

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

OS ELEMENTOS NA MATÉRIA

Manfredo Harri Tabacniks

Tese de Livre Docência apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção de
título de Professor Livre Docente

São Paulo
2005



À Erly

na alegria e na tristeza
entre erros e acertos
desde 1978.

Agradecimentos

O trabalho experimental é necessariamente um trabalho em equipe e esse não foi exceção. A autoria é minha, mas o mérito é de muitos. É dos vários autores e co-autores com quem dividi os trabalhos publicados. É dos colegas e alunos que me ajudaram, apoiaram e incentivaram. É dos muitos funcionários (especialmente do IFUSP) que me garantiram as condições de trabalho, e não menos importante, é da minha família, com quem partilho ansiedades e conquistas.

Quase todo o trabalho aqui descrito foi realizado no LAMFI. Inicialmente sob a coordenação do Prof. Juan Carlos Acquadro e, desde 1996, sob minha responsabilidade. Devo aos técnicos do LAMFI um agradecimento especial pois, como já disse, o mérito é deles. São eles: Jim e Edivaldo (ambos alunos de IC), Tonhão e Rodrigo que comigo realizaram a mudança e reinstalação do LAMFI em 1996-99. A Cristina, que deixou o LAMFI em 2001 para lecionar física no Pontal de Paranapanema e a equipe atual, Marcos, Vinícius e Marcel que vêm operando o LAMFI nos últimos anos.

Finalmente, quero agradecer à Márcia Fantini que, após meu doutoramento no GEPA, me mostrou o caminho da Física com Feixes Iônicos, que venho percorrendo. Mais recentemente, é no Grupo de Física Aplicada com Aceleradores que venho encontrando apoio e ajuda. Agradeço especialmente à Márcia Rizzutto e ao Marcel pela leitura crítica desse trabalho, que todavia não me isenta pelos erros e omissões.

Apresentação

A física de íons em movimento na matéria é tema de pesquisas desde o final do Século XIX que se mantém atual até os dias de hoje. O bombardeio dos átomos numa amostra com feixes de íons energéticos introduzido por Rutherford em 1906 ainda é um dos procedimentos básicos para o estudo da matéria nuclear. A inversão desse procedimento, isto é, o bombardeio iônico de amostras sob investigação, aliado ao conhecimento prévio das possíveis interações, produziu um conjunto de métodos analítico-elementares de alta sensibilidade, sem os quais o atual estágio de desenvolvimento científico e tecnológico seria impensável. A pesquisa de novos materiais depende da precisa determinação de sua composição química (e elementar), uma vez que seu valor tecnológico depende de pequenas variações em sua constituição, que por sua vez determinam suas inúmeras e variáveis propriedades.

Quando um íon se move num meio material e interage com os elétrons e núcleos atômicos do meio induz a emissão de fótons (raios gama, raios X, luz, calor, etc.) e/ou de partículas (íons, prótons, nêutrons e partículas sub-atômicas), resultado da absorção ou espalhamento do íon incidente. A detecção desses fótons e/ou partículas permite determinar a estrutura e a composição elementar da amostra com alta precisão e sensibilidade. Os vários métodos analíticos derivados têm seu nome dado pelo sinal detectado: no método PIXE¹ detectam-se os raios X emitidos; no PIGE, os raios gama; no RBS, as partículas do feixe retro-espalhadas; no FRS, as partículas espalhadas na direção frontal e no SIMS, os íons secundários ejetados da amostra.

O estágio técnico-científico de um país determina o grau de sofisticação e a sensibilidade do instrumental analítico instalado. Métodos analíticos com alta sensibilidade ou com resolução atômica só são necessários quando se produzem amostras e se estudam problemas na mesma escala. Paralelamente, a crescente sofisticação e a complexidade dos modernos métodos analíticos vêm consolidando uma área de pesquisa própria, com forte componente interdisciplinar, cujo desenvolvimento é motivado pelos problemas que se apresentam e cuja sobrevivência é dada pelas soluções apresentadas.

¹ O significado dos vários acrônimos consta em lista após o sumário.

No IFUSP, o uso de feixes iônicos para a análise de materiais ocorreu de forma intermitente desde 1955, inicialmente no acelerador Van der Graaf, construído pelo Prof. Oscar Sala e, posteriormente, no acelerador Pelletron, instalado em 1972. Todavia, apenas em 1980, começou a operar de forma sistemática e organizada o método PIXE, instalado e operado pelo então Grupo de Estudos de Poluição do Ar, coordenado pelo Prof. Celso M.Q. Orsini, com quem iniciei minha formação científica.

Enquanto membro do GEPA, a instalação do método PIXE no IFUSP, foi objeto de meu projeto de iniciação científica (1975-1977). A calibração do PIXE-SP foi tema de minha dissertação de mestrado em 1983. A extensão do método PIXE para análise de amostras líquidas e seu uso para análise de poluição do ar em filtros de fibra de vidro, foram desenvolvidos em minha tese de doutoramento, defendida em 1991. Durante meu estágio de pós-doc no Centro de Pesquisas da IBM em Almaden (1994-96), trabalhei com análises RBS de filmes finos, ao lado de dois especialistas de renome mundial, Drs. John Baglin e Andrew Kellock, em pesquisa sobre a difusão e oxidação de filmes finos.

Devido à crescente demanda por análises RBS e PIXE na USP, em 1992 foi instalado no IFUSP o Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos, LAMFI, para o qual fui indicado coordenador em 1996. Desde então venho promovendo o uso de métodos atômico-nucleares (especialmente o PIXE e o RBS) nos mais diversos campos do conhecimento, colaborando com a extensão e o desenvolvimento dos respectivos métodos e arranjos experimentais, divulgando seus princípios em cursos, palestras e congressos e expandindo as instalações do LAMFI com a inclusão de um espectrômetro SIMS e, mais recentemente, de um implantador de íons com 300 kV, atualmente em fase de instalação.

Nesse documento, sintetizo meu trabalho acadêmico realizado nos últimos 15 anos. Incluí materiais usados em congressos, cursos de curta e de longa duração, na graduação e na pós-graduação do IFUSP e alguns exemplos de aplicação, em que o uso dos métodos PIXE e/ou RBS foi decisivo para o resultado obtido.

*No **capítulo 1**, a título de introdução, descrevo rapidamente como a busca pela compreensão da matéria levou o Homem a explorar desde o microcosmo atômico até a composição do solo marciano. Destaco o trabalho de Rutherford que cede seu nome a um dos atuais métodos analíticos, a espectrometria de retroespalhamento Rutherford, RBS. No **capítulo 2**, apresento uma revisão fenomenológica sobre a*

*interação de íons em movimento na matéria destacando os fenômenos do freamento iônico que resultam nos atuais métodos analíticos. No **capítulo 3**, faço uma breve revisão do retroespalhamento Rutherford (RBS) com ênfase na interpretação de um espectro RBS e formulo as relações que permitem a obtenção de resultados quantitativos sobre a composição de filmes finos. No **capítulo 4**, analiso o retroespalhamento Rutherford sob o ponto de vista do recuo do átomo alvo, método usado na detecção de elementos mais leves que o íon incidente. O espalhamento elástico em ângulo frontal (ERDA ou FRS) com feixe de He^+ é um dos poucos métodos para a medida da concentração absoluta de hidrogênio em filmes finos. No **capítulo 5**, descrevo o método PIXE. Desenvolvo a formulação para a análise de amostras finas e espessas e finalizo com uma discussão crítica sobre o algoritmo usado na análise de espectros PIXE de amostras espessas. Apresento uma solução prática para análise de amostras espessas que gerou o programa CLARA e a dissertação de mestrado de Jim Aburaya, por mim orientado. No **capítulo 6**, apresento alguns exemplos que derivam do uso de métodos de feixe iônico. Em alguns, o trabalho foi resultado de uma aplicação específica, em outros, descrevo uma contribuição para o desenvolvimento dos próprios métodos de análise. Dois trabalhos têm especial destaque: a análise PIXE dos anéis de crescimento de uma amostra de madeira “Pequiá-Marfim” colhida na floresta amazônica, executado em colaboração com José Vanderlei Martins e o estudo da influência da rugosidade superficial de filmes finos em espectros RBS com desenvolvimento de metodologia para a diferenciação desta, de fenômenos de interdifusão, tema de tese de doutorado de Alessandro Alves da Silva, por mim orientado. No **capítulo 7** - conclusão desse trabalho - faço uma análise sobre metas futuras e desafios a serem enfrentados na área e destaco a importância da iminente instalação de um implantador de íons de 300 kV no IFUSP que permitirá fechar o ciclo “análise - modificação de materiais” usando feixes iônicos. O **capítulo 8** – referências – contém a lista de trabalhos e bibliografia consultada e recomendada. Finalmente, no **apêndice**, apresento conceitos e agrupo informações de uso geral, nem sempre disponíveis ao não especialista, normalmente usados na divulgação e no treinamento em métodos de feixe iônico.*

Resumo

A determinação da composição elementar de materiais é apresentada através do uso de métodos de feixe iônico, um conjunto de técnicas analítico-elementares que têm em comum a utilização de feixes de íons monoenergéticos, com energia entre 100 e 2000 keV /u. Descrevem-se os métodos PIXE (Particle Induced X Ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), e ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). Métodos de feixe iônico, são métodos de análise multielementar não destrutivos e extremamente sensíveis, capazes de detectar todos os elementos da tabela periódica até o limite de uma mono-camada atômica ou teor de massa relativa de 1µg/g (ppm) em superfícies e materiais com precisão absoluta da ordem de 3%.

Iniciando com uma revisão fenomenológica sobre a interação de íons em movimento na matéria destacam-se os fenômenos do freamento iônico que resultam nos atuais métodos de análise. É feita uma breve revisão do retroespalhamento Rutherford (RBS), do espalhamento elástico em ângulo frontal (ERDA ou FRS) com feixe de He⁺, um dos poucos métodos para a medida da concentração absoluta de hidrogênio em filmes finos. Finalmente, é apresentada a formulação completa do método PIXE, com destaque para a análise de amostras espessas. São apresentados também vários exemplos do uso dos métodos de feixe iônico em problemas diversos com especial realce para a análise PIXE de anéis de crescimento de árvores, uma nova proposta para análise PIXE de amostras espessas e o estudo da influência da rugosidade superficial de filmes finos em espectros RBS e sua diferenciação de fenômenos de interdifusão. Na conclusão examinam-se metas futuras e desafios a serem enfrentados na área com propostas de continuidade e desenvolvimento do Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos.

Abstract

The elementary composition of materials is investigated with the use of Ion Beam Methods, a combination of elementary analytical techniques that employ monoenergetic ion beams in the range of 100 to 2000 keV/u. The analytical methods RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), PIXE (Particle Induced X Ray Emission) and ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) are reviewed. These are extremely sensitive, multielementary and non destructive analytical methods, capable of detecting all elements of the periodic table down to a detection limit of one atomic layer or 1 $\mu\text{g/g}$ (1 ppm) mass ratio, with an absolute precision of about 3%.

Starting with a phenomenological review on the interactions of swift ions in matter, the stopping power of ions is related to the phenomena which gives rise to the actual analytical methods. A brief formulation of the Rutherford Backscattering Spectrometry and the Forward Recoil Spectrometry is shown. This last one, is one of the few methods for the analysis of Hydrogen in thin films. The PIXE method is also formulated with special emphasis to the analysis of thick targets. Many applications using ion beam methods are described, pointing out the PIXE analysis of tree rings, a novel procedure for the PIXE analysis of thick targets and a research attempting to discriminate surface roughness from diffusion in RBS analysis. Future trends and challenges are presented in the final remarks, to build a roadmap into the future for the Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos.

Sumário

1 - Da Matéria dos Elementos aos Elementos na Matéria	1
1.1. Introdução	1
1.2. A descoberta do núcleo atômico e o início da Física Nuclear	6
1.3. Os elementos na matéria	7
1.4. Métodos de Feixe Iônico	8
1.5. O LAMFI-USP	12
2 - Movimento de Íons na Matéria	13
2.1. Freamento de íons num meio material	13
2.2. Carga efetiva	15
2.3. Perda de energia	17
2.4. O poder de freamento	20
2.5. O modelo de Bethe-Bloch (freamento eletrônico): ($v \gg v_0 Z_2$)	21
2.6. Extensão do modelo de Bethe-Bloch ($v \approx v_0 Z^{2/3}$ ou $0,01 < \beta < 0,05$):	23
2.7. O modelo de Lindhard-Scharff-Schiöt: ($10 \text{keV/u} < v < v_0 Z$)	23
2.8. Freamento nuclear ($v \ll v_e$)	24
2.9. Lei de escalas	25
2.10. O poder de freamento total	25
2.11. Regra de Bragg	26
2.12. Íons com baixa energia ($< \sim 2 \text{ keV/uma}$): Sputtering	26
3 - Retroespalhamento Rutherford – RBS	28
3.1. Introdução	28
3.2. O fator cinemático K_1	28
3.3. Seção de choque	31

3.4.	Perda de Energia	32
3.5.	O fator de perda de energia	33
3.6.	Interpretação e processamento de um espectro RBS	35
3.6.1.	Escala de energia x espessura	35
3.6.2.	Altura de picos e patamares	37
3.6.3.	A área do pico de um filme fino	38
4 -	Espectrometria de Recuo Frontal - FRS (ERDA)	41
4.1.	Introdução	41
4.2.	Arranjo experimental da FRS	43
4.3.	Fundamentos da FRS	44
4.4.	Resolução em profundidade	46
5 - O	Método PIXE	48
5.1	Introdução	48
5.2	Fundamentos	48
5.3	O arranjo experimental do método PIXE	51
5.4	Formulação do método PIXE	52
5.5	Limite para alvos finos	55
5.6	A análise de amostras espessas	56
5.7	A redução de um espectro de raios X	57
5.8	Ajuste semi-empírico do Fator de Resposta de Alvo Fino	59
5.9	Limite de Detecção	61
6 –	Aplicações de análises PIXE e RBS	65
6.1.	O método PIXE no IFUSP	65
6.2	Exemplo 1: Avaliação da Qualidade do Ar na Mina Velha	66
6.3.	A análise de amostras líquidas com o método PIXE	68

6.3.1.	Limite de detecção	69
6.3.2.	A impregnação de papel de filtro	70
6.3.3.	Nebulização e secagem	70
6.3.4.	Micropipetagem	71
6.3.5.	Conclusão	72
6.4.	Exemplo 2. Extração química e análise PIXE de material particulado em filtros de fibra de vidro	72
6.4.1.	Introdução	72
6.4.2.	Extrato de material particulado: amostras líquidas para análise PIXE	73
6.5.	Exemplo 3: Análise de Anéis de Crescimento em Madeiras	74
6.6.	Amostra espessa em substrato padronizado	76
6.6.1.	Introdução: A análise de amostras espessas pelo método PIXE	76
6.6.2.	Padronização do substrato em análises PIXE	77
6.6.3.	O programa CLARA: cálculo do fator de correção de amostra espessa	78
6.6.4.	Incertezas no cálculo do fator de correção de amostra espessa	79
6.6.5.	Medidor indireto de corrente de feixe	82
6.7.	Exemplo 4: Análise PIXE em feixe externo	83
6.8.	Análises RBS	84
6.9.	Exemplo 5: Difusão em filmes finos	84
6.9.1.	Difusão de tântalo em níquel	85
6.9.2.	Difusão de tântalo e prata em <i>Permalloy</i>	86
6.9.3.	Nucleação de ferro entre filmes de tântalo	87
6.10.	RBS para medida de rugosidade em filmes finos	88
6.10.1.	Caracterização de uma superfície rugosa	88
6.10.2.	Rugosidade em análises RBS	89
7	– Conclusão	93
8	– Referências	97

Apêndices

A - Algumas ordens de grandeza atômicas e nucleares	105
A.1. Energia, temperatura e comprimento de onda	105
A.2. Dimensões nucleares	106
A.3. Força	106
B - Seção de choque	107
C.1. A absorção de fótons pela matéria	107
C.2. Espalhamento em campo central	108
C - O átomo de Bohr e a Lei de Moseley	110
D - O átomo de Thomas-Fermi	113
D.1. Propriedades ondulatórias de elétrons	113
D.2. Densidade de estados	114
D.3. O modelo do átomo de Thomas-Fermi	115
D.4. Algumas funções e grandezas úteis	118
E - Potenciais interatômicos	119
F - Distância de máxima aproximação	121
F.1. Máxima energia transferida	122
G – Raios X, Espectros, Limites de detecção e outras grandezas	124
G.1. Notação espectroscópica	124
G.2. O detector de raios X tipo Si(Li)	124
G.3. Absorção de raios X:	126
G.4. Espectro multicanal	126
G.5. O espectro PIXE	127
G.6. Calibração de um espectro	128
G.7. Limite de detecção	128
G.8. Picos soma e escape	129
G.9. Rendimento fluorescente	130
G.10. Seção de choque de ionização	131
G.11. Lei de escalas	132
H – Tabela Periódica dos Elementos	133

Índice de Figuras

- Figura 1.1.** Mediana da composição elementar da água do mar na superfície (Adaptado de Lide, 2002). As linhas tracejadas servem apenas de guia visual. Os valores citados podem variar mais de uma ordem de grandeza conforme o local. A linha tracejada em 0,001 ppm indica o limite de detecção aproximado dos métodos de feixe iônico na análise de amostras líquidas. 3
- Figura 1.2.** Mediana de composições elementares da crosta terrestre (Adaptado de Lide, 2002). As linhas tracejadas servem apenas de guia visual. 4
- Figura 1.3.** Composição elementar do sangue humano. Medianas e limites max-min (♦). Médias (▲). (Bernardes & Tabacniks, 2005). A linha tracejada em 0,001 ppm indica o limite de detecção aproximado dos métodos de feixe iônico para análise de amostras líquidas. 5
- Figura 1.4.** Esquema do primeiro instrumento usado por Marsden para estudar a reflexão de partículas α em folhas finas. (A: fonte radioativa, R: folha fina de ouro, S: tela de ZnS). (Geiger, 1909) 6
- Figura 1.5.** "Laboratório" de análise mandado para a Lua na missão Surveyor V em 1967. (R: fonte de partículas α , ^{242}Cm , D1: detector de partículas α , D2: detector de prótons, S: solo lunar). As partículas α penetram cerca de 25 μm no solo. (Turkevich et al., 1968) 7
- Figura 1.6.** Carro laboratório Mars Pathfinder. No recorte, o espectrômetro de retroespalhamento alfa e o de raios X, assim como as fontes radioativas (JPL, 2005). 8
- Figura 1.7.** Espectro de raios X característico do solo de Marte (amostra A3, Barnacle Bill) medido pelo espectrometro APX instalado na Mars Pathfinder (de Reider, 1997). O sinal de Ar é da atmosfera marciana (1,6%). 8
- Figura 1.8.** Interação de feixes de íons com a matéria (keV) e desgaste atômico. 10
- Figura 1.9.** Interação de feixes de íons com a matéria (MeV) e os vários sinais usados para análise espectroscópica. 10
- Figura 1.10.** Limite de detecção médio (LD), resolução em profundidade e ano de criação para diversos métodos analíticos multielementares. Adaptado de Fleming, 2005; Oechsner (1984:9); Wasa & Hayakawa (1992:46) 10
- Figura 2.1.** Trajetória de íons com energia de alguns MeV na matéria: No início, os elétrons do meio são espalhados perpendicularmente à trajetória do íon. A carga efetiva do íon depende da velocidade. No final do percurso ocorrem inúmeras colisões binárias íon-átomo com grande deflexão de trajetória (adaptado de Somoza & López-Garcia, 1998:13) 14
- Figura 2.2.** Incidência de um íon com energia de alguns keV num material, com ejeção de átomos e íons e desgaste atômico (*sputtering*). (Murty, 2002) 14
- Figura 2.3.** Carga efetiva de prótons num meio material. (adaptado de Ziegler, 1980) 16
- Figura 2.4.** Razão de cargas efetivas para diversos íons em função da energia conforme Equação 2.1. 16

Figura 2.5. Energia cinética de um íon com número atômico Z e velocidade igual à de <u>seu</u> elétron orbital K.	17
Figura 2.6. Poder de freamento eletrônico (Se) e nuclear (Sn) para íons He^+ e Ar^+ em níquel. Estão indicadas as regiões modeladas por Linhard-Scharf-Schiótt (LSS) e Bethe-Bloch.	20
Figura 2.7. Curva de perda de energia para íons He^{2+} com energia $E = 100$ MeV em níquel. Se é o poder de freamento eletrônico, Sn é o poder de freamento nuclear (linha fina $\times 100$). A curva de Bragg (--) está em escala aproximada.	20
Figura 3.1. Retro-espalhamento de um feixe colimado de íons, com massa M_1 , incidindo numa amostra com átomos com massa $M_2 > M_1$.	29
Figura 3.2. Poder de discriminação para um arranjo RBS usando um feixe de He^+ a 2.3MeV, detecção a 170° e resolução $\Gamma = 15keV$.	30
Figura 3.3. Esquema e coordenadas para definição do fator de perda de energia [S] e fator de secção de choque de freamento [ϵ]. K_1 é o fator cinemático.	34
Figura 3.4. Espectro RBS (He^+ , 2,3MeV) de um filme fino de NiO com 300nm de espessura sobre substrato de silício. Em tracejado estão os espectros dos elementos (puros) na superfície. O arredondamento tipo “S” das linhas verticais decorre da resolução do detector e do arranjo experimental. Por isso as medidas são tomadas à meia altura.	35
Figura 3.5. Espectro RBS de um filme fino de NiO sobre substrato de carbono. (Mesmas condições experimentais que o espectro na Figura 3.4.)	39
Figura 4.1. Três cinemáticas possíveis para espalhamento frontal com mesma energia de detecção.	41
Figura 4.2. Fator cinemático para espalhamento em ângulo dianteiro do íon incidente (K_1 , $\theta = 30^\circ$) e do átomo de recuo (K_2 , $\phi = 30^\circ$)	42
Figura 4.3. Geometria de um arranjo FRS, com detector e filtro.	44
Figura 4.4. Espectro FRS de um filme de Mylar ($C_{10}H_8O_4$). Feixe He^+ , 2,0 MeV, $\phi = 30^\circ$, $\varphi = \alpha = 75^\circ$ e filtro de Mylar com $10 \mu m$. No detalhe, o espectro RBS ($\theta = 170^\circ$) da mesma amostra..	44
Figura 4.5. Espectro gaussiano de uma linha com energia E .	46
Figura 5.1. Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X. Linhas finas indicam transições de fraca intensidade. (de Thompson et al, 2001)	49
Figura 5.2. Lei de Moseley. Energia dos raios X K, L e M em função do número atômico. A faixa escura indica a região útil do detetor de raios X tipo Si(Li) com janela de Be com $12 \mu m$, entre 1 e 20 keV.	49
Figura 5.3. Exemplos de espectros de raios X de elementos selecionados tomados com detetor de Si(Li).	50
Figura. 5.4a. Espectro PIXE do padrão IAEA-356 (sedimento marinho) diluído 33% em ácido bórico. A curva inferior é a componente do fundo contínuo do ácido bórico puro.	51

Figura 5.4b. Espectro PIXE em feixe externo de uma estatueta metálica da Sociedade Ogboni, Nigéria, África. Acervo MAE-USP (Salum, 1993). O sinal do argônio é do ar.	51
Figura 5.5. Arranjo experimental básico para uma análise pelo método PIXE.	52
Figura 5.6. Sistema de coordenadas e ângulos usados na Equação do PIXE.	52
Figura 5.7. Fator de Resposta de Alvo Fino para linhas $K\alpha$ e $L\alpha$, cujas energias cobrem a janela de energias de trabalho de um detector Si(Li).	56
Figura 5.8. (a) Rendimento efetivo de um arranjo PIXE operado com feixe de H^+ com 2,3MeV com absorvedores: Mylar com 130 μm (—), Be com 50 μm (---). Detetor de Si(Li) com ângulo sólido de 0.8msr. Em linha tracejada, o rendimento efetivo de um arranjo RBS com detector em 170°, 2.3msr de ângulo sólido, operado com feixe de He^+ com 2,3MeV. (b) Rendimento efetivo para linhas $K\alpha$ do arranjo PIXE-SP com dois detectores (LFA).	62
Figura 5.9. Poder de discriminação dos métodos PIXE e RBS.	63
Figura 5.10. Curvas alisadas do limite de detecção ótimo de análises PIXE (H^+ com 2,3MeV e 30 μC) para substratos de quartzo e carbono e limites de detecção de análises RBS (He^+ com 2,3MeV e 30 μC).	63
Figura 6.1. Diagrama simplificado dos níveis e dutos de ventilação da Mina Velha com identificação das várias estações de amostragem.	67
Figura 6.2. Teor em massa dos elementos medidos pelo método PIXE ($Z>12$) nas várias estações amostradoras da Mina Velha.	67
Figura 6.3. Participação relativa das fontes de aerossol na matéria particulada fina ($d_a < 2,5\mu m$) e grossa ($2,5 < d_a < 15\mu m$) da Mina Velha. (Adaptado de Tabacniks et al., 1991).	68
Figura 6.4. Diagrama e fotografia do dispositivo para preparo de amostras líquidas por nebulização no LAMFI. No detalhe o suporte para filtros Nuclepore.	70
Figura 6.5 Amostragem e varredura dos anéis de crescimento de um pequiá-marfim com 161 anos de idade (de Martins, 1994)	75
Figura 6.6. Séries temporais de concentração (ppm) de massa elementar medida nos anéis de árvore. (adaptado de Martins, 1994)	76
Figura 6.7. Exemplo da tela inicial do CLARA, com dados e resultados do fator de alvo espesso em análises PIXE.	78
Figura 6.8. Tabela para edição da matriz principal e matriz secundária do CLARA.	79
Figura 6.9: Variação do fator de correção F, em função da variação (a) da seção de choque de produção de raios X de alvos finos, (b) do coeficiente de atenuação em massa de raios X e (c) do poder de freamento.	80
Figura 6.10. Fator de Correção de Amostra Espessa para substratos puros de grafite (carbono), ácido bórico e hidroxiapatita. Feixe de prótons com 2,5 MeV, ângulo de incidência $\phi = 45^\circ$ e de emissão $\alpha = 30^\circ$.	80

Figura 6.11. Desvio relativo do fator de correção F para um substrato de hidroxiapatita (F_0) com o acréscimo de uma matriz de carbono em proporções variáveis.	80
Figura 6.12. Resultados de análise PIXE de amostra certificada (AIEA-356 <i>Marine Sediment</i>) em matriz padronizada de ácido bórico, com fator de diluição 1%.	81
Figura 6.13. Medidor de carga total depositada, a partir do retro-espalhamento de íons incidentes.	82
Figura 6.14. Foto do medidor de carga montado na câmara de análises RBS no LAMFI.	82
Figura 6.15. Fotografia de uma estatueta da Sociedade Secreta Ogboni do grupo étnico Ilobu-Iorubá, Nigéria, África do acervo do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE-USP) sendo analisada e o espectro PIXE correspondente (Rizzutto et al., 2005).	83
Figura 6.16. Espectro RBS de um filme bicamada de Ni/Ta/SiO ₂ . No detalhe à direita, o pico de Ta difundido para a superfície.	85
Figura 6.17. Espectros RBS de filmes finos multicamada Ta/ <i>Permalloy</i> /Ta/Al ₂ O ₃ tratados em 350°C.	86
Figura 6.18. Espectros RBS de filmes finos multicamada Ag/ <i>Permalloy</i> /Ag/Al ₂ O ₃ tratados em 300°C.	86
Figura 6.19. Exemplo de espectros RBS de um processo de nucleação (sem difusão) num filme multicamada de Ta/Fe/Ta/Al ₂ O ₃ .	87
Figura 6.20. Distribuição de espessuras da camada de ferro após recozimento do filme Ta/Fe/Ta em 300°C por 243h.	87
Figura 6.21 (a) Exemplo de perfil de uma superfície rugosa (unidimensional), (b) sua função de autocorrelação, $G(\tau)/G(0)$ e (c) a função densidade de probabilidade de alturas, $dP(h)/dh$.	88
Figura 6.22. (a, b, c) Exemplos de superfícies cujos espectros RBS são indistinguíveis. Ao inclinar uma amostra rugosa (d), ocorrem alterações no espectro RBS devido a efeitos de sombreamento, que permitem distinguir rugosidade da difusão. Na amostra (a) não existem efeitos de sombreamento.	89
Figura 6.23. Exemplo de um espectro RBS de um filme de NiO difundido num substrato poroso de grafite. (Martins et al., 1993)	90
Figura 6.24. Visada de um perfil retangular periódico em função do ângulo de incidência e correspondente distribuição de probabilidade de alturas. Em 60° o feixe “vê” a superfície como se fosse lisa.	90
Figura 6.25. Espectros de um filme liso e rugoso de ouro sobre silício. O fator de substrato f não foi incluído para não reduzir a escala do sinal do substrato. (Alves da Silva, 2001).	91
Figura 7.1. Limite de detecção médio (LD), resolução em profundidade, ano de criação, (época de instalação na USP) para diversos métodos analíticos multielementares.	94
Figura B1-A. Esquema para definição de seção de choque de absorção. Nesse caso o evento observado é a remoção de $n=dI$ partículas do feixe incidente.	108

Figura B1-B. Esquema para definição de seção de choque de um centro espalhador com simetria esférica. (Adaptado de Nastasi, 1996:66).	108
Figura C1. Dados originais de Moseley, indicando a <u>quase linearidade</u> entre a raiz quadrada da frequência e o número atômico, para várias linhas características de raios X. (Moseley, 1913). Note a ausência de nome para os elementos com $Z=43$ (Tc), 61 (Pm) e 75 (Re).	112
Figura D1. Diagrama E-k para um elétron livre. Todos os pontos da curva são soluções permitidas. (adaptado de Nastasi, 1996).	113
Figura D2. Diagrama E-k para um elétron confinado numa “caixa” com comprimento L. Os pontos representam as soluções permitidas.	113
Figura D3. Representação geométrica do octante esférico com energias permitidas para um elétron num cubo.(de Nastasi, 1996).	114
Figura D4. Solução numérica exata da equação D4 (Torrens) e a aproximação de Bohr (veja texto).	117
Figura F1. Definição do parâmetro de impacto, b e raio mínimo, r_{\min} numa colisão em campo central. (de Nastasi, 1996).	121
Figura F2. Diagrama de velocidades no referencial do Laboratório.	122
Figura F3. Diagrama de velocidades no referencial do centro de massas.	122
Figura G1. Principais transições de raios X.	124
Figura G2. Fenômenos que seguem a absorção de um fóton num cristal de Si(Li) usado em medidas de raios X. (de Jenkins, 1981).	125
Figura G3. Largura à meia altura de uma distribuição gaussiana e definição de resolução. Note que $FWHM = 2,35\sigma$ (Knoll, 1989).	125
Figura G4. Curvas de eficiência relativa de um detector de Si(Li) com opção para 3 janelas de berílio e duas espessuras do cristal. Adaptado de Jenkins (1981).	125
Figura G5. Espectro típico de uma análise PIXE com feixe de prótons com 2 MeV. Note a escala logarítmica para as contagens na vertical.	128
Figura G6. Esquema de pico sobre fundo usado para determinar o limite de detecção.	129
Figura G7. Rendimento fluorescente para transições da camada K.	131

Sumário de Tabelas

Tabela 4.1. Parâmetros do polinômio para cálculo da seção de choque $H(He,H)He$ (Baglin et al., 1992).	45
Tabela E1. Coeficientes do polinômio exponencial (E5) para cálculo da função de blindagem universal.	120
Tabela G1. Coeficientes do polinômio para cálculo do rendimento fluorescente das camadas K e L.	130
Tabela G2. Coeficientes do polinômio para o cálculo da seção de choque de ionização da camada K e L.	131

Sumário de Quadros

Quadro 1.1. Principais métodos de feixe iônico ¹ (adaptado de Oechsner, 1984)	11
Quadro 3.1 Opções para melhorar o poder de discriminação em análises RBS e fator limitante correspondente.	31
Quadro 3.2. Parâmetros experimentais do espectro na Figura 3.4.	37
Quadro 3.3. Algumas grandezas físicas do espectro na Figura 3.4.	37
Quadro 6.1. Métodos convencionais para medida de rugosidade em superfícies.	89
Quadro D.1. Comparação de algumas grandezas atômicas do átomo de Bohr e do átomo de Thomas-Fermi (adaptado de Ziegler, 1999).	118
Quadro F1. Algumas dimensão típicas na colisão de um íon de He^+ com energia $E_0 = 1MeV$ e um átomo de Si (estacionário).	122

Principais siglas e abreviações²

ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i> Análise com Detecção de Recuo Elástico
FRS	<i>Forward Recoil Spectrometry</i> Espectrometria de Recuo Frontal
GEPA	Grupo de Estudos de Poluição do Ar (atualmente LFA)
HEIS	<i>High Energy Ion Scattering</i> Espalhamento de Íons com Alta Energia
IBA	<i>Ion Beam Analysis</i> Métodos de Feixe Iônico.
IFUSP	Instituto de Física da USP
ISS	<i>Ion Scattering Spectrometry</i> Espectrometria de Espalhamento Iônico
LAMFI	Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos
LEISS	<i>Low-Energy Ion Scattering</i> Espalhamento de Íons com Baixa Energia
LFA	Laboratório de Física da Atmosfera
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i> Análise com Reações Nucleares
PIGE	<i>Particle Induced Gamma Emission</i> Emissão de raios Gama Induzida com Partículas
PIXE	<i>Particle Induced X-ray Emission</i> Emissão de raios X Induzida com Partículas
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i> Espectrometria de Massa de Íons Secundários

² Siglas e acrônimos de uso internacional foram mantidos em inglês.

1 - Da Matéria dos Elementos aos Elementos na Matéria

1.1. Introdução

Entender do que são feitas as coisas é tão remoto quanto a própria civilização humana. Na Grécia antiga, dentre os atomistas, Empédocles de Agrigento (495 - 435 a.C.) ao emborcar um vaso na água fez notar que o ar atmosférico diferia do espaço vazio. Empédocles classificou a matéria em quatro elementos: terra, água, fogo e ar, e postulou que os quatro elementos seriam mediados pelo amor e pelo ódio. O amor une os elementos, enquanto o ódio os separa. A mistura desses elementos seria a origem de todas as coisas. Demócrito de Abdera (460 - 370 a.C.) ensinava ser a matéria constituída por diminutas partículas, sólidas, indivisíveis, cercadas de espaço vazio e em constante movimento, às quais denominava átomos, termo cunhado por Leucipo de Mileto em 420 a.C. para designar o indivisível (Wrenn, 2005; Wollbrett, 2005; Madjarof, 2005). O atomismo não foi exclusividade dos gregos. Na Índia, seguidores da filosofia *Vaisheshika* (ou *Vaisesika*), uma forma de atomismo teísta vigente entre os séculos ~5 a.C. e 15 d.C., nomearam nove substâncias para compor o universo: *terra, água, luz, ar, éter, tempo, espaço, espírito*¹ e *mente*². Afirmavam ser a matéria composta por átomos infinitamente pequenos, indestrutíveis e eternos, imersos no éter espacial, que se combinavam para formar todos os materiais e cuja união (*impulso*) era governada por Deus (Lemaitre, 1958; Peixoto, 2005; Wikipedia, 2005; Melling, D. 2005).

O atomismo é uma visão estrutural e reducionista da matéria. A química, por outro lado, representa uma abordagem mais funcional. Em 1500 a.C., 11 elementos químicos eram conhecidos: C, S, Fe, Cu, Zn, Ag, Sn, Sb, Au, Hg e Pb. Mais de 3.000 anos foram necessários para descobrir outros quatro: P, As, Bi e Pt e somente a partir do século 18 d.C. os demais 77 elementos naturais da tabela periódica e mais de 2000 isótopos foram descobertos e classificados (Uniterra, 1999). Deve-se aos alquimistas da Idade Média a sistematização dos métodos da

¹ *Aatman* em Hindu (traduzido para *Self* no original em inglês. Deus é a expressão mais elevada do *espírito*. Em sua forma mais simples é o *espírito* de um indivíduo.) (Melling, D. 2005)

² *Manas* em Hindu. (traduzido para *Mind* ou *Attention* no original em inglês) (Melling, D. 2005)

química moderna, mas a tão buscada transmutação dos elementos só foi possível com a descoberta experimental e a construção do modelo do átomo nucleado por Rutherford, em 1911. A primeira transmutação elementar artificial foi realizada por Ernst Walton, em 1931, operando um acelerador Krockcroft-Walton com 280 kV (Close et al., 1987).

