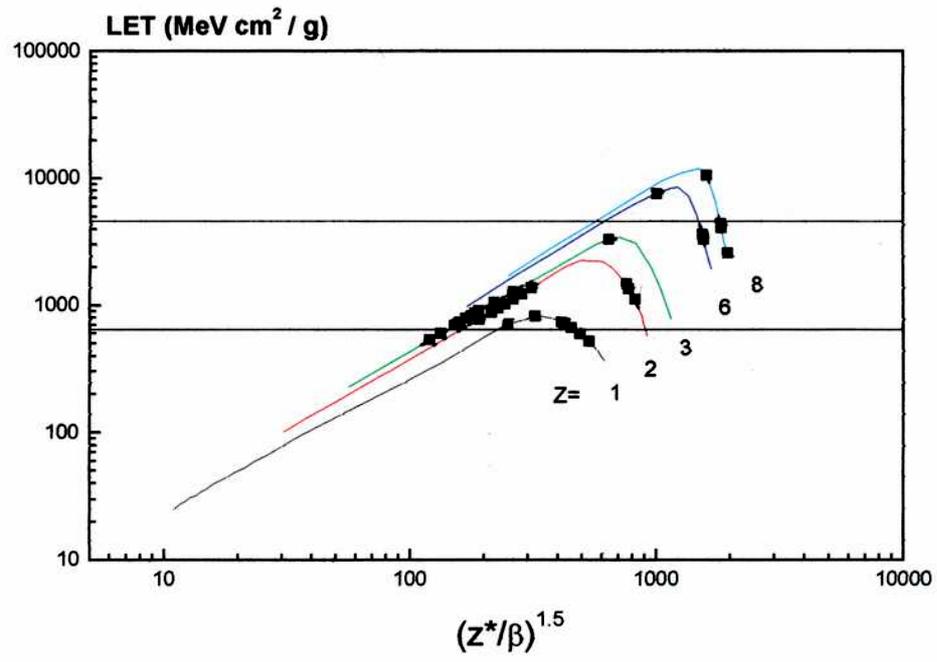


Fig. 21. Gráfico de la transferencia lineal de energía (LET) en función de un parámetro de ajuste,  $(z^*/\beta)^{1.5}$

## 4.4 Análisis y discusión de los resultados

En esta sección se hará una discusión de los resultados expuestos en las secciones precedentes, en el orden en que fueron desarrollados.

1 - En cuanto a las experiencias realizadas irradiando las folias de Makrofol E con electrones se debe remarcar que respecto de la bibliografía (Schlenk y col., 1975) se han obtenido resultados interesantes en cuanto a la posibilidad de producir daño revelable con electrones de energía mucho más baja que la reportada por los investigadores antes mencionados.

Está claro que los resultados alcanzados son de carácter cualitativo dada la limitación en la medición de corriente de electrones. Sin embargo pudieron establecerse condiciones mínimas para la obtención reproducible de trazas (30 s de irradiación y 1m de etching). También se comprobó que el comportamiento de estas “trazas” frente al ataque químico concuerda con lo establecido por la cinética convencional de trazas, al menos en las condiciones de realización del experimento. Nuestro logro consistió en comprobar la posibilidad de detectar el efecto de los electrones en un material plástico, en condiciones de energía, dosis y dimensiones de poro próximas a las observadas experimentalmente en las trazas. Es decir que, dentro de las limitaciones impuestas por la energía y la colimación de los electrones que pudieron utilizarse, esta experiencia permitió concluir que el daño producido por el haz de electrones presenta similitudes en cuanto a su comportamiento frente a una solución de ataque químico, con el producido por iones de energías tales, que pudiera atribuirse el daño principalmente a la acción de los electrones secundarios.

Cabe mencionar que si bien en los modelos propuestos por el grupo de Katz las dosis críticas que producirían un daño revelable se consideran dadas exclusivamente por electrones secundarios, según otros autores (Paretzke, 1977) existen dos razones en contra para que la velocidad de ataque químico en la traza esté únicamente determinada por los electrones secundarios: 1) el daño adicional debido a electrones secundarios dentro de los 17 Å representa entre un 10 y un 20 % del debido a interacciones primarias y 2) el daño primario puede extenderse perfectamente hasta distancias de 10 o 20 Å del eje de incidencia del ión, debido a las dimensiones finitas de las moléculas y porque para iones rápidos el parámetro de impacto máximo para ionizaciones primarias, es grande.

En este punto sería adecuado analizar también la diversidad en la respuesta a radiación y hallada por distintos autores, como se muestra en la Fig. 15 de la sección anterior. Queda en evidencia que justamente en la región de mayor interés, es decir por encima de los  $10^5$  Gy )no

olvidemos que Kobetich y Katz (1968) establecen este valor de dosis como mínimo necesario para la detectabilidad de trazas) hay disparidad entre los resultados obtenidos por Khan (1975) y Frank y Benton (1970) principalmente. Ya que no se puede determinar cuál es la respuesta del detector a esta radiación, surgiría la duda respecto de una de las hipótesis del modelo planteado por Katz, que considera que la respuesta de un dado detector a una dosis de radiación  $\gamma$  (tomada como referencia) puede ser tomada como equivalente al efecto producido con los electrones secundarios producidos por el ión en el material.

2 - Pasando al tema específico del estudio del llamado “umbral superior” de detección, realizado mediante partículas alfa y iones Li, podemos hacer los siguientes comentarios.

En las figuras 6 y 7 se observa un comportamiento de tipo asintótico hacia  $V=1$  tanto en el caso de partículas alfa como en el caso de iones Li. En ambos casos, con los datos obtenidos se realizaron ajustes de tipo exponencial decreciente. Asumiendo que la condición  $V = 1$  representa el hecho de que el daño no es suficiente para producir un ataque químico “preferencial” detectable en la zona del eje de incidencia del ión, se han extrapolado valores de energía límite de 38.8 MeV para  ${}^7\text{Li}$  y de 5.5 MeV para partículas alfa. Éstas energías estarían dando una cota superior a la región donde las trazas son observables, al menos según nuestro método. Considerando los errores experimentales, estos valores “umbral” se convierten en “bandas” umbral comprendidas entre 5.1 y 5.9 MeV/nucleón para Li y entre 1.27 y 1.37 MeV/nucleón para partículas alfa. Estos valores de umbral son notablemente menores que los establecidos en la bibliografía ya que reportan datos de observación en una región considerada previamente como “prohibida”.

En términos de uno de los parámetros usualmente empleado en la bibliografía para definir el umbral en policarbonato, el REL, se puede adjudicar a los valores de energía mencionados los valores calculados correspondientes de este parámetro, a los que podríamos llamar como “críticos”. En particular, en el caso del Li, según cálculos realizados con un programa elaborado en BASIC a partir de los algoritmos de Almási y Somogyi (1981), este umbral crítico correspondería a un valor teórico de REL de  $398 \text{ MeV cm}^2/\text{g}$ . Por lo tanto, de haber un valor de REL crítico definido para cualquier ión, esto significaría que se podrían observar partículas alfa de hasta aproximadamente 8 MeV. Este hecho no ha sido comprobado, como dijimos anteriormente, ya que incluso las partículas alfa de 6.12 MeV proporcionadas por la fuente de  ${}^{252}\text{Cf}$ , no pudieron ser observadas. De la misma manera y con similar resultado se puede operar con otros parámetros de los mencionados al hablar de los criterios, por ej. el PI o el LET.

Estos criterios han sido objeto de ciertas críticas por parte de algunos autores. En el caso del criterio de la ionización primaria (PI) se le objeta el no tomar en cuenta las ionizaciones producidas por los rayos  $\delta$  de baja energía. Además los potenciales de ionización involucrados en los valores de K para el mejor ajuste experimental no son realistas físicamente. Respecto de esto último, Fleischer y col. (1967) consideran a la fórmula que representa a este parámetro más como fenomenológicamente útil, que por tener un significado teórico profundo. Más aún, dado que en trazas latentes la extensión radial de la traza es de unas decenas de Å, parecería razonable que prevalezcan los procesos primarios sobre los secundarios como base de la formación de la traza, aunque esto podría no ser adecuado en polímeros, o para iones de baja energía ( $< 1$  MeV/amu).

El REL por su parte también presenta algunas dificultades de tipo conceptual: la elección de  $W_0$  como parámetro de ajuste introduce una cierta arbitrariedad en los cálculos de REL.

En resumen, tanto el criterio del REL como el de PI tienen la misma dependencia en Z y  $\beta$ , la carga y velocidad del ión, y ambos cuentan con un parámetro libre a fin de ajustar los datos experimentales, lo que ocasiona alguna pérdida del significado físico original de los mismos. De todas formas, el poder predictivo de estos criterios es semejante y en general ajustan un buen número de los datos experimentales existentes. Así, si bien las teorías descritas pueden proveer de herramientas útiles para el manejo de los datos, ninguna de ellas puede resolver en detalle los problemas físicos planteados anteriormente

3 - Por otra parte, se pueden analizar los resultados experimentales desde el punto de vista de la deposición radial de la dosis. Una vez adoptado el sistema de ecuaciones de cálculo mencionado en la sección anterior, se evaluaron las dosis depositadas en forma radial para los iones y energías de interés. En la Fig. 17 se muestran algunos de los perfiles calculados. En a) se han graficado los perfiles correspondientes a tres iones distintos, pero con energía específica tal que el rango máximo de electrones secundarios es el mismo para los tres e igual a 17 Å. Esto significaría dosis nula en ese punto para los tres casos. En los tres casos, las trazas son observables. En b) se han graficado los perfiles correspondientes a un mismo ión (H), a dos energías distintas, pero que poseen la misma dosis a 17 Å ( $1.9 \cdot 10^5$  Gy). En ninguno de los dos casos se observan trazas. En c) se ven los perfiles de partículas alfa, que son próximos entre sí. Sin embargo sólo se observan trazas en el caso de partículas alfa de 4 MeV. En d) se han graficado los perfiles correspondientes a iones Li de tres energías, de las cuales 21 y 35 pertenecen al rango de irradiación real en el experimento. Las dosis a 17 Å son  $2 \cdot 10^5$  Gy y  $1.25 \cdot 10^5$  Gy respectivamente. Si bien las trazas se observan en ambos casos, está claro que el valor de

35 MeV está muy próximo al umbral (Fig. 8).

La dosis calculada a 17 Å correspondiente a iones de  ${}^7\text{Li}$  de 38.8 MeV (el punto estimado para el umbral extrapolando los datos experimentales a la condición  $V=1$ ) tiene un valor de  $1.15 \cdot 10^5$  Gy, y para la "banda umbral" mencionada en el punto 2, oscilaría entre 1.09 y  $1.23 \cdot 10^5$  Gy. Si consideramos que el valor de dosis crítica sugerida por Katz y Kobetich (1968), correspondería a iones Li de entre 14 y 20 MeV, queda claro que el método de observación acá utilizado permitiría definir un rango de energías más amplio que el establecido por ellos.

Además, si como se analizara para el criterio del REL buscamos una correspondencia con los valores que corresponderían a partículas alfa, podemos decir que el valor de dosis de  ${}^7\text{Li}$  de 38.8 MeV sería del orden de las dosis depositadas por partículas alfa de 8.8 MeV. Vemos entonces que también analizando el problema desde este criterio, no habría un valor único del parámetro de umbral para ambos iones.

