

357608

P.- 39.276

File 902535

17 NOV. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 2501 Hudson Road, Saint Paul, Minnesota,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE DETERMINAR LA MASA DE UN ELEMENTO DE UN
RECUBRIMIENTO APLICADO SOBRE UNA BASE" (Clase Inter-
nacional G01t)



Esta invención se refiere a la medición de la fluorescencia a los rayos X y más particularmente a un método y aparato para medir selectivamente la intensidad de una radiación fluorescente. Esta invención se utiliza en la medición de la masa por unidad de superficie de un recubrimiento de una base por medio de fluorescencia a los rayos X.

En metrología, se ha utilizado la fluorescencia a los rayos X para medir el grosor de un recubrimiento depositado sobre un substrato o base. El recubrimiento, cuyo espesor se va a medir, puede estar formado de manera que contenga un elemento de recubrimiento que sea varios números atómicos menor que el elemento contenido en la base. Entonces se utiliza un haz de rayos X para provocar la fluorescencia del elemento de recubrimiento con el fin de que emita la radiación característica del elemento de recubrimiento. Sin embargo, el haz de rayos X podría provocar también la fluorescencia de algunos elementos de la base, haciendo que se emita la radiación característica de los elementos de la base. Un detector, que puede ser un contador proporcional o un contador de centelleo, transforma la radiación fluorescente en impulsos eléctricos, después de lo cual un discriminador de amplitud de impulsos transmite como señal de salida solamente los impulsos eléctricos derivados de la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento mientras que rechaza los impulsos eléctricos incidentales derivados de los elementos de la base excitados hasta la fluorescencia. La intensidad de la radiación fluorescente del elemento de recubri-



miento, o la cantidad de impulsos eléctricos producida como salida por el discriminador de amplitud de impulsos, está relacionada con el grosor del recubrimiento.

5 Recíprocamente, cuando se ha utilizado la fluorescencia a los rayos X para medir el grosor de un recubrimiento que contiene un elemento de recubrimiento que es varios números atómicos mayor que el elemento contenido en la base, la excitación con haz de rayos X del elemento de recubrimiento hasta la fluorescencia excitará inherentemente todos los elementos de la base hasta la fluorescencia. Se han utilizado un detector y un discriminador de amplitud de impulsos para transformar la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento, en esta situación, en impulsos eléctricos que están relacionados con el grosor del recubrimiento. Por lo que se sabe, este sistema ha sido el único sistema no dispersivo para el análisis en proceso continuo de un espesor de recubrimiento, en el que el número atómico del elemento de recubrimiento es mayor que el de cualquier elemento de la base. Sin embargo, este sistema es relativamente lento en su funcionamiento en comparación con la enseñanza de esta invención, y no es particularmente adecuado, cuando el número atómico del elemento de recubrimiento está próximo al número atómico de los elementos de la base.

10

15

20

25

 Cuando el elemento de recubrimiento es uno, dos o algunos números atómicos menor que cualquier elemento contenido en la base, el grosor del recubrimiento se ha medido por un sistema de fluorescencia a los rayos X que emplea un filtro. En este caso, se uti-

30



liza un haz de rayos X que excita tanto al elemento de recubrimiento como al elemento de base hasta una fluorescencia del tipo en el que la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento está en un fondo de la radiación fluorescente de los elementos de base. El filtro, que se sitúa delante del detector, funciona para separar por filtración o atenuar la radiación fluorescente de los elementos de la base y para transmitir relativamente más cantidad de la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento al detector. La intensidad de la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento o frecuencia de impulsos eléctricos, producida como salida por el detector, está relacionada con el grosor del recubrimiento. La selección del filtro en esta situación se ha limitado a un elemento de filtro, cuyo número atómico es igual o mayor que el del elemento de recubrimiento y menor que el del elemento de la base.

La presente invención se refiere a la determinación de la fluorescencia a los rayos X para medir la cantidad o masa por unidad de superficie de un recubrimiento de una base, en que el recubrimiento tiene un elemento que es al menos un número atómico mayor que el de cualquier otro elemento del recubrimiento y de la base. En ciertas aplicaciones, la masa por unidad de superficie del elemento de recubrimiento puede estar relacionada con el grosor de un recubrimiento de una base. Las técnicas conocidas de medición de la fluorescencia a los rayos X dejan de sugerir cualquier sistema de medición no dispersiva seguro y de actuación rápida, que tenga característicamente un filtro para medir se-



6

5

lectivamente la intensidad de la radiación fluorescente de un recubrimiento de una base, en el que el elemento de recubrimiento es solamente algunos, incluso uno o dos, números atómicos mayor que cualquier otro elemento de la base y recubrimiento. El nuevo sistema de esta invención tiene una relación señal a ruido mejorada con respecto a cualquier sistema comprobado de la técnica anterior en todo el margen de diferencias de números atómicos.

10

15

20

25

30

La presente invención crea un método y un aparato que son capaces de medir siempre selectivamente la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento que es el elemento que tiene el mayor número atómico, con relación a otros elementos o materiales del recubrimiento y de la base. Esto se consigue utilizando un filtro de un elemento preseleccionado, teniendo el filtro un grosor predeterminado y una longitud de onda marginal de absorción de rayos X ligeramente menor que al menos una de las longitudes de onda características de la radiación fluorescente emitida por el elemento de recubrimiento. El filtro seleccionado, que tiene un grosor predeterminado, transmite siempre la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento con solamente una absorción porcentual conocida. Simultáneamente, la radiación fluorescente de fondo procedente de todos los otros elementos de recubrimiento y de base, producida cuando son excitados por el haz de rayos X primario, y la radiación del haz de rayos X primario redispersada son absorbidas por el filtro seleccionado con una absorción porcentual mayor que la



radiación procedente del elemento de recubrimiento. Se utiliza un filtro de grosor y coeficiente de absorción seleccionados para establecer una relación sustancialmente óptima entre la radiación fluorescente transmitida y las radiaciones de fondo y redispersada transmitidas al potencial o tensión de excitación del haz de rayos X de tal manera que la radiación fluorescente transmitida está a un nivel predeterminado más alto que la combinación de las radiaciones de fondo y redispersada transmitidas.

