

CNA

**CENTRO NACIONAL DE
ACELERADORES**

Memoria de Investigación 2002 – 2003

Centro Nacional de Aceleradores
Parque Tecnológico Cartuja´93
Avda. Thomas A. Edison, s/n
41092 Sevilla

Prólogo

Miguel Ángel Respaldiza Galisteo
Director del Centro Nacional de Aceleradores

1. Composición y Estructura / Structure and Composition

- 1.1. Dirección del Centro / *Direction*
- 1.2. Comité Científico / *Scientific Committee*
- 1.3. Personal / *Personnel*

2. Actividades de Investigación / Research Activities

- 2.1. Proyectos en curso / *Current Projects*
 - 2.1.1. Ciencia de Materiales / *Material Science*
 - 2.1.2. Medio Ambiente / *Environmental Sciences*
 - 2.1.3. Biología y Medicina / *Biology and Medicine*
 - 2.1.4. Arte y Arqueometría / *Art and Archaeometry*
 - 2.1.5. Física Nuclear Básica / *Basic Nuclear Physics*
- 2.2. Proyectos en Preparación / *Future Projects*
- 2.3. Financiación de Proyectos / *Project Financing*

3. Otras Actividades / Other Activities

- 3.1. Optimización de Sistemas de análisis / *Analytical System Optimization*
- 3.2. Actividades Docentes / *Educational Activities*

4. Producción Científica / Scientific Production

- 4.1. Publicaciones / *Publications*
- 4.2. Participación en Conferencias / *Conferences Participation*
- 4.3. Congresos Organizados / *Organized Congresses*
- 4.4. Tesis Doctorales / *Doctoral Thesis*

5. Cooperación Científica / Scientific Cooperation

- 5.1. Estancia de Investigadores Extranjeros en el CNA / *Personnel of other Centres in the CNA*
- 5.2. Estancias de Investigadores del CNA en otros centros / *Personnel of the CNA in other Centres*
- 5.3. Cooperación con Investigadores de otros Centros / *Cooperation with other Centres Researches*
- 5.4. Estancias de Personal Técnico del CNA en otros centros / *Technical Personnel of the CNA in other Centres*
- 5.5. Participación en Redes Temáticas / *Participation in Thematic Groups*

6. Estadísticas de Uso del Acelerador / Accelerator's Use Statistics

- 6.1. Año 2002
- 6.2. Año 2003

1. Composición y Estructura

1. Structure and Composition

1.1. Dirección del Centro / *Direction*

Director: **Miguel Ángel Respaldiza Galisteo**

Subdirector Área Económica: **Jerónimo Castilla Guerra**

Subdirector Técnico: **Celestino I. Sánchez Angulo**

1.2. Comité Científico / *Scientific Committee*

Carmen N. Afonso, Prof. De Investigación del CSIC, Instituto de Óptica, Madrid.

Josefa Capel Martínez, Prof. Titular de Universidad, Dpto. de Prehistoria y Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Granada.

Manuel García León, Catedrático del Dpto. Física Atómica, Molecular y Nuclear, Facultad de Física, Universidad de Sevilla.

Joseph Montserrat Martí, Investigador del CSIC, Centro Nacional de Microelectrónica, Barcelona.

José Antonio Odriozola Gordón, Catedrático del Dpto. de Química Inorgánica, Instituto de Ciencias de Materiales, Sevilla.

Ricardo Vázquez Albertino, Jefe del Servicio de Medicina Nuclear, Hospital Virgen del Rocío, Sevilla.

1.3. Personal /*personnel*

Personal Científico Propio / Scientific Personnel

Dr. Francisco José Ager Vázquez, Profesor Dpto. Física. Aplicada I, E.U.P., Univ. Sevilla.
Dña. Asunción Carmona Luque, Becaria Predoctoral de Investigación.
D. Francisco Javier Ferrer Fernández, Becario Predoctoral de Investigación.
Dr. Armando M.J. Ferrero, Investigador Junta Andalucía.
Dr. Javier García López, Investigador Contrato Ramón y Cajal, Dpto F.A.M.N. Fac. Física.
Dra. Isabel García Orellana, Becaria Postdoctoral de Investigación.
Dña. Yolanda Morilla García, Becaria Predoctoral de Investigación.
Dra. Blanca María Gómez Tubío, Prof. TEU, Dpto. Física Aplicada III, E.S.I.I., Univ. Sevilla.
Dña. Inés Ortega Feliu, Becaria Predoctoral de Investigación (FPI).
Dr. Miguel Ángel Respaldiza Galisteo, Prof. Titular de Univ. Dpto. de F.A.M.N., Univ. Sevilla.
Dña. María Dolores Ynsa Alcalá, Becaria Predoctoral de Investigación, (hasta Octubre 2003).

Personal Científico Colaborador / Scientific Collaborators

Dr. Jose Miguel Árias Carrasco, Dpto. de F.A.M.N., Univ. Sevilla.
Dr. José Manuel Espino Navas, Dpto de F.A.M.N., Univ. Sevilla.
Dr. Juan Pedro Espinós Manzorro, Investigador Científico del CSIC.
Dr. Manuel García León, Catedrático F.A.M.N., Univ. Sevilla.
Dr. Joaquín Gómez Camacho, Prof. Titular de F.A.M.N., Univ. Sevilla.
Dr. José María López Gutierrez, Dpto Física Aplicada I, Univ. Sevilla.
Dr. Ismael Martel Bravo, Dpto. Física Aplicada, Univ. Huelva.
Dr. José Antonio Odriozola Gordón, Catedrático Química Inorgánica, Univ. Sevilla.
Dra. María Ángeles Ontalba Salamanca, Prof. Dpto. Física, Fac.Veterinaria y E.P. Univ. Extremadura
Dr. Antonio Paúl Escolano, Investigador contratado del CSIC (Programa Ramón y Cajal).
Dr. Francisco Yubero Valencia, Científico Titular del CSIC.

Unidad Técnica y de Servicios / Technical and Services Unit

D. Arcadio Borrallo del Castillo, Administrativo.
D. Jerónimo Castilla Guerra, Subdirector Área económico-administrativa.
D. Miguel Ángel Contreras Regañá, Tecnólogo en formación.
D. Juan Ángel Labrador Bernal, Técnico del acelerador Tándem.
D. Juan José Megías Álvarez, Tecnólogo en formación (hasta Agosto 2003).
D. Alfonso Mena Gutiérrez, Tecnólogo en formación.
D. Carlos Rodríguez Arza, Tecnólogo en formación (hasta Octubre 2003).
D. Celestino I. Sánchez Angulo, Subdirector Área Técnica.

2. Actividades de Investigación

2. Research Activities

2.1. Proyectos en curso / *Current Projects*

2.1.1. Ciencia de Materiales / *Material Science*

Correlación entre la composición y las propiedades ópticas de láminas delgadas de óxidos metálicos pesados.

(Colaboración con J. Gonzalo y C. Afonso. Instituto de Óptica de Madrid, CSIC)

Los vidrios de óxidos metálicos pesados (en inglés HMO) se caracterizan por un alto contenido en metales pesados tales como el Bi o el Pb. Poseen un alto índice de refracción, tanto lineal (>2) como no-lineal (hasta 100 veces mayor que el de los vidrios de silicatos), y son transparentes en un amplio rango, desde el visible hasta el infrarrojo medio ($0.4 < \lambda < 8 \mu\text{m}$). Esas propiedades dependen profundamente de la composición de los vidrios: el incremento en el contenido de óxidos metálicos pesados aumenta el índice de refracción lineal y no-lineal, mientras que la presencia de óxidos, como el Ga_2O_3 , ayuda a incrementar la longitud de onda de corte en el infrarrojo. Toda estas propiedades hacen que los vidrios HMO sean muy atractivos para ciertas aplicaciones fotónicas como la fabricación de guías de ondas ópticas con pérdidas ultra bajas en el rango 2.5-3.0 μm , o dispositivos ópticos no lineales más eficientes.

La producción de películas vítreas transparentes y con alto índice de refracción es esencial para el desarrollo de muchos dispositivos de guías de ondas. El método de deposición por láser pulsado (PLD) es una excelente técnica para producir láminas delgadas de óxidos complejos. Con este trabajo queremos demostrar que podemos producir mediante PLD láminas delgadas vítreas y transparentes de HMO con un alto índice de refracción en un rango de composición mayor comparado con el material en forma masiva. La posibilidad de incrementar la fracción de cationes metálicos pesados, manteniendo la transparencia, abre una vía para ajustar simultáneamente las propiedades ópticas de los vidrios.

Los vidrios metálicos HMO seleccionados para este trabajo pertenecen al sistema ternario $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ en el cual GeO_2 forma y estabiliza la matriz vítrea mientras que Nb_2O_5 ayuda a incrementar el índice de refracción no lineal, la estabilidad térmica y la durabilidad química del vidrio.

Utilizando el análisis mediante reacciones nucleares (NRA) hemos determinado el contenido en oxígeno de las láminas crecidas en silicio con un error de $\pm 4\%$ a través de la reacción $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$ a una energía de 0.895 MeV. El contenido en cationes (Pb, Nb and Ge) ha sido medido mediante Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS) usando un haz de $^4\text{He}^{++}$ a 5.93 MeV. La energía relativamente alta del haz fue seleccionada para incrementar la resolución en masa del experimento. En la Fig. 1.1 podemos ver como con estas condiciones experimentales separamos perfectamente las señales procedentes de los tres cationes.

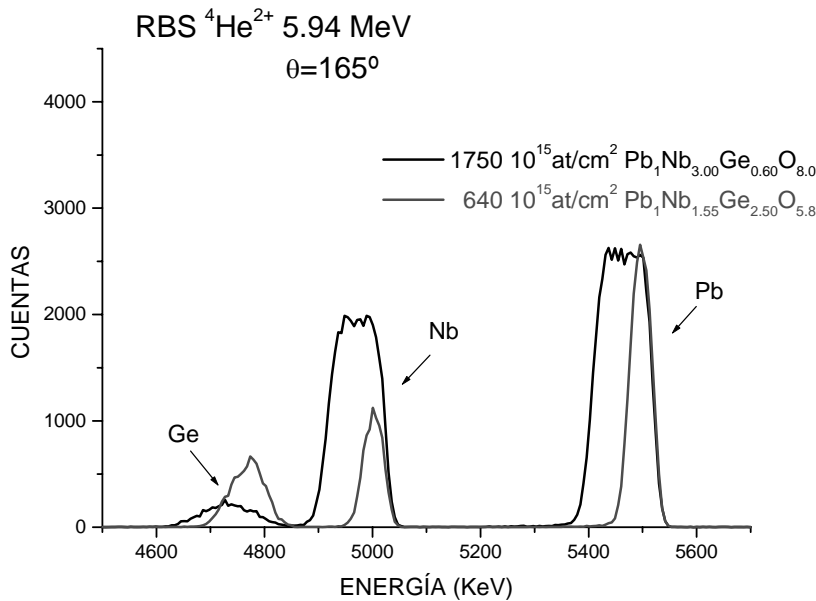


Fig. 1.1. Espectro RBS de láminas delgadas de HMO depositadas sobre Si.

Los resultados obtenidos a partir de nuestros análisis indican que la composición de las láminas es cercana a la composición de los blancos masivos, aunque las películas son siempre ligeramente deficitarias en oxígeno. Esta deficiencia moderada en oxígeno podría ser crítica, ya que las propiedades estructurales y ópticas de los vidrios HMO dependen no sólo del contenido en metales pesados, sino en la formación de enlaces de tipo puente o no-puente con los átomos de oxígeno.

Por otro lado, en este trabajo se han investigado dos de las propiedades ópticas básicas de estos vidrios: el índice de refracción lineal y la energía del gap óptico. El rango de composiciones en el que las películas son transparentes ($k < 10^{-3}$) es mucho mayor que en materiales masivos y, por lo tanto, se puede lograr fácilmente extender la transparencia de las mismas en el UV (hasta 3.7 eV) o alcanzar un mayor índice de refracción (hasta 2.35). La dependencia de la energía del gap con la composición de las laminas (contenido en Pb o Nb) sugiere que mientras que el papel del Nb permanece estable, el rol del Pb cambia desde modificador de la red hasta formador de la red a medida que el contenido en Pb aumenta.

Correlation between the composition and the optical properties of heavy metal oxide glassy thin films

Heavy metal oxide (HMO) glasses are characterized by a high content of heavy metals such as Bi or Pb. They have high linear (>2) and nonlinear (up to 10^2 times that of silicate glasses) refractive index and a broad transparency range from the visible up to the mid infrared ($0.4 < \lambda < 8 \mu\text{m}$). These properties are found to strongly depend on the glass composition: the increase of the heavy metal oxide content leads to an increase of both the linear and nonlinear refractive index, whereas the presence of oxides, such as Ga_2O_3 , helps to increase the IR cut-off wavelength. All these properties make HMO glasses very attractive for photonic applications such as ultra-low loss optical waveguides in the range 2.5-3.0 μm , and more efficient gain or nonlinear optical devices.

The production of high refractive index, transparent, glassy films is essential for the development of many waveguide devices. Pulsed laser deposition (PLD) has proven to be an excellent technique to produce complex oxide thin films. This work aims to demonstrate that

transparent HMO glassy thin films with a high refractive can be produced by PLD in an extended composition range when compared to the bulk material. The possibility of increasing the fraction of heavy metal cations while maintaining the transparency opens the possibility to tailor the optical properties of the glasses.

The HMO glasses selected for this work belong to the ternary system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ in which GeO_2 acts as a glass former that stabilizes the vitreous matrix whereas Nb_2O_5 helps to increase the nonlinear refractive index, the thermal stability and the chemical durability of the glass.

Nuclear reaction analysis (NRA) was used to determine the oxygen content of the films grown on silicon through the nuclear reaction $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{p})^{17}\text{O}^*$ at 0.895 MeV. The absolute oxygen content was determined within 4% using a $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ reference and the results were corrected from the contribution of the native SiO_2 layer present on the substrates. Cation contents (Pb, Nb and Ge) were measured by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using a $^4\text{He}^{++}$ beam at 5.93 MeV. Such a high beam energy was chosen to improve the mass resolution of the experiment. Fig. 1.1. shows some RBS spectra from the HMO samples. The results obtained from the compositional analysis indicate that the film composition is close to that of the targets although the films are always slightly oxygen deficient. This moderate oxygen deficiency can be a critical issue since the structural and optical properties of HMO glasses depend not only on the heavy metal content but also on the formation of bridging and non-bridging bonds with the oxygen atoms.

Two of the basic optical properties of HMO glasses have been investigated in the present work, namely the linear refractive index and the optical energy gap. The range of compositions in which the films are transparent ($k < 10^{-3}$) is much broader than in bulk materials, and thus an extended transparency in the UV (up to 3.7 eV) or higher refraction indexes (up to 2.35) are easily achieved. The dependence of the energy gap on the glass composition ($[\text{Pb}]_f$ or $[\text{Nb}]_f$ contents) suggests that whereas the role of Nb remains stable, that of the Pb changes from network modifier to former as $[\text{Pb}]_f$ increases.

Determinación de la cantidad de sustancia en depósitos nanométricos: consistencia entre la cuantificación por XPS, RBS y XRF.

(Colaboración con F. Yubero, J.P. Espinós. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla

S. Tougaard. Instituto de Física de la Universidad de Odense , Dinamarca.)

La cuantificación a escala nanométrica es una tarea fundamental para el control de calidad y el desarrollo de nuevos materiales en el campo de la nanotecnología. En este trabajo estamos interesados en la cuantificación de la cantidad de sustancia (AOS) presente en la región superficial (hasta una profundidad de ~10 nm) de una muestra. La AOS se define como el espesor equivalente (in nm) de un depósito si éste formase una película de espesor uniforme que cubriese completamente el sustrato.

Diversas técnicas tales como la Espectroscopia de Fotoelectrones inducidos por Rayos-X (XPS), la Fluorescencia de Rayos-X (XRF) y la Espectroscopia de Retrodispersión Rutherford (RBS) pueden dar información cuantitativa y de manera no destructiva sobre la AOS en nanoestructuras. Todas estas técnicas poseen sus ventajas y sus inconvenientes. Por ejemplo, la cuantificación de la AOS por medio del análisis “tradicional” por XPS (basado en el análisis de la señal “elástica” de los fotoelectrones emitidos) sólo es posible si se conoce el perfil en profundidad del material. Este problema se puede resolver realizando un análisis de la forma de los picos de XPS. Por otro lado, RBS y XRF no son capaces de describir la forma de las nanoestructuras en el rango entre 1 y 10 nm, pero ambas pueden cuantificar la AOS en términos de átomos por unidad de área de manera sencilla utilizando muestras estándares calibradas. En este trabajo hemos comparado la consistencia para determinar la AOS de depósitos con espesores nanométricos utilizando el análisis de la forma del pico de XPS, XRF y RBS. Para ello, se han depositado mediante plasma CVD diversas muestras de ZnO en tres tipos de sustratos, con un espesor de ZnO en el rango de 1 nm – 10nm.

Medidas XPS, XRF y RBS

Después del crecimiento de las películas las muestras fueron transferidas sin exposición al aire a la cámara de análisis de XPS (presión base $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar). La superficie fue irradiada con la radiación $K\alpha$ del Mg a un ángulo de incidencia de 54° con respecto a la normal de la muestra. Los electrones emitidos perpendiculares a la superficie fueron recogidos y analizados con una resolución en energía de ~ 1 eV. Los picos utilizados en los análisis poseen energías cinéticas muy diferentes, a saber ~ 225 , 1000 , 1380 , y 1600 eV para las líneas Zn2p, Zn LMM, Al KLL (substrato) y Si KLL (substrato), respectivamente. El correspondiente recorrido libre medio inelástico λ de los electrones varía en un factor 4 entre esos picos, y esto nos sirve para confrontar la consistencia de los análisis de XPS con respecto a variaciones en λ . A partir de la fórmula empírica TPP-2M para electrones viajando en ZnO, hemos estimado y utilizado los siguientes valores de λ : 0.74 nm para los electrones Zn2p, 2.0 nm para Zn LMM, 2.5 nm para Al KLL y 2.9 nm para Si KLL.

Tras las medidas de XPS, la AOS depositada en las muestras fue determinada ex-situ mediante RBS y XRF. Aunque la exposición de las muestras al aire puede cambiar la contaminación superficial de las mismas, adsorbiendo oxígeno o carbono, esto no afecta al número de átomos de Zn presentes en las láminas.

Las medidas de XRF se realizaron con un ánodo de rodio como fuente de excitación operado a 60 kV y 50 mA. El rendimiento fluorescente de la línea $K\alpha$ del Zn emitida por la muestra fue medido con un colimador de divergencia angular 0.15° y analizado con un cristal de LiF(220) y un contador de flujo de gas. La radiación $K\alpha$ del Zn puede ser considerada proporcional a la cantidad total de átomos de Zn por unidad de área de la muestra.

La caracterización por RBS fue realizada con un haz de $^4\text{He}^+$ a 1 MeV con el detector colocado a 165° . Para determinar la cantidad absoluta de átomos de Zn por cm^2 se utilizó una referencia calibrada de Bi implantado en Si con una tolerancia del 1.7% .

Resultados.

A partir del análisis de XPS se ha encontrado que el ZnO crece en forma de islas en los tres substratos. Para cada sistema el estudio se realizó independientemente con dos picos XPS provenientes del depósito con energías cinéticas muy diferentes y un pico XPS procedente del substrato. El mecanismo de crecimiento deducido a partir del análisis de cada uno de los tres picos fue consistente y la cantidad total de ZnO depositado fue idéntica, con una dispersión del 15% . La Fig. 1.2. muestra la correlación entre AOS_{XPS} determinada a partir del análisis de la forma de los picos de XPS y la cantidad de sustancia deducida de las medidas de XRF (AOS_{XRF}) y RBS (AOS_{RBS}).

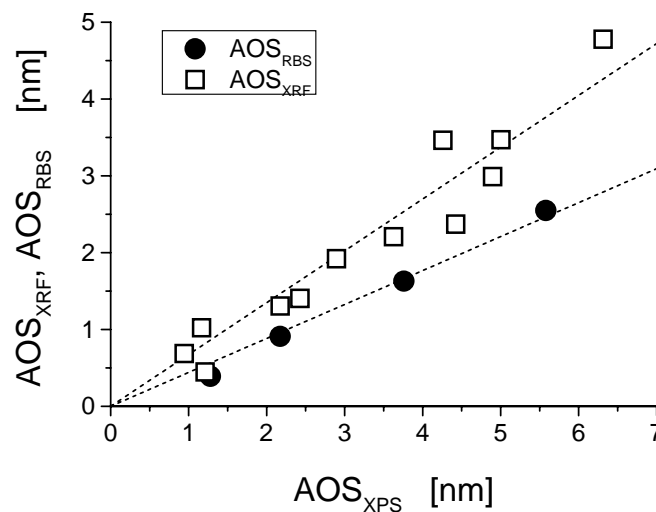


Fig. 1.2. Correlación entre la AOS_{XPS} determinada por XPS, AOS_{XRF} (cuadrados) y AOS_{RBS} (círculos). Las líneas rectas son regresiones lineales para ambos conjuntos de datos pasando por el origen de coordenadas.

La desviación cuadrática media de la cuantificación relativa de la AOS mediante XPS es del 20% para XRF y del 16% para RBS. Sin embargo, se observa que el valor absoluto de la AOS determinado por XRF y RBS son, respectivamente, un factor 1.5 y 2.1 menor que el hallado por XPS. Puesto que el valor absoluto de la AOS medido a partir del análisis de los tres picos de XPS fue consistente para cada muestra, pensamos que la dependencia en energía del recorrido libre medio inelástico aplicado es correcto. Sugerimos por lo tanto que la razón principal para explicar la gran discrepancia encontrada entre XPS y los otros dos métodos son imprecisiones en los valores “efectivos” de los recorridos libres medios inelásticos utilizados.

Determination of amount of substance for nanometer thin deposits: consistency between XPS, RBS and XRF quantification.

Quantification on the nano-metric scale is a key task in quality control and for development of new materials in nano-technology. In this work we are concerned with quantification of the amount of substance (AOS) present within the surface region (up to ~10 nm depth) of a sample. AOS is defined as the equivalent thickness (in nm) of a given amount of deposit if it were forming a film with uniform thickness that fully covers the substrate.

Several techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and Rutherford Backscattering spectroscopy (RBS) can give quantitative information on the AOS within nano-structures in a non-destructive way. All of them have their advantages and drawbacks. For example, quantification of the AOS within the surface region of a sample by means of “traditional” XPS analysis (based on analysis of the “elastic” signal from the photoelectrons emitted) is only possible if the in-depth profile is known. This problem can be overcome by performing XPS peak shape analysis. On the other hand, RBS and XRF are not able to describe the shape of the nanostructures in the 1-10 nm range, but quantification of the AOS in terms of number of atoms per unit area is quite straight forward with RBS and XRF by using calibrated standards. In this work we have compared the consistency between XPS peak shape analysis, XRF and RBS for determination of the AOS of deposits with nanometer thickness. To this end, ZnO was deposited by plasma enhanced CVD on the three substrates. Four different sets of samples were produced with amount of ZnO deposited in the range from 1 nm – 10 nm.

XPS, XRF and RBS measurements

After film growth, the samples were transferred without exposure to air to the XPS analysis chamber (base pressure $\sim 5 \times 10^{-10}$ mbar). The surface was irradiated with MgK α X-rays incident at the angle of 54° with respect to the surface normal. The emitted electrons were collected normal to the surface with ~1 eV energy resolution. The peaks used in the analysis have widely different kinetic energies namely ~225, 1000, 1380, and 1600 eV for the Zn2p, Zn LMM, Al KLL (substrate) and Si KLL (substrate) peaks, respectively. The corresponding electron inelastic mean free path λ varies by a factor of 4 between the peaks and this serves to test the consistency of the XPS analysis against variation in λ . From the empirical TPP-2M formula for electrons traveling in ZnO, we have estimated and used the following values for λ : 0.74 nm for Zn2p, 2.0 nm for Zn LMM, 2.5 nm for Al KLL, and 2.9 nm for Si KLL electrons.

The AOS deposited on the samples described above was also determined ex-situ by RBS and XRF after the XPS measurements were performed. Although the exposure to atmospheric air may change the surface contamination with oxygen or carbon this will not affect the number of Zn atoms in the samples.

XRF measurements were performed with a Rhodium anode excitation source operated at 60 kV and 50mA. The ZnK α fluorescence yield from the sample was measured with a collimator of 0.15° angular divergence, analyzed with a crystal of LiF(220) and gas-flow counter. The measured ZnK α radiation can be considered proportional to the total amount of Zn atoms per unit area of the sample.

RBS characterization was performed with a $^4\text{He}^+$ beam at 1 MeV with the detector set at 165° . The determination of the absolute amount of Zn atoms per cm^2 was done by using a calibrated reference sample of Bi implanted in Si with 1.7% tolerance.

Results.

From XPS analysis it is found that ZnO grows in the form of islands on all three substrates. For each system, the analysis was done independently with two XPS peaks from the overlayer with widely different kinetic energy and one XPS peak from the substrate. The growth mechanism found from analysis of each of the three peaks was consistent and the total amount of determined ZnO material was identical to within 15%. Fig. 1.2. shows the correlation between the AOS_{XPS} determined from XPS peak shape analysis and AOS_{XRF} (open squares) and AOS_{RBS} (full circles).

The root mean squared deviation from the XPS quantification of the relative AOS was 20 % for XRF and 16 % for RBS. Since the absolute AOS determined from analysis of the three XPS peaks for each sample was consistent, it is concluded that the energy dependence of the applied inelastic mean free paths is correct. It was found that the absolute AOS determined by RBS and XRF are consistently a factor 2.1 and 1.5 lower than the AOS determined by XPS peak shape analysis. It is suggested that the main reason for this large discrepancy is inaccuracies in the applied “effective” inelastic electron mean free paths.

Estudio de láminas ferroeléctricas de tantalato de bismuto y estroncio preparadas por deposición de solución química.

(Colaboración con R. Poyato, M.L. Calzada. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC.))

Las memorias ferroeléctricas no-volátiles de acceso aleatorio (NVFeRAMs) están consideradas como una alternativa prometedora para aplicaciones no-volátiles. Durante un largo periodo, las láminas delgadas de titanato de circonio y plomo ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) (PZT) fueron consideradas unas buenas candidatas para fabricar estos dispositivos. Sin embargo, sus características de fatiga sobre sustratos de silicio con electrodos de platino no son suficientemente buenas para los requerimientos de las NVFeRAMs.

Por el contrario, se ha observado que las perovskitas de tantalato de bismuto y estroncio ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) (SBT) exhiben una excelente resistencia a la fatiga sobre silicio con platino. Además, sobre esos sustratos, tienen mejor retención y corrientes de fuga menores que las películas de PZT. La limitación en la utilización de láminas de SBT como memorias reside en su temperatura de cristalización (usualmente $700\text{-}800^\circ\text{C}$), que es demasiado alta para la integración de esas películas en circuitos CMOS. Estas altas temperaturas dañan el sustrato de silicio. Asimismo, es posible que se produzcan reacciones entre el electrodo de platino y la capa de SBT, dando lugar a la formación de interfases que pueden resultar perjudiciales para las propiedades del dispositivo y que disminuyan la polarización remanente, P_r , medida en el material ferroeléctrico.

Para la creación de NVFeRAMs se requieren, aparte de una buena resistencia a la fatiga, un valor grande de P_r y un campo coercitivo E_c pequeño. El compuesto SBT es una perovskita laminada de bismuto formada por dos bloques de pseudo-perovskitas, $(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$, entre dos capas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Algunos autores han mostrado que la polarización espontánea ferroeléctrica de esta estructura está afectada por la no-estequiometría de la composición. La deficiencia y/o el exceso de Sr y/o Bi da lugar a una estructura más o menos distorsionada que, aparte de a su heteroestructura y microestructura, afecta a las propiedades ferroeléctricas de las láminas, tales como P_r y el campo coercitivo, E_c .

En este trabajo se han preparado láminas de SBT mediante Deposición por Solución Química (CSD) usando una solución sol-gel sintetizada por una nueva ruta establecida por el grupo del ICMM. Las películas de SBT se depositaron en sustratos Pt/TiO₂/SiO₂/(100)Si. La composición nominal de las soluciones precursoras de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ y $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ fueron chequeadas antes del crecimiento de las láminas. La cristalización de las películas de SBT fue llevada a cabo mediante un proceso en dos etapas (TS) o una sola etapa

(SS). El procedimiento TS consistió en un tratamiento térmico de las muestras en atmósfera de oxígeno a 550°C durante 7200 s, con una velocidad de calentamiento de 8°C/s, seguido de un tratamiento térmico rápido (RTP, velocidad de calentamiento 200°C/s) en oxígeno a la temperatura de 650°C durante 3600 s. El proceso en una sola etapa (SS) residió en el tratamiento RTP de las películas. En un trabajo previo el grupo de ICMM ha demostrado que esta ruta química es efectiva para disminuir la temperatura de formación de la fase SBT hasta 650°C. Mediante esta colaboración pretendemos estudiar dos factores importantes en la fabricación de las láminas, como son su composición nominal y el tipo de tratamiento térmico utilizado para su cristalización a 650°C. Ambos afectan a la respuesta ferroeléctrica de las películas. También se han estudiado las condiciones óptimas para el crecimiento de láminas que posean las propiedades requeridas para su uso como NVFeRAMs.

Los diagramas de difracción de rayos X de los films cristalinos muestran la formación de la estructura perovskita laminada junto con una segunda fase. La composición y heteroestructura de las películas se determinó por medio de la Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS) usando un haz de $^{14}\text{N}^{3+}$ a 8 MeV, con el detector colocado a 165°. Las muestras fueron inclinadas un ángulo de 6° para evitar efectos de canalización. La Fig. 1.3. muestra los espectros experimentales de RBS y las simulaciones de los mismos, junto con las correspondientes heteroestructuras de las películas cristalizadas mediante un proceso TS o SS.

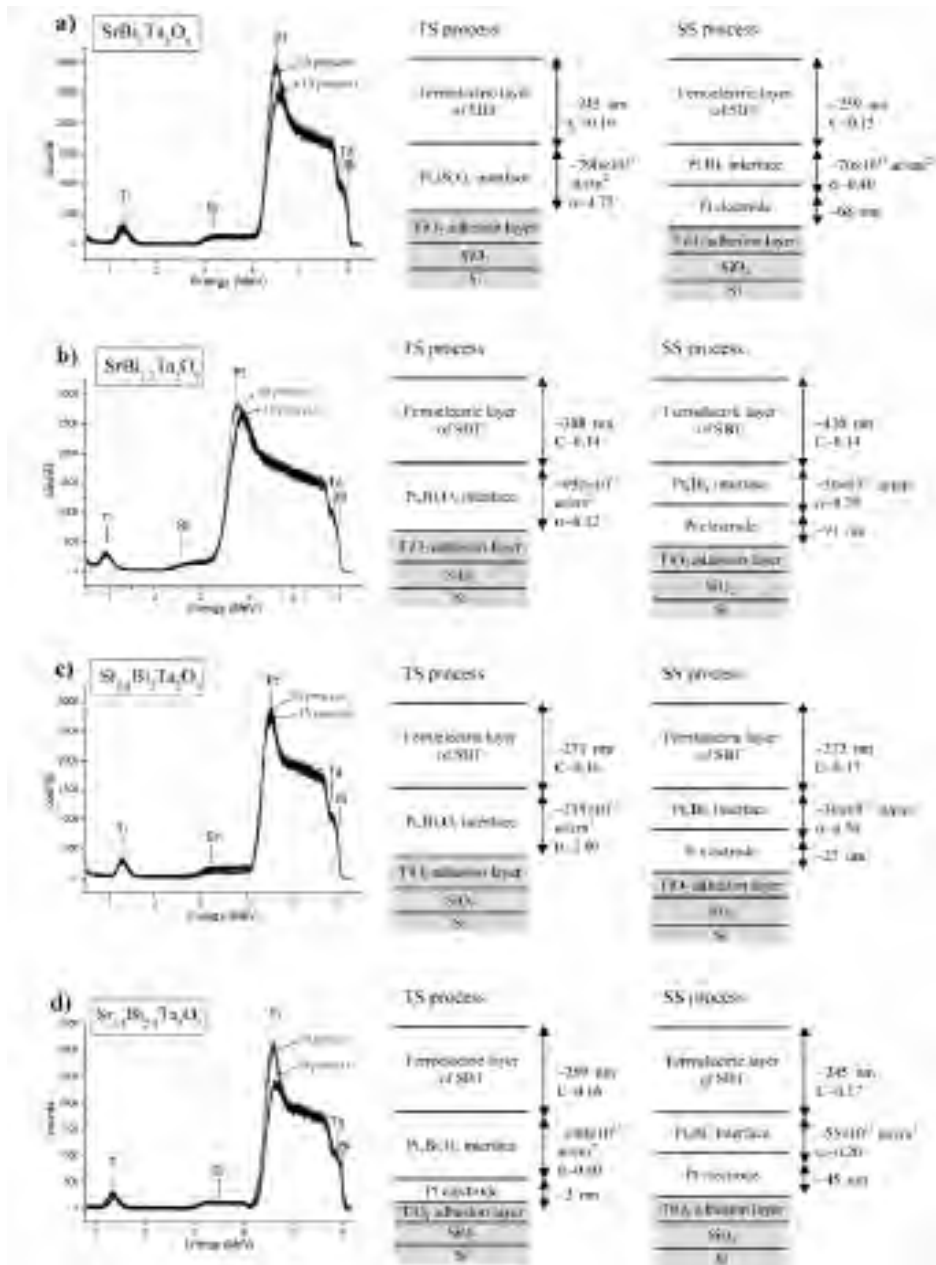


Fig. 1.3. Espectros RBS de las laminas SBT cristalizadas mediante un proceso TS o SS y con composiciones nominales a) SrBi₂Ta₂O₉, b) SrBi_{2.2}Ta₂O₉, c) Sr_{0.8}Bi₂Ta₂O₉ y d) Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta₂O₉.

Estos resultados demuestran que el tratamiento térmico de cristalización de las láminas produce una reacción entre el compuesto SBT y el sustrato (Pt/TiO₂/(100)SiO₂), dando lugar a intercaras sustrato-film. La formación de estas intercaras es debida a la migración del Bi desde la lámina de SBT hacia el sustrato y a la reacción de este Bi con el electrodo inferior de Pt. Los tratamientos térmicos cortos (tratamiento en una sola etapa, SS) minimizan el fenómeno de difusión, creando películas con intercaras más delgadas y menos contaminadas en comparación con las intercaras de las láminas cristalizadas mediante un tratamiento térmico largo (tratamiento en dos etapas, TS). Además, las películas crecidas a partir de soluciones con la misma composición nominal tienen, tras su cristalización, una relación Bi/(Sr+Ta+O) parecida, independientemente del tipo de tratamiento térmico (SS o TS) y valores de T_m cercanos (temperatura para la cual la constante dieléctrica es máxima). Esto indica que la composición media es similar en ambos tipos de muestras. Las láminas preparadas a partir de soluciones con exceso de Bi y deficiencia de Sr desarrollan intercaras finas y poco contaminadas. En este caso

el exceso de Bi ocupa las vacantes de Sr en lugar de migrar hacia el sustrato.

Asimismo, se han medido diversas propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de las láminas y se han relacionado con su composición, heteroestructura y microestructura. Hemos encontrado que las mayores anomalías dieléctricas ($\Delta K'$ y $\Delta K'/\Delta T$) y polarizaciones remanentes (P_r) tienen lugar siempre en las películas cristalizadas con el tratamiento SS en comparación con aquellas preparadas mediante el sistema TS. Esto indica que las muestras de tipo SS contienen una mayor cantidad de fase ferroeléctrica. Los ciclos de histéresis con los máximos valores de polarización remanente, P_r , fueron obtenidos para las láminas con una composición nominal $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ y cristalizadas con el método SS. Estas películas presentan baja fatiga hasta $\sim 10^{11}$ ciclos, retención de la polarización por encima de los 10^5 segundos y fugas del orden de $\sim 10^{-7} \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Study of ferroelectric strontium bismuth tantalite films prepared by chemical solution deposition.

Non-volatile ferroelectric random access memories (NVFeRAMs) are considered promising alternatives for non-volatile applications. For a long time, lead zirconate titanate ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) (PZT) thin films were considered good candidates for these devices. However, their fatigue characteristics on silicon substrates with platinum electrodes are not good enough for the requirements of NVFeRAMs.

It has been observed that strontium bismuth tantalate ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) (SBT) layered perovskites exhibit excellent fatigue endurance onto silicon with platinum. Besides, onto these substrates, they have better retention and lower leakage currents than PZT films. The limitation in the use of SBT films for memories is its crystallisation temperature (usually 700-800°C) that is too high for the integration of these films with CMOS circuits. These high temperatures damage the silicon substrate. Also, reaction between the platinum electrode and the SBT layer is possible, resulting in the formation of interfaces that can be detrimental for the properties of the device and that decrease the remanent polarisation, P_r , measured in the ferroelectric material.

For NVFeRAMs, large P_r and low coercive field, E_c , are required in addition to the endurance property. SBT is a bismuth layered perovskite formed by two pseudo-perovskite blocks, $(\text{SrTa}_2\text{O}_7)^{2-}$, between two $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layers. Some authors have shown that the ferroelectric spontaneous polarisation of this structure is affected by the non-stoichiometry of the composition. Deficiency and/or excess of Sr and/or Bi result in a more or less distorted structure that, in addition to a particular heterostructure and microstructure, affect the ferroelectric properties of the films, such as P_r and coercive field, E_c .

This work deals with the preparation by Chemical Solution Deposition (CSD) of SBT films, using a sol-gel solution synthesised by a route previously reported by the ICM group. SBT films were prepared by CSD onto Pt/TiO₂/SiO₂/(100)Si substrates. Nominal chemical compositions of the precursor solutions of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ were tested for the deposition of the films. Crystallisation of the films was carried out by a two steps process (TS) or a single step process (SS). The TS treatment consisted on a thermal treatment of the films in oxygen atmosphere at 550°C for 7200 s, with a heating rate of 8°C/s and followed by a rapid thermal processing (RTP) in oxygen at a temperature of 650°C for 3600 s, using a heating rate of 200°C/s. The SS process was the only RTP treatment of the films. The effectiveness of this chemical route for decreasing the formation temperature of the SBT phase down to 650°C has been shown. Here, we study two major factors on the processing of the films that are their nominal composition and the thermal treatment schedule used for their crystallisation at 650°C. Both affect the ferroelectric response of the films. Optimum processing conditions for the fabrication of films with the properties required in their use in NVFeRAMs have also been studied.

The x-ray diffraction (XRD) patterns of the crystalline films showed the formation of the layered perovskite together with a second phase. Composition and heterostructure of the films were determined by means of Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using a 8 MeV $^{14}\text{N}^{3+}$ beam. A Silicon surface barrier detector with an energy resolution of 100 keV for nitrogen

was set at 165° with the incident beam. Samples were tilted 6° to avoid channelling. Fig. 1.3. shows the RBS experimental spectra and simulations together with the corresponding heterostructures of the films crystallised with the two-steps (TS) process and with the single-step (SS) process, and with nominal compositions of a) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, b) $\text{SrBi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$, c) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and d) $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$.

From these results it is clear that the thermal treatment of crystallisation of chemical solution deposited strontium bismuth tantalate (SBT) films produces reaction between the SBT layer and the substrate ($\text{Pt}/\text{TiO}_2/(100)\text{SiO}_2$), giving rise film-substrate interfaces. Formation of the interfaces is due to the migration of the Bi from the SBT layer towards the substrate and to the reaction of this Bi with the Pt bottom electrode. Short thermal treatments (single step treatment, SS) minimise diffusion phenomena, leading to films with thinner and less contaminated interfaces, as compared with the interfaces of the films crystallised with long thermal treatments (two steps treatment, TS). Moreover, films derived from solutions with the same nominal composition have, after crystallisation, close Bi/(Sr+Ta+O) ratios independently on the type of thermal treatment (SS or TS) and close T_m values (temperature at the maximum of the dielectric constant vs. temperature). This indicates a similar average composition. Films prepared from solutions with Bi excess and Sr defect develop thin and low contaminated interfaces. Here, the Bi excess occupies the Sr vacancies instead of migrating towards the substrate.

The dielectric and ferroelectric properties of the films have been measured and related with their composition, heterostructure and microstructure. It is found that larger dielectric anomalies ($\Delta K'$ and $\Delta K'/\Delta T$) and remanent polarisations (P_r) are always measured in the films crystallised with the SS treatment than in those prepared with the TS treatment. This indicates that the content of ferroelectric phase is larger in the SS films than in TS films. The hysteresis loops with the maximum values of remanent polarisation, P_r , were obtained for the films with nominal composition of $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_9$ and crystallised with the SS treatment. These films have a low fatigue up to $\sim 10^{11}$ cycles, a retention of the polarisation over 10^5 seconds and leakages of $\sim 10^{-7} \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Estudio de la luminiscencia producida por protones y partículas alfa en materiales luminiscentes resistentes a radiación: respuesta de pantallas de alúmina dopadas con cromo.

(Colaboración con K.J. McCarthy, B. Zurro, Laboratorio Nacional de Fusión por Confinamiento Magnético. CIEMAT. Madrid.)

Hemos iniciado estudios de la dependencia de la respuesta de la luminiscencia inducida por iones con la energía del ión, principalmente en cerámicas luminiscentes. Este estudio se lleva a cabo en el contexto de desarrollar un detector de iones para el borde del plasma en dispositivos de fusión por confinamiento magnético.

Tanto para detectar partículas alfa, en el caso de operación con D – T en grandes dispositivos de fusión, como para detectar iones rápidos generados por los métodos de calentamiento adicional y que escapan del plasma, se han desarrollado sistemas de diagnóstico específicos basados en la luminiscencia de fósforos. Aunque la dosis directa de iones que estos sensores pueden recibir es muy baja, sí que deben trabajar en las condiciones hostiles que existen en un plasma de fusión, especialmente en los futuros reactores de fusión, por lo que conviene investigar la luminiscencia inducida por iones en materiales luminiscentes que sean robustos frente a radiación, temperatura, etc.

Se han seleccionado tres posibles materiales luminiscentes de interés para este estudio: una pantalla de óxido de aluminio dopada con cromo, un vidrio luminiscente y una placa de cuarzo donde se ha depositado fósforo en grano por el método de sedimentación. Sobre materiales similares se han efectuado algunos estudios en aceleradores. En particular, el primer material se ha seleccionado por su alta resistencia a daños por radiación, el vidrio luminiscente

por su falta de datos en estudios de luminiscencia aplicados a plasmas de fusión, y el tercero por tratarse de uno de los fósforos con mayor eficiencia para detectar rayos x blandos y radiación UV. Todos ellos tienen una vida media mayor del milisegundo y por lo tanto no son adecuados para detectores rápidos, pero sí razonables por su robustez para un detector de iones colocado cerca del borde de un plasma de fusión.

En este trabajo, hemos caracterizado la respuesta de una pantalla de óxido de aluminio dopado con cromo “Chromox-6” a la irradiación con iones ligeros (H^+ y He^+) con energías discretas entre 50 keV y 1.75 MeV. En particular, hemos determinado la luminosidad absoluta en términos del número de fotones emitidos por ión incidente desde las caras frontal y posterior de dicha pantalla. También hemos investigado su postluminiscencia persistente, típica de cerámicas luminiscentes, que es observada tras el cese de la radiación.

En la Fig. 1.4. se representa el dispositivo experimental del CNA mostrando la posición de la cerámica y de los detectores fotomultiplicadores, así como el haz de iones incidentes y las direcciones de la luz analizada. El flujo de iones incidentes fue determinado integrando la corriente del haz durante 120 segundos (para incrementar la estadística) con un integrador de corriente (OM35e) con una sensibilidad de 10^{-12} C/pulso. Durante los experimentos se emplearon flujos del orden de $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para protones y $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para He^+ .

Los rendimientos de luz resultantes, en términos de fotones visibles emitidos por la pantalla de “Chromox-6”, son $4.35 \times 10^3 \text{ ph/MeV}$ y $1.105 \times 10^4 \text{ ph/MeV}$ para He^+ en las caras trasera y frontal, respectivamente, y $2.68 \times 10^4 \text{ ph/MeV}$ y $4.94 \times 10^4 \text{ ph/MeV}$ para H^+ . El rendimiento para el He^+ del “Chromox-6” es comparable al del centelleador ampliamente utilizado YAP:Ce, *i.e.* $5.1 \times 10^3 \text{ ph/MeV}$.

La evolución temporal de la luminiscencia de la cerámica “Chromox-6” una vez que el haz ha sido suprimido, fue estudiada para iones de He^+ y H^+ . En todos los casos se observó una postluminiscencia persistente, la cual decrece según aumenta la energía del haz. El decaimiento se puede ajustar mediante la función de Kohlrausch o función exponencial extendida. El comportamiento exponencial extendido ha sido observado en el decaimiento fotoluminiscente y las propiedades de transporte de sistemas desordenados tales como semiconductores amorfos y vidrios, y se ha establecido un modelo basado en la distribución aleatoria de centros de captura.

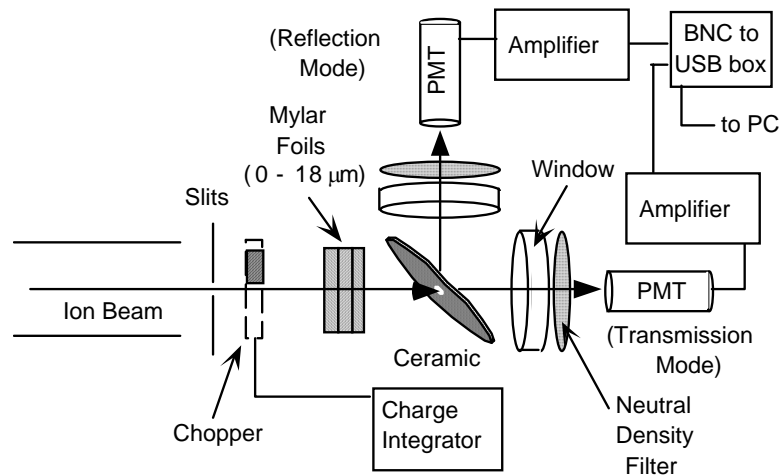


Fig. 1.4. Dispositivo experimental para realizar las medidas de luminiscencia.

Study of the luminescence produced by protons and alpha particles in radiation resistant luminescent materials: the response of chromium doped alumina screens.

The main goal of this collaboration is the study of the energy dependence of the ion induced luminescence in ceramics. This study will be carried out in order to develop an ion detector for the plasma boundary in magnetic confinement fusion devices.

Both for the detection of alpha particles, in the case of operation with D-T in big fusion devices, as for the detection of fast ions generated by the additional heating methods and which escape from the plasma, specific diagnostic systems based on the phosphorus luminescence has been developed. Although the direct ion dose that these sensors can receive is very low, they can work under the hostile conditions existing in fusion plasma, especially in future fusion reactors, so it is convenient to investigate the luminescence induced by ions in luminescent materials that are strong for radiation, temperature, etc

Three possible luminescent materials of interest have been selected for this study: an aluminium oxide screen doped with chrome, a luminescent glass and a quartz sheet where grain phosphorus has been deposited using the sedimentation method. Similar materials has been studied in others accelerators. In particular, the first material has been chosen because of its high resistance to radiation damage, the luminescent glass due to the absence of data in the luminescence studies applied for fusion plasmas, and the third material has been chosen because of it is one of the phosphorus with higher efficiency for the soft X-Ray and UV radiation detection. All of them have a half life higher than one millisecond so they are not appropriate for fast detectors. But, because of its strength they are reasonably appropriate for making ion detectors that work in the boundary of the fusion plasma.