Lo anteriormente dicho en los puntos 2) y 3) se ve reflejado en los gráficos de la Fig. 10. Debemos remarcar nuevamente que los valores "umbral" de los distintos parámetros que se obtendrían con los datos aquí reportados son sensiblemente inferiores a los aceptados en la literatura. Queda en evidencia cómo, por ejemplo para el REL, el umbral está por debajo del que se consideraba como REL crítico para la detección de trazas en policarbonato. Si bien con los casos estudiados no queda definido un valor crítico universal para todos los iones para la zona de altas energías, se observa que, al menos para los casos estudiados el criterio del REL, que, según la bibliografía, parecía ser adecuado para caracterizar el umbral especialmente en materiales orgánicos, no sería de aplicación general. Lo que sí ha quedado absolutamente comprobado es que en lo que se refiere a la región del "umbral" superior, se puede inferir un límite de observabilidad de trazas que es notablemente menor al establecido en la bibliografía. Estos datos permiten además establecer un punto de comparación experimental para el comportamiento del material en la zona de bajas energías.

Todo lo expuesto en los párrafos anteriores parecería indicarnos que el umbral superior puede estar relacionado con el concepto de "*régimen de contaje de granos*" sugerido por Katz (Katz y col., 1972), con la distribución de "blobs" de gran velocidad de etching a lo largo de la trayectoria del ión, sugerida por Paretzke (Paretzke, 1972), o con la necesidad de remover una cadena de defectos "*contingente*" mencionada por Spohr (Spohr, 1990). En otras palabras, cerca del umbral superior el "daño" o densidad de escisión de cadenas es magro y está distribuido en forma discontinua en una región muy amplia, de manera que el valor de la velocidad de ataque químico en la traza es cercano al de la velocidad de comido o velocidad de ataque químico en el

bulk. De esta forma no hay contraste entre los efectos de ambas velocidades como para que la traza resulte observable.

Por otro lado, debido a que no hay umbral en la generación del daño y no existe seguridad de que el método de etching químico pueda reconocer una traza, no hay argumentos físicos que sostengan la existencia de un umbral de registro de los eventos. Podría decirse que no hay umbral superior en el sentido estricto de la palabra, y que la observabilidad de las trazas depende fundamentalmente de la resolución del método de detección.

4 - Antes de analizar los resultados obtenidos en el estudio del umbral inferior, resumiré algunas de las consideraciones en base a las cuales se diseñaron las experiencias, en cuanto a elección de iones y energías. En efecto, en la región de bajas energías deberían tenerse en cuenta argumentos físicos distintos de los discutidos al hablar de los resultados obtenidos en la región de altas energías. En (Mazzei, 1989) y (Mazzei y Bernaola, 1992) se reporta que los datos experimentales de los perfiles de traza a nivel submicroscópico muestran una velocidad de ataque químico aproximadamente constante hasta un radio de alrededor de 25 Å. Ellos sugieren que debido a lo limitado del transporte de los reactivos y productos de etching dentro de esta región, el ataque químico no puede discriminar la variación radial del daño. Esta observación concuerda con el límite inferior de radio de traza (17 Å para policarbonato) sugerido por Katz y Kobetich (Katz y Kobetich, 1968), con el volumen de reacción libre necesario para la movilidad de la unidad de monómero postulado por Luck (Luck, 1982), y con el criterio de Zamani y Charalambous (Zamani y Charalambous, 1981) según el cual el proceso de etching se produce sólo a radios de traza mayores que 20 Å. En este caso, no solo cuestiones de percepción intervendrían en la interpretación del fenómeno del umbral, sino también factores que limitan la acción del etching. Según estas consideraciones, parecería razonable pensar que cuando el rango máximo de electrones secundarios es del orden o inferior a 20 Å, aún cuando las dosis depositadas sean grandes, no podrá observarse una traza.

Debido a la forma en que se planteó la irradiación, además de permitir evaluar la aplicación del criterio de dosis mínima en 17 Å, los iones elegidos en la zona de bajas energías brindan información útil para estudiar los otros criterios de umbral. Las energías de irradiación de deuterones y protones fueron elegidas a fin de que, con igual energía específica y carga, sólo difiriera la masa. Los valores de REL, LET y PI para protones de 30 keV y deuterones de 60 keV son idénticos y sin embargo en el primer caso no se observaron trazas, y sí en el segundo caso. Algo similar ocurre con protones de 190 keV y deuterones de 80 y 88 keV, que poseen valores muy similares de esos parámetros, y sin embargo, se comportan en forma diferente frente al

ataque químico. En resumen, si bien en la Fig. 10, las curvas para protones y deuterones no evidencian diferencias, sí hay un comportamiento diverso a nivel experimental.

Se comentó anteriormente que en experiencias previas con deuterones de 40 keV las trazas habían sido observadas, como lo prueba la Fig. 11. Los datos correspondientes a  $^{12}\text{C}$  de 240 keV y  $^{16}\text{O}$  de 320 keV con alcance máximo de los electrones secundarios de 17 Å, confirman lo observado con deuterones de 40 keV. En la Fig. 12 se mostraron trazas de O de 320 keV. Además se observaron trazas de iones de energías tales que el rango máximo de los electrones secundarios es algo menor que 17 Å (He de 60 keV, con 12 Å de rango de los electrones secundarios) y que de acuerdo con los cálculos de Waligórski, tendrían cero dosis depositada a esa distancia del eje de incidencia del ión.

Las energías específicas de otros de los iones estudiados corresponden a rangos máximos de los electrones secundarios aún menores, del orden de 1 Å. Aún así, tal como pudo verse en la Fig. 13, la solución de ataque químico ha podido revelar el daño latente producido por estos iones (O de 50 keV, Ar de 50 keV y Ar de 30 keV), dando lugar a trazas perfectamente visibles a nivel de microscopía electrónica.

Considerando que la dosis depositada a 17 Å calculada según las ecuaciones de Waligórski y col. (1986) es nula en todos estos últimos casos, el criterio de umbral de detección sustentado por Katz y Kobetich (1968) que establece la necesidad de una dosis mínima en un radio crítico (17 Å para policarbonatos) no se verifica. Por lo visto a partir de los resultados obtenidos para iones de baja energía, que también están incluidos en los gráficos de la Fig. 10, las curvas de dosis a 17 Å evidencian que el criterio de una dosis mínima a esa distancia crítica del eje no parece dar cuenta de los datos obtenidos para algunos de estos iones. Por otra parte, así como en el caso de partículas alfa y Li analizados anteriormente, tampoco los criterios de PI y REL permiten inferir un umbral de detección a estas energías.

Dada la imposibilidad de englobar la totalidad de los resultados experimentales bajo alguno de los criterios normalmente utilizados para el umbral, se intentó evaluar la masa total de resultados experimentales a través de magnitudes que pudieran dar cuenta del problema. Se realizaron varios cálculos, que se mencionaron en la sección 4.2.

La dosis depositada dentro de los 17 Å fue considerada como ser un parámetro más realista que el valor puntual de dosis a esa distancia. El cálculo se hizo mediante integración numérica. En la Fig. 18 se muestran las curvas así obtenidas en unidades de dosis arbitrarias, y nuevamente fueron sobreimpuestos los datos experimentales. La forma de las curvas es similar a la del REL.

En la Fig. 19, se han volcado los cálculos realizados para la fracción de dosis acumulada hasta una distancia del eje de incidencia determinada, calculada respecto del LET total de la partícula incidente. Puede observarse que, analizando los casos correspondientes a las mayores energías, una fracción de alrededor del 60 % se deposita dentro de un cilindro de radio inferior a los 100 Å. A partir de ese punto, una mayor suavidad en la pendiente de la curva parece indicar que la dosis depositada va "diluyéndose", hasta el radio de máximo alcance de los electrones secundarios.

En las Fig. 20 y 21 se muestran las curvas de "densidad de LET" y LET en función de un parámetro del tipo  $(z/\beta)^\alpha$  respectivamente. Si bien los puntos parecen distribuirse en forma más compacta que en otras representaciones, la información brindada no es suficiente para inferir un comportamiento definido respecto del umbral.

5 - En cuanto a las experiencias realizadas con el objeto de estudiar la etapa posterior a la deposición de energía, o fase físico química, cuyos resultados fueron expuestos en la sección V de la Parte Experimental, podemos distinguir los siguientes aspectos:

De acuerdo con la bibliografía (Edmonds y Durrani, 1979) se sugiere que la etchabilidad de la traza latente está relacionada con los fragmentos moleculares producidos por la ruptura de cadenas. Debería haber una alta concentración de estos fragmentos en la traza latente los cuales, por su solubilidad y movilidad harían etchable a la traza. La idea de detectar variaciones en el peso molecular de las muestras irradiadas en relación con la energía de los iones pretendía de alguna manera establecer una conexión entre valores de peso molecular medio y posibilidad de observación de trazas, información ésta obtenida anteriormente por microscopía electrónica.

En la práctica, la aplicación de la técnica de GPC para la medición de pesos moleculares ofreció una serie de dificultades, entre las cuales la necesidad de una cantidad mínima de material irradiado uniformemente es una de las más importantes. A partir de las mediciones realizadas durante la experiencia se sugiere que la relación del espesor de la muestra respecto del rango de los proyectiles es de importancia. Para una buena medición de la disminución del peso molecular para partículas de baja energía esto requeriría el uso de folias lo suficientemente delgadas como para que el espesor fuera al menos comparable con el rango de las partículas, lo cual presenta en la práctica una dificultad extrema. En el caso de irradiación con iones de alta energía esta dificultad puede evitarse, pero en este caso el tamaño del haz no permite obtener siempre muestras lo suficientemente grandes. En definitiva, dentro de las limitaciones impuestas por el método, se ha podido verificar una disminución del peso molecular medio, pero no se pudo establecer una correlación de esta propiedad con el umbral de detección.

Respecto de la parte b) del experimento, no era la intención analizar el tipo de radicales libres producidos tras irradiación, lo cual según se describió en el Cap. II, fue estudiado en los últimos años por Ferain y Legras (1993<sup>a</sup>, 1993b) y por Gagnadre y col. (1993), que lograron armar un cuadro relativamente completo del tipo de roturas y especies producidas mediante irradiación con determinados iones, y por Apel y col. (1988, 1990), que a partir de sus mediciones propusieron un modelo de daño en diversos polímeros.

En nuestro caso, se pretendió encontrar nuevamente una relación entre la influencia de los radicales libres en la estructura de la traza, evaluable a partir de la observación de la morfología de la misma y la energía de los iones utilizados, especialmente en la zona cercana al umbral de observación determinado anteriormente. Como se explicara en el Cap. II, la idea de incluir un atrapador de radicales libres en la estructura del policarbonato fue sugerida por Boyett (1970) si bien en su caso las mediciones realizadas fueron de análisis de espectros y no de observación de la morfología de las trazas, como se hizo en este trabajo.

La experiencia realizada con el objeto de evaluar la influencia de los radicales libres en la formación de la traza mostró que el efecto de "atrapamiento" del DPPH es mayor en las folias irradiadas con iones en el rango de energía de los MeV/amu que en las irradiadas con iones en el rango de los keV/amu. Sin embargo no se pudo establecer la razón del aumento del diámetro ni una correlación entre el efecto del DPPH y la energía en el caso de irradiación con Li. La inclusión del DPPH parece influir notablemente en la variación de los diámetros de traza, si bien en el sentido contrario a lo esperado (aumento del diámetro). Esto indicaría un efecto más pronunciado del atrapador de radicales en la zona de alta energía.