Un sistema conocido de fluorescencia a los rayos X que utiliza un detector operativamente acoplado a un discriminador de amplitud de impulsos se hace insensible, cuando la diferencia entre el elemento del recubrimiento y los elementos de la base es de menos de algunos números atómicos (por ejemplo, de menos de 3, 4 ó 5 números atómicos). Adicionalmente, la combinación de un detector y un discriminador de amplitud de impulsos tiene muchas limitaciones, siendo las más notables las siguientes: (1) un tiempo de respuesta relativamente lento al recibir un número predeterminado de cómputos de radiación para producir una señal de salida con una resolución que sea estadísticamente aceptable para medición; y (2) un bajo rendimiento porcentual de trabajo debido a que se exige que el detector detecte directamente la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento que supone solamente una pequeña parte de la radiación total. Las limitaciones inherentes de tal sistema de fluorescencia a los rayos X limitan su uso y le hacen inadecuado para controlar un proceso continuo de alta velocidad pa-



5 ra medir el grosor o la masa por unidad de superficie de un recubrimiento de una base, particularmente en que el recubrimiento se forma utilizando un material que tiene en esencia uniformemente distribuido a su través un elemento que es solamente uno, dos o algunos números atómicos mayor que cualquier otro elemento del recubrimiento y de la base.

10 En los sistemas conocidos de fluorescencia a los rayos X, se ha utilizado solamente un filtro cuando el elemento de recubrimiento es uno que es uno, dos o algunos números atómicos menor que el elemento de la base. En tales aplicaciones, el filtro proporciona un funcionamiento satisfactorio, ya que la longitud de onda característica de la radiación fluorescente del elemento de base es siempre menor que la longitud de onda característica de la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento. Sin embargo, si la diferencia entre los elementos de recubrimiento y de base es mayor que algunos números atómicos (aproximadamente la condición en la cual se emplearían un detector y un discriminador de amplitud de impulsos en combinación), el filtro se hace inoperante y separa por filtración la radiación fluorescente deseada del elemento de recubrimiento, mientras que transmite selectivamente la radiación fluorescente indeseada del elemento de la base.

25 Un elemento de filtro de este tipo, tal como se utiliza en los sistemas conocidos de fluorescencia a los rayos X, debe tener una longitud de onda marginal de absorción que sea menor que las longitudes de onda características de la radiación fluorescente deseada



da del elemento de recubrimiento, pero mayor que las longitudes de onda características de la radiación fluorescente indeseada del elemento de la base. Puede obtenerse un filtro de características que satisfagan estos requisitos solamente cuando el elemento de recubrimiento tenga el menor número atómico. Cuando la diferencia en número atómico entre el elemento de recubrimiento y el elemento de base es mayor que algunos números atómicos, el filtro anteriormente descrito es completamente inoperante, porque la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento se transmite con una absorción porcentual mayor que la absorción porcentual de la radiación fluorescente del elemento de base.

Ninguno de los sistemas de fluorescencia a los rayos X no dispersivos conocidos ha sido utilizado para medir la radiación fluorescente procedente de un elemento de recubrimiento que sea uno, dos o algunos números atómicos mayor que el elemento de base. La presente invención es capaz de proporcionar tal medición. La eficacia del medidor de fluorescencia a los rayos X de la presente invención aumenta en función de la diferencia en número atómico entre el elemento de recubrimiento y el elemento inmediatamente superior, pero de número menor, del recubrimiento y de la base.

Además de las ventajas previamente apuntadas, la presente invención permite la selección de una relación deseada entre la radiación fluorescente y las radiaciones de fondo y redispersada y permite la selección de combinaciones óptimas de grosor y de potenciales de excitación del haz de rayos X para producir la



relación deseada.

Las anteriores y otras ventajas de la presente invención resultarán completamente evidentes cuando se las considere a la luz de la siguiente descripción detallada que se refiere a los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 1 es una ilustración diagramática de un aparato para realizar la medición de la fluorescencia a los rayos X;

La figura 2 es una representación gráfica de una curva que ilustra la relación de absorción de rayos X de un elemento de filtro que incluye una radiación característica típica de serie K del mismo elemento a su longitud de onda característica; y

La figura 3 es una representación gráfica de una curva trazada a escala logarítmica doble; que ilustra la absorción de rayos X de un filtro que comprende el elemento de cinc, níquel o hierro, que incluye la longitud de onda característica de la radiación característica $K\alpha$ de cada elemento.

Haciendo ahora referencia a la figura 1, se describirán ahora los principios generales de la invención. Se utiliza un medidor de fluorescencia a los rayos X no dispersiva designado generalmente por 2 para medir la masa por unidad de superficie de un recubrimiento 4 de un substrato o base 6.

La masa por unidad de superficie de un recubrimiento de una base puede ser proporcional o no al grosor del recubrimiento, dependiendo de la aplicación. El recubrimiento puede formarse utilizando un material



base puede ser un solo elemento que sea al menos un número atómico menor que el elemento de recubrimiento o un material de base que tenga todos los elementos que sean al menos un número atómico menores que el elemento de recubrimiento.

El medidor 2 de fluorescencia a los rayos X incluye un haz de rayos X 8 que emana de una fuente de rayos X 10. El haz de rayos X 8 está situado para irradiar una zona localizada 12 del recubrimiento 4 de la base 6. A título de ejemplo, la muestra puede comprender un material de recubrimiento que tenga cinc en esencia uniformemente distribuido a su través, sobre una base no metálica. Alternativamente, la base podría ser un elemento metálico o una combinación de elementos no metálicos y metálicos, siendo el único requisito que el número atómico del elemento más pesado sea al menos un número atómico menor que el del elemento de recubrimiento, o cinc en este ejemplo.