In this work, we have characterised the response of a chromium-doped alumina screen ‘*Chromox-6*’ to light ions (H^+ and He^+) having discrete energies between 50 keV and 1.75 MeV. In particular, we have determined the absolute luminosity in terms of the number of photons emitted per incident ion from the front and back faces of such a screen. We have also investigated its persistent afterglow, which is typical of luminescent ceramics, that is observed after the removal of the radiation.

Fig. 1.4. illustrates a schematic diagram of the experimental set-up at CNA showing the ceramic and photo-multiplier detectors as well as the incident ion beam and light directions. The incident ion flux was determined by integrating the beam current for 120 s (to improve statistics) with a charge digitiser (OM35e) having a sensitivity of 10^{-12} C/pulse. Beam fluxes of the order $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for protons and $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for He^+ were employed.

The resultant light yields, in terms of visible photons emitted from the ‘*Chromox-6*’ screen are 4.35×10^3 ph/MeV and 1.105×10^4 ph/MeV for He^+ from the rear and front faces respectively, and 2.68×10^4 ph/MeV and 4.94×10^4 ph/MeV for H^+ . The yield for He^+ of ‘*Chromox-6*’ is comparable to that of the widely used scintillator YAP:Ce, *i.e.* 5.1×10^3 ph/MeV (after applying the quoted α/γ light yield ratio of 0.3 to the light yield for γ)

The temporal evolution of the luminescence from the ‘*Chromox-6*’ ceramic after the ion beam has been switched off was studied for He^+ and H^+ . In all cases a persistent afterglow, which decreases with increasing ion energy, was observed. The decay can be fitted using the so-called Kohlrausch or stretched exponential function. Stretched exponential behaviour has been reported in the photoluminescence decay and transport properties of disordered systems such as amorphous semiconductors and glasses and a model has been developed based on a random distribution of trapping centers.

Influencia del blanco y del gas de trabajo en la composición de láminas delgadas de nitruro de silicio preparadas por pulverización catódica reactiva RF.

(Colaboración con M. Vila y C. Prieto. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC.)

Es bien conocido el enorme interés en el campo de la Ciencia de Materiales de las láminas de nitruro de silicio; pueden ser usadas en microelectrónica como capas aislantes, en memorias de acceso dinámico aleatorio (DRAM) como condensadores dieléctricos, o en transistores de efecto campo con tecnología metal-aislante-semiconductor como puerta aislante. Para la fabricación de numerosos dispositivos, existe un interés adicional en preparar este material a temperaturas bajas, de manera a no dañar o degradar los sustratos. Por otro lado, el nitruro de silicio tanto amorfo como cristalino posee un amplio rango de transparencia en la región desde el UV hasta el IR y unas buenas propiedades de pasivación, lo cual le convierte en un material apropiado para muchas aplicaciones ópticas que requieren bajas pérdidas ópticas en las películas. Para estos propósitos también se requiere un procesado a baja temperatura. En este trabajo presentamos un estudio de la estequiometría de las láminas de nitruro de silicio y de su concentración de impurezas en correlación con las condiciones de crecimiento y las propiedades físicas de las películas.

Se han preparado dos series de muestras a temperatura ambiente mediante pulverización catódica RF utilizando diferentes sustratos (Si, C). Las series difieren en el blanco utilizado durante el proceso de pulverización: uno de ellos fue silicio puro mientras que el otro consistió en un blanco cerámico de alta densidad. Este disco cerámico se caracterizó por difracción de rayos X encontrando una fase mayoritaria formada por β -Si₃N₄ y una fase secundaria compuesta por silicato de itrio localizada en las fronteras de grano. Como gas de pulverización se utilizó Ar, N₂ (ambos con una pureza del 99.999%) o diversas combinaciones de los mismos. El flujo gaseoso se ajustó mediante un controlador de flujo másico para obtener una presión total de 5.0×10^{-3} mbar durante el crecimiento de las láminas. Adicionalmente, se han usado mezclas de Ar/H₂ y N₂/H₂ (ambas con un contenido de H₂ del 5% vol.) de manera a estudiar la influencia del hidrógeno en el proceso de pulverización.

Las medidas ópticas en la región UV-Vis manifiestan que existe una gran diferencia entre las muestras crecidas en presencia de nitrógeno o sin él. Cuando se realiza la pulverización con nitrógeno reactivo se observa un corrimiento en el borde de la banda de absorción desde 400 nm hasta 225 nm, el cual es responsable de la ausencia del color marrón encontrada en las otras muestras. En función del tipo de gas de pulverización, Ar, Ar/N₂ y N₂ se encontraron valores del índice de refracción iguales a 2,5, 1,5 y 2,4, respectivamente. La adición de pequeñas cantidades de hidrógeno al gas de trabajo tiene una influencia muy pequeña en el índice de refracción, disminuyendo muy ligeramente (2.4 y 2.3 para Ar/H₂ y N₂/H₂, respectivamente).

Diversas técnicas con haces de iones se han utilizado para caracterizar la composición y espesor de las láminas amorfas de nitruro de silicio. La cantidad absoluta de nitrógeno en las muestras se midió mediante NRA utilizando la reacción nuclear $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ a 1390 keV, con el detector situado en un ángulo de laboratorio de 150°. Por otro lado, la composición global y el espesor de las películas se determinó mediante RBS con un haz de He⁺ de 2 MeV. La densidad atómica de las muestras y las cantidades relativas de sus diferentes componentes vienen expresadas en la Tabla 1.

Los valores obtenidos para la relación [N]/[Si] permiten explicar el comportamiento óptico de las láminas. La muestra preparada con una mezcla Ar/N₂ (50%) resultó ser estequiométrica. Esta película presenta el valor del índice de refracción más bajo y una transparencia muy buena. Cuando las muestras se crecen en una atmósfera enriquecida con Ar, las capas poseen un exceso de silicio que provoca un incremento del índice de refracción así como un aumento del coeficiente de extinción para longitudes de onda por debajo de 400 nm. Las muestras preparadas con gas enriquecido en N₂ presentan un exceso de nitrógeno que cambia el índice de refracción con respecto al compuesto estequiométrico, pero no modifica la transparencia de la película.

Sample	N-density (at/cm ²)	Atomic density (at/cm ²)	Chemical Composition					[N]/[Si] ratio
			[Si]	[N]	[O]	[Y]	[Ar]	
Ar	1.25 x10 ¹⁸	3.20 x10 ¹⁸	3.8	4	1.5	0.18	0.1	1.05
Ar/H ₂	1.18 x10 ¹⁸	3.05 x10 ¹⁸	3.8	4	1.5	0.18	0.1	1.05
Ar/N ₂	1.47 x10 ¹⁸	2.50 x10 ¹⁸	3.0	4	1.5	0.1	0.08	1.33
N ₂	2.23 x10 ¹⁸	3.50 x10 ¹⁸	1.9	4	0.5	0.07	-	2.10
N ₂ /H ₂	2.27 x10 ¹⁸	3.80 x10 ¹⁸	1.9	4	0.5	0.07	-	2.10

Tabla 1. Resultados de la densidad atómica de nitrógeno a partir de NRA y de la densidad atómica y la composición química de las láminas obtenidos por RBS.

Influence of the target and working gas on the composition of Silicon Nitride Thin Films prepared by reactive RF-sputtering

Silicon nitride films are known to be very useful for many different aspects in material science; they may be used as insulating layers in microelectronics, as capacitor dielectric in dynamic random access memories, or as gate insulator in metal-insulator semiconductor field-effect transistors. For many device applications, there is an additional interest of preparing this material at low temperatures in order not to damage or degrade the substrates. On the other hand, crystalline and amorphous silicon nitride has a wide range of transparency in the UV to the IR region and good protective passivating properties that makes it a suitable candidate material for many optical applications requiring low optical losses in the films. For these purposes, low temperature processing is also required. The aim of this collaboration is to study the film stoichiometry and impurity concentration in order to correlate them to growing conditions and the physical properties of these films.

Two sets of samples were prepared at room temperature on several substrates (Si, C) by RF-operated magnetron sputtering. The difference was the target material used in the sputtering process: one of them was prepared from pure silicon and the other one from a high-density ceramic target. The ceramic disk was characterized by X-ray diffraction and it is composed by β -Si₃N₄ as a majority phase and yttrium silicate as a secondary phase located at the grain boundaries. Ar, N₂ (both with purity of 99.999%) and their binary mixed gases, were used as sputtering gases, the gas flow rate was adjusted with a mass flow controller to obtain a pressure of 5.0x10⁻³ mbar for the sputtering deposition. Additionally, mixed Ar/H₂ and N₂/H₂ (both with 5% vol. of H₂ content) have been used in order to study the influence of the hydrogen in the sputtering process.

Optical measurements in the UV-Vis region show big difference between the samples growth in presence of nitrogen and without it; there is a shift in the absorption band edge from 400 nm to 225 nm when nitrogen reactive sputtering is used, and which is the responsible of the absence of the brown colour. The refractive index are 2.5, 1.5, and 2.4 for the Ar, Ar/N₂ and N₂ preparation gases, respectively. The addition of small amounts of the hydrogen to the sputtering working gas has a very small influence in the refractive index, resulting a very weak decrease (2.4 and 2.3 for Ar/H₂ and N₂/H₂, respectively).

Ion Beam Techniques have been used to characterize the composition and thickness of the amorphous silicon nitride thin films. The absolute amount of nitrogen in the films was measured by Nuclear Reaction Analysis (NRA). In particular, the well known ¹⁴N(d, α_1)¹²C reaction at 1390 keV was employed, with the NRA detector placed at a laboratory angle of 150°. Additionally, the global composition and thickness of the films was determined by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) using a 2 MeV He⁺ beam. The obtained film atomic density and the relative amounts of their different components are given in Table I.

The obtained values for [N]/[Si] ratio explain the optical behaviour of these films. The

sample prepared with Ar/N₂ (50%) results to be stoichiometric. This film has the lowest refractive index value and a very good transparency. When samples are prepared with an Ar rich gas, films have an excess of silicon that provokes an increase of the refractive index, as well as, an increase of the extinction coefficient for wavelengths below 400 nm. Samples prepared with a N₂ rich gas have nitrogen in excess that changes the refractive index with respect to the stoichiometric sample but does not change the transparency of the film.

Estudio composicional y estructural de multicapas ferroeléctricas de (Pb,La)TiO₃/(Pb,Ca)TiO₃ crecidas mediante sol-gel.

(Colaboración con R.Poyato y M.L.Calzada. Inst. Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC))

En nuestros días existe un gran interés en el desarrollo de estructuras ferroeléctricas con gradientes de concentración, o bien formadas por sucesivas capas con diferentes composiciones, debido a las propiedades únicas que presentan. Sin embargo, existen muy pocos estudios sobre la existencia e importancia de la interdifusión entre los compuestos y el efecto que esto pudiera tener en las propiedades físicas de estos materiales. A lo largo de esta colaboración hemos realizado un análisis estructural y composicional de multicapas delgadas de perovskitas (Pb,Ca)TiO₃/(Pb,La)TiO₃ utilizando las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS) y se ha demostrado el carácter ferroeléctrico de las mismas.

Mediante un procedimiento sol-gel se han sintetizado las soluciones de los precursores de titanato de plomo modificado con calcio y titanato de plomo modificado con lantano. La composición nominal de dichas soluciones fueron Pb_{0.76}Ca_{0.24}TiO₃ (PTC) and Pb_{0.88}La_{0.08}TiO₃ (PTL), respectivamente. Las heteroestructuras de las multicapas PTC/PTL/PTC y PTL/PTC/PTL se prepararon por deposición alternativa y cristalización de las soluciones de PTC y PTL sobre sustratos de TiO₂/Pt/TiO₂/Ti/SiO₂/(100)Si.

La orientación de las heteroestructuras se analizó por XRD en geometría de Bragg-Brentano. Los resultados indican que las heteroestructuras no están orientadas al azar, sino que muestran orientaciones preferentes. Las láminas están texturadas, siendo las componentes principales <001>/<100>. También se encontró una contribución <111> en la heteroestructura PTC/PTL/PTC.

Los perfiles de composición de las láminas y la posible interdifusión entre las diferentes capas de la heteroestructura fueron analizados por RBS utilizando un haz de ⁴He⁺⁺ a 5.9 MeV y con el detector situado a 165°. El uso de RBS a alta energía permite una mejor resolución en masa y la consiguiente separación de las señales de los elementos pesados. Estos estudios han mostrado que las composiciones de las capas de PTL y PTC son muy cercanas a la composición nominal de los precursores. A partir del análisis de RBS se ha podido concluir que la capa de TiO₂, inicialmente presente en el sustrato, se incorpora completamente a la estructura perovskita de la lámina durante su cristalización (Fig. 1.5.). Parece claro que la incorporación de la película de TiO₂ a las primeras capas de la lámina está relacionada directamente con la orientación <111> presente en la heteroestructura PTC/PTL/PTC. Sin embargo, como se vió por XRD, esta componente no es la preferente en esta heteroestructura y, aunque se utilizó el mismo procesado para ambas películas, no se ha encontrado orientación <111> en la heteroestructura PTL/PTC/PTL. La nucleación de la orientación <111> sólo tiene lugar en la intercara película/sustrato enriquecida en Ti, por lo tanto, el único mecanismo disponible para extenderla a las capas superiores es la nucleación de nuevos cristales sobre los granos orientados <111>. En el caso de películas de PTL, se ha observado previamente una disminución de la contribución <111> a medida que crece el espesor de la capa depositada. Esto es debido a la existencia de cierta porosidad entre las capas, la cual frena la nucleación en los granos orientados <111>. Aparte, en nuestras películas, los espectros de RBS revelan que no se aprecia interdifusión notable entre las capas de PTL y PTC. Esto significa que deben de existir discontinuidades en las intercaras de las distintas capas, posiblemente debido a la existencia de porosidad en esa región, la cual dificulta la nucleación de nuevos cristales sobre los granos subyacentes orientados <111> y, por consiguiente, interrumpiendo la transmisión de la

orientación $\langle 111 \rangle$ a las capas superiores. Asimismo, las diferentes composiciones de las capas, con características reticulares distintas, favorecen las discontinuidades en las intercaras. Por consiguiente, las orientaciones naturales $\langle 001 \rangle / \langle 100 \rangle$ son las preferentes en las heteroestructuras.

Con respecto a las propiedades físicas, se han obtenido ciclos de histéresis ferroeléctricos en ambas láminas y se han medido valores de polarizaciones remanentes $P_r \sim 38$ y $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en las heteroestructuras PTL/PTC/PTL y PTC/PTL/PTC, respectivamente.

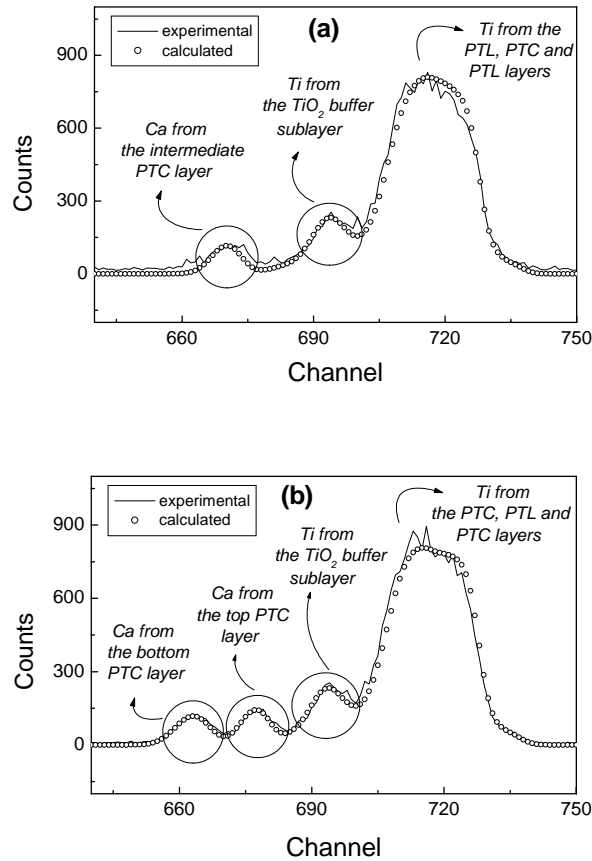


Fig. 1.5. Detalles de los espectros experimentales de RBS y su correspondiente simulación mostrando las señales de Ti y Ca. (a) PTL/PTC/PTL y (b) PTC/PTL/PTC

Compositional and structural study of ferroelectric multilayer $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3/(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3$ sol-gel thin films

Nowadays there is a great interest in the development of ferroelectric heterostructures with concentration gradient, and those built with successive layers with different compositions, due to their unique properties. However, the occurrence and extend of interdiffusion of the compounds between layers and its effect on the properties of the films have been scarcely studied. In this work, we present an structural and compositional study on multilayer $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3/(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ films by means of X Ray Diffraction (XRD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) of multilayer $(\text{Pb},\text{Ca})\text{TiO}_3/(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ heterostructures, and show their ferroelectric character.

Calcium-modified lead titanate and lanthanum-modified lead titanate precursors solutions were synthesized by diol-based sol-gel processes. Nominal compositions of the solutions were $\text{Pb}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ (PTC) and $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{TiO}_3$ (PTL).

Multilayer heterostructures were prepared by alternate deposition and crystallization of the PTC and PTL solutions onto $\text{TiO}_2/\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{SiO}_2/(100)\text{Si}$ substrates. Two different heterostructures were prepared: PTC/PTL/PTC and PTL/PTC/PTL.

Orientations of the heterostructures were analyzed by X-ray diffraction (XRD) with Bragg-Brentano geometry. The XRD peaks profiles of the films indicate that the heterostructures are not randomly oriented, but show preferential orientations. The texture has $\langle 001 \rangle / \langle 100 \rangle$ main components. A $\langle 111 \rangle$ contribution is also found in the PTC/PTL/PTC heterostructure.

Profile composition of the films as well as interdiffusion between the different layers of the heterostructures were analyzed by Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) using a 5.9 MeV $^4\text{He}^{++}$ beam with the surface barrier detector set at 165°. High energy RBS was used to get a good mass resolution and the separation of the signals of the heavy elements. RBS studies have shown that the compositions of the PTL and PTC layers in the multilayer heterostructures are close to the nominal ones. From the RBS analysis it is concluded that the TiO_2 layer is fully incorporated in the perovskite structure during crystallization of the phase (Fig. 1.5.). It is clear that the incorporation of the TiO_2 layer to the first layers of the film is directly related to the $\langle 111 \rangle$ orientation present in the PTC/PTL/PTC heterostructure. However, this component is not the preferential one in this heterostructure, and even though the same processing has been used to obtain both films, no $\langle 111 \rangle$ orientation has been found in the PTL/PTC/PTL heterostructure. The $\langle 111 \rangle$ orientation only nucleates on the Ti rich film-substrate interface, so the sole mechanism available to extend it to the top layers is the nucleation of the new crystals onto the $\langle 111 \rangle$ oriented grains. A decrease of the $\langle 111 \rangle$ contribution with the increase of deposited layers has been previously found for PTL films. This is due to the existence of certain porosity between the layers, which stops the nucleation onto the $\langle 111 \rangle$ grains of the already crystallized layer. Moreover, no interdiffusion has been found by RBS between the PTL and PTC layers. In the heterostructures, the lack of sensible interdiffusion between PTC and PTL layers reveals that there exist discontinuities at the layer-to-layer interfaces. These discontinuities could be due to the existence of porosity at the interfaces, which make difficult the nucleation of the new crystals onto the underlying $\langle 111 \rangle$ oriented grains, and thus, interrupting the transmission of the $\langle 111 \rangle$ orientation to the top layers. Also, the different compositions of the layers, with slide different reticular characteristics, favour these discontinuities at the interfaces. Thus, the natural $\langle 001 \rangle / \langle 100 \rangle$ orientations are the preferential ones in the heterostructures.

With respect to the physical properties, ferroelectric hysteresis cycles have been obtained and remanent polarizations of $P_r \sim 38$ and $27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ have been found in PTL/PTC/PTL and PTC/PTL/PTC heterostructures, respectively.

Estudio de los mecanismos de oxigenación en láminas delgadas de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: estimación de los coeficientes de difusión de oxígeno.

(Colaboración con J. Siejka. Groupe de Physique des Solides de l'Universités Paris 7. Francia
Y. Lemaître. Thales/ L.C.R., Orsay. Francia)

Las propiedades superconductoras y estructurales del compuesto $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) están fuertemente correlacionadas con su contenido en oxígeno y con el orden de los átomos de oxígeno en los planos basales. En general se admite que durante la formación “in situ” de películas de YBCO por pulverización catódica, el contenido en oxígeno de las láminas está determinado por el diagrama de fases ($p\text{O}_2$, $1/T$) del YBCO. Por consiguiente, en las condiciones usuales de deposición ($p\text{O}_2 = 3.5 \times 10^{-4}$ bar y $T = 720^\circ\text{C}$) las películas crecerían en el límite de estabilidad de la fase tetragonal ($\text{O}_{6.0-6.1}$) y la oxigenación completa (O_7) tendría lugar solamente durante el enfriamiento en una atmósfera oxidante.

En este estudio demostramos que el modelo anterior no es compatible con nuestros experimentos y proponemos un nuevo mecanismo de oxigenación de películas de YBCO. Para ello hemos preparado mediante pulverización catódica un conjunto de láminas de YBCO orientadas-c (eje “c” perpendicular al substrato) de $0.4 \mu\text{m}$ de espesor a 720°C sobre substratos

de MgO. El enfriamiento de las muestras hasta temperatura ambiente se realizó una vez apagado el plasma de pulverización. Se formaron las siguientes películas: 1-Film referencia (A-2) obtenido mediante tratamiento térmico de 15 minutos a 500° C y pO₂= 1 bar, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente a la misma presión. 2-Film D, enfriado desde la temperatura de crecimiento hasta temperatura ambiente a $\approx 700^\circ/\text{min}$ en la mezcla de gases utilizado durante la pulverización, pO₂ \approx pAr \approx 3.5.10⁻⁴ bar. 3- Film E enfriado hasta temperatura ambiente a $\approx 700^\circ/\text{min}$ en atmósfera pura de Ar a una presión pAr=7.10⁻⁴ bar. En la Tabla 1 mostramos las condiciones de enfriamiento y las propiedades físicas analizadas en las muestras.

Sample	Tc onset (K)	Tc($\rho=0$) (K)	ρ (300 K) ($\mu\Omega\text{cm}$)	Rs (m Ω)	c-axis (Å)	Cooling conditions
A-2 Ref	87.7	86.5	250	1.5	11.686	3°C/min pO ₂ =1 bar
D Baja pO ₂	89.9	87.8	290	> 30	11.713	700°C/min pO ₂ =0.35 mbar
E* Ar	90.8	86.5	1120	> 30	11.73 y 11.82	700°C/min pAr=0.70 mbar

Tabla 1. Características de las láminas de YBCO. * Tras el crecimiento (plasma apagado), el film E permaneció a 720°C durante 15 segundos para eliminar el O₂ de la cámara antes del proceso de enfriamiento.

Se observa que todas las muestras son superconductoras, incluso aquella que se enfrió rápidamente en atmósfera de Ar (film E). Este resultado indica que el contenido en oxígeno de las láminas de YBCO durante la formación “in situ” a alta temperatura por pulverización catódica es 7 y este valor está inducido por el alto potencial químico del oxígeno de algunas especies presentes en el plasma durante el crecimiento, especialmente por la presencia de oxígeno atómico.

La composición de las láminas se determinó por RBS y NRA. Se utilizó un haz de ⁴He a 2.2 MeV para hallar la composición catiónica (Y, Ba, Cu) con una precisión de aproximadamente 3%. El contenido en oxígeno de las películas se midió mediante la resonancia elástica ¹⁶O(α,α)¹⁶O a 3.045 MeV, donde la sección eficaz para el oxígeno se incrementa un factor ≈ 25 con respecto al correspondiente valor Rutherford, y utilizando la reacción nuclear ¹⁶O(³He, α)¹⁵O a $\theta = 90^\circ$, la cual presenta un pico cerca de 2.4 MeV y cae prácticamente a cero por debajo de 2 MeV.

Los resultados muestran evidencias de que existen regiones parcialmente oxigenadas en las muestras enfriadas a baja presión de oxígeno y especialmente en aquella enfriada en atmósfera de Ar. El gradiente de oxígeno que se observa (menor cantidad de oxígeno en la superficie y mayor hacia el interior de las muestras) se forma durante la etapa de enfriamiento, una vez apagado el plasma, cuando las películas de YBCO tratan de alcanzar el contenido de oxígeno determinado por el diagrama de equilibrio termodinámico. Obviamente, el contenido final de oxígeno dependerá de las condiciones de enfriamiento y de los coeficientes de difusión del oxígeno en este material. A partir de nuestras medidas de oxígeno y después de resolver la ecuación de difusión con las correspondientes condiciones iniciales y de contorno, hemos

podido evaluar el valor de los coeficiente de difusión en las láminas de YBCO orientadas-c y compararlos con los datos encontrados en la literatura.

En general, los valores de los coeficientes de difusión del oxígeno, D_c , muestran una dependencia relativamente débil con la temperatura en comparación con los valores de D_c medidos en monocristales de YBCO. A la temperatura de crecimiento, 700-750°C, los valores son similares a los medidos en la dirección del eje-c de monocristales (algunos 10^{-12} cm²/s a 720°C). Sin embargo, a 500°C el valor de D_c en las películas delgadas ($\sim 5 \times 10^{-13}$ cm²/s) es dos órdenes de magnitud mayor que el medido en monocristales orientados-c (5×10^{-15} cm²/s). Es interesante remarcar que a la temperatura de 500°C el coeficiente de difusión de oxígeno en el plano a-b de monocristales de YBCO es alrededor de 5×10^{-11} cm²/s. Los altos valores de D_c en las láminas delgadas de YBCO orientadas-c en el rango de temperatura entre 450-500°C permiten la formación de muestras de referencia completamente oxigenadas con excelentes propiedades físicas mediante un simple tratamiento térmico a alta presión de oxígeno $p_{O_2} > 0.2$ bar.

Study of the oxygenation mechanism of c-oriented $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ thin films : estimation of the oxygen diffusion coefficients.

The superconducting and structural properties of the $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) compound are strongly correlated to its oxygen content and to the order of the oxygen atoms in the basal planes. It is generally believed that during the "in-situ" formation of YBCO film by cathodic sputtering, the oxygen content of the growing film is determined by the YBCO (p_{O_2} , $1/T$) phase diagram. Therefore under usual growth conditions ($p_{O_2} = 3.5 \times 10^{-4}$ bar and $T = 720^\circ\text{C}$), the films would grow at the limit of the tetragonal phase stability ($O_{6.0-6.1}$) and the complete (O_7) oxygenation would take place only during the cooling down in an oxidizing atmosphere.

In this study we demonstrate that the above model is not compatible with our experiments and we propose a new oxygenation mechanism of YBCO films. For that, 0.4 μm thick c-oriented YBCO films were prepared at 720°C on MgO substrates by cathodic sputtering. Sample cooling to room temperature was performed when the plasma was switched off. The following films were formed: 1-Reference film (A-2) was obtained by 15 minutes annealing at 500°C and at $p_{O_2} = 1$ bar and then cooled down to room temperature. 2- Film D was cooled down from the temperature of growth to room temperature at $\approx 700^\circ/\text{min}$ in the gas mixture used for the cathodic sputtering, $p_{O_2} \approx p_{Ar} \approx 3.5 \cdot 10^{-4}$ bar. 3- Film E was cooled down to the room temperature at $\approx 700^\circ/\text{min}$ in a pure Ar atmosphere at $p_{Ar} = 7 \cdot 10^{-4}$ bar. Table 1 lists the samples, cooling down conditions and the physical properties which have been studied. As observed, all films are superconducting even the one which was rapidly cooled down in pure Ar atmosphere (sample E). This result indicates that the oxygen content of the YBaCuO films during high temperature "in-situ" formation by cathodic sputtering is seven and is induced by the high oxygen chemical potential of the oxygenated species, especially atomic oxygen present in the plasma during the growth.

The composition of the YBaCuO thin films was determined by RBS and NRA techniques. A 2.2 MeV ^4He beam in random geometry was used to determine the cation (Y, Ba, Cu) composition with an accuracy of about 3%. The oxygen content of the films was measured by using the elastic $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ scattering resonance at 3.045 MeV, where the scattering cross section of oxygen is enhanced by a factor of ≈ 25 and also by using the nuclear resonant reaction $^{16}\text{O}(^3\text{He}, \alpha)^{15}\text{O}$ at $\theta = 90^\circ$, which presents a peak near 2.4 MeV and goes practically to zero below 2 MeV.

The results show evidence of partially deoxygenated areas in the samples cooled down at low oxygen pressure and especially in pure Ar atmosphere. The observed oxygen gradient (less amount of oxygen at the sample surface and more in the deep region) is formed during the sample cooling, when the plasma is off, when the YBCO films tempt to reach the oxygen content given by the thermodynamic equilibrium diagram. Obviously, the oxygen content of the YBaCuO films cooled down at a low oxygen pressure is controlled by the oxygen diffusion

coefficient. From the measurements of the oxygen content into the films and after solving the diffusion equation with the corresponding boundary conditions, the oxygen diffusion coefficient in c-axis oriented YBCO thin films has been evaluated and compared to the literature data.

In general, the values of the oxygen diffusion coefficients D_c , show relatively weak temperature dependence in comparison to the values of D_c measured in single crystal. At the growing temperature, 700-750°C, the values of D_c are similar to this reported for c-axis single crystals (few 10^{-12} cm²/second at 720°C). However at 500°C the value of D_c in thin films ($\sim 5 \times 10^{-13}$ cm²/second) are two orders of magnitude higher than that measured in c-axis single crystals (5×10^{-15} cm²/second). Note that the oxygen diffusion coefficient at 500°C in the YBCO a-b plane is equal to about 5×10^{-11} cm²/second. The high values of the oxygen diffusion coefficients in c-axis oriented thin films at the 450-500°C temperature range allow the formation of excellent reference samples by simple high pressure annealing at $p_{O_2} > 0.2$ bar.

Estudio de láminas delgadas de $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$, « amorfas » y aislantes.

(Colaboración con J. Siejka. Groupe de Physique des Solides de l'Universités Paris 7. Francia

Y. Lemaître. Thales/ L.C.R., Orsay. Francia

F. Sirotti. Laboratorio para la Utilización de la Radiación Electromagnética (LURE). Orsay. Francia.)

El punto de partida de esta investigación se sitúa en una observación importante realizada durante nuestros estudios precedentes. Ésta concierne el contenido en oxígeno de las capas de YBCO formadas por pulverización catódica en presencia de una cierta presión parcial de oxígeno. Hemos encontrado que el grado de oxigenación de las láminas de YBCO, durante su crecimiento a 800° C, es alrededor de 10^6 veces más elevado que el inducido por la presión parcial de O_2 (previsto por la termodinámica). Hemos atribuido este efecto a la presencia de un plasma de oxígeno durante la deposición de las capas. Debido a este fenómeno (confirmado recientemente en la literatura) nos parecía pertinente pensar que las láminas de YBCO crecidas en las mismas condiciones pero a temperatura ambiente (« amorfas ») podrían presentar una sobre-oxigenación y, por consiguiente, un mayor dopaje en huecos de los planos de CuO_2 (los cuales controlan en gran medida la temperatura crítica de la transición superconductora). Recordemos que la estructura de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ contiene dos planos de CuO_2 , donde están localizados los portadores de carga eléctrica (huecos), separados por el átomo de itrio. El término «amorfo» que utilizamos aquí señala la ausencia de picos de difracción de rayos X, pero es muy probable que estas láminas sean nano-estructuradas, con granos de un diámetro más pequeño que 3-5 nm. De acuerdo con nuestras ideas, hemos comprobado que las muestras de YBCO depositadas por pulverización catódica a $\sim 100^\circ$ C son «amorfas» y presentan una composición sobre-oxigenada $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$. La formación de una capa « amorfa » sobre-oxigenada a 500 °C es particularmente interesante. En efecto, nuestros experimentos han mostrado que un tratamiento térmico a 550 °C en 1 atmósfera de O_2 o en un plasma de oxígeno de débil potencia transforma una capa sobre-oxigenada (composición $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$) en una capa de composición atómica $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. Esto sugiere, que durante la pulverización catódica, la temperatura máxima de formación de muestras « amorfas » de YBCO sobre-oxigenadas (T_{max}) se sitúa entre 500 y 550 °C, aunque es fuertemente probable que el valor de T_{max} dependa de la presión relativa Ar/O_2 en el plasma, de la potencia eléctrica, velocidad de crecimiento, etc.

Remarquemos un resultado muy diferente obtenido por ablación láser. La muestra YBCO «amorfa» obtenida a temperatura ambiente por ablación láser, en condiciones habituales de deposición, no está sobre-oxigenada y presenta una composición $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. Señalemos que la velocidad de depósito por ablación láser es alrededor de 10 veces mayor que la obtenida mediante pulverización catódica.

La pregunta fundamental que nos planteamos era saber *si las muestras sobre-oxigenadas forman un nuevo compuesto de YBCO para el cual la malla elemental contiene $8+x$ átomos de oxígeno, o bien del compuesto ortorrómbico conocido con 7 átomos de oxígeno, más un exceso de este elemento situado fuera de la malla elemental, por ejemplo en las juntas de grano u otros*

defectos.

Tres hipótesis fueron planteadas :

- a- Se trata de nuevos compuestos de la familia de los cupratos ; todos los átomos de oxígeno forman parte de la estructura cristalina y por lo tanto pueden dopar los planos CuO_2 de la estructura de YBCO.
- b- Es un compuesto «amorfo» $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (o policristalino con granos < 5 nm); el oxígeno en exceso se encuentra fuera de la estructura cristalina (¿en la junta de granos?) bajo forma atómica o molecular y difunde fuera de la muestra durante el tratamiento térmico a alta temperatura.
- c- Se trata, simplemente, de una mezcla de óxidos CuO , Y_2O_3 , BaO y BaO_2 .

Los resultados recientes de nuestras medidas en el anillo Super Aco del LURE por XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) sobre una serie de muestras de YBCO cristalinas y « amorfas » son muy interesantes. Para su comparación, se midieron también un conjunto de muestras de CuO_x . Los resultados muestran que tres láminas « amorfas » de YBCO, preparadas en condiciones diferentes, y para las cuales el contenido en oxígeno era 8 (o mayor), presentan en los espectros de absorción cerca del borde CuL (≈ 935 eV) una estructura a alta energía ($\sim 1,8$ eV), característica de un dopaje en huecos $3d9L>$ asociados a los oxígenos de los planos CuO_2 . Recordemos que los huecos $3d9L>$ son portadores itinerantes que aseguran la conductividad eléctrica y el efecto de la superconductividad en estos óxidos a la base de cobre. El peso relativo de la señal a mayor energía, con respecto al pico principal (≈ 935 eV) asociado a la presencia de huecos en la banda de valencia $3d9>$ de los planos CuO_2 , aumenta con el contenido en oxígeno de la lámina « amorfa ».

La intensidad relativa de la señal a alta energía es mucho menor en el caso de muestras cristalinas de YBCO con 7 átomos de oxígeno por malla. En el caso de la muestra « amorfa » preparada mediante ablación láser y que presentaba un contenido en oxígeno cercano a 7 el espectro XANES es similar al obtenido para la muestra cristalina.

Mediante una combinación de técnicas con haces de iones, hemos demostrado que un tratamiento térmico a 550°C en atmósfera de O_2 de las muestras « amorfas » sobreoxigenadas conlleva una desorción del exceso de oxígeno (de acuerdo con el diagrama termodinámico de YBCO), transformando la composición global de la muestra de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ hasta $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Las medidas XANES de estas capas indican una clara disminución o desaparición del pico a alta energía en el nivel CuL . Todo ello nos lleva a concluir que las láminas de YBCO « amorfas » sobreoxigenadas de composición atómica $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ se comportan como si fueran un nuevo compuesto de la familia de los cupratos (hipótesis a).

Study of “amorphous” and insulating $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ thin films.

The departing point of this research is located in one important remark established during our previous studies. It concerns the oxygen content of YBCO films formed by cathodic sputtering in presence of a given oxygen partial pressure. We have found that the degree of oxygenation of the YBCO films, during the growth at 800°C , is about 10^6 times higher than that induced by the O_2 partial pressure (i.e. that foreseen by the thermodynamic). We have assigned this effect to the presence of an oxygen plasma during the film deposition. Due to this fact (recently confirmed in the literature) it was reasonable to consider that the YBCO films grown at the same conditions but at room temperature (“amorphous”) could present an over-oxygenation and, therefore, a higher hole doping in the CuO_2 planes (these planes control in great extent the critical temperature of the superconducting transition). Let’s remember that the $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ structure contains two CuO_2 planes, where the charge carriers (holes) are located, separated by the yttrium atom. The term “amorphous” that we used here indicates the absence of diffraction peaks in the XRD diagrams, but it is possible that these films are in reality nano-structured, with grain diameters lower than 3-5 nm. According to our ideas, we have demonstrated that the YBCO samples deposited by cathodic sputtering at $\sim 100^\circ\text{C}$ are

“amorphous” and have a over-oxygenated composition $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$. The formation of an over-oxygenated “amorphous” film at 500° C is particularly interesting. Indeed, our experiments have shown that during the annealing at 550° C in 1 atmosphere of O_2 or in a low power oxygen plasma, the over-oxygenated film (with composition $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$) is transformed into $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. This suggest that during the cathodic sputtering, the maximum temperature (Tmax) for formation of “amorphous” over-oxygenated YBCO samples is situated between, 500-550° C, although is very likely that Tmax depends on the relative pressure Ar/ O_2 in the plasma, the electric power, growing velocity, etc.

Note a very different result obtained by laser ablation. The “amorphous” YBCO sample obtained at room temperature by laser ablation, in normal deposition conditions, is not over-oxygenated and shows a $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ composition. Remember that the deposition rate by laser ablation is about 10 times higher compared with cathodic sputtering.

A fundamental question arises: *do the over-oxygenated samples form a new YBCO compound with 8+x oxygen atoms per unit cell or, on the contrary, it is just the well known orthorhombic compound with 7 oxygen atoms plus an excess of oxygen situated outside the elemental cell, for instance in the grain joints or other defects?*

Three questions have been suggested:

- a- They are new compounds from the cuprate family; all the oxygen atoms belong to the crystalline structure and therefore they can dope the CuO_2 planes of the YBCO structure.
- b- It is an “amorphous” $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ compound (or polycrystalline with grains < 5 nm); the remaining oxygen is outside the crystalline structure and it diffuses out of the sample during the high temperature annealing.
- c- It is simply a mix of oxides CuO , Y_2O_3 , BaO and BaO_2 .

Our recent results by XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) at the Super Aco ring of the LURE on a series of crystalline and “amorphous” YBCO samples are very interesting. For comparison, we also measured a set of CuO_x samples. The results show that the absorption near edge spectra for CuL (≈ 935 eV) of three over-oxygenated “amorphous” YBCO films prepared in different conditions contain a high energy structure ($\sim 935+1,8$ eV) which is characteristic of a $3d9L>$ hole doping associated to the oxygen atoms in the CuO_2 planes. Recall that the $3d9L>$ holes are itinerant carriers assuring the electrical conductivity and the effect of superconductivity in these copper-based oxides. The relative intensity of the high energy peak, with respect to the main peak (≈ 935 eV), increases with the oxygen content of the “amorphous” sample.

The relative intensity of the high energy signal is much lower in the case of crystalline YBCO samples with 7 oxygen atoms per unit cell. The XANES spectrum of the “amorphous” sample prepared by laser ablation and with an oxygen content near 7 is similar to that obtained for the crystalline film.

Using a combination of Ion Beam Techniques, we have demonstrated that the annealing of over-oxygenated “amorphous” samples at 550°C in O_2 atmosphere lead to an oxygen out diffusion (according with the YBCO thermodynamic diagram) transforming the global composition of the samples from $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$ to $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. The XANES measurement of the annealed samples indicate a clear decrease or disappearance of the high energy signal in the CuL level. From all these data we conclude that the over-oxygenated “amorphous” YBCO films with atomic composition $Y_1Ba_2Cu_3O_{8+x}$ behave as a new compound of the cuprate family (hypothesis a).

Análisis de multicapas de TiN-CrN depositadas sobre sustratos de acero.

(Colaboración con C. Fernández y A. Fernández. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.

Las multicapas de TiN-CrN fueron crecidas sobre sustratos de acero mediante Physical Vapor Deposition (PVD) en el Centro AIN. Una de las principales aplicaciones de estas muestras es su uso como recubrimiento duro. Las propiedades físicas de las multicapas dependen en gran medida de su composición, espesor y de la distribución en profundidad de los principales elementos que las forman. Estos datos han sido determinados mediante RBS utilizando un haz de He^{2+} a 2 MeV, con el detector colocado a $\theta = 165^\circ$. La energía del haz se eligió fundamentalmente para obtener una buena resolución en profundidad de las diferentes capas que forman la muestra. El espectro de RBS para la muestra nano-2 aparece en la Fig. 1.6. La medida experimental, la simulación (utilizando el programa SIMNRA) y la contribución específica de cada elemento se han representado separadamente para una mayor comprensión del espectro.

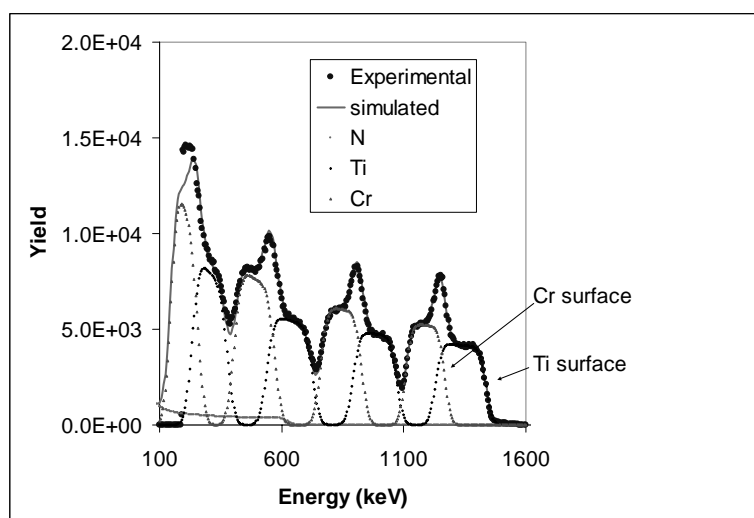


Fig. 1.6. Espectro RBS con He a 2 MeV de la muestra nano-2

Las capas tienen una composición cercana a la estequiométrica (Ti/N y $\text{Cr/N} = 1$) aunque son ligeramente deficitarias en nitrógeno. El análisis del espectro revela que no existe interdifusión entre las diferentes capas ni rugosidad apreciable en las intercaras.

En la Fig. 1.7. se comparan los espectros RBS para las muestras nano-2 y nano-1. En ellos, se puede observar claramente que las diferentes capas son más gruesas en el film nano-2 (con espesores entre 150 y 200 nm) que en el film nano-1 (espesores entre 100 – 130 nm). También se aprecia que los picos correspondientes a la muestra nano-2 son más abruptos y están mejor definidos. Esto es debido a que en el film nano-1 existe cierta difusión entre las capas de TiN y CrN. La simulación indica que la cantidad de Cr(Ti) en la capa de TiN(CrN) es despreciable en la superficie de la muestra y aumenta para las capas más profundas. La correlación entre estos resultados, las condiciones de crecimiento y las propiedades físicas de las muestras están siendo estudiadas.

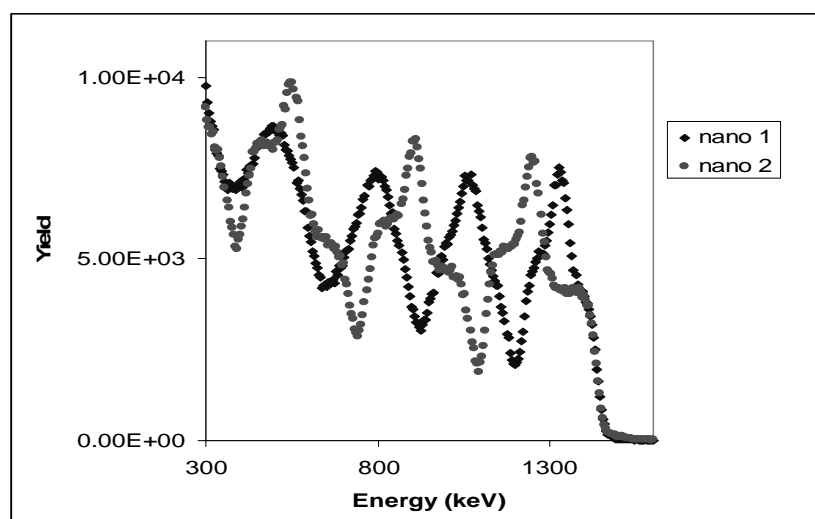


Fig. 1.7. Espectros RBS de las muestras nano 1 y nano 2

Analysis of TiN-CrN multilayers deposited on steel substrates

TiN-CrN multilayers have been grown on steel substrates by Physical Vapor Deposition (PVD) at AIN. One of the main applications of these samples is their use as hard coatings. The physical properties of the multilayers depend strongly on their composition, thickness and depth distribution of the main elements. These parameters have been determined by RBS using a He^{2+} beam at 2 MeV, with the detector set at $\theta = 165^\circ$. The beam energy was chosen to have a good depth resolution for the different layers of the samples. Fig. 1.6. shows the RBS spectrum for the **nano-2** sample. The experimental measurement, the simulation (using the SIMNRA code) and the specific contribution of each element to the full spectrum are plotted separately for a better understanding. The layers have a composition close to the stoichiometric one (i.e. Ti/N and Cr/N = 1) although they are slightly deficient in nitrogen. No interdiffusion of the layers or interfaces roughness is observed from this measurement.

Fig. 1.7. compares the RBS spectra for the **nano-1** and **nano-2** samples. From this figure we can observe that the Ti-N/Cr-N layers of sample nano-2 are thicker (typically 150-200 nm) than those of sample nano 1 (about 100-130 nm). Moreover, for sample nano 2 the different peaks are considerably better defined and sharper. That means that in sample nano 1 there must be some interdiffusion between the Ti-N/Cr-N layers. The simulation indicates that the amount of Cr (Ti) in the Ti-N (Cr-N) layers is negligible at the sample surface and increases with depth. The correlation of these results with the deposition characteristics and physical properties of the samples are under study.

Estudio de oxinitruros de tierras raras $\text{Sr}_{0.5}\text{Ln}_{0.33}\text{W}(\text{O},\text{N})_{4.8}$ Ln = La, Ce, Eu (Colaboración con L. Mestres y J. Fernández. Universidad de Barcelona.)

Hemos comenzado recientemente una colaboración para el estudio de materiales oxinitruros de composición nominal $\text{Sr}_{0.5}\text{Ln}_{0.33}\text{W}(\text{O},\text{N})_{4.8}$ donde Ln representa uno de los elementos de las tierras raras La, Ce y Eu. Las muestras fueron sinterizadas a 1100°C a partir de los óxidos precursores para formar pastillas que fueron tratadas posteriormente a 575°C bajo atmósfera de amoníaco con el fin de sustituir parcialmente el oxígeno por el nitrógeno. Las muestras presentan conductividad electrónica a temperatura ambiente. El objetivo principal de esta colaboración es la determinación de la composición de las primeras micras de las muestras, con énfasis en el análisis cuantitativo de la relación O/N y la distribución en profundidad de estos dos elementos.