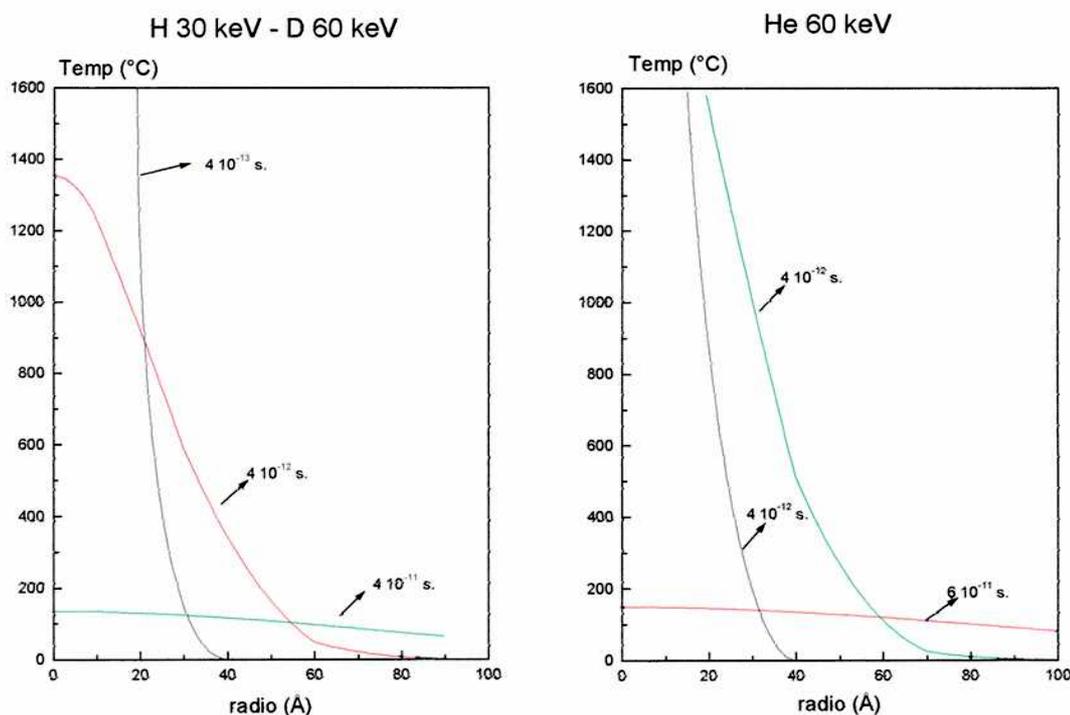
6 - Los resultados planteados hasta aquí, sugieren que es necesario considerar nuevos mecanismos para interpretar en forma más completa el proceso de generación y observación de trazas. Mazzei y Bernaola (Mazzei y Bernaola, 1992) manifiestan que probablemente debería ser considerada la influencia de los gradientes de temperatura dentro de las trazas y el reacomodamiento post-irradiación del daño dentro de la traza por procesos de difusión y transporte.

El hecho de haber hallado trazas en casi todos los casos analizados en la zona de bajas energías, parecería indicar que la extensión de la región dañada alrededor del ión es mayor que la esperada, al menos en estas condiciones de energía del proyectil. Este fenómeno debería responder a mecanismos posteriores a la deposición de la energía que contribuirían a una redistribución del daño final alrededor de la trayectoria. En forma adicional, el modelo de "pico térmico" en particular podría aportar un nuevo elemento de análisis del problema. Como se

explicara en el Capítulo II, este modelo parte de la hipótesis de que la energía depositada corresponde a un aumento abrupto de la temperatura en un pequeño volumen cilíndrico alrededor de la trayectoria del ión en el momento del pasaje del mismo, para luego difundirse radialmente en forma explosiva hasta regiones alejadas del eje de incidencia del proyectil (Spohr, 1990). De esta forma, un dado elemento de volumen a distancia  $r$  de la trayectoria del ión estaría activado o no, de acuerdo con su historia térmica. En el Capítulo II se cita la solución de la ecuación diferencial de difusión térmica para calcular el perfil radial de temperatura (ecuación (1)), y las simplificaciones realizadas para su obtención.

En las Fig. 22 y 23 se muestran la evolución temporal de los perfiles de temperatura correspondientes a algunos de los iones utilizados en la experiencia y el perfil de temperatura a un tiempo dado para partículas alfa de distintas energías, respectivamente.

Estos cálculos son sólo aproximados, pero muestran un rápido decrecimiento de la temperatura máxima alcanzada para todos los tiempos a una dada distancia de la trayectoria del ión. En base a esta distribución aproximada podría definirse un diámetro de traza por la distancia máxima a la cual se alcanza una determinada temperatura, suficientemente alta para crear defectos en el material. En el caso del Makrofol E, si bien a los 170 °C ya el material se funde, habría que tener en cuenta el lapso durante el cual estas temperaturas se mantienen, posibilitando la degradación del material. De todas maneras, este primer análisis del efecto de explosión térmica es sólo un primer paso sobre un tema que seguimos desarrollando en el futuro.



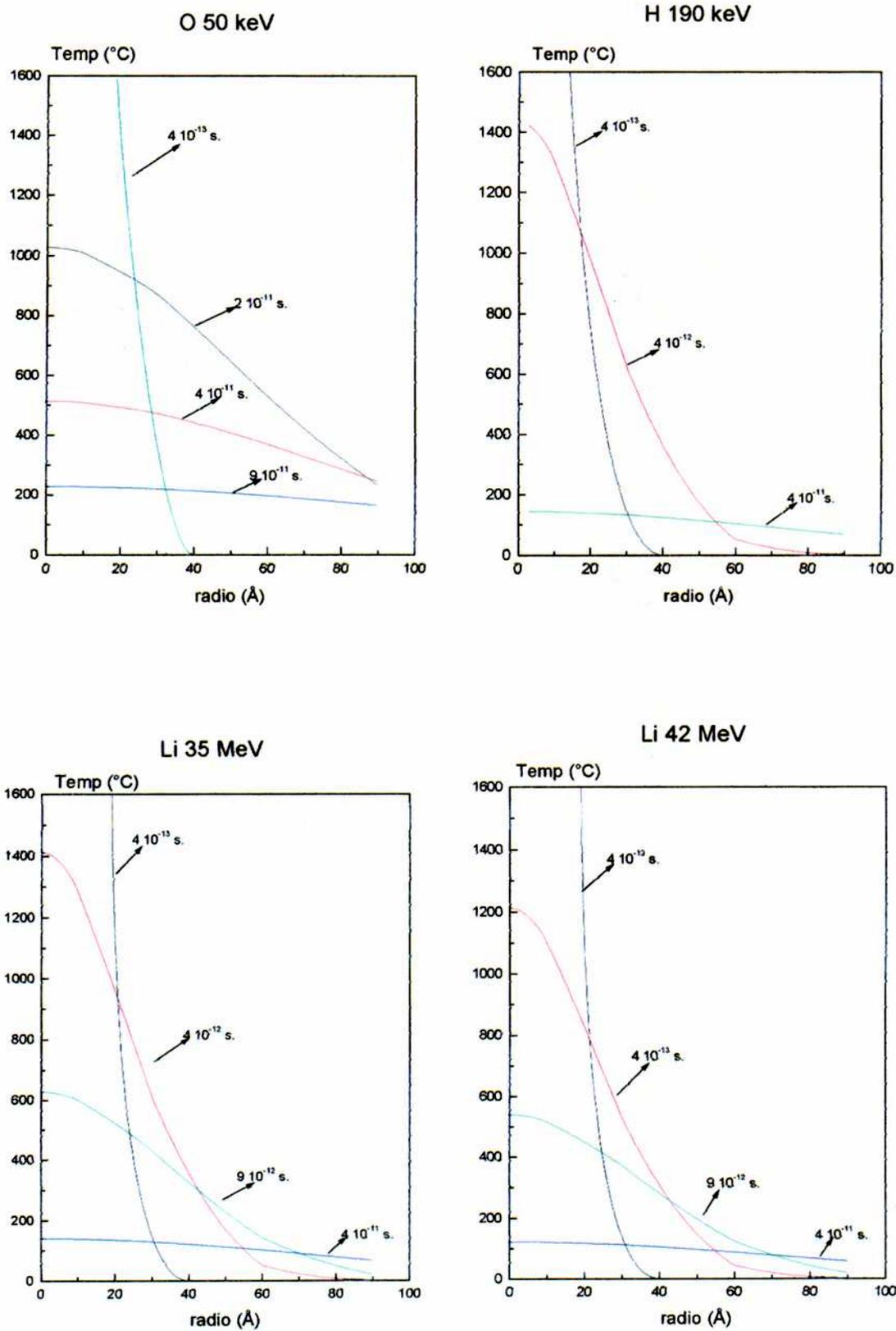


Fig. 22. Perfiles de temperatura a distintos tiempos, para algunos de los iones utilizados en las experiencias.

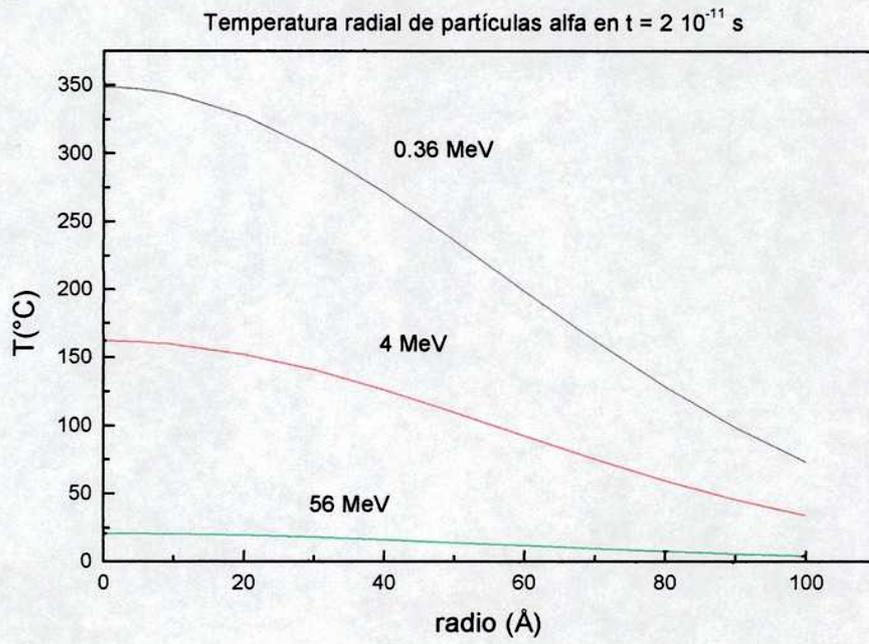


Fig. 23. Perfil de temperatura para partículas alfa de distintas energías a un tiempo dado.