El haz de rayos X 8 tiene un potencial de excitación suficiente para excitar al elemento de recubrimiento (es decir, al elemento de recubrimiento que tiene el mayor número atómico) para que emita fluorescencia de dicho elemento de recubrimiento a su longitud de onda característica. La intensidad de la radiación fluorescente es proporcional a la masa por unidad de superficie del elemento de recubrimiento en la zona localizada 12 del recubrimiento 4. El haz de rayos X 8 excita simultáneamente todos los otros elementos del material de recubrimiento y de la base, produciéndose una radiación fluorescente de fondo procedente de dichos otros



5 elementos. Simultáneamente, el recubrimiento 4 y la base 6 producen desde el haz de rayos X primario 8 una radiación del haz de rayos X redispersada. La radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento, la radiación fluorescente de fondo procedente de los otros elementos del material de recubrimiento y de la base y la radiación del haz de rayos X redispersada se muestran generalmente como 14.

10 Un solo filtro pasivo 16 comprende un elemento preseleccionado que separa por filtración de manera no dispersiva la mayor parte de la radiación 14. Filtración de manera no dispersiva significa que la radiación que pasa a través del filtro es hecha pasar o transmitida a sus diversas longitudes de onda sin alterar la dirección de propagación de la radiación en función de su longitud de onda.

15 El filtro 16 se selecciona de modo que tenga un grosor predeterminado y una longitud de onda marginal de absorción de rayos X ligeramente menor que la longitud de onda característica de la radiación fluorescente emitida por el elemento de recubrimiento. El grosor predeterminado del filtro se selecciona de tal manera que el filtro 16 transmita selectivamente la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento a su longitud de onda característica con un porcentaje conocido de absorción y las radiaciones de fondo y redispersada con un mayor porcentaje de absorción para establecer una relación deseada entre ellas para el potencial o tensión de excitación particular del haz de rayos X 8. El filtro 16 está situado con desplazamiento angular, lo que no es crucial, con relación al



haz de rayos X 8, y está colocado para interrumpir la fluorescencia procedente de la zona localizada irradiada 12 del recubrimiento 4 en su camino al detector 18.

5 El detector 18 está situado con relación al filtro 16 para recibir la radiación fluorescente transmitida, recogiendo particularmente la fluorescencia más fuerte que procede del elemento de recubrimiento. El detector 18 produce una señal de salida que es sustancialmente proporcional a la intensidad de la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento. La señal de salida procedente del detector 18 es sustancialmente representativa del elemento de recubrimiento por unidad de superficie del recubrimiento 4 en la base 6 que está siendo medido por el medidor 2. 10 La salida del detector es aplicada a un indicador 20 para su lectura, comparación y similares.

15 El indicador 20 se utilizará típicamente para comparar la señal de salida recibida desde el detector 18 con una señal de referencia producida desde una base recubierta de referencia que tiene una cantidad conocida de elemento de recubrimiento por unidad de superficie. La señal de referencia puede ser, por ejemplo, una señal de normalización derivada de una base recubierta de referencia y ajuste en el indicador 20. El indicador 20 determinaría entonces la variación de masa por 20 unidad de superficie del elemento de recubrimiento con respecto a la señal de referencia de la base recubierta de referencia.

25 Discrecionalmente, podría disponerse un escudo protector 22 entre el haz de rayos X 8 y el filtro 30



16 para impedir que la radiación del haz primario dispersada por la columna de aire junto a la fuente de rayos X 10 alcance el detector 18, asegurando así que incidan sobre dicho detector sólo la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento y sólo las radiaciones de fondo y redispersada.

En la figura 2, se ilustra una curva típica 30 de absorción de rayos X para un elemento típico. La abscisa es la longitud de onda que aumenta en valor desde el origen a lo largo del eje de abscisas, y la ordenada es la absorción relativa en porcentaje (% de A) que aumenta a lo largo de su eje desde el origen. Como el número atómico de un elemento es inversamente proporcional a la longitud de onda de su radiación característica, cuanto mayor sea el número atómico del elemento, tanto menor será su longitud de onda característica. La curva de absorción 30 tiene una longitud de onda marginal de absorción de rayos X que aparece a una longitud de onda marginal de absorción que tiene una longitud de onda particular conocida 32. A la longitud de onda marginal de absorción 32, la absorción relativa del elemento desciende desde un punto máximo 34 a un punto mínimo 36. La absorción relativa del elemento aumenta generalmente después en función de la longitud de onda como se ilustra por la curva de absorción 30.

Si, por ejemplo, la curva de absorción 30 ilustra la absorción de rayos X del cinc, que tiene un número atómico de 30, la longitud de onda marginal de absorción de rayos X del cinc se produciría a una longitud de onda de 1,283 Angstroms (tal como en el punto 32)



Cualquier potencial de excitación de más de 9,657 KeV es capaz de excitar hasta fluorescencia al cinc produciendo la emisión de su radiación fluorescente. Cuando el cinc es excitado por un haz de rayos X que tiene un potencial de excitación suficiente para excitarle hasta fluorescencia, se generarán sus espectros de radiación fluorescente serie K que tienen una radiación fluorescente $K\alpha_1$, una radiación fluorescente $K\alpha_2$, una radiación fluorescente $K\beta_1$ y una radiación fluorescente $K\beta_2$, produciéndose cada una a sus longitudes de onda características y siendo las longitudes de onda mayores que la longitud de onda marginal de absorción del cinc. Por ejemplo, la radiación fluorescente $K\alpha_1$ del cinc se produce a una longitud de onda de 1,435 Angstroms, la $K\alpha_2$ se produce a una longitud de onda de 1,439 Angstroms, la $K\beta_1$ se produce a una longitud de onda de 1,295 Angstroms y la $K\beta_2$ se produce a una longitud de onda de 1,284 Angstroms.