Para analizar la composición global de las pastillas se realizaron medidas de RBS con un haz de ${}^4\text{He}^{2+}$ a una energía de 6.6 MeV, y con el detector colocado a $\theta = 164^\circ$. La alta energía del haz es necesaria para incrementar la resolución en masa y poder separar las señales de Sr, W y Ln (La, Ce, Eu) con el fin de determinar la composición catiónica. En la Fig. 1.8. se observan los espectros RBS de las 3 muestras. Las flechas indican la posición de los diferentes elementos en superficie. A partir de la altura de las señales de Sr, W y Ln es posible calcular su composición relativa utilizando una fórmula simple. Los resultados están en buen acuerdo con los valores esperados $\text{Sr}/\text{W}=0.5$ y $\text{Ln}/\text{W}=0.33$, con un error entorno al 3-5%.

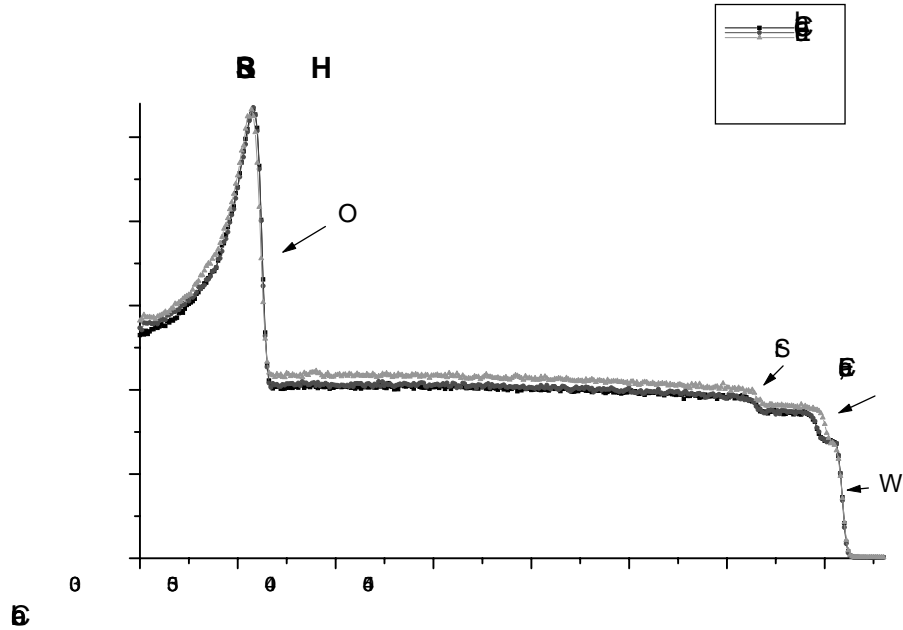


Fig. 1.8. Espectros RBS con He a 6.6 MeV para las muestras SrLnWO(N)

A bajas energías se observa un enorme pico que corresponde a la señal de oxígeno. En las condiciones de medida (partículas alfa a 6.6 MeV) las secciones eficaces para el oxígeno y el nitrógeno no son coulombianas. En el caso del oxígeno, la sección eficaz presenta una intensa resonancia responsable del pico, con lo cual la concentración de este elemento podría en principio ser calculada mediante simulación del espectro. Sin embargo, es importante señalar que el valor absoluto de las secciones eficaces no-coulombianas no se conocen con mucha precisión, y por lo tanto, sin poseer una referencia adecuada, es arriesgado usar la altura del pico resonante para cuantificar el contenido en oxígeno de las muestras. Si podemos deducir, por otro lado, que el hecho de que la intensidad de los tres picos es muy parecida indica que las tres muestras poseen un contenido en oxígeno similar. En cuanto al nitrógeno, la señal de RBS aparece a menores energías que la del oxígeno, está superpuesta a un importante fondo y es demasiado pequeña para ser siquiera observada, por lo que nada puede decirse de este elemento a partir del análisis de RBS.

Las medidas específicas de oxígeno y nitrógeno se llevaron a cabo mediante NRA, utilizando reacciones nucleares particulares para cada elemento. El contenido en oxígeno se determinó mediante la reacción ${}^{16}\text{O}(d, p_1){}^{17}\text{O}$ a 860 keV. Según esperábamos de las medidas precedentes de RBS, todas las pastillas mostraron un porcentaje atómico en oxígeno similar (≈ 60 -65%), con un ligero empobrecimiento en superficie. Para las medidas de nitrógeno, se empleó la reacción ${}^{14}\text{N}(d, \alpha_1){}^{12}\text{C}$ a 1.380 MeV. Los espectros obtenidos se representan en la Fig. 1.9., donde también hemos incorporado el espectro obtenido para una muestra de referencia de Si_3N_4 de 100 nm de espesor.

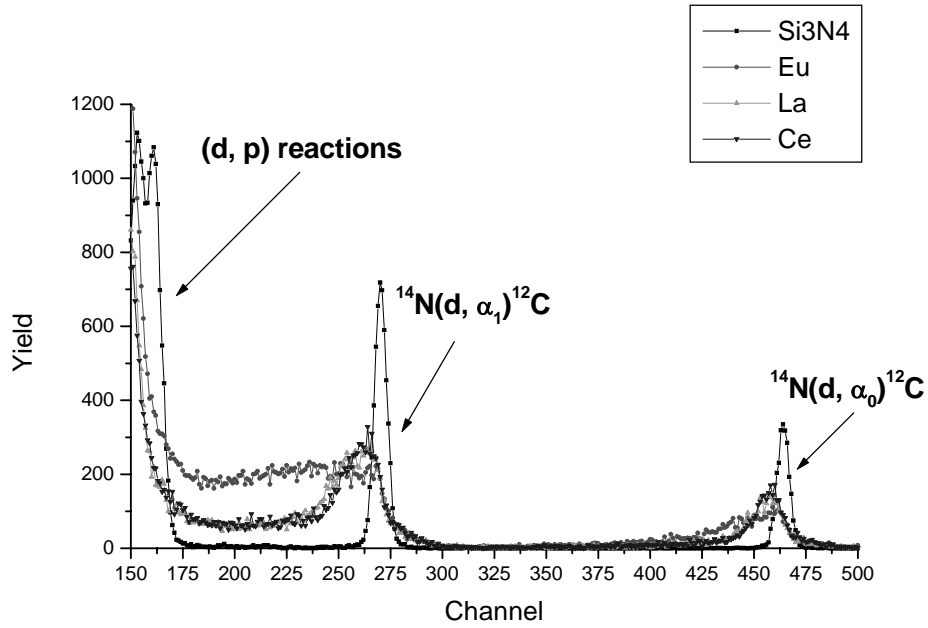


Fig. 1.9. Espectro NRA de la reacción $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ a 150° . $E = 1.38$ MeV. Espesor del mylar $13 \mu\text{m}$.

Las señales alfa 0 y alfa 1 provenientes de las pastillas son más anchas comparadas con la referencia, lo que indica una distribución del nitrógeno a mayor profundidad en los oxinitruros estudiados. Los perfiles de los picos alfa 1 indican claramente que en la muestra Eu la distribución en profundidad del nitrógeno es aproximadamente constante hasta el espesor explorado, mientras que las muestras La y Ce exhiben una importante acumulación de nitrógeno en superficie, y un brusco decrecimiento de este elemento a partir de una cierta profundidad. En la Fig. 1.10. se representa el perfil en profundidad del nitrógeno para la muestra La. Las razones del diferente comportamiento de las muestras durante el tratamiento de nitruración y las implicaciones que esto supone para las propiedades físicas de estos compuestos se están investigando actualmente.

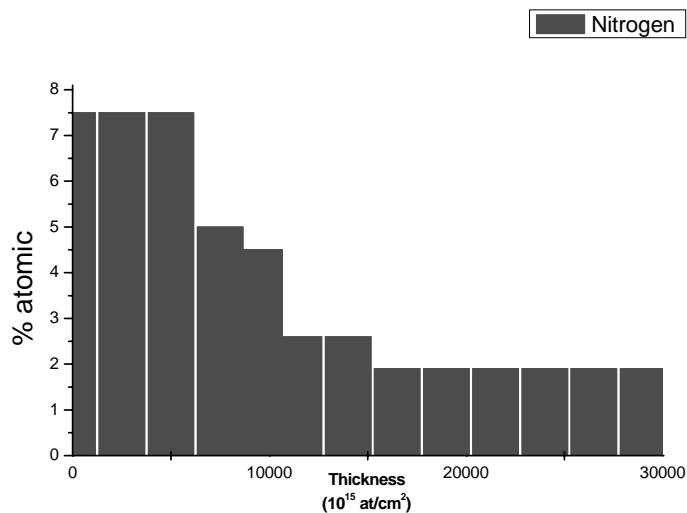


Fig. 1.10. Perfil de N (% atómico) en función de la profundidad para la muestra La

Study of rare earth oxinitrides $Sr_{0.5}Ln_{0.33}W(O,N)_{4.8}$ Ln = La, Ce, Eu

We have recently started a study of oxinitride materials with nominal composition $Sr_{0.5}Ln_{0.33}W(O,N)_{4.8}$ where Ln represents one of the rare earth elements La, Ce, Eu. The samples were sintered at $T=1100^\circ\text{C}$ from the precursor oxides to form pellets that were subsequently annealed at 575°C in ammonia ambience to partially substitute the oxygen by the nitrogen atoms. The samples show electronic conductivity at room temperature. The aim of this collaboration was to determine the sample's composition in the first microns, with emphasis in the quantitative analysis of the O/N ratio and the depth distribution of these elements.

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) was employed to analyze the global composition of the 3 kind of samples using a $^4\text{He}^{2+}$ beam at 6.6 MeV, with the detector set at $\theta=164^\circ$. The beam energy was chosen to have a good mass resolution for the Sr, W and Ln (La, Ce, Eu) elements, in order to determine the cation stoichiometry. Fig. 1.8. shows the RBS spectra for the 3 samples. The arrows designate the elements at the surface. From the height of the Sr, Ln and W steps it is possible to calculate their relative concentration using a simple formula. The results agree quite well with the expected values $Sr/W=0.5$; $Ln/W=0.33$. The error in the calculation was 3-5%. As we can see in Fig. 1.8., there is a huge peak in the RBS spectra which corresponds to the oxygen signal. At the measuring conditions (alphas at 6.6 MeV) the cross sections for O and N are non-Rutherford. In the case of the oxygen, the cross section presents a wide and strong resonance which is responsible of the big peak. However, it is important to point out that the absolute value of the Non-Rutherford cross sections are not very well known and therefore it is risky to use the height of the resonant peak to directly quantify the oxygen content of the samples. However, from the fact that the three peaks are very similar we can assert that the oxygen content is also very close for all the samples. The nitrogen RBS signal appears at lower energy, on top of a big background, and it is too small to be observed, so nothing could be said about this element from the RBS measurements.

Specific oxygen and nitrogen measurements were carried out by NRA, using particular nuclear reactions for each element. The oxygen content in the samples has been determined with the $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ reaction at 860 keV. As expected from the previous RBS measurements, all the pellets have a similar atomic oxygen concentration ($\approx 60-65\%$) and they are slightly depleted at the surface. In the case of nitrogen we have employed the $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ nuclear reaction at 1.380 MeV. Fig. 1.9. shows the NRA spectra for the oxide pellets compared to the spectrum of a 100 nm thick Si_3N_4 reference sample. The alpha 0 and 1 signals coming from the pellets are wider compared to the reference because of the deeper nitrogen distribution in the samples. From the peak's profile it can be seen that the Eu sample shows evidence of an approximately constant nitrogen depth distribution while the La and Ce samples exhibit a strong nitrogen accumulation at the surface and a sudden decreases of this element at a given depth. The N profile for sample La is plot in Fig. 1.10. The reasons for the different behavior of the samples during the annealing in ammonia and the physical implications of these results are being studied presently.

Caracterización mediante técnicas de análisis con haces de iones de láminas delgadas de AlN crecidas por pulverización catódica.

(Colaboración con: Dto. Tecnología Electrónica. ETSIT. Universidad Politécnica de Madrid)

El nitruro de aluminio (AlN) es un material piezoeléctrico ampliamente utilizado para la detección de ondas acústicas de superficie. Idealmente, las películas tienen que tener una orientación (00.2) y el tamaño de los granos debe de ser lo mayor posible. Es bien conocido que la presencia de impurezas está directamente relacionada con las propiedades cristalinas de las películas, lo cual afecta directamente a sus propiedades físicas. En este trabajo las películas son crecidas mediante pulverización catódica reactiva RF de un blanco metálico de aluminio en una mezcla de gases Ar/N_2 . El principal objetivo de este trabajo es la optimización de las técnicas de análisis con haces de iones para el estudio de la composición de láminas delgadas de AlN y sus impurezas, argón y oxígeno, así como la correlación de éstas con algunas de las condiciones de

crecimiento.

Utilizando las técnicas de retrodispersión Rutherford (RBS) y de análisis mediante reacción nuclear (NRA) hemos podido comprobar que la composición de las láminas es básicamente estequiométrica, $[Al] = [N]$, aunque contienen cantidades de Ar que en algunos casos llegan a ser del 1.6%. La Fig. 1.11. muestra un espectro de RBS de una lámina de AlN de 300 nm de espesor depositada sobre Si. Como se observa, la señal del Ar aparece completamente libre de fondo, con lo cual en este caso la técnica de RBS es ideal para detectar bajas concentraciones ($\geq 0.1\%$) de este elemento. Sin embargo, es imposible de apreciar en este espectro la presencia de oxígeno. La cuantificación o incluso la detección de pequeñas cantidades de este elemento, en este tipo de muestras, es bastante complicada, ya que no podemos utilizar la reacción nuclear típica $^{16}O(d, p)^{17}O^*$, debido a que la presencia de otros elementos ligeros (N, Al) interfiere en el análisis del ^{16}O . Para solventar este problema, hemos utilizado la técnica PIGE (Particle Induced γ -Ray Emisión) detectando, no el protón que se produce en la reacción nuclear, sino el rayo- γ procedente de la desexcitación del ^{17}O . De esta manera hemos podido medir durante este trabajo concentraciones de oxígeno en torno al 0.5%, aunque posteriormente conseguimos mejorar las condiciones experimentales de manera que el límite de detección para este elemento se ha reducido hasta el 0.2%.

En cuanto a la correlación con las condiciones de crecimiento, se ha analizado la influencia del voltaje aplicado al sustrato de Si (001) y la presión total mantenida durante la pulverización en la concentración de impurezas que aparece en las películas. Se ha observado que la concentración de Ar aumenta con el voltaje (negativo) aplicado al sustrato y disminuye con la presión total en la cámara, lo cual puede explicarse en términos de dispersión de los iones de Ar por los átomos gaseosos antes de alcanzar el sustrato. La incorporación de O durante el crecimiento, procedente del gas residual y del agua adsorbida en el sistema, disminuye cuando aumenta la concentración de Ar; esto puede deberse al propio sputtering que sufre el oxígeno en superficie durante el bombardeo.

Un escaso bombardeo iónico de Ar, conseguido por aumento de presión o por disminución de voltaje del sustrato, conduce a la obtención de láminas crecidas en orientaciones distintas a la deseada y una incorporación de O por encima del 6 %. Mientras que con el crecimiento bajo un elevado bombardeo de Ar, manteniendo una baja presión o aumentando el voltaje, la orientación de las láminas es exclusivamente (00.2), y conlleva una incorporación de O por debajo del 0.8 %.

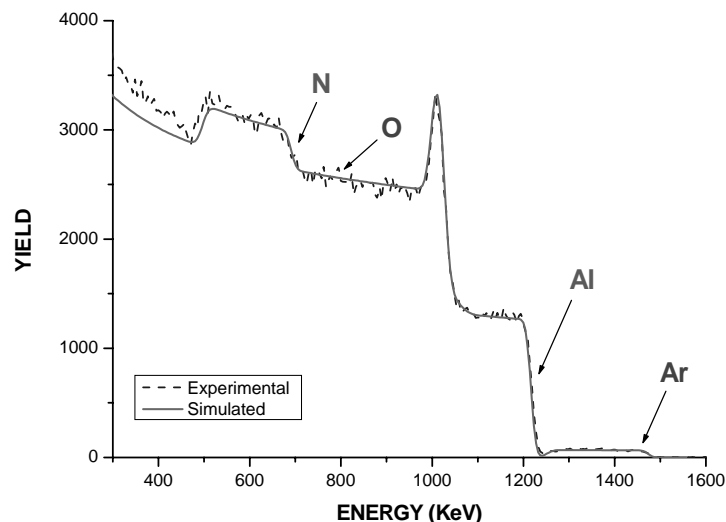


Fig. 1.11. Espectro de RBS con $^4He^{2+}$ a 2.2 MeV de una lamina de $3000 \cdot 10^{15}$ at/cm² (~300 nm) de espesor y estequiometría $Al_1N_1Ar_{0.027}$ depositada sobre sustrato de silicio.

High energy ion characterization of AlN sputtered thin films

Polycrystalline aluminium nitride (AlN) is a piezoelectric material widely used in surface acoustic wave (SAW) devices. The optimal films have to be (00.2) oriented and with a grain size as high as possible. It has been reported that the presence of impurities is directly related with the crystalline properties of the films. In this work, we present a study of the high energy ion characterization of sputtered aluminium nitride (AlN) thin films. Films are deposited by RF reactive sputtering of a metallic aluminium target in Ar/N₂ admixtures. The main goal for this work is to optimize the ion beam techniques in order to study AlN thin films and its impurities, argon and oxygen, as well as to establish the correlation between them and the growth conditions.

Using Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) and Nuclear Reaction Analysis (NRA) we have confirmed that the films composition is mainly stoichiometric [Al] = [N], although the samples also contain Ar, with concentrations as high as 1.6% in some cases. The Fig. 1.11. shows the RBS spectrum corresponding to a 300 nm thick AlN film deposited on Si substrate. For this system the Ar signal is completely background free and therefore it is possible to measure low concentrations ($\geq 0.1\%$) of argon by RBS. However, it is not possible to detect the oxygen presence in this spectrum. The quantification or even the detection of minute amount of oxygen in this kind of films presents serious difficulties. We must avoid the use of the nuclear reaction $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}^*$, since the presence of other light elements (N, Al) may interfere with the analysis of ^{16}O . To solve this handicap, we have employed the technique of Particle Induced γ -ray Emission (PIGE) by detecting, not the released protons, but the prompt 871 keV gamma-rays emitted from the first excited state of ^{17}O . In this way, we were able to measure oxygen concentrations in the order of 0.5%, but subsequently we achieved to improve the experimental set-up to decrease the detection limit for this element down to 0.2%.

In what concerns to the correlation with the growth conditions, we have investigated the influence of the bias voltage applied to the Si (001) substrate, and the total pressure kept during the sputtering process on the impurities content of the films. It has been observed that the Ar concentration increases with the negative voltage applied to the substrate, but decreases with the total pressure into the chamber, due to the scattering of Ar ions with other gaseous atoms before reaching the substrate. The oxygen incorporation during the nitride film growth (from the residual gas and the adsorbed water in the system) diminishes as the argon content increases. This might be related to the sputtering of oxygen atoms from the sample surface by the Ar⁺ ions during the bombardment.

A low ionic bombardment of argon leads to obtain films with orientations different from (00.2), and oxygen contents above 6 %. On the contrary, the growth of the films using a high argon bombardment, leads to samples oriented (00.2) with O concentration less than 0.8 %.

Estudios de la influencia de oxígeno y argón sobre la calidad cristalina y respuesta piezoeléctrica de láminas delgadas de AlN crecidas por pulverización catódica.

(Colaboración con: Dto. Tecnología Electrónica. ETSIT. Universidad Politécnica de Madrid)

Continuando con la colaboración anterior, hemos investigado el efecto que provocan las impurezas de oxígeno y argón sobre el estrés residual, la estructura cristalina y la respuesta piezoeléctrica de láminas finas de AlN crecidas por pulverización catódica con objeto de ser utilizadas en la detección de ondas acústicas de superficie.

Las láminas de nitruro de aluminio se depositaron sobre un sustrato de Si (100) mediante pulverización catódica reactiva RF de un blanco metálico de aluminio en una mezcla de gases Ar/N₂. El voltaje aplicado al sustrato y la presión mantenida durante la deposición se ajustaron para obtener láminas únicamente orientadas en la dirección c del cristal. La calidad cristalina y el tamaño de grano se establecieron mediante medidas de difracción de rayos-X. La relación estequiométrica Al:N y el contenido de Ar se obtuvieron por espectrometría de retrodispersión Rutherford. Mientras que el contenido de O se estableció haciendo uso de un método PIGE mejorado que nos permitió bajar el límite de detección hasta un 0.2% atómico. Para ello,

básicamente, redujimos el fondo gamma espectral definiendo el haz con el juego de colimadores situado a 2 m de la cámara de reacción, manteniendo completamente abierto el que está justo delante de la cámara, y blindando el detector de rayos- γ con ladrillos de plomo para reducir la señal proveniente del edificio de hormigón.

Nuestros resultados indican que el estrés residual está asociado a la presencia de Ar en las muestras pero en absoluto con el contenido de oxígeno, como puede apreciarse en la Fig. 1.12(a). Esto refleja la dependencia del estrés residual con el bombardeo iónico durante el crecimiento de las láminas; puede disminuirse la intensidad del bombardeo pero sólo hasta un cierto valor umbral para asegurar la obtención de la orientación deseada. En cuanto a la calidad cristalina, láminas con alto contenido en Ar presentan tamaño de grano pequeño y señales anchas en las llamadas XRD rocking-curves.

Por otro lado, el factor de acoplamiento electromecánico disminuye drásticamente con el contenido de O (Fig. 1.12(b)), y resulta ser independiente de las impurezas de Ar. El tamaño de grano también depende de la contaminación de O aunque nuestros estudios sugieren que la aparición de diversos defectos debe tenerse en cuenta. La introducción de discontinuidades en la red cristalina, tales como vacantes o defectos extendidos, puede reducir el tamaño de grano medio, y los defectos eléctricamente activos podrían interferir en las propiedades piezoeléctricas de las láminas.

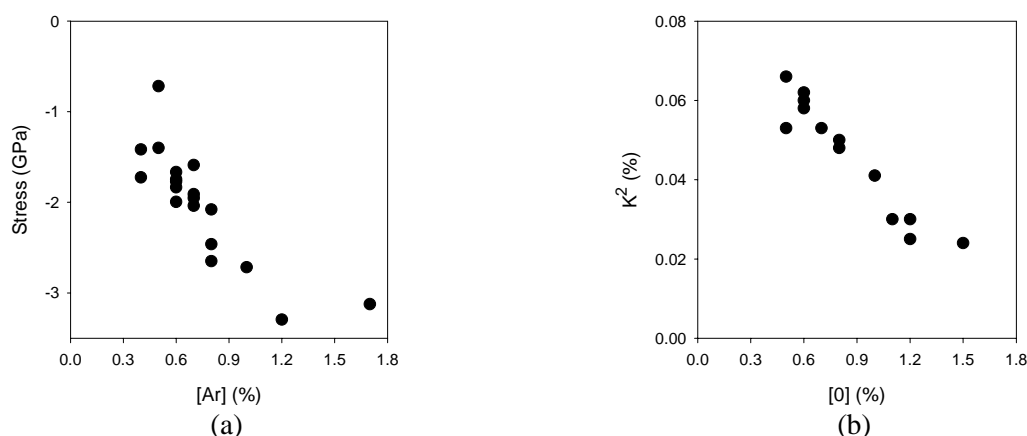


Fig. 1.12. (a) Dependencia del estrés residual con el contenido de Ar para láminas con diferentes contenidos de O. (b) Dependencia del factor de acoplamiento electromecánico (k^2) con el contenido de O para láminas con diferentes contenidos de Ar.

Studies about the oxygen and argon influence on the crystal quality and piezoelectric response of AlN sputtered thin films

Following the previous collaboration, we have investigated the effect of oxygen and argon impurities on the residual stress, crystal structure and piezoelectric response of sputtered AlN thin films for surface acoustic wave applications.

The AlN films were deposited on Si (100) wafers by RF sputtering of an Al target in an Ar/N₂ gas mixture. The substrate bias voltage and the pressure were adjusted to obtain films with pure *c*-axis orientation. The crystal quality and the grain size of the films were assessed by X-ray diffraction. The Al:N atomic ratio and the Ar content were measured by Rutherford backscattering spectrometry, whereas the oxygen content was determined by an improved particle-induced γ -ray emission method, enabling us to decrease the O detection limit to an atomic 0.2%. Basically, we reduced the background count rate by defining the ion beam with slits placed 2 m away from the chamber; besides, the detector was shielded with lead bricks from the background signal of the concrete building.

Our results point out that the residual stress is associated with the presence of Ar in the film but not with oxygen contamination, as it is observed in Fig. 1.12. (a). This indicates the existing relationship between the residual stress and the energetic bombardment of the growing films; the energy of the ionic bombardment can be decreased but only above a certain threshold to ensure the preferred orientation. With reference to the crystal quality, high Ar content films present a small grain size and a broad FWHM of the XRD rocking-curves.

On the other hand, the electromechanical coupling factor decreases significantly with the O content (Fig. 1.12(b)), but is independent of argon impurities. The grain size depends on the oxygen contamination too, although our studies suggest that various defects which appear have to be taken into account. The introduction of discontinuities in the crystal lattice, due to vacancies or extended defects, can reduce the average grain size and electrically active defects would hamper the piezoelectric properties of the films.

Desarrollo de un método analítico de alta sensibilidad para el estudio de carburo de silicio implantado

(Colaboración con G. Battistig de la Academia Húngara de Ciencias, Instituto de investigación para las Técnicas Físicas (MFA) de Budapest, y A.R. Ramos del Instituto Tecnológico y Nuclear (ITN) de Sacavem-Portugal)

A raíz de la estancia, en régimen de año sabático, que realizó el Prof. Battistig en el CNA surgió una cooperación científico-técnica entre nuestro laboratorio y el Instituto de Investigación para las Técnicas Físicas y Ciencia de Materiales (MFA) de Budapest. Enmarcado en esta colaboración se inició el estudio de la relación entre las propiedades físicas de substratos monocristalinos de carburo de silicio (SiC) y su composición, defectos y estructura cristalina tras ser dopados mediante implantación iónica y sufrir tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

El carburo de silicio (SiC) es un material semiconductor de gran interés tecnológico debido a la anchura de su banda prohibida y a su estabilidad a alta temperatura. Estas propiedades permiten su uso en condiciones donde el silicio, material semiconductor por excelencia, no puede trabajar. Para poder explotar todo su potencial, es necesario dopar selectivamente los substratos de SiC, lo cual sólo se puede hacer mediante implantación iónica a causa de la pequeña difusividad de los dopantes para temperaturas menores que 1800° C. Sin embargo, durante la implantación iónica en SiC se producen numerosos defectos, llegándose incluso a la amorfización del material, el cual necesita someterse a tratamientos térmicos para mostrar propiedades eléctricas óptimas.

Se han realizado implantaciones a temperatura ambiente en el MFA y en el ITN con diferentes dosis y flujos de Al a diferentes energías (200 y 350 keV), con el objeto de analizar el daño producido a distintas profundidades del substrato y la recuperación del mismo tras el proceso de annealing. Las muestras implantadas fueron sometidas a un calentamiento de 1200 °C en atmósfera de Argon durante una hora de duración. En el caso de las muestras implantadas con bajas dosis y flujo la recuperación del daño parece ser completa; sin embargo para dosis más altas sólo parece recuperarse la cristalinidad parcialmente hacia el interior de la lámina dañada, mientras que cerca de la superficie apenas decrece el número de átomos desplazados.

El estudio de las sub-redes de carbono y silicio fue abordado con la técnica RBS en geometría de canalización y haciendo uso de la resonancia elástica $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ a 4.26 MeV. Como paso previo, se midió la dependencia con la energía de las secciones eficaces $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ y $^{28}\text{Si}(\alpha, \alpha)^{28}\text{Si}$ en un rango comprendido entre 4.2 MeV y 4.5 MeV, encontrando algunas discrepancias con los valores publicados en la literatura. La sensibilidad del método $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ para medir carbono se incrementa en un factor cien debido a la presencia de la resonancia en la sección eficaz, lo cual es primordial cuando se trata de muy pequeñas dosis de átomos implantados. Es importante estudiar separadamente el deterioro producido en ambas subredes, ya que las energías umbrales de desplazamiento para los átomos de Si y C en SiC son diferentes. El daño ocasionado durante las implantaciones se puede apreciar en la Fig. 1.13, donde aparecen los espectros de RBS en geometría de canalización para las muestras

implantadas con dosis 4×10^{14} y 1×10^{16} Al/cm² comparados con los correspondientes a una muestra de SiC amorfo y un monocristal no implantado. Dichos espectros revelan perfectamente como se ha amorfizado la región superficial de la muestra implantada a mayor dosis y que la densidad de defectos es mucho menor, aunque apreciable, en el caso de la muestra implantada a menor dosis.

Variando la energía del haz incidente, con el sistema de barrido, por encima de la energía de resonancia y representando el área del pico de carbono obtenido en cada paso frente a la energía del haz incidente, se obtiene la distribución de átomos de carbono desplazados, que es un reflejo del daño ocasionado en la red. En la Fig. 1.14 se muestran estas curvas obtenidas para las distintas muestras implantadas. Se puede ver que el perfil del daño sigue la distribución en profundidad de los iones implantados, es menor cerca de la superficie y más elevado cerca del rango proyectado de los iones.

Como era de esperar, el daño ocasionado en la red cristalina del SiC depende de la dosis implantada llegando incluso a la amorfización de una parte de la muestra, aunque se observa también un claro efecto de la densidad de corriente a igualdad de dosis. Este efecto ha sido abordado en profundidad por nuestro grupo en estudios posteriores.

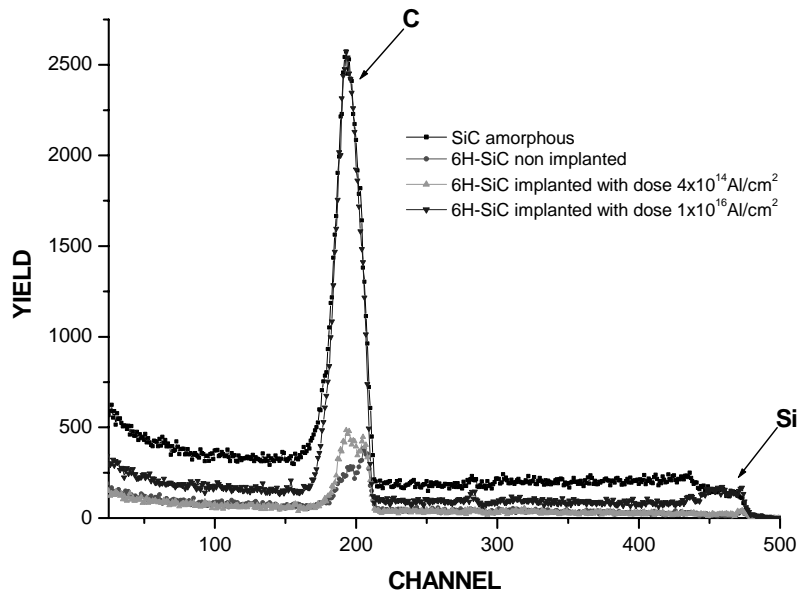


Fig. 1.13. Espectros de RBS en geometría de canalización usando He²⁺ a 4320 keV.

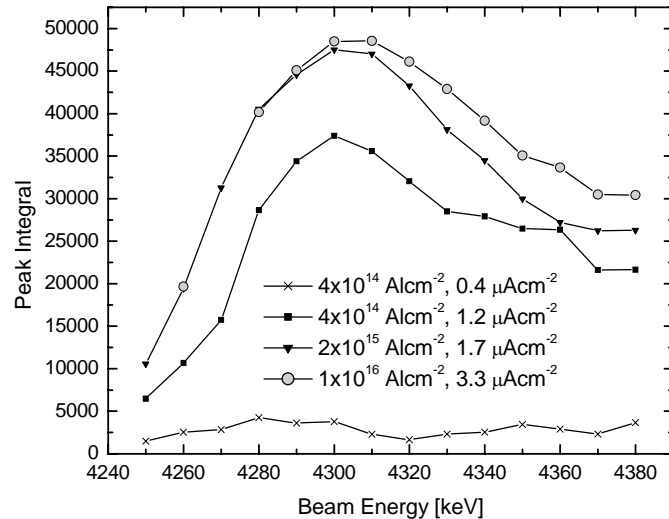


Fig. 1.14 Curvas de distribución del daño en la sub-red de carbono.

High sensitivity ion beam analytical method for studying ion implanted silicon carbide

In the last years, we started a close scientific cooperation between our Centre and the Research Institute for Technical Physics and Material Science (MFA) of Budapest; within the frame of this collaboration we are studying the dependence between the physical properties of silicon carbide substrates and its composition, defects and crystalline structure after being implanted with different ions.

Silicon carbide (SiC) is a semiconductor material of great technological interest due to its wide band gap, large heat conductivity, high electron mobility and high breakdown voltage. These properties make possible its use in high power, high temperature and high frequency applications where silicon, the semiconductor material by excellence, can not operate. SiC poses a number of new process problems. Due to the very low diffusivity of dopants at $T < 1800 \text{ }^\circ\text{C}$, ion implantation is a must and the defects induced as well as their annealing properties should be studied.

The implantations were carried out at room temperature in the MFA and in the ITN at different energies (350 and 200 keV) and with different doses and current densities, in order to analyze the damage produced into the samples at each depth. Moreover, the recovery of the original structure after the annealing process was also studied. The implanted samples were annealed at $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ in Ar atmosphere for one hour. Following our results, the crystalline structure is fully recovered for sample implanted with low dose and small fluence; however in the case of the higher dose implanted samples, the recovery is partial in the deeper interface while in the area close to the surface the decrease of displaced atoms is negligible.

The study of the carbon and silicon sub-lattices was approached by means of the RBS/Channeling technique making use of the elastic resonance $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ at 4.26 MeV. As a first step, we verified the $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ and $^{28}\text{Si}(\alpha, \alpha)^{28}\text{Si}$ cross sections between 4.2 MeV and 4.5 MeV, founding some discrepancies with the values reported in the literature. The sensitivity of the method for carbon measurements is enhanced by a factor 100 due to the resonance in the $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ cross section, and this enhancement is fundamental when very small ion doses are implanted. It is important to study independently the damage produced for both sublattices, since the displacement threshold energies for Si and C are different in silicon carbide. In Fig. 1.13 the damage produced in the material during the implantation process can be appreciated, where the RBS/Channeling spectra corresponding to implanted samples with doses 4×10^{14} and $1 \times 10^{16} \text{ Al/cm}^2$ are compared with the spectra of an amorphous SiC and a non implanted single crystal. From them it can be seen how the superficial region of the implanted sample at higher dose has been amorphized, and the defects density is minor, but appreciable, for the implanted

sample at lower dose.

Changing the incident beam energy step by step above the resonance energy and determining the peak area vs. beam energy, the depth distribution of displaced carbon atoms can be obtained, which is related with the damage profile. Such curves recorded on the implanted samples are shown in Fig. 1.14, where it can be observed how the damage profile coincides with the distribution of the implanted ions, and the maximum damage appears at the depth of the projected range of the ions.

As expected, the damage created in the crystal lattice of SiC depends on the implanted doses, but for a constant value of the dose, a clear effect of the current density was also observed. This fact has been investigated in detail by our group in subsequent studies.

Efecto de la densidad de iones incidentes sobre el daño producido en SiC implantado con Al

(Colaboración con G. Battistig, y P. Petrik de la Academia Húngara de Ciencias, Instituto de investigación para las Técnicas Físicas de Budapest, y A.R. Ramos del Instituto Tecnológico y Nuclear de Sacavem-Portugal)

Avanzando en nuestros estudios de sustratos de SiC, se ha analizado el efecto de la densidad de corriente en el daño creado en monocristales de 4H-SiC durante la implantación de iones de aluminio utilizando diversas técnicas IBA. A lo largo de estas investigaciones hemos observado un cambio de color en las muestras tras la irradiación o el calentamiento a altas temperaturas, lo que indica que las propiedades ópticas del SiC también varían drásticamente durante estos procesos, por lo cual hemos decidido incorporar a nuestro trabajo la técnica de elipsometría.

Para estos estudios, se implantaron muestras a temperatura ambiente con iones Al^+ a 150 keV, en un rango de flujos comprendido entre $4 \times 10^{14} \text{ Alcm}^{-2}$ y $2 \times 10^{15} \text{ Alcm}^{-2}$ y densidades de corriente de 0.4 y $2.5 \mu\text{Acm}^{-2}$. Con objeto de analizar simultáneamente la distribución en profundidad del desorden causado tanto en la subred de silicio como en la de carbono, hemos usado un haz de He a 3.5 MeV en geometría de canalización para llevar a cabo los experimentos de retrodispersión Rutherford (RBS). En estas condiciones, la sección eficaz para el carbono aumenta en un factor ≈ 6 . Estos resultados han sido comparados con las propiedades ópticas de las muestras encontradas por elipsometría (SE, spectroscopic ellipsometry). Se hicieron medidas a diferentes ángulos de incidencia. Los datos obtenidos directamente de las medidas elipsométricas son la tangente de ψ y el coseno de Δ , siendo ψ (relativo a la amplitud) y Δ (diferencia de fase) los ángulos que describen la relación entre los estados de polarización del haz incidente y el reflejado. Para obtener información sobre la estructura de la muestra se requiere desarrollar un modelo matemático a partir de estos parámetros ópticos.

Nuestros resultados indican que el daño creado mediante implantación iónica depende tanto del flujo de iones como de la densidad de corriente empleados. Esto puede observarse con claridad en la Fig. 1.15., donde se muestran los espectros de RBS en geometría de canalización (RBS/C) correspondientes a dos muestras implantadas con la misma dosis y diferente densidad de corriente. Tras la implantación y su debida caracterización, las muestras se calentaron a 1100 °C en atmósfera de N_2 durante una hora, para analizar su recuperación cristalina. Según RBS/C, la muestra implantada con menor densidad de corriente se recupera totalmente después del tratamiento térmico mientras que la implantada con mayor densidad de corriente apenas se recupera del daño. En la Fig. 1.16. se observan los datos aportados por la elipsometría, los cuales, curiosamente, parecen contradecir los resultados de RBS/C.

Esta aparente contradicción se puede soslayar sabiendo que, desde el punto de vista de la canalización iónica, el comportamiento amorfo significa ausencia de orden a largo alcance en el material. Por otro lado, la elipsometría es especialmente sensible al orden a corto y medio alcance. Comparando los resultados de RBS/C y los de SE, concluimos que para sustratos de SiC fuertemente dañados durante la implantación iónica, nuestras condiciones de annealing permiten la recuperación del orden a corto alcance, aunque no se recobra el orden a largo alcance. Es posible que se formen granos de diferentes politipos y que el alineamiento de estos

varíe respecto de la dirección original. Si el desorden original en la red es suficientemente pequeño, la estructura cristalina inicial puede ser recuperada tras el tratamiento térmico.

Con el objeto de corroborar nuestras hipótesis se están completando los estudios estructurales con técnicas de microscopía electrónica en transmisión (TEM).

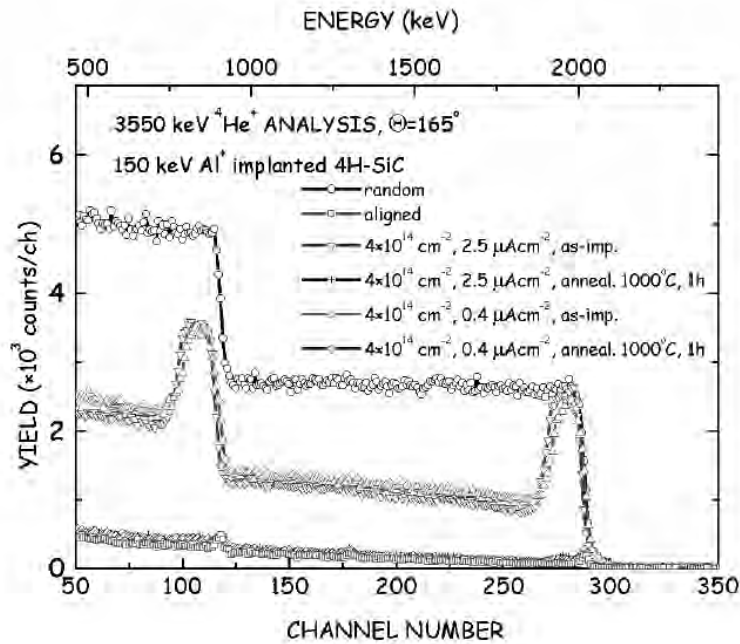


Fig. 1.15. Espectros de RBS de la muestra implantada con menor dosis antes y después del tratamiento térmico.

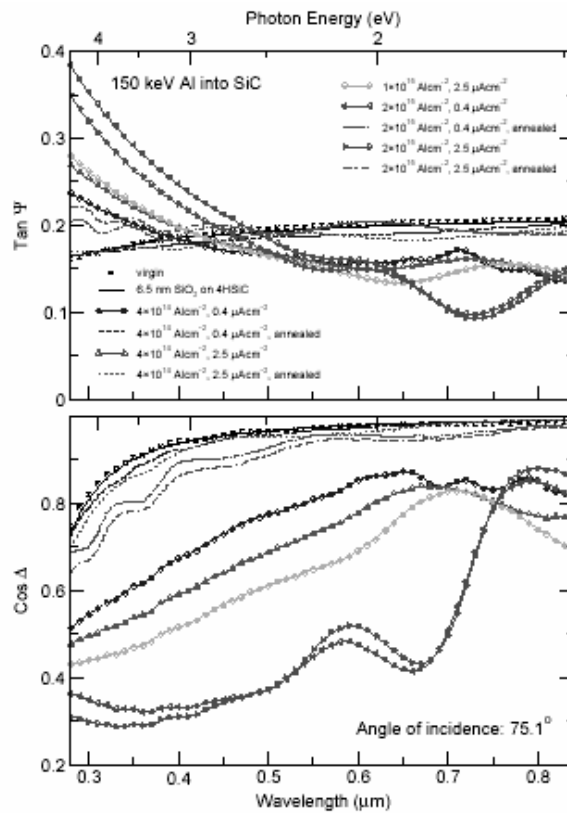


Fig. 1.16. Espectros medidos por elipsometría a un ángulo de incidencia de 75.1° .

Effect of ion current density on damage in Al ion implanted SiC

Going forward in our studies about SiC substrates, the effect of the current density on the damage created by implantation of Al ions into single crystalline 4H-SiC has been analyzed using a combination of ion beam techniques. Throughout these studies we have observed a colour change for the samples after the irradiation and/or annealing, which indicates that the optical properties of SiC change drastically during these processes too. In order to study more deeply these effects, we have incorporated the spectroscopic ellipsometry (SE) technique in our works.

For these studies, the samples were implanted at room temperature with 150 keV Al⁺ ions using doses between $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ with current densities from $0.4 \mu\text{Acm}^{-2}$ to $2.5 \mu\text{Acm}^{-2}$. In order to analyze simultaneously the depth distribution of the disorder produced in both the carbon and silicon sublattice, we used a 3.5 MeV He beam in channeling geometry to carry on the RBS experiments. In these conditions the cross-section for carbon is enhanced by a factor of ~ 6 . These results were compared with the optical properties of the samples found by spectroscopic ellipsometry. SE measurements were made at different angles of incidences. The raw SE measurement data are the $\tan\psi$ and $\cos\Delta$ values, where ψ (relative to the amplitude) and Δ (phase divergence) are the ellipsometric angles that describe the relation between states of polarization for the incident and reflected beam of light. To know about the structure of the sample it is necessary to develop a mathematical model from these optical parameters.

Our results suggest that the created damage by ion implantation depend as much on the flux of ions as on the current density employed. This can be observed in Fig. 1.15., where the RBS/C spectra corresponding to the implanted samples with the same dose but several current densities are shown. The samples were subsequently annealed at 1100 °C in N₂ for one hour, in order to evaluate their structural recovery. Their behaviour after the annealing is different; the sample irradiated with the lowest current density looks completely crystallized whereas the one implanted with the highest current density presents a negligible recovery. In Fig. 1.16. the results found by spectroscopic ellipsometry are shown, where, curiously, the SE data seem to be in contradiction with the RBS/C information.

This apparent disagreement can be understood knowing that, from a channeling point of view, the amorphous behaviour means that there is no long distance ordering in the material. On the other hand, SE is mainly sensitive to the short and medium distance orders of the atoms. Comparing the RBS and SE results, we conclude that during a post implantation annealing of the highly damaged material, the short distance order of the material is recovered, but the lost long distance order remains. It is possible that grains of different polytypes are formed and the alignments of these grains vary along the original direction. If the lattice disorder is small enough, the original crystalline structure may be recovered after annealing.

With the purpose to verify our hypotheses, further structural investigations using cross-sectional TEM are being performed.

Cuantificación y distribución del daño producido en SiC implantado con aluminio a alta energía

(Colaboración con G. Battistig de la Academia Húngara de Ciencias, Instituto de investigación para las Técnicas Físicas de Budapest, y J.C. Cheang Wong del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México)

En el último año, hemos comenzado una nueva colaboración con el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. Siguiendo con el estudio de substratos monocristalinos de carburo de silicio, se han realizado implantaciones a energías del orden de los MeV, de forma que se consiguen capas implantadas a mayor profundidad en este material semiconductor. Esto es interesante para la fabricación de ciertos dispositivos electrónicos, tales como Transistores de Efecto Campo. Asimismo, desde el punto de vista del proceso de la

implantación iónica, resulta de sumo interés poder conocer en profundidad la formación y propagación del daño ocasionado en este material tras la implantación a energías elevadas.

Se sabe que el dopaje en el SiC solo puede llevarse a cabo mediante la técnica de implantación iónica, debido fundamentalmente a la baja difusividad que presentan los dopantes en este material, incluso a elevadas temperaturas. Por los estudios previos realizados, sabemos que en el caso del SiC la creación del daño no sólo depende de la dosis de iones implantados, sino también de la densidad de corriente aplicada durante el proceso. Sin embargo, aún no está perfectamente definida ni la naturaleza microscópica de los defectos que se producen, ni su distribución en profundidad.

Para este trabajo se han implantado, a temperatura ambiente, substratos de 6H-SiC monocristalino con iones Al^{2+} a una energía de 2 MeV. El rango de la dosis implantada oscila entre $2 \times 10^{14} \text{ Al}^{2+}/\text{cm}^2$ y $7 \times 10^{14} \text{ Al}^{2+}/\text{cm}^2$, con densidades de corriente de 21 a 105 nA/cm². El perfil en profundidad y la naturaleza del daño provocado por la implantación iónica en la red cristalina se está determinando mediante la técnica de retrodispersión Rutherford en geometría de canalización (RBS/C) con partículas alfa a 3.5 MeV. Una de las principales novedades y avances en nuestros estudios del desorden en monocristales mediante RBS/C ha sido la utilización de un programa de simulación de espectros (RBX) que permite obtener información cuantitativa sobre el tipo y la distribución de defectos en profundidad en el caso de monocristales de más de un elemento. Tras la primera caracterización, las muestras se sometieron a tratamiento térmico a 1100 °C durante 1 h en atmósfera de N₂ para poder valorar la recuperación de su estructura cristalina.