## 4.5 Conclusiones

Si bien la interacción del ión con el material es el punto de partida para la descripción teórica de la formación de las trazas latentes, cuando se interroga sobre la distribución espacial final del daño producido por el mismo, y sobre los procesos dinámicos relacionados con la redistribución de la energía entregada posterior al paso del ión, sólo contamos con modelos. En base a estos modelos fue surgiendo a lo largo de la “historia” de los detectores de trazas un número de criterios y parámetros que, al menos parcialmente, permitieron establecer con fines prácticos los rangos de energía en los que los diversos detectores registraban los iones pesados. Sin embargo esta “delimitación”, por el solo hecho de haber sido realizada a partir de observaciones con microscopía óptica debe ser revisada. Las experiencias realizadas en este trabajo han demostrado la validez de esta afirmación. En efecto, mediante el empleo de técnicas adecuadas de observación que involucran la microscopía electrónica, se logró visualizar trazas en regiones de energía que previamente se consideraban “vedadas”.

1) A partir de estos hechos podemos enunciar una primera conclusión: se ha extendido significativamente el rango de observación de trazas en Makrofol y ésto corroboraría la idea de que es fundamental llegar al límite de las posibilidades en los métodos de observación antes de decidir sobre la existencia de un umbral físico de detección. Lo que ha quedado absolutamente establecido es que, en lo que se refiere a la región del umbral superior, se puede inferir un límite de observabilidad de trazas que es notablemente menor al establecido en la bibliografía. Los datos obtenidos en este trabajo han permitido además establecer un punto de comparación experimental para el comportamiento del material en la zona de bajas energías.

2) En segundo lugar, analizando los resultados obtenidos con iones Li y partículas alfa en la región de energía de los MeV con los diversos criterios para el umbral de detección, no habría un valor único del parámetro de umbral para ambos iones, si bien éstos estarían cercanos.

3) Por otra parte la información proporcionada a través de los datos de trazas de iones de energías de hasta unos pocos cientos de keV permitió concluir que el modelo de dosis depositada a  $17 \text{ \AA}$  del eje de incidencia del ión no describe correctamente el comportamiento de los detectores en esos rangos de energía.

4) Se ha comprobado experimentalmente, que para dimensiones debajo del micrón es posible producir un daño con electrones de 20 keV susceptible de ser atacado preferencialmente. Aunque este resultado es cualitativo, el daño inducido por el haz de electrones presenta similitudes en cuanto a su comportamiento frente a una solución de ataque químico, con el producido por la acción de los electrones secundarios que se generan durante la interacción del proyectil con el material irradiado. Este hecho contribuye a fundamentar el criterio de que los electrones secundarios generados durante la interacción son responsables principales en la generación de trazas en materiales orgánicos. El resultado de este experimento, aunque cualitativo, creemos que es importante porque da sustento a las teorías que ya mencionamos, en el sentido de que los electrones que se generan durante la interacción del proyectil con el material irradiado son en gran parte responsables del daño en el proceso de generación de una traza.

5) Dentro de las condiciones impuestas por el método de GPC utilizado, se ha podido comprobar que hay una disminución del peso molecular medio en las muestras irradiadas con iones litio. No se halló una correlación de esta propiedad con el umbral de detección.

6) La experiencia realizada con el objeto de evaluar la influencia de los radicales libres en la formación de la traza mostró que el efecto de "atrapamiento" del DPPH es mayor en las folias irradiadas con iones en el rango de energía de los MeV/amu que en las irradiadas con iones en el rango de los keV/amu. En el experimento realizado, no se pudo establecer la razón del aumento del diámetro de las trazas, ni una correlación entre el efecto del DPPH y la energía en el caso de irradiación con Li.

7) Se ha confirmado la idea de que es necesario discriminar entre un "umbral superior" y un "umbral inferior", y no considerar un umbral de detección único como menciona la bibliografía.

Cerca del umbral superior el "daño" o densidad de escisión de cadenas es magro y está distribuido en forma discontinua en una región muy amplia, de manera que el valor de la velocidad de traza es cercano al de la velocidad de ataque químico o velocidad de bulk. Por lo tanto no se puede lograr un contraste entre los efectos de ambas velocidades de ataque químicos como para que la traza sea observable.

Por otro lado, no hay argumentos físicos que sostengan la existencia de un umbral de registro de los eventos partiendo del hecho de que no hay umbral en la generación del daño. Sin embargo está claro que existe un límite en la capacidad del método de etching químico para reconocer una traza. Podría entonces decirse que no hay umbral superior en el sentido estricto de la palabra, y que al presente podemos estimar sólo la “observabilidad” de las trazas y aceptar la dependencia de la resolución del método.

En lo que se refiere al estudio de la zona de bajas energías, el hecho de haber hallado trazas en casi todos los casos analizados parecería indicar que la extensión de la región dañada alrededor del ión es mayor que la esperada, al menos en estas condiciones de energía del proyectil. Este fenómeno debería responder a mecanismos posteriores a la deposición de la energía, como por ejemplo el de difusión, que contribuirían a una redistribución del daño final alrededor de la trayectoria. En particular, el modelo de “pico térmico” podría aportar un nuevo elemento de análisis del problema y tal vez permitir una descripción más completa del fenómeno.

De todo lo dicho se concluye que las técnicas aquí utilizadas han permitido obtener información que representa un avance respecto de lo existente en la bibliografía. Los resultados aportados en este trabajo sugieren la necesidad de evaluar la posibilidad de una conjunción de mecanismos de daño, complementarios a los usualmente considerados por los criterios de umbral tradicionales. Estos factores tendrían una incidencia en la configuración final de la zona de daño, a ser atacada por la solución química a fin de obtener una traza observable, cuyo peso relativo debería depender de la energía del ión. Sin embargo tal análisis excede los objetivos de este trabajo, siendo materia para un estudio posterior.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahlen S.P. (1980). *Rev.Mod.Phys.* 52, 121-173
- Almasi G., G.Somogyi (1981). *ATOMKI. Közlemények* 23, 99-112.
- Apel P.Yu., Didyk A. Yu., Kravets L.I., Kuznetsov V.I.. (1988) *JINR-E-18-88*.
- Apel P.Yu, Kravets L.I., Kuznetsov V. I. And Didyk A. Yu (1990). *High Energy Chemistry* (translated from Russian) 263-267.
- Barbu A., Dammak H., Dunlop A., Lesueur D. (1995). *MRS Bulletin.* XX, 12, 29-34.
- Barkas W.H. (1963) *Nuclear Research Emulsions -I. Techniques and Theory.* Academic Press. New York.
- Beaujean H., Meyerbroeker N., Enge W. (1970). *Rad. Eff.*, Vol 5, 47.
- Benton E.V. (1970). *Rad. Eff.* 2, 273-280.
- Benton E.V., W.D.Nix (1969). *Nucl. Instr. Meth.* 67, 343-347.
- Bernaola O. A., Mazzei R., Massera G. E., Molinari de Rey B. (1984). *Acta Cient. Venezolana*, 35, 6-24.
- Bernaola O.A., R.Mazzei (1991). *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 1-4, 143-147
- Bernaola O.A., Saint-Martin G., Grasso J.C. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 22, 1-4, 25-28. (1993).
- Bethe H. A. (1930) *Ann. Phys.* 5, 325.
- Biersack J. P. y Ziegler J. F. (1995) *TRIM III. Version 95.06 < III.*
- Billington D., Crawford J. (1961) *Radiation Damage in Solids.* Princeton University Press.
- Bonfiglioli B., Ferro A., Mong A. (1961) *J. Appl. Phys.* 32, 2499.
- Boyett R. H., Johnson D. R., Becker K. (1970). *Rad. Res.* 42, 1-12
- Braune G., Enge W. (1981). *Solid State Nucl. Track Det. Proc. of the 11th. Int. Conf. Bristol*, 7-12 Sept.
- Brydson J.A. (1977). *Materiales Plásticos.* Ed. por Instituto de Plásticos y Caucho, Madrid.
- Butts J.J., Katz R. (1967). *Radiat. Res.* 30, 855-871.
- Comstock B., Fleischer R., Giard W., Hart H., Nichols G. (1971). *Science* 172, 154.
- Crozaz G. (1969). *Proc. Int Topical Conf. Nucl. Track Registr. Insul. Solids and Applic. Clermont Ferrand*, 1969.
- Chadderton L. T., Morgan D. V., Torrens McC., Van Vliet D. (1966). *Phil. Mag.* 13, 185-195
- Chadderton L. T. (1988). *Proc. Of the 14<sup>th</sup> SSNTD Int. Conf., Lahore, pakistán,* Pergamon Press, 11-29.
- Chatterjee A., Magee J. Lawrence Berkeley Lab. Rep. LBL – 112 20/UC-40, 53.
- Danziger M., Andrassy G. (1990). *Phys. Stat. Sol. (b)* 161, 223-232.
- Durrani S.A., Bull R. K. (1987). *Solid State Nuclear Track Detection. Principles, Methods and Applications.* Pergamon Press.
- Edmonds E.A., Durrani S.A. (1979). *Nuclear Tracks.* 3, 3-11.
- Enge W. (1995). *Radiation Measurements*, 25, 1-4.
- Faïn J., Monnin M., Montret M. (1974). *Radiat. Res.* 57, 379-389.
- Ferain E., Legras R. (1993a). *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research B82*, 539-548.
- Ferain E., Legras R. (1993b). *Radiation Effects and Defects in Solids.* 126, 243-246.
- Fleischer R.L. (1995) *MRS Bulletin.* XX, 12, 17-19.

- Fleischer R.L., Price P.B. and Walker R.M. (1965a). *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 15, 1-28.
- Fleischer R.L., Price P.B. and Walker R.M. (1965b). *J. App. Phys.* 36, 3645-3652
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. and Hubbard E.L (1964). *Phys. Rev. A* 133, 1443-1449
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. and Hubbard E.L. (1967). *Phys. Rev.* 156, 353-355.
- Fleischer R., Hart J., Giard W. (1970). *Science* 170, 1189.
- Fleischer R.L., Price P.B. and Walker R.M. (1975). *Nuclear Tracks in Solids. Principles and Applications.* University of California Press. Berkeley.
- Frank A. L. and Benton E. V. (1970). *Rad. Eff.* 2, 269-272.
- Gagnadre C., Decossas J.L., Vareille J.C. (1993). *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* B73, 48-52.
- Groeneveld K.O. (1988) *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 15, 1-4, 51-60.
- Groeneveld K.O. (1990) 15th International Conf. on Particle Tracks in Solids. 3-7 Sept., Marburg, Germany.
- Grasso J.C. (1986). Tesis de licenciatura. Universidad de Buenos Aires.
- *Handbuch der Physik*, herausgegeben Von S. Flügge. Tomo 34, 193. Berlin, Springer, 1955.
- Harris F. W. (1981), *Journal of Chemical Education*, 58, 11, 837-843.
- Heckman H.H., Bowman H.R., Karant Y.J., Rasmussen J.O., Warwick A.I., Xu Z.Z. (1987). *Phys. Rev. A.* 36, 3654-3668.
- Henke P., Benton E. (1971) *Nucl. Instr. and Meth.* 97, 483.
- Hepburn C., Windle A. (1980). *J. Mat. Sci.* 15, 279.
- Kaplan I. (1970). *Física Nuclear.* Ediciones Aguilar. Barcelona.
- Katz R. (1984). *Nucl. Tracks. Rad. Meas.* 8, 1-8.
- Katz R., E.J. Kobetich (1968). *Phys. Rev.* 170, 401-405.
- Katz R., S.C. Sharma and M. Homayoonfar (1972). *Topics in Radiation Dosimetry Supplement 1* (Attix F.H. ed.) Academic Press, New York.
- Katz R. (1983). *Nucl. Tracks* 7, 31.
- Katz R., Kobetich E.J. (1970). *Rad. Eff.* 3, 169-174.
- Khan H. A., Atta M. A., Yameen S., Haroon M. R. and Husain A. (1975). *Nucl. Instr. and Meth.* 127, 105-108.
- Khan H. A. (1980). *Nucl. Instr. and Meth.* 173, 55.
- Kobetich E.J., Katz R. (1968). *Phys. Rev.* 170, 391-396.
- Lindhard J., Scharff M., Schiott H.E. (1963) *Mat. Fys. Medd. Dan.* 33, 14.
- Luck H.B. (1982). *Nucl. Instr. and Meth.* 202, 497-501.
- Malmon A.G. (1964). *J. Appl. Phys.* 34, 3634-3635.
- Marletta G. (1990). *Nucl. Instr. and Meth.* B46, 295-305.
- Maurette M. (1966). *J. De Phys.* 27, 505-12.
- Mazzei R., Bernaola O.A., Molinari de Rey B., Cabrini R. (1984) *Nuclear Tracks* 9, 219-223.
- Mazzei R. (1989). PhD Thesis. UBA.
- Mazzei R., O.A. Bernaola (1991). *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 1-4, 101-104
- Mazzei R., O.A. Bernaola (1992). *Nucl. Instr. and Meth.* B63, 309-318
- Methashiri T., Johansson S. (1971). *Nucl. Phys.* A167, 97.
- Moliton J. P., Boutinaud C., Vareille J. C., Decossas J. L., Teyssier J. L. (1982) *J. of Polymer Science*, 20, 1313-1326.