En el gráfico de la figura 2 se ilustran, en combinación con la curva de absorción 30, espectros típicos de radiación fluorescente serie K del elemento (por ejemplo, cinc) ilustrado por la curva de absorción 30. Las líneas 38, 40, 42 y 44 corresponden, respectivamente, a las líneas de la radiación fluorescente $K\alpha_1$ a las de $K\alpha_2$, a las de $K\beta_1$ y las de $K\beta_2$ del elemento. La línea 38 ilustra que la radiación fluorescente $K\alpha_1$ es la máxima intensidad. Las restantes líneas de radiación fluorescente serie K tienen niveles de intensidad inferiores y se producen a longitudes de onda características menores.



La línea de trazos 46 de la figura 2 ilustra una línea característica típica de una fuente que tiene un potencial de excitación suficientemente alto, para excitar hasta fluorescencia el elemento ilustrado y cualquier otro elemento que sea menor en número atómico. La radiación fluorescente procedente de los otros elementos que tienen un número atómico inferior se produciría a una longitud de onda característica mayor. Por ejemplo, la línea 48, que es representativa de tal radiación fluorescente, cuando se la compara tanto con las líneas 38 a 44 serie K como con la longitud de onda marginal de absorción 32, se produce siempre a una longitud de onda mayor. Comparando la absorción relativa que se produciría para las líneas 38 a 44 serie K, el margen de absorción a la longitud de onda 32 y la línea 48 a su longitud de onda característica, el elemento ilustrado por la curva de absorción 30 transmitiría selectivamente su radiación fluorescente a su longitud de onda característica con un porcentaje conocido de absorción y la radiación fluorescente de un elemento más ligero (o de número menor) a su longitud de onda característica mayor, representada por la línea 48, con un mayor porcentaje de absorción.

Como se explicó en relación con la curva de absorción 30 de la figura 2, si la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento se produce a una longitud de onda que es menor que la del elemento inmediatamente superior del material de recubrimiento o base la diferencia de absorción porcentual relativa entre las dos radiaciones fluorescentes selectivamente trans-



mitidas es tal que puede establecerse una relación de la radiación fluorescente transmitida del elemento de recubrimiento a la radiación transmitida procedente de otros elementos del recubrimiento y de la base; y la relación aumentaría en función de la diferencia, ya que la diferencia en número atómico se hace mayor entre el elemento de recubrimiento y los elementos de número atómico menor del recubrimiento y de la base.

En el medidor 2 de fluorescencia a los rayos X de la figura 1, tiene que seleccionarse el filtro 16 de tal manera que exista una relación óptima que no es usualmente una relación máxima entre la radiación fluorescente transmitida del elemento de recubrimiento y las radiaciones de fondo redispersada transmitidas al potencial de excitación del haz de rayos X para el grosor y coeficientes de absorción del filtro. Así, tienen que tenerse en cuenta ciertas variables al seleccionar el filtro 16. Estas variables incluyen la intensidad de la señal bruta que comprende la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento, la radiación fluorescente de fondo procedente de los otros elementos de recubrimiento y base y la radiación del haz de rayos X redispersada. Adicionalmente, tiene que considerarse el nivel de ruido del detector, y la intensidad de la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento tiene que ser de valor suficiente para que esté por encima del nivel de ruido del detector a fin de que pueda ser discernida. Por otra parte, el nivel de intensidad de la radiación fluorescente tiene que ser menor que el nivel de saturación del detector.



5 Tiene que considerarse también el potencial de excitación del haz de rayos X. Adicionalmente, el grosor del filtro es importante, ya que la cantidad de radiación absorbida es una función exponencial del coeficiente de absorción del filtro para cada radiación y del grosor del filtro.

10 Las curvas individuales de la relación entre la señal neta producida por la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento y el nivel de ruido del deflector pueden representarse en función del potencial de excitación de la fuente de rayos X y del grosor del filtro. Adicionalmente, puede representarse una familia de curvas para la relación entre la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento y las radiaciones de fondo y retrodispersada en función del potencial de excitación de la fuente de rayos X y del grosor del filtro. Por estas curvas puede determinarse una zona de relaciones óptimas de trabajo.

20 La intensidad (I_c) de la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento transmitida por el elemento de filtro es función de la intensidad (I_{oc}) de la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento disponible en la superficie del filtro, del coeficiente de absorción (μ_c) del filtro para esa radiación fluorescente a su longitud de onda característica, y del grosor del filtro (t_f). Esta relación se indica en la ecuación (A):

$$(A) \quad I_c = I_{oc} e^{-\mu_c t_f}$$



De manera similar, la intensidad de la radiación fluorescente de fondo y de la radiación redispersada (I_b) transmitidas por el filtro es función de la intensidad de la radiación de fondo (I_{ob}) disponible en la superficie del filtro del coeficiente de absorción eficaz (μ_b) del filtro para la radiación de fondo y del grosor (t_f) del filtro. El coeficiente de absorción eficaz (μ_b) se define como la suma de los productos del coeficiente de absorción para cada longitud de onda, presente en la radiación de fondo, por la energía relativa presente en cada longitud de onda respectiva. Esta relación se describe en la ecuación (B):

$$(B) \quad I_b = I_{ob} e^{-\mu_b t_f}$$

Tanto I_{oc} como I_{ob} son funciones de la intensidad del haz primario (I_p). Así, las relaciones existentes entre I_{oc} e I_{ob} e I_p se indican en la ecuación (C):

$$(C) \quad I_{oc} = K_1 I_p$$

$$I_{ob} = K_2 I_p$$



en que K_1 y K_2 son constantes determinables del elemento particular presente tanto en el recubrimiento como en la base de la muestra.