La Fig. 1.17. muestra el análisis cuantitativo realizado mediante simulación del espectro de RBS/C correspondiente a la muestra implantada con la mayor dosis. Como se aprecia, ésta alcanza el estado amorfo (100 % de desorden) en la región entre 400 y 600 nm (ver también Fig. 1.18.). Para ajustar los espectros de canalización es necesario poseer información sobre la estructura cristalina, orientación y composición de la muestra, así como conocer los espectros de un monocristal perfecto y de un substrato amorfo del mismo material. Para la simulación se ha utilizado una función que considera únicamente defectos puntuales, aunque el programa RBX permite asimismo el uso de defectos extendidos. En la Fig. 1.18. se puede ver la distribución en profundidad del daño que se ha hallado para la subred de silicio en algunas de las muestras. El substrato implantado con dosis y densidad de corriente medias presenta un máximo de daño relativo del 90 %; mientras que en el resto, el desorden relativo oscila entre el 30 y el 40 %. En todos los casos se estima que la anchura media de la capa dañada es de 400 nm.

Nuestros resultados revelan que todas las muestras implantadas con las dosis más bajas y diferentes densidades de corriente se recuperan tras el tratamiento térmico; sin embargo, en la muestra implantada con mayor dosis persiste una pequeña acumulación de defectos. Se ha comenzado a estudiar estas muestras mediante Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) con el fin de completar los estudios sobre la naturaleza de los defectos que aparecen tras la implantación iónica, y la posible activación eléctrica de los iones implantados tras el tratamiento térmico.

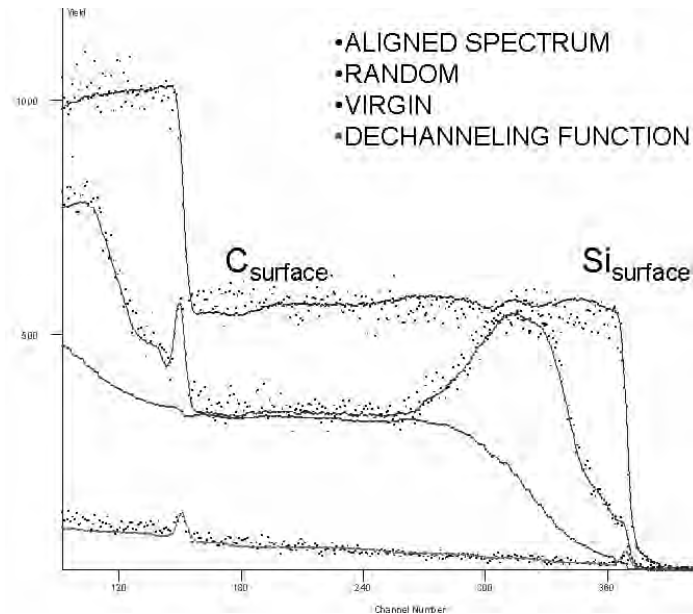


Fig. 1.17. Espectros de RBS/C obtenidos con He²⁺ a 3.5 MeV y sus simulaciones RBX para la muestra implantada con mayor dosis y una muestra no implantada en geometría random y de canalización.

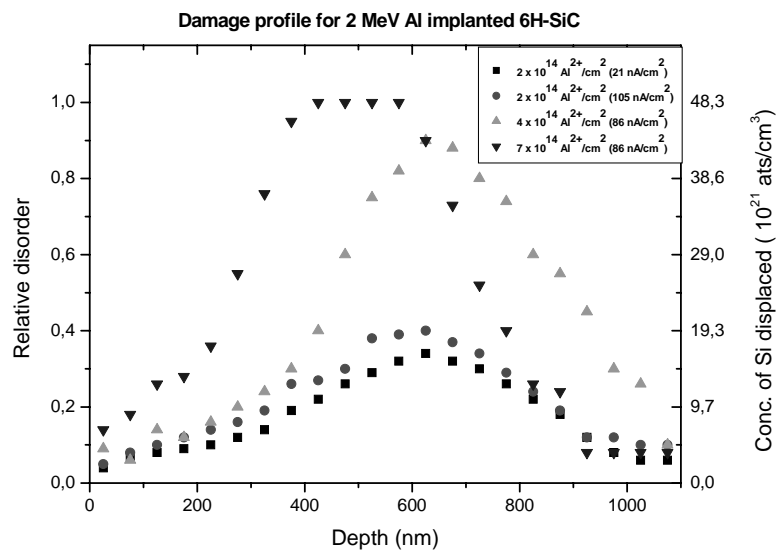


Fig. 1.18. Distribución del daño encontrada experimentalmente para la subred de silicio en muestras de SiC implantadas con distintas dosis y densidad de corriente.

Quantification and distribution of the damage produced in high energy Al ion implanted SiC

During the last year, we have started a new collaboration with the Physics Institute of the Universidad Nacional Autónoma de México. Going on with the studies on silicon carbide single crystals, we have carried out high energy ion implantation, in order to obtain buried implanted layers into this semiconductor material. This is interesting for the production of diverse electronic devices, as field effect transistors. Moreover, from the point of view of the process of the ionic implantation it is of great interest to know the mechanisms of formation and propagation of the damage into the material after high energy ion implantations.

It is recognized that the local doping in SiC can only be performed by ion implantation, due to the very low diffusivity of the dopants in this material, even at high temperatures. From previous studies, we know that in the case of SiC the damage creation depends not only on the dose of implanted atoms, but also on the ion current during implantation. However, the exact microscopic nature of the produced defects and their depth distribution is not well-known.

In this work, single crystal 6H-SiC wafers were implanted at room temperature with 2 MeV Al²⁺ ions at dose range from 2×10^{14} Al²⁺/cm² to 7×10^{14} Al²⁺/cm², with different current densities (21-105 nA/cm²). Depth profile and nature of the damage induced by the ion implantation on the crystalline structure are been studied by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) along the <0001> axial channeling direction using a He beam at 3.5 MeV. One of the main progresses in our studies concerning the disorder in single crystals by means RBS/C has been the use of one simulation code (RBX), which allows us to obtain quantitative information on the type and depth distribution of defects for non single elemental crystals, directly from the simulation of the RBS/C spectra. After the first characterization, the samples were annealed at 1100°C in N₂ for one hour, to evaluate the recovery of their crystalline structure.

Fig. 1.17. shows the quantitative analysis carried out by means of the RBS/C spectrum simulation corresponding to the higher dose and medium current density implanted sample. It can be seen that this sample reaches the amorphous state (100 % disorder) in the region between 400 a 600 nm (see also Fig. 1.18.). To fit the channelling spectra it is necessary to have information about the crystal structure, orientation and composition of the sample, as well as to know the spectra for a perfect single crystal and an amorphous substrate of the same material. For the simulation we have only taken into account point defects, although the RBX code allows the use of extended defects too. In Fig. 1.18. is presented the depth distribution of the damage found for the silicon sublattice in various samples. The sample implanted at medium dose and current density presents a maximum relative disorder of 90 %; whereas for the rest of the substrates the relative disorder ranges from 30 to 40 %. In all cases we estimate an average width of 400 nm for the damage layers.

Our results reveal that all the implanted samples with the lowest doses and different current density recover their original structure after the annealing; however, in the highest dose implanted sample still remains a small accumulation of defects. We have started the study of these samples by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) to complete the understanding about the nature of the defects which appear after the ionic implantation, and the possible electric activation of the implanted ions after annealing.

Estudio de recubrimientos delgados de SiO₂ fabricados mediante sol-gel.

(Colaboración con Alicia Durán y Yolanda Castro, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid)

Estos estudios pretenden caracterizar recubrimientos delgados de SiO₂ obtenidos por la técnica de sol-gel, empleando diversos métodos de deposición (inmersión-extracción, deposición electroforética (EPD)), diferentes precursores (tetraetiloortosilicato (TEOS) y metiltrietilmetoxisilano (MTES)) y tratamientos térmicos para su síntesis. Las capas son de naturaleza tanto inorgánica como híbrida (con contenidos variables de CH₃). Dependiendo de la relación MTES/TEOS y de la temperatura de sinterización hay diferentes cantidades de CH₃ que cambian la densidad de la capa y sus propiedades físicas. También se plantea la posibilidad de que existan diferencias significativas de porosidad entre las capas depositadas por inmersión y EPD.

Con el fin de determinar la densidad de estas láminas, se están realizando medidas de los espesores por perfilometría y elipsometría, medidas del contenido de CH₃ por FTIR y análisis de la composición en Si, O, C e H mediante RBS, NRA y ERD. En el caso de muestras depositadas sobre sustratos de acero, es de gran interés determinar la posible presencia en la capa de iones Fe procedentes del sustrato.

Se ha realizado un gran esfuerzo para determinar las concentraciones de hidrógeno, elemento de enorme importancia y de muy difícil cuantificación. Para ello, hemos puesto a

punto en nuestro laboratorio la técnica ERD y el dispositivo experimental para utilizar la reacción nuclear $^{15}\text{N}(\text{H},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Los resultados de nuestras medidas indican que en todas las láminas la concentración de hidrógeno presenta un máximo en la superficie y disminuye hacia el interior de las muestras, tal y como se puede apreciar en las Fig. 1.19. y Fig. 1.20.

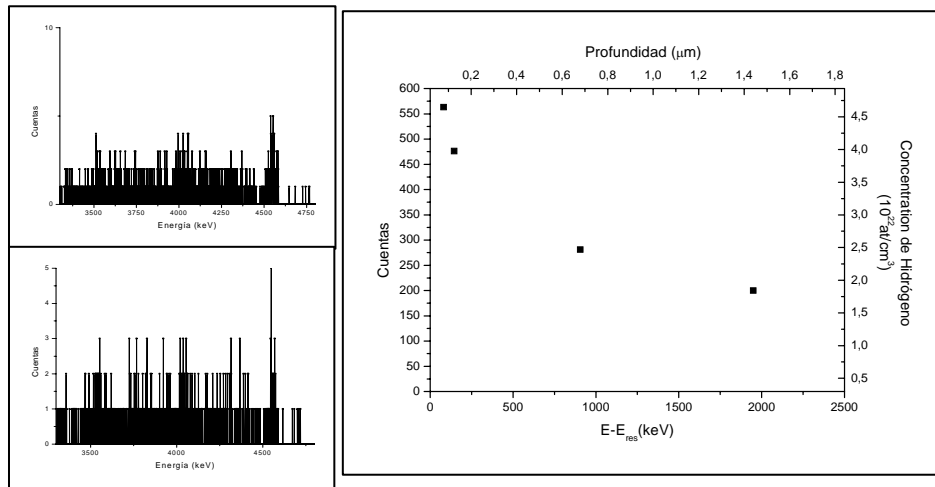


Fig. 1.19. Espectros de NRA y perfil de concentración de H correspondiente a una muestra de SiO_2NaCH .

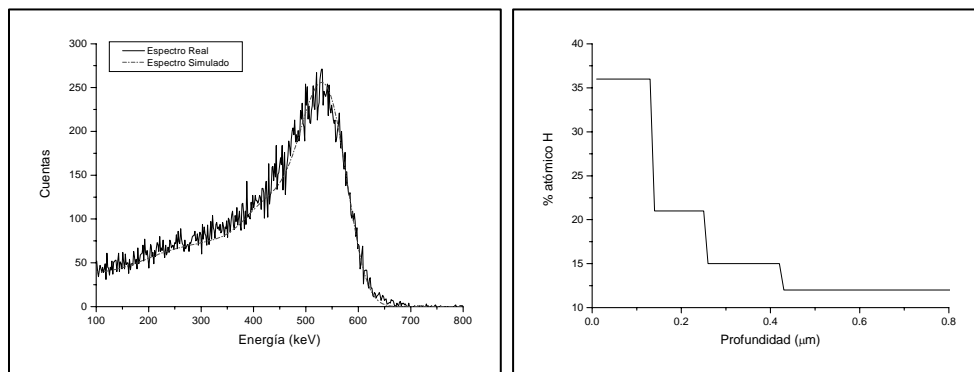


Fig. 1.20. Espectros real y simulado de ERD de una lámina de SiO_2NaCH con iones incidentes He^{2+} y detector a $\theta=30^\circ$ y perfil de concentración de H correspondiente al espectro ERD.

Study of thin SiO_2 coatings grown by sol-gel.

With these studies we want to characterize thin SiO_2 coatings deposited by sol-gel using several methods (dip-coating, electrophoretic deposition EPD), different precursors (tetraethylorthosilicate TEOS and methyltriethoxisilane MTES) and thermal treatment for their synthesis. The films are both inorganic and hybrid (with variable contents of CH_3). Depending on the relationship MTES/TEOS and the temperature of synthesis there are different amounts of CH_3 which modify the density of the film and its physical properties. We also suggest the possibility of having different level porosity between the layers deposited by dip-coating and EPD.

In order to determine the density of these films, we will perform measurement of the thickness by profilometry and ellipsometry, measurements of the CH_3 content by FTIR and analysis of the Si, C, O and H composition by RBS, NRA and Elastic Recoil Detection (ERD). In the case of samples deposited on steel substrates, it will be also of interest to study the potential presence in the film of Fe ions coming from the substrate.

We have put a big effort in the determination of the hydrogen concentration, element of

huge importance and very difficult to quantify. For that, we have established in our laboratory the ERD technique and the experimental set-up to use the nuclear reaction $^{15}\text{N}(\text{H},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$. Our measurements indicate that in all films the hydrogen concentration is maximum at the surface and decreases with depth, as can be shown in Fig. 1.19. and Fig. 1.20.

Caracterización de multipozos cuánticos InGaAs(N)/GaAs

(Colaboración con David González y Miriam Herrera, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz)

En los últimos años las aleaciones de InGaAs con pequeñas adiciones de N están adquiriendo una gran importancia en el campo de los dispositivos optoelectrónicos debido a la posibilidad de obtener láseres con longitudes de onda en el intervalo de entre 1.3 y 1.55 μm . La incorporación de N en muy bajas concentraciones (1-2%) disminuye dramáticamente la banda prohibida del material produciendo un desplazamiento de la emisión hacia el rojo, así como una compensación de las tensiones producidas por el desajuste reticular con sustratos de GaAs. Nuestro objetivo ha sido determinar las concentraciones de In y de N en multipozos cuánticos con estructuras $(\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{1-y}\text{N}_y(8\text{nm})/\text{GaAsN}_{0.07}(52\text{nm}))$ y $(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}(8\text{nm})/\text{GaAsN}_x(15\text{nm}))$ con x e y variables.

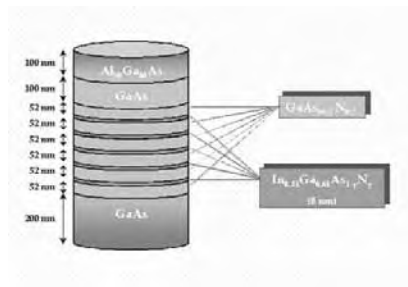


Fig 1.21. Detalle de la estructura de las muestras

Para hallar la cantidad de In en las muestras hemos realizado medidas de RBS con iones de $^{12}\text{C}^{3+}$ a 9970 keV y un ángulo de dispersión de 165° . Las espectros correspondientes fueron evaluados con el programa RUMP. Estas condiciones de medida nos permiten, como se puede observar en la Fig. 1.22., separar la contribución del In procedente de cada uno de los cinco pozos de 8 nm en las muestras en las que las barreras entre los pozos eran de 52 nm .

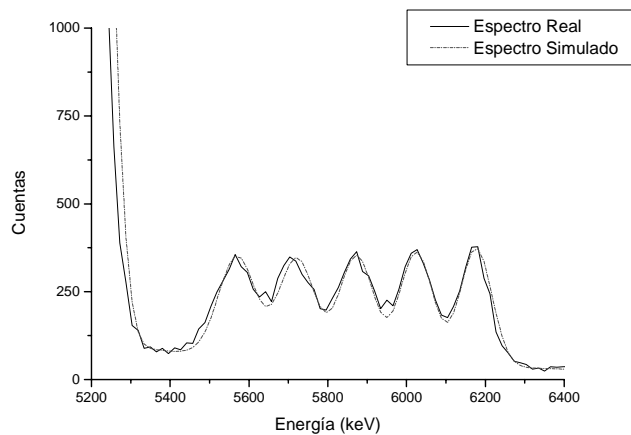


Fig. 1.22. Espectros real y simulado en los que se puede observar la señal de In de cada uno de los cinco pozos cuánticos de la muestra 2681.

La cantidad de nitrógeno presente en las muestras es demasiado pequeña para ser observada en los espectros de RBS. Para hallar la concentración de nitrógeno en las multicapas hemos utilizado la reacción nuclear $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ con deuterones a 1380 keV usando una muestra de Si_3N_4 de espesor conocido como referencia. La resolución en profundidad de dicha reacción nuclear no nos permite conocer la distribución de nitrógeno en los distintos pozos y barreras de las muestras, por lo que únicamente hemos podido determinar la concentración total en las mismas.

Characterization of quantum wells of InGaAs(N)/GaAs

InGaAs alloys with low nitrogen concentration have become very important for optoelectronics devices. This is so because we can obtain lasers with a wavelength between 1.3 and 1.55 μm . The material band gap decreases dramatically when low nitrogen concentration (1-2%) is added. Due to this band gap decrease the emission shifts to red. The stresses between the wells and the substrates decrease as well. We have determined the In and N concentration in quantum wells with a structure $(\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{1-y}\text{N}_y(8\text{nm})/\text{GaAsN}_{0.07}(52\text{nm}))$ and $(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}_1(8\text{nm})/\text{GaAsN}_x(15\text{nm}))$ with variables x and y .

In order to obtain the In concentration we have done RBS analysis with $^{12}\text{C}^{3+}$ ions at 9970 keV and 165° scattering angle. The corresponding simulations were done using the RUMP software. It can be seen in Fig. 1.22. that in the case of the samples with 52nm thick barriers we have been able to separate the In contribution from each 8 nm quantum-well.

The amount of nitrogen present in the samples is too low to be observed in the RBS spectra. To measure the N concentration we have utilized $^{14}\text{N}(\text{d},\alpha)^{12}\text{C}$ reaction with 1380 keV deuteron ions and using as a reference a Si_3N_4 sample of known thickness. The depth resolution of such a nuclear reaction does not allow us to determine the nitrogen distribution individually in each separate well and barrier of the sample, only the total nitrogen concentration in the multilayers could be determined.

Determinación mediante técnicas con haces de iones de la estequiometría de láminas de vidrio depositadas sobre sustratos de titanio.

(Colaboración con: Pío González, Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Vigo)

Se han realizado estudios sobre la estequiometría de distintos vidrios bioactivos con diferentes composiciones nominales. Asimismo, también se ha determinado la estequiometría de unos recubrimientos de 2 μm de espesor depositados sobre sustratos de titanio. Estos recubrimientos son obtenidos a partir de los vidrios anteriores mediante ablación láser pulsada y se persigue conocer las variaciones que se producen del material original (vidrio) al ser transferido al recubrimiento. Los recubrimientos de vidrios bioactivos sobre titanio tienen como aplicación la fabricación de prótesis e implantes biomédicos. Se trata de recubrir el titanio (que es inerte) con un recubrimiento que promueva la formación de hueso nuevo y de esta forma se mejore el anclaje entre el hueso y la prótesis. Estos recubrimientos son bioactivos y en presencia de fluido corporal tiene lugar un proceso químico formándose una capa de apatita cuya composición es similar a la del hueso.

Para la caracterización de los dos grupos de muestras se ha utilizado la técnica de RBS, que nos permite conocer tanto la composición de la muestra como un perfil de concentraciones en profundidad. En la Fig. 1.23. mostramos el espectro RBS para uno de los recubrimientos. En el caso de los vidrios originales encontramos dificultades experimentales debido a las propiedades aislantes de éstos. Estas propiedades provocan una acumulación de carga en la superficie que da lugar a una deformación de los espectros obtenidos y una falta de exactitud a la hora de integrar la cantidad de carga utilizada. Para solucionar estos problemas se ha utilizado

un cañón de electrones y detectores de partículas insensibles a la radiación visible. De esta manera hemos sido capaces de solventar el problema en todas las muestras salvo en dos vidrios masivos. Conjuntamente también se ha empleado la técnica PIXE para lograr distinguir elementos con masas muy cercanas, que son difícilmente separables con los análisis de RBS. Finalmente, se ha utilizado la técnica NRA haciendo uso de la reacción nuclear $^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$ para determinar la cantidad de boro presente en las muestras. Ha sido necesario el uso de esta técnica porque este elemento se encontraba en muy pequeña cantidad para ser detectado con la técnica RBS y la técnica PIXE es insensible a elementos tan ligeros.

Los resultados obtenidos indican que la estequiometría de los vidrios es transferida casi congruentemente a los recubrimientos, aunque se apreciaron ligeras inhomogeneidades espaciales ya que la zona de recubrimiento crecida fuera del eje de la pluma de ablación presentaba concentraciones decrecientes de oxígeno y una cierta acumulación de los elementos alcalinos y alcalino-térreos.

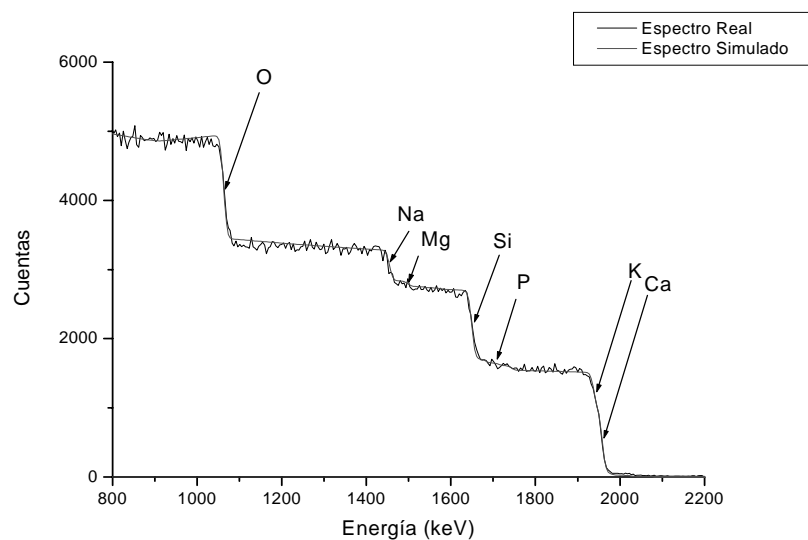


Fig. 1.23. Espectros RBS (experimental y simulación) usando un haz de He^{++} a 2.9 MeV sobre una muestra de vidrio depositada sobre Ti.

Stoichiometry determination of glass thin films deposited on titanium substrates

We have done studies to determine the stoichiometry of different bioactive glasses with several nominal compositions. Thin coatings 2 μm thick deposited on titanium substrates have been obtained from the original glasses by pulsed laser ablation. The main goal of this collaboration is to investigate the transfer of the multi-component system to titanium substrates. A major application of the thin coatings is the recovering of titanium prosthesis and biomedical implants. The purpose consists in recovering the titanium with a glass that promotes the bone forming and improve the anchorage bone-prosthesis. In the presence body fluids the bioactive coating has a chemical reaction that produces an apatite film with a similar bone composition.

The bulk and thin samples have been characterized with the RBS technique. This technique allows know the composition and the concentration profile. We can see the RBS spectrum of one of the coatings. The original glasses present experimental problems because they are insulating. Because of this property there is a charge accumulation at the sample surface that distorts the spectrum. The same charge accumulations makes difficult to obtain the exact charge current. We have used an electron gun and particles detectors blind to visible radiation in order to solve this problem. We have also utilized the PIXE technique to separate

some elements with similar masses that are difficult to distinguish with RBS analysis. Finally, we have used the $^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$ reaction to determine the boron concentration. The boron is an element too light to be measured with the PIXE technique and its amount was too low to be detected with the RBS technique.

The results obtained show that the stoichiometry of the bulk glasses is nearly congruent transferred to the coatings. For the film area grown out of the axis of the ablation plume, a certain accumulation of alkali and alkali-earth elements and a decrease of the oxygen content were detected.

Caracterización de capas finas de óxido de titanio autodopado para fotocátalisis con luz visible

(Colaboración con Isaac Justicia y Albert Figueras, del Institut de Ciència de Materials de Barcelona)

La eliminación ecológica de contaminantes es una cuestión en auge en la sociedad actual. El gran impacto medioambiental de estas aplicaciones, convierte a la investigación de materiales con propiedades mejoradas como catalizadores para la degradación de contaminantes en un tema muy importante. Muchos investigadores han probado que el semiconductor TiO_2 es un excelente fotocatalizador que permite la degradación y, finalmente, la mineralización de los contaminantes orgánicos estables tales como los detergentes, tintas y pesticidas, en agua. No obstante, ello requiere el uso de radiación ultravioleta, cuya energía supera la separación de bandas de 3.2 eV de la fase cristalina de la anatasa, prácticamente excluyendo por tanto la posibilidad de uso de la luz solar como fuente de energía de la degradación.

La eficiencia de los procesos fotocatalíticos del óxido de titanio puede mejorarse de diversas formas, siendo una de ellas mediante el uso de formas reducidas de titania, como TiO_x ($x < 2$). Ello introduce estados vacantes localizados de oxígeno, por debajo del mínimo de la banda de conducción. La intención de este trabajo es probar la eficiencia como fotocatalizador de la titania en su fase anatasa, con una gran deficiencia de oxígeno.

El uso de las técnicas de RBS y NRA en el Centro Nacional de Aceleradores, permite determinar la estequiometría de la capa de TiO_2 , como se muestra en la Fig. 1.24.. Las muestras consisten en capas delgadas de TiO_2 preparadas mediante MOCVD. Su estructura cristalina es anatasa y su espesor es del orden de 0.5 μm . Los sustratos analizados son de vidrio, cuarzo y silicio, y se han utilizado distintos gases como transportadores de precursores y como atmósfera de síntesis. Estudios paralelos permiten determinar la correlación de la capacidad de degradación (fotocatálisis) con la estequiometría del oxígeno. El análisis de otras muestras de TiO_2 preparadas en sustrato de vidrio y diferentes espesores, permiten ver la evolución de la estequiometría con el espesor. La evolución de los coeficientes de absorción en función de la longitud de onda para distintas estequiometrías confirma el ensanchamiento de la separación de bandas. La fotodegradación en el rango visible únicamente de las muestras subestequiométricas ha sido demostrada usando disoluciones de contaminantes formadas con nonifenoles.

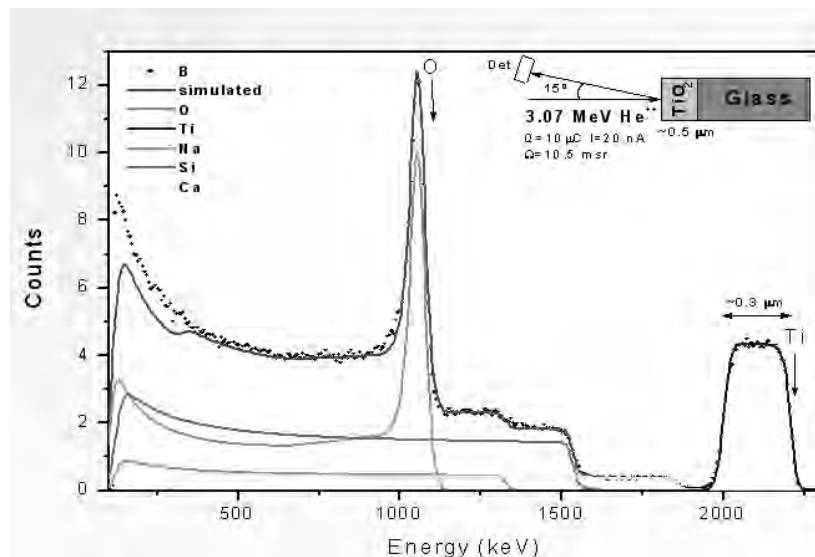


Fig. 1.24. Espectro RBS

Self-doped titanium oxide thin film characterization for efficient visible-light photocatalysis

The ecological elimination of pollutants is an issue of increasing concern in today's society. The great environmental impact of these applications makes the search for materials with improved properties as catalysts for pollutant degradation a very important topic. Many researchers have proved that semiconducting TiO_2 is an excellent photocatalyst that permits the degradation and finally the mineralization of stable organic pollutants such as detergents, dyes, and pesticides in water. However, it requires ultraviolet (UV) radiation whose energy exceeds the band gap of 3.2 eV of the anatase crystalline phase, hence practically ruling out the use of sun light as an energy source for the photodegradation.

The efficiency of the photocatalytic process in titanium oxide can be increased in several ways. One of them is the use of reduced forms of titania such as TiO_x ($x < 2$). This reduction introduces localized oxygen vacancy states below the conduction band minimum. The aim of this work is to prove that titania in the anatase phase, with a large oxygen deficiency, does in fact act as an efficient photocatalyst.

The use of RBS and NRA techniques allows the determination of the stoichiometry of TiO_2 films. Samples consist of MOCVD deposited TiO_2 thin films in the form of anatase crystalline phase, with a thickness of about 0.5 μm , on substrates of glass, quartz and silicon. Different gases are used as precursors and synthesis atmosphere. Simultaneous studies are aimed to determine the correlation between the degradation capability (photocatalysis) and the oxygen stoichiometry. The analysis of samples of TiO_2 deposited on glass substrate with variable thickness shows the evolution of the stoichiometry with thickness. The evolution of the absorption coefficients as a function of wavelength for the different stoichiometries has confirmed the narrowing of the band gap. The photodegradation in the visible range of only sub-stoichiometric samples has been demonstrated using pollutant solutions formed with nonylphenols.

Análisis cuantitativo de nanocerámicas policristalinas de ytria-tetragonal-zirconia (YTZP) (Colaboración con Cinta Lorenzo Martín y Diego Gómez García, Depto. Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla)

Los materiales nanocerámicos han suscitado un considerable interés en las últimas décadas. Los policristales de YTZP del tamaño del orden del nanometro son especialmente

interesantes por sus propiedades mecánicas, como la superplasticidad. Las impurezas juegan un papel fundamental en la respuesta a la sollicitación mecánica, y de ahí la necesidad de su análisis. Para ello se están llevando a cabo una serie de análisis PIXE de muestras preparadas bajo distintas condiciones.

Quantitative analysis on yttria tetragonal zirconia polycrystalline (YTZP) nanoceramics

Nanoceramics materials have received considerable interest for the last decades. YZPT polycrystals in the nanometer range are especially interesting because of their mechanical properties, particularly the superplasticity. Trace elements play a fundamental role in the response to mechanical strain, hence the necessity of an analysis. For this purpose, a series of PIXE analyses are being performed on samples prepared under different conditions.

Estudio de capas finas de SiO₂, TiO₂ y ZrO₂

(Colaboración con Fabián Frutos, Depto. Física Aplicada I, Universidad de Sevilla)

Las capas finas de SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ son materiales muy interesantes para en electrónica, óptica, recubrimientos de pasivación, conducción iónica, etc. En concreto, el estudio teórico y experimental de campos eléctricos de rupturas en estas láminas delgadas permite hacer predicciones sobre la vida media del material antes de llegar a la ruptura. Las capas finas, preparadas a temperatura ambiente mediante las técnicas IBICVD y PECVD en los laboratorios del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, ICMSE, con diferentes grados de compactación y densidad, son estudiadas primero mediante RBS, PIXE y NRA, para conocerla estequiometría de los óxidos y el espesor de las capas, y luego se caracterizan sus propiedades eléctricas para establecer el campo eléctrico de ruptura.

Studies of SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ thin films

Thin films of SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ are very interesting materials in electronics, optics, passivation coatings, ion conduction, etc. Particularly, the theoretical and experimental study of electric field breakdown of these thin films allows the prediction of the average life span of the material before its breakdown. Thin films have been prepared at room temperature by means of IBICVD and PECVD techniques at the ICMSE with different degrees of compactation and density. They have been studied first by IBA techniques (RBS, PIXE and NRA), in order to know the oxide stoichiometry and film thickness, and then their electrical properties to establish the electric field breakdown.

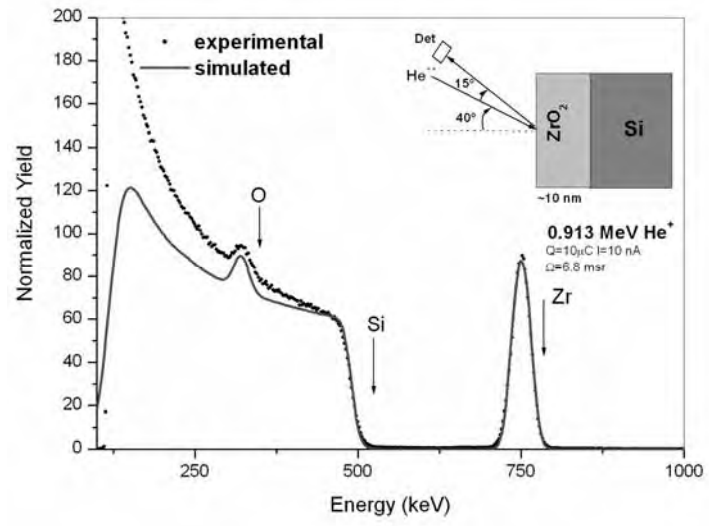


Fig. 1.25.

2.1.2. Medio Ambiente / *Environmental Sciences*

Análisis de NH⁴ en micas de rocas metamórficas

(Colaboración con Fernando García Nieto, Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Univ. Granada-CSIC y Pilar Mata Campo, Univ. de Cádiz)

Las micas son minerales que proporcionan gran cantidad de información respecto de los procesos metamórficos de muy bajo y bajo grado, a causa de la sensibilidad de los parámetros cristaloquímicos de las micas a los cambios de temperatura, presión y deformación. Por lo tanto son muy útiles para descifrar los procesos implicados desde la diagénesis hasta la deformación regional.

Las rocas bajo análisis están constituidas por varios minerales de tamaño de grano variable. Las micas pueden oscilar en cuanto al tamaño entre 5 y 100 μm . Responden a una fórmula del tipo $(\text{Si}_{3,2}\text{Al}_{0,8})\text{O}_{10}(\text{Al}_{1,9}\text{Fe}_{0,05}\text{Mg}_{0,1})(\text{OH})_2(\text{K}_{0,75}\text{Na}_{0,05})$ y son distinguibles del resto de los minerales tanto por la composición como por la morfología en imágenes de electrones secundarios o mejor aún retrodispersados. El NH⁴, si está presente, sustituiría parcialmente al K en la fórmula anterior, es decir, entre una centésima y una décima parte del contenido en K. Por dar una idea, el contenido de K mencionado en la fórmula anterior suele traducirse en una mica en proporciones de K₂O en torno al 9%.

La baja proporción de N hace que sea preciso emplear resonancias $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ para aumentar la sección eficaz y, de esta manera, la señal de nitrógeno en el espectro RBS. La resonancia más intensa se encuentra a unos 3850 keV siendo su intensidad unas 80 veces la de Rutherford. También se puede mejorar la sensibilidad aprovechando la reacción $^{14}\text{N}(d,p\gamma)^{15}\text{N}$ y la cascada de γ intensos que produce. Para la determinación de la cantidad de N y su localización en la superficie de las muestras, es necesario realizar medidas de PIGE en la microsonda. Al mismo tiempo se realizan medidas de micro-RBS, micro-PIXE y SEM para tener una idea más completa de la composición y estructura las muestras.

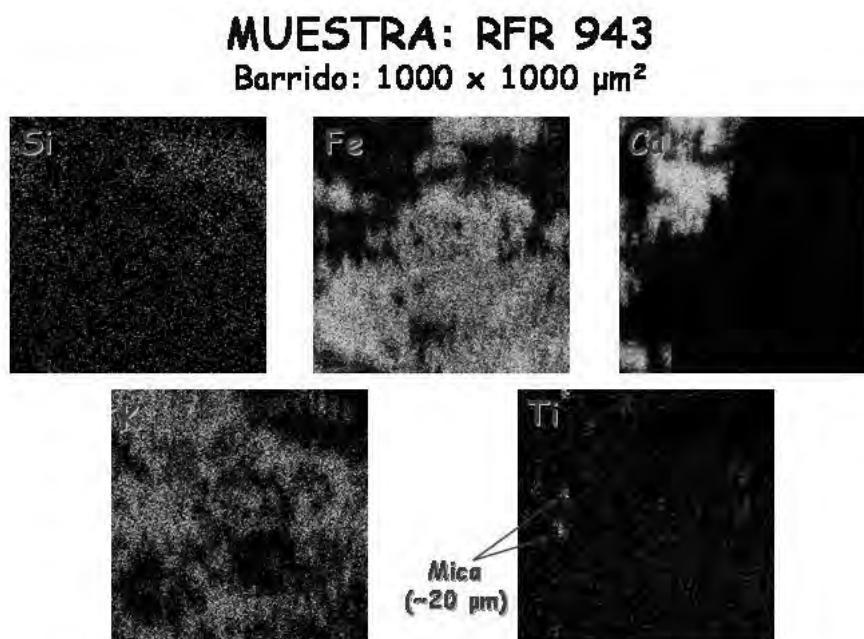


Fig. 2.1.

NH⁴ analysis in micas of metamorphic rocks

Micas are minerals that provide large amounts of information regarding very low and low-grade metamorphic processes, because of the sensitivity of the crystalchemical parameters of micas to temperature, pressure and deformation changes. Therefore they are useful in deciphering the processes involved from diagenesis to regional deformation.

Rocks under analysis are formed of different minerals with variable grain size. Mica grain size may vary between 5 and 10 μm and approximately correspond to the chemical formula $(\text{Si}_{3.2}\text{Al}_{0.8})\text{O}_{10}(\text{Al}_{1.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Mg}_{0.1})(\text{OH})_2(\text{K}_{0.75}\text{Na}_{0.05})$, being distinguishable from other minerals because of their composition and their morphology in secondary electron images and specially backscattered electron images. NH_4^+ , if present, would partially substitute K in the previous formula, that is between 1/100 and 1/10 of the K content. Just to give an idea, K content in the formula is often found to be 9% of K_2O in the mica.

Low N content make necessary to use nuclear resonances such us $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ in order to increase the cross section and thus the nitrogen RBS signal. The most intense resonance occurs for a proton energy of 3850 keV with an intensity of about 80 times that of Rutherford. The sensitivity can also be improved by taking advantage of the $^{14}\text{N}(d,p\gamma)^{15}\text{N}$ reaction and its cascade of intense γ rays. For the quantification and localization of nitrogen on the surface of the samples, PIGE analysis is carried out in the vacuum microprobe line, together with simultaneous micro-RBS, micro-PIXE and SEM analyses, giving a more comprehensive picture of sample structure and composition.

Estudio de la calidad del aire a través de la composición del aerosol atmosférico con técnicas IBA.

(Colaboración con el profesor Lucarelli, Università degli studi di Firenze-INFN).

Las técnicas de Análisis con Haces de Iones (IBA), y en particular la técnica de Emisión de Rayos-X inducida por partículas (PIXE), gracias a la elevada sensibilidad y al hecho de ser multielemental y no destructiva, se utilizan con asiduidad en física ambiental y en especial en el análisis del aerosol atmosférico. El estudio de la calidad del aire en ambientes urbanos, tanto desde el punto de vista científico como desde el punto de vista de la legislación europea en materia de medio ambiente, se focaliza últimamente en una mayor resolución en el tamaño de partícula que compone el aerosol (dado que al disminuir éste aumenta la biodisponibilidad de los elementos presentes en él) así como en la obtención selectiva de niveles de concentración de ciertos elementos según su toxicidad y la abundancia previsible por la actividad de fuentes emisoras cercanas al punto de estudio. Un valor añadido, tratándose de fuentes antropogénicas, es la posibilidad de detectar variaciones rápidas en la composición del aerosol.

El proyecto de investigación que venimos desarrollando en colaboración con el Departamento de Física de la Università degli studi di Firenze-INFN (Florenca, Italia) aborda las anteriores cuestiones planteando los siguientes objetivos en las diversas fases del proyecto.

En una primera fase, se esta desarrollando un estudio preliminar de la composición del aerosol atmosférico en la ciudad de Sevilla. Para ello, se ha realizado una campaña de recogida de muestras en diversas localizaciones de la ciudad durante los meses de Febrero a Mayo de 2002, con un captador del tipo "streaker" (PIXE International Corporation), que permite un muestreo continuo durante una semana con resolución horaria. Por otro lado, el captador selecciona la fracción del aerosol con diámetro inferior a 10 μm (PM 10, que son las que entran en las vías respiratorias) y presenta un diámetro de corte en 2.5 μm , por debajo del cual las partículas superan los pulmones hasta llegar a los alvéolos e incorporarse al torrente sanguíneo. Así se han obtenido dos fracciones del aerosol en cada localización: una con tamaño de partícula comprendido entre 2.5 y 10 μm y otra por debajo de los 2.5 μm (PM 2.5). Las medidas por las técnicas PIXE y PIGE se realizaron a finales Junio de 2002 en el acelerador Van der Graaf del INFN situado en la Universidad de Florenca, con protones de 3 MeV y en el dispositivo de haz externo desarrollado en este laboratorio para los filtros del captador de tipo "streaker". Esto nos ha permitido obtener la evolución horaria de las concentraciones de

elementos con $Z > 11$ con una sensibilidad del ng/m^3 .

Así en la Fig. 2.2., se pueden ver las concentraciones a lo largo de una semana en la fracción fina del aerosol de Pb, Zn (en el eje derecho) y de S (en el eje izquierdo) cuya fuente de emisión puede ser el tráfico y/o la industria. En la Fig. 2.3. puede verse durante el primer día un episodio de ClNa en la fracción gruesa del aerosol, debido probablemente a la predominancia del viento del sur con influencia marina, mientras en los últimos días aparece un aumento considerable del Na en la fracción gruesa y también en la fina que no puede atribuirse claramente al mismo origen.

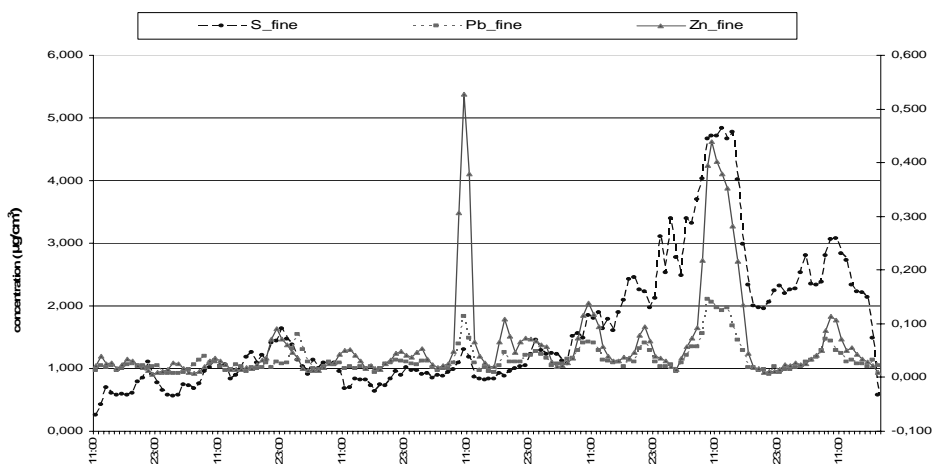


Fig. 2.2.

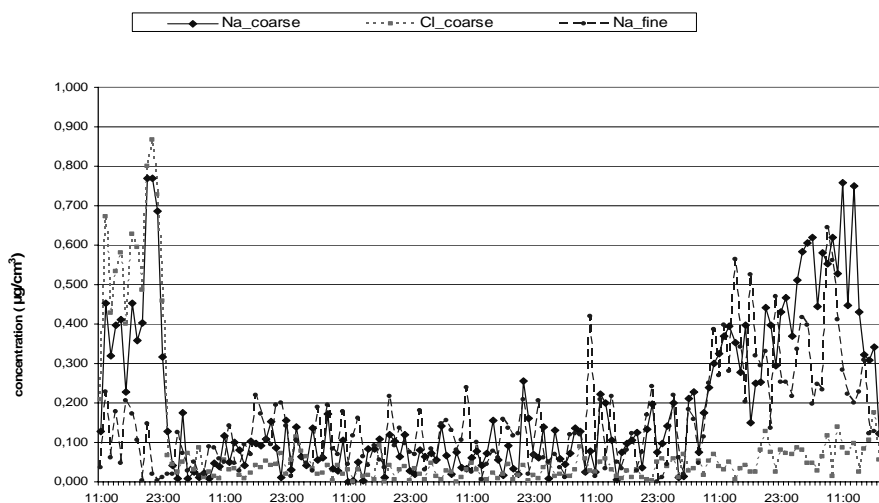


Fig. 2.3.

Por ello, dentro de esta primera fase del estudio, se plantea un segundo objetivo cual es la determinación de las fuentes emisoras y la estimación de su contribución a la concentración de los elementos analizados en el aerosol de cada punto de muestreo, para lo que se aplicaran distintos métodos de análisis estadístico multivariante a los anteriores resultados.

En una segunda fase del proyecto, y a la vista de los resultados obtenidos en la primera fase, se plantea una nueva campaña de recogida de muestras con el captador "streaker" ya en la ciudad de Sevilla ya en otra ciudad andaluza con índices claros de contaminación atmosférica debida a

la intensa actividad industrial, cual es la ciudad de Huelva, con el objetivo de realizar estas medidas en el acelerador Pelletron del CNA. Para ello se pondrá a punto un dispositivo similar al del acelerador de Florencia en la línea de haz externo. Tras esto, un segundo objetivo constituye la intercomparación de las técnicas de medidas entre los dos laboratorios, usando las muestras recogidas en la primera fase, para validar la reproducibilidad y sensibilidad de las técnicas IBA aplicadas a los análisis de calidad del aire.

De forma paralela, en esta segunda fase del proyecto, se plantea la recogida en ambas ciudades (Sevilla, Florencia y adicionalmente en la ciudad de Madrid, donde también se han realizado muestreos con el captador “streaker”) de las fracciones PM10 y PM1 del aerosol para un estudio mas pormenorizado de la fracción de menor tamaño. Las medidas de estas muestras con resolución temporal diaria, se realizarán tanto en vacío (en la cámara multipropósito situada en la línea de cero grados del acelerador del CNA) como con haz externo. Con ello se pretende, a parte del estudio de ésta fracción más fina del aerosol, cuantificar las pérdidas por sublimación de ciertos elementos así como evaluar los posibles daños por radiación en el soporte del aerosol que se producen con las medidas en vacío. Un tercer objetivo de esta segunda fase, es la utilización de la línea de haz microsonda para la obtención de mapas elementales de las partículas del aerosol, que nos ayuden a una mejor comprensión de la composición de éste a nivel microscópico.

Air quality study through aerosol characterisation by iba techniques.

The Ion Beam Analysis techniques (IBA), in particular the Proton Induced X-Ray Emission (PIXE), thanks to the high sensitivity and also due to the fact of being multi elemental and non destructive, are widely used in environmental physics and especially in the characterisation of atmospheric aerosol. The air quality studies in urban environments have been focussed lately in a finest study of the aerosol size fractions (the smaller is the particle size the highest is the bio-availability) and in a more selective way to obtain the concentration levels of some toxic elements emitted by sources close to the sampling point. An additional value, concerning with anthropogenic sources, is the ability to detect quick variations in the aerosol composition.

The research in develop we are carrying out in collaboration with the Physics Department of the University of Florence (Italy), takes into account the above questions with the aim to obtain the following objectives in two phases of the project.

The first phase is based on a preliminary study of the aerosol characterisation in the town of Seville. A sampling campaign has been made in different sampling points at the city, from February to May of 2002, with a “streaker” aerosol sampler (PIXE International Corporation), which provides us a continuous sampling through one week with hourly resolution. On the other hand, this sampler selects the particles with diameter below 10 μm (PM10), which are able to penetrate in the respiratory tract, and has a cut-off diameter of 2.5 μm (below this size the particles predominantly gets deposited in the alveolar regions). So, two different size fractions of the aerosol have been obtained at each sampling site: a coarse one from 2.5 to 10 μm , and a fine one with a particle size below 2.5 μm (PM2.5). PIXE and PIGE measurements were performed at the INFN Van der Graaf Generator at the Physics Department of the University of Florence (Italy), with 3 MeV protons and the external beam setup developed in this laboratory. We have reproduced the hourly evolution of the elements concentration with $Z < 11$ and a sensitivity about the ng/m^3 .