- Monnin M., Besson H., Sanzelle S. (1966). Proc. Int. Conf. on Corpuscular Photography, Florence.
- Monnin M. (1970). Radiat. Eff. 5, 69-73.
- Morgan D., Vliet D. (1970). Contemp. Phys. 11, 2.
- Murakami A. (1974). J. Phys. Soc. Jap. 36, 923-928.
- O'Sullivan D., Price P.B., Kinoshita K. (1982). J. Electrochem. Soc. 129, 811-813.
- Paretzke H., Benton E., Henke P. (1973) Nucl. Instr. and Meth. 108, 73.
- Paretzke H.G. (1972). Proc. 8th Int. Conf. Nucl. Photog. and SSNTD. Bucharest
- Paretzke H.G. (1974). Proc. 4th. Symp. on Microdosimetry. Verbania Pallanza, Italy.
- Paretzke H.G. (1977). Rad. Eff. 34, 3-8.
- Price P., Fleischer R. (1969). Phys. Lett. 30B, 246.
- Price P., Walker R. (1962). Phys. Rev. Lett. 8, 217.
- Provost J., Simon Ch., Hervieu M., Groult D., Hardy V., Studer F., Toulemonde M. (1995). MRS Bulletin. XX, 12, 22-28.
- Pryor W. A. (1966) Introduction to Free Radical Chemistry. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.
- Sanzelle S., Monnin M. (1970). Rad. Eff., 3, 279.
- Schlenk B., Somogyi G., Valek A. (1975). Rad. Eff. 24, 247-253.
- Segovia N., Cejudo J. (1982). Proc. 11<sup>th</sup> Int. Conf. SSNTD (Edited by Fowler P. H. And Clapham V. M.) Pergamon Press. N.Y. 425-438.
- Seiberling L. E., Griffith J. E., Tombrello T. A. (1980) Rad. Eff. 52, 201-210.
- Silk E. C. H., Barnes R. S. (1959). Phil. Mag. 4, 970.
- Somogyi G. (1977). Nucl. Track Detection 1, 3-18.
- Somogyi G., Grabish K., Scherzer R., Enge W. (1976). Nucl. Instr. and Meth. 134, 129-141.
- Somogyi G., Hunyadi I., Ilic R., Loose A., Varga Zs, (1984). Nucl. Tracks and Rad. Meas. 8, 61
- Somogyi G., Szalay S.A. (1973). Nucl. Instr. and Meth. 109, 211.
- Spohr R. (1990). Ion tracks and microtechnology. Verlag Vieweg. Wiesbaden
- Stille J. K. (1981). J. Chem. Education, 58, 11, 862.
- Thompson A., O'Sullivan D., Domingo C., Wenzel K. P., Domingo V. (1987). 20 th. Int. Cosmic Ray Conf. Moscow. 2, 402.
- Törber G., Enge W., Beaujean R., Siegmon G., (1981). IFKKI 81/3
- Vineyard G. H. (1976). Rad. Effects 29, 245-248.
- Waligórski M.P.R., Hamm R.N., Katz R. (1986). Nucl. Tracks Radiat. Meas. 11, 309-319.
- Waligórski M. P. R. (1988). Raport No. 1396/PL. Institute of Nuclear Physics. Krakow.
- Ward T. C. (1981). Journal of Chemical Education. 58, 11, 867-879.
- Young D.A. (1958). Nature 182, 375-377.
- Zamani M. and S.Charalambous (1981). Nucl. Tracks. 4, 177-185.
- Zamani M., Savvides E., Charalambous S. (1981). Nucl. Tracks 4, 171-176.
- Zhang Chunxiang, Dunn D.E., Katz R. (1985). Radiat. Protect. Dos. 13, 215-218.

## APÉNDICE I. Teoría cinética de trazas

Al someter un detector irradiado al ataque químico, si el agente de ataque es el adecuado, encontrará una diferencia estructural entre la zona dañada y el resto del material. De esta manera la solución de ataque avanzará preferencialmente en esta zona, y por lo tanto habrá una mayor velocidad de ataque que en el material no dañado. Por otra parte el daño no es uniforme en toda la zona dañada, sino que disminuye radialmente desde el eje de incidencia del ión formando un cilindro con un radio del orden de las decenas de Å. La velocidad de ataque dentro de esa zona cilíndrica  $V_t$  no será entonces constante sino que dependerá de la intensidad del daño y tendrá una variación radial.

Si el material es isótropo y homogéneo, el ataque químico se produce en el material virgen en todas direcciones con igual velocidad  $V_b$ . Dado que  $V_t$  es mayor que  $V_b$ , la consecuencia del ataque químico será la formación de una cavidad que se extenderá en la dirección de ataque preferencial. Podemos reconocer varias etapas en el desarrollo de una traza, de acuerdo con los lapsos durante los cuales se somete la muestra al ataque químico, y son las esquematizadas en la Fig. 1.

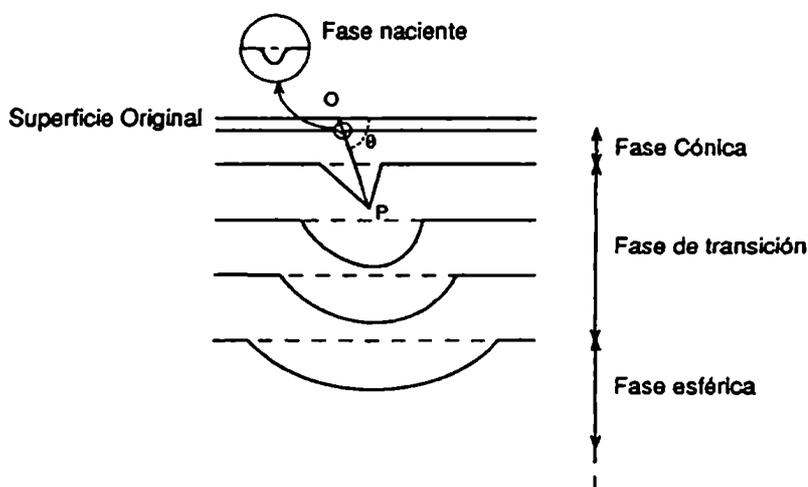


Fig. 1

En un principio, para tiempos de ataque cortos, a nivel submicroscópico tenemos la llamada traza naciente, en que el diámetro de la misma es del orden de las dimensiones de la zona dañada. En este caso, el perfil o contorno de la traza sólo podría deducirse conociendo la distribución radial del daño. La segunda etapa es la llamada fase cónica (dado que el contorno de

la traza adquiere esa forma), donde  $L$  es menor que  $R$ , y finalmente se llega a la fase esférica, en que  $L > R$ .

Los mecanismos de ataque de la solución, la forma en que ésta se va degradando al incorporar los productos residuales de la reacción de ataque, y la manera en que éstos pueden ser expulsados fuera de la traza, son fenómenos muy complejos, de difícil consideración y no completamente conocidos.

Aún así, se puede realizar un modelo geométrico simplificado, que reproduce adecuadamente los resultados experimentales. La cinética de trazas tradicional presupone que el diámetro del cilindro dañado es mucho menor que la traza observable tras el ataque químico. Esta hipótesis es apropiada cuando se analizan trazas con microscopio óptico, cumpliéndose que los radios observados son mucho mayores que las dimensiones de la zona dañada. De esta manera se puede idealizar al cilindro dañado como una línea recta y por lo tanto el revelador atacará preferencialmente sólo a lo largo de esta línea y  $V_t$  podrá tener variaciones espaciales sólo a lo largo de la trayectoria de la partícula.

Los parámetros que más fácilmente podemos medir en una traza (Fig. 2) son su diámetro  $d$ , la longitud de la traza propiamente dicha  $L$ , y la velocidad de ataque en el material virgen  $V_b$ .  $R$  es el rango de la partícula y  $h$  la longitud de la capa superficial que ha sido comida por el ataque químico, y que es igual al producto entre la  $V_b$  y el tiempo de etching.

En las referencias (Somogyi, 1973; Paretzke y col., 1973; Henke y Benton, 1971) se puede encontrar desarrollos de la cinética tradicional para ángulos de incidencia variable. Por simplicidad se mencionará un desarrollo para el caso en que la incidencia de la partícula es normal a la superficie del detector.

Al considerar que el radio del cilindro dañado es nulo, el agente químico ataca preferencialmente a lo largo de la trayectoria con velocidad  $V_t$  y desde cada punto de la misma que ha sido alcanzado por la solución, atacará al material virgen en todas direcciones con velocidad constante  $V_b$  (detector isótropo y homogéneo). Partiendo de las cantidades  $V_t$  y  $V_b$  antes mencionadas, el problema de la evolución de la traza puede asimilarse al desarrollo de un frente de onda esférico emitido por un móvil que se desplaza con velocidad  $V_t(x)$  en un medio con velocidad de grupo  $V_b$ . De acuerdo con el modelo propuesto, el contorno de la traza (perfil) estará dado por la envolvente de las ondas esféricas generadas por el agente químico al alcanzar los distintos puntos de la trayectoria de la partícula.

Tomando un sistema de coordenadas con origen en la superficie inicial del detector (antes del comienzo del proceso químico), con el eje X a lo largo de la trayectoria de la partícula, el esquema es como el de la Fig. 2.