Nos séculos 18 e 19, ocorreu a busca pela identificação, purificação e isolamento dos elementos químicos na matéria, enquanto que, no século 20, se procurou compreender a matéria dos elementos explorando o interior do núcleo atômico. Os sofisticados métodos de pesquisa da Física Nuclear experimental levou ao desenvolvimento de instrumentos e técnicas extremamente sensíveis e particularmente adequados para a determinação dos elementos químicos na matéria, levando a uma melhor compreensão da função dos elementos traço nos materiais, no meio ambiente e no mundo biológico. Uma compilação da composição e elementos traço na água do mar superficial, na crosta terrestre e no sangue humano pode ser vista nas **Figuras 1.1 a 1.3** (Lide, 2002; Bernardes e Tabacniks, 2005). Os dados, mostram a importância da determinação de elementos traço, multielementar e de alta sensibilidade em amostras ambientais e biomédicas, uma vez que sua variação pode ser relacionada com processos internos e/ou externos ao organismo, com a origem, com o transporte e com a localização dos elementos. Os dados nas **Figuras 1.1 a 1.3** foram em sua maioria obtidos por meio de análises físicas, tais como a espectroscopia óptica, de massa ou de raios X, ou usando métodos atômico-nucleares. Ressalta-se a enorme amplitude dos valores citados, que excedem 13 ordens de grandeza em concentração.

Nas **Figuras 1.1 a 1.3**, com concentração de elementos traço na água do mar, na crosta terrestre e no sangue humano, verifica-se com certa frequência que a abundância de elementos com número de massa par é maior que a de seus vizinhos com número de massa ímpar. Esse comportamento é especialmente visível na região de terras raras, onde $71 \geq Z \geq 58$. O fenômeno é explicado como consequência da maior estabilidade dos núcleos pares, quando comparados aos seus vizinhos ímpares (Harkins, 1919; Hecht, 2003).

Supondo o atual limite de detecção para análises PIXE-RBS da ordem de 1 $\mu\text{g/g}$ (1 ppm) em amostras sólidas e 1 ng/g (1 ppb) em amostras líquidas, os métodos de feixe iônico alcançam detectar apenas cerca de 28/68 (41%) dos elementos em amostras de sangue total, 60/88 (68%) na crosta terrestre e 30/81 (37%) na água do mar. Isso mostra que ainda há muito o que aperfeiçoar nos métodos de análise de materiais para sua abrangente utilização em amostras ambientais, sem citar a crescente complexidade do controle laboratorial e coleta de amostras para evitar erros analíticos devido a contaminações.

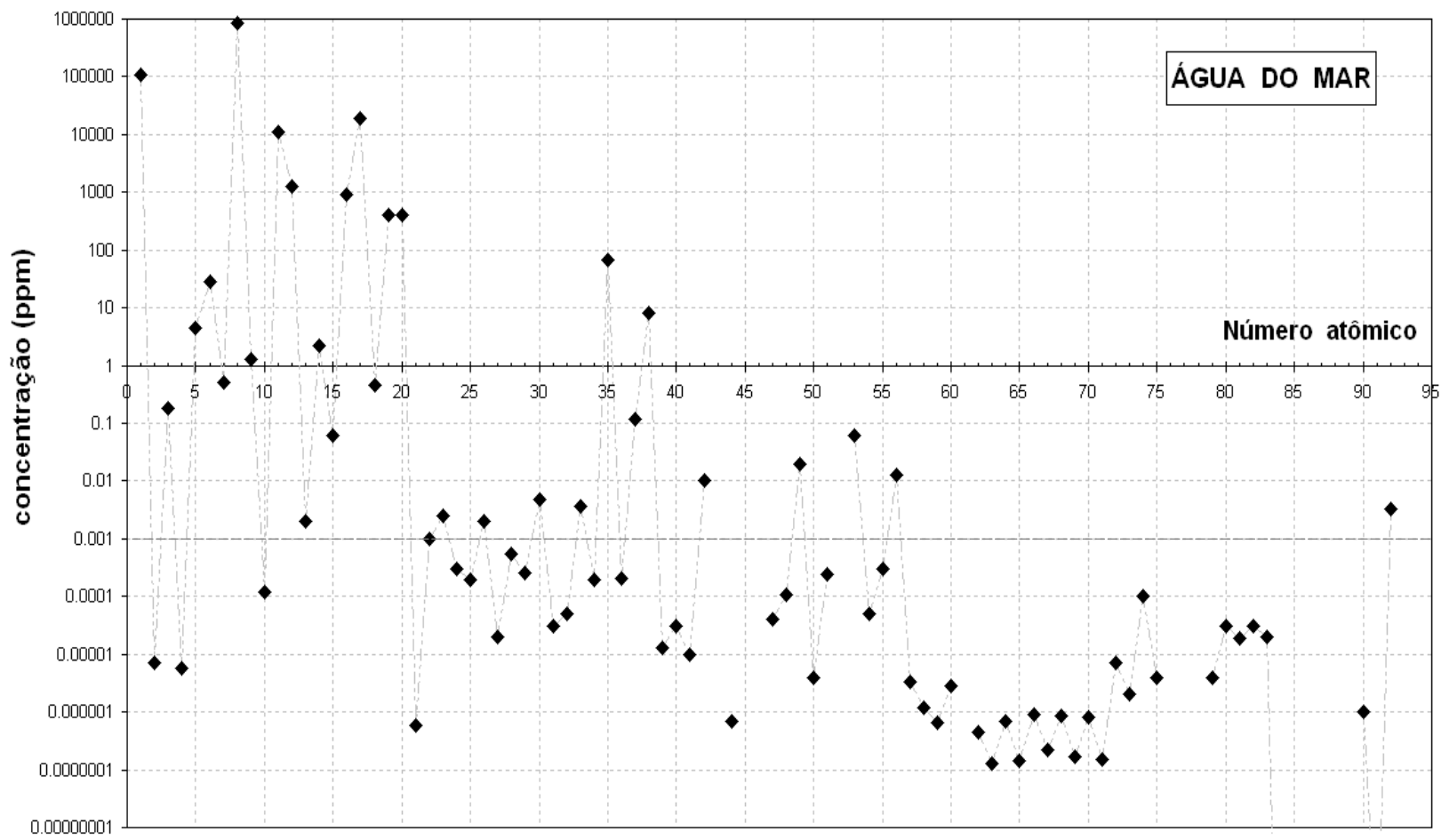


Figura 1.1. Mediana da composição elementar da água do mar na superfície (Adaptado de Lide, 2002). As linhas tracejadas servem apenas de guia visual. Os valores citados podem variar mais de uma ordem de grandeza conforme o local. A linha tracejada em 0,001 ppm indica o limite de detecção aproximado dos métodos de feixe iônico na análise de amostras líquidas.

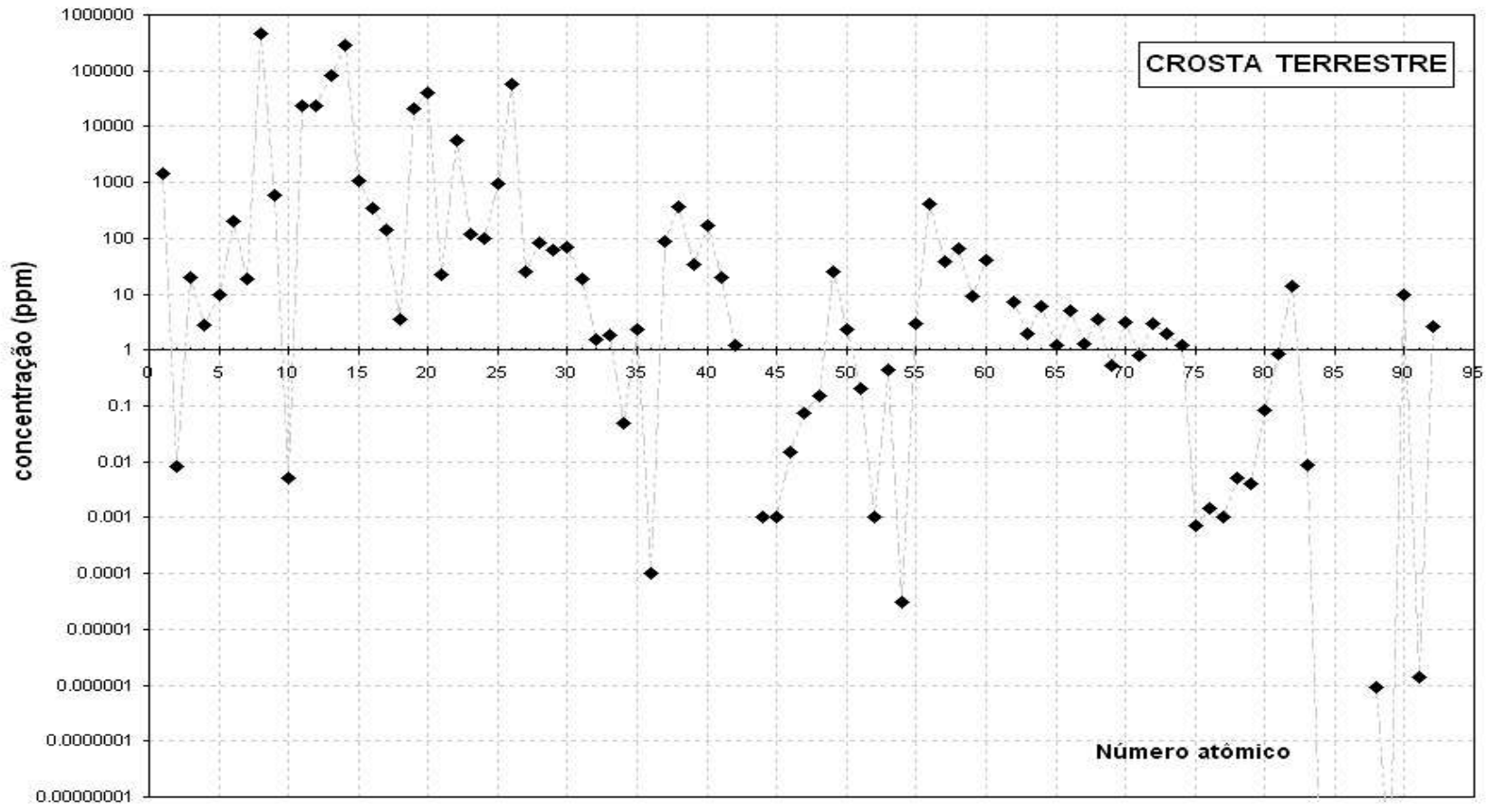


Figura 1.2. Mediana de composições elementares da crosta terrestre (Adaptado de Lide, 2002). As linhas tracejadas servem apenas de guia visual.

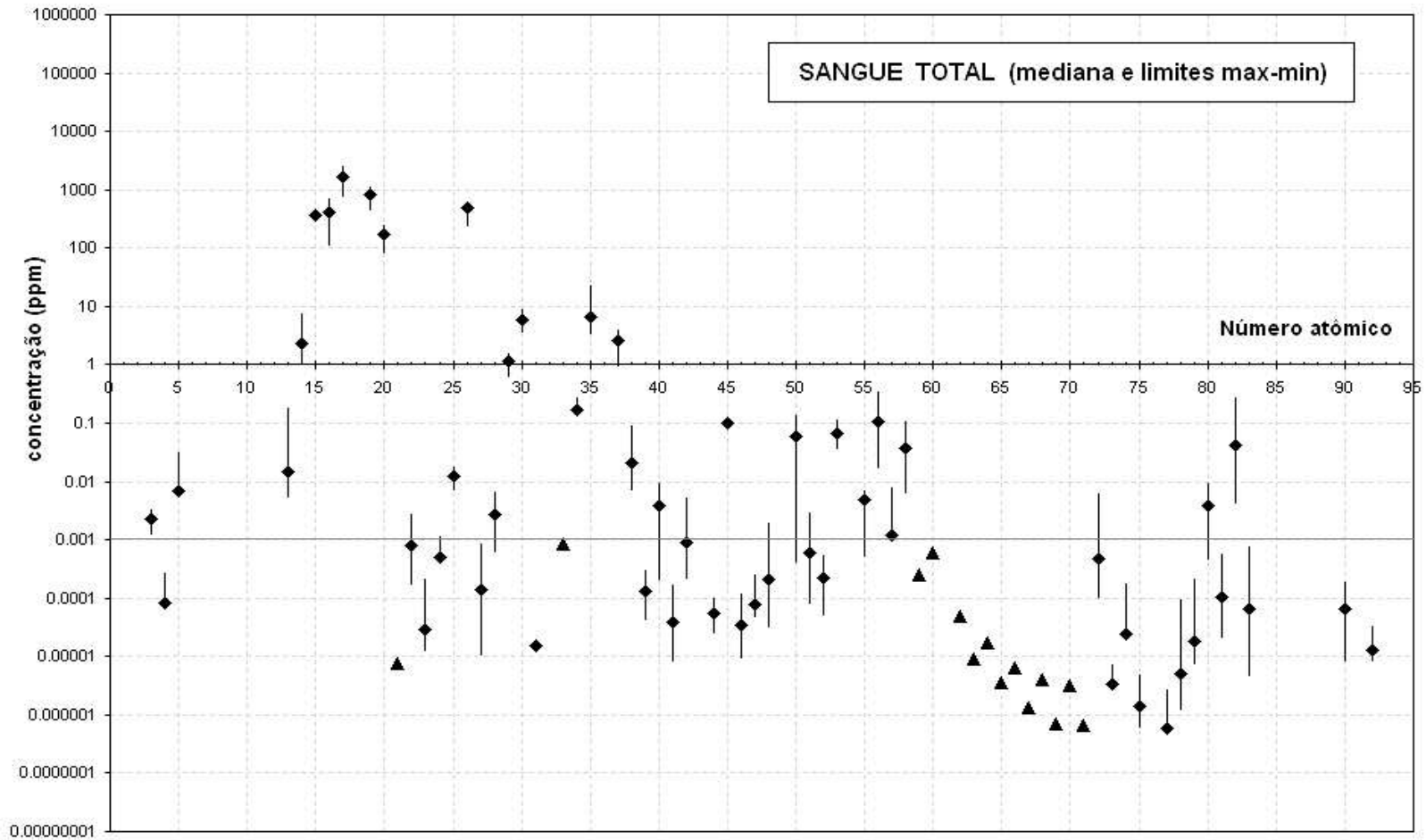


Figura 1.3. Composição elemental do sangue humano. Medianas e limites max-min (♦). Médias (▲). (Bernardes & Tabacniks, 2005). A linha tracejada em 0,001 ppm indica o limite de detecção aproximado dos métodos de feixe iônico para análise de amostras líquidas.

1.2. A descoberta do núcleo atômico e o início da Física Nuclear

Em 1906, Rutherford, professor na Universidade de McGill em Montreal, estudava a dispersão de feixes de partículas α previamente colimadas através de uma fina folha de mica (Geiger, 1910). Supondo o modelo corrente na época, o do átomo de Thompson (Thompson e Cavendish, 1904), tentava entender a origem das imensas forças capazes de "desfocar" o feixe ao atravessar a folha. Em 1909, após se transferir para a Universidade de Manchester e estimulado pelo seu colaborador Geiger, sugeriu que o jovem aluno Ernest Marsden verificasse se as partículas α poderiam ser refletidas por uma fina folha de metal. Surpreendentemente cerca de uma em 8.000 partículas incidentes foram refletidas pela folha (Geiger & Marsden, 1909). O arranjo experimental inicialmente usado por Marsden, reproduzido na **Figura 1.4**, era muito simples. Numa pequena câmara em vácuo, partículas α de uma fonte radioativa (A) podiam atingir diretamente uma folha de ouro (R), mas não um tela cintilante (S) protegida pela blindagem. Na presença da folha de metal ocorriam centelhas na tela cintilante de ZnS, como se as partículas α pudessem ricochetear na folha (R) e atingir a tela atrás da blindagem.

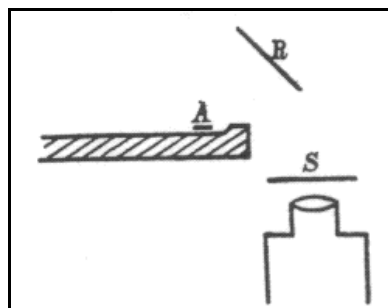


Figura 1.4. Esquema do primeiro instrumento usado por Marsden para estudar a reflexão de partículas α em folhas finas. (A: fonte radioativa, R: folha fina de ouro, S: tela de ZnS). (Geiger, 1909)

O fenômeno foi explicado por Rutherford dois anos depois como decorrente de colisões entre os núcleos dos átomos de hélio (as partículas α) e os dos átomos de ouro. Ao contrariar o modelo atômico vigente, estabeleceu a evidência experimental do modelo do átomo nucleado (Rutherford, 1911). O experimento de Rutherford é considerado o início de um novo campo de estudo - a Física Nuclear - e já continha os elementos básicos de um moderno arranjo experimental. A diferença é que, hoje, se usa um acelerador de íons para gerar o feixe de

partículas e a tela de ZnS foi substituída por detectores que registram as partículas ou fótons emitidos pela folha.

1.3. Os elementos na matéria

Em quase 100 anos de pesquisas, revelou-se a composição dos átomos, dos núcleos atômicos e, finalmente, dos próprios componentes dos núcleos dos elementos. Descobriram-se as partículas elementares, as forças nucleares, a fusão e a fissão nuclear artificial. Descobriu-se que os prótons e os nêutrons, antes considerados indivisíveis, também têm estrutura. O aparato simples de Rutherford evoluiu para máquinas gigantescas e empreendimentos multi-nacionais, com dezenas de quilômetros de extensão, em que se estudam as condições da matéria em temperaturas elevadíssimas, próximas do "big-bang", provável gênese do nosso Universo. Não demorou muito para que os mesmos métodos da Física Nuclear, inicialmente usados para investigar a composição dos elementos, passassem a ser usados em outras áreas do conhecimento para determinar os elementos que compõem a matéria, na pesquisa de novos materiais e fazendo uso da alta sensibilidade, velocidade e resolução espacial dos métodos atômico-nucleares.

Sessenta anos após a histórica experiência de Rutherford, um "Laboratório de Análises", descrito na **Figura 1.5**, mas ainda parecido com o arranjo utilizado por Marsden, foi instalado na Lua em 1967, como parte do programa científico da missão Surveyor V da NASA (Turkevich et al., 1968). Teve como tarefa analisar a composição elementar do solo lunar medindo o espectro de

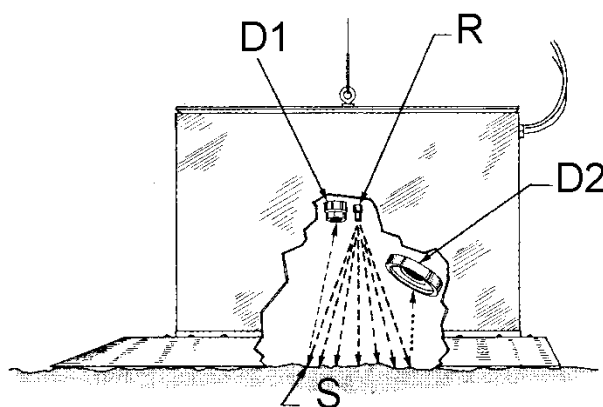


Figura 1.5. "Laboratório" de análise mandado para a Lua na missão Surveyor V em 1967. (R: fonte de partículas α , ^{242}Cm , D1: detector de partículas α , D2: detector de prótons, S: solo lunar). As partículas α penetram cerca de $25\mu\text{m}$ no solo. (Turkevich et al., 1968)

energias de espalhamento de partículas α de uma fonte radioativa ^{242}Cm , pelos núcleos atômicos do solo lunar (Turkevich et al, 1968). Mais 30 anos e um outro laboratório, o *Mars Pathfinder*, descrito na **Figura 1.6**, foi instalado na superfície do planeta Marte, como parte do programa de exploração espacial da NASA. (Reider et al., 1997). O instrumental da Pathfinder era mais avançado do que aquele usado na Lua em 1967. Dispunha de um mini-detector de raios X, de alta resolução, para medir a radiação X característica emitida pelos materiais bombardeados pelas partículas α . Um típico espectro de raios X do solo marciano é mostrado na **Figura 1.7**.

Os exemplos descrevem dois métodos de análise de materiais com feixes iônicos: a espectrometria Rutherford, RBS e o método PIXE. Ambos pertencem a um conjunto mais amplo de métodos espectrométricos, denominados de Métodos de Feixe Iônico, IBA, (*Ion Beam Analysis*).

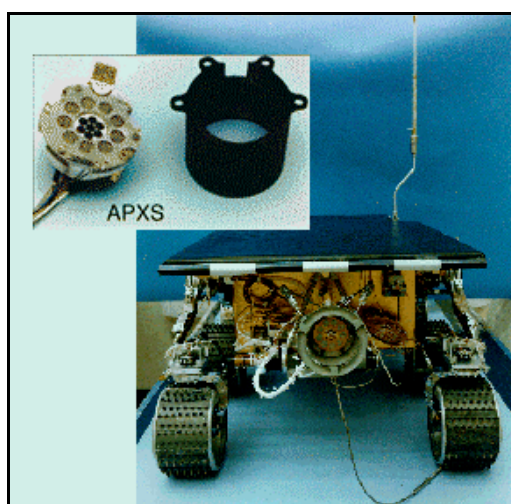


Figura 1.6. Carro laboratório Mars Pathfinder. No recorte, o espectrômetro de retroespalhamento alfa e o de raios X, assim como as fontes radioativas (JPL, 2005).

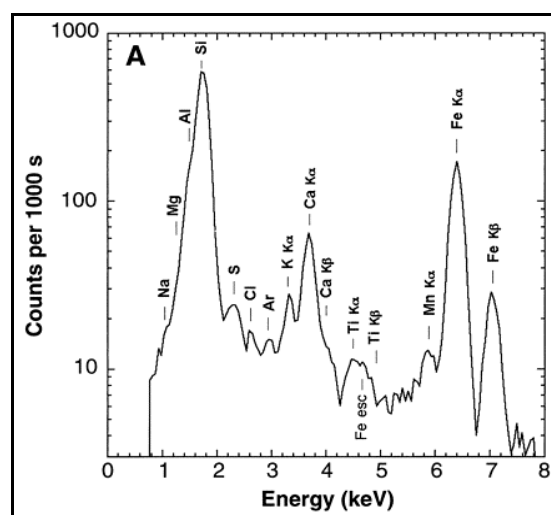


Figura 1.7. Espectro de raios X característico do solo de Marte (amostra A3, Barnacle Bill) medido pelo espectrômetro APX instalado na Mars Pathfinder (de Reider, 1997). O sinal de Ar é da atmosfera marciana (1,6%).

1.4. Métodos de Feixe Iônico

Métodos de feixe iônico, seja para modificação, seja para caracterização de materiais, compreendem um conjunto de métodos que têm em comum a utilização de feixes de íons

monoenergéticos, com energia variando de alguns keV a alguns poucos MeV/u⁽³⁾. Nessas condições, o alcance dos íons na maioria dos materiais sólidos varia de algumas monocamadas atômicas até cerca de 10^{-5} m, o que justifica o nome de métodos de superfície ou de filme fino. A interação dos íons do feixe incidente com os átomos (e núcleos) da amostra pode induzir a emissão de elétrons orbitais ou de radiação característica (raios X ou mesmo luz) como no método PIXE; ou de íons do feixe retroespalhados, como no RBS. Pode-se também medir a energia dos núcleos de recuo da própria amostra (ejetados em direção frontal em colisões nucleares) tal qual na FRS⁴ (ou ERDA); ou mesmo recolher e analisar os íons da amostra ejetados no desbaste atômico (sputtering), decorrência do maior poder de freamento nuclear em baixas velocidades energias como ocorre no SIMS. Em geral, mede-se a energia da partícula (ou do fóton) emitida, ou a massa (m/q) do íon ejetado. Uma grande vantagem dos métodos atômico-nucleares é o limite de detecção⁵, da ordem de $1\mu\text{g/g}$ e alta sensibilidade⁶, permitindo analisar amostras com menos de $10\mu\text{g}$ de massa ou da ordem de uma monocamada atômica (10^{15} átomos/cm²). Outras vantagens são: a rapidez (uma análise dura tipicamente menos de 30 minutos), a amplitude elementar (compondo os métodos medem-se todos os elementos da tabela periódica) e a alta resolução espacial, uma vez que feixes de íons podem ser colimados para dimensões micrométricas.

As **Figuras 1.8 e 1.9** resumem de forma gráfica a interação de feixes iônicos com a matéria em dois regimes de energia e os principais métodos de análise em que se usam feixes iônicos. Íons com energia de alguns keV, como na **Figura 1.8**, com a detecção e determinação da massa dos íons secundários, é a base do método SIMS, enquanto que em análises RBS, PIXE e FRS usam-se íons com energia de alguns MeV, como ilustrado na **Figura 1.9**.

A evolução dos métodos analíticos pode ser vista na **Figura 1.10**, em que se graficou a resolução espacial em profundidade, o limite de detecção atômico médio e o ano de criação de alguns métodos analíticos multielementares. Os valores indicados, assim como o ano de criação, têm um certo grau de arbitrariedade. Considerou-se como ano de criação aproximadamente o ano do primeiro equipamento comercial (XRF: Jenkins et al., 1981; PIXE: Johansson e Johansson, 1976; RBS: Chu et al., 1978; SIMS: Benninghoven et al., 1987).

³ u: unidade de massa unificada. $1\text{ u} = 1/12$ da massa do isótopo 12 do Carbono.

⁴ FRS: *Forward Recoil Spectrometry*. Veja o Quadro 1.1 para definição dos acrônimos.

⁵ Limite de detecção é a menor concentração relativa mensurável de um determinado elemento numa dada amostra.

⁶ Sensibilidade define a menor quantidade de material x tempo que ainda fornece um sinal mensurável.

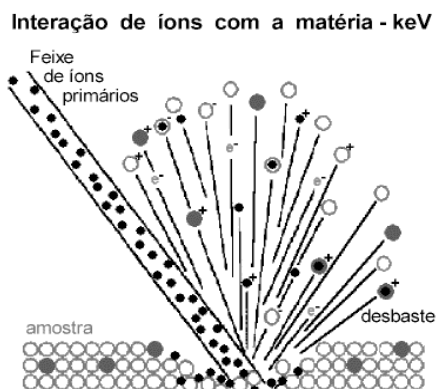


Figura 1.8. Interação de feixes de íons com a matéria (keV) e desbaste atômico.

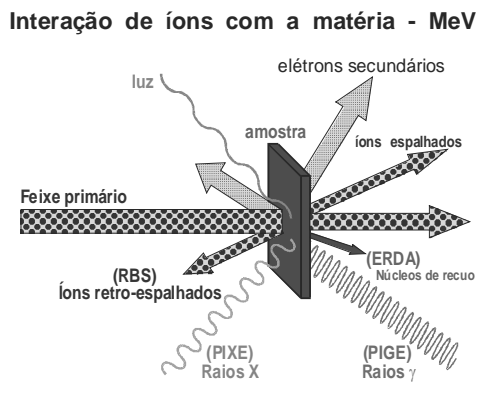


Figura 1.9. Interação de feixes de íons com a matéria (MeV) e os vários sinais usados para análise espectroscópica.

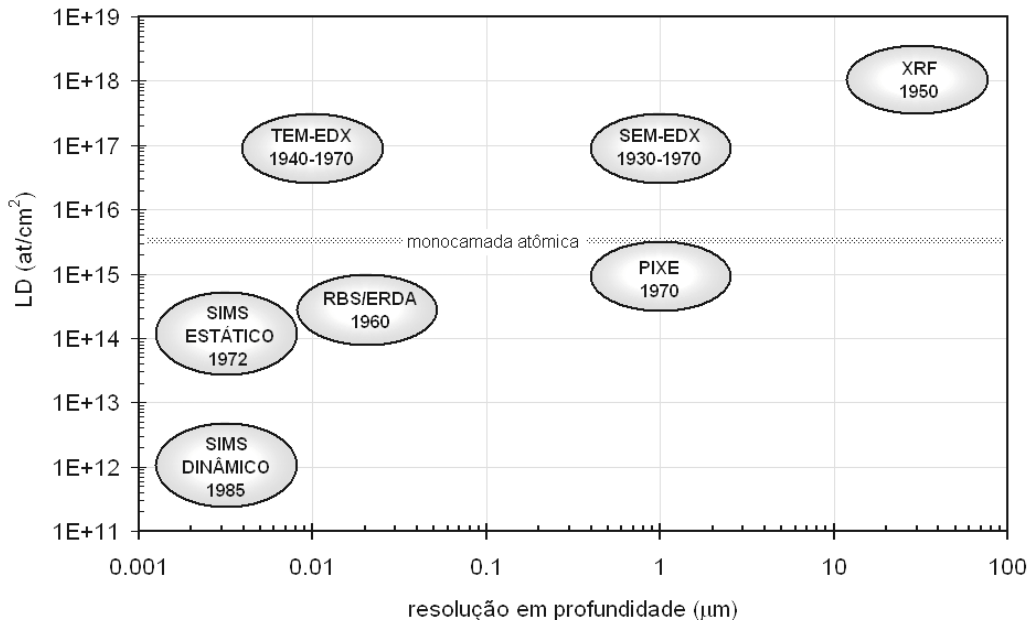


Figura 1.10. Limite de detecção médio (LD), resolução em profundidade e ano de criação para diversos métodos analíticos multielementares. Adaptado de Fleming, 2005; Oechsner (1984:9); Wasa & Hayakawa (1992:46)⁷.

⁷ A notação (ano:página) foi usada eventualmente para facilitar a localização em textos extensos.

A maioria dos métodos analíticos, sejam eles de raios X ou de feixe iônico, permitem o uso de micro-feixes. A resolução lateral de micro-feixes atualmente é da ordem ou menor que 1 μm .

O desenvolvimento de micro-feixes existe há pelo menos 30 anos, todavia somente a partir de 1990, vêm encontrando aplicações relevantes e vêm sendo disponibilizados de forma ampla, tanto em laboratórios como comercialmente. A principal aplicação dos micro-feixes é a criação de imagens elementares de superfícies, sincronizando o sinal medido com a posição do feixe na amostra.

No **Quadro 1.1** foram relacionados, de forma resumida, os principais métodos de análise de materiais com feixes iônicos. Vale lembrar que existem muitos outros métodos de análise, em que a amostra é investigada com raios X, elétrons, nêutrons ou excitada de forma variada (Oechsner, 1984).

Quadro 1.1. Principais métodos de feixe iônico¹ (adaptado de Oechsner, 1984)

Sigla	Nome	íon primário	energia do íon (MeV/u)	sinal medido ²
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>	Z^{n+}	0,1 a 2	íons
HEIS	<i>High Energy Ion Scattering</i>	Z^{n+}	> 2	íons
LEISS	<i>Low-Energy Ion Scattering</i>	Z^{n+}	< 0,1	íons
ISS	<i>Ion Scattering Spectrometry</i>	Z^{n+}	0,1 a 2	íons
PIXE	<i>Particle Induced X-ray Emission</i>	Z^{n+}	0,5 a 5	raios X
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>	H, D, He...	0,1 a 5	íons, γ
ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>	Z^{n+}	0,1 a 5	íons ($m' < m$)
FRS	<i>Forward Recoil Spectrometry</i>	Z^{n+}	0,1 a 5	íons ($m' < m$)
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>	O^+ , Ar^+ , Cs^+	10 a 20 keV	íons ² (m/q)

1) Uma vez que feixes iônicos podem ser focalizados e varridos sobre uma amostra, todos os métodos permitem a obtenção de imagens.

2) Medem-se a intensidade e a energia dos íons ou fótons, exceto no SIMS em que se usa um espectrômetro de massa para medir a razão massa/carga.

1.5. O LAMFI-USP

O Laboratório de Análises de Materiais com Feixes Iônicos, LAMFI-USP foi criado em 01/06/1989 para desenvolver, aplicar e oferecer métodos de feixe iônico para a análise de materiais. Adquirido com recursos do Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), seus principais componentes são um acelerador eletrostático tipo Pelletron (National Electrostatic Co. EUA) de 1,7MV e duas estações de análise para medidas RBS e PIXE.

Antes da instalação do LAMFI, a necessidade de análises com feixe iônicos na USP, era suprida pelo Laboratório Pelletron, cujo acelerador de 8MV atendia o arranjo PIXE operado pelo GEPA desde 1976 (Tabacniks, 1983) e executava análises ERDA e RBS com íons pesados de forma assistemática. Análises RBS com feixe de He^+ eram realizadas no Laboratório Van de Graaff, na PUC - Rio de Janeiro, em operação desde 1973.

O LAMFI representou a conquista de um Laboratório de pesquisa e de desenvolvimento de métodos de análise com feixes iônicos, em resposta à crescente demanda do então Grupo de Estudos de Poluição do Ar (que tinha no método PIXE seu principal método analítico), do Laboratório de Sistemas Integrados – LSI - da Escola Politécnica e do Laboratório de Materiais Magnéticos – LMM- do IFUSP, esse dois últimos usuários de análises RBS.

Mais recentemente, em 2004, foi transferido ao LAMFI um espectrômetro SIMS, originalmente adquirido pelo Laboratório de Sistemas Integráveis, na Escola Politécnica da USP. Conforme mostrado na **Figura 1.10**, o SIMS é a evolução lógica de um laboratório para análise de materiais e feixes iônicos na direção de menores limites de detecção e maior resolução espacial, apesar de ainda ser um método analítico semi-quantitativo. O equipamento instalado consta basicamente de uma fonte de íons de oxigênio com 20 keV de energia que pode ser focado na amostra, com limite espacial em torno de $30\mu\text{m}$. Um espectrômetro de massas tipo quadrupolo permite mapear os íons secundários emitidos pela amostra até o limite $m/q \sim 200$ u. Um detector de elétrons secundários é usado para obter imagens da amostra em modo varredura, semelhante a um microscópio SEM.

2 - Movimento de Íons na Matéria

Quando um íon se move num meio material, interage com os elétrons e núcleos atômicos do meio, perdendo energia numa seqüência de colisões e espalhamentos. No processo de freamento do íon pode ocorrer a emissão de fótons (raios gama, raios X, luz, calor, etc.) e/ou de partículas (íons, prótons, nêutrons e partículas sub-atômicas). Os fótons e as partículas emitidas contém informação sobre a estrutura e a composição elementar da amostra. Os vários métodos analíticos decorrentes são nomeados conforme o sinal detectado: no método PIXE detectam-se os raios X emitidos, no PIGE os raios gama, no RBS as partículas do feixe retro-espalhadas, no FRS as partículas espalhadas na direção frontal e no SIMS os íons secundários ejetados da amostra. O estudo do freamento de íons na matéria compreende também o estudo dos fenômenos de emissão advindos, base dos diversos métodos analíticos com feixes iônicos descritos nos capítulos seguintes.

2.1. Freamento de íons num meio material

A **Figura 2.1** mostra de forma esquemática os principais fenômenos sobrevividos da incidência de um íon energético num meio material. Em colisões com os elétrons, ocorrem grande número de ionizações e excitações eletrônicas, mas a direção de propagação do íon, cuja massa é milhares de vezes maior que a dos elétrons, é pouco alterada. Apesar da pequena perda de energia a cada colisão, as numerosas e pequenas interações eletrônicas, produzem uma efetiva e contínua dissipação de energia do íon, denominado *freamento eletrônico*.