Concentrations of fine Pb, Zn (right axis) and of fine S (left axis) along one week can be seen in Fig. 2.2., which can be related to traffic and/or industrial emissions. In Fig. 2.3., and episode of marine aerosol can be seen at the first day, as there is a higher concentration of Cl and Na in the coarse fraction, whilst the amount of coarse Na in the last days, as well as the fine Na, could not be clearly related with sea wind.

Different methods of statistical multivariate analysis will be applied to the results. We will then be able to get a second objective in this phase, which is to determine the sources and their contribution to the concentrations levels of the significant elements in every sampling point.

In a second phase of the project and depending of the results obtained in the first phase, we plan to make a new sampling campaign with the “streaker”, whether in the town of Seville or in Huelva, another city in Andalucía which atmosphere is clearly polluted because of the high industrial activity, with the aim of perform this analysis in the Pelletron accelerator from the CNA. For this purpose, a special setup in the external beam facility similar to that in the Florence laboratory will have to be developed. Then, a second objective constitute the inter-comparison of the analysis techniques between both laboratories with the samples recoiled in the first phase, already measured in Florence, to validate the reproducibility and sensitivity of IBA techniques applied to the air quality analysis.

As a parallel work in this second phase of the project, we plan to collect the daily PM10 and the PM1 fraction in both cities (Florence, Seville and additionally Madrid, where a sampling campaign has been carried out with the “streaker”) for a finest study of the smaller particle size fraction as a first objective. These measurements will be down in the external beam facility and also in the vacuum multipurpose camera, both available in the Pelletron accelerator, to get a second objective: to quantify the losses by sublimation of some elements and estimate the possible radiation damage of the filter, which are the disadvantage of measuring in vacuum. A third objective in this second phase, is the use of the micro-beam facility in this accelerator to obtain elemental maps of the aerosol particles that could help us to have a better understanding of the aerosol composition at the microscopic level.

Uso de radionúclidos atmosféricos en estudios de la erosión del suelo y de la calidad del aire.

Proyecto solicitado dentro del Programa Nacional de I+D orientado.

(Colaboración con los departamentos de Física Aplicada de la Universidad de Sevilla y la Universidad de Málaga)

El proyecto pretende evaluar y cuantificar los procesos de tasas de erosión en una zona semiárida cual es el sudeste español. Adicionalmente, se pretende analizar la influencia de algunos de estos procesos en la evolución de la contaminación de las capas bajas de la atmósfera, influencia motivada por el posible aumento y diseminación de las partículas en la troposfera con origen en la resuspensión de material terrestre.

Para ello se combinarán diversas técnicas nucleares como son técnicas radiométricas para el análisis de elementos radiactivos con origen atmosférico (^{137}Cs , ^{210}Pb o ^7Be) y técnicas de análisis con haces de iones (IBA) para la determinación de la composición de aerosoles y muestras de suelo. Se utilizarán complejos modelos matemáticos para el análisis de la evolución temporal de la composición de los aerosoles recogidos en la zona erosionada y su correlación con el tiempo de residencia de los isótopos radiactivos en la atmósfera. De ello se extraerá información acerca de la velocidad de deposición de los aerosoles y la magnitud y frecuencia de los fenómenos de resuspensión.

Use of atmospheric radionuclides for the soil erosion and the air quality study.

The proposed research project aims to develop and to apply nuclear methods to for the evaluation and quantification of erosion rates in soils from a semiarid region (south-east of Spain). Additionally, it will be analysed the influence of the commented erosion processes in the evolution of the contamination at the lower layers of the atmosphere, due to the increment and dissemination of soil particles with origin in the resuspension of eroded terrestrial material. For this purpose, different nuclear techniques will be combines as radiometric techniques for the analysis of radioactive elements with atmospheric origin (^{137}Cs , ^{210}Pb o ^7Be) and Ion Beam Analysis (IBA) techniques for the characterisation of aerosols and soil samples. Some complex mathematic models will be used or even developed for the analysis of the time trends in the composition of the aerosol, collected at the eroded zone, and its correlation with some parameters as the residence time in the atmosphere of the radioactive isotopes. This will give us information about the deposition velocity of the aerosol and the magnitude and frequency of the

resuspension phenomena.

Huellas de fósiles microbianos en rocas provenientes del Desierto de Ross, Antártida: implicaciones en la búsqueda de la vida pasada en Marte

(Trabajo en colaboración con Jacek Wierzchosel, Servei de Microscopia Electronica, Universitat de Lleida y Carmen Ascaso, del Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC.)

Las comunidades Criptoendolíticas que viven dentro de las rocas de la Antártida son un ejemplo de supervivencia en condiciones de un medio ambiente frío y seco en extremo. La extinción de estos micro-organismos que formaban colonias en las areniscas de la zona del Monte Fleming (Desierto de Ross), estuvo provocada probablemente por el medioambiente hostil. Esto se considera como un buen análogo terrestre de los primeros estadios de la desaparición de la posible vida que existiera en un Marte temprano. Los estudios recientes llevados a cabo por medio de la microscopia electrónica de barrido y con imágenes por detección de electrones retrodispersados y el uso simultáneo de la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X apuntan a la existencia de fósiles microbianos Criptoendolíticos dentro de estas rocas areniscas.

Se requiere un análisis PIXE para profundizar en la caracterización de estas comunidades microbianas que viven dentro de las rocas de la Antártida con el objeto de confirmar su presencia como formas fósiles en estos medio ambientes particularmente adversos. Para ello, se ha realizado en primer lugar una medida de macro-PIXE para la determinación de la composición elemental de los diferentes estratos de las rocas recogidas en el Monte Fleming y la Terraza Linnaeus. Estos estratos muestran diferentes colores que están relacionados con la presencia o ausencia de la actividad microbiana por lo que se han proporcionado las correspondientes muestras para su análisis como pastillas de las capas de las rocas una vez pulverizadas y homogeneizadas. Se han encontrado ciertas diferencias en la composición, tanto en los elementos mayoritarios como en la presencia de elementos traza.

Una vez que hemos identificado los elementos de interés y conocidas sus concentraciones en la roca a nivel macroscópico, debemos realizar medidas micro-PIXE sobre la roca sin pretratamiento, debido principalmente al tamaño microscópico del espacio que aloja los microorganismos, el espacio poroso entre los granos de cuarzo que forman la arenisca. Usaremos la microsonda nuclear para obtener los mapas multi-elementales que podrían confirmar la presencia de las comunidades microbianas.

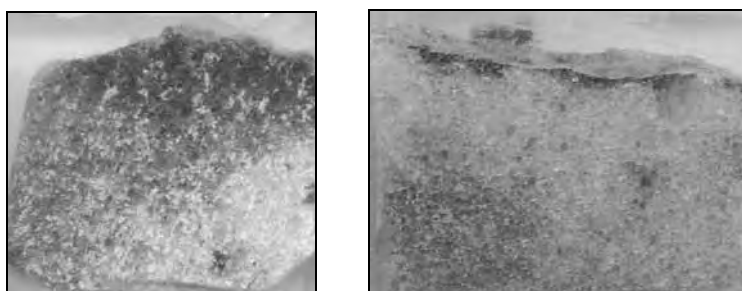


Fig. 2.4. Roca de la Monte Fleming y Roca de la Terrazaq Linnaeus

Microbial fossil record of rocks from the Ross Desert, Antarctica: implications in the search for past life on Mars.

Criptoendolithic microbial communities living within Antarctic rocks are an example of survival in an extremely cold and dry environment. The extinction of these micro-organisms formerly colonizing sandstone in the Mount Fleming area (Ross Desert), was probably

provoked by the hostile environment. This is considered to be a good terrestrial analogue of the first stage of the disappearance of possible life on early Mars. Recent studies carried out by means of the scanning electron microscopy with backscattered electron imaging and the simultaneous use of X-ray energy dispersive spectroscopy point to the existence of Cryptoendoliths microbial fossils within these sandstone rocks (Jacek Wierzchos and Carmen Ascaso).

PIXE analysis have been required to deep in the characterization of these microbial communities living within the Antarctic rocks with the aim to confirm their presence as fossil forms in this particular adverse environment. For this purpose we have first performed a macro PIXE measurement for the determination of the elemental composition in different stratum of the rocks recoiled at the Mount Fleming and the Linnaeus Terrace . This stratum shows different colours that are related with the presence or absence of the microbial activity, so corresponding samples have been provided as pellets of the grounded an homogenized rock layers. Certain differences in the composition have been found, now in the mayor elements now in the trace elements.

Once we have identified the elements of interest and known their concentration in the rock, a micro PIXE measurement could be performed over the rock without pre-treatment, mostly because of the microscopic size of the space that lodge the micro-organisms, the pore size between the quartz grains that forms the sandstone. We will use the nuclear microprobe facility to obtain the multi-elemental maps that could confirm the presence of the microbial communities.

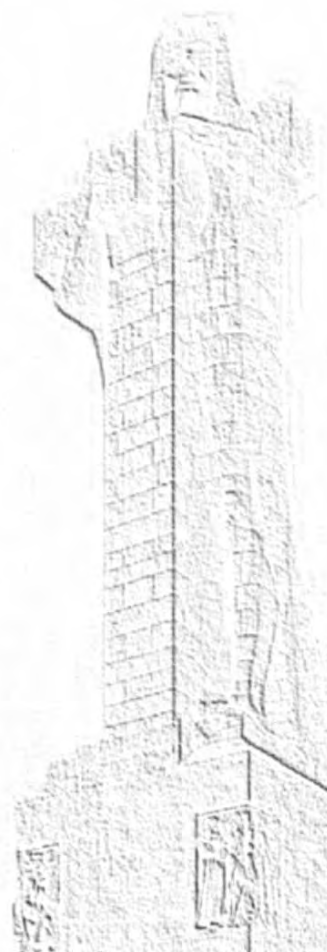
Análisis PIXE de aerosoles recogidos en torno al monumento a Colon en Huelva (España)

(Trabajo en colaboración con el Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Q.A., Universidad de Sevilla.)

EL monumento a Colon en Huelva (SO de España) se construyo en 1929 en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel ante de su desembocadura en el Océano Atlántico. Consiste en una estatua diseñada por Gertrude Whitney, que representa un hombre de pie sobre un pedestal, vistiendo una capa con capucha y abrazando una espada que se extiende desde los pies hasta el pecho. Tiene una altura aproximada de 37 m incluyendo el pedestal. El monumento fue construido en calcarenita y los sillares van anclados con barras de hierro. En las cercanías del monumento existe una extensa área industrial fundada en la década de los sesenta, con una variedad de fábricas químicas y refinerías de petróleo que generan una atmósfera muy contaminada. Debido a su apariencia erosionada, in 1982 se limpio el monumento y se sustituyeron algunos sillares degradados con nuevas piedras y recientemente (1999) se llevo a cabo un trabajo de emergencia debido a la aparición de grietas en algunas partes de la escultura.

Las principales formas debidas a la erosión en el Monumento a Colon son las grietas, fisuras y costras. Las costras y fisuras son mucho más abundantes en la estatua que en el pedestal. También ha habido una perdida de material relacionado con la existencia de las barras de hierros en el interior del monumento. Las costras se encuentran principalmente en las zonas protegidas del relieve del pedestal, en las caras Norte y Oeste.

En el presente, se esta llevando a cabo una investigación para determinar las causas y mecanismos de la degradación del monumento, con el propósito de indicar medidas ya de conservación, ya de protección. Para



ello, el conocimiento de la composición del aerosol que rodea al monumento es muy importante y la técnica que se presenta como la adecuada en este caso es el análisis PIXE, dada la escasa masa de la muestra. Los aerosoles se recogieron cada dos meses, durante una semana, a lo largo de un año completo. El captador estaba equipado de una unidad porta-filtro protegida por una tapa a modo de sombrero para evitar la recogida de lluvia y estaba conectado a una bomba de bajo volumen. Se usaron filtros de policarbonatos (Membranas Nuclepore) con un diámetro de 47 mm y un tamaño de poro de 0.4 μm . También se conectó a la bomba un medidor de flujo de gas.

La técnica de análisis por PIXE se ha usado para la caracterización de estos aerosoles dada su alta sensibilidad con muestras de muy poca masa (bastan pocos μg) junto con la ventaja de constituir una técnica no destructiva. El análisis PIXE es muy adecuado también para la determinación de la composición multielemental en este tipo de muestras, puesto que podemos detectar sobre una veintena de muestras en cada medida.

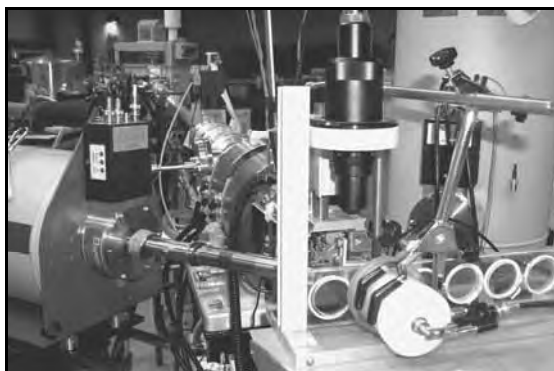


Fig. 2.5.

Para las medidas de estos aerosoles se ha desarrollado un set-up especial en el haz externo del acelerador Tandem-Pelletron de 3MV del Centro Nacional de Aceleradores. Se han usado dos detectores simultáneamente de Rayos-X de Canberra (un SiLi y un LEGe) para optimizar el rango de elementos detectables ($Z > 11$): se ha aplicado un flujo de Helio de unos 5 l/m delante del detector LEGe para evitar la atenuación en el aire de las emisiones de los elementos más ligeros; por otro lado se ha aplicado un filtro tipo “funny” de 500 μm de Myllar frente al detector de SiLi para acentuar la eficiencia de detección de los elementos más pesados. Se ha usado un haz de 3 MeV con una ventana de salida del haz de 25 μm de Kapton © y una taza de Faraday para medir la carga que recibe el haz una vez que atraviesa la muestra fina.

La composición elemental se ha obtenido por comparación con una curva de sensibilidad obtenida a través de un juego de standards finos certificados con un error del 5 % (Micromatter Inc.) , que han sido medidos en la misma geometría que los aerosoles. Los picos correspondientes en el espectro han sido ajustados para 25 elementos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sn, Sb, Ba and Pb) usando el programa de ajuste GUPIX. Los Límites Inferiores de Detección son del orden del ng m^{-3} para los elementos pesados y oscilan hasta los 50 ng m^{-3} para los ligeros.

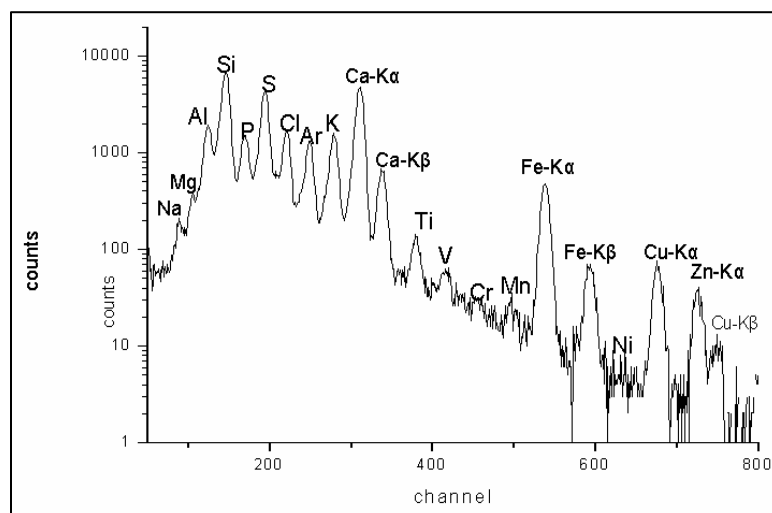


Fig. 2.6. Espectro de un aerosol registrado con el detector LEGe del set-up desarrollado con este propósito en la línea de haz externo del CNA.

Se ha realizado un estudio estadístico, limitado al número de muestras medidas hasta la fecha de este informe, y se han obtenido algunos resultados preliminares. De la matriz de correlación de las concentraciones de los elementos detectados se pueden extraer dos grupos principales. Uno de ellos está compuesto principalmente por Mg, Al, Si, K, Ca y Ti, elementos ligados al suelo que indican un origen natural. El segundo está compuesto por Fe, Mn, Cu, Zn y Pb, con un alto coeficiente de correlación entre ellos y otros menos ligados como S, Co, Ni, P y As. Todos apuntan a un origen antrópico, seguramente industrial dado el entorno que circunda al monumento. Por otro lado, podríamos esperar que el Na y el Cl tuvieran un origen marino en el aerosol, dada la cercanía del mar, sin embargo no aparecen bien correlacionados, lo que apunta a que provengan de fuentes diversas.

Se prevén medidas más extensas tanto de los aerosoles como de las costras del monumento que pueden darnos información sobre los elementos que están interviniendo en su degradación así como de sus posibles fuentes.

Pixe analysis from aerosols collected around Columbus monument at Huelva (Spain).

Columbus Monument in Huelva (SW Spain) was built in 1929 at the junction of the Tinto and Odiel rivers before their outlet into the Atlantic Ocean. It consists of a statue designed by Gertrude Whitney, representing a man to sit on a pedestal, wearing a cloak with a hood and holding a cross that comes from his feet up to his chest. It is ca. 37 m high including the pedestal. The monument was built with calcarenite and ashlar are anchored by iron bars. In the vicinity of the Monument, an extensive industrial area was founded in the 1960s, with a variety of chemical factories and petroleum refineries evolving a strongly polluted atmosphere. Because of their weathered appearance, in 1982 the monument was cleaned and some degraded ashlar were replaced with new stone, and recently (1999) an emergency work was carried out due to the appearance of cracks in some places of the sculpture.

The main weathering forms of the Columbus Monument are cracks, fissures and crusts. The cracks and fissures are much more abundant in the statue than in the pedestal. There has also been a loss of material, in some cases blocks larger than 50 cm. The cracks and the loss of material are related to the existence of iron bars inside the structure of the Monument. The crusts are found mainly in protected zones of the relief of the pedestal, and at the North and West faces.

At present, an investigation to determine the causes and mechanisms of monument degradation, with the purpose of indicating conservation and/or protection actions, is being

conducted. For this purpose aerosols composition found around the monument it is very important. Aerosols were sampled each two months, during one week, along a complete year. The aerosols were collected with a filter unit provided with a top-hat inlet to avoid the collection of rain and large droplets, which was connected to a low volume pump. Polycarbonate filters (Nuclepore membranes) with a diameter of 47 mm and pore size 0.4 μ m, were used. A gas flow meter was put behind the pump.

PIXE has been used for the characterization of the aerosol because of their high sensitivity and the low mass sample requirements, added to other advantages as being non destructive. PIXE is also very suitable for the determination of the multielemental composition of this kind of samples, as we can analyze about two dozen elements in each single measurement.

A special set-up for this aerosol characterization has been reproduced in the external beam of the 3MV Tandem-Pelletron accelerator at the Centro Nacional de Aceleradores. Two X-ray detector from Canberra (Sili and LEGe) are used simultaneously to optimize the range of elements to be detected ($Z>11$): an helium flow of about 5 l/min has been applied between the sample and the LEGe detector to avoid the X-ray attenuation of the light elements in air, and a funny filter of 500 μ m of Myllar has been used in front of the SiLi detector to highlight the sensitivity for the heavy elements. A 3 MeV energy beam have been used with an exit window of 25 μ m of Kapton ©, and a graphite Faraday cup to collect the beam after passing through the sample.

The elemental composition was obtained by comparing the aerosol yields with a sensitivity curve measured in the same geometry on a set of thin standards certified within 5% (Micromatter Inc.). All the X-ray spectra have been fitted for 25 elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sn, Sb, Ba and Pb) using the GUPIX software package. Minimum Detection Limits ranges from below one ng m⁻³ for the heavy elements to 50 ng m⁻³ for the light ones.

Two main groups of elements trough the correlation matrix have been observed. One of them is mostly composed by Mg, Al, Si, K, Ca and Ti, which indicates a natural origin, soil dust. The second one is composed by Fe, Mn, Cu, Zn and Pb, with a high correlation between these elements, and others like S, Co, Ni, P and As. All of them point out to anthropogenic sources, may be industry. Due to the location of the monument, we could expect that Na and Cl in the aerosol came from a marine origin but they are not well correlated because they could come from different sources.

Caracterización de distintas fracciones del aerosol urbano con resolución horaria en la ciudad de Sevilla.

(Trabajo en colaboración con el INFN- Departamento de Física de la Universidad de Florencia (Italia))

Se ha llevado a cabo una caracterización de las fracciones finas y gruesa del PM10 (partículas del aire con un diámetro inferior a 10 μ m) en tres localizaciones de las ciudad de Sevilla, gracias a la técnica de análisis con haces de iones (IBA) combinada con los métodos estadísticos. Las dos fracciones del aerosol han sido recogidas simultáneamente por un captador “streaker” que funciona en modo continuo. La Emisión de Rayos-X Inducidos por Partículas aceleradas (PIXE) se ha usado para obtener una detección multi-elemental simultanea de los elementos con $Z>11$.

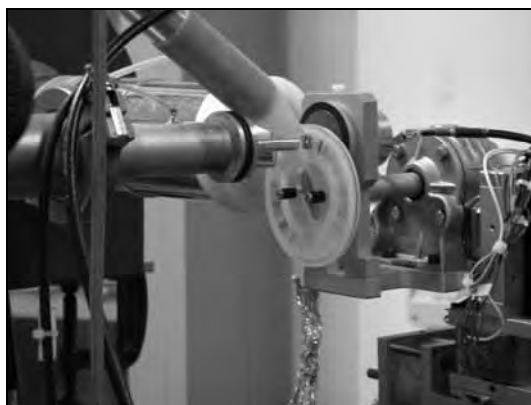


Fig. 2.7. Medida de la fracción fina del aerosol con el set-up de haz externo del acelerador del INFN en la Universidad de Florencia.

Gracias a la gran sensibilidad del método PIXE y a la rapidez en las medidas, hemos sido capaces de realizar un estudio del aerosol que implica un gran número de muestras (1050) con muy poca cantidad de masa cada una de ellas (decenas de μg). El Análisis Absoluto en Componentes Principales (APCA) de la composición elemental de las dos fracciones del PM10 con una resolución horaria, nos ha proporcionado una identificación de las fuentes del aerosol urbano, dado que las fuentes antrópicas, por un lado, manifiestan cambios normalmente en una escala de tiempo más corta que las fuentes naturales (de ahí la importancia de la resolución horaria) y por otro lado, emiten a la atmósfera principalmente partículas finas (de ahí la importancia en la separación de las dos fracciones del PM10).

La campaña de muestreo se extendió entre Febrero y Mayo de 2002 y se realizó en tres puntos distintos de la ciudad: punto A en el centro histórico de la ciudad, y puntos B y C, respectivamente al noroeste y suroeste de la ciudad. Se usó un muestreador de tipo “streaker” by PIXE International Corporation que proporciona un muestreo continuo (a lo largo de una semana con muestras horarias) de las fracciones fina ($\text{PM}_{2.5}$) y gruesa ($\text{PM}_{2.5-10}$) de la PM_{10} .

De las series de muestras recogidas se eligieron tres para su medida PIXE y análisis, una semana para cada punto. Las medidas PIXE se realizaron en el acelerador Van der Graaf del INFN situado en el Departamento de Física de la Universidad de Florencia (Italia), con protones de 3 MeV y un set-up de haz externo diseñado y depurado desde hace décadas en este laboratorio para este tipo de medidas. Los espectros de rayos-X se han ajustado para 24 elementos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr y Pb) usando el software de GUPIX. Las concentraciones elementales se calcularon a partir de la realización de una curva de sensibilidad obtenida de un conjunto de patrones finos (Micromatter Inc.) medidos en la misma geometría que los aerosoles. Durante el año 2003, se desarrollaron los análisis estadísticos multivariantes llevados a cabo para la identificación (gracias al Análisis en Componentes Principales, PCA) y la composición (gracias al APCA) de las fuentes principales.

En general, los promedios de las concentraciones elementales en las fracciones fina y gruesa del PM10 en los tres puntos de muestreo son similares a aquellos que podemos encontrar en la bibliografía sobre otros medios ambientales urbanos europeos.

El plomo merece una mención especial: como es habitual, su concentración en la fracción gruesa suele estar por debajo de los Límites Inferiores de Detección, sin embargo también alcanza valores promedio muy bajos respecto a otras ciudades europeas en la fracción fina ($20 \pm 14 \text{ ng m}^{-3}$). Lo que hemos descubierto gracias al estudio con resolución horaria es que los valores máximos de concentración de plomo fino (hasta 138 ng m^{-3} en el punto C y 88 ng m^{-3} en el punto A) no son debidos a las emisiones de los vehículos, como muestra el análisis APCA.

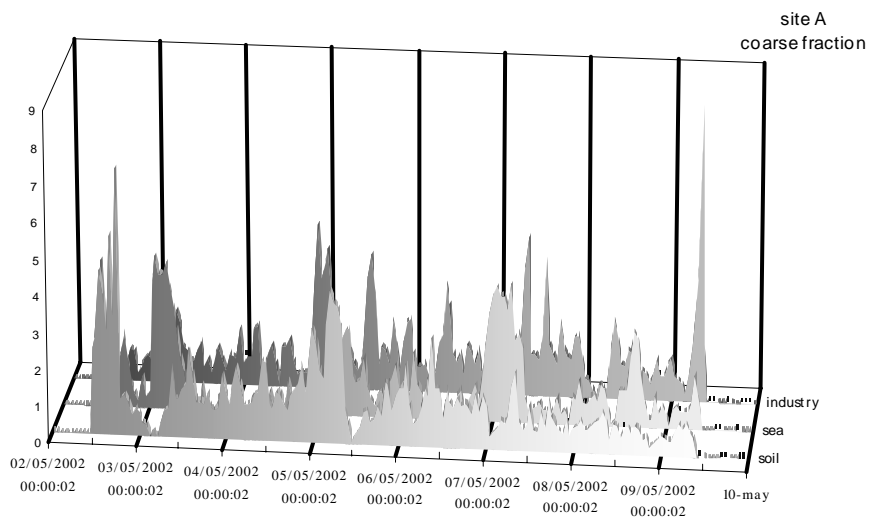


Fig. 2.8. Evolución horaria de las fuentes principales (suelo, mar e industria) determinadas por el análisis multivariante en la fracción gruesa del aerosol recogido en el punto A.

El análisis factorial ha sacado a la luz tres fuentes comunes en los tres sitios: la primera, compuesta principalmente por Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, y Cu en la fracción gruesa, y estos elementos menos el Cu en la fracción fina. Cu junto con PB, Zn y S definen una segunda fuente en la fracción fina, que aparece como una fuente diferenciada también en la fracción gruesa con diferentes “factor loadings” en estos elementos según los puntos de muestreo. En la fracción gruesa aparece una fuente caracterizada por Na, Cl y Mg principalmente.

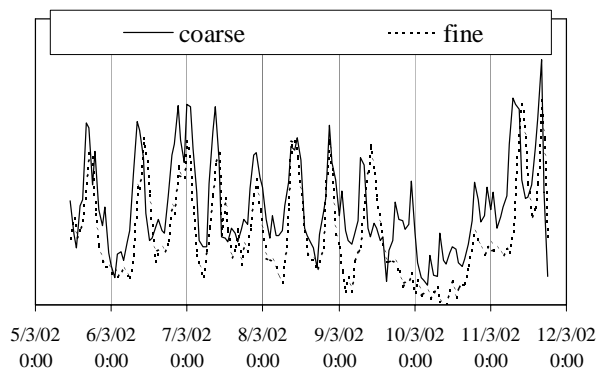


Fig. 2.9. Evolución de la fuente “polvo del suelo” para ambas fracciones en el sitio C. Las unidades son arbitrarias.

Hemos asociado la primera fuente con el “polvo del suelo”, debido a que los elementos con mayores “factor loadings” en esta fuente están relacionados con el suelo. En la Fig. 2.9. se puede ver la evolución horaria obtenida por APCA de esta fuente en el punto C, para ambas fracciones del PM10: el patrón cuasi-periodico de los picos durante las horas punta de trafico y la disminucion durante el fin de semana (los días 9 y 10) muestra la importancia del trafico que se manifiesta como polvo resuspendido.

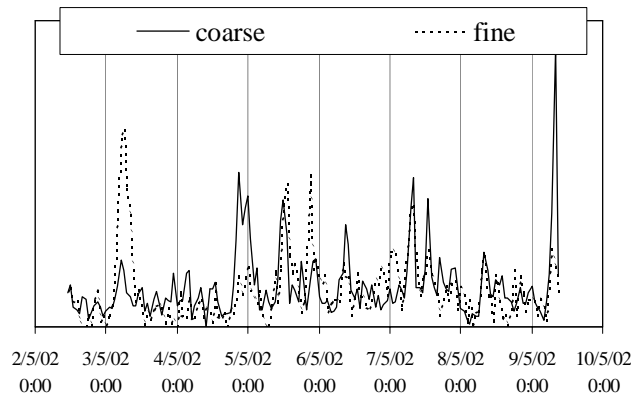


Fig. 2.10. Evolución horaria de ambas fracciones de la fuente “industria” en el punto A. Las unidades son arbitrarias.

La segunda muestra parece tener un claro origen atrófico. Dados los elementos con más peso en ella podríamos pensar que esta relacionada con la emisiones gaseosas de los vehículos (Pb y S) o con el desgaste de los frenos y neumáticos (Cu y Zn), y eso hubiéramos deducido de haber realizado un muestreo con una resolución temporal menos fina. Sin embargo, observando la evolución horaria, no hay ninguna periodicidad que nos indique la influencia del tráfico. El hecho de que algunos picos muy agudos se den en horas nocturnas, cuando no podemos esperar una alta densidad de tráfico, y la existencia de cierta correlación con las direcciones e intensidades del viento a esas horas, sugieren un origen industrial, probablemente industrias del metal localizadas en los polos industriales que rodean la ciudad y también los astilleros u otro tipo de actividades de carga y descarga en el puerto fluvial. A la tercera fuente le atribuimos un origen marino: estudiando las trayectorias de las masas de aire en las horas anteriores a los picos de estas fuentes, así como las direcciones e intensidades del viento local en estas horas, datos obtenidos del INM, se pueden observar algunos episodios de aerosol marino.

Air Characterization of Size-Fractionated Urban Aerosols in Seville (Spain) with hourly resolution

The characterization of the fine and coarse fractions of PM₁₀ in three locations in the town of Seville has been carried out by means of ion beam analysis (IBA) techniques and statistical methods. The two aerosol fractions have been collected simultaneously by a two-stage continuous streaker sampler. Particle Induced X Ray Emission (PIXE) was used to obtain a simultaneous multi-elemental detection (all elements with $Z \geq 11$). Thanks to PIXE high sensitivity, implying short measurement times, we were able to make an aerosol survey in which a high number (1050) of small mass samples were implied. APCA analysis of the elemental composition of hourly size-fractionated PM₁₀ provided a better identification of the urban aerosol sources, since anthropogenic sources usually show a changing time scale smaller than the natural ones and largely involve fine particles.

The sampling campaign lasted from February to May 2002, involving three different points of the city: site A, in the historic centre of Seville, site B and C, in the northwest and southwest parts of the city, respectively. We used a two-stage streaker sampler by PIXE International Corporation (Formenti et al., 1996), which provides a continuous sampling (through one week, with hourly resolution) of the fine (PM_{2.5}) and coarse (PM_{2.5-10}) fractions of PM₁₀.

Three sets of samples have been selected for PIXE analysis, one week for each location. PIXE measurements were performed at the INFN Van der Graaf accelerator at the Physics Department of the University of Florence (Italy), with 3 MeV protons and the external beam setup developed in this laboratory (Del Carmine et al., 1990). All the X-ray spectra have been

fitted for 24 elements (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr and Pb) using the GUPIX software package. The elemental concentrations were obtained by comparison with a sensitivity curve from a set of thin standards (Micromatter Inc.) measured in the same geometry. During the year 2003, multivariate statistical approach was carried out for the identification (by means of Principal Components Analysis, PCA) and the apportionment (by means of Absolute PCA, APCA) of the main sources.

Averages of the elemental concentrations in the fine and coarse fractions of PM₁₀ in the three sampling sites get values similar to those found in the literature about other European urban environments. Lead concentrations are frequently under the Minimum Detection Limit in the coarse fraction and gets very low values also in the fine one (total average 20±14 ng m⁻³). Maximum values (138 ng m⁻³ in site C and 88 ng m⁻³ in site A) are not probably due to vehicle exhausts, as shown by the APCA analysis.

Factor analysis revealed three mean sources: the first is mostly composed by Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, and Cu in the coarse fraction, and all of these elements but Cu in the fine fraction. Cu, joined with Pb, Zn and S defines a second source in the fine fraction, which appears as a differenced source also at the coarse one but with high loading of only some of these elements, depending on the sampling location. A third source is characterised by Na, Cl and Mg in the coarse fraction .

Due to the high loadings of soil related elements, we associated the first source to 'soil dust'. In Fig. 2.9. the hourly evolution of this source in site C, obtained by APCA, is shown, for both the PM₁₀ fractions: the quasi-periodic pattern with peaks during traffic rush hours and the lower values during the weekend (on days 9th and 10th) reveal the importance of traffic in resuspended soil dust (in site C the sampling point is closest to an intense traffic road).

The second source seems to be clearly associated to an anthropogenic origin. It could be related with vehicle exhaust (Pb and S) and with the wear and tear of brake and tires (Cu and Zn), but, observing its hourly evolution, there is not any periodicity that reveals the traffic influence. The occurrence of some sharp peaks at night hours and their correlation with some wind directions suggest an industrial origin, which could be due to some smelters located in the industrial poles of the city and to dockyard activities.

2.1.3. Biología y Medicina / *Biology and Medicine*

Metales pesados en neuronas

(Colaboración con Richard Ortega y Guillaume Deves, del CNAB (chimie nucleaire analytique et bioenvironnementale), CNRS (centre national de la recherche scientifique))

La enfermedad del Parkinson (PD) se caracteriza por movimientos rápidos e involuntarios. Se sabe que son las células de la sustancia negra (SN) las que degeneran y mueren en los enfermos que presentan dicha enfermedad. Estas células tienen dos características importantes: son productoras de dopamina (DA) y contienen neuromelanina (NM).

La dopamina es un neurotransmisor de los impulsos nerviosos y la neuromelanina es un pigmento, que le da color a las células. Es por esto que la zona del cerebro donde se concentran recibe el nombre de sustancia negra.

Por otro lado se sabe que el hierro y el manganeso son metales que están relacionados con las enfermedades neurodegenerativas. Ambos son necesarios para el correcto funcionamiento del organismo, pero tras exposiciones a altas concentraciones se vuelven tóxicos.

El proyecto que se está llevando a cabo consiste en comparar in vitro células productoras de dopamina con células productoras de dopamina y que contengan neuromelanina. Es decir, lo que se quiere es tener un modelo celular que sirva de referencia y otro modelo celular que sea similar a las células que se encuentran en la sustancia negra y que degeneran en la PD.

Para llevar a cabo el estudio de los metales en las células lo que se ha hecho es exponerlas, tanto el modelo de referencia como el de estudio, a dichos metales.

En concreto se está trabajando con células PC12, ampliamente utilizadas en la investigación de enfermedades neurodegenerativas. Se han escogido estas células por ser productoras de dopamina. Por lo tanto estas serán las que nos sirvan de patrón.

Para obtener células que contengan neuromelanina lo que se ha hecho es exponer las células PC12 a 100 μ M de L-Dopa (un precursor exógeno de la dopamina) durante 30 días, y cada dos o tres días reemplazar los dos tercios del medio por medio fresco que contenga 100 μ M de L-Dopa. Se sabe que cuando estas células son expuestas a grandes cantidades de dopamina esta es sintetizada en neuromelanina y se pueden observar los gránulos en su interior (la neuromelanina se acumula en forma de gránulos oscuros en el interior de las células).

Tras obtener ambos tipos de células lo que se hizo es exponer algunas de ellas a manganeso, y otras a hierro. En concreto las exposiciones han sido de 300 μ M de FeSO₄ (para el hierro) durante 24 horas y de 300 μ M de MnCl₂ (para el Mn) también durante 24 horas.

Por lo tanto el resultado final son seis tipos de muestras, tal y como se indica a continuación:

Sin L-Dopa	Con L-Dopa
Sin metales	sin metales
Con Fe	con Fe
Con Mn	con Mn

El cultivo de las células se llevó a cabo en botes de plástico y en monocapas. Para las células sin L-Dopa se realizaron pasajes cada semana, pero sin embargo, no fue necesario ningún pasaje para las células que fueron tratadas con L-Dopa, lo que se hizo fue mantener seis botes de culturas durante todo el mes y medio que duro la preparación. El que no se realizaran pasajes se debe a que la dopamina en altas cantidades es tóxica y algunas de las células morían, por lo que quedaba espacio para el crecimiento normal de las restantes.

Como soporte a la hora de preparar las muestras se usaron soportes metálicos (para una buena liofilización, ya que conducen el calor mejor que los de plástico), y el cultivo se realizó sobre policarbonato tratado con gel de gelatina. Se eligió el policarbonato en lugar del formvar ya que es más resistente para su posterior transporte y por la pobre adhesión de las células en el

formvar. Además debe estar tratado con gel de gelation (fijador celular) ya que este tipo de células no se pueden cultivar en suspensión.

En la preparación de muestras para el análisis en la microsonda nuclear hay que preservar la estructura celular. Para ello se procede a la criofijación a baja temperatura, usando isopentano a -164 grados centígrados, y a la liofilización, también a baja temperatura, a -35 grados centígrados. Trabajamos en ambos casos a presión atmosférica.

Tras todos estos pasos lo que tenemos son 8 muestras de células sin L-Dopa, 6 de células sin L-Dopa y con Mn, 5 de células sin L-Dopa y con Fe, 8 de células con L-Dopa, 8 de células con L-Dopa y con Mn, 8 de células con L-Dopa y con Fe.

Por otro lado también se han preparado muestras para microscopía electrónica. Lo que se hizo es tomar un bote de cultivo de cada uno de los seis tipos de muestras y preparar la resina para su posterior análisis. En este caso el protocolo de preparación ha sido el habitual.

La idea es pues comparar todas las muestras entre si. Para ello se van a utilizar dos tipos de técnicas, la microsonda nuclear y la microscopía electrónica.

Con la primera técnica lo que se pretende es obtener mapas y cuantificar las cantidades de Fe y Mn que hay en las distintas partes de la célula, axon, sinapsis y núcleo, y ver si dependen de si las células contienen o no neuromelanina.

Con la segunda técnica lo que se persigue es obtener imágenes de la distribución de los gránulos de neuromelanina y cuantificar la cantidad de metales, ya que se sabe que los metales tóxicos se fijan en ella.

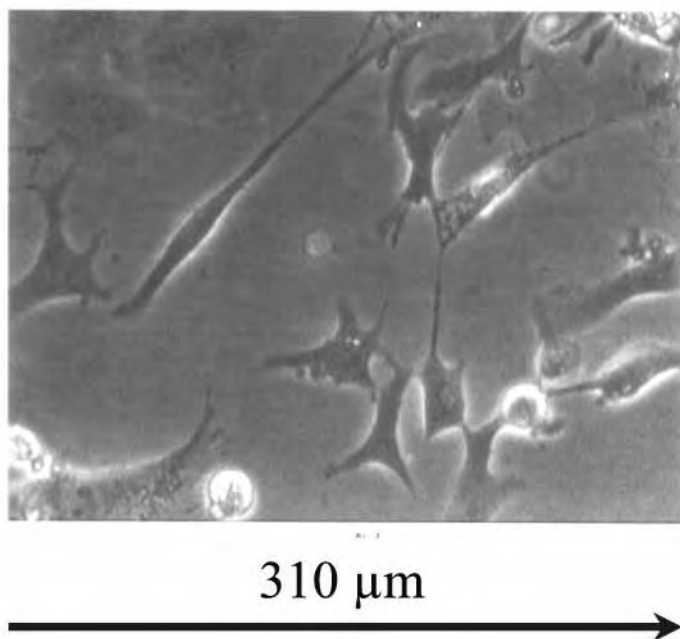


Fig. 3.1. Imagen tomada con un microscopio óptico de contraste de fase. Podemos observar como algunas células comienzan a diferenciarse. Y podemos ver también algunos puntos negros en el interior de las mismas, posiblemente los gránulos de neuromelanina.

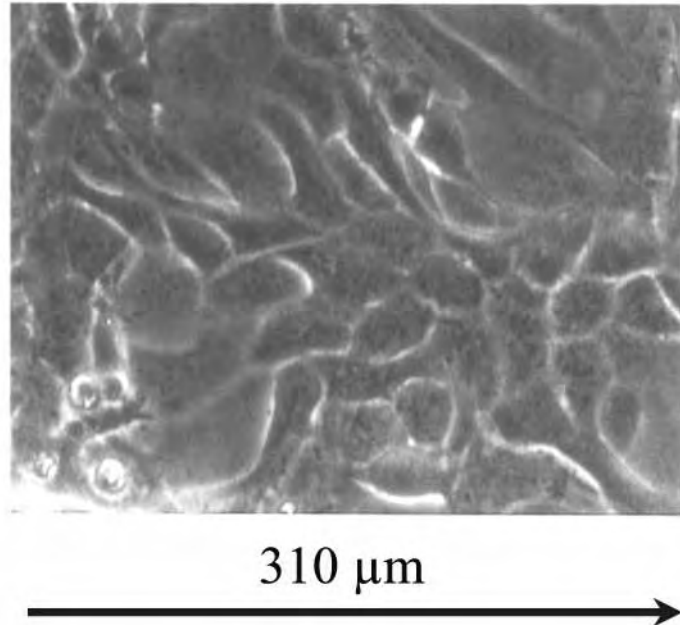


Fig. 3.2. Imagen tomada en las mismas condiciones que la anterior, del mismo bote de cultivo pero en una zona en que las células no están diferenciadas. Podemos observar más claramente los puntos negros del interior.

Heavy Metals in neurons

Parkinson's disease (PD) is characterised by fast and involuntary movement and results from the death of neurons in the substantia nigra pars compacta (SNPC). These type of cells have two important characteristics, they produce dopamine (DA) and contain neuromelanin (NM).

The dopamine is a neurotransmitter of the nervous impulses, and the neuromelanin is a dark pigment which gives the black colors at the cells. The presence of this pigment indicates the name of this brain region.

On the other hand some metals like iron and manganese are involved in neurodegenerative diseases. These two metals are necessary in the body but are toxic for long exposures at high levels.

This project tries to compare in vitro, the cells that produce dopamine with cells that produce dopamine and contain neuromelanin. This last model of cells is very near of the cells which are affected in Parkinson's disease.

In both cases we exposed the cells with iron and manganese independently.

We are working with PC12 cells because these cells produce dopamine and we use them as a model of normal cells.

To obtain cells with neuromelanin PC12, cells have been exposed to 100μM of L-Dopa (it is a precursor of the dopamine) during 30 days. At 2 to 3 days intervals two-thirds of the media were exchanged for media including freshly prepared 100μM L-Dopa. The L-Dopa is rapidly converted to dopamine in the cytosol and this excess is synthesised to neuromelanine. After 30 days we can observe the neuromelanine granules (dark points) inside the cells.

After obtaining the two types of cells some of them were exposed to manganese and others to iron. They have been exposed to 300μM FeSO₄ during 24 hours and 300μM MnCl₂ during 24 hours for the iron and manganese respectively.

Finally we obtained six preparations of cells.

The cells were cultured onto plastic wells and in monolayers. Each week the cells without L-Dopa were changed of culture substrate, but it was not necessary for cells with L-Dopa. The

dopamine at high level is toxic and some of the cells culture died, for this reason the same well cultures were maintained during one month.

For the sample preparation we used aluminium suport (because the metal is a good conductor in order to perform a good cryofixation), and the culture were realised in polycarbonate treated with gelatine gel. The polycarbonate was used instead of formvar because of the resistance for the transport and the poor adhesion of the cells to the formvar.

The cellular structure has to be preserved for the analysis in the nuclear microprobe. So, criofixation and lyophilisation at low temperatures were used. For the cryofixation we used isopentane at -164°C and the lyophilisation was carried out at -35°C and atmospheric pressure.

At the end the different samples of cells are: 8 without L-Dopa, 6 without L-Dopa and exposed to manganese, 5 without L-Dopa and exposed to iron, 8 with L-Dopa, 8 with L-Dopa and exposed to manganese, and 8 with L-Dopa and exposed to iron.

On the other hand we prepared six samples for electron microscopy. With one well of plastic culture of each tipe of cells we prepared six different type of resines for the analysis with electron microscopy. For this preparation the usual protocole was carried out.

We are going to compare all the cells using two different techniques, nuclear microprobe and electron microscopy. With the first technique we want to quantify the amount of iron and manganese in the different parts of the cells, axone, synapsis and nucleus, and look for the differences between cells with and without neuromelanine. With the second technique we pretend to obtain maps of the distribution of the neuromelanine and to indentify and quantify the metals, as it is known that the toxic metals fix in that part of the cell.

Remodelamiento óseo en la osteoporosis

(Colaboración con M.A Zubeldia y J.C. Millán, de la Facultad de Medicina, Cátedra de Obstetricia, Universidad de Extremadura, Badajoz)

La osteoporosis que ocurre en mujeres post-menopausicas, es una de las anomalías de la arquitectura ósea. Los huesos, especialmente los largos como el fémur, se vuelven más frágiles y más propensos a fracturas. Para estudiar la eficacia de distintos tratamientos preventivos contra la osteoporosis en huesos tomados de ratas Wistar, se han usado las microsondas nucleares (NMP) del Centro Nacional de Aceleradores (CNA) y el Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN). Mediante micro-PIXE y RBS se analizaron secciones diagonales de la epífisis proximal de los distintos huesos femorales para determinar las distribuciones de Ca, S, Cl, P y Zn, entre otros elementos. A partir de los cambios estructurales en las regiones críticas del hueso, donde el movimiento es importante, se determinaron las condiciones patológicas o la influencia de los distintos tratamientos.

En este estudio se han usado doce ratas Wistar. Todos los animales excepto dos que constituyeron el grupo de referencia o basal (B) fueron castrados. Las ratas castradas fueron divididas en cinco grupos de dos ratas cada uno. El primer grupo recibió un placebo (C), los otros grupos fueron tratados con estrógenos (E), progesterona (P), una combinación de estrógenos y progesterona (E+P) y raloxifeno (R).

Se cortaron secciones diagonales del hueso femoral de 1 mm de espesor. La orientación de la sección permite ver la epífisis, la zona sometida a tensiones y la diáfisis (Fig. 3.3.). En la epífisis se puede distinguir el cartílago y el centro de osidificación y en la diáfisis y en la zona sometida a tensiones, el hueso trabecular y el hueso compacto.

Las alteraciones más importantes se encontraron en la zona sometida a tensiones, en donde las concentraciones de P y Ca son mayores para el grupo de referencia (B) que para los grupos tratados. El mismo patrón para el P y Ca se encontró en la diáfisis. Además del remarcado descenso del P y Ca después de la castración en las dos regiones mencionadas, se encontraron en todos los grupos tratados (C, E, P, E+P y R) diferencias para los contenidos de S y K (descenso) y Zn (aumento) en la cabeza cartilaginosa de fémur.