5 La relación de señal a fondo de la señal K_3 puede describirse entonces como se indica en la ecuación (D):

$$(D) \quad K_3 = \frac{I_c}{I_b}$$

10 Por sustitución de las variables apropiadas de las ecuaciones (A), (B) y (C) en la ecuación (D), la relación K_3 de señal a fondo puede definirse además como se indica en la ecuación (E):

$$(E) \quad K_3 = \frac{K_1 e^{(\mu_b - \mu_c) t_f}}{K_2}$$

15 Como se ha descrito anteriormente, la radiación fluorescente transmitida I_{oc} tiene que estar a un nivel que sea mayor que el nivel de ruido (N_D) del detector a fin de que pueda ser discernida. La relación entre los niveles puede designarse como un factor K_4 y se indica en la ecuación (F):



$$(F) \quad K_4 = \frac{I_c}{N_D} = \frac{K_1 I_p e^{-\mu_c t_f}}{N_D}$$

5 El criterio de selección para el filtro con respecto a la radiación de fondo es K_3 como se describe en la ecuación (E) y el criterio de selección con respecto al ruido del detector es K_4 como se describe en la ecuación (F).

10 En cada aplicación, pueden seleccionarse valores para K_3 y K_4 . Los valores para K_1 y K_2 pueden derivarse empíricamente, permitiendo así la selección de: (a) el grosor necesario del filtro t_f ; y (b) la intensidad requerida I_p del haz primario. Inversamente, para un sistema dado con un valor máximo fijo de I_p , estas ecuaciones permitirán la investigación de los efectos del grosor del filtro sobre la relación de señal a fondo, K_3 , y la relación de señal a ruido, K_4 .

15 Considerando el gráfico de la figura 3, se ilustra una serie de curvas de absorción para el cinc, el níquel y el hierro. Adicionalmente, se ilustra la radiación fluorescente $K\alpha_1$ de cada elemento a su longitud de onda característica. A los fines de ilustrar el funcionamiento del filtro, se muestra la radiación fluorescente $K\alpha_1$ a la longitud de onda característica apropiada para los elementos cobre y níquel. En la figura 3, se muestran curvas de absorción del cinc, del níquel y del hierro como curvas 60, 62 y 64, respectivamente.

20 Las líneas correspondientes de la radiación fluorescente para el cinc, el níquel y el hierro se muestran como

25



líneas 66, 68 y 70, respectivamente. Las líneas de la radiación fluorescente $K\alpha_1$ para el cobre se muestran como una línea 72.

5 La siguiente tabla ilustra el número atómico, la longitud de onda característica de la radiación fluorescente $K\alpha$ y la longitud de onda marginal de absorción para cada elemento descrito anteriormente y tales datos se indican en un libro titulado "X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry" de H. A. Liebhafsky, publicado en 1960 por John Wiley & Sons Inc.

10

31.10.1968

<u>Elemento</u>	<u>Número Atómico</u>	<u>Longitud de onda de $K\alpha_1$</u>	<u>Longitud de Onda Marginal de Absorción</u>
Hierro (Fe)	26	1,936	1.743
Níquel (Ni)	28	1,658	1.488
Cobre (Cu)	29	1,541	1.380
Cinc (Zn)	30	1,435	1.283

31.10.1968

- 23 -





Cada uno de los márgenes de absorción y las radiaciones fluorescentes se ilustran a sus longitudes de onda apropiadas. Puede describirse la operación de filtración no dispersiva suponiendo que el filtro tiene un grosor predeterminado t y que el potencial de excitación del haz de rayos X es suficiente para excitar hasta fluorescencia al elemento de recubrimiento seleccionado produciendo la radiación fluorescente del elemento de recubrimiento a su longitud de onda característica. La intensidad de la radiación fluorescente es proporcional a la masa del elemento de recubrimiento en la zona localizada del recubrimiento irradiada por el haz de rayos X.

A título de ejemplo, supóngase que el elemento de recubrimiento a excitar hasta fluorescencia es cinc y que el material de la base al que se aplica el recubrimiento es el elemento cobre. El cinc tiene un número atómico de 30 y el cobre tiene un número atómico de 29; así, el elemento de recubrimiento es al menos un número atómico mayor que la base. El filtro se seleccionaría de modo que fuera preferiblemente cinc. Sin embargo, el filtro podría ser un elemento que tuviera una longitud de onda marginal de absorción de rayos X que fuera ligeramente menor que la longitud de onda característica del elemento de recubrimiento. La curva 60 de absorción del cinc ilustra que la longitud de onda marginal de absorción de cinc es ligeramente menor que la longitud de onda característica de su radiación fluorescente, cuya radiación fluorescente se ilustra por la línea 66. La radiación fluorescente del cobre, que sería excitada debido al potencial de excitación del haz de

31.10.1968



rayos X, ocurriría a una longitud de onda mostrada como una línea 72. El filtro recibiría tanto la radiación fluorescente $K\alpha$ del cinc, como la radiación fluorescente de fondo del cobre y la radiación del haz de rayos X redispersada. La radiación del haz de rayos X redispersada tendrá una longitud de onda que es ligeramente menor que la longitud de onda marginal de absorción del cinc. El filtro de cinc transmitirá selectivamente su radiación fluorescente a su longitud de onda característica con un porcentaje conocido de absorción, ilustrándose la absorción relativa porcentual como un nivel 80 en el gráfico de la figura 3. Simultáneamente, el filtro transmitirá selectivamente una parte de la radiación fluorescente de fondo procedente del cobre con un mayor porcentaje de absorción y a una absorción porcentual como se indica por un nivel 82. Concurrentemente, el filtro transmitirá selectivamente la radiación del haz de rayos X redispersada con una absorción porcentual mayor como se muestra por un nivel 84. Así, para un filtro de cierto grosor y para un potencial de excitación dado, que en este ejemplo era un potencial de excitación suficiente para excitar al cinc hasta fluorescencia, se establece una relación óptima entre la radiación fluorescente transmitida y las radiaciones de fondo y redispersada transmitidas al potencial de excitación del haz de rayos X para el grosor de filtro y los coeficientes de absorción del mismo, de tal manera que la radiación fluorescente transmitida sea a un nivel predeterminado mayor que la combinación de las radiaciones de fondo y redispersada transmitidas.