O movimento líquido dos elétrons, mostrado de forma esquemática dentro do círculo na **Figura 2.1**, é aproximadamente perpendicular à trajetória do íon. Os elétrons podem se deslocar centenas de micrômetros em trajetórias “zig-zag” perdendo sua energia numa cascata de colisões eletrônicas. No processo são produzidas excitações e ionizações com emissão de radiação (característica ou de freamento), *fonons*, *plasmons*¹ e o aquecimento da amostra. A velocidade do

¹ *Plasmon* é um quantum de oscilação de plasma decorrente da excitação do gás de elétrons relativamente aos centros iônicos. Tem energia da ordem de 15eV (Feldman, 1986:133)

projétil², v_1 , é o parâmetro que determina a interação. Quando $v_1 \geq v_e$, a velocidade dos elétrons atômicos, o projétil dissipa sua energia principalmente excitando ou ionizando elétrons do alvo (*freamento eletrônico*). Quando $v_1 \ll v_e$, o processo dominante é o espalhamento do projétil, parcialmente neutralizado, no campo Coulombiano blindado de átomos do alvo (*freamento nuclear*). O freamento nuclear é mostrado de forma esquemática nas **Figuras 2.1 e 2.2**, no final da trajetória do íon.

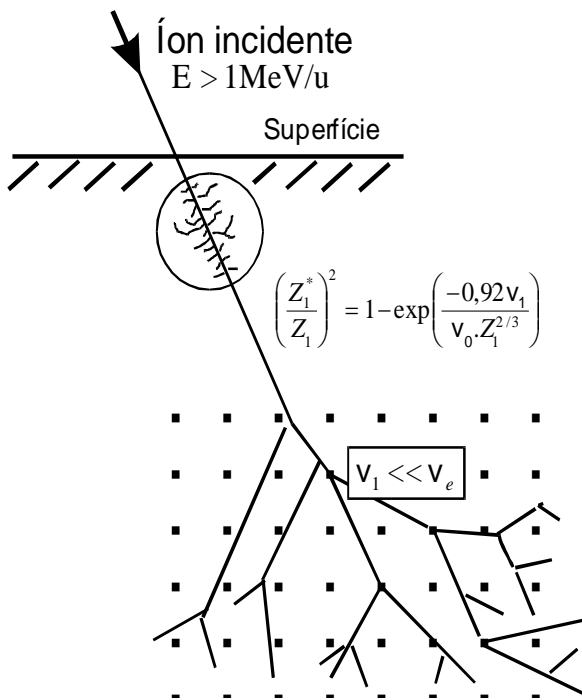


Figura 2.1. Trajetória de íons com energia de alguns MeV na matéria: No início, os elétrons do meio são espalhados perpendicularmente à trajetória do íon. A carga efetiva do íon depende da velocidade. No final do percurso ocorrem inúmeras colisões binárias íon-átomo com grande deflexão de trajetória (adaptado de Somoza & Lopéz-García, 1998:13)

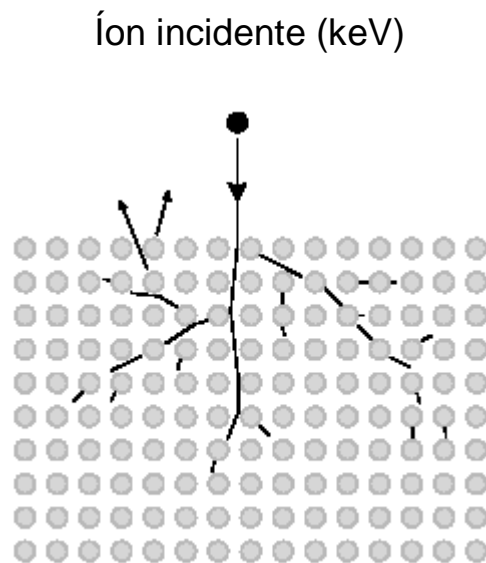


Figura 2.2. Incidência de um íon com energia de alguns keV num material, com ejeção de átomos e íons e desbaste atômico (*sputtering*). (Murty, 2002)

De forma geral, a interação e a perda de energia de íons em movimento num meio material, pode ser classificada em 5 processos³ (Schmidt-Böcking, 1978, Evans, 1955:567):

- 1) Interação entre a carga nuclear do projétil com os elétrons do alvo. É o freamento

² O índice “1” será usado para identificar o íon incidente (projétil). O índice “2”, indica a amostra (alvo).

³ A perda de energia com emissão de radiação Cherenkov, só é relevante em processos ultra-relativísticos.

eletrônico em alta velocidade, o principal processo de perda de energia do íon.

- 2) Interação entre os campos elétricos parcialmente blindados dos núcleos do projétil e do alvo. Ocorre em baixas velocidades quando o íon está parcialmente neutralizado. É denominado freamento nuclear. Pode vir acompanhada de emissão de um quantum de radiação de freamento.
- 3) Interação direta entre as cargas nucleares do projétil e do alvo. Denominado espalhamento Rutherford, tem pouca importância no contexto do freamento iônico.
- 4) Interação entre forças nucleares do projétil e do alvo. Fenômeno raro e de alta energia. O íon precisa penetrar a eletrosfera e vencer o campo Coulombiano nuclear. Tem pouca importância no contexto do freamento iônico.
- 5) Emissão de radiação de freamento. Acompanha todos os processos de freamento, tanto do íon como de elétrons secundários.

2.2. Carga efetiva

Íons em movimento num meio material são descritos como tendo uma carga efetiva dependente de sua velocidade. Uma função empírica, resultante de medidas experimentais, é usada para relacionar a carga efetiva Z_1^* de um íon em movimento, com seu número atômico $Z_1 > 2$ e sua velocidade v_1 (Nastasi et al., 1996:101)⁴:

$$(2.1) \quad \left(\frac{Z_1^*}{Z_1} \right)^2 = 1 - \exp\left(\frac{-0,92v_1}{v_0 \cdot Z_1^{2/3}} \right)$$

onde $v_0 = e^2/\hbar = (25 \text{ keV} / u)$ é a velocidade de Bohr. Para prótons, a carga efetiva ajustada por Ziegler (1980) é dada por:

$$(2.2) \quad Z_H^* = 1 - \exp \left\{ - \left[0.2 \left(\frac{E}{M_1} \right)^{1/2} + 0.0012 \left(\frac{E}{M_1} \right) + 1.443 \times 10^{-5} \left(\frac{E}{M_1} \right)^2 \right] \right\}$$

onde E é a energia do próton (em keV) e $M_1 = 1.008 u$, sua massa. A carga efetiva de prótons definida pela equação 2.2, foi graficada em função de sua energia na **Figura 2.3**.

Prótons com energia maior que cerca de 250 keV ($\beta \equiv v/c = 0,023$) atravessam um meio material totalmente ionizados. Na **Figura 2.4** foi graficada a razão de cargas efetivas Z_1^*/Z_1 dada pela equação 2.1, para íons com $Z_1 = 2, 5, 10, \text{ e } 50$ em função da energia.

⁴ Erro tipográfico na equação original corrigido a pedido do autor.

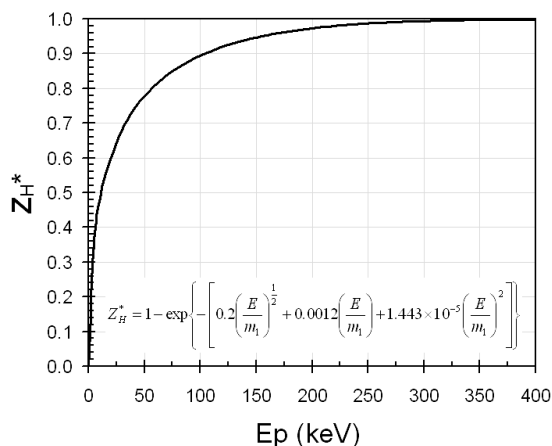


Figura 2.3. Carga efetiva de prótons num meio material. (adaptado de Ziegler, 1980)

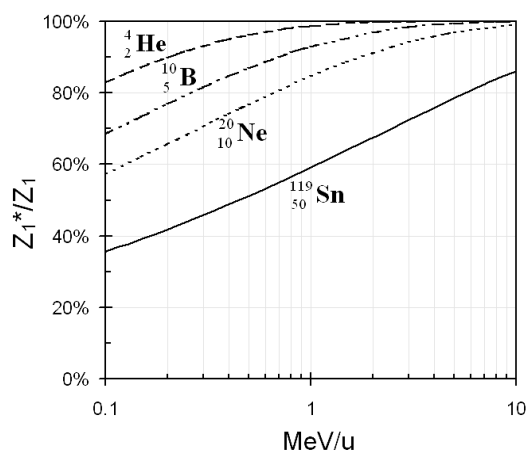


Figura 2.4. Razão de cargas efetivas para diversos íons em função da energia conforme Equação (2.1).

Apesar de aquém do limite de validade da equação (2.1) os valores de Z^*/Z para He ($Z=2$) foram incluídos como referência. Uma equação mais adequada para a carga efetiva do He pode ser encontrada em Tesmer e Nastasi, (1995:8). A equação (2.1) deriva da hipótese de Bohr, que propôs que o íon mantém apenas os elétrons cujas velocidades orbitais clássicas são maiores que a velocidade do íon no meio. Supondo o modelo do átomo de Bohr (veja Apêndice C), pode-se estimar a velocidade do “último” elétron a ser ionizado⁵:

$$(2.3) \quad v_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} Z = v_0 Z$$

Conseqüentemente e desprezando eventuais correções relativísticas, a energia cinética mínima para um íon (Z, A) completamente ionizado vale:

$$(2.4) \quad E_s = \frac{1}{2} M \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} Z \right]^2 \approx 0,025AZ^2 \text{ MeV}$$

O resultado foi graficado na **Figura 2.5.** e mostra ser bem provável que um íon incidente retenha alguns elétrons, mesmo em energias bastante elevadas.

⁵ Nastasi et al., 1996:101, Ziegler, 1999 (Eq.17), sugerem o uso do modelo de Thomas-Fermi em que $v=v_0Z^{2/3}$ para determinar a velocidade mínima em que o íon está totalmente depletado de cargas. Todavia, no limite de uma única carga no íon e imediatamente antes de perder seu último elétron, a situação se assemelha mais ao modelo mono-elétrônico do átomo de Bohr do que ao modelo estatístico de gás de elétrons de Thomas-Fermi, o que justifica a opção pelo átomo de Bohr no presente texto.

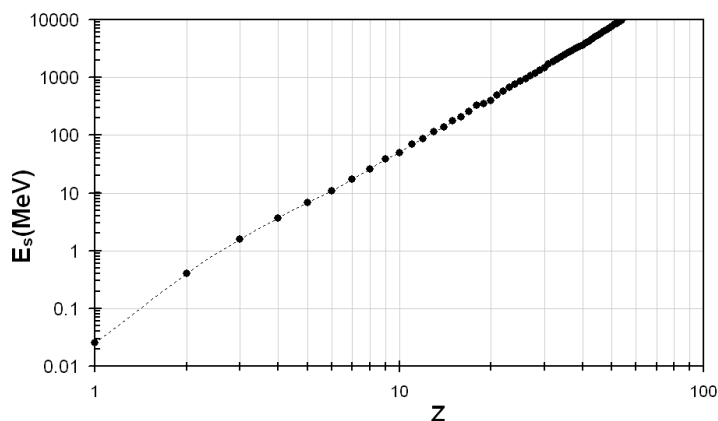


Figura 2.5. Energia cinética de um íon com número atômico Z e velocidade igual à de seu elétron orbital K.

O conceito de carga efetiva não deve ser confundido com estado de carga do íon. Ziegler (1999) comenta que a carga efetiva (ou a carga estatística) de um íon pode não ter significado físico e ser apenas um parâmetro ajustado, que permite aplicar a equação de Bethe-Bloch (veja 2.5.) no regime de baixas velocidades.

2.3. Perda de energia

Um íon em movimento num meio material interage com os constituintes atômicos do meio transferindo-lhes energia. Em velocidades muito baixas, com energia menor que aproximadamente 1 eV, o íon é simplesmente depositado na superfície do material. A interação é dominada pela transferência de cargas do meio para neutralizar a do íon e a dissipação de sua energia ocorre por meio de excitações e ionizações de átomos da superfície (Woodruff & Delchar, 1994:266).

Com um limiar entre 15 e 30 eV (Feldman e Mayer, 1986:72) e até o limite útil aproximado de 200 keV, com um máximo entre 10 e 50 keV, ocorre com intensidade apreciável, a transferência de energia cinética aos átomos da rede, em colisões binárias repulsivas dos campos Coulombianos parcialmente blindados entre o íon incidente e os átomos do meio, fenômeno denominado *freamento nuclear*. Nessas colisões, ocorre considerável deflexão de trajetória do íon quase neutro. A distância do íon aos outros átomos do meio é suficientemente grande que sua influência pode ser desprezada e a colisão tratada como uma perturbação rápida com transferência

de energia muito maior que a energia média de ligação dos átomos na rede. Nessas *colisões íon-átomo próximas* podem ocorrer deslocamentos atômicos, eventualmente seguidos de ejeção de átomos (ou conjuntos de átomos) do material, ionizados ou não. Um íon incidente com essa energia é neutralizado nas primeiras camadas atômicas do material, movendo-se em trajetórias tipo ‘zig-zag’ até alcançar o repouso (que resulta em sua implantação), ou pode emergir do material, caso lhe reste suficiente energia. O processo completo é denominado *sputtering balístico* e resulta no desbaste atômico da superfície ao mesmo tempo em que revela novas camadas atômicas subjacentes. Essa é a base do método analítico SIMS (Feldman e Mayer, 1986:71; Benninghoven et al., 1987) em que se provoca o desbaste atômico da superfície de um material com um feixe iônico (tipicamente O^+ , Ar^+ ou Cs^+) com energia entre 10 e 20 keV e se analisam os íons emitidos com um espectrômetro de massas.

Com energia (no laboratório) acima de ~ 100 keV, o íon em movimento cria excitações eletrônicas e *plasmons* no material por meio de interações de longo alcance entre os campos eletromagnéticos parcialmente blindados, tanto do íon como do átomo alvo, que se superpõem, com interações de troca e/ou correlações eletrônicas. A energia do íon é dissipada predominantemente numa cascata de ionizações e excitações eletrônicas, que gera uma grande quantidade de elétrons secundários⁶, num processo denominado *freamento eletrônico*. A energia dissipada forma uma onda de choque térmica (*plasma*), que se propaga radialmente da trajetória do íon, podendo fundir (e até evaporar) o material localmente. A temperatura do plasma pode exceder 10^4 K num raio da ordem de 10 nm em torno do rasto iônico. O calor é dissipado rapidamente (10^{-10} s) com re-solidificação (*quenching*) do material (Behar & Fink, 2004:2.2). Nesse caso, apenas no final do percurso, quando a energia do íon já tiver sido bastante atenuada, é que ocorrem as colisões atômicas binárias, o *freamento nuclear*, mas agora sem a possibilidade de ejeção de material, uma vez que o íon se encontra implantado profundamente dentro do meio. A seção de choque da excitação eletrônica de uma determinada camada atômica no material é máxima aproximadamente quando a velocidade do íon é da ordem da velocidade dos elétrons na camada (Johansson & Campbell, 1988:25). A ionização de camadas internas e a conseqüente de-excitação atômica pode provocar a emissão de um quanta de radiação característica (fótons com energia $0,1 \text{ keV} < E_x < 60 \text{ keV}$) cujo comprimento de onda é típico dos raios-X. Esse processo é a base do método analítico conhecido como PIXE em que a composição de um material é

⁶ Numa estimativa aproximada $N \approx E / \langle I \rangle$, onde E é a energia do íon e $\langle I \rangle \sim 10 Z$ [eV] a energia de ligação média dos elétrons.

determinada por meio da medida dos raios-X emitidos. O freamento dos elétrons secundários excitados ao longo da trajetória do íon é uma importante e intensa fonte de radiação de freamento (*Bremsstrahlung*) e lamentavelmente da mesma ordem de grandeza das energias dos raios-X característicos medidos no PIXE, a que se sobrepõe. Esse é o principal efeito que determina o limite de detecção do método PIXE, uma vez que os fenômenos não podem ser desacoplados.

Um importante tipo de *colisão próxima* entre o íon totalmente ionizado e o núcleo atômico, ocorre no regime de altas velocidades e baixo parâmetro de impacto, b^7 , quando o íon atravessa a camada K e passa a se mover no campo Coulombiano nuclear do átomo alvo sem blindagem eletrônica alguma. Isso ocorre quando $b < a_0 / Z_2$, onde $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ é o raio de Bohr e Z_2 o número atômico do meio. A energia cinética mínima requerida (no centro de massa) vale:

$$(2.5) \quad E_{1,CM} > \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2^2 e^2}{a_0}$$

que varia aproximadamente de 10 a 350 keV respectivamente para os elementos do Si ao Au⁸. Apesar de ser um evento raro, pois a seção de choque é muito menor ($\sim 10^{-8}$) que a das colisões atômico-eletrônicas e portanto irrelevante no cálculo do poder de freamento, é quando ocorre o espalhamento entre os núcleos do íon e do alvo. O espalhamento nuclear elástico pode ser descrito de forma exata com o formalismo de Rutherford, base dos métodos analíticos denominados RBS e FRS (ou ERDA) (Chu et al., 1978, Tesmer & Nastasi, 1995). É possível também tratar colisões binárias nucleares em energias menores que as indicadas mas é necessário supor um potencial Coulombiano blindado (Feldman & Mayer, 1986:27).

Finalmente, existe a possibilidade de interação Coulombiana com excitação nuclear e emissão de raios gama, cuja probabilidade é ainda menor que as interações de campo eletromagnético eletrônicas. O fenômeno têm contribuição desprezível no processos de perda de energia mas pode ser aproveitado para fins de análise do material via detecção dos raios gama emitidos, método denominado PIGE (Tesmer & Nastasi, 1995:169)

⁷ $b = L/M_1 v_1$, onde L é o momento angular. (Veja apêndices B e F)

⁸ As energias reais são maiores que a previsão, uma vez que no limite calculado, parte importante do movimento do íon ocorre em campo blindado.

2.4. O poder de freamento

Definindo x como a distância a partir da superfície do material (*profundidade*), a perda de energia de um íon em movimento num material pode ser expressa de várias formas diferentes:

$$(2.6) \quad S = -\frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\text{\AA}} \right]$$

$$(2.7) \quad s = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\mu\text{g/cm}^2} \right]$$

$$(2.8) \quad \varepsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\text{at/cm}^2} \right] = [\text{eV cm}^2]$$

onde ρ é a densidade de massa e N é a densidade atômica do meio.

O sinal negativo nas definições acima, gera um valor positivo para o poder de freamento uma vez que a energia diminui a medida que x cresce. Exemplos de curvas do poder de freamento em função da energia e da posição são mostrados nas **Figuras 2.6 e 2.7**. Vale destacar que a maior parte da energia do íon é perdida perto do fim de sua trajetória, como pode ser visto na **Figura 2.7**. Apesar de ser um fenômeno quântico e discreto, o grande número de eventos que ocorrem no freamento de um íon, permitem o tratamento macroscópico como se fossem eventos contínuos e a *determinação de um valor médio* para o poder de freamento.

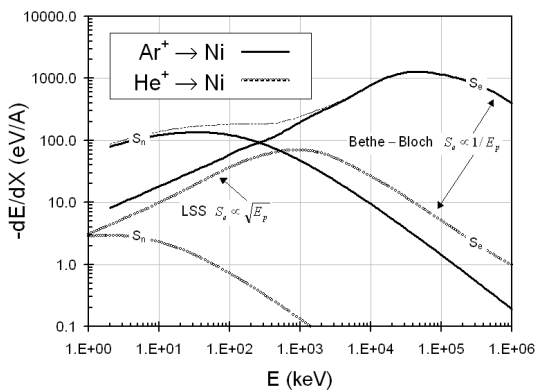


Figura 2.6. Poder de freamento eletrônico (S_e) e nuclear (S_n) para íons He^+ e Ar^+ em níquel. Estão indicadas as regiões modeladas por Linhard-Scharf-Schiött (LSS) e Bethe-Bloch.

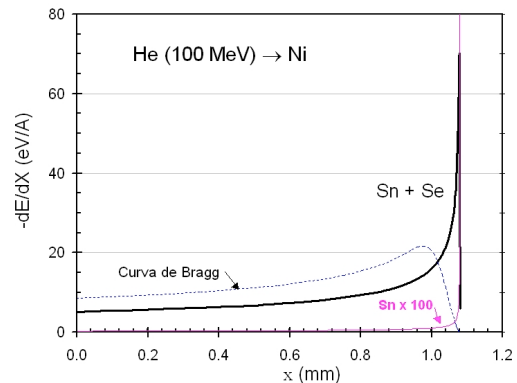


Figura 2.7. Curva de perda de energia para íons He^{2+} com energia $E = 100 \text{ MeV}$ em níquel. S_e é o poder de freamento eletrônico, S_n é o poder de freamento nuclear (linha fina $\times 100$)⁹. A curva de Bragg (--) está em escala aproximada.

⁹ No caso de média de um grande número de partículas, tem-se a *curva de Bragg*. Nela, o pico é mais largo, mais arredondado e se observa uma borda à direita do pico, resultado de flutuações estatísticas (*straggling*) da energia do íon ao longo do percurso. (Evans, 1955:666).

O tratamento teórico do poder de freamento acompanha os vários regimes de velocidade: Quando a velocidade do íon $v \ll v_0$, sendo v_0 a velocidade de Bohr¹⁰ dos elétrons atômicos, predomina o *freamento nuclear* com o íon parcialmente neutralizado.

A medida que a velocidade aumenta ($\sim 0,1v_0 < v < \sim Z_1^{2/3} v_0$) o freamento nuclear diminui ($S_n \propto 1/E$) sendo rapidamente suplantado pelo *freamento eletrônico* crescente ($S_e \propto E^{1/2}$). É a região denominada LSS na **Figura 2.6**. Em velocidades altas, quando $v \gg v_0 Z_2$, e a carga efetiva do íon alcança seu valor máximo (com o íon totalmente ionizado), a perda de energia pode ser adequadamente calculada pelo modelo de Bethe-Bloch em que $S \propto Z_1^2 Z_2 M_1 / E_1 \ln(E_1 / M_1 Z_2)$. Acima de 10MeV/u é necessário considerar efeitos relativísticos. Na região de velocidades intermediárias, em que $v \approx v_0$, não existe um tratamento teórico adequado. Em geral usam-se tabelas ajustadas em dados experimentais.

2.5. O modelo de Bethe-Bloch (freamento eletrônico): ($v \gg v_0 Z_2$)

O poder freamento para um projétil com velocidade muito maior que a dos elétrons no meio (*colisões rápidas*) foi primeiramente formulado por Bohr em 1913 (Bohr, 1913) e posteriormente complementado pela formulação quântica de Bethe e Bloch (Bethe, 1930; Bloch, 1933).

Na formulação de Bethe-Bloch, o poder de freamento em unidades [MeV/(cm²/g)] de um íon com massa M_1 , carga $Z_1 e$ e velocidade $v = \beta c$ e $\gamma = (1/(1 + \beta^2))^{1/2}$, penetrando num gás de elétrons com massa de repouso m e energia de ligação média I , é dada por (Hagiwara et al., 2002):

$$(2.9) \quad -\frac{dE}{dx}\Big|_e = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{N_0}{A} \frac{4\pi e^4 Z_1^2 Z_2}{mc^2 \beta^2} \left[\ln \frac{2mc^2 \beta^2 \gamma^2}{I} - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} - \frac{\delta}{2} + Z_1 L_1 \right]$$

onde N_0 é o número de Avogadro, A a massa atômica em (g/mol), o termo C/Z_2 é denominado correção de camada para baixas velocidades e o termo $\delta/2$ corrige efeitos da constante dielétrica, relevante em velocidades altas. O termo $Z_1 L_1$ é conhecido como correção de

¹⁰ Veja Apêndice C.

Barkas (assim como outros termos de ordem ímpar, cf. Ziegler, 1999) e trata diferenças oriundas do sinal da carga (positiva ou negativa) do íon. O potencial de ionização média costuma ser aproximado por $I = kZ_2$, com k variando de 16 a 10 eV respectivamente para elementos com $2 \leq Z_2 \leq 20$ e $k \approx 10$ eV para $20 < Z_2$ (veja por ex. Hagiwara et al., 2002). A equação 2.9 é válida nas seguintes condições:

- 1) a velocidade dos íons é muito maior que a dos elétrons K do meio: $\beta > Z_2/137$;
- 2) o íon encontra-se totalmente ionizado;
- 3) a massa do íon é muito maior que a dos elétrons: $M_1 \gg m$;
- 4) consideram-se apenas interações eletromagnéticas;
- 5) ignoram-se interações com o núcleo que é suposto imóvel.

Nos casos em que $\beta < 0,1$ e omitindo a correção de camada C/Z_2 , a equação (2.9) pode ser aproximada para:

$$(2.10) \quad -\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{N_0}{A} \frac{4\pi e^4 Z_1^2 Z_2 e^4}{v^2 m} \ln \frac{2v^2 m}{I}$$

É importante ressaltar a dependência funcional básica do poder de freamento, uma vez que essa é a dependência explorada no projeto de experiências e de detectores de partículas:

$$(2.11) \quad -\left. \frac{dE}{dx} \right|_e \propto \frac{Z_1^2}{(E/M_1 Z_2)} \ln \left(\frac{E}{M_1 Z_2} \right)$$

que é descrita pela região decrescente das curvas na **Figura 2.6**.

Nas condições descritas, o poder freamento é exclusivamente eletrônico, tendo sido tratado como resultado de inúmeras e pequenas perturbações atômicas rápidas com um íon incidente totalmente ionizado. O poder de freamento varia inversamente com a energia (quanto maior a energia do íon, menos tempo é dispendido na vizinhança de um mesmo átomo) e aumenta linearmente com o número atômico do meio. O modelo de Bohr (e de Bethe-Bloch) supõe a carga do íon incidente constante e igual a Z_1 . Em velocidades baixas, quando a velocidade do íon iguala a de seus próprios elétrons orbitais, pode ocorrer a captura de elétrons pelo íon, com conseqüente mudança de sua carga iônica (cf. proposto por Bohr *in* Ziegler, 1999:8). Isso coloca um limite inferior para a validade da equação de Bethe-Bloch quando $v_1 \approx v_e$, tipicamente 1 MeV/u para íons leves.

2.6. Extensão do modelo de Bethe-Bloch ($v \approx v_0 Z^{2/3}$ ou $0,01 < \beta < 0,05$):

O limite inferior para o modelo de Bethe-Bloch pode ser parcialmente transposto (com maior incerteza) usando o conceito de carga estatística ou efetiva, descrito em 2.2. Nesse caso, a carga efetiva do íon dada pela equação (2.1)¹¹, pode ser expandida em primeira ordem:

$$(2.12) \quad Z_1^{*2} = Z_1^{4/3} \frac{0,92 v}{v_0}$$

e substituída na equação de Bethe-Bloch, equação (2.10):

$$(2.13) \quad -\left. \frac{dE}{dx} \right|_e = (0,92) \frac{4\pi e^4 Z_1^{4/3} Z_2 e^4}{v \cdot v_0 m} \ln \frac{2 v^2 m}{I}$$

que resulta numa dependência $Z_1^{4/3} / v$ mais fraca que Z_1^2 / v^2 na equação original e corresponde aproximadamente à região do *plateau* de S_e na **Figura 2.6**. Conforme citado em Hagiwara et al. (2002), não há modelos adequados para o regime com $0,01 < \beta < 0,05$, que leva ao uso de ajustes empíricos, tais como o de Andersen-Ziegler (1977). O poder de freamento de prótons com velocidades com $\beta < 0,01$, foi adequadamente modelado por Lindhard, Scharff e Schiöt, descrito a seguir, até o limite de energia $E_p \sim 300$ eV, onde a perda de energia por recuo atômico não ionizante passa a suplantiar a perda de energia eletrônica.

2.7. O modelo de Lindhard-Scharff-Schiöt: ($10 \text{keV}/u < v < v_0 Z$)

O *freamento eletrônico* de um íon no regime de baixas velocidades, quando $v < \bar{v}_e$, quando o íon já não se encontra mais totalmente ionizado, é função linear da velocidade ($E^{1/2}$). Uma fórmula geral (escrita em unidades adimensionais) para o poder de freamento eletrônico foi derivada por Lindhard e Scharff (1961):

$$(2.14) \quad \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_e \equiv -s_e(\varepsilon) = -k\varepsilon^{1/2}$$

com k dado pela na equação (2.17), a seguir. Na equação (2.14) ε é denominado energia reduzida, e ρ é a distância reduzida, valendo respectivamente (Benninghoven et al., 1987):

¹¹ Para prótons, usar a equação (2.2)

$$(2.15) \quad \varepsilon = \left[\frac{32.5 M_2}{(M_1 + M_2) Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \right] \cdot E$$

$$(2.16) \quad \rho = \left[\frac{166.8 M_1}{(M_1 + M_2)^2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})} \right] x$$

onde E é a energia do íon em [keV] no referencial do laboratório e x , em [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$], é a espessura percorrida pelo íon no meio material. Uma expressão para k derivada por Lindhard & Scharff (1961) é dada por:

$$(2.17) \quad k \equiv k_L = Z_1^{1/6} \frac{0.0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}}$$

Benninghoven et al. (1987:29) ressaltam que nem sempre o expoente de ε na equação (2.14) vale $(1/2)$ e que consideráveis desvios para k foram observados experimentalmente, incluindo comportamentos oscilatórios em função de Z_1 , provavelmente devidos à estrutura eletrônica do íon incidente.

2.8. Freamento nuclear ($v \ll v_e$)

Em baixas velocidades, o íon praticamente neutralizado, interage fortemente com os átomos do meio material. O processo é descrito como uma seqüência de interações binárias de campos Coulombianos repulsivos e parcialmente blindados. Não fosse a blindagem eletrônica, o problema seria de interação em um potencial Coulombiano $V(r) = Z_1 Z_2 e^2 / r$ simples e a solução dada pela fórmula de Rutherford (Chu et al., 1978; Benninghoven et al., 1987:16). Um possível tratamento é repetir o formalismo para colisões eletrônicas (parágrafo 2.5) substituindo a massa do elétron pela do átomo alvo:

Dessa forma e em primeira aproximação, o *poder de freamento nuclear* é dado por:

$$(2.18) \quad - \frac{dE}{dx} \Big|_n = \frac{4\pi Z_1^2 N Z_2^2 e^4}{M_2 v^2} \ln \left(\frac{2Mv^2}{I} \right)$$

Comparado com o poder de freamento eletrônico e desprezando os termos logarítmicos, é fácil ver que

$$(2.19) \quad \frac{dE/dx|_n}{dE/dx|_e} \approx \frac{mZ_2}{M_2} \cong \frac{1}{3600}$$

o que justifica a afirmação de que o poder de freamento nuclear é muito menor que o eletrônico, exceto em velocidades muito baixas, quando o poder de freamento nuclear excede o eletrônico. Para íons com energia acima de 200 keV/u, o freamento nuclear vale cerca de 1% do freamento eletrônico (Tesmer & Nastasi, 1995:6).

2.9. Lei de escalas

A seção de choque de freamento de um íon (Z_1) com velocidade v pode ser estimada a partir da seção de choque de prótons com a mesma velocidade (Tesmer & Nastasi, 1995:7):

$$(2.20) \quad \varepsilon(Z_1, v) = \varepsilon_H(v) \cdot Z_1^{*2}$$

onde Z_1^* é a carga efetiva do íon com velocidade v no meio material e se supõe o próton totalmente ionizado.

2.10. O poder de freamento total

Uma vez que as colisões eletrônicas e as colisões nucleares podem ser tratadas de forma independente, o *poder de freamento total* pode ser expresso como a soma dessas duas componentes:

$$(2.21) \quad \frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}|_n + \frac{dE}{dx}|_e$$

O efeito combinado é uma curva como a da **Figura 2.6**. Em baixas velocidades o poder de freamento é dominado por interações binárias íon-átomo. É o freamento nuclear. A seguir, em velocidades crescentes o poder de freamento eletrônico passa a ser o processo dominante. Inicialmente com uma dependência linear com a velocidade até um máximo em torno de $V \approx Z_1^{2/3} v_0$, para finalmente decrescer aproximadamente com $1/E$.

O poder de freamento de íons na matéria é tema atual de pesquisas pois, apesar de quase um século de estudos, sua previsão teórica não pode ser feita com a precisão requerida, principalmente para íons leves em baixa velocidade, devido à variação contínua da *carga efetiva*

do íon em seu percurso no meio material. Dessa forma, em trabalhos experimentais, é frequente o uso de parametrizações semi empíricas em conjunto com formulações teóricas. Um bom exemplo é o um polinômio de grau 5 proposto por Ziegler & Chu, (Ziegler, 1974) e reproduzido por Chu et al. (1978), válido para íons com energias entre 0,4 e 4,0 MeV.

2.11. Regra de Bragg

Em primeira aproximação, o processo pelo qual um íon perde energia num meio material consiste numa seqüência aleatória de encontros binários independentes. Dessa forma, a seqüência de eventos é irrelevante e, se o meio for composto de diversos elementos, a perda de energia total pode ser atribuída proporcionalmente a cada constituinte. Esse é o princípio da *aditividade linear da seção de choque de freamento*, primeiramente postulado por Bragg e Kleeman em 1905 (Chu et al., 1978: 44) e conhecido como Regra de Bragg.

A seção de choque de freamento de um composto ou mistura de dois elementos (A_mB_n) pode ser calculada a partir do poder de freamento de seus constituintes ponderado pela composição atômica:

$$(2.22) \quad \varepsilon(A_mB_n) = m\varepsilon(A) + n\varepsilon(B) \quad \text{com } m+n = 1$$

A regra é válida para feixe de ^4He em ligas metálicas, com precisão melhor que 10%, mas diverge de dados experimentais em óxidos, nitretos e outros compostos, em que um dos constituintes, em sua forma natural, é um gás devido à diferenças na energia de ligação.

2.12. Íons com baixa energia (< ~2 keV/uma): Sputtering

Um íon com alguns keV de energia transfere energia ao material em que incide, na forma de uma seqüência de colisões elásticas com os átomos do material até chegar ao repouso (implantação) entre 1 e 10 nm da superfície. Choques posteriores, entre os átomos deslocados e seus vizinhos, desencadeiam uma cascata de pequenas colisões cuja duração varia de 10^{-11} a 10^{-12} s criando cerca de 1 defeito na rede cristalina do material a cada 1000 íons incidentes (Benninghoven et al., 1987). A concentração de defeitos é máxima a aproximadamente $\frac{3}{4}$ da profundidade de implantação (Burkhardt, 1999, Wasa & Hayakawa, 1992:51). Na cascata de colisões pode ocorrer que um átomo, um complexo atômico ou uma molécula, sejam deslocados

em direção à superfície, podendo eventualmente ser ejetado se sua energia cinética superar a de ligação com a superfície. A ejeção de material, ionizado ou não, decorrente da incidência de íons é denominada *sputtering*. Um único íon incidente, com energia entre 0,5 a 20 keV, intervém num volume com cerca de 100 nm^3 , mas induz a emissão de material de apenas 1 a 2 nm de profundidade. Nessas condições, o rendimento de *sputtering* - S - varia tipicamente de 1 a 10 por íon incidente, depende inversamente da energia de ligação do material e cresce com a massa atômica do íon incidente. As partículas emitidas têm energia na faixa de alguns eV.

3 - Retroespalhamento Rutherford - RBS

3.1. Introdução

A *espectrometria* por retro-espalhamento Rutherford é um método de análise de materiais que emprega íons energéticos (tipicamente entre 0,5 e 3 MeV/u) para determinação da composição atômica de materiais. Baseado nas propriedades do espalhamento de íons no campo coulombiano de núcleos atômicos, mede-se a energia das partículas de um feixe de íons monoenergético, após serem espalhadas pelos núcleos atômicos no alvo. A razão de redução da energia, E_1/E_0 da partícula espalhada, depende da razão das massas do projétil e do núcleo alvo e permite determinar-lhe a massa atômica. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/cm² na amostra pode ser determinada a partir da intensidade do sinal medido¹. Finalmente, uma vez que o íon perde energia continuamente ao longo de seu percurso no interior da amostra, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão também pode ser determinada. Dessa forma a espectroscopia RBS pode ser usada para determinar a composição atômica e seu perfil em profundidade numa amostra.