Cuando los grupos suplementados son comparados con el grupo C, se encuentran variaciones significantes de Ca en el grupo E+P (aumento) y en el grupo R (descenso) en el hueso cortical de la zona sometida a tensiones y la diáfisis.

También se encontraron diferencias sistemáticas en las concentraciones de Fe y Zn en las regiones epifisiales para todos los grupos suplementados de animales. El grupo R es el único grupo donde las concentraciones de P, Ca y Zn descienden significativamente comparadas con el grupo C.

El ligero aumento en las concentraciones de P y Ca y el descenso en las concentraciones de S, Fe y Zn verificados en los huesos de los grupos suplementados comparados con el grupo C pueden indicar una recuperación ósea. Por tanto, las variaciones elementales observadas pueden indicar un retraso en la resorción ósea y una aceleración de la nueva formación ósea.

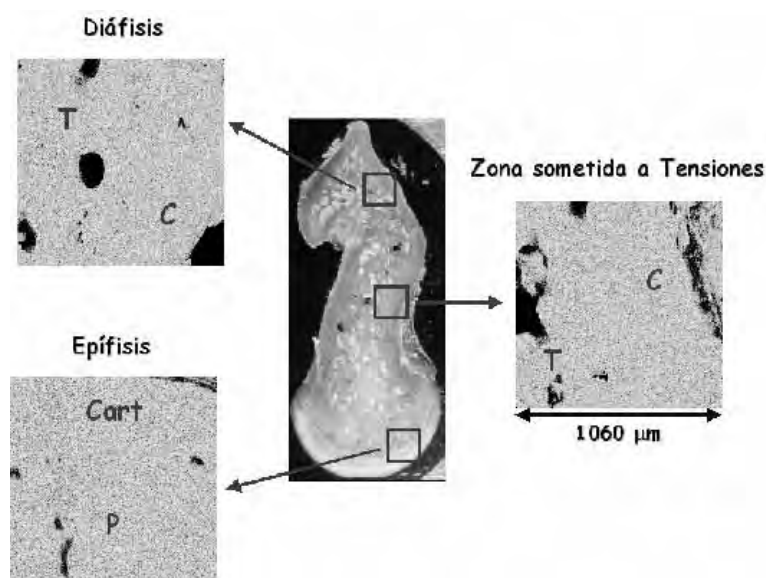


Fig. 3.3. Mapas de Ca de las distintas de las distintas partes del corte. (C) corresponde al hueso cortical, (T) al hueso trabecular, (P) a la zona de proliferación y (Cart) a la zona cartilaginosa.

Long bone remodeling in osteoporosis

One of the abnormalities of bone architecture is osteoporosis as occurring in post-menopausal women. Especially long bones, such as femur, become more fragile and more prone to fracture. The nuclear microprobes (NMP) of the Centro Nacional de Aceleradores (CNA) and Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) have been used for the study of the efficiency of several osteoporosis preventive treatments in bone recovering using Wistar rats as an experimental model. Diagonal cross-sections of the proximal epiphysis of femoral bones were analysed by micro-PIXE and RBS in order to determine the distribution of Ca, S, Cl, P, Zn, among other elements. Structural changes in critical regions of long bones where turnover is important reflecting a pathological condition or the influence of therapy can be assessed.

Twelve female Wistar rats were used in this study. Every animal, except two, which constituted the reference or basal group (B), was ovariectomised. The ovariectomised rats were divided in five groups of two rats each. The first group received a placebo (C), the other groups were treated with estrogen (E), progesterone (P), combination of estrogen and progesterone (E+P) and raloxifene (R).

Femoral bone diagonal cross-sections of 1 mm thickness were cut. The orientation of the section enabled to obtain slices comprising the epiphysis, the epiphyseal plate and diaphysis (Fig. 3.3.). In the epiphysis the epiphyseal cartilage and ossification centre can be distinguish. At the diaphysis and epiphyseal plate trabecular and cortical bone can be assessed.

Alterations that are more representative, were observed for the epiphyseal plate region. P and Ca concentrations are higher for the reference group (B) when compared with treated groups epiphyseal plate region. The same pattern is found at diaphysis region for the P and Ca variations. Apart from the remarkable decrease of P and Ca verified at the epiphyseal plate and diaphysis after ovariectomy, differences for the contents of S and K (decrease) and Zn

(increase) at the femur cartilaginous head were encountered in all treated groups (C, E, P, E+P, and R).

When supplemented groups are compared with C group, significant variations were verified for Ca in the E+P group (increase) and in R group (decrease) at cortical bone of the epiphyseal plate and diaphysis.

Also, systematic differences for the Fe and Zn concentrations are found at epiphyseal regions for all supplemented groups of animals. The group receiving raloxifene (R) is the only group where significant decreased concentrations for P, Ca and Zn were found by report to C group.

The slight increase in P, Ca and the decrease of S, Fe and Zn concentrations verified in bones of supplemented groups by report to C group may indicate a recover from bone loss. Therefore, the elemental variations observed may indicate a delay on bone resorption and an acceleration of new bone formation, as bone mineral loss is faster than bone formation and new bone is less dense than older bone.

Análisis de hojas de *arabidopsis thaliana* en microsonda nuclear

(Colaboración con J.R. Domínguez, C. Gotor y L.C. Romero, del Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis-CSIC de Sevilla)

La fitoremediación es una forma económica de descontaminación de suelos y aguas basada en plantas, y que aprovecha la destacable capacidad de ciertas plantas de concentrar elementos y compuestos del ambiente y lo metaboliza en varias moléculas en sus tejidos, tales como metales pesados tóxicos y contaminantes orgánicos. Hoy en día, la tecnología de fitoremediación se está volviendo de primordial importancia en lo que se refiere a la descontaminación medioambiental, debido al conocimiento emergente de los mecanismos fisiológicos y moleculares y a las nuevas estrategias biológicas y de ingeniería diseñadas para optimizarla y mejorarla. Además, numerosas pruebas desarrolladas en todo el mundo han confirmado que el uso de plantas para la limpieza medioambiental es factible.

La planta *Arabidopsis thaliana* puede ser usada en estudios básicos para mejorar la tecnología de fitoremediación. Haciendo uso de la microscopía nuclear, se han estudiado hojas de esta planta tanto en su variedad salvaje como de varias líneas transgénicas, crecida en un ambiente enriquecido en cadmio bajo diferentes condiciones. Los análisis combinados de micro-PIXE, RBS y SEM, realizados en la microsonda de barrido de protones del CNA, prueban que el cadmio se acumula preferentemente en la región central de los tricomas epidérmiales, como se muestra en la Fig. 3.4., y permiten comparar los efectos de las modificaciones genéticas.

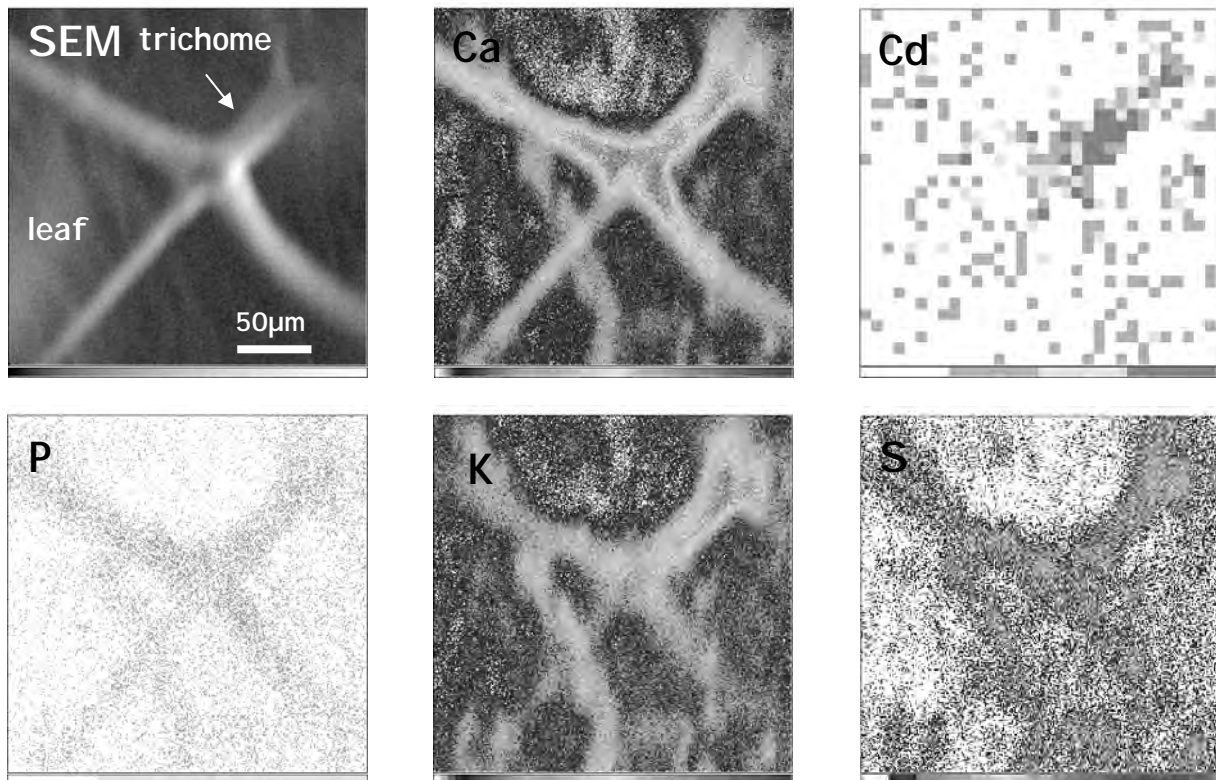


Fig. 3.4. Mapas elementales de los tricomas de la *arabidopsis thaliana*.

Nuclear microprobe analysis of *arabidopsis thaliana* leaves

Phytoremediation is a cost-effective plant-based approach to remediation of soils and waters which takes advantage of the remarkable ability of some plants to concentrate elements and compounds from the environment and to metabolize various molecules in their tissues, such as toxic heavy metals and organic pollutants. Nowadays, phytoremediation technology is becoming of paramount importance when environmental decontamination is concerned, due to the emerging knowledge of its physiological and molecular mechanisms and the new biological and engineering strategies designed to optimize and improve it. In addition, the feasibility of using plants for environmental cleanup has been confirmed by many different trials around the world.

Arabidopsis thaliana plants can be used for basic studies to improve the technology on phytoremediation. Making use of nuclear microscopy techniques, in this paper we study leaves of wild type and transgenic *Arabidopsis thaliana* plants grown in a cadmium-rich environment under different conditions. Micro-PIXE, RBS and SEM analyses, performed on the Scanning Proton Microprobe at the CNA, prove that cadmium is preferentially sequestered in the central region of epidermal trichome and allow comparing the effects of genetic modifications

Análisis de sondas urinarias de látex siliconizado

(Colaboración con L. Picabea, Dpto. Med. Legal; I. García Luque y A. Pascual Hernández, Dpto. Microbiología, de la Facultad de Medicina, Hospital Virgen Macarena, Universidad de Sevilla)

El objetivo de este trabajo es identificar por PIXE las componentes elementales de una sonda urinaria de látex siliconizado que inducen resistencia a ciertos agentes antimicrobianos en patógenos urinarios. Dicho estudio se está realizando dentro del proyecto titulado “Efecto de sondas de látex siliconizado en la inducción de resistencias a antimicrobianos en patógenos

urinarios” (SAF2000-0135) subvencionado por la DGICYT.

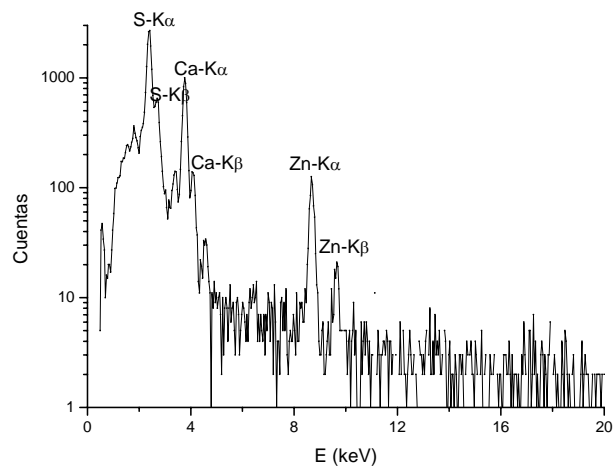


Fig. 3.5. Espectro de PIXE de una sonda urinaria de látex siliconizado.

Analysis of siliconized latex urinary catheters

The aim of this work is to identify by PIXE the elemental components of some siliconized latex urinary catheters. These catheters induce resistance to antimicrobial agents in urinary pathogens. This study has been done inside the project called “Efecto de sondas de látex siliconizado en la inducción de resistencias a antimicrobianos en patógenos urinarios” (SAF2000-0135) subsidized by DGICYT.

2.1.4. Arte y Arqueometría / *Art and Archaeometry*

Estudio arqueométrico de la procedencia de dos esculturas romanas del Museo de Riotinto (Huelva) mediante el análisis IBA de mármoles de distintas canteras combinado con el análisis petrográfico y químico

(Colaboración con Jesús Espinosa y Rosario Villegas, del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Sevilla)

En el museo de Riotinto se encuentran depositadas dos esculturas de época romana (una masculina y otra femenina) esculpidas en mármol blanco. Tras su hallazgo, los arqueólogos se planteaban la posibilidad de que las esculturas procedieran de algún taller de producción existente durante este periodo en la zona, lo cual ha supuesto el objetivo primordial de este trabajo.

Se ha realizado un estudio analítico comparativo entre muestras extraídas de las esculturas y muestras de varias canteras y afloramientos naturales de mármol, explotados o no históricamente. El estudio se ha basado en el contraste de los resultados de dos métodos de estudio: el análisis mineralógico-petrográfico, utilizando técnicas de microscopia y difracción de rayos X, y el análisis elemental mediante la técnica PIXE, con el empleo del acelerador de partículas tipo Tandem del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla.

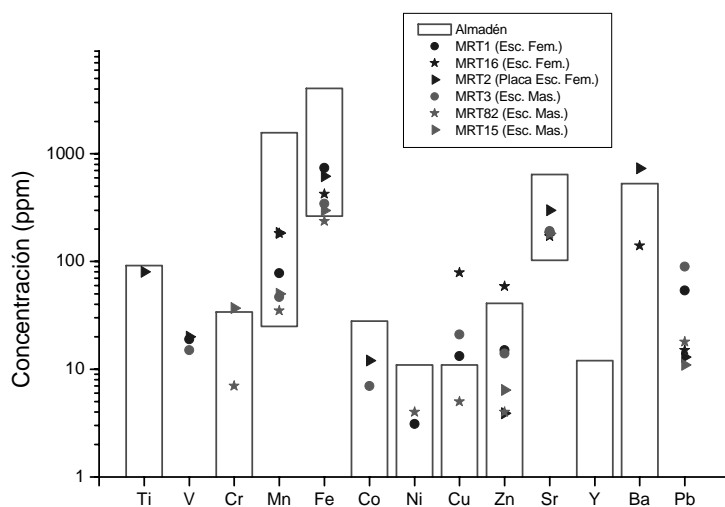


Fig. 4.1.

Se han estudiado un total de 48 muestras, cuatro de las esculturas, y el resto de diversas canteras, en su mayoría cercanas a Riotinto y explotadas en la antigüedad: Almadén de la Plata (Sevilla), Aroche (Huelva) y Fuenteheridos (Huelva). Adicionalmente se han estudiado muestras de otras canteras más distantes de Riotinto, pero históricamente explotadas, como son las canteras de Macael (Almería) e incluso de lugares más lejanos (Carrara y Estremoz).

A partir de las concentraciones de los elementos minoritarios y trazas se han establecido los rangos de concentraciones de cada elemento en las distintas canteras, así como sus propiedades mineralógicas y petrográficas, caracterizando de esta forma cada una de las canteras estudiadas. Esto permitiría establecer la procedencia del mármol de las esculturas mediante la comparación de los resultados obtenidos con los que se obtienen para las diferentes canteras.

Archaeometric study of the provenance of two roman sculptures from the Museum of Riotinto (Huelva) by means of iba analysis of marble from different quarries combined with petrographic and chemical analysis

The Museum of Riotinto holds two white marble sculptures (male and female) from the Roman period. After their discovery, the archaeologists considered the possibility that they were made in a local marble workshop during that period, which is the main object of this work.

A comparative analytical study has been performed between samples from the sculptures and samples from different quarries and natural marble outcrops, historically exploited or not. This study is based on the contrast of the results of two different methods: mineralogical-petrographical analysis, using microscopy and X-ray diffraction, and the elemental analysis provided by PIXE, using the Tandem accelerator of the CNA.

A total 48 samples are under study, two of them from the sculptures, and the rest from the quarries, most of them near Riotinto and exploited in ancient times: Almaden de la Plata (Seville), Aroche (Huelva) and Fuenteheridos (Huelva). In addition, samples from other quarries far from Riotinto, but historically exploited, such as Macael (Almeria) and even further away (Carrara and Estremoz).

Minor and trace element concentrations allow the identification of the concentration ranges for each element in every quarry, together with their mineralogical and petrographic properties, being characteristic of the quarries under study. This characterization would allow the identification of the provenance of the sculptures by comparing the results with those obtained for the different quarries.

Estudio de material cerámico procedente de los Reales Alcázares de Sevilla

(Colaboración con el ICMS, CSIC-US)

El objeto de esta investigación es la caracterización de los materiales constituyentes de restos cerámicos de Al-Andalus de época medieval, así como el estudio de las tecnologías de fabricación cerámica empleadas.

Se están estudiando una serie de fragmentos seleccionados correspondientes a épocas almohade y almorávide procedentes de intervenciones arqueológicas realizadas en los Reales Alcázares de Sevilla. Para ello se están utilizando varias técnicas analíticas como Emisión de Rayos X Inducido por Partículas (PIXE), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Dispersiva de Rayos X (EDX), Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Microscopía Óptica Petrográfica (MOP) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Study of potteries from “Los Reales Alcázares”, Sevilla

The aim of this research is the characterisation of pottery fragments of Al-Andalus in Medieval age and the study of the technologies that were employed for their manufacture.

Some selected pottery fragments from Almohade and Almoravide periods from the archaeological excavations in “Los Reales Alcázares” are being studied. Several analytical techniques are being used: PIXE, SEM, EDX, XRD, XRF, POM and AFM.

Espadas y puñales del bronce final: el depósito de armas del camino de santiago (Puertollano, Ciudad Real)

(Colaboración con Ignacio Montero del Instituto de Historia del CSIC y la arqueóloga Macarena Fernández)

El conjunto de piezas analizado fue encontrado de forma fortuita en el Camino de Santiago en Puertollano y está compuesto por 14 espadas y puñales y algunos otros fragmentos

de metal. Su número, mayor del habitual en los depósitos de las tierras interiores, y su composición casi exclusiva de espadas y puñales le confieren un valor excepcional. El análisis y estudio de este conjunto nos brinda la oportunidad de reflexionar sobre la función de estas armas y sobre la tecnología metalúrgica que las fabricó.

Las piezas se analizaron mediante la técnica PIXE utilizando la línea de microhaz externo del acelerador Tandem de 3 MV tipo Pelletron del CNA.

Dos rasgos definen de manera general la composición de estas espadas y puñales: por un lado se trata de aleaciones de bronce binarias Cu-Sn y por otro de un metal sin apenas impurezas de otros elementos incluido el plomo.

En cuanto a las impurezas hay que señalar que en los metales del Bronce Final de la Península Ibérica los elementos que no constituyen aleación tienen en general una presencia muy escasa, a diferencia de otras zonas centroeuropeas o atlánticas en las que en algunas etapas el arsénico, el antimonio, la plata o el plomo suelen aparecer por encima del 0.5 %. Las impurezas de hierro son extremadamente bajas en el depósito del “Camino de Santiago” y señalan que se trata de una metalurgia anterior al cambio tecnológico en el horno que introduce la colonización fenicia en el mediodía peninsular.

Swords and daggers from Final Bronze Age: the weapon deposit from “Camino de Santiago (Puertollano, Ciudad Real)”

The analysed set of artefacts was discovered fortuitously in the “Camino de Santiago” (Puertollano) and it is constituted by 14 swords, daggers and metallic fragments. The set is of an exceptional value due to the number of artefacts, bigger than the number in similar deposits, and the amount of swords and daggers. Its analysis and study allow the opportunity to think about the function of these weapons and the metallurgical technology that was employed for their manufacture.

The artefacts were analysed by PIXE technique using the external beam line of the 3 MV Pelletron Tandem accelerator at the CNA.

The set of swords and daggers were characterised: they are bronzes made from Cu-Sn alloys with a very low level of impurities even for Pb.

In relation with the impurities, it must be mentioned the metal alloys from the Final Bronze Period in the Iberian Peninsula have a very low level of impurities, specially by comparison with Central European or Atlantic areas where As, Sb, Ag or Pb content is bigger than 0.5 %. The amount of Fe for the deposit of “Camino de Santiago” is extremely low and this fact indicates that they correspond to a previous metallurgy to that where the technological changes in the oven were introduced by the Phoenicians.

Análisis de tintas en manuscritos mediante XRF

(Colaboración con Rosario Villegas, Instituto del Patrimonio Histórico Andaluz, Sevilla)

Se han realizado los primeros análisis sobre manuscritos de alto valor histórico y para ello, dada la delicadeza del material y como método de aproximación, hemos empleado el equipo portátil de fluorescencia de rayos X para la identificación de trazas en las tintas y pigmentos empleados.

Por ejemplo, hemos analizado diferentes textos de un mismo manuscrito, y los resultados han mostrado, en buen acuerdo con los argumentos puramente históricos, que las tintas utilizadas son diferentes. En la Fig. 4.2., mostramos los espectros de la tinta 1, la tinta 2 y el propio pergamino, pudiendo observar las líneas características de los distintos elementos que componen las tintas y el pergamino. La proporción de Fe en la tinta 1 es muy superior, respecto a otros elementos presentes, mientras que en el caso de la tinta 2 esa proporción es comparable a la del propio pergamino. Se trata de unos resultados muy preliminares y sería precisa la realización de un estudio más pormenorizado y sistemático para llegar a una conclusión definitiva, pero aún así las diferencias apreciadas son lo suficientemente claras como para sugerir la diferencia de composición de las tintas de los dos párrafos.

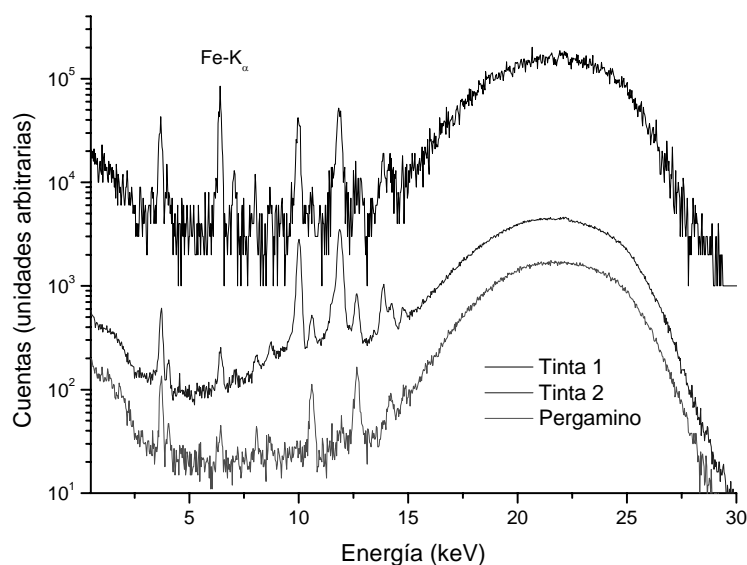


Fig. 4.2. Espectros XRF de la tinta 1, tinta 2 y pergamino.

Inks analysis on a manuscript by XRF

The XRF analysis of inks have been carried out with a portable XRF spectrometer. Figure 4.2 shows x-ray spectra from the parchment and the two different samples of ink. Ink 1 contains a high amount of iron.

Aplicaciones de técnicas nucleares para el conocimiento de la orfebrería antigua en la Península Ibérica

(Proyecto BFM2002-01313 del MCyT entre CNA, Museo Arqueológico de Sevilla y Departamento de Prehistoria y Arqueología)

El propósito de este proyecto se presenta como un estudio arqueometalúrgico aplicado al conocimiento de la orfebrería antigua en la Península Ibérica, desde el Calcolítico a época romana, que amplía actuaciones anteriores y que está basado fundamentalmente en los materiales arqueológicos de oro que se conservan en mayor parte dentro del Museo Arqueológico de Sevilla y completado por piezas de otros museos y colecciones privadas. Se utilizarán técnicas basadas en el uso de haces de iones, principalmente PIXE, y para ello se hará uso de la línea de haz externo del acelerador Tandem de 3 MV instalado en el CNA (Centro Nacional de Aceleradores).

En el proyecto previo “Caracterización de objetos de orfebrería prerromana en el Valle del Guadalquivir mediante técnicas nucleares” (PB98-1141) nos centramos en el estudio y caracterización de la orfebrería tartésica del Valle del Guadalquivir, pretendiendo en el nuevo proyecto una ampliación temporal y geográfica. Nuestro objetivo es aclarar algunas hipótesis o propuestas que han surgido en las últimas investigaciones sobre la producción de objetos metálicos en relación al grado de desarrollo tecnológico y a la complejidad social en la Península Ibérica hasta convertirse en parte del Imperio Romano, poniendo a punto una metodología conjunta y multidisciplinar entre el CNA y el Departamento de Prehistoria y Arqueología, ambos de la Universidad de Sevilla, y el Museo Arqueológico Provincial de Sevilla.

Applications of nuclear techniques to the knowledge of the old jewellery in the Iberian

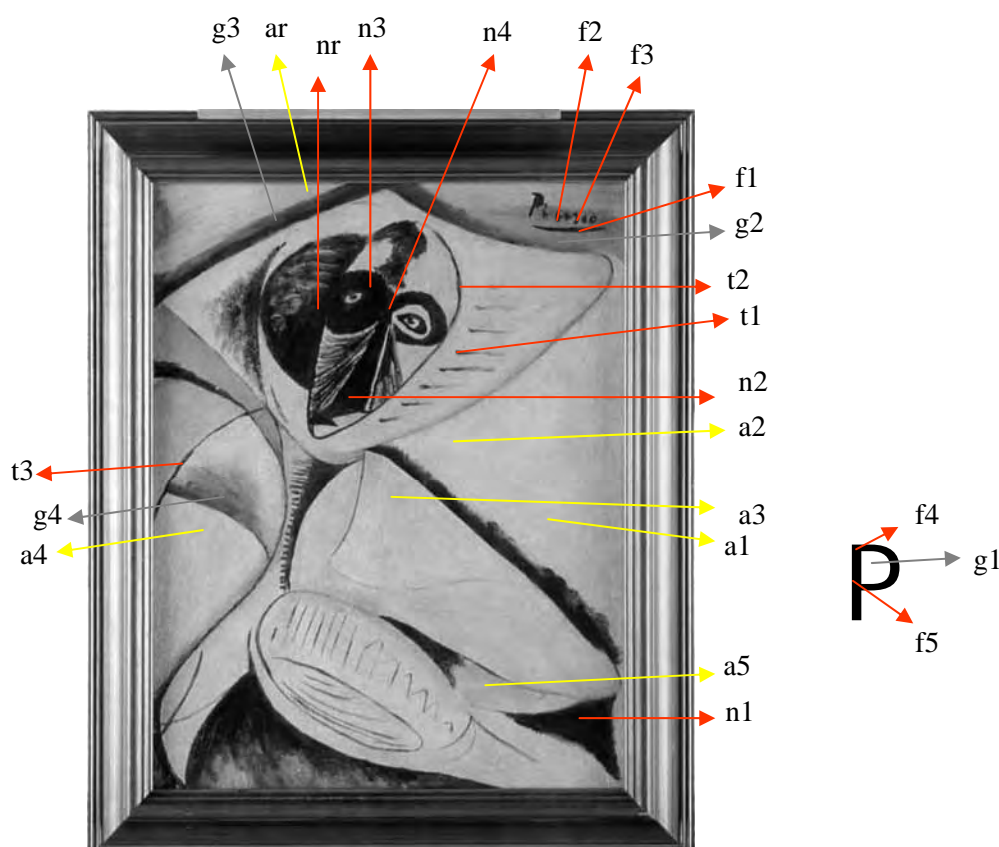
Península

The aim of this research project is the archaeometallurgical study of the old jewellery in the Iberian Peninsula, from the Chalcolithic age to the Roman period, and it is an extension of previous investigations. The most important group of the objects to be studied belongs to the Archaeological Museum of Sevilla, and the nuclear techniques based on Ion Beam Analysis, mainly PIXE, will be used for the analysis. For this purpose, the external beam line of the 3 MV Tandem accelerator of the CNA (Centro Nacional de Aceleradores) will be employed.

Our previous project “Characterization of pre-Roman jewelry objects from the Guadalquivir Valley by nuclear techniques” (PB98-1141) was centred on the study and characterization of Tartessian jewelry in the Guadalquivir Valley, and the new project intends a temporal and geographical extension. Our objective is to clarify some hypotheses that arose from the last investigations relating to the technological development and the social complexity in the Iberian Peninsula before belonging to Roman Empire. For this work, the CNA and the Department of Prehistory and Archaeology of the University of Sevilla, and the Archaeological Museum of Sevilla will continue a methodological and multidisciplinary collaboration.

Análisis de pigmentos en un cuadro por XRF

(Colaboración con Rosario Villegas, Instituto del Patrimonio Histórico Andaluz)



Con el fin de caracterizar los diferentes pigmentos utilizados en la elaboración del cuadro y distinguir posibles diferencias de composición de las zonas negras y la firma, se realizaron unos análisis mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) utilizando el equipo portátil con el que cuenta el Centro Nacional de Aceleradores (CNA)

En los puntos analizados de los diferentes pigmentos se han detectado los siguientes elementos: Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Sr, Ba y Pb. Y hemos llegado a las siguientes observaciones:

1. Los puntos de análisis correspondiente al pigmento amarillo tienen una composición muy homogénea a pesar de la variabilidad de tonos que presenta. Todos se caracterizan por tener proporciones altas de bario y cromo por lo que podría deberse a la utilización del pigmento amarillo de bario (BaCrO_4), el cual suele adquirir un tono verdoso por efecto de la luz, hecho que se observa en el cuadro.
2. Los puntos correspondientes al pigmento negro en las zonas de relleno presentan una mayor variabilidad, aunque se caracterizan todos ellos por una alta proporción de calcio en comparación con los análisis de los puntos correspondientes a la firma, los trazos y el color gris. El pigmento negro podría ser un negro de carácter orgánico.
3. Los diferentes puntos analizados de la firma son bastante homogéneos. La proporción de Ba en todos ellos es muy superior a la existente en los negros de relleno, puede deberse a que el espesor de la pintura en dichas zonas sea menor que en las zonas más extensas de negro y por tanto el bario proviene del color amarillo que hay debajo. La existencia de Fe es la diferencia más notable con el color negro. El pigmento utilizado podría contener óxido de hierro.
4. Los puntos que se corresponde a los trazos de color negro son más parecidos a la firma, aunque se diferencia en la ausencia de Fe.
5. Los puntos de color gris se caracterizan por tener bastante Ba y proporciones de Fe similares a los de la firma, por lo que podría ser una mezcla entre el pigmento amarillo de bario y el pigmento empleado en la firma.

Pigment analysis on a picture by XRF

In order to characterise the different pigments from the picture under restoration (see figure) and to establish possible differences between the black areas and the signature, XRF analysis was performed on different areas of the picture using a portable XRF system .

The elements that were identified are: Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Sr, Ba y Pb. Some remarks can be described:

1. The analysed yellow areas suggest that the composition of the pigments is very homogenous despite the different tones that are present. They have high contents of Ba and Cr. So barium yellow pigment (BaCrO_4) could be identified. In fact this pigment becomes greenish by the effect of the light and this fact is observed on the picture.
2. The black pigment presents a compositional variety. It is observed that in the signature, the lines and the grey areas, the level of calcium is smaller than in the black areas. The black pigment could be from organic nature.
3. The results of the analysed points on the signature are very homogeneous. The amount of Ba is much bigger in those points than in the points of the black areas. This difference in the results could be due to the thickness on the analysed layers. Due to the narrow thickness in the signature, Ba from the yellow background could be excited. By comparison with the black areas, the presence of Fe is the most clear difference of the signature, so iron oxides could be employed.
4. The analysis points on the black lines are more similar to the signature, although iron is not present.

5. The grey areas have a high content of Ba and similar amount of Fe to the signature. Then the grey colour could be identified as a mix of the yellow pigment and the black pigment of the signature.

Análisis de una cruz visigoda de oro mediante la técnica PIXE

(Colaboración con M^a Luisa de la Bandera, Dpto. de Prehistoria y Arqueología, Universidad de Sevilla)

La joyería visigótica en la Península Ibérica está representada por dos tesoros excepcionales: Guarrazar (Toledo) y Torredonjimeno (Jaén). Están formados por cruces y coronas que fueron donados por la realeza y la aristocracia a iglesias de Toledo y Sevilla durante los siglos VI y VII. Los objetos que forman estos tesoros fueron enterrados durante la invasión árabe en el siglo VII. Desde entonces, han sufrido importantes vicisitudes antes de su llegada a los museos donde se guardan y exhiben en la actualidad. Recientes estudios sobre la técnica y composición del tesoro de Guarrazar han puesto de relieve la necesidad de un mayor conocimiento sobre las fuentes y dispersión de estos objetos y del metal base con que se fabricaron.

En el presente trabajo se estudia una cruz de lámina de oro (13.5 cm largo y 6.5 cm ancho), en cuyo cuerpo se disponen seis piedras circulares planas y de cuyos brazos horizontales penden dos hilos de oro con tres cuentas de distintas tonalidades, y del inferior una piedra grabada y una cuenta de pasta vítrea. El perfil morfológico, la ordenación de las piedras y el estilo la caracterizan como una cruz visigoda de los siglos VI-VII. Pertenece a una antigua colección privada y procede de Jaén.

La cruz (Fig. 4.3.) ha sido analizada en el CNA, aplicando la técnica PIXE utilizando la línea de microhaz externo del acelerador tandem de 3 MV del laboratorio. La pieza se irradió con un haz de protones que alcanzaba la muestra con una energía de 2.24 MeV y un diámetro de 110 μm . Los rayos X producidos fueron recogidos por dos detectores: 1) un detector de Si(Li) con un filtro de 20 μm de Zn, filtro selectivo que permite favorecer la detección de los contenidos de Ag y Cu en la matriz de Au, y 2) un detector LEGe sin filtro que permite la detección del Zn de la propia muestra, caso de existir, sin interferencia del Zn del filtro del detector Si(Li).

Los resultados cuantitativos se obtuvieron mediante el programa GUPIX y fueron verificados mediante el análisis de tres aleaciones de oro, plata y cobre.

Se han identificado dos composiciones diferentes en las zonas de uniones de los anillos al cuerpo principal, una de ella se caracteriza por la presencia de cobre y plata y la otra por tener cobre, cadmio y plata; en esta última existe una fuerte correlación entre el cobre y el cadmio lo que supondría una soldadura original, mientras que la primera es debida a una restauración posterior.

PIXE analysis of a visigothic gold cross

The Visigothic jewellery at the Iberian Peninsula is represented by two exceptional treasures: Guarrazar (Toledo) and Torredonjimeno (Jaén). They are conformed by crosses and crowns that were donated by the royalty and the aristocracy to some churches of Toledo and Sevilla during the VI and VII centuries. The items that formed those treasures were hidden during the Arabian invasion at VII century. After that, they have suffered important vicissitudes before their arrival to the museums where they are kept and exhibited at the present.

Recently studies have dealt with the compositional and technical study of the Guarrazar treasure, enlarging the stylistic and formal characterization of previous work, and have established the problematic about the sources and dispersion of the kinds and the metal.

The Visigothic gold cross (13.5 cm long and 6.5 cm wide) presented at this work belongs to a private collection and it was found in Jaén area. So, its study and characterization could provide comparative results. It is a cross made from a gold sheet and four wiriness rings (one in each arm). Six stones are mounted on the front part of the main body. From the horizontal arms hang wires with three semiprecious stones of different colours and from the lower arm hangs a long stone with sun and moon iconographies and a vitreous bead. The morphological outline, the situation of the stones and the style characterize the jewel as a Visigothic cross from the VI-VII century and it is very similar to some crosses of the Torredonjimeno treasure.



Fig. 4.3. Visigothic gold cross (VI-VII centuries).

The Visigothic cross (Fig. 4.3.) has been studied by PIXE technique. The external microbeam system of the 3 MV Pelletron accelerator at the Centro Nacional de Aceleradores (Sevilla) has been used for the measurements. Different regions of the item were irradiated using a 2.24 MeV proton microbeam (110 μm diameter) in order to quantify not only the gold alloy composition but also the possible use of soldering procedure in their manufacture. Two X-ray spectra have been acquired at each analysis point using: a) Si(Li) detector with a 20 μm zinc and 6 cm air filters for heavy elements in a matrix gold b) LEGe detector with 6 cm air filter for light elements.

From the results, we can identify the presence of three different compositions that can be visualized through the spectra of Fig. 4.4. The main body is made of a practically pure gold sheet ($\text{Cu} < 0.20\%$, $\text{Fe} < 0.060\%$) and the upper, right and left rings have similar composition. The soldering areas of those rings revealed a significant presence of cadmium, silver and copper (typically about 4% Cd, 4% Ag and 4% Cu) in a gold matrix. The presence of those elements implies that brazing was used as joining technique: an alloy of metals with a lower melting temperature is introduced at the location to be joined. In the lower ring just copper and silver were detected at the join, but it corresponds to a modern restoration. Some traces of Zn and Fe have been determined using the LeGe detector.

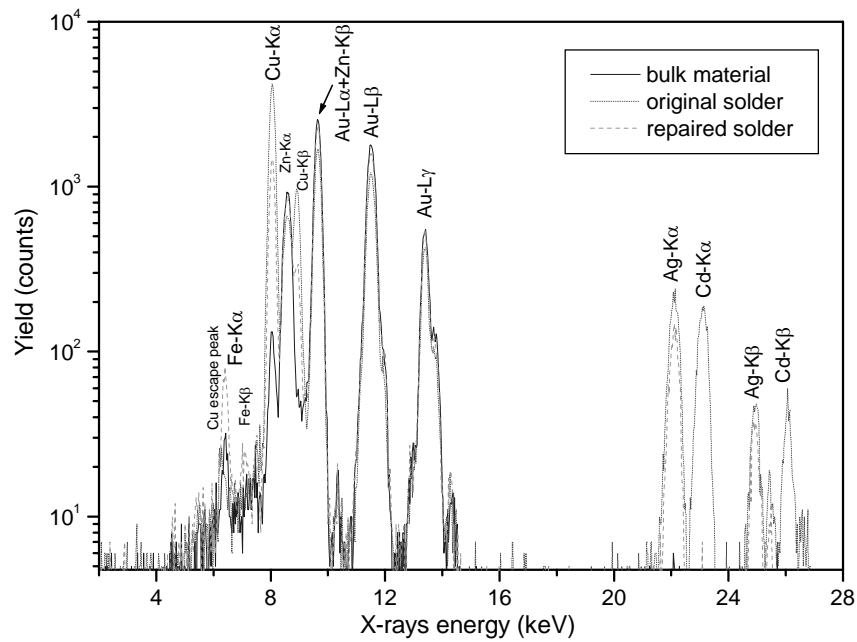


Fig. 4.4. Spectra of the Si(Li) detector (20 μ m Zn +6 cm air filter) on different areas of the Visigothic cross: main body, original solder (upper ring) and repaired solder (lower ring).

A line scan (50 μ m step) was carried out from the wire of the upper ring to the foil of the main body and a strong correlation was observed in the amount of Cd, Ag and Cu. This fact is illustrated in Fig. 4.5., where wire and foil impacts have been also included. The presence of Cd in solders of the antiquity has been extensively discussed and even was associated to a modern restorations or falsifications. However one of the accepted criteria to distinguish between old and modern alloys with Cd is that in the old ones the Cu and Cd amounts are correlated [5], as in the studied cross.

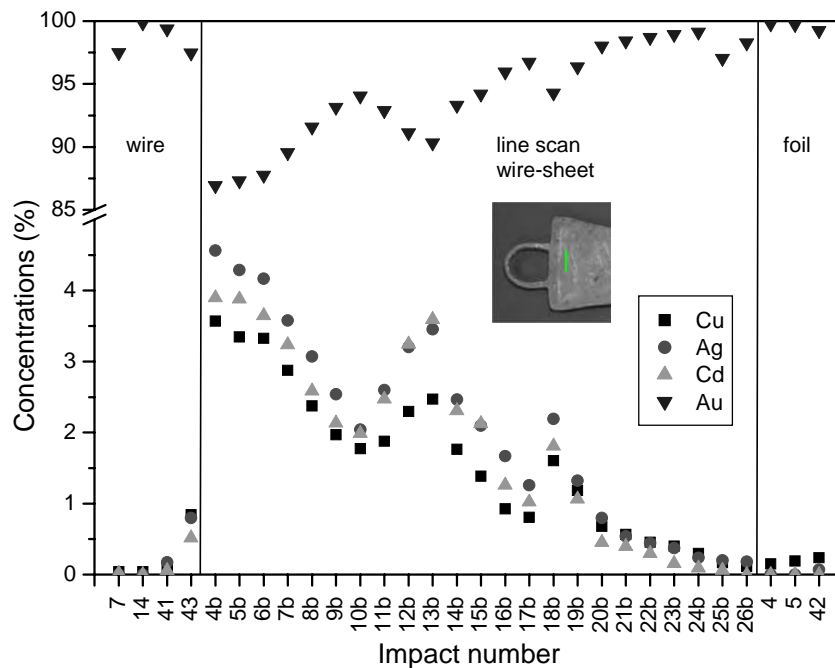


Fig. 4.5. Concentrations of Au, Cd, Ag and Cu (%) determined by PIXE analysis of the Visigothic cross on the wires, on the sheet of the main body and on the scan line from the upper wire to the sheet through the soldering area.

Summarizing, the use of the PIXE technique has allowed the identification of Cd-Ag-Cu-Au alloy as soldering method and the characterization of a modern restoration. Since Cd presence was not identified in the Guarrazar treasure, a systematic and extensive study of Visigothic items would be required in order to clarify possible differences of joining procedures on items from different origins.

Los hallazgos monetales del poblado minero de La Loba (Fuenteobejuna, Córdoba).
Análisis metalográficos

(Colaboración con Francisca Chaves del Dpto. Prehistoria y Arqueología y Paloma Otero del Dpto. de Numismática del Museo Arqueológico Nacional)

Se han analizado monedas proceden de la excavación arqueológica del poblado minero de La Loba (Fuenteobejuna, Córdoba, España), éstas son bronce indígenas y proceden de una amplia variedad de talleres hispanos tanto de la *Uterior* –*Castulo, Obulco, Ilipa* y *Ulia*- como de la *Citerior*: *Arekorata, Belikio, Bolskan, Kelse, Sekaisa, Sekia, Tabaniu* y *Titum*.

Las piezas de las cecas analizadas de la *Uterior* (Fig. 4.6.) –*Castulo, Obulco, Ilipa* y *Ulia*- son prácticamente aleaciones binarias de cobre y plomo, pues las cantidades de estaño son muy bajas, mientras que la mayoría de las de la *Citerior* (Fig. 4.7.) –*Belikio, Bolskan, Kelse, Sekaisa, Sekia, Tabaniu* y *Titum*- son aleaciones ternarias de cobre, estaño y plomo en diferentes proporciones, con cantidades de estaño siempre más altas que las de la *Uterior*, aunque casi todas contienen más plomo que estaño. La excepción es el taller de *Arekorata*, cuyas monedas son de cobre casi puro, con cantidades muy bajas de estaño y prácticamente nada de plomo.

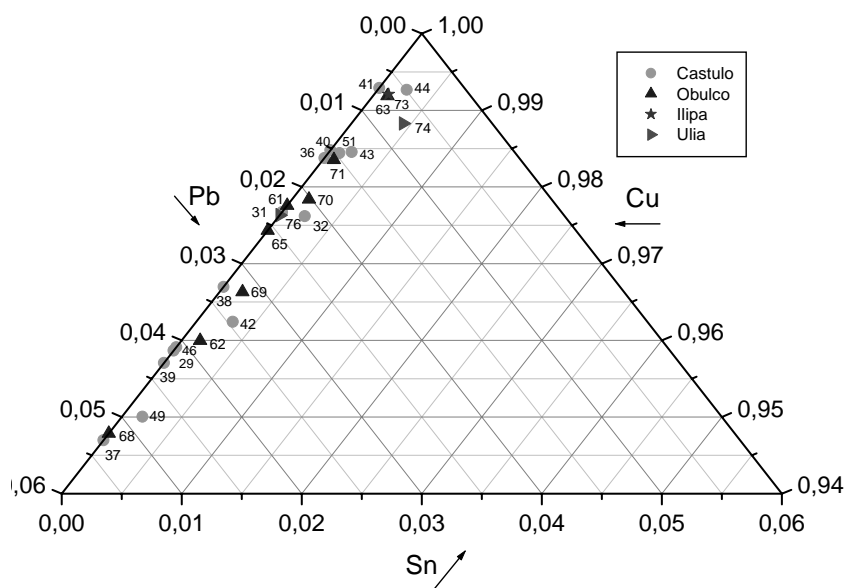


Fig. 4.6. Cecas de *Hispania Uterior*. Diagrama ternario Cu-Pb-Sn

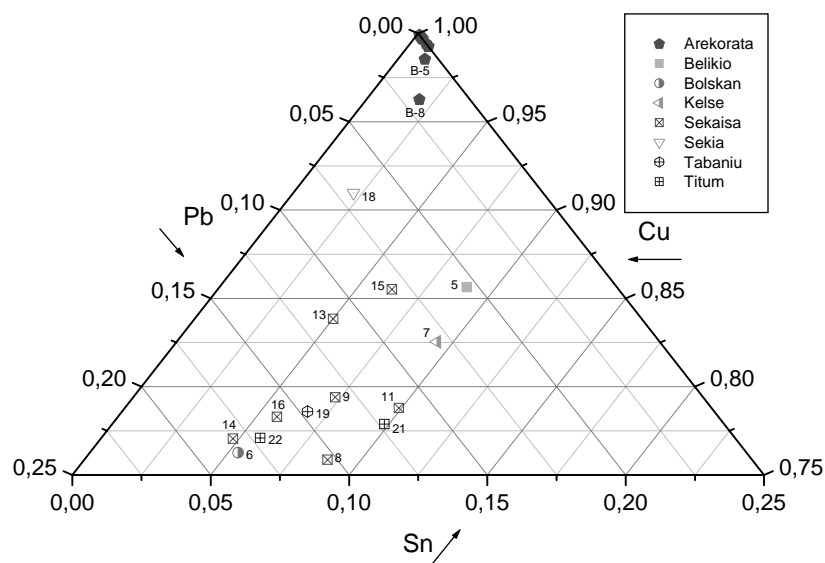


Fig. 4.7. Cecas de *Hispania Citerior*. Diagrama ternario Cu-Pb-Sn

**The monetary findings at the mining village “La Loba” (Fuenteobejuna, Córdoba).
Metallographical analysis**

Several coins from the archaeological excavation at the mining village La Loba (Fuenteobejuna, Córdoba, España) have been analysed. They are made from indigenous bronze and they come from very different Hispanic workshops: *Uterior* –*Castulo*, *Obulco*, *Ilipa* y *Ulia*- and *Citerior*: *Arekorata*, *Belikio*, *Bolskan*, *Kelse*, *Sekaisa*, *Sekia*, *Tabaniu* y *Titum*.