La ecuación (E) ilustra que la relación de señal a fondo depende de la diferencia de los coeficientes de absorción (μ_b y μ_c) para la filtración seleccionada de la radiación fluorescente y de las radiaciones de fondo y retrodispersada. Según el gráfico de la figura 3, la diferencia entre los coeficientes de absorción (μ_b y μ_c) para el filtro seleccionado es siempre positiva para la radiación procedente de elementos de números atómico menor del recubrimiento y de la base con relación a la radiación procedente del elemento de recubrimiento seleccionado. Además, la diferencia aumenta con una diferencia creciente en los números atómicos. Por consiguiente, el filtro como se describe en esta memoria puede escogerse siempre con respecto al material del elemento de filtro y al grosor del filtro de tal manera que el filtro transmitirá las radiaciones de fondo y redispersada procedentes del recubrimiento y de la base a un nivel predeterminado menor que la radiación fluorescente procedente del elemento de recubrimiento seleccionado, permitiendo así la determinación de la relación de transmitancias o absorción por el elemento de filtro seleccionado de las diferentes radiaciones.

Así, cuando aumenta la diferencia en número atómico entre el elemento de recubrimiento y el elemento de base, el filtro se hace más eficaz para mejorar la relación de la radiación fluorescente a las radiaciones de fondo y redispersada.

La selección de un filtro basado en el criterio anterior es útil para vigilar la masa por unidad de superficie de un recubrimiento delgado aplicado so-



bre papel. En una aplicación, se aplica sobre una base
de papel un compuesto argentífero dispersado en una ma-
triz de materiales aglutinantes orgánicos, que son to-
dos de un número atómico mucho menor que el de la plata.
5 Además de la plata, se añade al compuesto un blanquea-
dor de dióxido de titanio. Se añade al compuesto un
elemento traza, tal como óxido de cinc, en proporción
a la cantidad de plata, por ejemplo, una proporción del
10% de óxido de cinc con respecto a la plata, de tal
10 manera que una variación en la masa por unidad de super-
ficie del óxido de cinc es proporcional a la variación
en masa por unidad de superficie de la plata.

El cinc, que tiene un número atómico de
30, es excitado hasta fluorescencia por un haz de rayos
15 X apropiado de una longitud de onda de excitación que
sea ligeramente menor que la longitud de onda carac-
terística del cinc. El haz de rayos X también excitará
hasta fluorescencia al titanio, que tiene un número
atómico de 22. La K_{α_1} del titanio ocurre a una longi-
tud de onda de 2.748 Angstroms y se ilustra como una lí-
nea 90 en la figura 3.

Seleccionando un filtro de cinc, correspon-
diente a la curva de absorción 62 de la figura 3, el coe-
ficiente de absorción para la radiación fluorescente del
25 cinc se ilustra como un nivel 80, mientras que el coefi-
ciente de absorción para la radiación fluorescente del
titanio se ilustra como un nivel 92. Así, el filtro de
cinc transmite la radiación fluorescente del cinc con
una relación de señal a fondo grande como describe la
30 ecuación (E).



En el ejemplo anterior, se describe un autofiltro, es decir, un filtro de cinc para transmitir la radiación fluorescente del cinc. Sin embargo, en ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso seleccionar el filtro para que sea uno, dos o algunos números atómicos mayor o menor, siempre que el filtro tenga una longitud de onda marginal de absorción que sea ligeramente menor que la longitud de onda característica del elemento de recubrimiento, en particular, la $K\alpha_1$, a transmitir.

En ciertas aplicaciones, la selección de un filtro está limitada por consideraciones prácticas a un elemento que tenga un número atómico uno, dos o algunos números atómicos menor que el autofiltro, permitiendo así la transmitancia de la radiación característica $K\alpha_1$ a una relación aceptable de señal a fondo a costa de absorber las radiaciones características $K\beta_1$ y $K\beta_2$. Alternativamente, el filtro podría seleccionarse de modo que fuera un elemento de un número atómico uno, dos o algunos números atómicos mayor, si las características físico-químicas o los costes prohibieran el uso del elemento deseado como autofiltro.

En resumen, el único filtro pasivo se selecciona de modo que sea un elemento que tenga un grosor predeterminado y una longitud de onda marginal de absorción de rayos X ligeramente menor que al menos una de las longitudes de onda características del elemento de recubrimiento excitado hasta fluorescencia. El grosor predeterminado del filtro se selecciona de tal manera que el filtro transmita selectivamente la radiación fluo-



rescente del elemento de recubrimiento a su longitud de
onda característica con un porcentaje de absorción cono-
cido y la radiación fluorescente de fondo procedente de
5 todos los demás elementos del material de recubrimien-
to y de la base con un mayor porcentaje de absorción
para establecer una relación sustancialmente óptima entre
la radiación fluorescente transmitida y las radiaciones
de fondo y retrodispersada transmitidas al potencial de
excitación del haz de rayos X para el grosor de filtro
10 y los coeficientes de absorción del mismo, de tal manera
que la radiación fluorescente transmitida esté a un nivel
predeterminado más alto que la combinación de las radia-
ciones de fondo y redispersada transmitidas.