O grande sucesso das análises RBS com feixes energéticos de H⁺, He⁺ e outros íons mais pesados, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar os resultados experimentais a partir de primeiros princípios e com excelente precisão, supondo apenas o espalhamento clássico em campo de forças central (Chu et al., 1978, Tesmer & Nastasi, 1995).

3.2. O fator cinemático K_1

No arranjo experimental típico esquematizado na **Figura 3.1**, um feixe monoenergético, colimado por um conjunto de fendas é dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas em ângulo traseiro, θ . Além do ângulo de espalhamento, os principais parâmetros experimentais são: a energia das partículas no feixe, sua intensidade, a inclinação da amostra φ e o ângulo sólido de detecção Ω . Seguindo a notação

¹ Para conversão em unidades de comprimento é necessário conhecer a densidade volumétrica da amostra (e vice versa).

usual, será convencionado o índice “1” para as partículas do feixe e “2” para os átomos alvo.

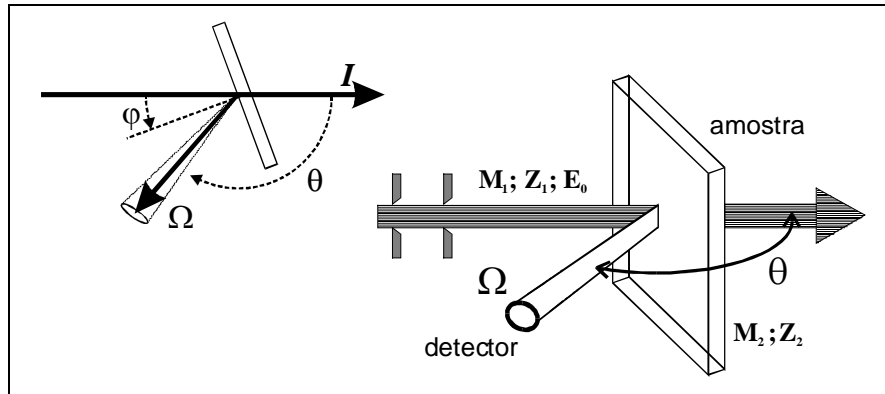


Figura 3.1. Retro-espalhamento de um feixe colimado de íons, com massa M_1 , incidindo numa amostra com átomos com massa $M_2 > M_1$.

Nas condições das análises por RBS, a colisão entre partículas do feixe e átomos do alvo pode ser descrita como um espalhamento clássico em campo de forças central entre duas massas puntiformes com carga positiva. A cinemática da colisão é independente de ligações eletrônicas e portanto insensível ao estado químico da amostra. Numa colisão elástica, a conservação da energia e do momento linear permitem calcular a razão entre a energia da partícula espalhada, E_1 e sua energia inicial, E_0 denominada fator cinemático K_1 , conforme equação (3.1)².

$$(3.1) \quad K_1 \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left(1 - (M_1/M_2)^2 \cdot \text{sen}^2 \theta\right)^{1/2} + (M_1/M_2) \cdot \text{cos} \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2$$

Se $M_1 > M_2$ existe um ângulo máximo de espalhamento:

$$(3.2) \quad \text{sen} \theta \leq \frac{M_2}{M_1}$$

Uma equação mais mnemônica é obtida para $\theta = 180^\circ$:

$$(3.3) \quad K_1^{180} = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right]^2$$

cuja diferença relativa para o resultado exato em $\theta = 170^\circ$ (ângulo adotado na maioria dos

² O símbolo K_1 será usado para indicar o retroespalhamento do íon incidente. K_2 , foi reservado para a cinemática de recuo frontal.

arranjos experimentais) é menor que -1% . A máxima transferência de energia ocorre quando $\theta = 180^\circ$, denominada colisão frontal:

$$(3.4) \quad E_2^{180} = E_o - E_1^{180} = E_o \left[\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right]$$

A colisão frontal é também a condição de máximo da derivada dK_1/dM_2 onde ocorre o máximo de $\Delta E/\Delta M_2$ e portanto o maior poder de discriminação de massas atômicas. Na prática, devido às dimensões físicas do detector e do feixe costuma-se usar $\theta \approx 170^\circ$. O poder para discriminar o sinal de dois núcleos atômicos vizinhos reflete a capacidade do sistema em determinar univocamente a composição atômica de uma amostra. O *poder de discriminação* pode ser calculado como

$$(3.5) \quad PD = \left(\frac{E_{i+1} - E_i}{\Gamma} \right) = \left(\frac{E_o (K_{i+1} - K_i)}{\Gamma} \right)$$

onde E_i e E_{i+1} são respectivamente a energia do sinal de dois elementos vizinhos e Γ é a resolução do arranjo³. A **Figura 3.2** mostra o poder de discriminação para um arranjo RBS usando um feixe de He^+ com 2.3MeV, detecção a 170° e resolução $\Gamma = 15\text{keV}$. Valores de $\Delta E/\Gamma > 1$ indicam que a diferença de energia é maior que a resolução do sistema.

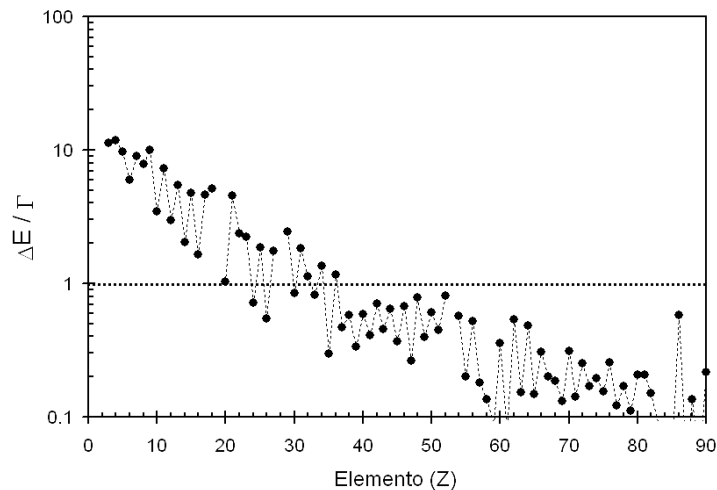


Figura 3.2. Poder de discriminação para um arranjo RBS usando um feixe de He^+ a 2.3MeV, detecção a 170° e resolução $\Gamma = 15\text{keV}$.

³ A resolução do arranjo é dada pela soma em quadratura da resolução do detector, incertezas angulares e ruído eletrônico. Num sistema RBS com feixe de He^+ cuidadosamente ajustado, $\Gamma \cong 15\text{keV}$.

A **Figura 3.2** e as equações (3.1) e (3.5) mostram que, nas condições descritas, é possível identificar univocamente apenas elementos até o Zn ($Z=30$). O quadro 3.1 mostra algumas alternativas para melhorar o poder de discriminação e o correspondente fator limitante:

Quadro 3.1 Opções para melhorar o poder de discriminação em análises RBS e fator limitante correspondente.

O poder de discriminação RBS melhora se:	Fator limitante
Aumentar a energia do feixe	A seção de choque pode se tornar não Rutherford.
Aumentar a massa M_1 do íon incidente	Pode haver falta de dados do poder de freamento para íons pesados.
Reduzir a resolução do detector	Depende da tecnologia disponível/usada. Pode interferir com outros parâmetros experimentais.

3.3. Seção de choque

O número de eventos $n(\theta)$ decorrentes da incidência de um feixe de íons numa amostra com (ρx) átomos por unidade de área [cm^{-2}] pode ser determinado a partir da seção de choque $\sigma(\theta)$ que caracteriza o fenômeno (Equação B2, no apêndice B):

$$(3.6) \quad n(\theta) = \sigma(\theta)I\rho x$$

onde I é o número de partículas do feixe que incidiu da amostra e está explícita a dependência da seção de choque com o ângulo, $\sigma = \sigma(\theta)$. Com a geometria definida na **Figura 3.1**, a equação (3.6) pode ser reescrita e usada para definir a seção de choque diferencial:

$$(3.7) \quad \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{dn(\theta)}{I(\rho x)d\Omega}$$

onde dn agora é o número de eventos detectados. A equação (3.7) pode ser integrada supondo $d\Omega$ suficientemente pequeno para que

$$(3.8) \quad \bar{\sigma}(\theta) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

Assim, o número de eventos detectados⁴ vale:

$$(3.9) \quad n = \bar{\sigma} \cdot \Omega \cdot I \cdot (\rho x)$$

A secção de choque é a do espalhamento em campo central coulombiano, dada, no centro de massa, pela equação (3.10) (Leighton, 1959:490). Essa é a fórmula clássica de Rutherford, obtida em 1911, que já estabelecia a correta dependência de $\sigma \propto E^{-2} \text{sen}^{-4}(\theta_c/2)$.

$$(3.10) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_c, \theta_c) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 \cdot E_c} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\theta_c/2)}$$

No espalhamento coulombiano, a distância de máxima aproximação, d_c , ocorre para $\theta = \pi$. Igualando a energia cinética do projétil à energia potencial eletrostática obtém-se, para íons de He^+ com 2 MeV incidindo em átomos de prata ($Z=47$), $d_c = 6,8 \times 10^{-5}$ nm, cerca de 7% do raio de Bohr da camada K, mas ainda assim 10 vezes o raio do núcleo. A secção de choque nessas condições vale $\sigma(180^\circ) = 2,9 \times 10^{-10}$ nm² ou 2,9 b (1 barn = 10^{-24} cm²). Deve-se ressaltar que a equação (3.10) é uma aproximação. Em cálculos analíticos, deve-se considerar o potencial Coulombiano efetivo quando o parâmetro de impacto for grande, ou interações nucleares no caso de parâmetro de impacto pequeno conforme Chu, et al. (1978) e Feldman & Mayer (1986).

3.4. Perda de energia

Conforme descrito no capítulo 2, a perda de energia de uma partícula com alta velocidade num meio material, nas condições e energias de interesse em análises RBS, pode ser descrita como a soma de dois processos dominantes: interações do projétil com elétrons (livres ou não) e colisões atômicas de baixo ângulo, também chamada *perda de energia nuclear*. Esta última só é relevante em energias muito pequenas, bem menores que as usuais em análises RBS. Em análises RBS trabalha-se em geral com energias de feixe perto ou acima do máximo da curva do poder de freamento. Nessas condições, S varia de 30 a 60 eV/Å para a maioria dos materiais de interesse.

Em amostras finas, até o limite aproximado de 1mg/cm² (~0,5 μm de Si), a perda de energia é pequena e o poder de freamento permanece relativamente invariante. Nesse caso, a perda de energia do projétil pode ser aproximada como sendo diretamente proporcional ao

⁴ Não confundir n o número de eventos detectados na equação (3.9) com o número total de eventos na equação (3.6).

comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra:

$$(3.11) \quad \Delta E(t) = \int \frac{dE}{dx} dx \cong S|_{in} \cdot x$$

onde $S|_{in}$ é calculado em alguma energia *intermediária* entre a energia incidente E_o e $E(x) = E_o - xS|_{in}$. O problema é que a espessura da amostra x , é, em geral, a incógnita do problema, o que inviabiliza o cálculo direto da energia intermediária. Em filmes finos, a variação de energia é suficientemente pequena (e S suficientemente constante) que possibilita o uso da *aproximação da energia de superfície*, onde $S|_{in}$ é calculado para a energia inicial E_o para partículas incidentes e para $K_1.E_o$ (para as partículas emergentes, após a colisão com um átomo alvo). Em amostras de espessura intermediária, entre o limite de filme fino e a espessura máxima dada pelo alcance do íon no material (He^+ com 2,3MeV alcança cerca de $8\mu m$ em Si), pode-se usar a *aproximação de energia média* onde S é calculado com a energia média em cada percurso. Esse segundo cálculo é necessariamente iterativo. A título de exemplo, num filme de Pt com $0,5 \mu m$ ($10,7 \text{ mg/cm}^2$) de espessura, analisado com feixe de He^+ com 2.0 MeV, a diferença entre os duas aproximações é inferior a 3%. Com o crescente poder de computação, esses esquemas aproximados tendem a ser substituídos pelo cálculo exato, simplesmente integrando interativamente a equação (3.11).

3.5. O fator de perda de energia

Partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída, rumo ao detector. No esquema da **Figura 3.3**, partículas de um feixe com energia E_o incidem com ângulo φ , penetram até a profundidade x e emergem com energia E_2 e ângulo α .

Na aproximação de superfície, o poder de freamento no material, nos percursos de entrada (S_0) e de saída (S_1) é suposto constante e $S_1 = S(K_1E_1) \cong S(K_1E_o)$:

$$(3.12) \quad E_1 = E_o - \frac{x}{\cos \varphi} S_0 \quad \text{no trajeto de entrada e}$$

$$(3.13) \quad E_2 = K_1E_1 - \frac{x}{\cos \alpha} S_1 \quad \text{no trajeto de saída.}$$

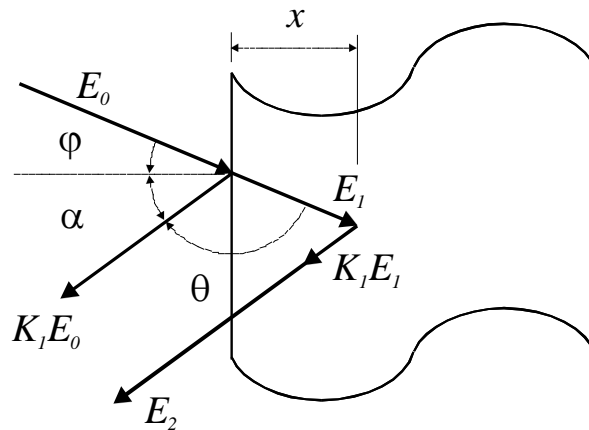


Figura 3.3. Esquema e coordenadas para definição do fator de perda de energia [S] e fator de seção de choque de freamento [ε]. K_1 é o fator cinemático.

Definindo o *fator de freamento* [S]:

$$(3.14) \quad \Delta E = K_1 E_0 - E_2 = [S]_i^{meio} \cdot x$$

substituindo as equações (3.12) e (3.13) em (3.14):

$$(3.15) \quad [S]_i^{meio} = \left[\frac{K_1 S_0}{\cos \varphi} + \frac{S_1}{\cos \alpha} \right] \quad \text{com } S_0 = S(E_0) \text{ e } S_1 \cong S(K_M E_0)$$

ΔE é a diferença de energia entre as partículas detectadas espalhadas na superfície e na profundidade x da amostra. O *fator de poder de freamento* [S] estabelece uma escala linear entre a energia E_2 da partícula detectada e a profundidade de espalhamento x . Resumindo, para um determinado meio material, na aproximação de superfície em que $S_0 = S(E_0)$ e $S_1 \cong S(K_M E_0)$:

$$(3.16) \quad [S]_i^{meio} = \left[\frac{K_1 S(E_0)}{\cos \varphi} + \frac{S(K_M E_0)}{\cos \alpha} \right]$$

Equação similar pode ser escrita para o *fator de seção de choque de freamento* [ε].

$$(3.17) \quad [\varepsilon]_i^{meio} = \left[\frac{K_1 \varepsilon(E_0)}{\cos \varphi} + \frac{\varepsilon(K_M E_0)}{\cos \alpha} \right]$$

3.6. Interpretação e processamento de um espectro RBS

3.6.1. Escala de energia x espessura

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, por exemplo, 5 keV/canal. O espectro de uma análise RBS de um filme fino de NiO com espessura $x = 300\text{nm}$ depositado sobre silício, usando um feixe de He^+ com 2,3MeV, está na **Figura 3.4**.

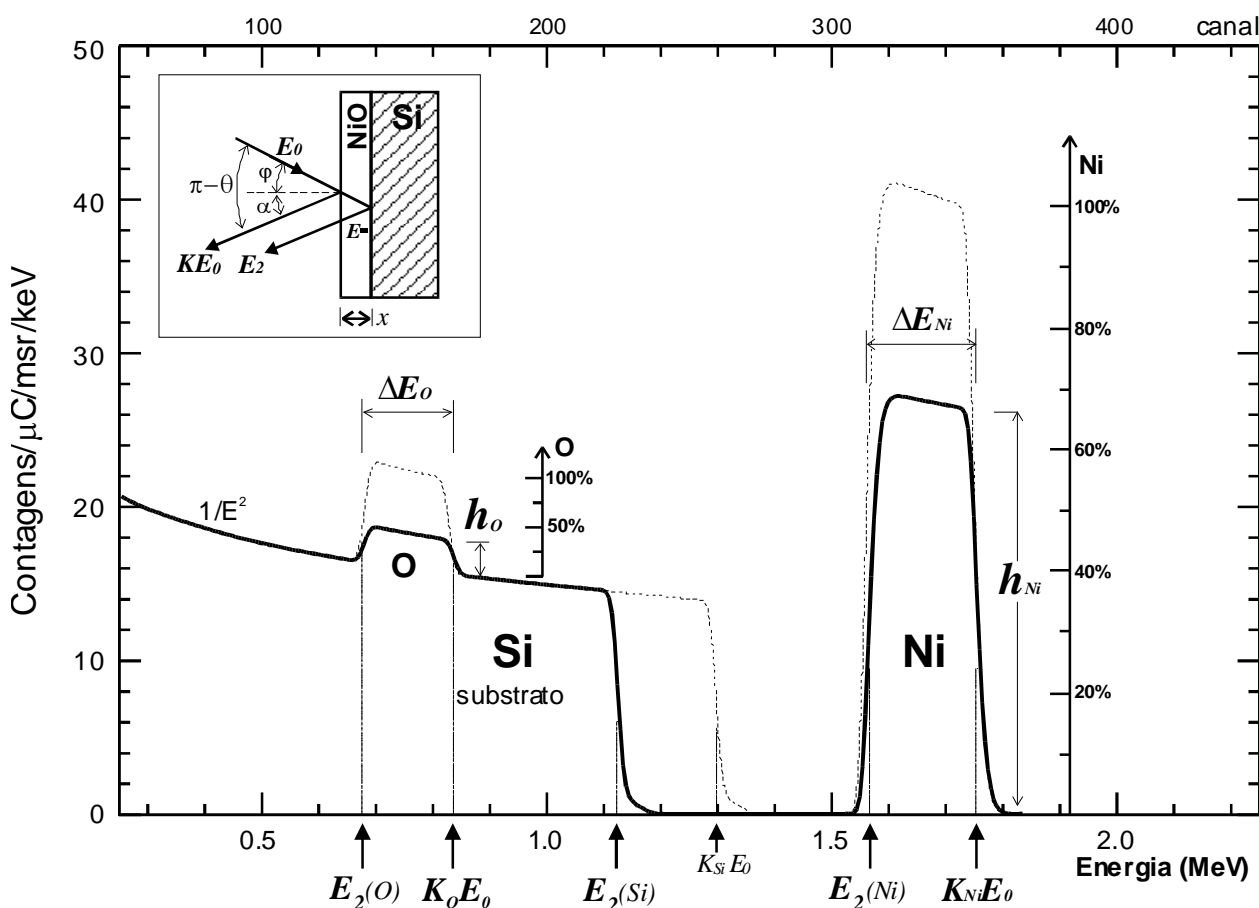


Figura 3.4. Espectro RBS (He^+ , 2,3MeV) de um filme fino de NiO com 300nm de espessura sobre substrato de silício. Em tracejado estão os espectros dos elementos (puros) na superfície. O arredondamento tipo “S” das linhas verticais decorre da resolução do detector e do arranjo experimental. Por isso as medidas são tomadas à meia altura.

Conforme o diagrama inserido, o feixe de íons, que incide na amostra com energia E_0 , é espalhado na superfície, com energia $K_O E_0$ ou $K_{Ni} E_0$, [equação (3.1.)], dependendo do átomo com que tenha colidido. Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E_1 = E_0 - \Delta E_m$. [equação (3.12)]. ΔE_m poderia ser calculado com a equação (3.11.) se a espessura x fosse conhecida. Como em geral a espessura do filme é uma das grandezas a determinar, são necessários métodos iterativos e algoritmos que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra (Doolittle, 1985). Na interface, as partículas do feixe são espalhadas com energia $K_{Si} E_1$ se colidirem com átomos de silício, $K_O E_1$ se colidirem com oxigênio e $K_{Ni} E_1$ se colidirem com átomos de níquel. As partículas espalhadas, cada qual com sua energia, são mais uma vez, freadas em seu caminho de saída através do filme, rumo ao detector, emergindo respectivamente com energias:

$$(3.18) \quad E_2(O) = K_O E_1 - \frac{x}{\cos \alpha} S_O^{NiO} \quad \text{para o oxigênio}$$

$$(3.19) \quad E_2(Si) = K_{Si} E_1 - \frac{x}{\cos \alpha} S_{Si}^{NiO} \quad \text{para o silício}$$

$$(3.20) \quad E_2(Ni) = K_{Ni} E_1 - \frac{x}{\cos \alpha} S_{Ni}^{NiO} \quad \text{para o níquel}$$

A equação (3.14) relaciona a perda de energia total do íon num filme fino com sua espessura. Dessa forma, na aproximação de superfície:

$$(3.21) \quad [S]_O^{NiO} = \left[\frac{K_O S(E_0)}{\cos \varphi} + \frac{S(K_O E_0)}{\cos \alpha} \right]$$

$$(3.22) \quad [S]_{Si}^{NiO} = \left[\frac{K_{Si} S(E_0)}{\cos \varphi} + \frac{S(K_{Si} E_0)}{\cos \alpha} \right]$$

$$(3.23) \quad [S]_{Ni}^{NiO} = \left[\frac{K_{Ni} S(E_0)}{\cos \varphi} + \frac{S(K_{Ni} E_0)}{\cos \alpha} \right]$$

Assim, a largura dos picos elementares no espectro RBS pode ser usada para determinar a espessura do filme:

$$(3.24) \quad x_O = \frac{\Delta E_O}{[S]_O^{NiO}} \quad \text{e} \quad x_{Ni} = \frac{\Delta E_{Ni}}{[S]_{Ni}^{NiO}}$$

onde a composição do meio foi suposta $[Ni]:[O]::1:1$. Os quadros 3.2 e 3.3 apresentam

respectivamente os parâmetros experimentais do espectro na **Figura 3.4** e os valores de algumas grandezas relevantes.

Quadro 3.2. Parâmetros experimentais do espectro na **Figura 3.4.**

íon do feixe	He ⁺
energia do feixe, E ₀ (keV)	2300
ângulo de incidência φ (°)	0
ângulo de espalhamento α = (π-θ-φ) (°)	10
Γ (keV)	20
ganho G. (keV/canal)	5
carga integrada, q. (μC)	1,0
ângulo sólido, Ω. (msr)	1,0

Quadro 3.3. Algumas grandezas físicas do espectro na **Figura 3.4.**

	O	Si	Ni
Z - M	8 - 16	14 - 28	28 - 58,7
fator cinemático, K ₁	0,363	0,566	0,763
espalhamento na superfície K.E ₀ (MeV)	0,833	1,301	1,75
borda de espalhamento H _i (keV ⁻¹ .μC ⁻¹ .msr ⁻¹)	6,22	13,9	39,4
seção de choque (10 ⁻²⁴ cm ² /sr)	0,056	0,187	0,773
fator de freamento [ε] _i (10 ⁻¹⁵ eV.cm ²)	56,3	84,4	122,6

3.6.2. Altura de picos e patamares

A altura da borda de espalhamento em cada pico de superfície (elementarmente puro) é o número de eventos que ocorre em 1 canal, cuja largura (em energia) é dada pelo *ganho*, *G*. Por definição (equação (3.11)), a espessura elementar correspondente a $\Delta E = G$ é dada por $(\rho x) = G/[\varepsilon]_M$. Assim, conhecida a seção de choque na aproximação de superfície $\sigma(E_0)$, o número de eventos em um canal é dado por [equação (3.9)]:

$$(3.25) \quad H_i = \sigma(E_0) \left(\frac{G \times 10^3}{[\varepsilon]_i} \right) \left(\frac{q \times 10^{-6}}{e} \right) (\Omega \times 10^{-3}) \quad [\text{keV}^{-1} \cdot \mu\text{C}^{-1} \cdot \text{msr}^{-1}]$$

A equação (3.25) define uma escala de alturas que pode ser usada para determinar a fração elementar no pico experimental, indicada na **Figura 3.4** pelas duas réguas verticais “O” e “Ni”. Quando houver mais de um elemento na amostra, cada qual produzirá um sinal com altura $h_i < H_i$, na respectiva energia $E_i = K_i E_o$ de superfície.

Lembrando que $[\varepsilon] = [S]/N$ [equação (2.8)], dois elementos, A e B, com densidades atômicas N_A e N_B , têm:

$$(3.26) \quad \frac{h_A}{h_B} = \left(\frac{\sigma_A(E_o) N_A}{[S]_A^{\text{meio}}} \right) \left(\frac{[S]_B^{\text{meio}}}{\sigma_B(E_o) N_B} \right)$$

uma vez que os outros parâmetros, G , q e Ω cancelam. Note que $[S]_A^{\text{meio}} \neq [S]_A$. Em primeira aproximação, pode-se partir de $[S]_B^{\text{meio}}/[S]_A^{\text{meio}} = 1$ e determinar uma aproximação de ordem zero para N_A/N_B . O resultado pode ser usado iterativamente para recalculá-la razão $[S]_B^{\text{meio}}/[S]_A^{\text{meio}}$ e refinar o cálculo de N_A/N_B . Conforme Chu et al. (1978:82), em geral bastam duas iterações para obter a razão N_A/N_B dentro da incerteza experimental.

A equação (3.26) é útil para estudar a variação de concentração de um mesmo elemento em duas ou mais amostras semelhantes (com mais de um elemento). Nesse caso, aceitando $[S]_B^{\text{meio}}/[S]_A^{\text{meio}} = 1$ e uma vez que $\sigma_A = \sigma_{A'}$, a razão das concentrações atômicas é simplesmente dada por:

$$(3.27) \quad \frac{N_A}{N'_A} = \frac{h_A}{q} \frac{q'}{h'_A}$$

3.6.3. A área do pico de um filme fino

O número de eventos de espalhamento, n_i , ocorridos num filme com espessura x pode ser calculado diretamente com a equação (3.9). Na aproximação de superfície n_i é dado por:

$$(3.28) \quad n_i = \sigma_i(E_o) \cdot \Omega \cdot \frac{q}{e} \cdot N_i \cdot \left(\frac{x}{\cos \varphi} \right) \quad \text{cuja inversão fornece:}$$

$$(3.29) \quad \frac{N_i \cdot x}{\cos \varphi} = \frac{n_i}{\sigma_i \cdot \Omega \cdot (q/e)}$$

onde q/e é o número de íons que incidiram na amostra. O produto $N_i \cdot x / \cos \varphi$ é a espessura do filme “vista pelo feixe”, em átomos por unidade de área [cm^{-2}].

A equação (3.28) permite determinar N_i , sem necessidade de introduzir o poder de freamento, em geral desconhecido e fonte de considerável incerteza. Com os parâmetros experimentais Ω , q e φ , pode-se determinar N_i de forma absoluta. A principal fonte de incertezas na equação (3.29) é a carga integrada, geralmente medida com $\pm 3\%$. Na ausência de um fundo contínuo significativo, basta ter $N_i > 5000$ contagens, que a espessura elementar pode ser obtida de forma absoluta com precisão da ordem de $\pm 3\%$. Isso não ocorre em casos como o mostrado na **Figura 3.4**, onde o sinal do oxigênio está superposto ao intenso fundo contínuo do substrato de silício ($M_{\text{Si}} > M_{\text{O}}$). Para medir elementos leves, tais como oxigênio e nitrogênio é recomendável depositar o filme sobre um substrato leve, de carbono vítreo, como mostrado na **Figura 3.5**.

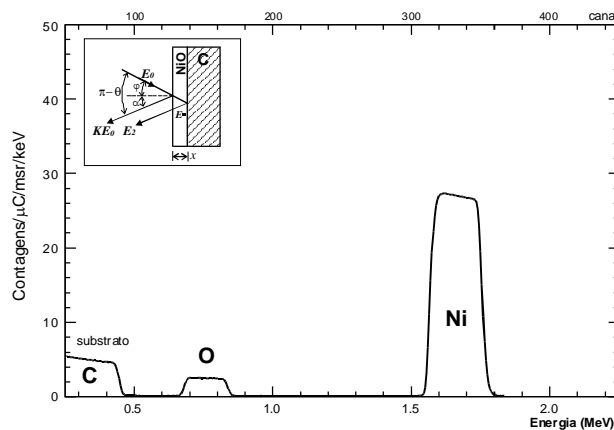


Figura 3.5. Espectro RBS de um filme fino de NiO sobre substrato de carbono. (Mesmas condições experimentais que o espectro na **Figura 3.4**.)

A determinação de razões atômicas numa amostra multielementar pode ser feita com precisão bastante superior ao do cálculo da densidade atômica superficial. Dado que:

$$(3.30) \quad \frac{n_A}{n_B} = \frac{\sigma_A(E_0)}{\sigma_B(E_0)} \cdot \frac{N_A}{N_B} \quad \rightarrow \quad \frac{n_A}{n_B} = \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right)^2 \frac{N_A}{N_B}$$

que independe de quaisquer parâmetros experimentais, exceto a área dos picos elementares. Razões atômicas com incertezas da ordem de $\pm 0,5\%$ podem ser obtidas rotineiramente.

No exemplo da **Figura 3.4**:

$$(3.31) \quad \frac{N_{Ni}}{N_o} = \left(\frac{Z_o}{Z_{Ni}} \right)^2 \frac{n_{Ni}}{n_o} \quad \frac{N_{Ni}}{N_o} = \left(\frac{8}{28} \right)^2 \frac{5130}{356} = 1,2 \pm 0,2$$

que concorda com o valor nominal Ni:O::1:1. Note que, devido à normalização adotada, o valor de n_i é dado por: $n_i = NC \times h_i \times G$, onde NC é o número de canais na largura à meia altura.

4 - Espectrometria de Recuo Frontal - FRS (ERDA)

4.1. Introdução

Na *espectrometria de recuo frontal*, medem-se partículas espalhadas na direção frontal conforme indicado na **Figura 4.1**. Nessa geometria, o detector pode ser alcançado por partículas do feixe espalhadas pelo alvo e por átomos de recuo da própria amostra. Um diagrama com as três possíveis cinemáticas é mostrado na **Figura 4.1**. Note que θ é o ângulo de espalhamento de partículas do feixe, enquanto ϕ representa o ângulo de recuo de núcleos da amostra.

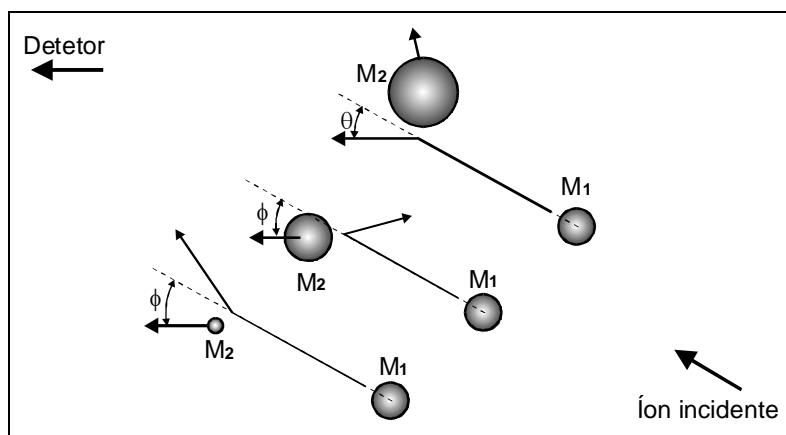


Figura 4.1. Três cinemáticas possíveis para espalhamento frontal com mesma energia de detecção.

No recuo frontal, mede-se a energia do núcleo espalhado. Nesse caso, o fator cinemático é dado por:

$$(4.1) \quad K_2 = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \phi$$

onde M_1 e M_2 são respectivamente a massa do íon incidente e espalhado.

Para uma dada energia de detecção (um dado fator cinemático K) e ângulo de detecção frontal, existem três soluções possíveis para M_2/M_1 , mostradas graficamente na **Figura 4.2**. No exemplo hipotético da **Figura 4.1** e detalhado pelas linhas tracejadas no gráfico da **Figura 4.2**, um detector montado em $\theta = 30^\circ$ medirá um sinal com $E = KE_0$ (com $K=0,56$) quando $M_2/M_1 = 0,33$; $3,0$ e $0,75$ respectivamente. Os dois primeiros valores correspondem às duas

possibilidades de recuo, soluções da equação (4.1) com $\phi = 30^\circ$. O último é o resultado do espalhamento do próprio íon incidente na amostra em $\theta = 30^\circ$ dado pela equação (3.1).

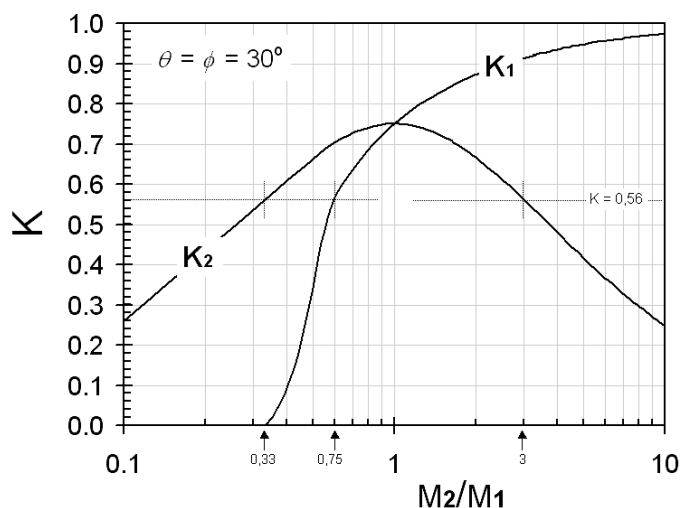


Figura 4.2. Fator cinemático para espalhamento em ângulo dianteiro do íon incidente (K_1 , $\theta=30^\circ$) e do átomo de recuo (K_2 , $\phi = 30^\circ$)

Uma aplicação da espectroscopia de recuo frontal na análise de filmes finos, é a detecção de núcleos de recuo quando $M_2 > M_1$. Serve para medir o teor de elementos “leves” na amostra quando a massa é menor que a do íon incidente, resultado inacessível numa análise RBS convencional. O método todavia só tem serventia se for possível discriminar (ou evitar) a detecção de partículas do feixe espalhadas, cuja intensidade é muito maior que a taxa de eventos de espalhamento dos núcleos de recuo. O sistema de detecção, portanto, além de medir a energia da partícula, deve discriminar sua massa (ou carga) e assim separar o sinal dos núcleos de recuo do das partículas do feixe espalhadas. Dentre os vários métodos disponíveis, o mais simples é a adição de uma fina folha absorvedora (um filtro) em frente ao detetor (Baglin et al., 1992), conforme indicado na Figura 4.3. A espessura da folha é ajustada de forma a absorver as partículas do feixe e deixar passar os núcleos de recuo, com menor massa e maior velocidade.

Dentre os vários métodos para análise de hidrogênio usando feixes iônicos (Tesmer e Nastasi, 1995), a espectrometria de recuo frontal -FRS- com feixe de $^4\text{He}^+$ e um filtro em frente ao detetor é uma alternativa relativamente simples e efetiva (Baglin et al., 1992; Tesmer & Nastasi, 1995:90). Baseada no mesmo arranjo experimental de análises RBS, o filtro é transparente apenas para os átomos de hidrogênio ejetados da amostra, gerando um espectro

limpo, praticamente sem fundo, apenas com o sinal do hidrogênio no filme (veja **Figura 4.4**).