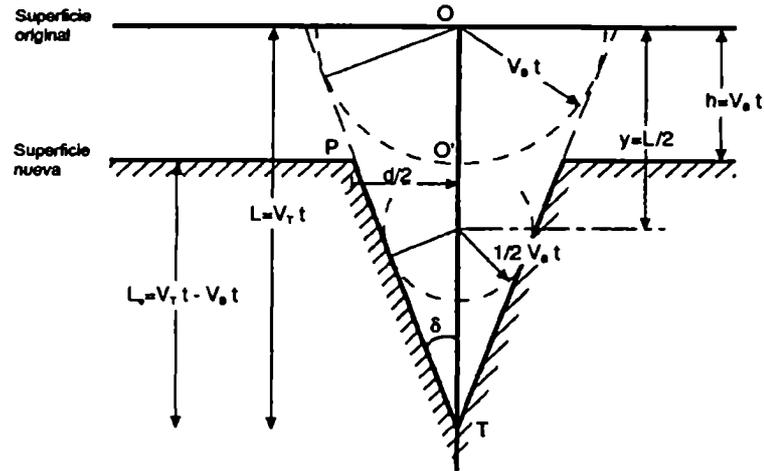


Fig. 2

Se analizará primero el caso en que el tiempo de procesamiento es menor que el necesario para llegar al rango R de la partícula, y se supondrá que  $V_t$  es constante. Así:

$$\frac{dX}{dt} = V_t \quad X = V_t t \quad (1)$$

Un punto  $X_0 < X$  será alcanzado en un tiempo  $t = X_0/V_t$ , y desde este punto  $X_0$  se desarrollarán ondas esféricas de radio

$$r = Vb (t - t_0) \quad (2)$$

$$r = h - X_0 / V \quad (3)$$

siendo  $h = V_b t$  el espesor atacado por el agente químico desde la superficie original y  $V = V_t / V_b$  el cociente de velocidades. Se obtiene entonces que la forma de la traza estará dada por la envolvente de la familia de esferas

$$(X - X_0)^2 + Y^2 + Z^2 = (h - X_0/V)^2 \quad (4)$$

La envolvente de una familia de curvas  $\Phi ( X, Y, Z, X_0)$  de parámetro  $X_0$ , se obtiene eliminando el parámetro del sistema de ecuaciones

$$\Phi ( X, Y, Z, X_0) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial X_0} = 0 \quad (6)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_0} \right|_{X,Y,Z=\text{cte}}$$

En nuestro caso:

$$\phi ( X, Y, Z, X_0) = (X - X_0)^2 + Y^2 + Z^2 - (h - X_0/V)^2 = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial X_0} = -2 (X - X_0) + 2/V (h - X_0/V) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial X_0}$$

$$X_0 = \frac{Vh - XV^2}{1 - V^2}$$

y por lo tanto

$$Y^2 + Z^2 = \frac{(X - hV)^2}{V^2 - 1} \quad (9)$$

Vemos que la ecuación de la envolvente es un cono circular, y la intersección de la misma con el plano  $X = h$  da un círculo de radio

$$r = h \left[ \frac{V-1}{V+1} \right]^{1/2} \quad (10)$$

El vértice del cono estará en el punto  $Y = Z = 0$ , lo que permite obtener la altura  $L$  del cono, medida desde la superficie original del detector:

$$L = V_t t = (V_t/V_b) V_b t = V h \quad (11)$$

y la altura observable del mismo, es decir medida desde la superficie final  $X = h$  será

$$l = L - h = h (V - 1) \quad (12)$$

En consecuencia midiendo el radio  $r$  del cono y la altura  $l$  del mismo pueden obtenerse

$$V = \frac{(l^2 + r^2)^{1/2}}{r}$$

$$h = l \frac{r}{(l^2 + r^2)^{1/2} - r} \quad (13)$$

$$V_b = \frac{h}{t} \quad V_t = V V_b$$

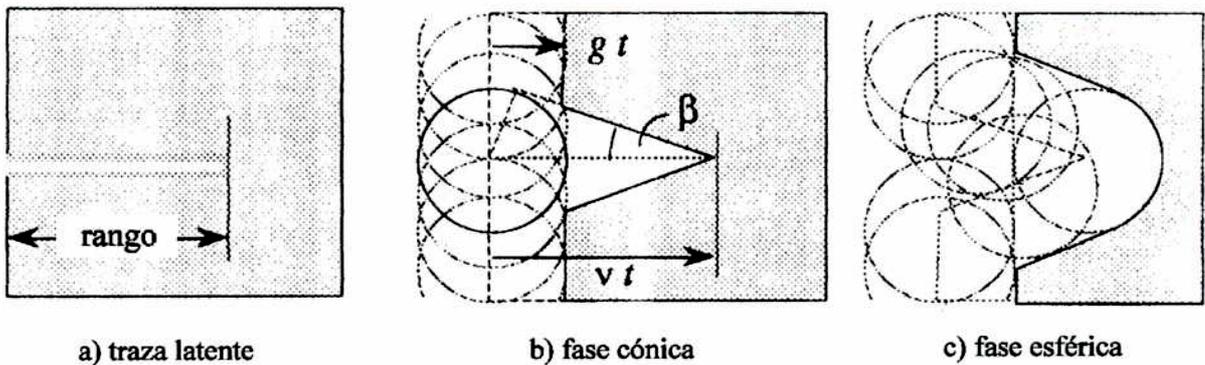


Fig. 3

Por lo tanto el tiempo que tardará el ataque químico en llegar al rango R de la partícula es  $t_R = R/V_t$  y a partir de ese instante el material se ataca isotrópicamente en todas direcciones con  $V_b$ , es decir el extremo de la traza será una esfera de radio  $r = h - R/V$  y centro en  $X = R$

$$(X - R)^2 + Y^2 + Z^2 = (h - R/V)^2 \quad (14)$$

y la intersección de la esfera con el plano  $X = h$  será

$$Y^2 + Z^2 = R(1 - \frac{1}{V})[2h - R(1 + \frac{1}{V})] \quad (15)$$

es decir un círculo de radio

$$r = \{R(1 - \frac{1}{V})[2h - R(1 + \frac{1}{V})]\}^{1/2} \quad (16)$$

Las distintas fases del desarrollo de la traza se ilustran en la Fig. 3.

En el caso más general, en que  $V_t$  no puede ser considerado como constante,

$$\int_0^{t_0} dt = \int_0^{x_0} dX / V_t, \quad t = \int_0^{x_0} dX / V_t \quad (17)$$

Desde cada punto se desarrollarán ondas esféricas de radio

$$r = V_b (t - t_0) = h - \int_0^{x_0} dX / V = h - h_0 \quad (18)$$

con

$$h_0 = \int_0^{x_0} dX / V$$

Nuevamente la forma de la traza estará dada por la envolvente de la familia de esferas

$$(X - X_0)^2 + Y^2 + Z^2 = (h - h_0)^2 \quad (19)$$

El parámetro  $X_0$  se elimina del sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} \phi(X_0) &= (X - X_0)^2 + Y^2 + Z^2 - (h - \int_0^{X_0} dX / V)^2 = 0 \\ \frac{\partial \phi(X_0)}{\partial X_0} &= -2(X - X_0) - 2(h - \int_0^{X_0} dX / V) \frac{1}{V(X_0)} = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

De la ecuación (10)  $X - X_0 = (h - h_0) / V(X_0)$

$$X_0 = X - (h - h_0) / V(X_0) \quad (21)$$

Reemplazando 21 en 19 se obtiene la ec. de la envolvente

$$Y^2 + Z^2 = (h - h_0)^2 \frac{V^2(X_0) - 1}{V^2(X_0)} \quad (22)$$

La intersección de la envolvente con el plano  $X = h$  da un círculo de radio

$$r = (h - h_0) \frac{V^2(X_0) - 1}{V^2(X_0)} \quad (23)$$

Si  $L$  es el largo de la traza medida desde la superficie original y  $l$  es el largo observable desde la superficie despues del ataque químico, entonces debe ser

$$L=1+h \quad \text{y} \quad L=\int_0^1 V_t dt' \quad h = \int_0^1 V_b dt'$$

$$l = L - h = \int_0^1 (V_t - V_b) dt' = \int_0^1 V_b (V - 1) dt' \quad (24), (25)$$

$$\frac{dl}{dt} = V_b [V(t) - 1] \quad (26)$$

En la ecuación 26 se ve que graficando el largo de la traza en función del tiempo, la pendiente de la recta tangente en cada punto permite, conociendo  $V_b$ , calcular  $V_t$ .

Teniendo en cuenta que  $h = V_b t$  la ecuación 23 se puede escribir

$$\frac{dl}{dh} = V(t) - 1 \quad (27)$$

y la máxima longitud de la traza se obtiene cuando

$$\frac{dl}{dh} = 0 \quad \text{o sea} \quad V(t) = 1 \quad (28)$$

De la ecuación 24 se deduce que  $V_t = V_b$  y esto sucede cuando el ataque químico llega al rango de la partícula, es decir cuando  $L = R$ .

## APÉNDICE II. Distribución radial de dosis

### Los cálculos de Katz-Waligórski (Waligórski, 1988)

En sus trabajos Katz y Kobetich consideran solamente la energía depositada por los electrones  $\delta$ . No toman en cuenta la energía primaria y los fenómenos de oscilación de plasma propios de la fase condensada. El principio del cálculo consiste en evaluar la energía depositada por los electrones secundarios a partir de su espectro inicial de energía, y con la ayuda de resultados experimentales sobre la pérdida de energía de los electrones en sólidos.

La pérdida de energía debida a ionización y excitación electrónica por unidad de camino de un ión de carga  $Ze$ , velocidad  $v$  que atraviesa un material que tiene una densidad de electrones  $N$  por unidad de volumen ligados con un potencial medio de ionización  $I$ , está dada por la fórmula de Bethe-Bloch

$$-\frac{dE}{dx} = L = 2C \frac{Z^2}{\beta^2} \left[ \ln \frac{2mv^2}{I} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \right] \quad (1)$$

donde  $m$  es la masa del electrón y

$$C = \frac{2\pi N e^4}{mc^2} \quad (2)$$

Esta energía es transferida a los electrones del medio, ligados con un potencial de ionización promedio  $I$  a través de colisiones centrales como lo expresa la fórmula de Rutherford, aquí representada por el número de electrones o rayos delta, con energías entre  $w$  y  $w+dw$  producidos por unidad de camino del ión:

Para  $w \leq w_{\max}$

$$dn = C \frac{Z^2}{\beta^2} \frac{dw}{(w+I)^2} \quad (3)$$

para  $w > w_{\max}$

$$dn = 0$$

La energía máxima transferida a un electrón libre en la colisión con una partícula pesada,

$w_{\max}$ , es:

$$w_{\max} = 2mc^2 \frac{\beta^2}{1-\beta^2} \quad (4)$$

$Z^*$  es la carga efectiva para un ión pesado de carga  $Ze$ , expresada por la expresión de Barkas (1963) que considera fenomenológicamente la dependencia con la velocidad de la carga del ión:

$$Z^* = |1 - \exp(-125\beta Z^{-2/3})| \quad (5)$$

Puede mostrarse que los electrones (rayos  $\delta$ ) de energía  $w$  son eyectados a un ángulo  $\phi$  respecto de la trayectoria del ión de acuerdo con la relación (Rossi, 1965)

$$\cos^2\phi = \frac{w}{w_{\max}} \quad (6)$$

De la ecuación anterior se ve que la mayoría de los rayos  $\delta$  tienen energías mucho menores que  $w_{\max}$  y por lo tanto son despedidos con ángulos de aproximadamente  $90^\circ$ . Para simplificar los cálculos Butts y Katz (1967) suponen que todos los electrones son despedidos perpendicularmente a la trayectoria del ión.