The analysed pieces from *Uterior* (fig. 4.6.) –*Castulo*, *Obulco*, *Ilipa* and *Ulia*- are binary alloys of copper and lead with a very low content of tin. The bigger part of the coins from *Citerior* (fig. 4.7.) –*Belikio*, *Bolskan*, *Kelse*, *Sekaisa*, *Sekia*, *Tabaniu* and *Titum*- are ternary alloy of copper, tin and lead in different proportions, with higher amounts of tin that pieces from *Uterior*. The exception is the workshop from *Arekorata*, which coins are practically pure copper, with very small amounts of copper and lead.

2.1.5. Física Nuclear Básica /Basic Nuclear Physics

Informe del proyecto DINEX

Tras tres años de vigencia, el proyecto DINEX-2002 ha venido desarrollándose según el calendario propuesto inicialmente. Este proyecto se ha beneficiado especialmente por la colaboración de los grupos de investigación de la Universidad de Huelva, el CSIC (Madrid), la Universidad de Sevilla y del Centro Nacional de Aceleradores.

La actividad desarrollada por la colaboración en el CNA puede centrarse en tres aspectos:

1. Sistema de detección de partículas cargadas DINEX.
2. Dispersión de núcleos estables poco ligados.
3. Realización de medidas de interés en astrofísica nuclear.

1. Sistema de detección de partículas cargadas DINEX.

El proyecto FPA2000-1592-C03-02 (“Dispersión de Núcleos EXóticos”), financiado por el Plan de Altas Energías de la CICyT, ha estado vigente entre Octubre de 2000 y Septiembre de 2003. El objetivo de este proyecto era el diseño y construcción de un sistema de detección de partículas cargadas de alta eficiencia, para el estudio de la dispersión de iones radiactivos a energías en torno a la barrera de Coulomb. Parte de los equipos necesarios para llevar a cabo los experimentos con haces radioactivos han sido también parcialmente financiados por la UE a través de la convocatoria de infraestructura FEDER-2001, por la Junta de Andalucía y por el Plan Propio de la Universidad de Huelva. El proyecto, en su totalidad, ha supuesto una subvención en equipos cercana a los 400.000€

La ejecución del proyecto se ha beneficiado especialmente de la actividad realizada en el CNA. A lo largo de estos 3 años se ha comprobado el funcionamiento de la cámara de reacción y los detectores del dispositivo con haces de iones estables.

El primer experimento en el que se ha empleado el equipo DINEX con haces de núcleos exóticos ha tenido lugar entre el pasado 30 de Octubre y el 24 de Noviembre de 2002 en el “Cyclotron Research Center” de Louvain la Neuve (Belgium). En este experimento se han determinado las secciones eficaces elásticas para el sistema ${}^6\text{He}+{}^{208}\text{Pb}$ a bajas energías. Los datos se encuentran actualmente en la fase final de análisis, y esperamos publicar los resultados próximamente.

Recientemente se ha completado el montaje del sistema de adquisición de datos en nuestro laboratorio de la Universidad de Huelva. Este sistema es capaz de procesar la información simultánea de energía y tiempo producida por 136 detectores de Si en modo lista, y se encuentra listo para comprobación en el CNA con haces de iones.

Por otra parte, el proyecto DINEX ha sido recientemente renovado por otros tres años (DINEX-EXÓTICOS, FPA2003-05958) dentro del Plan de Altas Energías con una subvención de 276.000€ Dentro de la nueva actividad investigadora se encuentra el diseño y construcción de un nuevo sistema de detectores de Si, que dotarán al sistema de detección ya existente de un ángulo sólido próximo a los 4π .

2. Dispersión de núcleos estables poco ligados.

Otra de las actividades a realizar dentro del proyecto “DINEX-EXÓTICOS” consiste en el estudio de la dispersión de núcleos estables poco ligados, tales con deuterio y los isótopos estables de litio, a energías en torno a la barrera de Coulomb. En este tipo de experimentos se pretende estudiar el efecto de la polarizabilidad dipolar en la dispersión de núcleos ligeros estables. Estos estudios permitirán entender más fácilmente el papel que juega la polarizabilidad en la dispersión de núcleos radiactivos con halo, tales como en el caso de la dispersión de ${}^6\text{He}$ y de ${}^{11}\text{Li}$.

En este tipo de experimentos se empleará la línea de haz a -15° , denominada “línea de física nuclear básica”, para la que la colaboración DINEX llevó a cabo el correspondiente ensamblaje (válvula neumática, bridas, anillos de sellado, soportes mecánicos), así como su

puesta a punto a lo largo del pasado mes de Julio. Durante las pruebas con un haz de protones a 2 MeV, se obtuvo una transmisión de la línea en torno al 50%. Con la fuente SNICK-II se pudo observar una corriente de 3 μA en la Copa de Faraday situada antes del imán deflector de 90°, y de 1,5 μA en la CF del blanco. Durante las pruebas se empleó el supresor de electrones desarrollado en el CNA para evitar sobreestimar la corriente en la CF.

Una vez comprobado el sistema de adquisición de datos, el sistema de detectores DINEX podrá emplearse para obtener las distribuciones de secciones eficaces elásticas en las reacciones ${}^6,7\text{Li}+{}^{58}\text{Ni}$ y $d+{}^{208}\text{Pb}$ a bajas energías. Se espera realizar los primeros experimentos con haz real a partir de Enero de 2004.

3. Realización de medidas de interés en astrofísica nuclear.

La puesta a punto de la línea de “Física Nuclear Básica” permite desarrollar otras actividades investigadoras aprovechando el equipamiento adquirido por la colaboración DINEX y su potencial humano.

De este modo se han realizado las primeras pruebas para poner a punto un sistema de medida de secciones eficaces de captura (p,γ) en la región de masas intermedias $A\approx 100$. Estas secciones eficaces resultan de interés debido a sus implicaciones en los modelos de abundancia de los elementos. Aunque el origen de las distribuciones de abundancias se entiende relativamente bien, aún existen incertidumbres importantes en la nucleosíntesis de los núcleos generados en procesos-p. Existen distintas teorías que se basan en los procesos tipo rp, pero aún no se ha establecido con suficiente certeza el escenario en el que tales procesos podrían tener lugar. El problema fundamental en la descripción de estas abundancias reside en la ausencia de secciones eficaces experimentales para reacciones tipo (p, gamma) o (α, gamma) que permitan comprobar la validez de los modelos teóricos empleados.

La dificultad principal que presenta este tipo de medidas es el bajo valor de las secciones eficaces de captura, y por lo tanto se requieren sistemas de detección de gran eficiencia. Las pruebas realizadas en el CNA se han centrado por el momento en el estudio de reacciones de activación protónica de isótopos de Mo, empleando blancos naturales. En la prueba realizada durante el pasado mes de Julio se irradió durante 15 minutos un blanco de Mo de 0.1 μm de espesor con un haz de protones de 2 MeV, alcanzando una intensidad promedio en el blanco de 10 μA . El espectro de radiación gamma procedente del decaimiento de los isótopos de Tc se obtuvo empleando el equipo de espectrometría gamma de alta eficiencia del Laboratorio de Radioactividad del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear (Universidad de Sevilla). Los datos experimentales se encuentran actualmente en proceso de análisis.

Report on DINEX project

After 3 years working period, DINEX Project FPA2000-1592-c03-02 has fulfilled research expectations and proposed objectives. The development of research activity has benefited from the collaboration of nuclear physics groups of the University of Huelva, University of Seville, CSIC-Madrid and the Centro Nacional de Aceleradores (CNA).

Research activity in collaboration with CNA can be summarized in 3 main points:

1. System for charged particle detection DINEX
2. Scattering of loosely bound stable nuclei.
3. Measurement of cross sections of astrophysical interest.

1. System for charged particle detection DINEX

The research Project FPA2000-1592-C03-02 (“DIspersión de Núcleos EXóticos”), funded by the “Plan de Altas Energías” of CICyT-Spain, has been carried out between October 2000 and September 2003. The main purpose of this project has been the design and construction of a high efficiency charged particle detection system to study the scattering of radioactive ions at energies around the Coulomb barrier. A sizable part of the needed equipments have been also financed by the EU through program FEDER-2001, Junta de Andalucía and the University of Huelva. DINEX project has finally reached a total budget close to 400.000 €

Project developments have benefit from the research activity carried out at CNA. In the 3 years period reaction chamber and detectors have been tested using low energy ion beams.

First experiment with exotic nuclei using DINEX equipment took place between October-30 to November-24, 2002, at the Cyclotron Research Center in Louvain la Neuve (Belgium). There we measured the elastic cross sections for the system ${}^6\text{He}+{}^{208}\text{Pb}$ at low energies. Data analysis is now in the final stage, and we expect our results to be published soon.

The set up of our data acquisition system have been recently finished in our laboratory at the University of Huelva. This system is able to process time and energy information of 136 Si-detectors in list mode, and is ready for beam test at CNA.

On the other hand, the DINEX project has been renewed for another 3 years period, (DINEX-EXÓTICOS, FPA2003-05958) by the “Plan de Altas Energías” (CICYT) with a budget of 276.000€ One of the new objectives is the design and building of a new set of Si-detectors, which will increase the detection solid angle of the existing equipment to a value close to 4π .

2. Scattering of loosely bound stable nuclei.

Another activity to be carried out in the new project will be the study of scattering of loosely stable nuclei, such as deuterium and Li isotopes, at energies close to the Coulomb barrier. In this type of experiments we foresee to study the effect of Dipole polarizability the elastic and inelastic cross sections. We expect that this information can give some useful insights into the more complicated exotic systems, like in the scattering of ${}^6\text{He}$ or ${}^{11}\text{Li}$.

Experiments with stable nuclei will be carried out at the -15° beam line (also named “basic nuclear physics line”), for which DINEX collaboration provided assembling elements (valves, flanges, view-ports, sealing rings, mechanical support), and performed the necessary setup during last July 2003. Test runs with a 2MeV proton beam demonstrated that a 50% transmission can be achieved. Using the ion source SNICK-II, a current as high as $3\mu\text{A}$ was monitored in the Faraday Cup placed before the 90° bending magnet, and $1,5\mu\text{A}$ was observed on target. The electron suppressor developed at CNA was used during test runs to avoid charge over-counting at FC.

Once the data acquisition is tested, DINEX detector system will be used to measure angular distributions of the elastic cross sections for the reactions ${}^6,7\text{Li}+{}^{58}\text{Ni}$ and $d+{}^{208}\text{Pb}$ at low collision energies. We expect first run tests from January 2004.

3. Measurement of cross sections of astrophysical interest.

Once the “Basic Nuclear Physics” beam line has been put into operation, some other research activities can take the advantage of the existing DINEX equipment and man power.

In this direction we have carried out first test runs to optimize a simple system for the measurement of (p, γ) capture reactions of astrophysical interest in the intermediate mass region $A \approx 100$. This data is of crucial importance in the models for nuclear abundance. Although the origin of the nuclear abundances is well established, there are still important uncertainties in the nucleo-synthesis of p-process nuclei. There are some theories based in rp-process, but still is not clear which scenario will be the most appropriate. The main problem in theoretical descriptions of nuclear abundances is the lack of experimental information in the (p, γ) or (α, γ) reactions needed to test theoretical models.

The main technical difficulty of this research is the low cross section values for the capture reactions of interest, and therefore the high efficiency detection systems needed. Recent test runs at CNA has been dedicated to proton activation of Mo isotopes. A 2MeV proton beam of $10\mu\text{A}$ was used to irradiate during 15 minutes a natural Mo target of $0.1\mu\text{m}$ thickness. The decaying spectrum of Tc isotopes was then recorded using a high efficiency germanium detector at the Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear (University of Seville). Data analysis is now in progress.

2.2. Proyectos en preparación / *Future Projects*

2.2.1. Línea de haz externo del Ciclotrón y de implantación del acelerador Tandem.

El nuevo acelerador tipo Ciclotrón abre las posibilidades a la investigación con protones de mayor energía (18 MeV) que la disponible en el acelerador Tandem (6 MeV). Para ello se va a instalar una línea experimental en el Ciclotrón que permitirá realizar estos experimentos, con partes móviles para poder realizar experimentos también en el Tandem, incluyendo la implantación iónica.

La línea del haz externo del Ciclotrón estará compuesta por dos tramos. El primero estará ubicado en la sala del Ciclotrón y constará esencialmente de un doblete cuadrupolar y un “shutter” delante del tubo de vacío que permite que el haz llegue a la sala de I&D a través de una pared de 2 metros de espesor. De esta manera, cuando el Ciclotrón esté produciendo radioisótopos se podrá acceder a la sala de I&D si el shutter se encuentra en la posición correcta. Este tramo se montará al mismo tiempo que el Ciclotrón.

El segundo tramo se encontrará en la sala de I&D y constará de un cuadrupolo, un “scanner” magnético para asegurar que el haz incida sobre la muestra en forma uniforme y una cámara para colocar las muestras a irradiar. El scanner estará montado en un soporte, y la cámara y sus accesorios en otro, a fin de que ambos grupos de elementos puedan ser trasladados fácilmente a la sala Tandem y allí reconectarlos. De esta forma, a los experimentos con protones de 18 MeV realizados cuando esta cámara se encuentre en el Cyclotron se les podrá sumar los que impliquen todos los iones que pueda acelerar el Tandem.

Respecto a los protones de 18 MeV, se utilizarán en principio en dos campos: daño por radiación a circuitos electrónicos a ser usados en satélites artificiales (simulando rayos cósmicos), e irradiación de dispositivos de potencia a fin de reducir el tiempo de respuesta de los dispositivos semiconductores. Con los haces del Tandem se trabajará fundamentalmente en el campo de la implantación iónica.

Cyclotron external microbeam line / Tandem implantation line

The new Cyclotron accelerator opens up new research possibilities with higher energy protons (18 MeV) than those attainable with the Tandem accelerator (6 MeV). For performing these experiments, a new experimental line will be set up in the Cyclotron, with movable parts that will be used with the Tandem accelerator if necessary, including the possibility of ion implantation.

The external beam line of the Cyclotron is formed by two sections. The first one will be placed inside the Cyclotron vault, and will consist of a quadrupole doublet and a beam shutter right in front of the vacuum line, allowing the beam to reach the R&D vault through a 2 meter thick wall. In this way, the R&D vault can be accessed even during radioisotope production by shutting the beam. This section of the line and the Cyclotron will be set up at the same time.

The second section will be placed in the R&D vault and consists of a quadrupole, a magnetic beam scanning system, for rastering the beam over the sample surface uniformly, and a vacuum chamber for the irradiation of samples. The scanner will be mounted on a support, and the chamber and its accessories will be mounted in another one, so that both groups can be easily moved to the Tandem hall to be reconnected there. Therefore, apart from the experiments performed with 18 MeV protons in the Cyclotron, with this line it will be also possible to perform all the necessary experiments involving other ions and energies available with the Tandem.

At present, 18 MeV protons are intended to be used in two fields: irradiation damage in satellite electronic integrated circuits (simulation of cosmic rays), and irradiation of power devices, with the purpose of reducing the response time of semiconductor devices. When the line is attached to the Tandem, the main use will be the ion implantation of materials.

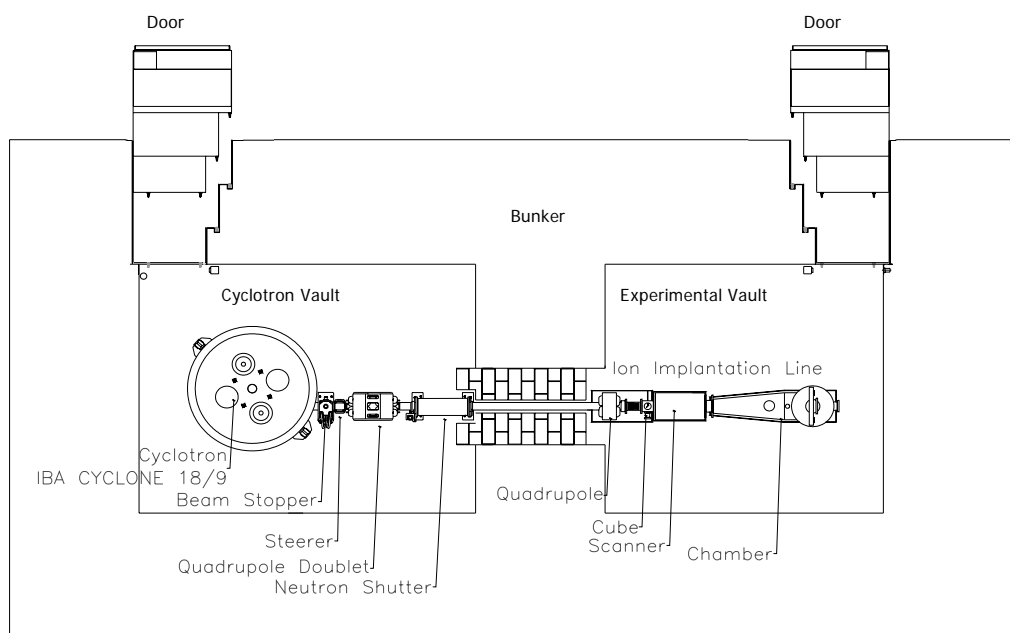


Fig. 1.1. The external Cyclotron beam line. The ion implantation line can be moved to the Tandem vault.

2.2.2. Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS)

1) Introducción.

La Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS) es una de las técnicas que en los últimos tiempos ha pasado de representar únicamente un proyecto (de hecho, una de las líneas de investigación que desde un principio se encontraba en los planes del Centro Nacional de Aceleradores) a ser prácticamente una realidad. Gracias a la aportación de fondos FEDER, se ha adquirido ya un sistema de AMS que está siendo construido por *High Voltage Engineering* (Holanda) y que será entregado a mediados del año 2005. Esto ha conllevado y conlleva actualmente una importante carga de actividades encaminadas a la adecuación de las instalaciones del CNA a las necesidades del sistema de AMS que, como decimos, se alojará en él en breve.

2) La técnica de Espectrometría de Masas con Aceleradores.

AMS es una técnica en la que se acoplan la espectrometría de masas tradicional y la utilización de un acelerador lineal con el objetivo de detectar radioisótopos que se encuentran en la naturaleza en cantidades extremadamente bajas tanto en concentraciones como en actividades. Este hecho, precisamente, hace que los métodos radiométricos no sean útiles para su detección. La base física de AMS se encuentra, por un lado, en la diferencia entre las trayectorias que iones de distinta masa siguen dentro de un campo magnético. Por otra parte, el hecho de que estos iones posean energías muy altas permite eliminar importantes fuentes de interferencia en la medida. Por ejemplo, las moléculas de masa similar a la de los iones de interés son eliminadas en el *stripper* del acelerador. Además, los isóbaros pueden separarse gracias a las propiedades nucleares, ya que éstas no se manifiestan a baja energía, pero sí a alta energía.

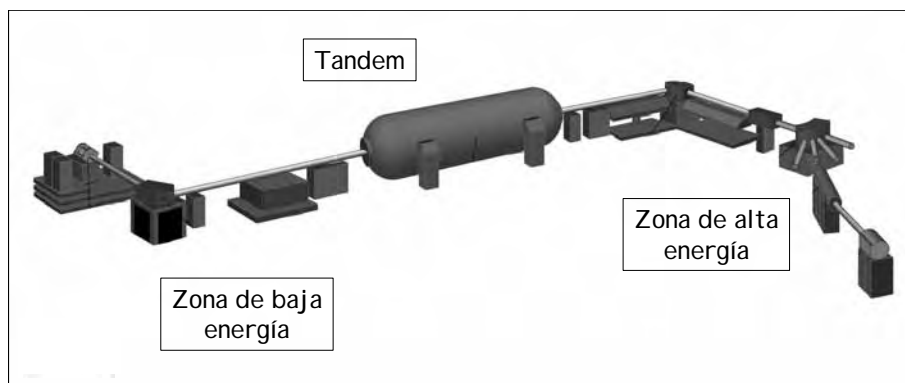


Fig. 2.1. Esquema típico de una instalación de AMS. Typical scheme of an AMS facility.

En la Fig. 2.1. se muestra el esquema típico de un sistema de AMS con sus tres partes fundamentales bien diferenciadas: Zona de baja energía, donde se extraen los iones de la muestra y se lleva a cabo un primer análisis; Tándem, donde se acelera el haz de iones; y Zona de alta energía, donde se lleva a cabo el análisis definitivo de los iones.

Las aplicaciones de AMS son múltiples como consecuencia de su enorme sensibilidad, y van desde el Medio Ambiente a la Astrofísica pasando por la Medicina, Arqueología, Paleontología, Climatología, etc.

3) AMS en el CNA.

Como se comentó anteriormente, el CNA ha adquirido un sistema de AMS que en la actualidad está acabándose de diseñar y cuya construcción comenzará en breve con el objetivo de ser instalado a mediados del próximo año. Se trata de un *Tandetrón* de 1 MV destinado a la detección de isótopos como el ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{129}I e isótopos de Pu. Su versatilidad, por tanto, implica que, como se espera, podrá servir de herramienta a una amplia comunidad científica no sólo de la Universidad de Sevilla sino de fuera de ella. En este sentido cabe señalar que, por ejemplo, el ^{14}C es un radionúclido que posee aplicaciones en muchísimos campos y la instalación de AMS del CNA será la única existente en España capaz de ofrecer la técnica a esta comunidad científica.

Además de las múltiples aplicaciones del ^{14}C , el sistema permitirá abordar problemas dentro otras disciplinas tales como medio ambiente (^{10}Be , ^{129}I y Pu), medicina (^{26}Al), climatología (^{10}Be), etc.

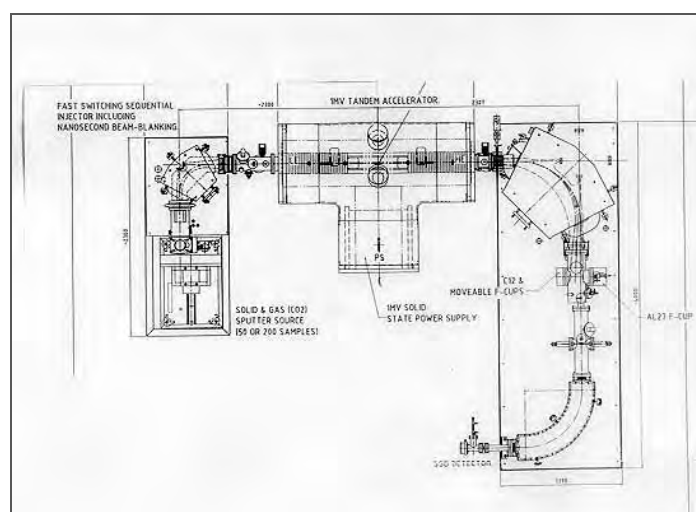


Fig. 2.2. Diseño previo del sistema de AMS que se instalará en el CNA en 2005. Preliminary design of the AMS system that will be installed at CNA in 2005.

El tamaño relativamente pequeño de este sistema permitirá instalarlo en un laboratorio especialmente ideado desde el principio para AMS situado en el sótano del edificio. Por otra

parte, a pocos metros de esta sala se instalará un laboratorio de preparación radioquímica de muestras que estará especialmente diseñado para ^{14}C pero que podrá utilizarse para otros tipos de muestras.

4) Resumen.

En los últimos años, por tanto, el proyecto de implantación de la técnica de AMS en el CNA ha tomado cuerpo definitivamente con la adquisición del sistema (actualmente en construcción). Para ello se ha actuado especialmente en la adecuación del edificio a las necesidades del mismo.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

1) Introduction.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS) is one of the techniques that have recently passed from being one of the projects of the CNA to be a reality. In fact, CNA has lately signed with the Dutch company High Voltage Engineering (HVE) a contract for the construction of an AMS system. This will finally be finished by May 2005. Because of this, a large number of activities were carried out during 2002 and 2003 and are still being done currently. The objective at this moment of the project is to condition CNA for the necessities of the new AMS facility.

2) The Accelerator Mass Spectrometry technique.

AMS combines both traditional mass spectrometry and the use of linear accelerators. This permits to detect certain radioisotopes which are present in the environment but at very low quantities. Their activities are also very low and this makes it very difficult to use counting techniques for their detection. It is known that ions with different masses follow different ways into a magnetic field. The accelerator has a double function. First, the molecules break at the terminal stripper. Second, the nuclear properties of the ions are revealed at high energies. This makes possible the use of nuclear detectors to separate ions different from the interesting one.

Fig. 2.1. shows the typical scheme of an AMS facility, which consists of three different parts: Low Energy zone, Tandem and High Energy Zone. Ions are extracted from the sample at the ion source in the low energy zone, where a first mass analysis is carried out. Then, the beam is accelerated in the tandem and the final mass analysis is done at the high energy zone. Due to its high sensitivity, AMS has a large number of applications. It can be used to solve problems concerning Environmental Science, Astrophysics, Medicine, Archeology, Paleontology, etc.

3) AMS at CNA.

As commented before, CNA has recently acquired an AMS system which is currently under the late design phase and will be soon constructed. It will be installed at CNA by May 2005. It consists of a low energy AMS system based on a 1 MV Tandem dedicated to the detection of ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{129}I and Pu isotopes. It is expected to work as a useful tool for a wide scientific community not only from the University of Sevilla but out of it. For example, it is known that ^{14}C can be applied to a large number of studies belonging to very different scientific areas. The one at CNA will be the only facility able to do this kind of analysis in Spain.

Besides the large number of applications of ^{14}C , this facility will be able to face problems concerning Environmental Science (^{10}Be , ^{14}C , ^{129}I and Pu), Medicine (^{26}Al and ^{14}C), Climatology (^{10}Be and ^{14}C), etc.

Thanks to the small size of the system, it will be installed in a laboratory placed at the underground of the CNA. Close to this laboratory, a radiochemistry one dedicated to the preparation of AMS samples will be set up. This has been designed especially for ^{14}C samples, but other types of samples will also be prepared in this laboratory.

4) Summary.

In the last years, the project of an AMS facility at CNA has been definitively carried out with the acquisition of an AMS system which is currently under construction. In the last months, the CNA activities have consisted mainly on adapting the building to the AMS system requirements and the design of a radiochemistry laboratory for preparation of AMS samples.

2.2.3. Laboratorio del Ciclotrón y Radiofarmacia



Fig. 3.1. Ciclotron del CNA

La ampliación del edificio del CNA para albergar un ciclotrón finalizó a principios de 2003. En Enero de 2004 se recibió la Autorización de Funcionamiento de la Dirección General de Energía Nuclear, tras informe favorable del Consejo de Seguridad Nuclear. Los fines de la ampliación de la instalación con este nuevo acelerador son:

§ Producción de los radioisótopos necesarios para las exploraciones con la técnica de tomografía de emisión de positrones (PET), y síntesis de los radiofármacos marcados con ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , ^{18}F .

§ Técnicas de irradiación con protones de materiales de interés tecnológico y/o biológico para estudios de daño por irradiación e implantación iónica (línea de haz externo de investigación).

§ Exploraciones de pacientes por técnica PET.

§ Exploraciones de roedores por técnica PET en escáner específico (microPET) para investigación.

§ Estudio y desarrollo de nuevos fármacos para la técnica PET

La ampliación consta de dos búnkeres que albergan el ciclotrón y la cámara de irradiación de materiales, laboratorios de radiofarmacia y control de calidad, y salas de tomografía.

Para llevar a cabo las tareas de síntesis de radiofármacos e investigación farmacológica la Universidad de Sevilla suscribió un acuerdo con Schering España en Octubre de 2003. Mediante este acuerdo Schering suministrará el resto de equipamiento necesario para completar el laboratorio de radiofarmacia, así como un tomógrafo PET para pequeños animales.

La Fig. 3.2. muestra la disposición de la sala del ciclotrón del CNA.

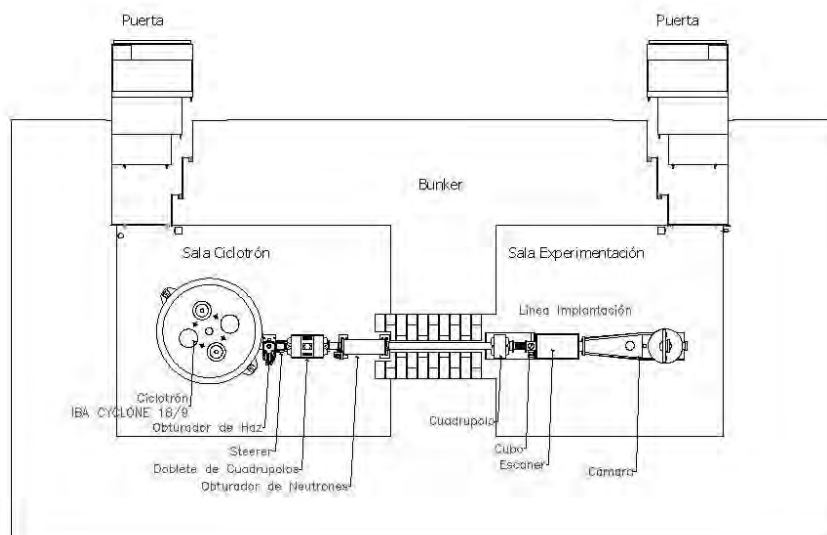


Fig. 3.2. Disposición del ciclotrón y la línea externa de investigación en los búnkeres blindados.

Descripción del Ciclotrón

Está fabricado por la empresa belga Ion Beam Applications (IBA). El modelo es el Cyclone 18/9. Es un ciclotrón de ión negativo capaz de acelerar protones hasta 18 MeV y deuterones hasta 9 MeV. Dispone de ocho salidas de haz, siete de las cuales se destinan a la producción de radioisótopos de semivida corta, y la octava a transportar el haz hacia el búnker de investigación mediante una línea de transporte de haz (línea externa).

La disposición y uso de los ocho puertos de blancos se muestra en la Fig. 3.3.

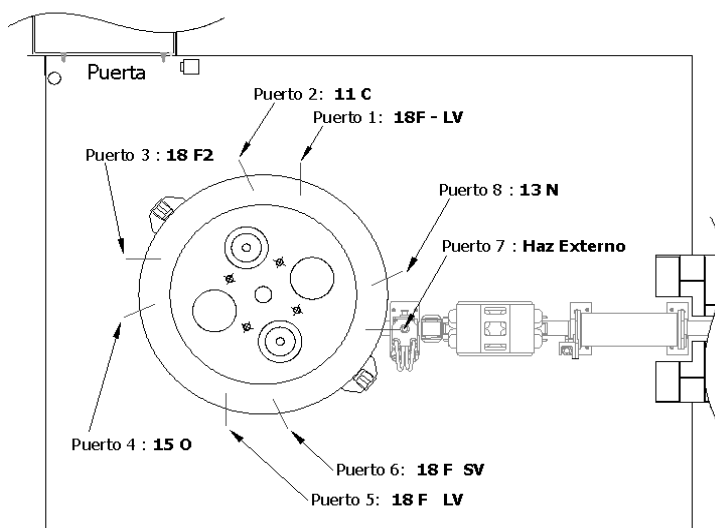


Fig. 3.3. Disposición de los blancos del ciclotrón

Características de los blancos y de la línea externa de investigación

Blancos líquidos

1. Un blanco de agua líquida enriquecida (pureza >95% en ^{18}O) para producir ^{18}F en forma de F⁻ de volumen pequeño (0.4 ml), para la reacción $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$.

2-3. Dos blancos de agua enriquecida (pureza >95% en ^{18}O) para producir ^{18}F en forma de F^- de volumen grande (2 ml), para la reacción $^{18}\text{O}(\text{p}, \text{n})^{18}\text{F}$, con la cavidad fabricada en niobio.

4. Un blanco de agua líquida natural de 1.7 cm^3 de volumen para la reacción $^{16}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{13}\text{N}$. Se produce NH_3 en el propio blanco.

Blancos gaseosos

5. Un blanco gaseoso para producir ^{18}F en forma de F_2 de 60 cm^3 de volumen para la reacción $^{20}\text{Ne}(\text{d}, \text{n})^{18}\text{F}_2$.

6. Un blanco gaseoso para producir ^{11}C de 60 cm^3 de volumen para la reacción $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$.

7. Un blanco gaseoso para producir ^{15}O de 60 cm^3 de volumen para la reacción $^{14}\text{N}(\text{d}, \text{n})^{15}\text{O}$.

Línea de haz de investigación

Se han instalado en 2003 por parte de IBA los siguientes elementos de la línea: Interceptador de haz (*beam stopper*), imán direccionador (*steerer magnet*), doblete cuadrupolar (*quadrupole doublet*), y obturador de neutrones (*neutron shutter*).

En Abril de 2004 se han instalado los restantes elementos suministrados por IBA: Alimentación eléctrica, un nuevo cuadrupolo, un programador lógico programable (PLC), software de control, distribuidor de agua y aire comprimido.

Descripción y fines

La línea externa del Ciclotrón del CNA estará dedicada a realizar investigación en general, pero al incluir un sistema de barrido del haz será particularmente apta para aplicaciones en las técnicas de la implantación de protones en matrices de silicio, y daño por irradiación en circuitos electrónicos. Se utilizarán fundamentalmente protones de 18 MeV con corrientes máximas del orden de 10 microamperios en la cámara de reacción. Las técnicas descritas no persiguen producir reacciones nucleares; más bien, las reacciones nucleares serán siempre sucesos secundarios, básicamente por la incidencia del haz de partículas en elementos constructivos de la propia línea, cámara de reacción y blanco. El diseño de nuestra línea prevé una forma especial tras la salida del escáner del haz para minimizar el choque de partículas contra las paredes de la línea.

La línea externa con todos sus elementos se muestra en la Fig. 3.2., en la sala del ciclotrón (*búnker C1*) y en la sala de experimentación (*búnker C2*). Comenzando por los elementos cercanos al ciclotrón, la línea tendrá una válvula, un cubo con aberturas al cual estará conectada la bomba de vacío, un obturador para cortar el haz (no mostrado en la figura), a continuación un Asteerer@para centrar el haz en la línea, un doblete cuadrupolar para enfocar el haz y un cilindro obturador de neutrones.

La sala de la línea externa estará separada de la sala del ciclotrón por una pared de ladrillos de hormigón (densidad 2.5 g/cm^3) de 2 m de espesor, que estará atravesada por un tubo de 10 cm de diámetro. El obturador limitará, cuando esté cerrado, el transporte de neutrones de la sala del ciclotrón a la sala de experimentación, reduciendo la tasa de dosis equivalente a niveles por debajo de $10 \text{ } \mu\text{Sv/h}$. Esto permitirá acceder a la misma cuando el ciclotrón esté produciendo radioisótopos. En cambio, no se podrá acceder a ella cuando el haz se dirija al búnker C2.

En el búnker C2, encontramos (Fig. 3.2.), de izquierda a derecha, un cuadrupolo para enfocar el haz, luego una válvula, un fuelle (bellow), un cubo con un espejo a 45 grados para ubicar correctamente el elemento a irradiar detrás de las rendijas de obturación (slits). El espejo se retirará cuando se irradie y se pondrá un colimador de tántalo para limitar el haz, que será desviado ligeramente por el Ascanner@ en el sentido vertical y horizontal para asegurar una irradiación homogénea sobre el blanco.

La cámara de reacción estará conectada al Ascanner@ a través de un fuelle (bellow), y tendrá un tubo de sección cuadrada y forma tronco-cónica para evitar que el haz desviado choque contra sus paredes, minimizando la emisión de neutrones secundarios. El material de las Aslits@, donde se frenará parte del haz, será de tántalo para minimizar efectos de radioactividad residual. El resto del haz se frenará contra el la zona del blanco que se quiere estudiar.

No es posible utilizar el ciclotrón simultáneamente para irradiar otro puerto de haz a la vez que se lo dirige hacia el puerto de la línea externa (puerto N1 7). Se utilizarán principalmente protones a 18 MeV, y la intensidad máxima en la cámara de reacción será de 10 μ A. La estabilidad de corriente garantizada será del 10 % a 3 μ A.

Módulos de síntesis de radiofármacos

Tras el acuerdo de la Universidad de Sevilla con Schering España en Octubre de 2003, se han suministrado nuevos módulos de síntesis química de General Electric, a añadir a los ya disponibles (Tracerlab FX-FDG (flúor desoxiglucosa) marcada con ^{18}F , $\text{H}_2\ ^{15}\text{O}$ y $^{13}\text{NH}_3$. En concreto, se añaden un módulo para química de compuestos marcados con C-11, otro de FDG, y dos para compuestos obtenidos mediante reacciones nucleofílicas y electrofílicas con flúor.

Celdas blindadas para síntesis de radiofármacos

Como parte del acuerdo con Schering España, la empresa Comecer suministrará en Junio de 2004 cinco nuevas celdas blindadas (Fig. 3.4.) para albergar los nuevos módulos automáticos de química descritos anteriormente. Se ha sustituido también la celda de dispensación estándar de Comecer existente en el laboratorio por otra de diseño exclusivo Schering adaptada a sus requerimientos farmacéuticos de dispensación de monodosis de FDG. El total de celdas



blindadas ascenderá pues a ocho.

Fig. 3.4. Las nuevas celdas para el laboratorio de radiofarmacia antes de su envío desde la fábrica Comecer

The cyclotron facility and the radiopharmacy laboratories

The enlargement of CNA main building to provide space for a cyclotron ended by the beginning of 2003. In January 2004 the commissioning was received, after the approval from the Spanish Nuclear Security Council (CSN). The objectives of this new facility are:

1. The production of the radioisotopes needed for PET, and the chemical synthesis of pharmaceuticals labeled with C-11, N-13, O-15 and F-18.
2. Proton irradiation techniques of technological and biological samples, for radiation damage and ion implantation studies (research beam line).
3. Patients scanning with PET technique.
4. Rodents scanning with PET technique.

5. Development of new drugs with PET studies.

The new facility comprises two vaults for the cyclotron itself and the material irradiation chamber, laboratories for radiopharmacy and quality control, and two scanning rooms.

In order to accomplish the radiopharmaceuticals synthesis and pharmacological research program, the University of Sevilla signed an agreement with Schering España S.A. in October 2003. Within the agreement terms, Schering will provide the necessary equipment to complete the laboratories, and a PET scanner for rodents.

Fig. 3.2. shows the cyclotron vault layout.

Cyclotron description

The cyclotron is made by the Belgian company IBA, the model being Cyclone 18/9. It is a negative ion machine able to accelerate protons/deuterons up to 18/9 MeV, respectively. It has eight target ports, seven of which are dedicated to short half life radioisotopes production, and the eighth is used for beam transport to the external beam line vault. Some other characteristics of interest are:

- Maximum beam intensities extracted in internal target ports: 80 micro amps for protons and 35 micro amps for deuterons. For the beam line, 10 micro amps at the end of line.
- Irradiation method: Over one target or two simultaneously with the same particle over opposite target chambers.

The target positions are shown in Fig. 3.3.

Target types and the external beam line for research

Liquid Targets

1. One small volume target (0.4 cm^3) to produce F-18 from enriched water precursor (purity > 95 % in O-18) from the nuclear reaction $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$.
- 2-3. Two large volume targets (2.2 cm^3) to produce F-18 from enriched water precursor (purity > 95 % in O-18) from the nuclear reaction $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$.
4. One target of 1.7 cm^3 of natural water for N-13 production with the nuclear reaction $^{16}\text{O}(p, \alpha)^{13}\text{N}$. NH_3 is produced within target.

Gas targets

5. F-18 gas target for fluorine in molecular form F_2 of 60 cm^3 , for the reaction $^{20}\text{Ne}(d, n)^{18}\text{F}_2$
6. C-11 gas target of 60 cm^3 volume for the reaction $^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$. CO_2 is produced in target.
7. O-15 gas target of 60 cm^3 volume for the reaction $^{14}\text{N}(d, n)^{15}\text{O}$. H_2O is produced in a chemical module in the pharmacy lab.

External beam line for research

In 2003 IBA installed the following beam elements in the cyclotron vault: A beam stopper, a steerer magnet, a quadrupole doublet, and a line neutron shutter.

In April 2004 the rest of the elements to be supplied by IBA were installed in the experimental vault: Beam power supply, a new quadrupole lens, a PLC for the beam line, and water and compressed air distribution system.

Brief description and purpose

The external beam line will be used for general research, but since it will include a beam scanning system, it will be suitable for proton implantation in silicon matrices, as well as studies of radiation-induced damage in electronic circuits. For these purposes 18MeV protons will mainly be used in the reaction chamber with beam intensities of about 10 micro amps.

The beam line with all the elements is shown in Fig. 3.2., in the cyclotron vault (C1) and experimental vault (C2). Both vaults are separated with a 2 m width concrete wall, with a 10 cm diameter vacuum tube for beam transport. This provides dose rates below 10 micro sieverts per hour in C2, enabling to prepare the irradiations while using the cyclotron in C1. In vault C1 we find a steerer magnet for beam centering, a quadrupole doublet for beam focusing, and a neutron shutter. In vault C2 we find a focusing quadrupole, a beam scanner and finally a reaction

chamber. The scanning section has a conical shape to minimize proton collision with its walls.

Automated chemical synthesis modules

As part of the agreement with Schering, new chemical modules have been delivered to CNA, made by Nuclear Interface-General Electric. They will allow us to synthesize ^{18}F -FDG, H_2^{15}O , $^{13}\text{NH}_3$, methylation of C-11 compounds, and molecules obtained with electrophilic and nucleophilic substitution reactions with fluorine.

Shielded hot cells for radiopharmaceuticals synthesis

CNA installed three hot cells in 2003 for FDG synthesis and dose dispensing. Again as part of the agreement with Schering, the Italian company Comecer will supply in June 2004 five new hot cells to accommodate the rest of the new chemical modules described in the previous section.

2.2.4. Línea UHV para el estudio de materiales con espectroscopías de haces de iones y de fotoelectrones

Durante este último año se ha venido poniendo a punto de un sistema de ultra-alto vacío (UHV) que combinará prestaciones de preparación y análisis de materiales mediante espectroscopía de electrones y de haces de iones “in situ”. Se trata de un equipo experimental inventariado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, con ubicación en el Centro Nacional de Aceleradores. El equipo pretende complementar/ampliar las ventajas propias que cada una de las técnicas de fotoemisión y haces de iones poseen por separado, por el hecho de tenerlas disponibles en un mismo equipo experimental. Por otro lado, los materiales preparados podrán ser analizados “in situ”, es decir, sin necesidad de exponerlos al aire. A modo de ejemplo, los experimentos que podrán ser abordados son del tipo de caracterización “in situ” de modos de crecimiento, química de la preparación, detección de contaminaciones o, control del contenido de hidrógeno, de capas finas reales e ideales, estudios “in situ” de perfiles de difusión en intercaras o estudios segregación superficial.

El equipo diseñado se compone básicamente de una línea de haz separada del acelerador por una válvula neumática (ver Fig. 4.1.). Esta línea incorpora un sistema de bombeo propio mediante bomba turbomolecular y una copa de Faraday con diafragmas para, en los experimentos con iones, poder medir la carga y definir del tamaño de haz a utilizar. Al final de la línea se encuentra una cámara UHV de análisis esférica (20 cm de radio) separada de mediante otra válvula neumática. La cámara UHV de análisis está dotada de analizador hemisférico de electrones y fuente de rayos X para caracterización química superficial mediante espectroscopía XPS, además de detectores de partículas para los análisis con haces de iones (RBS, NRA, ERDA). Esta cámara de análisis está unida otra cámara de preparación cilíndrica (15 cm de radio) que dispone de un sistema de transferencia adecuado para el intercambio de muestras entre la cámara de preparación y de análisis in situ.

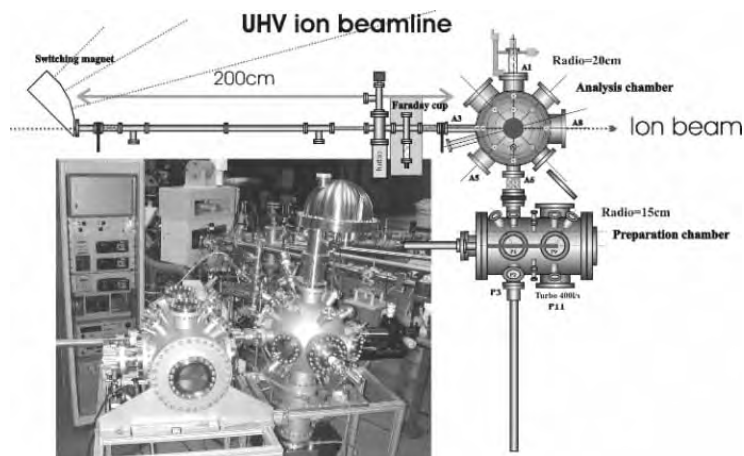


Fig. 4.1. UHV beamline for the study of materials by ion beam and photoelectron spectroscopies

2.2.4. UHV beamline for the study of materials by ion beam and photoelectron spectroscopies

During the last year we have build a such a ultra-high vacuum (UHV) system that aim to combine facilities for material preparation and analysis by means of photoemission and ion beam based techniques. This experimental equipment takes advantages of each one of the techniques of photoemission and ion beams have separately. On the other hand, the prepared materials will be analysed “in situ”, i.e., without exposure to air. As an example, it is planned to perform in situ studies of the first stages of growth, control of the chemistry of the material produced, hydrogen control after different preparations protocols, contaminant detection during deposition process on real thin films. Besides, we are also interested in the study of diffusion profiles after deposition or temperature treatments, surface segregation processes...

The system is formed (see Fig. 4.1.) by a beamline separated from the ion accelerator by a pneumatic valve (see schema). This beamline is equipped with a pumping system and a Faraday cup with diaphragms to measure the ion current and to define the size of the ion beam. At the end of the beamline is located a spherical UHV chamber (radio 20cm) separated from the beamline by another pneumatic valve. The spherical UHV chamber is equipped with a hemispherical electron analyser and a conventional X-ray source to perform standard XPS analysis. Besides, the chamber incorporates particle detectors to perform ion beam analysis (RBS, NRA, ERDA). This analysis chamber is connected to a cylindrical preparation chamber (radio 15cm) equipped with facilities for sample transfer to the analysis chamber and sample treatment.

2.3. Financiación de Proyectos / *Project Financing*

TÍTULO: “Estudio y modificación de sustratos de SiC mediante haces de iones”

REFERENCIA: MAT2002-02843

ENTIDAD FINANCIADORA: MCyT

DURACIÓN Desde: 1-11-2002 **Hasta:** 31-10-2005

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Javier García López. Universidad de Sevilla.

TÍTULO: “Estudio de los mecanismos de formación de láminas delgadas de YBaCuO: desarrollo de técnicas nucleares de medida de oxígeno”

REFERENCIA: 2002FR0029

ENTIDAD FINANCIADORA: MCyT. Comisión mixta CSIC/CNRS

DURACIÓN Desde: 1-1-2002 **Hasta:** 31-12-2003

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Miguel Angel Respaldiza. Universidad de Sevilla.

TÍTULO: “Análisis y modificación de SiC mediante haces de iones”

REFERENCIA: 9ª Comisión Mixta de Cooperación Científico Técnica hispano-húngara.

ENTIDAD FINANCIADORA: Ministerio de Asuntos Exteriores

DURACIÓN Desde: 01-01-2002 **Hasta:** 31-12-2003

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Miguel Angel Respaldiza. Universidad de Sevilla.