A medida FRS de hidrogênio em filmes finos com feixe de He^+ de 2 MeV e um filtro em frente ao detector foi implantada no LAMFI em 1997. O teor de hidrogênio determina várias propriedades de um material. Propriedades óptico-elétricas de filmes eletrocromicos, por exemplo, dependem do teor de hidrogênio em sua estrutura (Ferreira et al., 1996; Prado et al., 2000). A presença de hidrogênio também afeta o grau de fragilidade e a dureza de metais especialmente o aço, onde penetra por difusão em borda de grão, combina com o carbono dissolvido e se acumula na forma de metano, podendo formar bolhas com alta pressão e promover trincas e rupturas (Roberge, 2005)

4.2. Arranjo experimental da FRS

A **Figura 4.3** mostra a geometria típica de um arranjo FRS com filtro absorvedor de partículas que usa um feixe de íons $^4\text{He}^+$ monoenergéticos. O detector colocado em ângulo frontal $\phi \approx 30^\circ$ registra o espectro dos prótons de recuo espalhados cuja energia é atenuada no filtro absorvedor. A espessura da folha absorvedora é ajustada para reter partículas do feixe e outros átomos, mas não os prótons de recuo. Para um feixe de ^4He com energia de 2,3 MeV, uma folha de alumínio com espessura $7,9 \mu\text{m}$ é suficiente para bloquear todas as partículas do feixe espalhadas.

Empregando um feixe de ^4He com $E_0 = 2,3 \text{ MeV}$, um hidrogênio de recuo na superfície da amostra, espalhado em $\phi = 30^\circ$, tem energia $E_2 = 1,15 \text{ MeV}$. Após um filtro de Al com $7,9 \mu\text{m}$, a energia residual do próton é $0,80 \text{ MeV}$.

Na **Figura 4.4** é mostrado um espectro FRS de um filme de Mylar ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$) analisado no LAMFI com feixe de ^4He com $2,0 \text{ MeV}$, $\phi = 30^\circ$, $\phi = \alpha = 75^\circ$ e filtro de Mylar com $10 \mu\text{m}$. No detalhe, o espectro RBS ($\theta = 170^\circ$) da mesma amostra com a identificação da superfície do oxigênio e do Carbono.

Em medidas do teor de hidrogênio é necessário não aquecer excessivamente a amostra durante a irradiação para evitar (ou pelo menos reduzir) a perda de hidrogênio do material. Isso pode ser feito diminuindo a densidade de corrente do feixe ou mudando continuamente o local de irradiação.

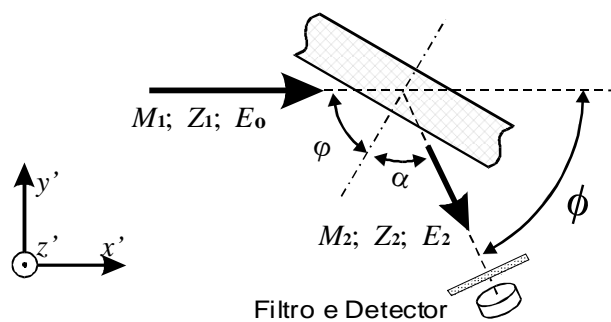


Figura 4.3. Geometria de um arranjo FRS, com detector e filtro.

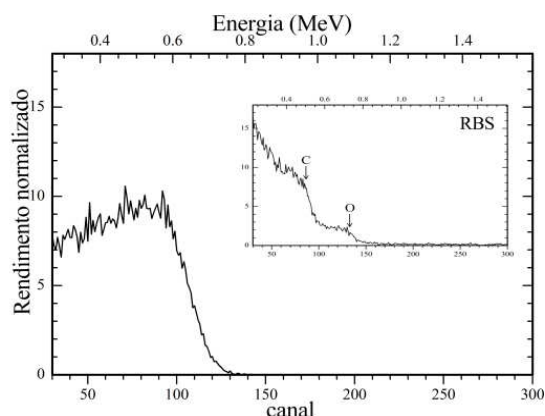


Figura 4.4. Espectro FRS de um filme de Mylar ($C_{10}H_8O_4$). Feixe He^+ , 2,0 MeV, $\phi = 30^\circ$, $\varphi = \alpha = 75^\circ$ e filtro de Mylar com $10 \mu m$. No detalhe, o espectro RBS ($\theta = 170^\circ$) da mesma amostra.

4.3. Fundamentos da FRS

Usando feixes de He^+ com energia entre 1 e 3 MeV, a seção de choque do processo de espalhamento ${}^1H({}^4He, {}^1H){}^4He$ necessita ser determinada experimentalmente, uma vez que essa energia já é suficiente para revelar a influência de forças nucleares de curto alcance, fazendo com que seu valor se afaste do previsto por Rutherford. :

$$(4.2) \quad \sigma(E, \phi) = \left[\frac{Z_{He} Z_H (M_{He} + M_H)}{2M_H E} \right]^2 \frac{1}{\cos^3 \phi}$$

Baglin et al. (1992) apresentam um conjunto de dados e respectivos ajustes polinomiais, para o cálculo da seção de choque FRS de hidrogênio com feixe de He^+ . A seção de choque foi ajustada com o polinômio da equação (4.3) cujos coeficientes estão na Tabela 4.1.

$$(4.3) \quad \ln[d\sigma / d\Omega] = aE + b + cE^{-1} + dE^{-2}$$

Com a energia do feixe E em [MeV] a seção de choque $d\sigma/d\Omega$ é fornecida em $[10^{-27} cm^2/sr]$ e precisão de 5%.

Devido ao filtro absorvedor, a energia dos prótons detectados é menor que a energia de ejeção da amostra. A aplicação da equação (4.3) exige o conhecimento preciso da energia de recuo dos prótons e portanto a perda de energia dos prótons na folha absorvedora e eventualmente no contacto de ouro que recobre a janela do detector.

Tabela 4.1. Parâmetros do polinômio para cálculo da seção de choque $H(He,H)He$ (Baglin et al., 1992).

ϕ	a	b	c	d
20°	-0,143	6,043	-0,898	1,476
25°	0,451	2,849	4,736	-1,503
30°	0,133	4,383	2,196	-0,042
35°	0,097	4,511	2,588	-0,278

Num filme fino, onde a energia do feixe não sofre grande variação no interior da amostra, o número prótons detectados em 1 canal é proporcional à espessura elementar correspondente a $\Delta E = G$, dada por $(N_H \Delta x) = G / (\cos \phi [\varepsilon]_H^{meio})$. Assim, o número de contagens H_i no canal “ i ” com energia $E_i = N_H x / (\cos \phi \varepsilon_{He})$ e largura G [keV/canal] num espectro de FRS é dada por:

$$(4.4) \quad H_i(E) = \sigma(E) \left(\frac{G \times 10^3}{[\varepsilon]_H^{meio}} \right) \left(\frac{q \times 10^{-6}}{e} \right) (\Omega \times 10^{-3}) \quad [\text{keV}^{-1} \cdot \mu\text{C}^{-1} \cdot \text{msr}^{-1}]$$

onde q/e é o número de projéteis (He^+) incidentes na amostra, Ω é o ângulo sólido do detector, N_H é a concentração local de hidrogênio [at/cm^3] e α é o ângulo entre a normal à superfície da amostra. Como o íon de entrada é diferente do de saída, o fator da seção de choque de freamento $[\varepsilon]_H^{meio}$ tem que ser redefinido:

$$(4.5) \quad [\varepsilon]_H^{meio} = \left[\frac{K_H \varepsilon_{He}(E)}{\cos \phi} + \frac{\varepsilon_H(K_H E)}{\cos \alpha} \right]$$

onde ε_{He} e ε_H são respectivamente a seção de choque de feamento para o He^+ e H^+ .

A equação (4.4) pode ser usada para determinar a altura do patamar do sinal do H no espectro de FRS (veja **Figura 4.4**). A determinação do fator de freamento necessita o conhecimento da composição da amostra o que exige uma análise RBS complementar (ou mesmo simultânea) para fechar o balanço da iteração do cálculo de $[\varepsilon]_H^{meio}$.

Na análise de filmes finos, em que se obtém o sinal do hidrogênio totalmente isolado no espectro, a quantidade de hidrogênio, pode ser determinada diretamente a partir do número de eventos (contagens) no pico, n_H :

$$(4.6) \quad \frac{N_H \cdot x}{\cos \varphi} = \frac{n_H}{\sigma_H \cdot \Omega \cdot (q/e)}$$

onde q/e é o número de íons que incidiram na amostra e σ_H é a seção de choque de espalhamento $^1\text{H}(^4\text{He}, ^1\text{H})^4\text{He}$ na aproximação de superfície ou de energia média. O produto $N_H \cdot x$ é a densidade superficial de hidrogênio em átomos por unidade de área [$\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$].

4.4. Resolução em profundidade

Conseqüência da superposição de um grande número de perturbações, a detecção e registro de um sinal com energia E num espectro multicanal, gera um conjunto de pontos cuja função densidade de probabilidade se assemelha à de uma gaussiana, como mostra a **Figura 4.5**.

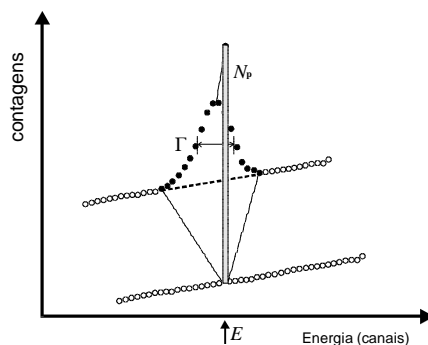


Figura 4.5. Espectro gaussiano de uma linha com energia E .

A resolução Γ , do pico gaussiano no espectro pode ser associada a quatro causas principais: 1) processos estocásticos na detecção Γ_d , 2) a dispersão da energia do feixe incidente Γ_b , 3) a dispersão da energia “*straggling*” na folha absorvedora em frente ao detector, Γ_s , e 4) incertezas geométricas devido à dimensão dos colimadores, Γ_c . Considerando as incertezas como provenientes de fontes independentes, a resolução total pode ser escrita como:

$$(4.7) \quad \Gamma^2 = \Gamma_d^2 + \Gamma_b^2 + \Gamma_s^2 + \Gamma_c^2$$

Cada termo da equação (4.7) pode ser determinado de forma independente. A resolução do detector e incerteza da energia do feixe do acelerador que respondem respectivamente por Γ_d e Γ_b são inerentes ao arranjo experimental e dificilmente podem ser alterados. Γ_s decorre da opção

por um discriminador tipo filtro absorvedor (folha de Mylar ou de alumínio). Γ_c depende da geometria e especialmente do diâmetro dos colimadores de feixe e de detecção. Γ_s e Γ_c podem ser estimados a partir de primeiros princípios. Num arranjo convencional usando feixe de He^+ com 2,3 MeV, $\phi = 30^\circ$, $\varphi = \alpha = 75^\circ$, colimadores tipo fenda com 1mm de vão e um filtro absorvedor de alumínio com 8 μm de espessura resultam, $\Gamma_s = 13,6 \text{ keV}$ e $\Gamma_c = 12,7 \text{ keV}$. A resolução para detecção de prótons contribui tipicamente com $\Gamma_d \approx 12 \text{ keV}$ enquanto que a dispersão da energia do feixe é da ordem de $\Gamma_b \approx 2 \text{ keV}$. A resolução total calculada com a equação (4.7) resulta $\Gamma = 22,2 \text{ keV}$. O valor da resolução em energia pode ser convertido para espessura equivalente conhecido o poder de freamento do material sob análise com a relação $\Delta x = \Delta E/S$. Numa amostra de Si, $\Delta E = 22 \text{ keV}$ corresponde a uma incerteza na espessura de aproximadamente 40nm (Santos & Tabacniks, 1997).

5 O Método PIXE

5.1 Introdução

O método PIXE (*Particle¹ Induced X-ray Emission*) foi proposto em 1970 por Johansson e Johansson (1970), resultado do então recém desenvolvido detetor de raios X, de estado sólido tipo Si(Li) (Jenkins et al., 1981; Woldseth, 1973)². No método PIXE obtém-se a emissão de raios X da amostra, irradiando-a com um feixe de íons (em geral prótons ou alfas) com alguns MeV/u de energia. O processamento dos espectros PIXE permite identificar e quantificar os elementos constituintes da amostra, mas a absorção da raios X na janela do detetor³ de Si(Li), limita o método para elementos com $Z > 10$. O limite de detecção do método PIXE é da ordem de 10^{-6} g/g (ppm), ou cerca de 10^{14} at/cm² no caso de filmes finos. A precisão analítica absoluta varia tipicamente de 5 a 30%. Devido ao alto rendimento de produção de raios X, amostras pequenas, até o limite inferior de aproximadamente $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$, ainda geram suficiente taxa de contagens que viabilizam sua medida em tempos inferiores a 1 hora. A área analisada pode variar de $0,5\text{ cm}^2$ até o limite inferior de $1\mu\text{m}^2$, no caso de microsondas iônicas.

5.2 Fundamentos

No método PIXE, a ionização de orbitais atômicos é realizada com um feixe de íons com energia entre 1 e 2 MeV/u. Fótons característicos com energia entre 0,1 a 60keV podem ser emitidos quando vacâncias em camadas K, L ou M são preenchidas espontaneamente com elétrons mais periféricos. Transições para a camada K são denominados raios X K, para a camada L são os raios X L e assim por diante. A **Figura 5.1** mostra um diagrama de níveis atômicos em

¹ Inicialmente denominado Proton Induced X-ray Emission, teve sua nomenclatura atual adotada na “1st International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications”, Lund, Suécia, 1976.

² O “novo” detetor de estado sólido tipo Si(Li), dispersivo em energia, era um detetor relativamente compacto (se comparado aos até então sistemas de detecção dispersivos em comprimento de onda). Capaz de detectar raios X de 1 a 30keV, permite identificar todos os elementos com $Z > 10$ na tabela periódica, com suficiente resolução para discriminar quaisquer elementos vizinhos.

³ Existem detetores sem janela ou com janela ultra fina, que permitem reduzir ainda mais o limite inferior elementar acessível.

que as principais transições foram assinaladas com linhas em negrito. A energia das linhas emitidas segue a lei de Moseley (1914), reproduzida na **Figura 5.2**, que estabelece uma relação unívoca e monótona entre o número atômico elementar e a energia da radiação característica⁴. As transições radiativas observadas são, em sua maioria, transições de dipolo cujas regras de seleção são dadas por:

$$(5.1) \quad \Delta\ell \neq 0 \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{com} \quad j = \ell \pm |s|$$

onde ℓ é o momento angular orbital, s é o momento angular de spin, e j é o momento angular total.

No método PIXE, as transições eletrônicas de interesse são determinadas pela região útil do detetor Si(Li), entre 1,2 e 30 keV, conforme indicado na **Figura 5.2**. Assim medem-se as linhas K para elementos com $10 < Z < 40$ e as linhas L para elementos com $Z > 30$.

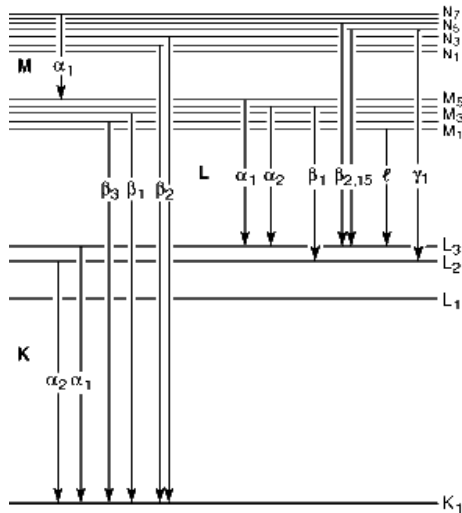


Figura 5.1. Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X. Linhas finas indicam transições de fraca intensidade. (de Thompson et al, 2001)

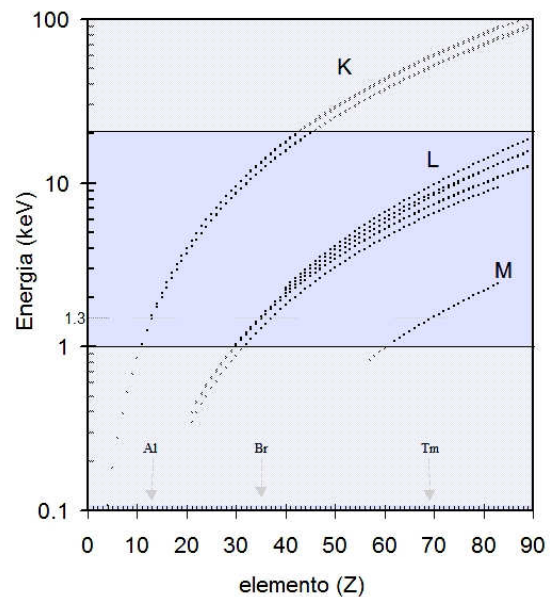


Figura 5.2. Lei de Moseley. Energia dos raios X K, L e M em função do número atômico. A faixa escura indica a região útil do detetor de raios X tipo Si(Li) com janela de Be com $12\mu\text{m}$, entre 1 e 20 keV.

⁴ A Lei de Moseley publicada em 1914, relacionava a raiz quadrada do comprimento de onda (e não a energia) com o número atômico. A lei foi utilizada pelo próprio Moseley para ordenar a tabela periódica, para indicar que o número atômico pudesse ser a carga positiva do átomo nucleado proposto por Rutherford e para identificar três elementos ($Z=43, 61$ e 75) ainda desconhecidos (Moseley, 1914). Moseley também sugeriu que a espectroscopia de raios X poderá se tornar um poderoso método de análise química, com vantagem sobre a espectroscopia (óptica) ordinária, pois gera um espectro mais simples e reduz a possibilidade das substâncias mascararem os espectros uma da outra.

Numa análise multielementar, é necessário considerar possíveis superposições de linhas M em espectros L e de linhas L em espectros K. Com exemplo, pode-se verificar na **Figura 5.2** que as linhas K do Al ($Z=13$) se superpõe às linhas $L\alpha$ do Br ($Z=35$), em 1,3 keV e as linhas M do Tm ($Z=69$) conforme indicado pela linha tracejada.

A **Figura 5.3** mostra espectros de raios X exemplo para elementos selecionados tomados com um detector Si(Li) com 145 eV de resolução⁵. É fácil notar que os espectros L e M têm uma estrutura mais complexa que as linhas K, conseqüência da estrutura de subcamadas das camadas L e M. A **Figura 5.3** pode ser usada para identificar linhas e espectros de elementos desconhecidos, dada a similaridade dos espectros de elementos próximos na tabela periódica. Dois exemplos de espectros PIXE de amostras multielementares são mostrados na **Figura 5.4**. Superposições de linhas em espectros são comuns e podem ser resolvidas com ajuda de programas de computador e bancos de dados contendo informações sobre a energia e intensidade das linhas tais como

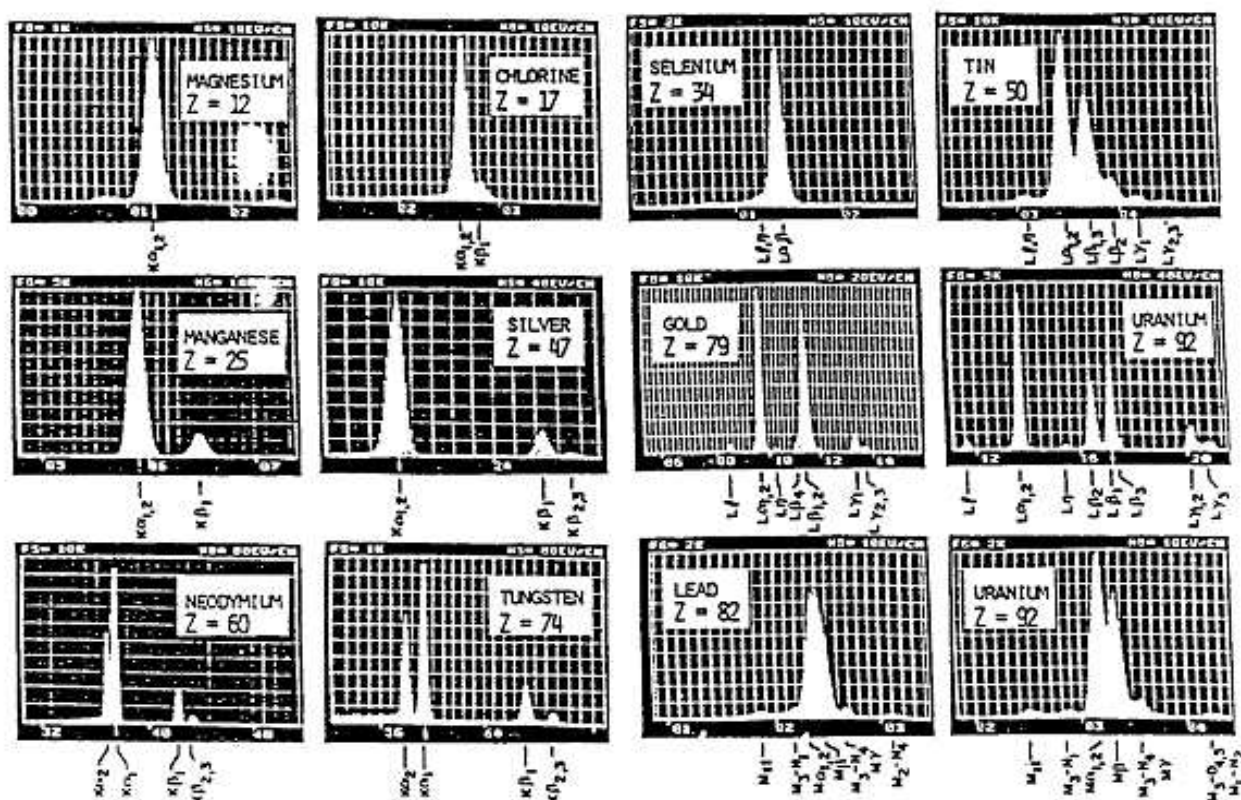


Figura 5.3. Exemplos de espectros de raios X de elementos selecionados tomados com detector de Si(Li). Adaptado de Woldseth (1973).

⁵ A resolução de um detector está definida no apêndice G.

o programa AXIL (Van Espen et al., 1986) e GUPIX (Maxwell et al., 1989). Linhas e transições de raios X publicados por Bearden (1967) podem ser encontradas em qualquer volume da CRC (Weast, 1986 ou Lide, 2002). Os fundamentos do método PIXE, dados e tabelas de trabalho, detalhes experimentais e várias aplicações podem ser encontrados em artigos de revisão e livros texto (Johansson & Johansson, 1976; Khan & Crumpton, 1981; Pinho et al., 1979; Johansson & Johansson, 1988; Johansson & Campbell, 1995) e no banco de dados de raios X mantido na Internet pelo Lawrence Berkeley Laboratory (Thompson & Vaughan, 2001).

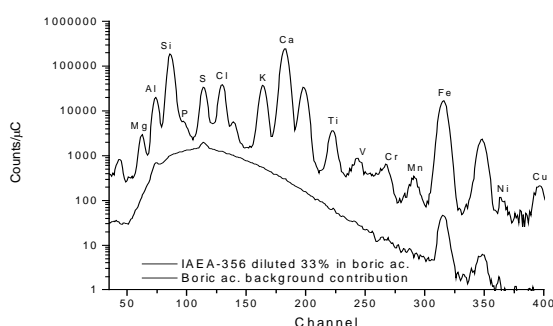


Figura. 5.4a. Espectro PIXE do padrão IAEA-356 (sedimento marinho) diluído 33% em ácido bórico. A curva inferior é a componente do fundo contínuo do ácido bórico puro.

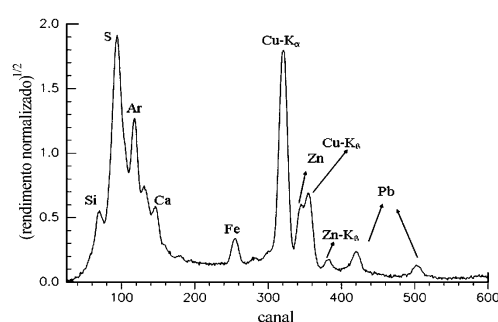


Figura. 5.4b. Espectro PIXE em feixe externo de uma estatueta metálica da Sociedade Ogboni, Nigéria, África. Acervo MAE-USP (Salum, 1993). O sinal do argônio é do ar.

5.3 O arranjo experimental do método PIXE

Um arranjo experimental PIXE típico está esboçado na **Figura 5.5**. A amostra colocada em vácuo⁶ é bombardeada com um feixe de íons com energia típica entre 1 e 2 MeV/u e alguns poucos nA de corrente, que lhe induz a emissão de radiação X característica. Para a detecção dos raios X usa-se um detetor de estado sólido tipo Si(Li) ou Si-PIN⁷ com um absorvedor de raios X entre a amostra e o detetor.

⁶ Existem arranjos onde o feixe é extraído por uma fina janela e a amostra é irradiada em ar.

⁷ Mini detetor de raios X desenvolvido na década de 1990 e produto da tecnologia de exploração espacial. (veja www.amptek.com). Veja também, detetores de raios X cilíndricos, capazes de operar em taxas de contagem muito altas (~100 kHz) mas ainda limitados em energia (0,4 – 10keV) (Lechner et al., 1996)

O absorvedor tem dupla função: evita a entrada no detector de partículas (prótons) espalhadas na amostra e otimiza as condições experimentais, absorvendo raios X com baixa energia e demasiadamente intensos. O detector costuma ser montado a 90° ou mesmo em ângulos traseiros em relação ao feixe incidente.

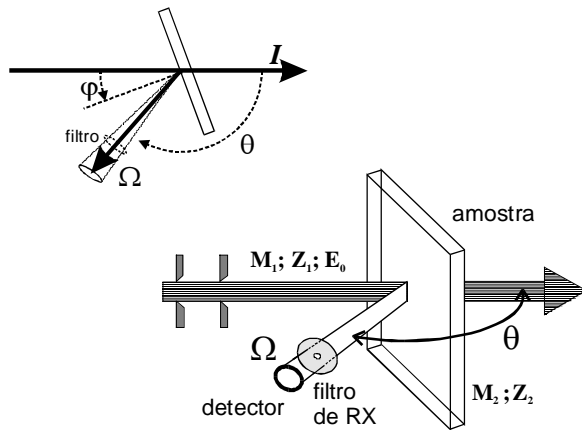


Figura 5.5. Arranjo experimental básico para uma análise pelo método PIXE.

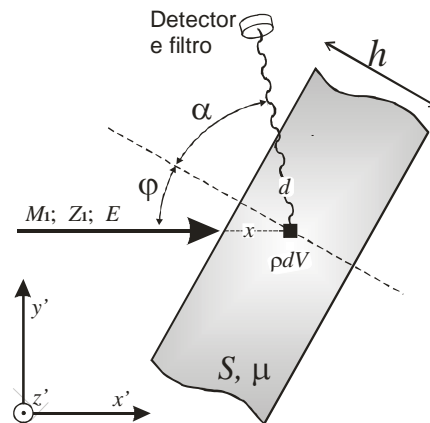


Figura 5.6. Sistema de coordenadas e ângulos usados na Equação do PIXE.

5.4 Formulação do método PIXE

Com a definição de seção de choque no Apêndice B, na incidência de um feixe de íons numa amostra, o número de eventos n é proporcional á densidade ($\rho.x$) de centros espalhadores. No caso da emissão de raios X, o evento é a emissão de uma determinada linha característica “i”. Dessa forma, para um elemento de volume diferencial $dV = dx dy dz = dx ds$ numa amostra com densidade elementar $\rho_j(x,y,z)N_0/A_j$ [at/cm³], definido na **Figura 5.6**,

$$(5.2) \quad dn_i = \sigma_{xi} \frac{N_0}{A_j} \frac{d(I\rho_j)}{ds} dx ds \quad \text{com} \quad \sigma_{xi} = \sigma_I \cdot \omega \cdot k_i$$

onde $I=I(y,z)$ é o número de partículas incidentes no elemento de volume, ρ_j é a densidade de massa do elemento “j” em [g/cm³], N_0 é o número de avogadro e A_j a massa molar correspondente. σ_{xi} é a seção de choque de produção de raios X [cm²], com σ_I valendo a seção de choque de ionização da camada, ω o rendimento fluorescente e k_i é a probabilidade da linha “i” no espectro. O rendimento fluorescente ω , é a probabilidade da emissão de um fóton, ao invés de um elétron Auger, no preenchimento de uma vacância. Valores correntes para ω

podem ser obtidos em Krause (1979) ou usando o polinômio ajustado por Bambyneec (1972), reproduzido no Apêndice G. As intensidades relativas, k_i podem ser calculadas teoricamente, utilizando as soluções do formalismo de Dirac-Hartree-Fock com correções relativísticas (Scofield, 1974; Perujo et.al., 1987). Há vários esquemas para determinar a seção de choque de ionização (Paul, 1982; Tabacniks, 1983; Johansson & Campbell, 1988; Maxwell et al., 1989). O mais simples ainda é o ajuste polinomial semiempírico de Johansson & Campbell (1988) reproduzido no Apêndice G. O método pode ser refinado usando um conjunto de 82 polinômios, um para cada elemento ($Z \geq 10$), conforme sugerido por Maxwell et al.(1989).

O número de fótons detectados, dN_i é uma fração do número de raios X produzidos, calculado na equação 5.1, conseqüência da reduzida área do detetor, definida pelo seu ângulo sólido Ω , da eficiência de detecção ε_i (do detetor e dos filtros) e da transmitância da amostra⁸ T para a radiação emitida, ao longo do caminho d , conforme mostrado na **Figura 5.6**.

$$(5.3) \quad dN_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_i \cdot T \cdot dn_i \quad \text{onde}$$

$$(5.4) \quad T = \exp(-\mu_i \cdot d) \text{ com} \quad \mu_i = \sum \frac{\rho_j}{\rho} \mu_{i,j} \text{ e}$$

$$(5.5) \quad \varepsilon_i = \varepsilon_{\text{filtro}} \varepsilon_{\text{detector}} = (T_{\text{filtro}}) \cdot T_{\text{janela}} T_{\text{contato}} T_{\text{camada morta}} T_{\text{gelo}} (1 - T_{\text{cristal}})$$

Na equação (5.4), $\mu_{i,j}$ é o coeficiente de absorção total para a linha de raios X “i” do elemento “j” calculado como a combinação linear dos coeficientes de absorção de raios X ponderado pelas densidades de massa relativas elementares (lei de Bragg) e $\rho = \sum \rho_j$ é a densidade de massa da amostra em [g/cm³]. Na equação (5.5), a atenuação devida ao filtro é parte da eficiência de detecção. O termo $(1 - T_{\text{cristal}})$, na equação (5.5), representa a perda de eventos devido a “transparência” do cristal detetor. Conforme definido na **Figura 5.6**, o caminho de saída, d , pode ser escrito em função da coordenada x , e dos ângulos de incidência, φ e de saída, α :

$$(5.6) \quad d \cdot \cos \alpha = x \cdot \cos \varphi$$

Combinando as equações (5.2), (5.3) e (5.4), e definindo $\tau = h/\cos \varphi$ com h valendo a espessura da amostra (ou o alcance máximo do feixe), resulta:

⁸ A transmitância $T = I/I_0$ é usualmente (e erroneamente) denominada auto-absorção.

$$(5.7) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j} \iint_s \int_0^\tau \frac{d(I \cdot \rho_j)}{ds} \cdot \sigma_{x,i}(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos \varphi}{\cos \alpha} x} dx' dy' dz'$$

Na equação (5.7), o ângulo sólido Ω foi suposto independente das coordenadas (x,y,z) do elemento de volume, o que depende, em parte, do desenho do arranjo experimental. O termo $d(I \cdot \rho)/ds$ indica que o número de eventos depende localmente do produto da intensidade do feixe pela densidade atômica da amostra, de difícil controle experimental. A alternativa usada é fazer um dos termos constante, independente da posição (y,z) , supondo a amostra homogênea ou homogeneizando o feixe incidente sobre uma amostra qualquer. Qualquer que seja o caso, a integral em ds é imediata e vale:

$$(5.8) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j} I \rho_j \int_0^\tau \sigma_{x,i}(E) \cdot e^{-\mu_i \frac{\cos \varphi}{\cos \alpha} x} dx'$$

onde se deixou explícita dependência da seção de choque com a energia do feixe. Em amostras espessas, a energia E é função de x , $E(x)$. A relação entre x e a energia E é dada pelo poder de freamento

$$(5.9) \quad dx' = -\frac{1}{\rho} \frac{dE'}{S(E)} \quad \text{onde} \quad S(E) = \sum \frac{\rho_j}{\rho} S_j(E)$$

é o poder de freamento total na amostra calculado pela lei de Bragg, com $S_j(E)$ valendo o poder de freamento relativo ao j -ésimo elemento químico na amostra.

Combinando as expressões (5.8) e (5.9), a equação geral para uma análise PIXE, em função da energia do íon incidente é dada por:

$$(5.10) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j} \frac{Q}{q \cdot e} \frac{\rho_j}{\rho} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \varphi}{\rho \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{(-dE')}{S(E)}}}{S(E)} (-dE')$$

onde o número de partículas $I = Q/qe$ onde Q é a carga total do feixe integrado na amostra, q o estado de carga e e é o valor da carga elétrica elementar. O limite superior de integração, E é a energia do feixe de íons após atravessar a amostra $h/\cos \varphi$ definido na **Figura 5.6**. O sinal negativo em dE' destaca a dependência inversa entre dx' e dE' e pode ser evitado com a inversão

dos limites de integração. Importante ressaltar que a equação (5.10) só é válida quando o feixe ou a amostra for homogêneo.

5.5 Limite para alvos finos

Considera-se alvo fino quando a auto-absorção de radiação for desprezível, i.e. $T \cong 1$, e $\sigma_f(E) \cong \sigma_f(E_0) \cong cte$. Neste caso:

$$(5.11) \quad \int_{E_0}^E \frac{\sigma_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \varphi}{\rho \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{(-dE')}{S(E')}}}{S(E)} (-dE') \cong \sigma_i(E_0) \cdot \rho \cdot \frac{h}{\cos \varphi}$$

que fornece a Equação do Método PIXE no limite para amostras finas e homogêneas:

$$(5.12) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \varphi} \sigma_i(E_0) \cdot \rho_i \cdot h$$

A equação (5.12) pode ser escrita de forma operacional em função da carga integrada Q , da densidade superficial de massa da amostra, $(\rho_j h)$ [g/cm²] e de um coeficiente de calibração r_i , denominado *Fator de Resposta de Alvo Fino*.

$$(5.13) \quad N_i = r_i \cdot Q \cdot (\rho_j \cdot h) \quad \text{com}$$

$$(5.14) \quad r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \varphi} \sigma_i(E_0)$$

O Fator de resposta de alvo fino (também chamado rendimento) é uma característica do particular arranjo experimental e é único para uma dada linha espectral “*i*” do elemento “*j*”. A **Figura 5.7**. mostra o fator de resposta para um arranjo PIXE instalado no LAMFI.

O Fator de Resposta (ou rendimento efetivo) engloba os parâmetros do particular arranjo experimental: a geometria, a eficiência de detecção e a eletrônica para aquisição de dados. Pode ser determinado a partir de primeiros princípios com a equação (5.14) e/ou experimentalmente, usando amostras padrão finas e monoelementares, geralmente com espessura da ordem de dezenas de µg/cm².

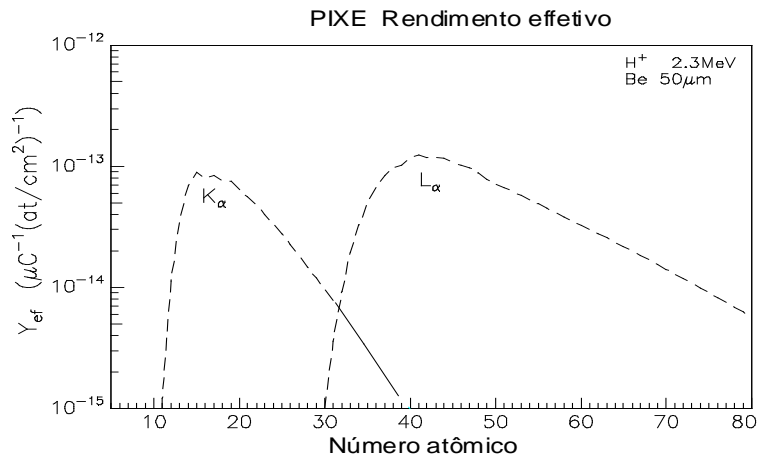


Figura 5.7. Fator de Resposta de Alvo Fino para linhas $K\alpha$ e $L\alpha$, cujas energias cobrem a janela de energias de trabalho de um detector Si(Li).