Habiéndose así descrito la presente inven-
15 ción, ha de entenderse que resultarán evidentes diver-
sas modificaciones a uno que tenga la experiencia corrien-
te en esta técnica y se considera que todos los cambios
de este tipo pueden caer dentro del alcance de las rei-
vindicações adjuntas y cualesquiera equivalentes de
20 las mismas.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva
que se presentan para que sean objeto de esta solici-
citud de Patente de Invención en España por veinte años



son los siguientes:

1.- Un método de determinar la masa de un elemento de un recubrimiento aplicado sobre una base, teniendo dicho elemento de recubrimiento un número atómico que es al menos un número atómico mayor que el de cualquier otro elemento del recubrimiento de dicha base y que el de cualquier otro elemento de dicha base, comprendiendo dicho método las operaciones de irradiar una zona localizada de dicho recubrimiento con haz de rayos X que tenga un potencial de excitación suficiente para excitar a dicho elemento de recubrimiento para que emita una radiación fluorescente a sus longitudes de onda características, siendo la intensidad de dicha radiación proporcional a la masa de dicho elemento de recubrimiento en la citada zona localizada de dicho recubrimiento, mientras que simultáneamente se produce una radiación fluorescente de fondo a partir de cualesquiera otros elementos de dicho recubrimiento y dicha base, y se produce simultáneamente una radiación de haz de rayos X redispersada; filtrar de manera no dispersiva toda la citada radiación a través de un filtro que tiene una longitud de onda marginal de absorción de rayos X ligeramente menor que al menos una de dichas longitudes de onda características de la radiación fluorescente de dicho elemento de recubrimiento, con lo que al menos una de las longitudes de onda características de dicha radiación fluorescente procedente de dicho elemento de recubrimiento es transmitida con una absorción porcentual conocida y dichas radiaciones de fondo y redispersada son transmitidas con una absorción porcentual mayor, seleccionándose dicho filtro para establecer una relación



sustancialmente óptiam de la longitud de onda caracteris-
tica transmitida de la radiación fluorescente en compara-
ción con las radiaciones transmitidas de fondo y redisper-
sada a dicho potencial de excitación del haz de rayos X
5 para los coeficientes de grosor y de absorción del fil-
tro, de tal manera que la longitud de onda característi-
ca transmitida de la radiación fluorescente de dicho ele-
mento de recubrimiento esté a un nivel predeterminado
más alto que la combinación de dicha radiación transmi-
10 tida de fondo y redispersada; detectar la longitud de on-
da característica filtrada de manera no dispersiva de la
radiación fluorescente transmitida por dicho filtro y
producir una señal de salida que sea sustancialmente pro-
porcional a la intensidad de dicha radiación fluorescán-
15 te detectada de dicho elemento de recubrimiento siendo di-
cha señal de salida sustancialmente representativa de la c
cantidad por unidad de superficie del elemento de recu-
brimiento de la base; y comparar dicha señal de salida
con una señal de referencia producida a partir de una ba-
20 se recubierta de referencia que tiene una masa conocida
por unidad de superficie de dicho elemento de recubrimien-
to de dicha base recubierta de referencia para determinar
la variación de la masa por unidad de superficie del ele-
25 mento de recubrimiento de dicha base con respecto a la
masa por unidad de superficie del elemento de recubrimien-
to de dicha base recubierta de referencia.

2.- Un método según la reivindicación 1, en
el que el recubrimiento de la base consiste unicamente en
el elemento de recubrimiento.

30 3.- Un método según la reivindicación 1, en



el que el elemento de recubrimiento es cinc.

4.- Un método según la reivindicación 1, en el que el elemento de recubrimiento está en esencia uniformemente distribuido por toda la composición del material que forma el recubrimiento de la base.

5

5.- Un método de determinar la masa de un elemento de un recubrimiento aplicado sobre una base, efectuándose dicha determinación por unidad de superficie, estando dicho elemento de recubrimiento en esencia uniformemente distribuido por toda la base y teniendo un número atómico que es al menos un número atómico mayor que el de cualquier otro elemento del recubrimiento de dicha base y que el de cualquier otro elemento de dicha base, comprendiendo dicho método las operaciones de irradiar una zona localizada de dicho recubrimiento con un haz de rayos X que tenga un potencial de excitación suficiente para excitar al elemento de recubrimiento para que emita una radiación fluorescente a sus longitudes de onda características, siendo la intensidad de dicha radiación proporcional a la masa de dicho elemento de recubrimiento de la citada zona localizada de dicho recubrimiento, mientras que se produce simultáneamente una radiación fluorescente de fondo a partir de cualesquiera otros elementos de dicho recubrimiento y dicha base, y se produce simultáneamente una radiación de haz de rayos X redispersada; filtrar de manera no dispersiva toda la citada radiación a través de un filtro seleccionado de modo que sea un elemento de filtro que es al menos un número atómico mayor que el de dicho elemento de recubrimiento, siendo dicho elemento de filtro de grosor predeterminado y teniendo una longitud

10

15

20

25

30



de onda marginal de absorción de rayos X ligeramente menor que al menos una de dichas longitudes de onda características de la radiación fluorescente de dicho elemento de recubrimiento, con lo que al menos una de las longitudes de onda características de la radiación fluorescente procedente de dicho elemento de recubrimiento es transmitida con una absorción porcentual conocida y dichas radiaciones de fondo y redispersada son transmitidas con una absorción porcentual mayor, seleccionándose dicho grosor predeterminado del filtro para establecer una relación sustancialmente óptima de la longitud de onda característica transmitida de la radiación fluorescente en comparación con las radiaciones de fondo y redispersada transmitidas a dicho potencial de excitación del haz de rayos X para los coeficientes de grosor y absorción del filtro de tal manera que la longitud de onda característica transmitida de dicho elemento de recubrimiento esté a un nivel predeterminado más alto que el de la combinación de dichas radiaciones de fondo y redispersada transmitidas; detectar la longitud de onda característica filtrada de manera no dispersiva de la radiación fluorescente transmitida por dicho filtro y proporcionar una señal de salida que sea sustancialmente proporcional a la intensidad de dicha radiación fluorescente detectada de dicho elemento de recubrimiento, siendo dicha señal de salida sustancialmente representativa de dicha masa por unidad de superficie de dicho elemento de recubrimiento de la base; y comparar dicha señal de salida con una señal de referencia producida a partir de una base recubierta de referencia que tiene una masa conocida por unidad de superfi-



5 cie de dicho elemento de recubrimiento de dicha base recubierta de referencia para determinar la variación de la masa por unidad de superficie del elemento de recubrimiento de dicha base con respecto a la masa por unidad de superficie del elemento de recubrimiento de dicha base recubierta de referencia.

6.- Un método según la reivindicación 5, en el que el elemento de recubrimiento es cinc y la base es una base no metálica.