Para poder completar el cálculo de la distribución radial de dosis  $D(r)$ , es necesario conocer una relación rango (R)-energía ( $w$ ) para electrones. Butts y Katz (1967) utilizaron una relación lineal obtenida del fiteo de datos de rango vs energía de electrones en aluminio, para energías de los electrones de alrededor de 1 keV:  $R = k_0 w$  donde  $k_0 = 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ keV}^{-1}$

La ecuación derivada por estos autores para la dosis radial es:

$$D_0(r) = \frac{C Z^{*2}}{2\pi\beta^2 r} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (7)$$

Considerando el potencial de ligadura  $I$ , la ecuación 7 se modifica quedando:

$$D_1(r) = \frac{C Z^{*2}}{2\pi\beta^2 r} \left( \frac{1}{r+\theta} - \frac{1}{\tau+\theta} \right) \quad (8)$$

donde  $\tau = k_0 w_{\max}$   $\theta = k_0 I$

El rango máximo de los electrones delta estaría dado por  $\tau$ , mientras que la cantidad  $\theta$  representaría el rango de un electrón cuya energía es igual a la energía de ligadura  $I$ .

Zhang, Dunn y Katz (1985) utilizaron una relación de potencias de dos componentes para la relación R-w a saber:

$$R = k w^\alpha \quad (9)$$

donde  $k = 6 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-2} \text{ keV}^{-\alpha}$  y  $\alpha = \begin{cases} 1.079 & \text{para } w < 1 \text{ keV o } \beta < 0.03 \\ 1.667 & \text{para } w \geq 1 \text{ keV o } \beta > 0.03 \end{cases}$

y la ecuación de distribución de dosis propuesta por estos autores es

$$D_1(r) = \frac{C Z^2}{2 \pi \alpha \beta^2 r} \left[ \frac{1 - \frac{r+\theta}{\tau+\theta}}{r+\theta} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (10)$$

donde el rango máximo de los electrones secundarios  $\tau$ , y el “rango” de un electrón con energía igual al potencial de ligadura  $I$  (que se asume del orden de los 10 eV), están dados por

$$\tau = k w_{\max}^\alpha \quad \theta = k I^{1.079} \quad (11)$$

A partir de una comparación entre resultados de distribución radial de dosis obtenidos con las ecuaciones anteriores para protones de 1 a 100 MeV en agua, y cálculos realizados mediante un código Monte Carlo, Waligórski (Waligórski, 1986) introdujo modificaciones que hicieron posible desarrollar una fórmula fenomenológica de la siguiente forma

$$D_2 = D_1(r) [1 + K(r)] \quad (12)$$

Donde

$$K(r) = A \frac{r-B}{C} \exp\left(-\frac{r-B}{C}\right) \quad \text{si } r \geq B = 0.1 \text{ nm} \quad (13)$$

$$K(r) = 0 \quad \text{si } r < B = 0.1 \text{ nm}$$

con  $B = 0.1 \text{ nm}$   $C = 1.5 \text{ nm} + 5 \text{ nm } \beta$

$$A = \begin{cases} 8\beta^{1.3} & \text{para } \beta \leq 0.03 \\ 19\beta^{1.3} & \text{para } \beta > 0.03 \end{cases}$$

Se impuso a estas ecuaciones la condición de reproducir los resultados de distribución radial de dosis obtenidos mediante los cálculos según Monte Carlo, y que se reprodujera el poder de frenado de los protones en agua, es decir

$$2 \pi \int_0^{\tau} D_2(\beta, Z^*, r) dr \cong L_p(\beta) \quad (14)$$

Esta fórmula fenomenológica reproduce los valores de LET de protones en agua en un 10% aproximadamente, en un rango de  $\beta$  de entre 0.01 y 0.9.

### Los cálculos de Fain (Fain y col., 1974)

Se trata de un modelo en fase gaseosa pero que toma en cuenta a la vez la energía primaria y la secundaria. La deposición de energía primaria según los cálculos de Fain, se realiza dentro de un radio del orden del radio atómico. Esto mostraría que la energía primaria se concentra en un volumen extremadamente pequeño, revistiendo poca importancia si uno se interesa en las dimensiones de las zonas perturbadas por el paso del ión esencialmente ligadas al aspecto cualitativo de la deposición de energía en función de la distancia a la trayectoria del ión. Llamamos  $D_{z_1^*,d}$  a la densidad de energía secundaria depositada por un ión de carga efectiva  $z_1^*$  en un medio de densidad  $d$ . Como la sección eficaz  $d\sigma/dE$  es proporcional a  $z_1^{*2}$ , Fain escribe la densidad mencionada como:

$$D_{z_1^*,d} = D_{1,1} d z_1^{*2} \quad (15)$$

El autor propone una expresión analítica que permite aproximarse dentro de un 10% al valor de  $D_{1,1}$  en el rango  $0.25 \text{ MeV/amu} \leq E \leq 10 \text{ MeV/amu}$  :

$$D_{1,1}(\beta, x) = \frac{K}{\beta^2 x^n} \quad (16)$$

con  $x$  expresado en  $\text{\AA}$  y  $D_{1,1}$  en Mrad

$x < 5 \text{ nm}$  :  $n = 1.73$  y  $K = 0.64$

$x \geq 5 \text{ nm}$  :  $n = 2.01$  y  $K = 1.5$

Este resultado es válido para el agua. Para tener en cuenta el valor de la densidad del material, se utiliza la expresión

$$D_{1,d}(\beta, x) = d^2 D_{1,1}(\beta, x) \quad (17)$$

En resumen, la expresión de la densidad de energía depositada para un ión de energía E y masa  $m_1$ , carga efectiva  $z_1^*$ , en un medio de densidad d, a una distancia x del eje de incidencia del ión se escribe

$$D_{z_1^*,d}(E,x) = \alpha \frac{z_1^{*2}}{E x^n} \quad (18)$$
$$\alpha = \frac{K d^{2-n} m_1 e^2}{2}$$

## APÉNDICE III

Muestra	T (°C)	t(m)	Resultado
A1	70	0.5	-
A2	70	2	-
A3	70	4.5	-
A4	50	0.5	-
A5	50	2	-
A6	33	0.5	-
A7	33	2	-
A8	20	0.5	-
A9	20	2	-

Tabla AIII-1. Folias de Makrofol E irradiadas con  $^{16}\text{O}$  y procesadas con mezclas de agua destilada y alcohol etílico (45 g  $\text{H}_2\text{O}$  + 40 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). T = temperatura de la mezcla, t = tiempo de proceso, (-) representa un resultado negativo, es decir no se observan trazas.

Muestra	Condiciones del proceso	Resultado
C1	Alcohol etílico (70 °C, 2 min), luego agua destilada (70 °C, 2 min)	+
C2	Alcohol etílico (33 °C, 2 min), luego agua destilada (33 °C, 2 min)	-
C3	Mezcla AA (70 °C, 2 min)	-
C4	Mezcla AA (70 °C, 10 min)	-
C5	Mezcla AA (70 °C, 30 min)	-
C6	Mezcla AA (33 °C, 2 min)	-
C7	Mezcla AA (33 °C, 10 min)	-

Tabla AIII-3. Makrofol E irradiado con fragmentos de fisión de una fuente de  $^{252}\text{Cf}$ . AA se refiere a la mezcla alcohol etílico – agua destilada, en las proporciones citadas en Tabla I.

<b>Muestra</b>	<b>Condiciones del proceso</b>	<b>Resultado</b>
B1	Alcohol etílico (70 °C, 0,75 min), luego agua destilada (100 °C, 0,5 min)	+
B2	Alcohol etílico (70 °C, 1,5 min), luego agua destilada (100 °C, 0,5 min)	+
B3	Alcohol etílico (70 °C, 5 min), luego agua destilada (100 °C, 0,5 min)	+
B4	Alcohol etílico (70 °C, 10 min), luego agua destilada (100 °C, 0,5 min)	+
B5	Alcohol etílico (70 °C, 2 min), luego agua destilada (100 °C, 10,5 min)	+
B6	Proceso B5 seguido por proceso B2	+
B7	Alcohol etílico (70 °C, 1,5 min), luego agua destilada (70 °C, 1,5 min)	+
B8	Alcohol etílico (70 °C, 1 min), luego secado en aire (65 °C, 10 min), luego agua destilada (70 °C, 0,5 min)	+
B9	Alcohol etílico (70 °C, 1,5 min), luego secado en aire (65 °C, 10 min), luego agua destilada (100 °C, 1 min)	-
B10	Alcohol etílico (70 °C, 1,5 min), luego agua destilada (22.5 °C, 0,5 min)	+
B11	Alcohol etílico (20 °C, 4 min), luego agua destilada (100 °C, 0,5 min)	-
B12	Alcohol etílico (20 °C, 4 min), luego agua destilada (20 °C, 0,5 min)	-
B13	Alcohol etílico (70 °C, 1,5 min), luego secado en aire (20 °C, 10 min)	+
B14	Alcohol etílico (70 °C, 1,5 min), luego secado en aire (65 °C, 10 min)	+
B15	Agua destilada (100 °C, 1,5 min), luego secado en aire (20 °C, 10 min)	-
B16	Agua destilada (100 °C, 4 min), luego secado en aire (20 °C, 10 min)	-

Tabla AIII-2. Mafrofol E irradiado con iones de  $^{16}\text{O}$  de 6.5 MeV y procesado con alcohol etílico y/o agua destilada. (+) representa resultado positivo, es decir se observan trazas.

Muestra	$E_{\alpha}$ (MeV)	$t_p$ (h)	$h(\mu\text{m})$	$\bar{\phi} (\mu\text{m})$	$\Delta\phi/\phi$ (%)
1a	1	24	6.9	$8.9 \pm 0.2$	3.4
1b				$8.6 \pm 0.2$	
2a			9.4	$11.5 \pm 0.2$	4.4
2b				$11.0 \pm 0.2$	
3a	2		6.9	$7.3 \pm 0.2$	8.6
3b				$6.7 \pm 0.2$	
4a			9.4	$10.6 \pm 0.2$	4.6
4b				$10.1 \pm 0.2$	
5a	3		6.9	$4.9 \pm 0.2$	17.8
5b				$4.1 \pm 0.2$	
6a			9.4	$6.9 \pm 0.2$	14
6b				$9.0 \pm 0.2$	
7a	1	48	6.5	$7.9 \pm 0.2$	5.2
7b				$7.5 \pm 0.2$	
8a			9.6	$10.2 \pm 0.2$	2
8b				$10.0 \pm 0.2$	
9a			11.6	$12.3 \pm 0.2$	8.5
9b				$11.3 \pm 0.2$	
10a			15.5	$14.6 \pm 0.2$	8.6
10b				$13.4 \pm 0.2$	
11a	2		6.5	$6.0 \pm 0.2$	5.1
11b				$5.7 \pm 0.2$	
12a			9.6	$9.2 \pm 0.2$	3.3
12b				$8.9 \pm 0.2$	
13a			11.6	$11.4 \pm 0.2$	10.1
13b				$10.3 \pm 0.2$	
14a			15.5	$14.9 \pm 0.2$	2.7
14b				$14.4 \pm 0.2$	
15a	3		6.5	$4.2 \pm 0.2$	12.9
15b				$3.6 \pm 0.2$	
16a			9.6	$5.7 \pm 0.2$	9.1
16b				$5.2 \pm 0.2$	
17a			11.6	$7.5 \pm 0.2$	18.9
17b				$6.2 \pm 0.2$	
18a			15.5	$11.0 \pm 0.2$	0
18b				$11.0 \pm 0.2$	

Tabla AIII-4. Condiciones experimentales y resultados de la experiencia de pretratamiento con solventes.  $h$  = espesor removido con el ataque químico.;  $\bar{\phi}$  = diámetro promedio de las trazas;  $\Delta\phi$  = diferencia entre los diámetros de las trazas obtenidas con y sin pretratamiento;  $t_p$  = tiempo de pretratamiento.