5.6 A análise de amostras espessas

Na análise de amostras espessas (e homogêneas) é necessário calcular explicitamente a integral na equação (5.10), que por sua vez depende da composição da amostra a determinar, exigindo portanto o uso de métodos iterativos. Em analogia ao método para amostras finas, pode-se definir um *Fator de Resposta de Alvo Espesso*:

$$(5.15) \quad R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j \cdot q \cdot e} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \varphi}{\rho \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{(-dE')}{S(E')}}}{S(E)} (-dE')$$

onde o limite superior de integração é a energia final do feixe após atravessar a amostra, $E(h/\cos\alpha)$ ou $E = 0$ caso o feixe pare dentro da amostra. Lembrando que R_i depende da particular composição da amostra, tem-se para cada par (i, j) :

$$(5.16) \quad N_i = R_i \cdot Q \cdot \frac{\rho_j}{\rho} \quad \text{com} \quad 1 \leq j \leq m$$

onde m é o número de elementos detectados. Devido à absorção de raios X de baixa energia na janela do detector (veja **Figura G4** no apêndice G) os elementos com $Z \leq 10$ não são detectados.

São os chamados *elementos invisíveis*. Dessa forma, a densidade total da amostra ρ , é dada pela soma de duas componentes:

$$(5.17) \quad \left[\sum_m \frac{\rho_j}{\rho} \right]_{\text{detectados}} + \left[\sum_k \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{invisíveis}} = 1$$

Numa análise PIXE é possível determinar o primeiro termo da equação (5.17) enquanto que o segundo termo, inacessível, tem que ser inferido com outros métodos. Com ρ conhecido, o que geralmente é o caso, é possível estimar o valor de $\sum_k \rho_i$ por subtração e associar essa densidade a algum elemento "leve" não detectado. Isso permitiria, em hipótese, "fechar" o balanço de massas, avaliar o poder de freamento, S_n e o coeficiente de absorção de raios X, μ_i necessários no cálculo da integral na equação (5.15). O método pode ser refinado, associando possíveis compostos químicos aos elementos detectados, supondo por exemplo que todos estejam na forma de óxidos. Isso permite escrever:

$$(5.18) \quad \left[\sum_k \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{invisíveis}} = \left[\sum_r \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{conhecidos}} + \left[\sum_s \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{desconhecidos}} \quad \text{com } r + s = k$$

onde o somatório sobre os elementos *conhecidos* supõe alguma correlação com os elementos detectados e $\sum_s \rho_i$ é novamente calculado por diferença.

O método descrito é o algoritmo em que se baseiam os programas de análise automática de amostras espessas, tais como o GUPIX (Maxwell et al., 1989). Não é difícil perceber o grau de arbitrariedade com que se pode definir os elementos invisíveis desconhecidos. A forma mais indicada para resolver problema é medir a concentração dos elementos invisíveis com outros métodos (por exemplo RBS, FRS) e com isso calcular de forma mais precisa, ainda que interativa, as concentrações dos elementos "visíveis" na análise PIXE.

5.7 A redução de um espectro de raios X

Supondo apenas a contribuição de raios X K ou L, um espectro multielementar de uma amostra com k elementos obtido com um detetor tipo Si(Li) pode ser modelado como um somatório $f = \sum_k \sum_r \xi(Z)$ de espectros característicos e um fundo contínuo. O número $r=r(Z)$,

de espectros $\xi(Z)$ independentes para cada elemento químico Z pode variar de 1 a 4. Para elementos, com $10 < Z < 33$ detectam-se apenas linhas K ($r = 1$) que têm as razões fixas de intensidade entre-linhas. Para elementos com $Z > 33$ é possível que ocorra a detecção simultânea de linhas K e L. A razão de intensidades relativa K/L depende da energia e carga do íon incidente e pode ser modelada em ordem zero usando a razão de seções de choque σ_K/σ_L . Na detecção das linhas L, as intensidades relativas das transições L1/L, L2/L e L3/L dependem de transições Koster Krönig, entre sub-camadas⁹. Nesse último caso, $1 \leq r \leq 4$, dependendo da necessidade de inclusão de linhas K no espectro característico. No modelo também é necessário incluir os picos escape ($E_x - 1.48 \text{ keV}$)¹⁰ e picos soma que ocorrem “simultaneamente” na janela de tempo para detecção de um único fóton. Dessa forma, um espectro de intensidades multicanal $N(\kappa)$ onde κ é o canal pode ser calculado por:

$$(5.19) \quad N(\kappa) = \left[\sum_n \alpha_n \cdot F_n(\kappa) + A_0 \cdot BG(\kappa) \right] + SUM(\kappa) + ESC(\kappa)$$

onde $F_n(\kappa)$ representa cada um dos n espectros característicos, $BG(\kappa)$ o fundo contínuo, $SUM(\kappa)$ os picos soma e $ESC(\kappa)$ os picos escape. Os coeficientes lineares α_n podem ser relacionados com a massa elementar na amostra, por meio de uma função de calibração quantitativa do arranjo experimental, denominada *Fator de Resposta*¹¹.

A função F_r que descreve o r -ésimo espectro elementar de raios X de um elemento pode ser calculada como uma soma de i funções gaussianas com vínculos conhecidos β_i .

$$(5.20) \quad F_r(\kappa) = \sum_i \beta_i \cdot G(E_i(\kappa), \Gamma_i(\kappa))$$

onde E_i é a energia do centróide de cada pico com largura Γ_i . A função $G(E_i, \Gamma_i)$ pode eventualmente ter correções à esquerda e direita do centróide para melhor conformação aos picos experimentais (Maxwell et al., 1989). Os parâmetros β_i e E_i são em geral conhecidos e constam em bibliotecas de linhas de raios X (por exemplo: Van Espen et al., 1986). As funções $E_i(\kappa)$ ou sua inversa $\kappa(E_i)$ e $\Gamma_i(E(\kappa))$ dependem todavia, do particular detetor e da eletrônica de aquisição:

⁹ Transições para uma das sub camadas L1, L2 ou L3 também têm intensidade constante e podem ser tratadas em grupo.

¹⁰ O valor 1480 eV, subtraído da energia da linha, é a média ponderada da energia das linhas K_α e K_β do Si.

¹¹ Note que para um mesmo elemento, Z , podem-se obter r parâmetros $\alpha_n(Z)$, cada um com sua respectiva calibração quantitativa.

$$(5.21) \quad E_i = A_1 + A_2 \cdot \kappa \qquad \Gamma_i^2 = A_3^2 + A_4 \cdot E_i$$

Os parâmetros $A_1 - A_4$, de calibração da energia e da resolução, fazem com que o ajuste de gaussianas seja não linear, exigindo rotinas iterativas de ajuste.

A maioria dos programas de ajuste não linear de picos "gaussianos" em espectros experimentais resolve o conjunto de equações acima. Partindo de uma biblioteca de linhas (de raios X) e um conjunto de parâmetros inicial $\{A_0..A_4\}$ ¹², resolve um conjunto com n equações que iterativamente recalcula $\{A_0..A_4\}$ por minimização de χ^2 . As principais diferenças entre os vários programas (Wätjen, 1987; Cahill et al., 1991) estão nas rotinas de convergência e métodos para solução do sistema de equações, nas funções para correção de forma de pico e no modelo usado para o cálculo do espectro de fundo contínuo, que podem eventualmente aumentar o número de parâmetros não lineares. Outra importante diferença é a interface de uso. Por mais automática que seja a análise de espectros de raios X, a inspeção visual do ajuste é imprescindível. No tempo dos "mainframes" o armazenamento de dados era em fita magnética de carretel e a saída dos resultados em papel, necessitando adaptação do programa HEX para uso local (Hehl et al., 1976). Atualmente, o programa AXIL (Van Espen et al., 1986) para microcomputadores, apesar de não dispor de rotinas específicas para a correção de forma de picos, apresenta uma interface gráfica de uso intuitivo, o que o torna um dos programas preferidos por espectroscopistas de raios X¹³ tendo sido adotado no LAMFI (Tabacniks & Aburaya, 2000).

5.8 Ajuste semi-empírico do Fator de Resposta de Alvo Fino

Na análise de amostras finas, a calibração de um arranjo PIXE, ou seja, a determinação do Fator de Resposta $r_i(Z)$, conforme definido na equação (5.14), pode ser realizada de duas maneiras:

- a) Partindo de primeiros princípios e determinando todos os parâmetros experimentais, calcula-se $r_i(Z)$;

¹² O termo A_0 responde pelo ajuste do fundo contínuo no espectro. Pode eventualmente ser expandido para um outro conjunto com até 10 outros parâmetros independentes e não lineares.

¹³ AXIL para Windows é correntemente comercializado pela Canberra. Existe uma versão livre do AXIL (QXAFS) para DOS distribuída pela AIEA.

- b) Ajustando empiricamente um polinômio conveniente a um conjunto de resultados PIXE [contagens/ $\mu\text{C}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$] de padrões mono-elementares com espessura conhecida.

O ajuste por primeiros princípios oferece uma função contínua para todos os elementos, permite simular possíveis variações do arranjo experimental mas tem a precisão comprometida pela qualidade das bases de dados disponíveis: seção de choque, rendimento fluorescente e descrição do arranjo experimental, especialmente o detetor de raios X. O ajuste empírico ignora todos esses detalhes, tem sua precisão definida unicamente pela qualidade das amostras padrão e não propicia extrapolações. O uso de uma função semi-empírica com primeiros princípios ajustada em resultados de medidas com amostras padrão, foi a solução adotada pelo autor para a calibração do PIXE-SP. Executado na época da disseminação dos microcomputadores na USP e com a disponibilidade das planilhas eletrônicas, foi escrita uma planilha¹⁴ que contém todos os parâmetros necessários para o cálculo do Fator de Resposta do PIXE para amostras finas, assim como os principais parâmetros do arranjo experimental, incluindo as espessuras e composição da janela do detetor, dos contatos internos e até a presença de uma possível camada de gelo sobre o cristal de Si. Explorando os recursos gráficos da planilha eletrônica, o ajuste aos dados experimentais é feito sob inspeção visual direta, auxiliado por cálculos de desvios quadráticos do ajuste. O método mostrou-se prático e flexível, podendo ser rapidamente adaptado pelo usuário para novas condições experimentais. Permite considerar simultaneamente dados de linhas K e L para o ajuste de parâmetros do detetor, especialmente na faixa entre 1 e 3 keV em que há poucos (mas importantes) elementos com transições K. Além disso, uma vez calibrado para uma determinada condição experimental (íon, energia, etc.), permite prever o fator de resposta para amostras finas numa condição experimental diferente.

A calibração do arranjo PIXE-SP vem sendo realizado da forma descrita desde sua instalação no IFUSP em meados de 1980. Um exemplo de calibração do arranjo PIXE-SP realizado em 2003 pode ser visto na **Figura 5.8b**. A precisão do ajuste é um pouco melhor que a precisão nominal (7%) dos padrões elementares evaporados¹⁵, uma vez que a curva ajustada pode ser considerada uma média móvel (com modelo teórico) de vários pontos experimentais. A calibração absoluta do método PIXE-SP foi verificada em várias ocasiões, resultando sempre

¹⁴ Trabalho não publicado. Disponível a pedido.

¹⁵ Adquiridos da Micrommater, EUA.

dentro da incerteza cotada para a maioria dos elementos (Tabacniks, 1983; Bleise & Smodis, 2002).

5.9 Limite de Detecção

O método PIXE, quando comparado com o RBS, tem como características similares o mesmo arranjo experimental, no que se refere ao acelerador e instrumentação (exceto pelos detectores), a energia ideal do feixe de íons, da ordem de 2 MeV/u, o tempo de análise e sensibilidades. A similaridade e complementaridade desses métodos pode ser melhor observada comparando três parâmetros:

- A *seção de choque*, que indica o rendimento do método e a rapidez com que se pode coletar dados até o grau de significância pretendido.
- O *poder de discriminação* elementar que indica a capacidade do método distinguir o sinal de elementos vizinhos na tabela periódica.
- O ruído ou fundo contínuo, que determina os *limite de detecção* do método.

A seção de choque é uma propriedade física fundamental de cada método. A resolução e nível de ruído são em parte características específicas do arranjo experimental e da instrumentação utilizada. O arranjo PIXE em particular, pode ser otimizado para um determinado tipo de amostra. O exemplo a seguir baseia-se num arranjo PIXE e RBS otimizado para a análise de filmes finos depositados sobre substratos de silício ou carbono. (Tabacniks, 1996). Na **Figura 5.8a** são comparados o rendimento efetivo de um arranjo PIXE operado com feixe de H^+ com 2,3 MeV (com um absorvedor de Mylar com 130 μm de espessura), detector de Si(Li) com ângulo sólido de 0.8 msr com um arranjo RBS com detector em 170° , 2,3 msr de ângulo sólido, operado com feixe de He^+ com 2,3 MeV. No método PIXE, a seção de choque de produção de raios X com prótons de 2.3MeV é uma função aproximada de Z^8 , enquanto que a seção de choque RBS cresce com Z^2 . A queda do rendimento efetivo PIXE em baixas energias de raios X deve-se ao absorvedor de raios X incluído para bloquear o sinal do Si (do substrato) que poderia interferir com o sinal de elementos de interesse com $Z > 14$. O rendimento efetivo do método PIXE só é

maior que o do RBS para elementos com $Z < 30$. Substituindo o grosso absorvedor de Mylar por uma folha de Be com $50 \mu\text{m}$ de espessura, ocorre um apreciável aumento do rendimento. Como se verá adiante, o rendimento não é um parâmetro decisivo, é apenas uma indicação da taxa de contagens que se obterá no detector. Na **Figura 5.8b**, foram reproduzidas as curvas do rendimento efetivo para os dois detectores de Si(Li) do arranjo PIXE-SP instalado no LAMFI. O detector otimizado para detecção de raios X com baixa energia tem um absorvedor de Be com $65 \mu\text{m}$ de espessura; o outro, para raios X mais energéticos, opera com um absorvedor de Mylar com $230 \mu\text{m}$ de espessura. Note a diferença das unidades de Y_f nos dois gráficos.

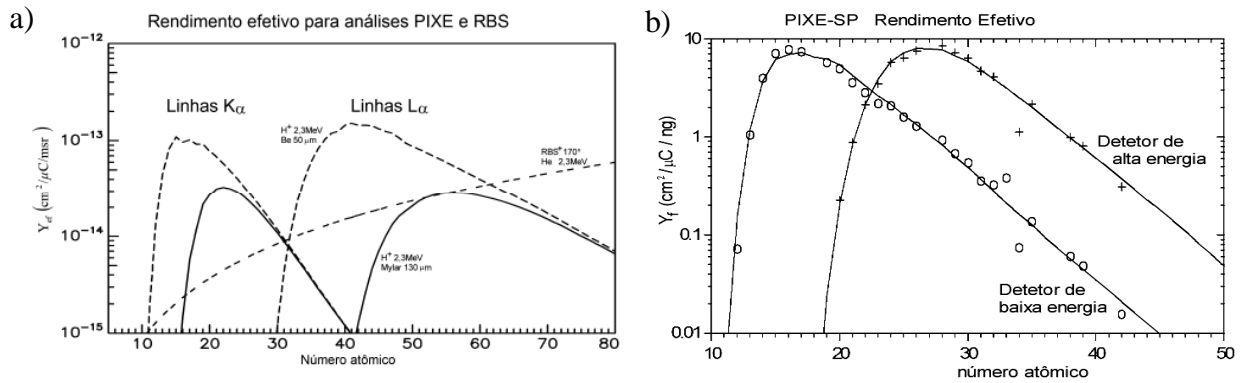


Figura 5.8. (a) Rendimento efetivo de um arranjo PIXE operado com feixe de H^+ com 2,3MeV com absorvedores: Mylar com $130 \mu\text{m}$ (—), Be com $50 \mu\text{m}$ (---). Detetor de Si(Li) com ângulo sólido de 0.8msr . Em linha tracejada, o rendimento efetivo de um arranjo RBS com detector em 170° , 2.3msr de ângulo sólido, operado com feixe de He^+ com 2,3MeV. (b) Rendimento efetivo para linhas K_{α} do arranjo PIXE-SP com dois detectores e ângulo da amostra, $\varphi = 45^\circ$ (LFA).

O poder de discriminação de um sistema analítico foi definido na equação (3.5) como a razão da diferença de energias dos sinais de dois elementos vizinhos pela resolução do detector:

$$(5.22) \quad PD = \left(\frac{(E_{i+1} - E_i)}{\Gamma} \right)$$

onde $(E_{i+1} - E_i)$ é a diferença de energia do sinal medido de dois elementos vizinhos e Γ é a largura à meia altura do sinal no detector. Como definido, $PD > 1$ significa sinais bem discriminados, enquanto $PD < 1$ indica a superposição dos sinais e conseqüente discriminação deficiente. Em análises RBS, a resolução de elementos vizinhos é função do fator cinemático K_1 . Em 170° , K_1 é aproximadamente proporcional com A^{-2} , onde A é a massa elementar. No caso

de análises PIXE, a energia das linhas K e L cresce, conforme a lei de Moseley, com Z^2 . A resolução do detector de Si(Li) pode ser calculada como:

$$(5.23) \quad \Gamma_{Si(Li)} = \sqrt{\Gamma_0^2 + 2,35 \cdot E \cdot f}$$

onde E é a energia do raio X e f é o fator de correção estatística *fano factor* (Johansson e Campbell, 1988). O poder de discriminação dos métodos PIXE e RBS é comparado na **Figura 5.9**.

Os limites mínimos de detecção de análises PIXE em função do número atômico foram graficados na **Figura 5.10**. Na mesma figura foi incluída para comparação, a curva dos limites de detecção para análises RBS. Os limites de detecção do método PIXE foram calculados usando os espectros de um substrato de carbono e de quartzo ambos medidos com feixe de H^+ com 2,3MeV e 30 μ C de carga integrada. Nos espectros se integrou o fundo sob a largura à meia altura para cada linha de raio X (presente ou não) usando a equação (5.23). O resultado foi convertido para átomos/cm², usando o rendimento efetivo graficado na **Figura 5.8** e forneceu o *Limite de Detecção*, LD, a menor massa detectável (nas condições experimentais acima), estatisticamente significativa (P= 99,5%), representada pela curva alisada na **Figura 5.10**. A conversão para ppm foi realizada supondo que a massa total analisada pelo feixe corresponde à massa de carbono até o alcance de prótons com 2,3 MeV, aproximadamente 11 mg/cm².

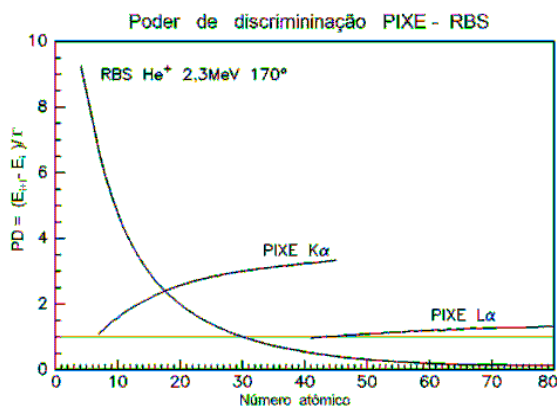


Figura 5.9. Poder de discriminação dos métodos PIXE e RBS.

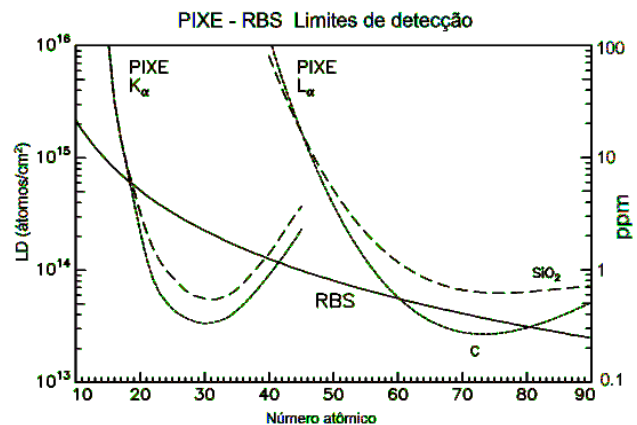


Figura 5.10. Curvas alisadas do limite de detecção ótimo de análises PIXE (H^+ com 2,3MeV e 30 μ C) para substratos de quartzo e carbono e limites de detecção de análises RBS (He^+ com 2,3MeV e 30 μ C).

$$(5.24) \quad LD(\text{contagens}) = 3 \left(\sqrt{\sum_T \text{fundo}} \right)$$

Os espectros RBS não apresentam fundo significativo, exceto na região com sinal do substrato, o que limita seu uso quando $Z < Z(\text{substrato})$. Nesse caso, convencionou-se apenas um limite estatístico hipotético de 10 contagens no pico com ausência de sinal de substrato, que corresponde a uma incerteza de 10% na quantificação da massa analisada.

Os valores dos limites de detecção de análises PIXE em átomos/cm² foram convertidos para razões de massas (µg/g) supondo que o filme elementar analisado tivesse sido depositado sobre um substrato de carbono com espessura igual ao alcance de prótons com 2,3MeV, da ordem de 11 mg/cm². Essa é uma condição ideal. Valores reais para os limites de detecção são 2 a 5 vezes maiores.

O método PIXE, apesar de apresentar maior rendimento para elementos com baixo número atômico, $Z < 40$, tem melhor limite de detecção para elementos com $25 < Z < 35$ e $Z > 65$, enquanto o RBS é mais sensível para elementos com alto número atômico, onde também apresenta menor limite de detecção. De forma geral, ambos os métodos têm limite de detecção da mesma ordem de grandeza. O poder de discriminação do RBS só é maior que 1 para $Z < 30$, enquanto que para o método PIXE, $PD > 1$ para praticamente todos os elementos, mas próximo de 1 para as linhas L. Note que o poder de resolução é apenas uma figura de mérito, não é uma limitação real. O poder de resolução todavia pode ser uma limitação importante quando a amostra é composta por elementos vizinhos na tabela periódica, como ocorre na análise de filmes magnéticos. Nesse caso, é necessário combinar os métodos PIXE e RBS para explorar o melhor poder de discriminação do método PIXE com a sensibilidade e o perfil em profundidade da análise RBS.

6 - Aplicações de análises PIXE e RBS

6.1. O método PIXE no IFUSP

A determinação dos níveis de poluição do ar em Cubatão em 1982, foi a primeira aplicação de grande porte do método PIXE no IFUSP (Orsini et al., 1982). O trabalho realizado a pedido da Secretaria Especial do Meio Ambiente, compreendeu a análise de 241 de amostras de material particulado coletado com amostradores especiais que selecionavam o material particulado conforme seu tamanho aerodinâmico. A tecnologia de medida e análise de poluição do ar introduzida no Brasil pelo GEPA, contrastava com os métodos relativamente simples usados na época pelas agências de controle de poluição do ar nacionais e provavelmente colaborou com seu aperfeiçoamento. A análise multielementar do material particulado e o tratamento dos dados com modelos estatísticos multivariados, representou um importante avanço no tratamento e compreensão da questão da qualidade do ar no Brasil, especialmente em São Paulo.

A tecnologia para amostragem em filtros de policarbonato e a análise de aerossóis atmosféricos com o método PIXE foi introduzida no Brasil pelo GEPA em 1980 (Orsini et al. 1984a; 1984b) e na época do estudo em Cubatão estava completamente operacional. Usavam-se dois tipos de amostradores: O Amostrador de Finos e Grossos era um pequeno suporte plástico com dois filtros (Nuclepore $\phi = 47\text{mm}$) montados em seqüência para coletar e separar o material particulado fino com diâmetro aerodinâmico $d_a < 2,5 \mu\text{m}$ do grosso com $2,5 < d_a < 5\mu\text{m}$; O Impactador em Cascata, selecionava as partículas em 6 faixas de tamanho e permitia uma análise mais detalhada da estrutura dimensional do aerossol. Ambos instrumentos coletavam o material particulado em substratos particularmente adequados para a análise multielementar pelo método PIXE. As análises eram realizadas empregando feixe de He^+ com 8MeV no acelerador Pelletron do IFUSP. A opção pelo feixe de He com 8MeV proporcionava uma análise PIXE com limite de detecção ótimo, usando um feixe com 2 MeV/u mantendo o potencial do Pelletron em 2,7 MeV, o mínimo operacionalmente aceitável para a máquina.

Em 1992, o arranjo PIXE-SP foi reformado e instalado no LAMFI¹ numa das linhas de um acelerador de pequeno porte, com tensão máxima no terminal de 1,7MV, especialmente adquirido

¹ As duas reformas e remontagens do arranjo PIXE-SP, foram supervisionadas pelo autor. Em 1992, com a instalação do LAMFI no 9º andar do Edifício Oscar Sala, que abriga o acelerador Pelletron, e em 1997, quando da mudança do LAMFI para instalações definitivas, no Edifício Van der Graaff.

para análise de materiais.. Dispondo de um acelerador mais adequado, passou-se a usar feixe de prótons com 2,4MeV e seu uso foi ampliado para a análise de materiais biológicos, em especial amostras de madeira (Martins et al., 1999). Mais recentemente, a instalação de uma janela (Kapton com 7,5 μm) para extração do feixe de íons e o uso de um detector de raios X miniatura tipo Si-PIN, vêm permitindo a análise em ar de peças de arte (quadros, estátuas, etc.) e de material arqueológico (Rizzutto et al., 2005).

Tendo como função principal o apoio de pesquisas em poluição do ar, o arranjo PIXE-SP foi otimizado para análise rotineira de filtros plásticos e filmes finos. A análise de amostras espessas ocorria raramente, pois exigia a adaptação do arranjo experimental com instalação de medidor de corrente de feixe antes da amostra e neutralizador de carga no alvo, além do trabalho extra para determinar a composição da componente leve ($Z < 12$) da amostra e a solução iterativa da equação completa do método PIXE, equação (5.10). Atualmente, com a introdução de análises PIXE de amostras espessas com substrato padronizado e o desenvolvimento do programa CLARA para cálculo do fator de correção de amostras espessas (Aburaya, 2005), a análise de amostras espessas no LAMFI tornou-se mais disponível, mais precisa e mais freqüente.

6.2. Exemplo 1: Avaliação da Qualidade do Ar na Mina Velha.

Uma aplicação modelo de análises PIXE no diagnóstico e compreensão de problemas de poluição do ar, foi realizado pelo autor na Cia. de Mineração Morro Velho em Nova Lima, MG (Tabacniks et al., 1991). Motivada por uma reportagem sobre os trabalhos do GEPA em revista de divulgação científica (Dieguez, 1989), a pesquisa “*Qualidade do Ar na Mina Velha*” foi encomendada ao GEPA pela diretoria da Cia. de Mineração Morro Velho. Tratou-se de uma campanha para avaliação da qualidade do ar no interior de uma mina de ouro subterrânea com análises PIXE das amostras coletadas e o uso de métodos estatísticos de identificação de fontes para determinar a composição e intensidade relativa das fontes de aerossóis no interior da mina.

Uma mina subterrânea é basicamente um conjunto de túneis horizontais dispostos em níveis (como um prédio invertido) com cerca de 50 m entre cada nível. O ar de ventilação é conduzido pelo acesso principal (MAL) e pela rampa de carga até o nível mais inferior. Um exaustor (~100Hp) na chaminé da mina, aspira o ar através de um conjunto de dutos que interligam os vários níveis. A **Figura 6.1.** mostra um esquema simplificado dos níveis e dos túneis de ventilação da Mina Velha.

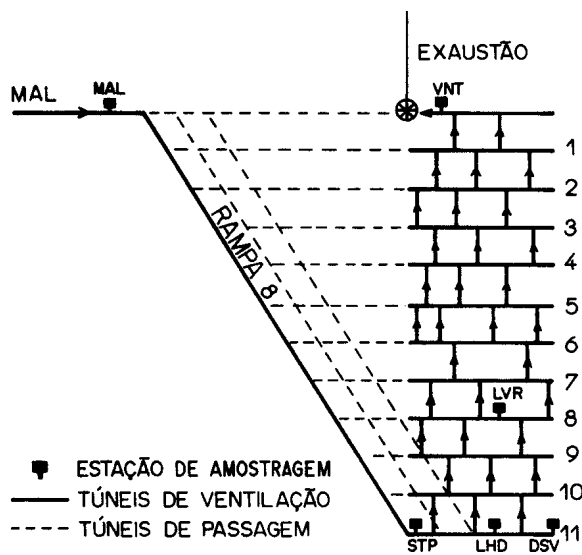


Figura 6.1. Diagrama simplificado dos níveis e dutos de ventilação da Mina Velha com identificação das várias estações de amostragem.

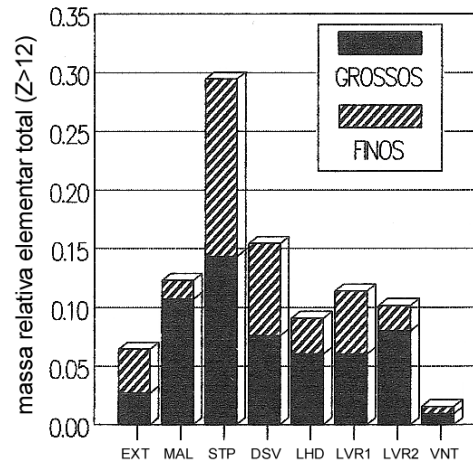


Figura 6.2. Teor em massa dos elementos medidos pelo método PIXE ($Z > 12$) nas várias estações amostradoras da Mina Velha.

Nas análises PIXE foram medidos 14 elementos acima do limite de detecção: Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As. Na **Figura 6.2** é mostrado o teor de elementos traço total (soma de todas as massas elementares medidas pelo método PIXE) nas várias estações amostradoras distribuídas ao longo da mina e identificadas na **Figura 6.1**.

O tratamento estatístico dos dados de concentrações elementares foi realizada com o *Modelo de Balanço de Massas* (Watson et al., 1984). Neste modelo, a concentração elementar C_i medida numa amostra, é escrita como uma combinação linear de “m” fontes S_j :

$$(6.1) \quad C_i = \sum_{j=1}^m F_{ij} S_j$$

Assim, o problema com n (~ 20) elementos traço foi reduzido para m (< 5) fontes de aerossol, o que facilitou a interpretação dos resultados. O modelo exige o conhecimento da composição elementar do aerossol emitido pelas fontes S_j . Usando um conjunto de fontes especialmente amostrado, complementado com dados de uma *biblioteca de fontes* internacional (Core et al., 1984), a análise permitiu associar um conjunto discreto de fontes S_j a cada amostra de material particulado. Como o número de fontes $m < n$, o sistema de equações (6.1) é dito superdimensionado e a solução é obtida por mínimos quadrados ponderado. O resultado simplificado do cálculo do Modelo de Balanço de Massas está na **Figura 6.3**. A matéria particulada fina foi atribuída basicamente à duas fontes: queima de óleo diesel (usado como combustível nas carregadeiras e como explosivo) e poeira fina de minério. A matéria particulada

grossa tinha como fontes o minério e a rocha local (uma mistura de *lapa seca* e *xisto*). As barras brancas indicam a incerteza do cálculo no modelo.

A despeito de todos os cuidados da CMMV e a adoção da perfuração úmida, constataram-se graves problemas de poluição do ar na Mina Velha. O material particulado grosso afetava principalmente o entorno dos locais de trabalho, mas o material particulado fino, gerado pelos motores diesel e na detonação de explosivos distribuía-se homogeneamente por toda a mina e não era adequadamente ventilado. A existência de uma moda de material particulado hiperfina, contendo Al, Mg, Ti e Cu na estação STP e a alta participação da fonte “diesel” na estação MAL, conforme mostrado na **Figura 6.3.**, indicavam que o ar na mina era parcialmente recirculado o que comprometia de início a qualidade da ar no interior da mina, problema que poderia ser corrigido observando algumas normas de trabalho e sem muitos investimentos.

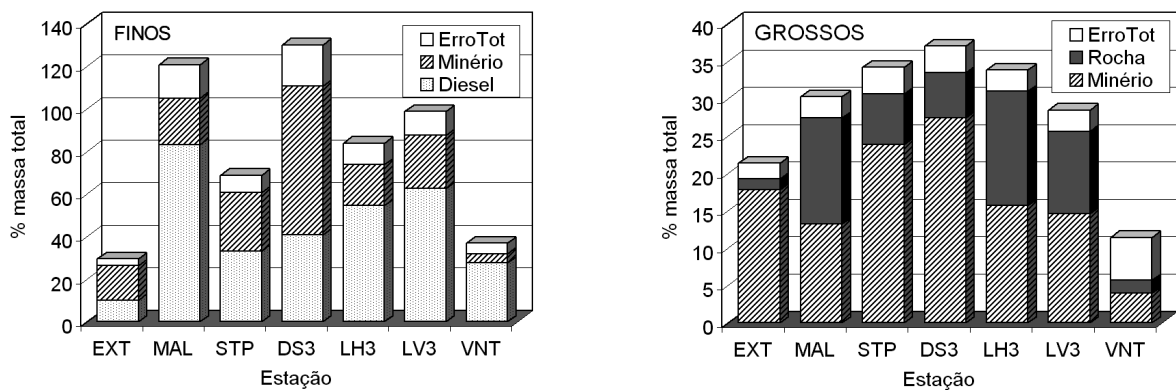


Figura 6.3. Participação relativa das fontes de aerossol na matéria particulada fina ($d_a < 2,5\mu\text{m}$) e grossa ($2,5 < d_a < 15\mu\text{m}$) da Mina Velha. (Adaptado de Tabacniks et al., 1991).

6.3. A análise de amostras líquidas com o método PIXE

O método PIXE é indicado para a análise de amostras sólidas que resistem ao alto vácuo na câmara de análises. No caso de amostras com espessura $< 1\text{mg}/\text{cm}^2$ também vale a aproximação de alvo fino e a aplicação do método PIXE é relativamente simples e imediata. Na década de 1980, a aplicação do método PIXE à análise de amostras líquidas, de amostras espessas ou de amostras em pó, dependia do desenvolvimento de técnicas de tratamento das amostras (ou de processamento de dados, no caso de amostras espessas) para compatibilizar essas amostras com as condições experimentais vigentes.

Para análise PIXE em vácuo, uma amostra líquida necessita ser depositada num substrato e seca. Há basicamente três técnicas para a preparação de amostras líquidas:

- a) Impregnação de papel de filtro e secagem posterior;
- b) Nebulização, evaporação do solvente e filtragem e
- c) Micropipetagem em filme plástico e secagem posterior.

Em todas estas três técnicas é costume adicionar um volume conhecido de uma solução elementar com concentração conhecida (em geral ^{39}Y , ^{47}Ag ou ^{31}Ga), originalmente inexistente (ou em concentração abaixo do limite de detecção) na amostra. Denominado padrão interno, permite corrigir perdas na preparação e na análise, desde que os processos de preparo independam da espécie química.

6.3.1. Limite de detecção

O limite de detecção na análise PIXE de amostras líquidas pode ser determinado como segue: seja V o volume de uma solução com densidade ρ e concentração elementar $[C_i]$ depositado num substrato com densidade de massa σ e seja S a área irradiada. Supondo que toda a massa contida no volume V é analisada e seja D_i o limite de detecção da análise PIXE, a menor concentração mensurável $[C_i]$ é dada por:

$$(6.2) \quad \frac{[C_i]V\rho}{S\sigma} = D_i$$

Supondo na equação (6.2) o limite de detecção PIXE $D_i = 1 \mu\text{g/g}$ (1 ppm); a área irradiada $S=0,1 \text{ cm}^2$; o volume analisado $V=10\mu\ell$; a densidade do filtro $300\mu\text{g/cm}^2$ e a densidade da solução $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, a mínima concentração mensurável vale:

$$(6.3) \quad [C_i] = D_i \frac{S\sigma}{V\rho} = 3 \times 10^{-9} \text{ g/g} \quad (3 \text{ ppb})$$

O resultado da equação (6.3) mostra ser possível obter limites de detecção da ordem ou inferior a (10^{-9} g/g) em análises PIXE de amostras líquidas.