10 7.- Un método de determinar la masa de un elemento de un recubrimiento aplicado sobre una base, efectuándose dicha determinación por unidad de superficie estando dicho elemento de recubrimiento en esencia uniformemente distribuido por toda la base como elemento traza
15 y teniendo un número atómico que es al menos un número atómico mayor que el de cualquier otro elemento del recubrimiento de dicha base y que el de cualquier otro elemento de dicha base, comprendiendo dicho método las operaciones de irradiar una zona localizada de dicho recubrimiento con un haz de rayos X que tenga un potencial de excitación suficiente para excitar a dicho elemento traza
20 para que emita una radiación fluorescente a sus longitudes de onda características, siendo la intensidad de dicha radiación proporcional a la masa de dicho elemento traza en dicha zona localizada de dicho recubrimiento,
25 mientras que se produce simultáneamente una radiación fluorescente de fondo a partir de cualquiera otros elementos de dicho recubrimiento y dicha base, y se produce simultáneamente una radiación de haz de rayos X y dispersada;
30 filtrar de manera no dispersiva toda la citada radia-



ción a través de un filtro que tiene un grosor predeter-
minado y una longitud de onda marginal de absorción de
rayos X ligeramente menor que al menos una de dichas lon-
gitudes de onda características de la radiación fluores-
cente de dicho elemento traza; con lo que al menos una
5 de dichas longitudes de onda características de dicha
radiación fluorescente procedente de dicho elemento tra-
za es transmitida con una absorción porcentual conocida
y dichas radiaciones de fondo y redispersada son trans-
mitidas con una absorción porcentual mayor, seleccionán-
10 dose dicho grosor predeterminado del filtro para estable-
cer una relación sustancialmente óptima de la longitud
de onda característica transmitida de la radiación fluo-
rescente en comparación con las radiaciones de fondo y
redispersada transmitidas a dicho potencial de excitación
15 del haz de rayos X para los coeficientes de grosor y de
absorción del filtro de tal manera que la longitud de on-
da característica transmitida de la radiación fluorescen-
te de dicho elemento traza esté a un nivel predeterminado
20 más alto que el de la combinación de dichas radiaciones de
fondo y redispersada transmitidas; proteger dicho filtro
para impedir fugas de dicho haz de rayos X directamente
a través de dicho filtro; detectar la longitud de onda
característica filtrada de manera no dispersiva de la ra-
25 diación fluorescente transmitida por dicho filtro y pro-
ducir una señal de salida que sea sustancialmente propor-
cional a la intensidad de dicha intensidad de radiación
fluorescente detectada de dicho elemento traza, siendo
dicha señal de salida sustancialmente representativa de
30 dicha masa por unidad de superficie del elemento traza

10 17 NOV 1969

de la base; y comparar dicha señal de salida con una se-
ñal de referencia producida a partir de una base recubier-
ta de referencia que tiene una masa conocida por unidad
de superficie de dicho elemento traza de la base recubier-
5 ta de referencia para determinar la variación de la masa
por unidad de superficie del elemento traza de dicha base
con respecto a la masa por unidad de superficie del ele-
mento traza de dicha base recubierta de referencia.

8.- Un método de determinar la masa de un
10 elemento de un recubrimiento aplicado sobre una base.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en el dibujo que se acompaña y pa-
ra los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de treinta y
15 seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 NOV. 1969

P.A.

Alberto de Lizasoain
Res. Paeer.

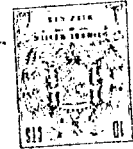


FIG. 1

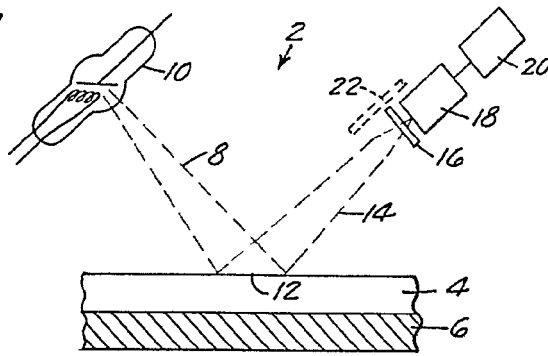
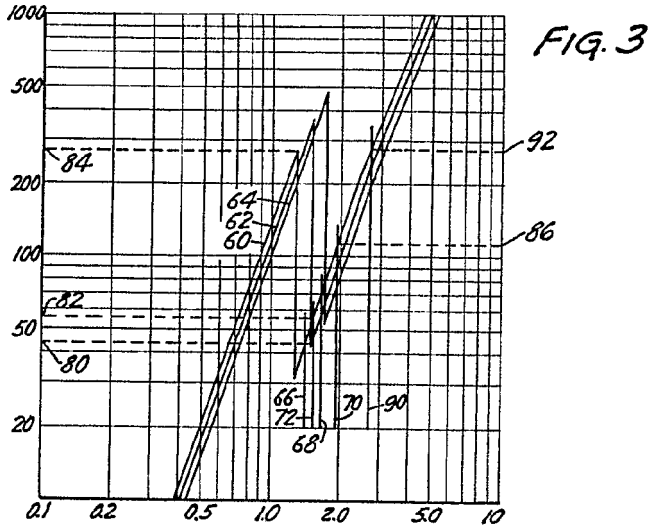
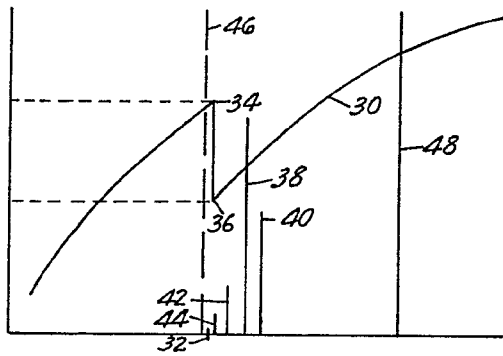


FIG. 2



Handwritten signature or initials.