## APÉNDICE IV:

### Influencia de los productos de etching en el proceso de revelado

En forma preliminar se realizó la siguiente experiencia:

A- Se colocaron en el baño térmico a 70 °C, vasos de precipitados con igual cantidad de solución PEW, en distintas condiciones :

- a) vaso destapado, sin folias de Makrofol,
- b) vaso tapado, sin folias de Makrofol,
- c) vaso tapado, con 2 folias de Makrofol,
- d) vaso tapado, con 8 folias de Makrofol.

A un quinto vaso (e), se lo llenó con igual volumen de una solución de agua y KOH, sin alcohol, tapado y sin folias. Todos los vasos permanecieron 3 h en el baño. Se evaluó la proporción de solución evaporada en todos los casos, y se observó el comportamiento de los casos que incluían folias.

Caso	% de evaporación	Presencia de Makrofol (100xgr.Makr/gr.sción)	Cambio de coloración
a	57.5	-	-
b	5.7	-	-
c	7.3	0.55	+
d	9.9	2.30	++
e	4.2	-	-

Tabla AIV-1. El símbolo (-) indica ausencia de efecto, (+) indica presencia de efecto y (++) presencia de efecto con mayor intensidad.

Como era de esperar, la evaporación en el recipiente abierto es mucho mayor que en los cerrados (8 veces más en promedio), siendo el menor valor el correspondiente a e), el caso que no incluye alcohol. Por otra parte, se establece claramente que es la presencia de Makrofol en la solución, la responsable de la variación de color de la solución y no, la evaporación del alcohol o la oxidación, siendo mayor el efecto en d) que en c) (mayor cantidad de productos de etching).

B- Se procesaron folias irradiadas con partículas alfa de 3 MeV y folias irradiadas con fragmentos de fisión de  $^{252}\text{Cf}$ , por lapsos de 30 minutos, distribuidos a lo largo de 3 h, de modo que si se produce degradación de la solución, las folias correspondientes a la última media hora serían las más afectadas. Se incluyeron además en el etching, dos folias adicionales de Makrofol para que el porcentaje del mismo en la solución fuera mayor.

El porcentaje de evaporación de la solución fue de 9.5 %, y el de Makrofol disuelto en la solución de 0.15 %, suficiente como para que la misma se pusiera amarilla. Los parámetros medidos en las trazas de partículas alfa y fragmentos de fisión se muestra en la Tabla IV-2.

$t_0$ (m)	diám.( $\mu\text{m}$ )	diám. $\cdot\pi$ ( $\mu\text{m}$ )	$V_b$ ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
0	8.0	20.0	20.0
30	7.8	20.2	20.2
60	8.2	20.6	20.6
90	8.4	20.4	20.4
120	8.0	20.3	20.3
150	8.1	20.3	20.3
180	7.4	20.1	20.1

Tabla AIV-2

Según estos valores no se puede afirmar que sea visiblemente afectado el revelado de las trazas por degradación de la solución en el tiempo, ya que, al menos a nivel de microscopía óptica, las diferencias en el diámetro de las trazas de las partículas alfa, así como las velocidades de ataque químico en el material virgen, no han variado sustancialmente. Se determinó también la velocidad de ataque químico a partir del peso disuelto de Makrofol, dando un valor de 20.0  $\mu\text{m}/\text{h}$ , coincidente con el observado a través del diámetro de las trazas de los fragmentos de fisión.

. Una segunda experiencia se realizó de la siguiente manera:

- Parte 1 - Evaluación de la evaporación relativa en recipientes iguales (con/sin) tapa, de agua destilada (con/sin) alcohol.

Temperatura del baño termalizador = 72 °C.

Tiempo de inmersión en el baño = 3 h

Recipiente R<sub>1</sub>: agua destilada, 225 ml. Con Tapa

R<sub>2</sub>: agua + alcohol, 225 ml.

R<sub>3</sub>: agua + alcohol, 225 ml. Sin Tapa

Si definimos P<sub>i</sub> = Peso inicial de solución

P<sub>f</sub> = Peso final de solución

$$\Delta = P_i - P_f$$

$$\Delta_{rel} = \Delta * 100 / P_i$$

$$V_e = \text{velocidad de evaporación} = \Delta_{rel} / \text{tiempo}$$

$$\Delta_{rel1} = 4.7 \% \quad \Delta_{rel2} / \Delta_{rel1} = 1.8$$

$$\Delta_{rel2} = 8.5 \% \quad \Delta_{rel3} / \Delta_{rel2} = 7.2$$

$$\Delta_{rel3} = 61.3 \%$$

$$V_{e2} = 2.8 \% / h$$

$$V_{e3} = 20.4 \% / h$$

Estos valores muestran en qué proporción aumenta la evaporación en el recipiente en el que hay agua con alcohol respecto del que no contiene alcohol, ambos tapados. Es mucho mayor en el recipiente sin tapa, como era de esperar.

- Parte 2 - Influencia del Makrofol disuelto (productos de etching) en la velocidad de ataque y en los diámetros de las trazas

En los recipientes destinados al revelado de las folias irradiadas se incluyeron trozos de folia de Makrofol E de 0.5 gr cada uno, de la siguiente forma:

$$R_1 = 10 \text{ folias} \quad R_2 = 6 \text{ folias} \quad R_3 = 2 \text{ folias}$$

Tiempo de procesado de las partículas alfa = 10'

Tiempo de procesado de los fragmentos de fisión = 20'

Tiempo de proceso total = 2 h

. Temperatura del baño termalizador = 72 °C

Las velocidades de evaporación medidas fueron las siguientes:  $V_{e1} = 4.8 \text{ %/h}$   
 $V_{e2} = 5.6 \text{ %/h}$   
 $V_{e3} = 8.6 \text{ %/h}$

Los pesos disueltos y los porcentajes de Makrofol disuelto en la solución fueron:

$P_3 = 0.3 \text{ gr.}$      $MD_3 = 0.2 \text{ %}$   
 $P_2 = 0.9 \text{ gr.}$      $MD_2 = 0.4 \text{ %}$   
 $P_1 = 1.6 \text{ gr.}$      $MD_1 = 0.7 \text{ %}$

Las diferencias observadas para los diámetros medios de las trazas procesadas en los tres recipientes son del orden del error de medición con microscopio óptico, lo cual significa que a nivel de resolución de microscopio óptico la influencia de los productos de etching no parece ser apreciable.

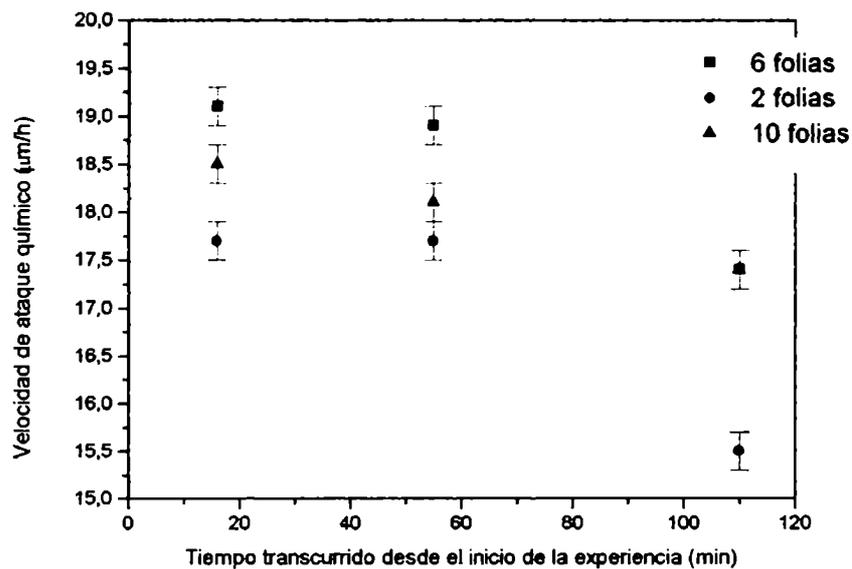


Fig. IV-1.

En el gráfico de la Fig. IV-1 se muestra la evolución de la  $V_b$  (velocidad de ataque químico) en el tiempo, para los tres recipientes. Como puede observarse la  $V_b$  es menor y cae más rápidamente cuando el número de folias es menor, es intermedio con el mayor número de folias, y mayor con el número medio de folias. De todos modos la variación en  $V_b$  fue más apreciable que en las experiencias anteriores donde el porcentaje de Makrofol disuelto era mucho menor. Asimismo se repite el hecho de que la velocidad de evaporación crece inversamente con la proporción de Makrofol disuelto, tal como sucediera en la experiencia preliminar.

## APÉNDICE V

Se han desarrollado varios métodos para la determinación de los pesos moleculares o su distribución (Ward, 1981). Es conveniente dividir los experimentos entre aquellos que proveen sólo los valores promedios y aquellos que permiten identificar toda la distribución. También puede hacerse una división entre métodos absolutos y relativos, según la necesidad o no del paso de estandarización en el experimento. Cualquier técnica analítica que determine el número de moles presente en una muestra de peso conocido, sin importar su tamaño dará como resultado el peso molecular numérico promedio. En cambio los procedimientos que determinan el peso de las moléculas a un dado nivel de tamaño resultan en el peso molecular promedio en peso. En las Tablas AV-I y AV-II se resumen los procedimientos más comúnmente utilizados.

Método	Resultado	Rango (g/mol)	Tamaño de muestra	Observaciones
determ. por punta de grupo	$\overline{Mn}$	hasta 25000	moderado	cuántas puntas activas?
osmometría	$\overline{Mn}$	15000-750000	moderado	automatizado
ebullometría	$\overline{Mn}$	hasta 100000	pequeño	rápido, baja sensibilidad
scattering luminoso	$\overline{Mw}$	2000-10 <sup>7</sup>	moderado	información de conformación
ultracentrífuga	$\overline{Mw}$ , MWD	2000-10 <sup>7</sup>	pequeño	costoso, lento

Tabla AV-I. Métodos absolutos de medición de Pesos moleculares

Método	Resultado	Rango (g/mol)	Tamaño de muestra	Observaciones
viscosimetría	$Mv$	15000-10 <sup>6</sup>	pequeño	económico
osmometría en fase vapor	$\overline{Mn}$	hasta 25000	pequeño	costo y tiempo moderados
fraccionamiento por tamaños (SEC)	MWD	hasta 5. 10 <sup>6</sup>	pequeño	rápido, automatizado, alta temperatura

Tabla AV- II. Métodos relativos para la medición de pesos moleculares.

- **Análisis de punta de grupo.** Muchos tipos de síntesis polimérica dejan un grupo especial en uno o ambos extremos de la molécula. Estos pueden ser titulados o analizados mediante espectrometría infrarroja, p. ej. Sin embargo para pesos moleculares superiores a 25000 g/mol, el método es poco sensible ya que la concentración de grupos extremos es muy baja.
- **Propiedades coligativas:** Éstas dependen del número de moléculas en una solución, y no de su composición química. Algunas de estas propiedades son: elevación del punto de ebullición, disminución del punto de fusión, disminución de la presión de vapor y de la presión osmótica.