6.3.2. A impregnação de papel de filtro

Das três técnicas de preparo, a impregnação de papel de filtro é a mais simples, a mais imprecisa e a mais rápida. Papéis de filtro têm densidade de massa da ordem de 10 mg/cm^2 (papel de filtro Whatman nº 40 tem 9 mg/cm^2) bem acima do limite de amostra fina em análises PIXE. O procedimento de impregnação incorpora grande quantidade de massa do papel de filtro na amostra com respectiva deterioração do limite de detecção. Não há garantia de homogeneidade na impregnação nem do correto conhecimento da composição da matriz para os cálculos do poder de freamento e dos coeficientes de absorção de raios X. É todavia uma técnica rápida e útil em análises qualitativas ou semi-quantitativas.

6.3.3. Nebulização e secagem

Um dispositivo para preparo de amostras líquidas por nebulização foi construído pelo autor em 1990. Seguindo e adaptando a proposta de Hansson et al. (1984), foi construído um dispositivo nebulizador-misturador-secador em vidro, ao qual foi acoplado uma unidade de filtro nuclepore conforme mostrado na **Figura 6.4**. O nebulizador, é um aparelho doméstico (Marca Soniclear, modelo Pulmosonic-Star) ao qual foi adaptada uma conexão para introduzir o gás de arraste (N_2) com controle de fluxo.

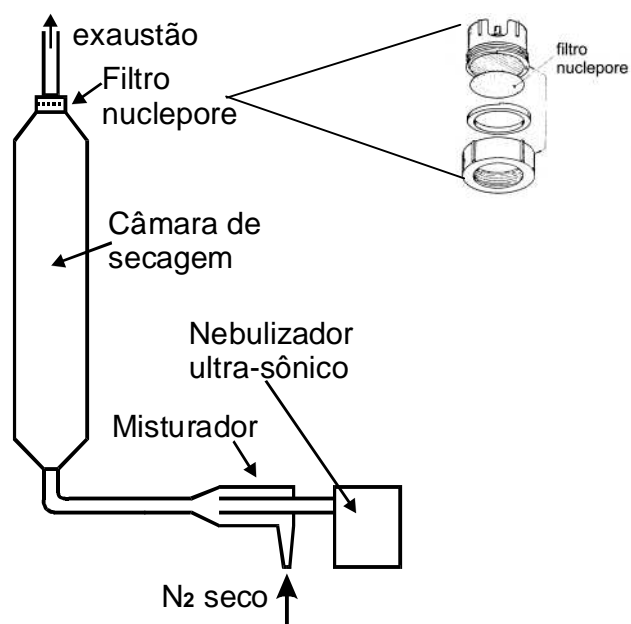


Figura 6.4. Diagrama e fotografia do dispositivo para preparo de amostras líquidas por nebulização no LAMFI. No detalhe o suporte para filtros Nuclepore.

A amostra a ser nebulizada é colocada num recipiente descartável de plástico em forma de “U” com capacidade aproximada de 5 ml que é alojado em banho de água destilada que contém o cristal oscilador. As gotículas são formadas no nebulizador com um diâmetro médio aerodinâmico aproximado de 3µm (Medeiros, 1992; Medeiros et al.,1994). Na câmara de secagem, o solvente evapora e o soluto cristaliza em nanopartículas, com tamanho entre 30 e 3 nm, que são coletadas no filtro Nuclepore ($\sim 10^8$ poros/cm² com 0,4 µm de diâmetro). Para evitar o efeito memória, é necessário intercalar uma amostra de água destilada entre duas deposições. O arranjo produz amostras com nanopartículas depositadas homogeneamente em filtro nuclepore.

Apesar da qualidade das amostras geradas, a nebulização necessita de um volume relativamente grande da amostra ($\sim 5\text{ml}$) para a formação de um filme de partículas relativamente delgado no filtro. Além disso, o tempo de limpeza, de preparo e de operação do arranjo, pode alcançar algumas horas. O sistema pode ser usado também para suspensões de partículas, não necessariamente coloidais, uma vez que o nebulizador ultra-sônico garante a contínua agitação e mistura da solução.

6.3.4. Micropipetagem

Uma técnica intermediária, não tão grosseira quanto a impregnação de papel de filtro nem tão trabalhosa quanto a nebulização, é a micropipetagem sobre substrato plástico. Consiste na deposição de um volume entre 5 e 10 µl da amostra líquida sobre um filme plástico de Mylar ou Kimfol com espessura entre 180 e 270 µg/cm². Para evitar que se formem cristais demasiado grandes, acima do limite de alvo fino em análises PIXE, a gota depositada deve ser evaporada em dissecador a vácuo. O depósito seco tem entre 3 e 5 mm de diâmetro e, na análise PIXE, pode ser totalmente coberto pelo feixe, tornando válida a aproximação $d(I,\rho) = I.d\rho$ em que I é a intensidade do feixe homogeneizado na equação (5.7). Desde que o depósito não exceda as condições de amostra fina, a micropipetagem oferece resultados precisos, é relativamente rápida no preparo e apresenta bons limites de detecção.

A micropipetagem sobre substrato plástico foi o método usado na análise de material particulado extraído de filtros de fibra de vidro (Tabacniks 1991; Tabacniks et al.,1993) e, mais recentemente, na preparação de amostras de água para análises por TXRF – *Total Reflection X-Ray Fluorescence*, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Poli et al., 2004).

6.3.5. Conclusão

A análise de amostras líquidas pelo método PIXE têm limite de detecção da ordem de 3 ppb. A amostra pode ser pré-concentrada, o que reduz proporcionalmente o limite de detecção. O uso de padrão elementar interno é imprescindível. O método mais rápido de preparo é a impregnação de papel de filtro de celulose. Tem o inconveniente de incorporar a massa do filtro, o que degrada o limite de detecção e não garante homogeneidade da amostra. O resultado mais preciso é com amostras preparadas por nebulização, método que apresenta alto consumo de líquido da amostra e é potencialmente sujeito á contaminações. A micropipetagem apresenta resultados adequados, o preparo é simples, mas deve ser feito em capela de fluxo laminar para evitar contaminações. A concentração de soluto deve ser controlada para não gerar depósitos secos excessivamente espessos que excedam o limite de alvo fino na análise PIXE. Nos três métodos a concentração de soluto deve ser controlada para permitir que o alvo seque e se mantenha seco no laboratório.

O desenvolvimento de metodologia de análise de amostras líquidas com o método PIXE foi imprescindível no desenvolvimento do projeto de doutorado do autor, descrito a seguir, no item 6.4. Mais recentemente vem possibilitando a medida de concentrações elementares em soro sanguíneo visando, no futuro, correlacionar informações patogênicas com a composição elementar do soro sanguíneo. É necessário todavia ainda melhorar a precisão e principalmente o limite de detecção das medidas.

6.4. Exemplo 2. Extração química e análise PIXE de material particulado em filtros de fibra de vidro.

6.4.1. Introdução

Filtros de fibra de vidro, FFV, são filtros de alto fluxo e grande área ($\sim 400\text{cm}^2$) usados há mais de 60 anos em amostradores de poluição do ar tipo Hivol por agências de controle no mundo todo. Nesses filtros, compostos por numa manta de finas fibras de vidro (ou quartzo) com um polímero agregante, o material particulado se deposita segundo um perfil exponencial com concentração decrescente (Wätgen, 1983). A espessura dos filtros é da ordem de $6\text{mg}/\text{cm}^2$, acima do limite de alvo fino em análises PIXE, de aproximadamente $1\text{mg}/\text{cm}^2$, e quase opacos para feixe de prótons com 2,4 MeV. Nas agências de controle, os filtros são usados basicamente em protocolos de pesagem para determinação da massa do material particulado coletado. Quando

submetidos à análise química ou elementar² busca-se em geral, algum elemento específico, como o Pb, Cd, S entre outros. A análise multi-elementar dos FFV apresenta inúmeras interferências, uma vez que o vidro, apesar de inerte na superfície e potencialmente “limpável”, contém inúmeros elementos em sua composição. Com filtros de fibras de quartzo a contaminação é menor. Ainda assim, observam-se interferências devidas ao polímero usado para agregar as fibras.

6.4.2. *Extrato de material particulado: amostras líquidas para análise PIXE*

Extraindo o material particulado do filtro usando um solvente, o problema da análise PIXE de filtros de fibra de vidro foi convertido ao preparo e análise de amostras líquidas (Tabacniks, 1991, Tabacniks et. al., 1993). Uma escolha apropriada de solventes permitiu também obter os coeficientes de solubilidade elementar, que têm estreita dependência com a forma química do elemento extraído, informação geralmente inacessível em análises PIXE.

No desenvolvimento de metodologia para análise PIXE de material particulado em filtros de fibra de vidro, foram utilizados filtros de fibras de quartzo “de campo” da FEEMA³ em amostragens no Rio de Janeiro e alguns filtros de fibras de vidro (comuns) em amostragens realizadas em São Paulo. O material retido nos filtros foi extraído em banhos seqüenciais com agitação ultra-sônica com solventes: i) diclorometano, ii) água e iii) uma mistura de ácidos HNO₃+HCl (1:1) 1 molar cada. Diclorometano é um solvente com alta extração de componentes *apolares* e com a menor extração de componentes *polares*. A água tem comportamento inverso. O banho ácido teve como objetivo lixiviar levemente as partículas do aerossol, mas sem dissolvê-las, uma vez que a informação procurada encontra-se adsorvida nas partículas de poeira do solo e outros materiais insolúveis. Alíquotas da cada solução foram pipetadas sobre filme de Kimfol com 180µg/cm² e analisadas pelo método PIXE na Universidade de Gent, na Bélgica, usando feixe de prótons com 2,4MeV. Réplicas de alguns filtros foram analisados na FEEMA por Espectrometria de Absorção Atômica, AAS e comparadas com as análises PIXE, apresentando boa concordância.

Nas análises PIXE foram detectados um total de 29 elementos acima do limite de detecção: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Ba, W, Hg e Pb. Comparando com a metodologia adotada pelo GEPA na época, com coleta de material particulado em filtros nuclepore, os limites de detecção foram reduzidos de um fator 30 para extratos em diclorometano, 6,7 para extratos em água e 4 para o extrato ácido, o que explica o maior número de elementos detectado.

² Realizada em geral com extração química e Espectrometria de Absorção Atômica, AAS.

O método proposto é trabalhoso, mas os resultados, com 30% mais elementos detectados, complementados com informação de solubilidade em três solventes químicos diferentes, são úteis e importantes, como atestam várias comunicações publicadas mais de uma década após a execução desse trabalho. (Chester et al., 1993; Jackson et al., 1999; Decesari et al., 2000; 2005)

6.5. Exemplo 3: Análise de Anéis de Crescimento em Madeiras

A análise de amostras de madeira, na forma de amostras espessas, foi introduzida no PIXE-SP para o estudo da composição de anéis de crescimento de árvores (Martins, 1994; Martins et al., 1999), em especial de uma amostra de pequiá-marfim (*Aspidosperma obscurinervium*) com idade estimada de 161 anos, coletada na floresta amazônica. Um dos objetivos foi tentar buscar correlações entre o teor de elementos traço e eventos de poluição do ar locais, ou mesmo mundiais, que porventura tivessem sido registrados quimicamente nos anéis de crescimento.

A amostra de madeira, na forma de um prisma retangular com dimensões 284,6 x 10 x 1 mm, foi submetida a análise de densidade usando raios gama no CENA em Piracicaba, SP, e posteriormente, a análises PIXE e RBS com feixe de prótons com 2,4MeV no LAMFI-SP. As medidas de densidade com raios gama e a análise RBS foram necessárias para determinar a matriz “invisível” ao PIXE usadas no cálculo do poder de freamento e dos coeficientes de absorção de raios X usados na quantificação de elementos traço em amostras espessas, equação (5.9). A análise com prótons foi feita usando um colimador fenda com 1 x 3 mm, em modo varredura com passo de 2mm. Um total de 136 pontos ao longo do raio da árvore foram analisados. O diagrama na **Figura 6.5** ilustra o procedimento de varredura da amostra de madeira.

A análise PIXE de amostras de madeira exigiu a solução de vários problemas, alguns práticos, outros mais fundamentais. O alto teor de umidade da madeira chegava a comprometer o vácuo da câmara de análises. Por outro lado, a secagem externa e em vácuo (na câmara) das amostras alterava suas dimensões físicas, chegando a rachá-las ou vergá-las, o que comprometia a correlação geométrica das análises PIXE com os anéis de crescimento. Foi necessário instalar um

³ Fundação Estadual de Energia e Meio Ambiente do Rio de Janeiro.

sistema para deseletrizar a carga elétrica na amostras de madeira induzidas pelo feixe de íons. A opção foi usar uma fina folha de ouro na linha de feixe. O monitoramento RBS dessa folha controlava a corrente de feixe e os elétrons secundários descarregavam a amostra. As correções de alvo grosso no processamento dos espectros de raios X, exigiu medidas RBS para determinação do teor de elementos leves (não detectados com o PIXE) para o cálculo do poder de freamento e coeficientes de absorção de raios X. Para maior segurança, os dados de RBS foram correlacionados com medidas de densitometria com fonte de raios X, realizadas no CENA, em Piracicaba.

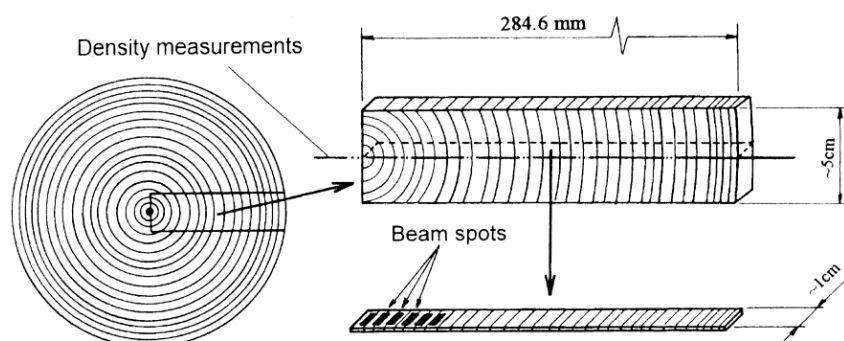


Figura 6.5 Amostragem e varredura dos anéis de crescimento de um pequiá-marfim com 161 anos de idade (de Martins, 1994)

No total, as concentrações de 22 elementos foram medidas acima do limite de detecção: C, O, H, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Co, Rb, W e Pb. As séries temporais de concentração dos elementos Zn, Ca, Cl, Si, S e C, da densidade e da razão Mn/Ca foram reproduzidas na **Figura 6.6**.

O uso de modelos estatísticos multivariados para a análise das correlações elementares proporcionou a identificação de quatro fatores associando vários elementos entre si, que poderiam eventualmente ser associados com períodos de intensa alteração ambiental regional ou global. Alguns eventos importantes foram: A erupção do vulcão Krakatoa, em Java na Indonésia, no ano de 1883, que liberou cerca de 21 km^3 de cinzas e rochas (Pararas-Carayannis, 2001); O período entre 1859 a 1912, correspondente ao ciclo da exploração da borracha no Brasil; Os anos 1911 e 1926 com grande seca e muitas queimadas na região; O período a partir de 1967, início da zona franca em Manaus (Martins, 1994; Martins et al., 1999). A associação entre os eventos e o teor elementar nos anéis de crescimento na madeira exige muitas outras medidas e verificações. Todavia, esse resultado preliminar e inédito no Brasil, é base para trabalhos futuros.

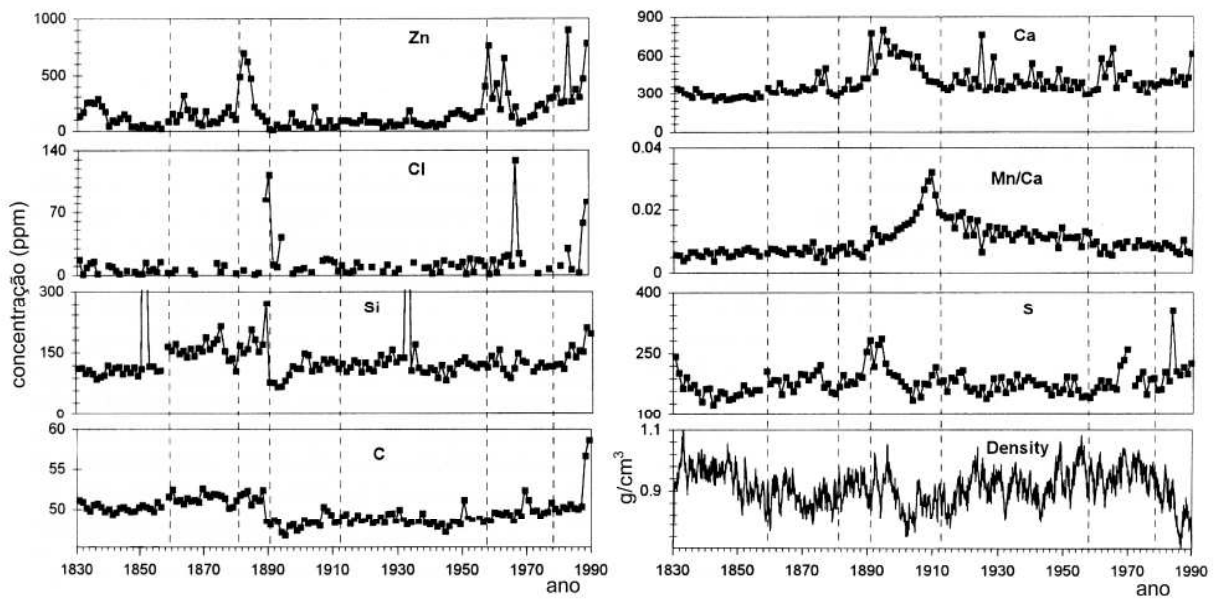


Figura 6.6. Séries temporais de concentração (ppm) de massa elementar medida nos anéis de árvore. (adaptado de Martins, 1994)

6.6. Amostra espessa em substrato padronizado

6.6.1. Introdução: A análise de amostras espessas pelo método PIXE

Conforme apresentado no capítulo 5.6., na análise de amostras espessas pelo método PIXE é necessário resolver a equação (5.10)

$$(6.4) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_j} \frac{Q}{q \cdot e} \frac{\rho_j}{\rho} \int_{E_0}^E \left[\sigma_i(E) \cdot \exp\left(-\frac{\mu_i \cos \varphi}{\rho \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{(-dE')}{S(E')}\right) / S(E) \right] (-dE).$$

Para sua solução, é necessário determinar o poder de freamento e os coeficientes de absorção de raios X do meio, que por sua vez dependem da composição elementar a determinar. Em muitos materiais, considerável fração da amostra é composta por elementos com $Z < 10$, não detectados na espectroscopia de raios X com detector de estado sólido. São os “*elementos invisíveis*”. Conforme descrito no capítulo 5.6, existe um alto grau de arbitrariedade na definição desses elementos “leves” não detectados, que leva a imprecisões e erros na quantificação de elementos traço em amostras espessas.

O problema foi desenvolvido para o caso de amostras sólidas “espessas” previamente moídas (ou originalmente em pó) diluídas num *substrato* conhecido, de preferência quimicamente

puro e com baixo número atômico (grafite, ácido bórico, etc.) (Aburaya, 2005; Aburaya et al., 2005)

6.6.2. Padronização do substrato em análises PIXE

Costuma-se classificar os componentes numa amostra em⁴:

- *Majoritários*: são os elementos em grande quantidade, em geral acima de 10% em concentração relativa de massa;
- *Elementos traço*: comparecem em concentrações entre 1 ppm (10^{-6} g/g) e 1% e
- *Elementos ultra-traço*: elementos com concentração de massa relativa menor que 1 ppm.

Denomina-se *matriz*, o composto ou material majoritário em que os elementos traço estão diluídos. No caso de sedimentos, a matriz é composta de alumino-silicatos, em ossos e dentes é a hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6+\text{H}_2\text{O}$.

Uma amostra em pó diluída num *substrato* previamente conhecido, de preferência quimicamente puro e com baixo número atômico (grafite, ácido bórico – $\text{HBO}_3+\text{H}_2\text{O}$, etc.), poderia ser tratada como se fosse o substrato puro, desprezando as pequenas alterações introduzidas pela amostra no poder de freamento e nos coeficientes de absorção de raios X. Nesse caso, pode-se supor a composição da amostra+substrato conhecida *a priori* e avaliar prontamente o *Fator de Resposta de Amostra Espessa*, R_i , dado pela equação (5.15). Uma vez conhecido R_i , que agora independe da amostra analisada, e de posse do fator de diluição do pó no substrato, o cálculo das concentrações relativas ρ_i/ρ é imediato, mesmo que a densidade da amostra e a concentração de seus elementos invisíveis seja totalmente desconhecida. É possível também definir um *fator de correção de amostra espessa* que, aplicado ao *Fator de Resposta de Alvo Fino*, equação (5.14) permita o cálculo direto da composição elementar de uma amostra espessa com matriz padronizada.

Definindo o *fator de correção de amostra espessa*: $F_i = \frac{R_i}{r_i}$

⁴ A classificação é um tanto arbitrária, em particular não há muito consenso em como classificar concentrações entre 1 e 10%. A separação entre elementos traço e ultra-traço deve-se provavelmente ao desenvolvimento dos métodos analíticos, limitados a análises ppm até bem recentemente.

tem-se, na aproximação de energia de superfície:

$$(6.5) \quad F_i = \frac{1}{\sigma_i(E_0)} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_i(E) \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \varphi}{\rho \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{(-dE')}{S(E')}}}{S(E)} (-dE')$$

onde $S(E)$ e μ_i são calculados para o substrato diluente puro. Devido à forma com que foi definido, o fator de correção F tem unidades $[\text{g}/\text{cm}^2]$. O fator de correção proposto aproveita os esforços de calibração do arranjo experimental usando alvos finos, cujo Fator de Resposta é determinado com incertezas da ordem de 3% (Tabacniks, 1983). Permite também efetuar uma análise de amostra espessa com boa precisão analítica sem a necessidade de análises auxiliares apesar da proporcional elevação dos limites de detecção.

6.6.3. O programa CLARA: cálculo do fator de correção de amostra espessa

A implementação da rotina de cálculo do fator de correção de amostra espessa foi realizada com o desenvolvimento do programa “CLARA” para microcomputador (Aburaya et al., 2005). Escrito em Visual Basic, o programa possui extensa base de dados para o cálculo da equação (6.4) tendo sido desenvolvido especialmente para o tratamento de amostras em pó diluídas num substrato primário. As **Figuras 6.7** e **6.8** mostram duas das telas do CLARA.

Figura 6.7. Exemplo da tela inicial do CLARA, com dados e resultados do fator de alvo espesso em análises PIXE.

The screenshot shows a software window titled "Composição das matrizes" with two panels. The left panel, "Matriz principal", has a dropdown menu set to "Ác. bórico" and a table with columns Z, Símb, Nome, Massa, E, and % massa. The right panel, "Matriz secundária", has a dropdown menu set to "Água" and a similar table. Below each table are summary statistics for concentration and density.

Z	Símb	Nome	Massa	E	% massa
1	1H	Hydrogen	1.0079	3	3.8849
2	5B	Boron	10.811	1	13.8901
3	8O	Oxygen	15.9994	4	82.2250
4					0.0000
5					0.0000
6					0.0000
7					0.0000
8					0.0000
9					0.0000
10					0.0000

Concentração da matriz principal - (%)					99.0000
Densidade - (g/cm3)					1.2665

Z	Símb	Nome	Massa	E	% massa
1	1H	Hydrogen	1.0079	2	11.1894
2	8O	Oxygen	15.9994	1	88.8106
3					0.0000
4					0.0000
5					0.0000
6					0.0000
7					0.0000
8					0.0000
9					0.0000
10					0.0000

Concentração da matriz secundária - (%)					1
Densidade - (g/cm3)					1.5500

Figura 6.8. Tabela para edição da matriz principal e matriz secundária do CLARA.

Na tela de entrada de dados do CLARA, mostrada na **Figura 6.7**, definem-se os parâmetros experimentais tais como os ângulos de incidência e detecção, a energia inicial do feixe de prótons, a energia final com que o feixe emerge do alvo em caso de amostras semi-espessas e o modelo de cálculo da seção de choque e rendimento fluorescente. Escolhido o elemento e a linha de raio X desejada, CLARA calcula o fator de correção F ($Integral X / Sigma X$) definido na equação (6.5), para uma dada matriz e matriz secundária, definida na tela seguinte mostrada na **Figura 6.8**. A proporção da matriz secundária na matriz principal e a densidade da amostra podem ser ajustados. Apesar de originalmente escrito para amostras em pó diluídas em matrizes conhecidas, CLARA pode ser usado na análise de qualquer amostra espessa desde que a matriz seja ajustada interativamente de forma manual.

6.6.4. Incertezas no cálculo do fator de correção de amostra espessa

Aburaya (2005) também investigou as várias fontes de desvio que o fator de correção de amostra espessa e as respectivas aproximações poderiam introduzir no cálculo exato.

Nos três casos mostrados na **Figura 6.9.**, verifica-se uma relação de dependência inversa e portanto aditiva, entre as incertezas na seção de choque de produção de raios X de alvos finos, no coeficiente de atenuação em massa de raios X e no poder de freamento, quando propagado para o fator de correção de amostra espessa. A incerteza no coeficiente de absorção de massa (b) é a que menos se propaga para o fator F . Desvios na seção de choque de produção de raios X de amostras finas (a) e no poder de freamento (c) levam a desvios da mesma ordem de grandeza em F .

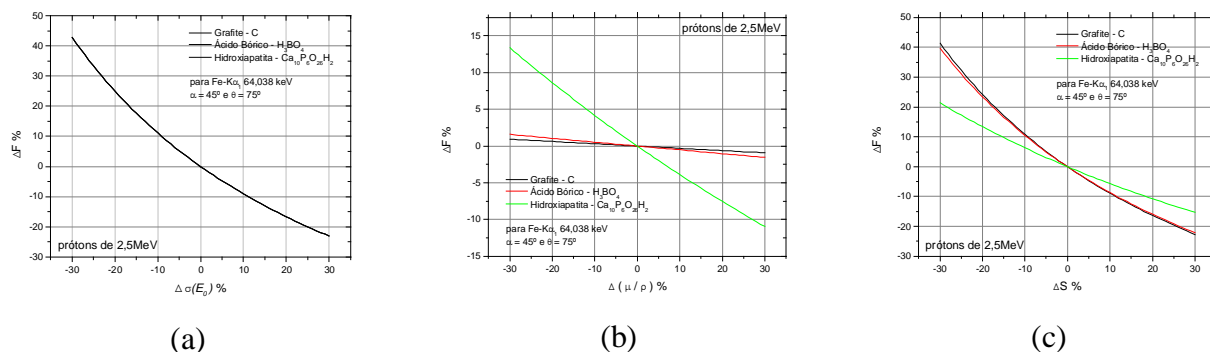


Figura 6.9: Variação do fator de correção F, em função da variação (a) da seção de choque de produção de raios X de alvos finos, (b) do coeficiente de atenuação em massa de raios X e (c) do poder de freamento.

Um resultado mais direto pode ser visto nas **Figuras 6.10 e 6.11**. Na primeira, é calculado o Fator de Correção de Amostra Espessa para substratos puros de grafite (carbono), ácido bórico (H_3BO_4) e hidroxiapatita ($Ca_{10}P_6O_{26}H_2$).

Na **Figura 6.10** é mostrada a dependência do fator de correção F relativa ao de um substrato puro de ácido bórico F_0 , com o acréscimo de uma matriz de carbono em proporções de até 50%. A mudança de 50% no substrato altera o fator de correção de no máximo 30% para elementos leves ($Z < 19$) e é desprezível para elementos mais pesados. Um acréscimo de 10% de C no substrato de H_3BO_4 introduz desvios inferiores à incerteza experimental do método PIXE para a maioria dos elementos.

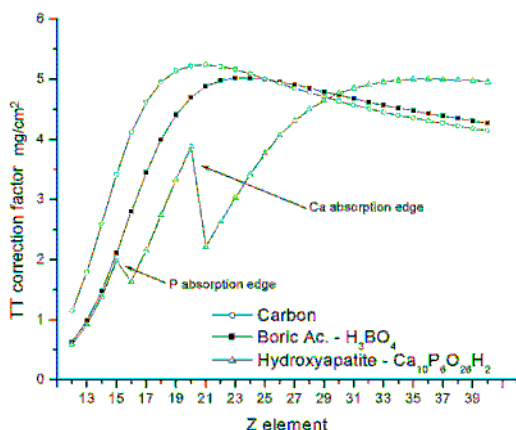


Figura 6.10. Fator de Correção de Amostra Espessa para substratos puros de grafite (carbono), ácido bórico e hidroxiapatita. Feixe de prótons com 2,5 MeV, ângulo de incidência $\phi = 45^\circ$ e de emissão $\alpha = 30^\circ$.

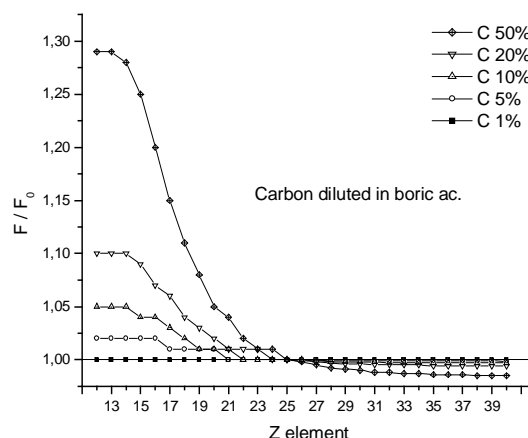


Figura 6.11. Desvio relativo do fator de correção F para um substrato de hidroxiapatita (F_0) com o acréscimo de uma matriz de carbono em proporções variáveis.

A validação de análises PIXE de amostras em pó diluídas em substrato padronizado, foi realizada com uma amostra padrão da AIEA (AIEA-356 *Marine Sediment*). A amostra foi moída em almofariz de ágata e diluída em ácido bórico na proporção de 1%. Os resultados da análise PIXE com feixe de prótons com 2,4MeV, ângulo de incidência $\varphi = 45^\circ$ e de emissão $\alpha = 30^\circ$ estão na **Figura 6.12**, onde são comparados com os valores certificados. Exceto para o rubídio, todas as medidas são cobertas pelo intervalo de incerteza, mas com perda dos elementos Co, Ni, As e Sr, em decorrência da diluição em 1%. Devido a diluição da amostra, o novo limite de detecção, LD' é dado por:

$$(6.6) \quad LD' = LD / \alpha$$

onde $\alpha = 0,01$ é o fator de diluição empregado. O efeito pode ser observado diretamente no gráfico, dado que originalmente $LD \approx 1$ ppm, na amostra ensaiada os menores valores medidos são da ordem de 100 ppm. Em princípio, a análise poderia ser refinada com nova diluição em proporções maiores, com ajuste das concentrações já medidas. Vale destacar, que nesse caso não foi necessária nenhuma hipótese sobre a composição da matriz original da amostra.

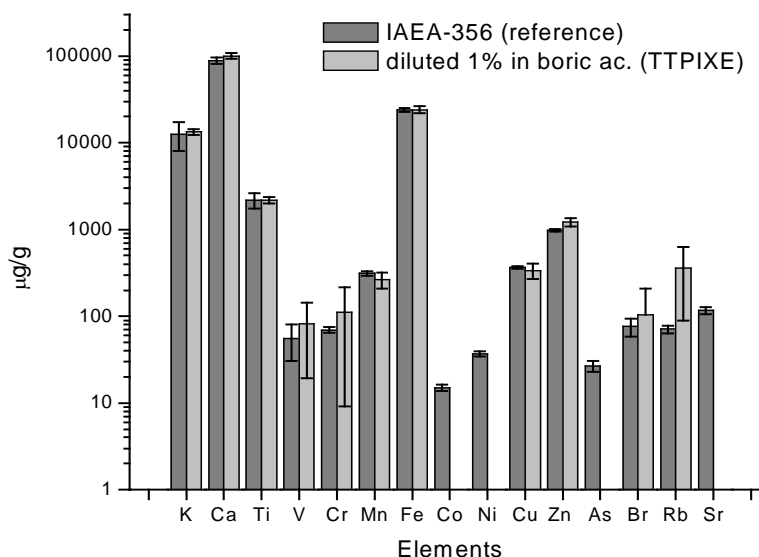


Figura 6.12. Resultados de análise PIXE de amostra certificada (AIEA-356 *Marine Sediment*) em matriz padronizada de ácido bórico, com fator de diluição 1%.

6.6.5. Medidor indireto de corrente de feixe

Um dos subprodutos do desenvolvimento da análise de amostras espessas foi a construção de um dispositivo para medida indireta da carga baseado no retro-espalhamento do feixe de íons numa fina folha de Au/C. O arranjo descrito na **Figura 6.13**, é compacto e portátil. Utiliza um filme fino com $\sim 40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de ouro sobre $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de carbono montados em ângulo de 45° em relação ao feixe incidente. Um detector de barreira de superfície perpendicular à linha de feixe completa o arranjo. O filme é suficientemente fino para que não haja perda significativa de energia, nem dispersão dos íons ao atravessá-lo. A montagem mecânica foi projetada de forma a proteger o filme contra jatos de ar (no processo de arejamento e esvaziamento da câmara) e permite seu alinhamento em espaços bastante exíguos. Alojado em único corpo em alumínio dispõe de fendas para suprimir reflexões de 1.^a e 2.^a ordem dos íons retro-espalhados. Uma fotografia do medidor de carga montado para operação na câmara de análises RBS no LAMFI e pode ser vista na **Figura 6.14**. O dispositivo vem sendo usado rotineiramente no LAMFI desde 2002 (Aburaya, 2002).

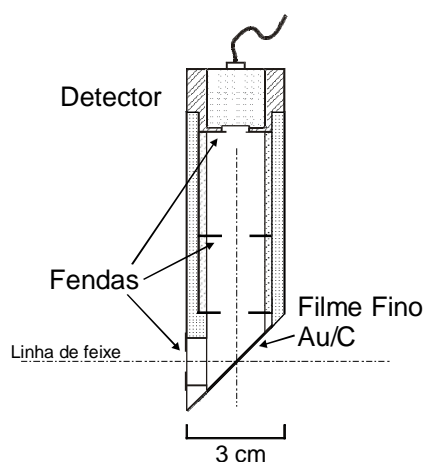


Figura 6.13. Medidor de carga total depositada, a partir do retro-espalhamento de íons incidentes.



Figura 6.14. Foto do medidor de carga montado na câmara de análises RBS no LAMFI.

Em testes, usando o medidor com feixes de prótons e alfas, a diferença de medidas de carga integrada em relação a um copo de Faraday de precisão, foi da ordem de 1%. Para feixes mais pesados, como de carbono, é necessário refinar a dependência dos valores de estado de carga em função da energia do feixe.

6.7. Exemplo 4: Análise PIXE em feixe externo

A necessidade de um arranjo para análises PIXE com feixe externo está intimamente relacionada à amostra. Além da simplicidade do arranjo experimental pelo fato da câmara de vácuo poder ser dispensada, permite a análise de amostras biológicas, arqueológicas e objetos de arte que não podem ser colocados em vácuo, pelas mais variadas razões: tamanho que excede as dimensões da câmara de vácuo, pressão de vapor ou porosidade incompatível com alto vácuo, ou simplesmente querer evitar que o feixe de íons (no vácuo) aqueça e danifique a amostra.