TÍTULO: “Optimización de los sistemas de PIXE y microsonda nuclear para estudios biomédicos”

ENTIDAD FINANCIADORA: “Cooperación científico y técnica luso-española”, Convenio ICCTI-CSIC, Programa 2002-2003

DURACIÓN Desde: 01-01-2002 **Hasta:** 31-12-2003

INVESTIGADOR/A PRINCIPAL: Teresa Ferreira Marques Pinheiro (grupo portugués)
Miguel Ángel Respaldiza Galisteo (grupo español)

TÍTULO: “Caracterización de objetos de orfebrería prerromana en el valle del Guadalquivir”

REFERENCIA: PB98-1141

ENTIDAD FINANCIADORA: D.G.I.C.Y.T.

DURACIÓN Desde: 30-12-1999 **Hasta:** 30-12-2002

INVESTIGADOR/A PRINCIPAL: Miguel Ángel Respaldiza Galisteo

TÍTULO: “Aplicaciones de técnicas nucleares para el conocimiento de la orfebrería antigua de la Península Ibérica”

REFERENCIA: BFM2002-01313

ENTIDAD FINANCIADORA: Ministerio de Ciencia y Tecnología

DURACIÓN Desde: 2002 **Hasta:** 2005

INVESTIGADOR/A PRINCIPAL: Miguel Ángel Respaldiza Galisteo

TÍTULO: “Caracterización de materiales constitutivos del Patrimonio Histórico mediante el uso de aceleradores de partículas”

REFERENCIA: B021736SG41IH

ENTIDAD FINANCIADORA: Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía

DURACIÓN : 2002,2003

INVESTIGADOR/A PRINCIPAL: Miguel Ángel Respaldiza Galisteo

TÍTULO: “Ayudas para equipamientos e infraestructura científica”

REFERENCIA: E 2002-CNA

DURACIÓN : hasta 2003

TÍTULO: “Acción Especial: Organización de: CERN ACCELERATOR PHYSICS”
REFERENCIA: FPA 2001-4093-E
DURACIÓN : hasta 2003

TÍTULO: “Acción Especial Programa de Divulgación del CNA”
REFERENCIA: DIF 2003-10089-E
DURACIÓN : hasta 2003

TÍTULO: “Caracterización de materiales constitutivos del Patrimonio Histórico mediante el uso de aceleradores de partículas”
ENTIDAD FINANCIADORA: Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico
DURACIÓN Hasta: 2003

3. Otras Actividades

Other Activities

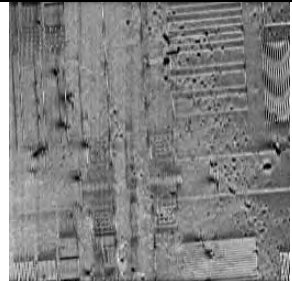

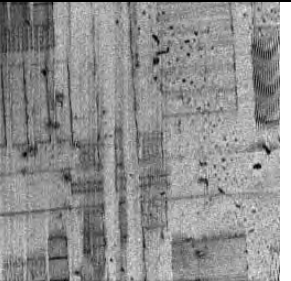
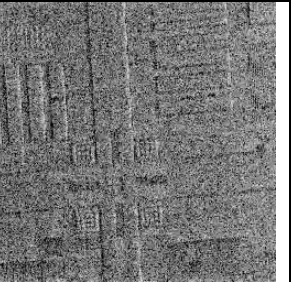
3.1. Optimización de Sistemas de Análisis / *Analytical System Optimization*

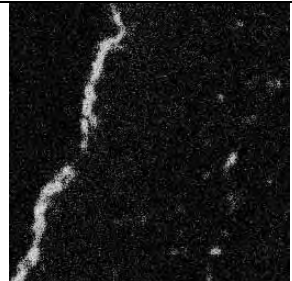
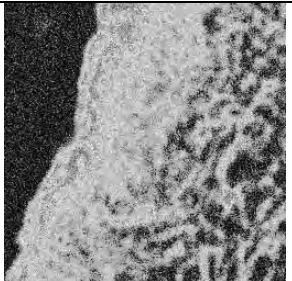
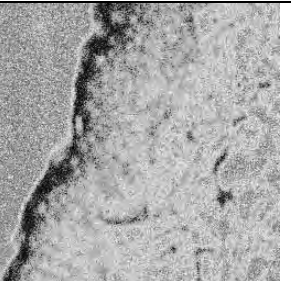
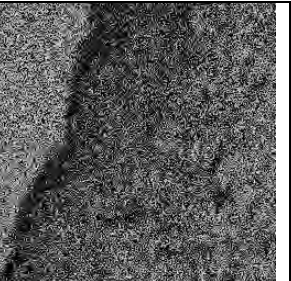
Pruebas del sistema de imagen de electrones (SEI) del ITN en la microsonda de vacío y optimización del sistema de STIM

El sistema de obtención de imágenes empleado en el ITN de Portugal, basado en un fotomultiplicador (PMT), fue traído al CNA con el objeto de ser probado en la microsonda de vacío y comparado con el sistema que se usa aquí, basado en un detector channeltron. Además, se aprovechó para poner a punto el sistema de STIM de la misma línea.

Tests of the electron imaging system of the ITN in the vacuum microprobe and STIM optimization

The electron imaging system of the ITN of Portugal, based on a photomultiplier, was set-up in the vacuum microprobe of the CNA in order to be tested and compared with the system in use here, based on a channeltron detector. In addition, the STIM system in the same line was optimized.

			
354026 – SEI L00 Device 1.5*1.5mm	354026 – SEI L01 Device 1.5*1.5mm	354026 – SEI ruido Device 1.5*1.5mm	354026 – Cu PIXE Device 1.5*1.5mm

			
354017 – STIM R01 Piel A 250*250µm	354017 – STIM R02 Piel A 250*250µm	354017 – STIM R03 Piel A 250*250µm	354017 – STIM R04 Piel A 250*250µm

3.2. Actividades Docentes / *Educational Activities*

Prácticas experimentales con el Acelerador Tandem del CNA

En las páginas anteriores hemos visto, a través de la descripción de los diferentes proyectos en curso en el CNA, la enorme versatilidad de nuestro acelerador de iones para el estudio de un amplio abanico de problemas y en una gran variedad de disciplinas: Física de Materiales, Biología, Arqueometría, Medioambiente, etc. Sin embargo, aparte de la investigación aplicada, uno de los objetivos del CNA es la formación de estudiantes universitarios en el funcionamiento de este tipo de aceleradores de partículas, así como en sus aplicaciones. No nos cabe la menor duda de que para el alumno es muy importante llevar a la práctica ciertos conceptos de Física Atómica y Nuclear, de los cuales normalmente sólo posee una buena formación teórica. Dos grupos de alumnos de la Universidad de Sevilla se están beneficiando de esas prácticas:

Los alumnos de Física Cuántica (3^{er} curso de CC. Físicas) que vienen realizando una práctica de unas tres horas de duración, en la cual se explican los fundamentos teóricos de los aceleradores electrostáticos, sus principales aplicaciones y se enseña, mediante el análisis de láminas delgadas por la técnica de RBS, conceptos tales como el factor cinemático, la sección eficaz coulombiana, el poder de frenado y la aparición de resonancias en la sección eficaz.

Los alumnos de Técnicas Nucleares II (5^o Curso de CC. Físicas) que vienen realizando un pequeño trabajo de investigación que incluye el análisis de diferentes tipos de muestras utilizando las técnicas PIXE y XRF.

Practical training using the Tandem Accelerator of the CNA

In the previous pages we have seen, from the description of the different running projects at the CNA, the enormous versatility of our ion accelerator to study a broad number of problems within a great variety of fields: Materials Science, Biology, Archaeometry, Environmental Science, etc. However, besides the applied research, one of the goals of the CNA is the training of University students in the working and applications of these type of accelerators. We have absolutely no doubt that for the students is very important to put into practice some concepts of atomic and nuclear physics, for which they usually only have a good theoretical formation. Two groups of students from the University of Sevilla are taking part of this training:

The students of Quantum Physics (3rd course, degree in Physics) who are performing a 3 hour training in which the theoretical background of electrostatic accelerators and their main applications are explained. By means of thin layers RBS experiments some basic concepts are introduced like kinematic factor, stopping power and Rutherford and non-Rutherford cross sections.

The students of Nuclear Techniques II (5th course, degree in Physics) who have to present a short research work in which they compare the PIXE and XRF techniques to study the composition of different kind of samples.

4. Producción Científica

4. Scientific Production

Grupo de Investigación / Research Group

Responsable:

Dr. Miguel Ángel Respaldiza Galisteo, Prof. Titular de Univ. Del Dpto. de F.A.M.N., Univ. Sevilla.

Componentes:

Dr. Francisco José Ager Vázquez, Profesor Dpto. Física. Aplicada I, E.U.P., Univ. Sevilla.

Dña. Asunción Carmona Luque, Becaria Predoctoral de Investigación.

D. Francisco Javier Ferrer Fernández, Becario Predoctoral de Investigación.

Dr. Armando M.J. Ferrero, Investigador Sabático.

Dr. Javier García López, Investigador postdoctoral Contrato Ramón y Cajal Fac. Física.

Dra. Isabel García Orellana, Becaria Postdoctoral de Investigación.

Dra. Blanca María Gómez Tubío, Prof. Titular, Dpto, Física Aplicada III, E.S.I.I., Univ. Sevilla.

Dña. Yolanda Morilla García, Becaria Predoctoral de Investigación.

Dra. María Ángeles Ontalba Salamanca, Prof. Dpto. Física, Fac.Veterinaria y E.P. Univ. Extrem.

Dña. Inés Ortega Feliu, Becaria Predoctoral de Investigación (FPI).

Dña. María Dolores Ynsa Alcalá, Becaria Predoctoral de Investigación.

4.1. Publicaciones /*Publications*

4.1.1. Artículos Publicados en Revistas Internacionales / Published Papers on International Journals

M. D. Ynsa, T. Pinheiro, F. J. Ager, L. C. Alves, J. C. Millán, M A. Gómez Zumbeldía M. A. Respaldiza, **“PIXE studies of osteoporosis preventive treatments”**, Nuc. Instr. and Meth. B189 (2002) 431-6.

F. J. Ager, M. D. Ynsa, J. R. Domínguez-Solís, C. Gotor, M. A. Respaldiza, L. C. Romero, **“Cadmium localization and quantification in the plant Arabidosis Thaliana using μ -PIXE”**, Nuc. Instr. and Meth. B189 (2002) 494-8.

F. J. Ager, S. Elmrbet, A. Paúl, Á. Cea-Naharro, M.D. Ynsa, M.A. Respaldiza, J.A. Odriozola, **“Determination of nitrogen in metallic phases using the $^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}\gamma)^{15}\text{N}$ nuclear reaction”**, Nuc. Instr. and Meth. B188 (2002) 96-101.

S. Elmrbet, A. Cea-Naharro, A. Paúl, F.J. Ager, M. D. Ynsa, J.A. Odriozola, **“Determination of nitrogen partition in duplex stainless steels using nuclear reactions”**. Revue de Metallurgie. Special Issue, Proceedings of the 4th European Stainless Steel Science and Market Congress, Vol. 2 (2002) 148.

A.Paúl, S. Elmrbet, F.J. Ager, J. A. Odriozola, M. A. Respaldiza, M. F. da Silva and J. C. Soares, **“Influence of Preoxidation and Annealing Treatments on the Isothermal Oxidation in Air at 1173 K of Cerium Implanted EN-1.4301 Stainless Steel”**, Oxidation of Metals 57 (2002) 33.

F.J. Ager, J.E. Martín, M.D. Ynsa, M.Á. Ontalba-Salamanca, J.R. Ruiz-Lara, R. García-

Tenorio, M.Á. Respaldiza, **“The Environmental Research Programme of the Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla (Spain)”**, proceedings del I International Symposium on Utilization of Accelerators, organizado por la IAEA, São Paulo, Brasil, 25-30 Noviembre, 2001.

M. Vila, J.A. Martín-Gago, A. Muñoz-Martín, C. Prieto, P. Miranzo, M.I. Osendi, J.García López and M.A. Respaldiza. **“Compositional Characterization of Silicon Nitride Thin Films prepared by RF-sputtering”**. Vacuum, 67, (2002) 513-516.

J. García López, M.A. Respaldiza, J. Siejka, E. Breelle, Y. Lemaitre, J.C. Mage and B. Marcilhac. **“Use of nuclear microanalysis to study the oxygenation mechanisms of YBaCuO thin films: estimation of the oxygen diffusion coefficients”**. Nuclear Instruments and Methods B 190 (2002) 661-666

FJ. Ager, M.D. Ynsa, J.R. Domínguez-Solís, M.C. López-Martín, C. Gotor, L.C. Romero, **“Nuclear Microprobe analysis of Arabidopsis thaliana leaves”**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 203 (2003) 401-406 (I)

Kakuee OR, Rahighi J, Sanchez-Benitez AM, Andres MV, Cherubini S, Davinson T, Galster W, Gomez-Camacho J, Laird AM, Lamehi-Rachti M, Martel I, Shotter AC, Smith WB, Vervier J, Woods PJ, **“Elastic scattering of the halo nucleus He-6 from Pb-208 above the Coulomb barrier”**, NUCLEAR PHYSICS A 728 (3-4): 339-349 15 Diciembre 2003

Perez-Bernal F, Martel I, Arias JM, Gomez-Camacho J, **“Continuum discretization using orthogonal polynomials”**, PHYSICAL REVIEW A 67 (5): art. no. 052108 Mayo 2003

Sanchez-Benitez AM, Martel I, Gomez-Camacho J, **“Elastic scattering of He-6 on heavy targets at Coulomb barrier energies”**, ACTA PHYSICA POLONICA B 34 (4): 2391-2394 Abril 2003.

Kieran J. McCarthy, J. García López, F. Martín Hernández, Bernardo Zurro, A. Baciero, M. A. Respaldiza, **“The response of a chromium doped alumina screen to keV and MeV ions”**, Journal of Nuclear Materials Vol. 321 (2003) 78-83

J. García López, Y. Morilla, M.A. Respaldiza M. Clement, E. Iborra, A.Sanz-Hervas and J.Sangrador, **“High energy ion characterization of sputtered AlN thin films”**, Diamond and Related materials, Vol 12, Issues 3-7. (2003) 1157-1161.

J. Gonzalo, O. Sanz, A. Perea, J.M. Fernández-Navarro, C.N. Afonso, J. García López, **“High refractive index and transparent heavy metal oxide film grown by pulsed laser deposition”**, Appl. Phys. A., 76, 943-946 (2003) Rapid communication.

M. Vila, C. Prieto, J.García López and M.A. Respaldiza, **“Influence of the target and working gas on the composition of silicon nitride thin films prepared by reactive RF-sputtering”**, Nucl. Instr. Meth. B. 211 (2003) 199-205

M.L. Calzada, A. González, J García-López and R. Jiménez, **“Crystallisation, heterostructure, microstructure and properties of ferroelectric strontium bismuth tantalate films derived from tantalum glycolate solutions”**, Chemistry of Materials, 2003, 15, 4775-4783.

G. Battistig, J. García López, N.Q. Khanh, Y. Morilla, M.A. Respaldiza, E. Szilagyí, **“High sensitivity ion beam analytical method for studying ion implanted SiC”**, Materials Science Forum, 433-436 (2003) 625

4.1.2. Artículos Publicados en Revistas Nacionales / Published Papers on National Journals

M.A. Respaldiza, F.J. Ferrer, F.J. Ager, A. Carmona, A. Ferrero, J. García-López, I. García-Orellana, B. Gómez-Tubío, Y. Morilla, M.A. Ontalba y M.D. Ynsa, “**Caracterización no destructiva de materiales mediante técnicas de análisis basadas en haces de iones**”. Actas del “X Congreso Nacional de Ensayos No Destructivos”, Cartagena, 18 al 20 de Junio de 2003. CD Depósito legal nº M-24523-2003. ISBN: 84-688-2077-6.

F.J. Ferrer, F.J. Ager, A. Carmona, J. García-López, I. García-Orellana, B. Gómez-Tubío, Y. Morilla, M.A. Ontalba, M.A. Respaldiza, M.D. Ynsa, “**Caracterización de materiales mediante técnicas IBA en el Centro Nacional de Aceleradores**”. Avances en la Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable II, eds.: J.A. Odriozola, J. Botella y C. Merino (2003) 309-316. ISBN 84-933135-0-5.

M. Ángeles Ontalba, Blanca M. Gómez Tubío, Fernando Fernández Gómez, Miguel Ángel Respaldiza y M. Luisa de la Bandera; “**Analysis of Ébora treasure by PIXE technique**”, aceptado en la revista Archivo Español de Arqueología.

M. Luisa de la Bandera, M. Ángeles Ontalba, Blanca M. Gómez Tubío, Miguel Ángel Respaldiza y Fernando Fernández Gómez, “**Archaeometallurgical study of orientaling small sheets of gold from Giribaile (Vilches, Jaén)**”, aceptado en la revista Archivo Español de Arqueología.

Y. Morilla, J. García López, F.J. Ferrer, M.A. Respaldiza, “**Un Acelerador de Partículas en la Ciencia de Materiales**”, Resumen de comunicaciones de la XXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física (Volumen II), Eds. Luis Vázquez Martínez, Antonio Dobado González, Juan Pedro Sánchez Fernández, Real Sociedad Española de Física. (I.S.B.N. 84-688-2573-5) pg 731-732 (2003)

F.J. Ferrer, J. García López, Y. Morilla, M.A. Respaldiza, “**Determinación de Hidrógeno mediante técnicas con haces de iones**”, Resumen de comunicaciones de la XXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física (Volumen II), Eds. Luis Vázquez Martínez, Antonio Dobado González, Juan Pedro Sánchez Fernández, Real Sociedad Española de Física (I.S.B.N. 84-688-2573-5) pg 771-772 (2003)

M.Á. Respaldiza, F.J. Ferrer, F.J. Ager, A. Carmona, A. Ferrero, J. García López, I. García-Orellana, B. Gómez Rubio, Y. Morilla, M.Á. Ontalba Salamanca y M.D. Ynsa, “**Caracterización no destructiva de materiales mediante técnicas de análisis basadas en haces de iones**”, X Congreso Nacional de Ensayos No Destructivos. Cartagena 18-20 Junio 2003. ISBN: 84-688-2078-4

4.1.3. Libro o Capítulos de Libro / Book or Book Chapters

M.Á. Ontalba Salamanca, B. Gómez Tubío, M.A. Respaldiza, F. Fernández Gómez, “**Análisis del tesoro de "El Carambolo" mediante un equipo portátil de fluorescencia de rayos X**”, en “IV Congreso Nacional de Arqueometría”, depósito legal nº V247-2002, 2002

B. Gómez Tubío, M.Á. Ontalba Salamanca, M.A. Respaldiza, F. Fernández Gómez, M.L. de la Bandera, “**Caracterización de joyas del tesoro de Mairena mediante microsonda de partículas**”, en “IV Congreso Nacional de Arqueometría”, depósito legal nº V247-2002, 2002

A. Perea, I. Montero Ruiz, F.J. Ager, M.Á. Ontalba Salamanca, B. Gómez Tubío, M.A. Respaldiza, **“Estudio técnico y analítico de dos jarros tartésicos de bronce”**, en “IV Congreso Nacional de Arqueometría”, depósito legal nº V247-2002, 2002.

I. Montero, M Fernández Rodríguez, B. Gómez Tubío, M. Á. Ontalba Salamanca, **“Espadas y puñales del Bronce Final: El depósito de armas de Puertollano (Ciudad Real)”**, Gladius XXII, 2002, pp. 5-28, ISSN: 0435-029X

C. Martínez, J.L. Ruvalcaba, M. Á. Ontalba, L. Manzanilla, **“Caracterización mediante haces de partículas: Estudios interdisciplinarios de pintura mural teotihuacana”**, Arte y Ciencia, XXIV Coloquio Internacional de Historia del Arte, Universidad Nacional Autónoma de México-Instituto de Investigaciones Estéticas, 2002, pp. 239-263

J.R. Domínguez-Solís, M.C. López-Martín, M.D. Ynsa, F.J. Ager, L.C. Romero, C. Gotor, **“O-acetylserine(thiol)lyase confers tolerance to heavy metals, Sulfur Transport and Assimilation in Plants: Regulation, Interaction, Signalling”**, J.C. Davidian et al, eds., Backhuys Publishers, Leiden. ISBN 90-5782-138-9 (2003).

4.1.4. Otras Publicaciones / Other Publications

M.Á. Ontalba Salamanca, Blanca Gómez Tubío, Informe Técnico para el trabajo **“Intervención en patrimonio bibliográfico: Códice Iluminado (1642), Reglas de la Hermandad de Jesús Nazareno (El Silencio) de Sevilla”**, Boletín 38 del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico
Rosario Villegas Sánchez, Lourdes Marín García, Eugenio Fernández Ruiz, M. Ángeles Ontalba Salamanca y Blanca Gómez Tubío en el informe: **“Estudio científico: Pintura sobre lienzo Au Negro 1907, Real Academia de Bellas Artes Santa Isabel de Hungría”** (Octubre 2003).

4.2. Participación en conferencias / *Conferences* *Participation*

4.2.1. Internacionales/*Internacional*

“Long bone remodelling in osteoporosis”, M. D. Ynsa, F.J. Ager, M.A. Zubeldia, J.C. Millán, M.A. Respaldiza, T. Pinheiro. Poster. 8th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, 8-13 de Septiembre de 2002, Takasaki, Japón.

“Nuclear Microprobe analysis of Arabidopsis thaliana leaves”, F.J. Ager, M.D. Ynsa, J.R. Domínguez-Solís, C. Gotor, L.C. Romero. Poster. 8th International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, 8-13 de Septiembre de 2002, Takasaki, Japón.

“Ébora treasure análisis by PIXE technique”, M.Á. Ontalba Salamanca, B. Gómez, F. Fernández, M.Á. Respaldiza, M.L. de la Bandera. Contribución oral. I International Symposium on Ancient Gold: Europa and America, SITO. Madrid, España. 2002.

“Archaeometallurgical study of Orientalizing small gold sheets from Giribaile (Vilches, Jaén)”, M.L. de la Bandera, M.Á. Ontalba Salamanca, B. Gómez, M.Á. Respaldiza, F. Fernández. Contribución oral. I International Symposium on Ancient Gold: Europa and America, SITO. Madrid, España. 2002.

“PIXE analysis of a visigothic gold cross”, M.A. Ontalba, B. Gómez-Tubío, M.A. Respaldiza, M.L. De la Bandera, The use of Ion Beams in Materials Sciences, Medicine and Archaeometry, Namur (Bélgica) mayo 2003.

“Los hallazgos monetales del poblado minero de “La Loba” (Fuenteovejuna, Córdoba). Análisis metalográficos”, F. Chaves Tristán, B. Gómez Tubío, P. Otero Morán, XIII Congreso Internacional de Numismática, Madrid, septiembre 2003.

“The DINEX project: study of Dipole Polarizability of halo nuclei”, I. Martel, A. Sánchez and J. Gómez-Camacho, Conferencia, ISOLDE workshop 2003. CERN, Ginebra, Suiza, Dec 2003

“Elastic scattering of He-6 on heavy targets at Coulomb barrier energies”, Sanchez-Benitez AM, Martel I, Gomez-Camacho J, Conferencia, 37th Zakopane Meeting of Physics on Trends in Nuclear Physics. Zakopane, Polonia, SEP 03-10, 2002

“Pixe analysis from aerosols collected around Columbus Monument at Huelva (Spain)” J.M. Bernabé, M.I. Carretero, I. García-Orellana, Air Pollution and Cultural Heritage An International Workshop Sevilla, Spain. 1-3 December 2003

“Characterization Of Size-Fractionated Urban Aerosols In Seville (Spain) With Hourly Resolution: Preliminary Results”, I. García-Orellana, M.A. Respaldiza, S.Nava and F.Lucarelli European Aerosol Conference, EAC-2003. August 31-September 5, 2003. Madrid. Spain.

“Influence of substrate bias voltage and temperature in the oxygen incorporation in AlN sputtered thin films for SAW device applications”, L. Vergara, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, J. García López, Y. Morilla, J. Sangrador and M.A. Respaldiza. Poster, 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 2003), 7-12 Septiembre 2003. Salzburgo. Austria.

“Effect of ion density on damage in Al implanted SiC”, 16th International Conference on Ion Beam Analysis (IBA-16), G. Battistig, J. García López, Y. Morilla, N.Q. Khanh, T. Lohner, P. Petrik and A. Ramos, Presentación poster: 29 Junio- 4 Julio, 2003. Albuquerque, EEUU

“Study of the stoichiometry transfer in pulsed laser deposition of bioactive silica based glasses”, S.Liste, P. González, J. Serra, J.P. Borrajo, S. Chiussi, B. León, M. Pérez Amor, J. García López, F.J. Ferrer, Y. Morilla, M.A. Respaldiza, The European Material Conference E-MRS 2003 Spring Meeting, Presentación poster: 10-13 Junio 2003. Estrasburgo (Francia).

“High sensitivity ion beam analytical method for studying ion implanted SiC”, G. Battistig, J. García López, N.Q. Khanh, Y. Morilla, M.A. Respaldiza, E. Szilagyi, Fourth European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM2002),Poster. 1-5 Septiembre 2002. Linköping, Suecia

“High energy ion characterization of sputtered AlN thin films”, J. García López, Y. Morilla, M.A. Respaldiza M. Clement, E. Iborra, A.Sanz-Hervas and J.Sangrador, 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 2002), Poster, 8-13 Septiembre 2002. Granada.

“Application of Ion Beam Techniques to study the oxygenation of YBaCuO thin films”

Poster, **“High sensitivity Ion Beam Analytical Method for studying ion implanted SiC”**
Poster, Y. Morilla, J. García López, G. Battistig, J. Siejka, F.J. Ferrer, M.A. Respaldiza, 12th
General Conference of the European Physical Society (EPS-12) Trends in Physics, 26-30
Agosto, 2002. Budapest, Hungría.

“Application of Non-Rutherford Elastic Backscattering to study ion implanted SiC substrates and YBaCuO thin films”, Conferencia invitada, **“Ion Beam Analysis at the Centro Nacional de Aceleradores”**, Conferencia plenaria, Y. Morilla, J. García López, M.A. Respaldiza, ASEVA Summer School-Edition 2002. WS-11/12: Modern Surface Analytical Techniques. 22-24 Julio, 2002. Ávila, España.

“Compositional and structural study of ferroelectric multilayer (Pb,Lu)TiO₃/(Pb,Ca)TiO₃ sol-gel thin films”. R. Poyato, M.L. Calzada, L. Pardo, J. García López and M.A. Respaldiza, Poster, 8th International Conference on Electronic Ceramics and their Applications. Electroceramics VIII-2002. 25-28 de Agosto, 2002, Roma, Italia.

Conferencia internacional de la Academia de Imagen Molecular. Madrid, 21-26 de Septiembre de 2003. Celestino I. Sánchez.

4.2.2. Nacionales / *Nacional*

“Centro Nacional de Aceleradores”, Ontalba Salamanca M.Á. et al. Póster. VII Congreso Nacional de Materiales. Madrid. España. 2002.

“Estudio preliminar de orfebrería tartésica-turdetana del valle del Guadalquivir”; Gómez Tubío, B.; de la Bandera, M.L.; Ontalba Salamanca, M.A.; Respaldiza, M.A.; Fernández Gómez, F. V Congreso Ibérico de Arqueometría, El Puerto de Santa María (Cádiz) 30 Septiembre al 3 de Octubre de 2003.

“Un Acelerador de Partículas en la Ciencia de Materiales”, Presentación oral, **“Determinación de Hidrógeno mediante técnicas con haces de iones”**, Póster, Y. Morilla, J. García López, F.J. Ferrer, M.A. Respaldiza, XXIX Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física, 7-11 julio, 2003. Madrid, España.

“Caracterización de materiales mediante técnicas IBA en el Centro Nacional de Aceleradores”, Poster, F.J. Ager, A. Carmona, F.J. Ferrer, J. García López, García-Orellana, B. Gómez Rubio, Y. Morilla, M.Á. Ontalba Salamanca, M.Á. Respaldiza y M.D. Ynsa. 2^a Jornadas Metalúrgicas INOX-RED. Nuevos desarrollos en diseño y aplicaciones de los aceros inoxidables, 26-28 de Marzo de 2003. Los Barrios (Cádiz)

“Aplicaciones biológicas de la microsonda nuclear del CNA”. Asunción Carmona Luque XXIX Reunión Bienal de Física y Química. Contribución oral. Organizado por la Real Sociedad Española de Física y Química. Realizado en Madrid (España) del 7 al 11 de Julio del 2003

4.3. Organización de Seminarios / *Organized Seminars*

“2º Seminario sobre perspectivas de desarrollo científico y tecnológico del Centro Nacional de Aceleradores”, Sevilla 3-4 Junio 2002.

“Seminario sobre perspectivas de investigación en biomedicina en el CNA”, Sevilla 19 de Marzo de 2003

4.4. Tesis Doctorales / *Doctoral Thesis*

“Caracterización de materiales biológicos mediante Técnicas Nucleares”, **Maria Dolores Ynsa**, Doctorado en Física por la Universidad de Sevilla y Doctorado Europeo, Julio de 2003. Calificación: Sobresaliente cum laude. Dirigida por Teresa Pinheiro (ITN, Portugal) y Francisco José Ager Vázquez.

5. Cooperación Científica

Scientific Cooperation

5.1. Estancia de Investigadores Extranjeros en el CNA / *Personnel of other Centres in the CNA*

Teresa Pinheiro (Instituto Tecnológico e Nuclear, Portugal)
Octubre 2002 (1 semana)

Karim López Guzmán (Instituto de Física de la UNAM, México).
Octubre 2002 (3 semanas).

J.L. Ruvalcaba Sil (Instituto de Física de la UNAM, México).
Noviembre 2002 (12 días).

Gabor Battistig (Instituto de Investigación para las Ciencias Físicas de Budapest. Hungría)
Junio 2002 (10 días)
Julio 2003 (15 días)

Andras Hamori (Instituto de Investigación para las Ciencias Físicas de Budapest. Hungría)
Noviembre 2002 (1 semana)

Diciembre 2003 (10 días)

Ian Vickridge (CNRS / Université Paris VII. Francia)

Diciembre 2002 (1 semana)

Jean-Louis Cantin (Université Paris VII. Francia)

Diciembre 2002 (1 semana)

Luis Cerqueira (Instituto Tecnológico e Nuclear, Portugal)
Del 9-11-2003 al 15-9-2003 (1 semana) CNA

5.2. Estancias de Investigadores del CNA en otros centros / *Personnel of the CNA in other Centres*

M^a Dolores Ynsa Alcalá

Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), Sacavém (Portugal).

Del 5-5-02 al 12-5-02 (1 semana)

Del 1-7-02 al 20-7-02 (3 semanas)

Del 17-11-02 al 23-11-02 (1 semana)

Del 31-3-03 al 9-4-03 (10 días)

Del 15-9-03 al 22-9-03 (1 semana)

Centro de Microanálisis de Materiales, Madrid (España) Del 21-7-03 al 23-7-03 (3 días).

Javier García López .

Empresa IBA. Louvain La Neuve. Bélgica. 15-16 Abril 2002 (dos días)

Instituto de Investigación para las Ciencias Físicas. Budapest. Hungría.

21-28 Abril 2002 (8 días)

14-20 Octubre 2002 (1 semana)

4-11 Mayo 2003 (8 días)

15-26 Octubre 2003 (12 días)

Laboratorio para la utilización de la radiación electromagnética (LURE). Orsay. Francia. 2-12 Mayo 2002 (11 días).

Instituto Tecnológico y Nuclear. Sacavem. Portugal. 4-5 Noviembre 2002 (dos días)

Universidad de Paris VII. Francia.

14-23 Noviembre 2002 (diez días)

24-30 Noviembre 2003 (1 semana)

Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics. Workshop on “Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis”. Organizado por *The International Atomic Energy Agency*. Miramare-Trieste, Italia 19-30 Mayo 2003 (12 días).

Yolanda Morilla García

Research Institute for Technical Physics and Materials Sciences. Budapest. Hungría.

14-26 Octubre 2002

1 Septiembre - 29 Noviembre de 2003

Laboratorio para la utilización de la radiación electromagnética (LURE). Orsay. Francia. 18-25 Mayo 2003.

Isabel María García Orellana

Università degli Studi de Firenze- INFN. Firenze. Italia.

Junio 2002 (2 semanas)

2003 (1 semana)

Armando Ferrero

Visita a la empresa IBA. Louvain La Neuve. Belgium. 15-16 Abril 2002

Instituto Tecnológico y Nuclear. Sacavem. Portugal. 4-5 Noviembre 2002

Asunción Carmona Luque

Centre D'Etudes Nucleaires Bordeaux-Gradignan. Bordeaux. Francia.

Laboratoire de Chimie Nucléaire Analytique et Bioenvironnementale.

Octubre de 2002 (dos meses)

Junio de 2003 (un mes)

Noviembre (dos semanas)

5.3. Cooperación con Investigadores de otros Centros / *Cooperation with Other Centres Researches*

- C. Afonso**, Instituto de Óptica “Daza de Valdés”, CSIC, Madrid.
C. Ascaso, Centro de Ciencias Medioambientales, CSIC.
L.C. Alves, Instituto Tecnológico e Nuclear, Sacavém, Portugal.
G. Amsel, Groupe de physique des solides, Univ. de Paris VI y VII, Francia.
T. Aznar, Dpto. Estomatología, Fac. Odontología, Univ. de Sevilla.
M.L. de la Bandera, Dpto. Prehistoria y Arqueología, Univ. de Sevilla.
A. Barrancos, Grupo de Superficies, Interfases y Capas Finas del ICMSE, Sevilla.
G. Battistig, Research Institute for Technical Physics and Materials Sciences, Budapest, Hungría.
J.M. Bernabé, Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Q.A., Universidad de Sevilla.
J.P. Bolívar, Dpto. de Física Aplicada. Univ. de Huelva.
L. Bucio, Instituto de Física, Univ. Nacional Autónoma de México.
L. Calzada, Instituto de Ciencias Materiales de Madrid, CSIC.
J. L. Cantín, Groupe de physique des solides, Univ. de Paris VI y VII, Francia.
M.I. Carretero, Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Q.A., Universidad de Sevilla.
Y. Castro, Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, CSIC.
A. Cea-Naharro, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, CSIC.
F. Chaves, Dpto Prehistoria y Arqueología, Univ. de Sevilla.
M. Clement, Dpto. de Tecnología Electrónica, ETSI Telecomunicaciones, Univ. Politécnica de Madrid.
A. Climent Font, Dpto. Física Aplicada, Univ. Autónoma de Madrid.
L. Comeaux, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, CSIC.
A. Domínguez, Dpto. Estomatología, Fac. Odontología, Univ. de Sevilla.
A. Domínguez, Dpto. Física de la Materia Condensada, Univ. de Sevilla.
J.R. Domínguez, Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, CSIC, Sevilla.
A. Durán, Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, CSIC.
S. Elmrabet, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, CSIC.
J. P. Espinós, Grupo de Superficies, Interfases y Capas Finas del ICMSE, CSIC, Sevilla.
J. Espinosa, Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico.
F. Fernández Gómez, Director Museo Arqueológico, Sevilla.
A. Fernández Camacho, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, CSIC.
A. Fernández Ugalde, Museo Arqueológico Municipal, Écija.
A. Figueras, Instituto de Ciencias Materiales de Barcelona, CSIC.
J. Gallardo, Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, CSIC.
R. García-Tenorio, Dpto. Física Aplicada, E.T.S.A..Univ. de Sevilla.
M.A. Gómez Zumbeldía, Fac. Medicina, Cátedra Obstetricia, Univ. de Badajoz.
A. González, Grupo de Superficies, Interfases y Capas Finas del ICMSE, CSIC, Sevilla.
D. González, Dpto. Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Univ. Cádiz.
J. González, Dpto. Física Aplicada, I. E., Univ. de Huelva.
P. González, Dpto. de Física Aplicada, Universidad de Vigo.
J. Gonzalo, Instituto de Óptica “Daza de Valdés”, CSIC, Madrid.
C. Gotor, Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, CSIC, Sevilla.
F. Gutiérrez, Dpto. Física de la Materia Condensada, Univ. de Sevilla.
A. Hámori, Research Institute for Technical Physics and Materials Sciences, Budapest, Hungría.
M. Herrera, Dpto. Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Univ. Cádiz.
E. Iborra, Dpto. de Tecnología Electrónica, ETSI Telecomunicaciones, Univ. Politécnica de Madrid.
I. Jiménez Ferrer, Dpto. Física de Materiales, Univ. Autónoma de Madrid.
E. Kótai, KFKI-Research Institute for Particle and Nuclear Physics, Budapest, Hungría.
Y. Lemaître, Laboratorio Central Thomson-CSF, Orsay, Francia.
F. Lucarrelli, Università degli studi di Firenze- INFN, Firenze, Italia.
P.A. Mandò, Università degli studi di Firenze- INFN, Firenze, Italia.
L. Manzanilla, Instituto de Investigaciones Antropológicas, Univ. Nacional Autónoma de México.
A. Martín, Grupo de Superficies, Interfases y Capas Finas del ICMSE, Sevilla.
C. Martínez, Instituto de Investigaciones Antropológicas, Univ. Nacional Autónoma de México.
J.L. Martínez Bilbao, Coleccionista privado.

J.C. Millán, Fac. Medicina, Cátedra Obstetricia, Univ. de Badajoz.
J. Miranda, Instituto de Física, Univ. Nacional Autónoma de México.
S.I. Molina, Dpto. de Ciencia de Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Univ. Cádiz.
I. Montero, Dpto. de Prehistoria, Inst. de Historia, CSIC, Madrid.
A. Muñoz, Dpto. Física de la Materia Condensada, Univ. de Sevilla.
V. Muñoz, Dpto. Física Aplicada, Univ. de Valencia
J.A. Odriozola Gordón, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, CSIC-Univ. Sevilla.
P. Otero, Dpto. Numismática, Museo Arqueológico Nacional.
S. Nava, Università degli studi di Firenze- INFN, Firenze, Italia.
A. Paúl, Instituto de Ciencias Materiales de Sevilla, CSIC-Univ. Sevilla.
C. Pascual, Dpto. Física Aplicada, Univ. Autónoma de Madrid.
F. Pászti, KFKI-Research Institute for Particle and Nuclear Physics, Budapest, Hungría.
A. Perea, Dpto. de Prehistoria, Inst. de Historia, CSIC, Madrid.
J. Pascual, Dpto. Ingeniería Civil y de Materiales, Univ. de Málaga.
T. Pinheiro, Instituto Tecnológico e Nuclear, Portugal.
R. Poyatos, Instituto de Ciencias Materiales de Madrid, CSIC.
Jacek Wierzchos, Servei de Microscopia Electronica, Universitat de Lleida.
P. Pratti, Università degli studi di Genova, Genova, Italia.
C. Prieto, Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, CSIC.
L.C. Romero González, Instituto de Bioquímica Vegetal y Fotosíntesis, CSIC, Sevilla.
J.L. Ruvalcaba-Sil, Instituto de Física, Univ. Nacional Autónoma de México.
E.G. San Miguel, Dpto. Física Aplicada, Univ. de Huelva.
J. Santiso, Instituto de Ciencias Materiales de Barcelona, CSIC.
J. Siejka, Groupe de physique des solides, Univ. de Paris VI y VII, Francia.
R. Tena, Dpto. Física Aplicada, Univ. de Valencia.
I. Vickridge, Groupe de physique des solides, Univ. de Paris VI y VII, Francia.
M. Vila, Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, CSIC.
P. Villegas, Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico.
F. Yubero, Grupo de Superficies, Interfases y Capas Finas del ICMSE, CSIC, Sevilla.

5.4. Estancias de Personal Técnico del CNA en otros centros / *Technical Personnel of the CNA in other Centres*

Carlos Rodriguez Arza

Visita a la empresa IBA. Louvain La Neuve. Belgium. 16-23 Noviembre 2002

Miguel Angel Contreras Regaña

Visita a la empresa IBA. Louvain La Neuve. Belgium. 16-23 Noviembre 2002

Juan José Megías Alvarez

Instituto Tecnológico y Nuclear. Sacavem. Portugal. 4-5 Noviembre 2002

Juan Angel Labrador Bernal

SNEAP 2002, Lafayette, Louisiana. USA. 7-10 Octubre 2002

5.5. Participación en Redes Temáticas / Participation in Thematic Groups

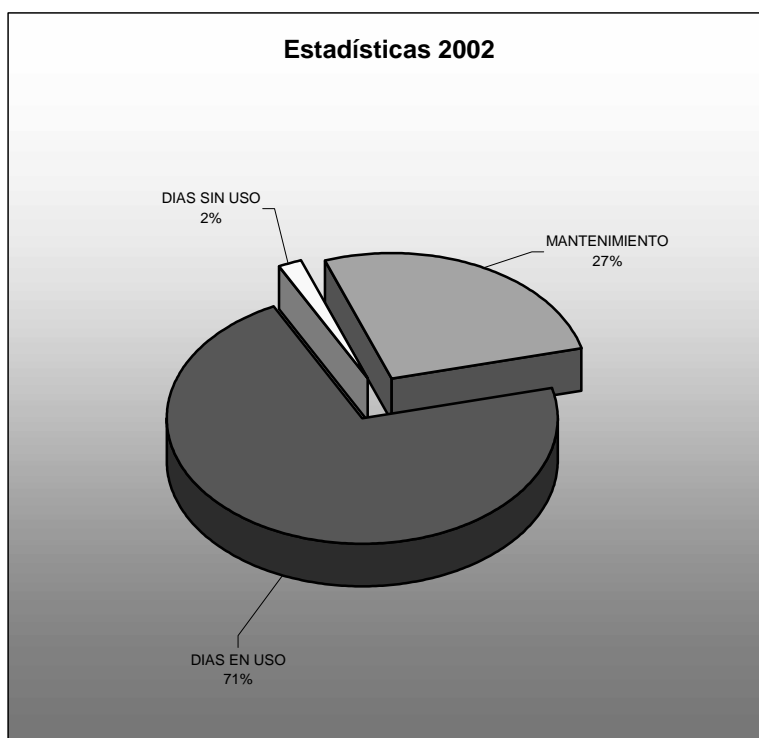
Red Temática del Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC.

Acción COST-G8 (Unión Europea): Non-destructive analysis and testing of museum objects.

6. Estadísticas de Uso del Acelerador Accelerator's Use Statistics

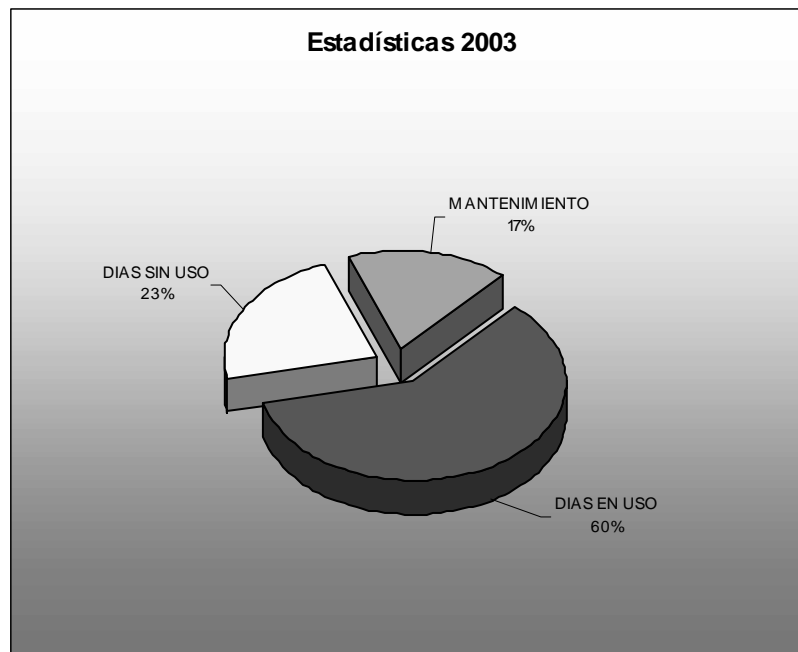
6.1. Año 2002

MES	DIAS LABORABLES	MANTENIMIENTO	DIAS EN USO	DIAS SIN USO	% MANTENIMIENTO	% DIAS EN USO	% DIAS SIN USO
Enero-02	16	3	13	0	19	81	0
Febrero-02	18	7	10	1	39	56	6
Marzo-02	19	9	10	0	47	53	0
Abril-02	22	18	2	2	82	9	9
Mayo-02	18	8	9	1	44	50	6
Junio-02	20	4	16	0	20	80	0
Julio-02	23	3	20	0	13	87	0
Septiembre-02	21	1	20	0	5	95	0
Octubre-02	23	1	22	0	4	96	0
Noviembre-02	19	2	17	0	11	89	0
Diciembre-02	10	0	10	0	0	100	0
Anual	209	56	149	4	27	71	2



6.2. Año 2003

MES	DIAS LABORABLES	MANTENIMIENTO	DIAS EN USO	DIAS SIN USO	% MANTENIMIENTO	% DIAS EN USO	% DIAS SIN USO
Enero-02	19	7	11	1	37	58	5
Febrero-02	20	7	10	3	35	50	15
Marzo-02	21	3	16	2	14	76	10
Abril-02	22	4	13	5	18	59	23
Mayo-02	21	8	7	6	38	33	29
Junio-02	21	4	17	0	19	81	0
Julio-02	23	1	21	1	4	91	4
Septiembre-02	22	3	4	15	14	18	68
Octubre-02	23	0	15	8	0	65	35
Noviembre-02	20	3	10	7	15	50	35
Diciembre-02	20	0	15	5	0	75	25
Anual	232	40	139	53	17	60	23



DIRECCIONES DE CORREO ELECTRÓNICO

E-MAIL ADDRESSES

Apellidos	Nombre	Correo electrónico
Ager Vázquez	Francisco José	fjager@us.es
Borrallo del Castillo	Arcadio	arcadio@us.es
Carmona Luque	Asunción	acluque@ues.es
Castilla Guerra	Jerónimo	jcguerra@us.es
Contreras Regaña	Miguel Ángel	migconreg@us.es
Ferrer Fernández	Francisco Javier	fjferrer@us.es
Ferrero	Armando	ferrero@us.es
García López	Javier	fjgl@us.es
García Orellana	Isabel	iorellan@us.es
Gómez Tubío	Blanca	tubio@us.es
Labrador Bernal	Juan Ángel	labrador@us.es
Megías Álvarez	Juan José	jjmegias@us.es
Morilla García	Yolanda	ymorilla@us.es
Ontalba Salamanca	M ^a Ángeles	ontalba@us.es
Ortega Feliu	Inés	iofeliu@us.es
Respaldiza Galisteo	Miguel Ángel	respaldiza@us.es
Rodríguez Arza	Carlos	crarza@us.es
Sánchez Angulo	Celestino I.	celesan@us.es
Ynsa Alcalá	M ^a Dolores	ynsa@us.es

DIRECCIONES DE CORREO ELECTRÓNICO

E-MAIL ADDRESSES

Apellidos	Nombre	Correo electrónico
Espino Navas	José Manuel	espino@us.es
Espinós Manzorro	Juan Pedro	jpespinos@us.es
García León	Manuel	manugar@us.es
Gómez Camacho	Joaquin	gomez@us.es
López Gutierrez	José María	lguti@us.es
Martel Bravo	Ismael	imartel@uhu.es
Odriozola Gordón	José Antonio	odrio@us.es
Paúl Escolano	Antonio	momo@icmse.csic.es
Yubero Valencia	Francisco	yubero@icmse.csic.es

Centro Nacional de Aceleradores
Parque Tecnológico Cartuja `93
Avda. Thomas A. Edison, S/N
E – 41092 Sevilla (SPAIN)

Teléfonos: +34.95.4460553
+34.95.4460344

Fax: +34.95.4460145

e-mail: cna@us.es
<http://www.us.es/cna>