Um aspecto inevitável de análise de materiais em feixe externo é a presença do sinal de linhas do Ar-K nos espectros, proveniente do argônio no ar atmosférico (0,934% em volume CNPT). A presença deste pico, embora piore o limite de detecção para elementos com linhas de energia próximas às do argônio, pode ser útil na análise do espectro cuja amostra contém elementos desconhecidos e em alguns casos permite correlacionar o rendimento da componente do Ar com coleta de carga do feixe (Antilla et al., 1985). A janela de saída do feixe deve ser forte o suficiente para resistir à diferença de pressão, fina o suficiente para deixar passar o feixe com uma perda de energia aceitável e ser construída de materiais que produzem pouca radiação gama e de raios X. Materiais recomendados são berílio, alumínio e os polímeros Kapton e Mylar. O arranjo de feixe externo instalado no LAMFI é mostrado na **Figura 6.15**, juntamente com um espectro PIXE da base de uma estatueta da Sociedade Secreta Ogoni do grupo étnico Ilobu-Iorubá, Nigéria, África, do acervo do Museu de Arqueologia e Etnologia, MAE-USP, (Rizzutto et al., 2005). A janela de feixe usada foi de Kapton com 50 μ m de espessura. O detector de raios X tipo Si-PIN, (XR-100CR da Amptec) montado numa base refrigerada com água, pode ser visto no canto esquerdo inferior da **Figura 6.15**.

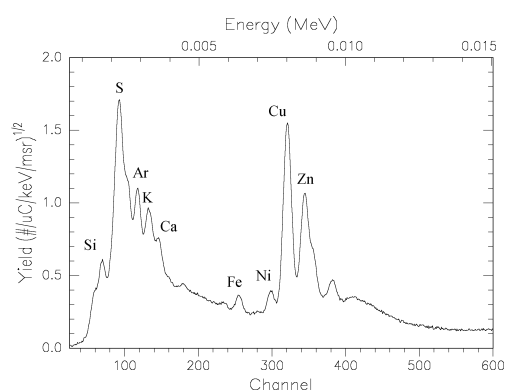


Figura 6.15. Fotografia de uma estatueta da Sociedade Secreta Ogoni do grupo étnico Ilobu-Iorubá, Nigéria, África do acervo do Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE-USP) sendo analisada e o espectro PIXE correspondente (Rizzutto et al., 2005).

O arranjo de PIXE em feixe externo foi utilizado em 2004 para a análise de algumas estatuetas metálicas do acervo do MAE-USP, visando identificar a composição de manchas de corrosão (sem danificar as amostras) para que se determine uma melhor forma de conservação, armazenagem e restauração (Rizzutto et al., 2005).

6.8. Análises RBS

A análise RBS é um método quase único para determinar a espessura elementar e a composição de filmes finos (< 500 nm). Essa é também sua maior aplicação no LAMFI. Num espectro RBS, todavia, há muito mais informação que a espessura e composição de uma camada. A simulação e o processamento de espectros, proporcionada por programas de computador especializados, permite extrair informações aparentemente inacessíveis. Informações de rugosidade ou topografia de uma superfície (ou mesmo de uma camada) podem ser obtidas analisando as bordas dos picos e patamares num espectro RBS. A difusão atômica e a mistura de camadas pode ser medida com um cuidadoso dimensionamento da amostra e interpretação do espectro. A difusão e rugosidade, todavia, geram efeitos similares em espectros RBS e a diferenciação pode ser feita tomando espectros com diferentes ângulos de incidência do feixe.

Com um arranjo RBS padrão e um cuidadoso planejamento da espessura e ordem das camadas num filme fino é possível extrair informação topográfica e de interações na interface entre camadas. Com análises RBS é possível também extrair informações sobre difusão em contorno de grão, fenômeno praticamente inacessível a outros métodos (Baglin et al., 1998).

6.9. Exemplo 5: Difusão em filmes finos

Nos exemplos que seguem, foi investigada a difusão de metais pesados, especialmente o tântalo e a prata, em filmes finos de níquel, ferro e Permaloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), como parte de um projeto desenvolvido no Centro de Pesquisas da IBM em Almaden, que buscava possíveis efeitos térmicos na degradação de filmes finos usados em sensores magnéticos tipo spin-valve (Tabacniks, 1995). O método empregado foi a preparação de filmes finos multicamada contendo os elementos de interesse, recozimento em atmosfera isenta de oxigênio e análise RBS com baixa taxa de contagens para evitar empilhamento estatístico de sinais.

A difusão térmico-temporal da espécie atômica móvel foi modelada supondo um lei de potências do tempo, tipo $t^{1/n}$ com energia de ativação Q . Dessa forma a concentração da espécie móvel C_x foi escrita em função do tempo t e da temperatura T do tratamento térmico:

$$(6.7) \quad C_x = K_0 \cdot e^{-Q/KT} \cdot t^{1/n}$$

onde K_0 é uma constante dimensional. O expoente n foi deixado livre para ajuste pois é indicativo do processo da difusão: $n = 2$ corresponde à difusão planar, $2 < n < 4$ indica uma difusão assistida por contorno de grão (Tabacniks et al., 1995). Nesse último caso espera-se uma energia de ativação $Q \approx 0,5$ eV.

As análises RBS foram realizadas no laboratório de íons do IBM-Almaden Research Center, em San Jose, CA, EUA, usando feixe de He^+ com 2,3 MeV, ângulo de detecção de 170° e detector de barreira de superfície com 20keV de resolução (Baglin, 1998).

6.9.1. Difusão de tântalo em níquel

Na **Figura 6.16** está um espectro RBS de um filme bicamada Ni(180)/Ta(90)/SiO₂ (os números entre parêntesis indicam a espessura em nm). Pretendeu-se investigar a difusão de Ta através do filme de Ni até a superfície exposta (Tabacniks, et al., 1995).

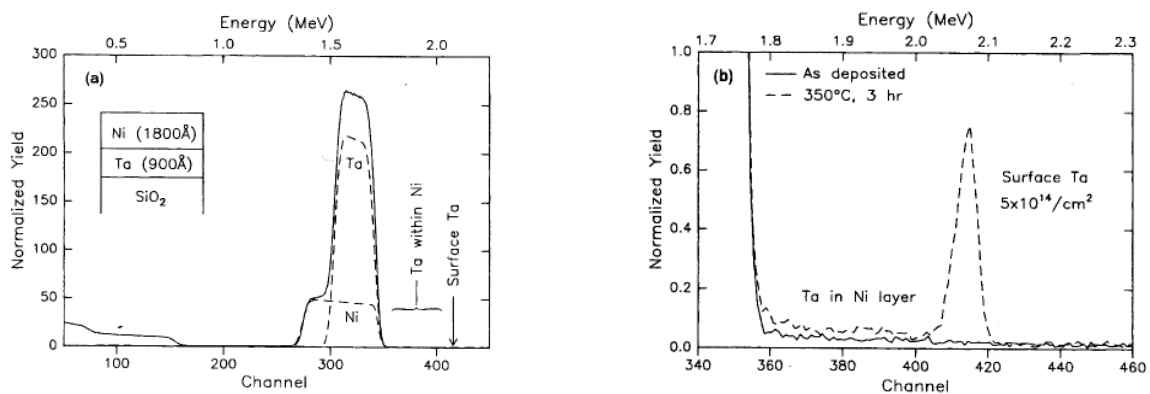


Figura 6.16. Espectro RBS de um filme bicamada de Ni/Ta/SiO₂. No detalhe à direita, o pico de Ta difundido para a superfície.

As espessuras e a ordem de deposição foram dimensionadas de forma que o sinal do filme de Ta (depositado sob o filme de Ni) aparecesse superposto ao do Ni. Isso deixa a região entre os canais 360 e 420 livre de sinal (sem fundo) e extremamente sensível para detecção de Ta

no interior ou sobre o filme de Ni. Análises RBS são muito sensíveis para elementos pesados. No caso dessa medida, o limite de detecção é da ordem de 1/100 de monocamada atômica de Ta, o que permite quantificar processos de difusão por contorno de grão.

Os parâmetros $1/n$ e Q ajustados resultaram $1/n = 0,24 \pm 0,05$ e $Q = 0,64 \pm 0,05$ eV no caso do filme bicamada Ni/Ta/Al₂O₃ e $1/n = 0,28 \pm 0,03$ e $Q = 0,55 \pm 0,03$ eV no caso do filme com três camadas Ta/Ni/Ta/Al₂O₃. Os resultados indicam em ambos os casos um processo de difusão assistida por contorno de grão do Ta em filme policristalino de níquel (Tabacniks et al., 1995)

6.9.2. Difusão de tântalo e prata em Permalloy

A difusão de Ta em *Permalloy* (Ni₈₀Fe₂₀) foi investigada depositando sobre um sistema bicamada, semelhante ao do exemplo anterior, uma terceira camada de Ta com 20 nm de espessura. No caso, o substrato usado foi de Al₂O₃ que se provou indiferente ao de SiO₂. A terceira camada de Ta simetriza a estrutura do filme e elimina a provável indução à difusão para a superfície livre (com oxigênio). Isso permitiu medir a solubilidade e a energia de ativação da difusão de Ta em filme de NiFe. A **Figura 6.17** mostra os espectros RBS obtidos.

O processamento dos espectros indica uma concentração efetiva de apenas 0,3% atômicos e uma velocidade de difusão rápida indicada pelo sinal relativamente plano do Ta difundido no filme de Ni, entre os canais 350-380, outro indicativo de difusão em contorno de grão.

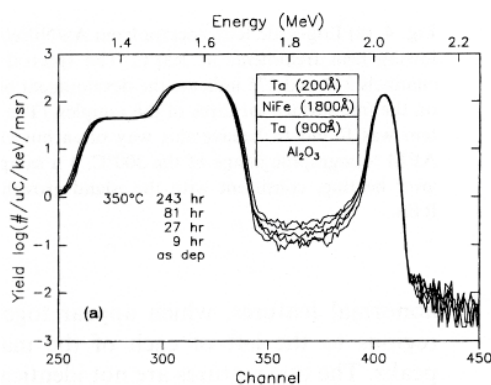


Figura 6.17. Espectros RBS de filmes finos multicamada Ta/*Permalloy*/Ta/Al₂O₃ tratados em 350°C.

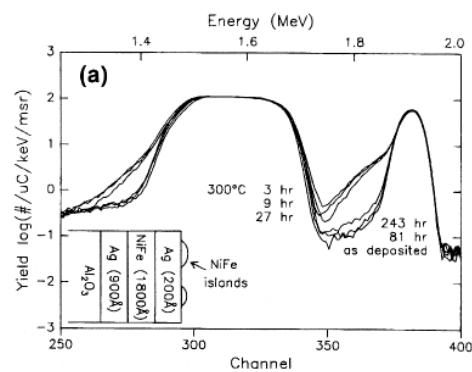


Figura 6.18. Espectros RBS de filmes finos multicamada Ag/*Permalloy*/Ag/Al₂O₃ tratados em 300°C.

Um exemplo completamente diferente de difusão foi obtido com um filme multicamada de $\text{Ag}(20)/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}(180)/\text{Ag}(90)/\text{Al}_2\text{O}_3$ como pode ser observado na **Figura 6.18**. Nesse caso os espectros correspondentes aos tempos 3, 9 e 27 horas, puderam ser modelados supondo o crescimento de ilhas de NiFe sobre o filme de Ag, conforme mostrado graficamente no detalhe da **Figura 6.18**. A presença das ilhas foi confirmada com medidas em microscópio AFM (Baglin et al., 1998).

6.9.3. Nucleação de ferro entre filmes de tântalo

Um exemplo de nucleação (sem difusão) foi obtido com amostras de filme multicamada de $\text{Ta}(30)/\text{Fe}(230)/\text{Ta}(90)/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrado na **Figura 6.19**. Nesse caso a variação nos espectros ocorreu em torno dos canais ~ 150 e ~ 350 . Um modelo de “grãos” de Fe foi ajustado por tentativa e erro com uma rotina inserida no programa RUMP (Doolittle, 1986) e resultou na distribuição de espessuras descrita na **Figura 6.20**.

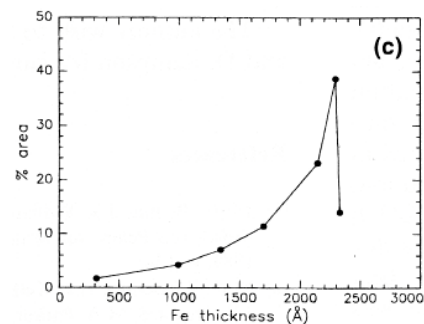
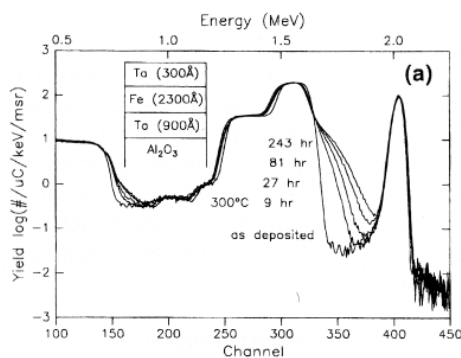


Figura 6.19. Exemplo de espectros RBS de um processo de nucleação (sem difusão) num filme multicamada de Ta/Fe/Ta/Al₂O₃.

Figura 6.20. Distribuição de espessuras da camada de ferro após recozimento do filme Ta/Fe/Ta em 300°C por 243h.

Os resultados foram confirmados qualitativamente em microscópio AFM. Importante notar que a análise RBS permitiu identificar a rugosidade (ou nucleação) de uma camada interna de um filme fino multicamada.

6.10. RBS para medida de rugosidade em filmes finos

6.10.1. Caracterização de uma superfície rugosa

Rugosidade é uma característica topográfica de superfícies irregulares caracterizada por um conjunto de depressões e saliências. O estudo quantitativo da rugosidade é feito amostrando a distância da cada ponto de superfície até uma *superfície média*, um plano médio imaginário.

A rugosidade de uma superfície pode ser caracterizada com dois parâmetros (Bennet, 1995, Alves da Silva, 2001):

a) a *rugosidade quadrática média*, $\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N h_i^2}$ onde o h_i é a distância de cada ponto da superfície ao plano médio e

b) a *função de auto-correlação*, $G(\tau) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} h(x) \cdot h(x + \tau) dx$ onde τ é o comprimento de deslocamento (passo).

Um histograma normalizado das distâncias h_i fornece a função distribuição de alturas da superfície, função útil para o cálculo do espectro RBS associado. A **Figura 6.21** mostra um exemplo de perfil de uma superfície rugosa (unidimensional), sua função de autocorrelação e a função densidade de probabilidade de alturas, $dP(h)/dh$. A rugosidade média quadrática é uma medida da variabilidade perpendicular à superfície, enquanto que a função de auto correlação fornece informação da variabilidade ao longo da superfície.

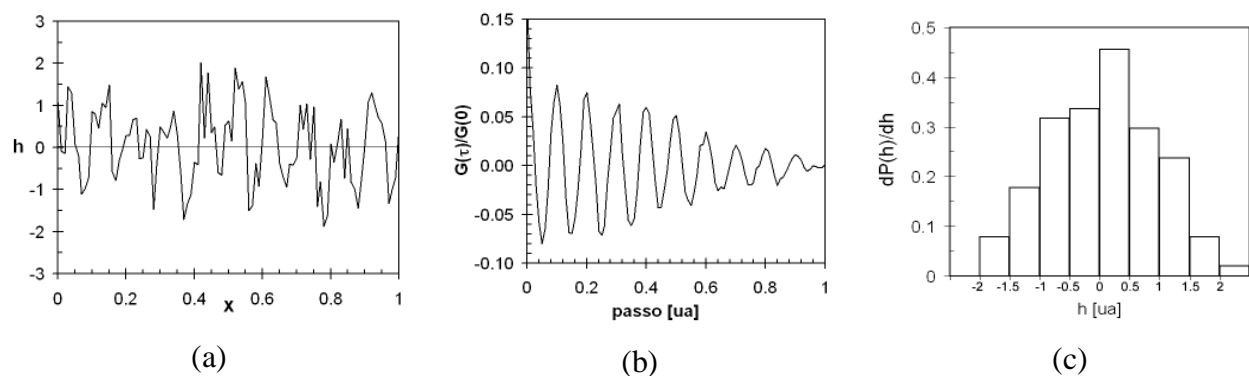


Figura 6.21 (a) Exemplo de perfil de uma superfície rugosa (unidimensional), (b) sua função de autocorrelação, $G(\tau)/G(0)$ e (c) a função densidade de probabilidade de alturas, $dP(h)/dh$.

Existem inúmeros métodos para medida de rugosidade de superfícies. Uma comparação dos vários métodos está no quadro 6.1. (Alves da Silva, 1991)

Quadro 6.1. Métodos convencionais para medida de rugosidade em superfícies.

método	especificações e resolução.
Microscopia de Força Atômica ou de Tunelamento	Resolução lateral menor que 1 nm. Faixa de varredura acima de 200 μm . Resolução vertical menor que 0,1nm. Alcance vertical acima de 7 μm
Perfilometria Ótica e Mecânica	Resolução lateral da ordem de 1 μm . Resolução vertical abaixo de 0,1 nm.
Microscopia de varredura eletrônica (SEM)	Resolução abaixo de 2 nm. Faixa de varredura da ordem de 1 mm
Espalhamento de luz	Há equipamentos que operam entre 0,1 a 500 nm com resolução de 0,01 nm.

6.10.2. Rugosidade em análises RBS

Na simulação de um espectro RBS, os efeitos de rugosidade e de interdifusão de camadas são tratados igualmente, uma vez que ambos os fenômenos produzem aproximadamente os mesmos resultados o que torna difícil sua diferenciação (Chu et al., 1978). A **Figura 6.22** ilustra de forma esquemática o processo. A **Figura 6.22(a)** mostra a interdifusão de duas espécies atômicas. Uma análise RBS mostrará três camadas: a superficial, uma camada misturada com duas espécies químicas e a última camada mais profunda, novamente monoatômica. O caso da **Figura 6.22(b)** é idêntico ao da **Figura 6.22(c)**. Para o feixe incidente não há diferença entre as superfícies (b) e (c). O sinal RBS depende da espessura local do filme que é igual em ambos os exemplos.

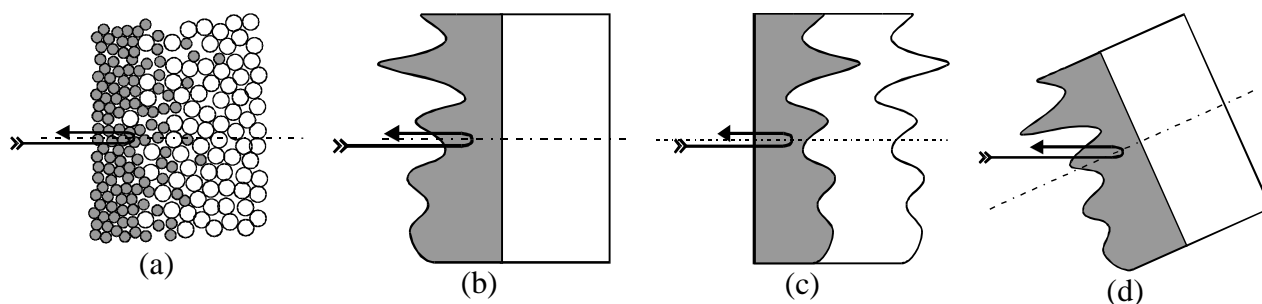


Figura 6.22. (a, b, c) Exemplos de superfícies cujos espectros RBS são indistinguíveis. Ao inclinar uma amostra rugosa (d), ocorrem alterações no espectro RBS devido a efeitos de sombreamento, que permitem distinguir rugosidade da difusão. Na amostra (a) não existem efeitos de sombreamento.

A análise RBS “rebate” a rugosidade superficial para as interfaces posteriores (Chu et al., 1978, Metzner et al., 1997). A interface “misturada” em (a) produz o mesmo sinal que a interface rebatida em (c). Um exemplo de um espectro RBS de um filme fino com interdifusão está na **Figura 6.23**.

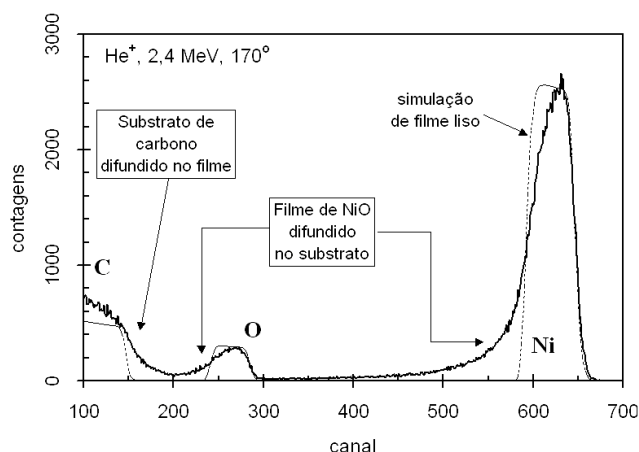


Figura 6.23. Exemplo de um espectro RBS de um filme de NiO difundido num substrato poroso de grafite. (Martins et al., 1993).

Ao inclinar uma amostra rugosa, como na **Figura 6.22(d)**, modifica-se a rugosidade “vista pelo feixe incidente”. A nova distribuição gera diferentes espectros RBS em função do ângulo de incidência do feixe, enquanto que, o inclinar de uma amostra “misturada” por interdifusão, não gera nenhuma alteração de forma no espectro RBS. A **Figura 6.24** mostra como um perfil periódico retangular é “visto” pelo feixe em função do ângulo de incidência e a correspondente distribuição de probabilidades.

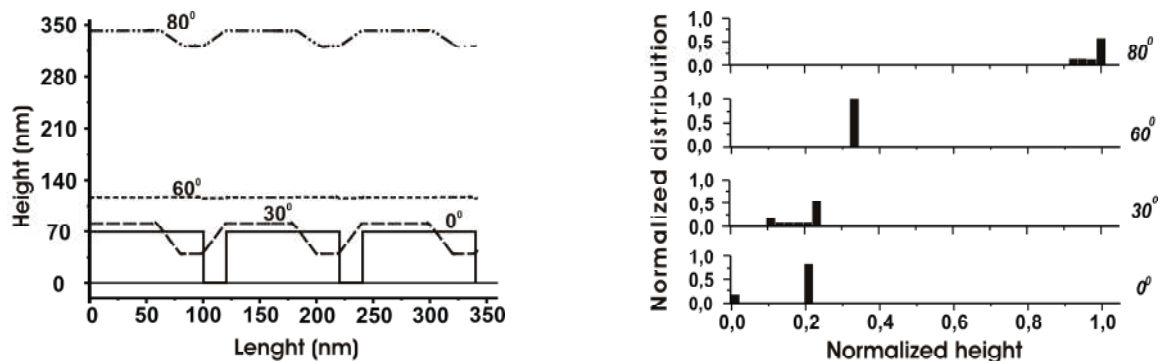


Figura 6.24. Visada de um perfil retangular periódico em função do ângulo de incidência e correspondente distribuição de probabilidade de alturas. Em 60° o feixe “vê” a superfície como se fosse lisa.

O modelo usado para simulação de espectros RBS de um filme fino com superfície rugosa sobre um substrato, foi proposto por Metzner et al.(1997; 1998). No modelo, um espectro RBS normalizado pode ser calculado em primeira aproximação como a soma de dois espectros independentes: um do filme fino (índice f) e outro devido ao substrato (índice s).

$$(6.8) \quad F_f(E_1) = \left(\frac{k_f + 1}{u + 1} \right)^2 \left(1 - \int_0^z P(h) dh \right)$$

$$(6.9) \quad F_s(E_1) = \left(\frac{k_s + 1}{u + 1} \right)^2 \left(\int_0^z P(h) dh \right)$$

onde k_f , k_s e u correspondem respectivamente ao fator cinemático normalizado do filme, do substrato e à energia do feixe normalizada. $P(h)$ é a distribuição de alturas, com h medido a partir da interface do filme/substrato. As equações (6.8) e (6.9) representam simplesmente espectros RBS normalizados ponderados pela função distribuição de alturas. Apesar de originalmente desenvolvido para incidência e retroespalhamento na direção normal à superfície, o modelo proposto fornece o caminho para a diferenciação da difusão e da rugosidade em espectros RBS, bastando inclinar a amostra e explorando a dependência não linear de $P(h)$ com o ângulo de incidência. A **Figura 6.25**, mostra graficamente o resultado das equações (6.8) e (6.9) para um filme rugoso de ouro sobre um substrato de silício.

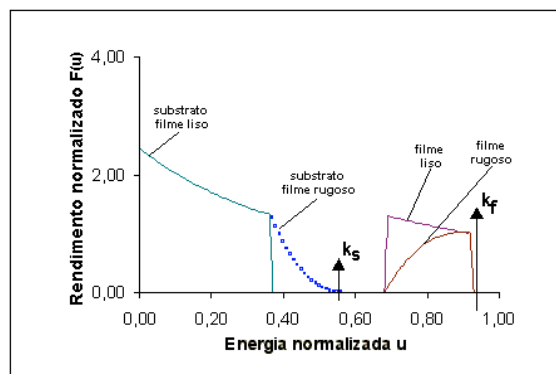


Figura 6.25. Espectros de um filme liso e rugoso de ouro sobre silício. O fator de substrato f não foi incluído para não reduzir a escala do sinal do substrato. (Alves da Silva, 2001).

Pelo exposto, um conveniente processamento de espectros RBS permitiria extrair informação de rugosidade e de difusão em filmes finos e diferenciar um do outro. A implantação de análises de rugosidade por RBS exige ainda:

- a) Comprovação experimental contra métodos convencionais. Aparentemente simples, esbarra no problema de que cada método de medida de rugosidade mede grandezas diferentes devido a dimensão da sonda. Feixes iônicos têm dimensão atômica e podem medir fraturas e imperfeições com altíssima razão de aspecto, que em outros métodos passariam despercebidos.
- b) É necessário melhorar a resolução das análises RBS, seja na qualidade do detector, seja na própria geometria. Nas atuais condições, a resolução de detecção limita a medida de rugosidade para aproximadamente 5 nm.

7 - Conclusão

Métodos de feixe iônico compreendem um conjunto de técnicas de análise elementar, a maioria não destrutiva, extremamente sensíveis, capazes de detectar fração de mono-camada atômica em superfícies e materiais com precisão absoluta da ordem de 3% e de medir razões elementares, limitadas apenas pela estatística de aquisição de dados. É comum obter resultados de massa elementar relativa com 0,5% de incerteza.

Métodos de feixe iônico constituem também uma área de pesquisa em física fundamental e instrumentação que busca apresentar soluções e resolver os problemas colocados pelas próprias análises a realizar. A tendência dos desenvolvimentos é clara: busca-se maior resolução espacial (lateral e em profundidade) com redução da dimensão amostrada e maior sensibilidade, reflexo direto da evolução tecnológica, especialmente da microeletrônica, rumo à nanotecnologia. Ao mesmo tempo, observa-se o crescente uso desses métodos em novas áreas de pesquisa, em que a análise elementar abre novas possibilidades e cria novos paradigmas. A análise elementar de dentes, a determinação da composição elementar de sangue e a determinação de flúor em água e em materiais odontológicos são alguns dos atuais problemas em destaque.

A **Figura 1.3** mostra que a concentração de 59% dos elementos no sangue total está abaixo do limite de detecção do método PIXE. No caso da análise de soro sanguíneo (objeto atual muitos projetos de pesquisa), a situação é pior, pois as concentrações de muitos elementos são ainda menores. O mote das pesquisas de fronteira tem mudado da detecção elementar seletiva para a detecção de todos os elementos na amostra e, daí, partir para estudos de correlações, causas e outras associações. Deve ser possível desenvolver os métodos de feixe iônico, ou a preparação de amostras, para reduzir os atuais limites de detecção. Há também novos métodos analíticos, tais como o ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), que têm apresentado limites de detecção para análise de amostras líquidas 10^3 menores que os do método PIXE. Os problemas laboratoriais e experimentais para coleta de amostras e execução de medidas com sensibilidade de pg/g (ppt) são outro desafio a ser vencido.

A existência desde 1992 de um laboratório dedicado à análise de materiais com feixes de íons no IFUSP reflete o estágio de desenvolvimento da pesquisa de materiais na USP. Coordenando o LAMFI desde 1996, o autor vem trabalhando na implantação, no desenvolvimento e na divulgação de métodos de feixe iônico para análise e modificação de materiais. A divulgação

tecnológica é um trabalho gradual e contínuo que tem como um dos objetivos torná-la acessível a usuários não especialistas. A pesquisa e o desenvolvimento de tecnologia científica é um dos componentes da independência tecnológica de um país. A simples posse e operação de um equipamento ou tecnologia, tende a esvanecer no tempo, tornando seu usuário um simples consumidor de tecnologia dos centros desenvolvedores. O desenvolvimento, a disponibilidade e o uso de novas tecnologias são um dos elementos de competitividade, inclusive científica.

A **Figura 7.1**, atualizada com a época de instalação dos vários métodos de análise multielementar na USP, mostra que a pesquisa na USP segue a tendência internacional, apesar do atraso tecnológico médio de 10 anos. Como já afirmado, a tendência é a sistemática redução do limite de detecção e da resolução em profundidade.

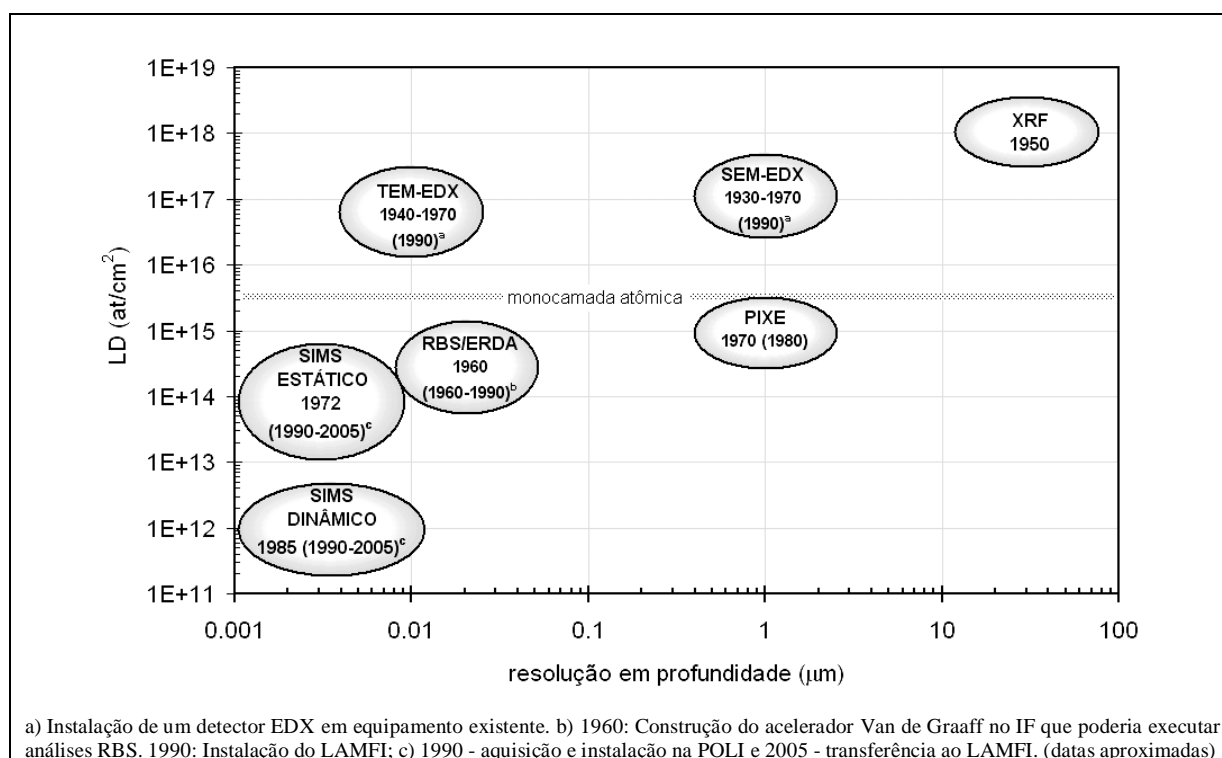


Figura 7.1. Limite de detecção médio (LD), resolução em profundidade, ano de criação, (época de instalação na USP) para diversos métodos analíticos multielementares.

O método PIXE pode e deve ser otimizado conforme o tipo de análise desejada, selecionando-se o feixe, sua energia e o filtro de raios X entre a amostra e o detector. O método PIXE tem alto poder de discriminação para todos os elementos vizinhos na tabela periódica, enquanto que discriminar elementos vizinhos por RBS pode ser feito com segurança apenas quando $Z < 20$. Em contrapartida, análises RBS apresentam a capacidade única da medida de perfil

elementar em profundidade. RBS é um método que pode ser modelado com alta acurácia com parâmetros fundamentais e primeiros princípios. É um método absoluto. O uso combinado dos métodos PIXE e RBS permite que se use o primeiro para a identificação e quantificação elementar, cujos dados podem então ser utilizados para melhorar simulações de espectros RBS.

Conforme mostrado no capítulo 6, as aplicações e usos de métodos de feixe iônico são variadas. No LAMFI executam-se mais de 3000 análises por ano. Metade são análises PIXE de aerossóis atmosféricos. A outra metade são análises de filmes finos, materiais biomédicos e biológicos, peças arqueológicas, etc. O desenvolvimento de metodologia de análise de amostras líquidas com o método PIXE vem possibilitando a medida de concentrações elementares em águas e em amostras biomédicas. Como visto, é necessário todavia ainda melhorar a precisão e principalmente o limite de detecção das medidas. A demanda por análises no LAMFI vem crescendo com o tempo. Também têm aumentado as exigências analíticas: mais precisão, mais acurácia, menores limites de detecção, maior resolução espacial. A demanda por métodos de análise com feixes de íons na USP reflete também o desenvolvimento da pesquisa em novos materiais.

O objetivo de uma análise de filmes finos ou da análise de uma interface é determinar a estrutura da amostra, ou seja caracterizar as zonas cujas propriedades físicas e/ou químicas são constantes, mas diferentes da vizinhança imediata. Estrutura física inclui topografia e morfologia de superfícies numa escala nanométrica, a extensão e a forma de inclusões e, no caso de cristalitos, também sua orientação. Estrutura química envolve a concentração elementar e sua distribuição espacial, também em escala nanométrica. Os métodos PIXE e RBS convencionais têm limite de detecção um pouco abaixo de uma monocamada atômica. Uma análise RBS tem resolução em profundidade da ordem de 10 nm. Com o uso de microsondas, o limite da resolução lateral atual é da ordem de fração de μm . Todos os limites são insuficientes para acompanhar o atual estágio tecnológico. Melhorar a sensibilidade e a resolução dos métodos de análise é uma necessidade contínua. O desenvolvimento dos métodos de feixe iônico é uma área de pesquisa interdisciplinar, motivada pelos problemas que se colocam e cuja sobrevivência é determinada pelas soluções apresentadas. Dentre as várias opções e desenvolvimentos atuais, estuda-se melhorar os detectores ou modificar a energia e massa do feixe, tal como a atual instalação de um sistema ERDA com íons pesados no Acelerador Pelletron do IFUSP (Added et al., 2001).

A recente instalação de um sistema SIMS no LAMFI permitirá melhorar os limites de detecção e a resolução espacial em análises de superfícies. O equipamento contém uma

microssonda de íons de oxigênio acoplada a um espectrômetro de massas tipo quadrupolo. A resolução lateral é da ordem de 20 μm . A resolução em profundidade é inferior a 1 nm. O limite de detecção esperado é da ordem de 10^{12} at/cm². As análises com o SIMS são ainda consideradas semiquantitativas, mas podem ser úteis para complementar análises RBS e/ou PIXE convencionais, principalmente no caso da análise de elementos leves em matrizes pesadas.

Em relatório recente, a Agência Internacional de Energia Atômica, (IAEA, 2000) recomenda fortemente o desenvolvimento de pesquisas na área de modificação de materiais por tratamento iônico para aplicações na indústria e de materiais biomédicos e reconhece que a implantação iônica tem grande potencial para contribuir com soluções para problemas de desgaste e corrosão em materiais. A implantação iônica é a técnica usada para dopagem de 100% dos semicondutores produzidos, pois supera muitas das limitações inerentes ao processo de difusão (Ryssel & Ruge, 1986; Souza & Sadana, 1994). A implantação produz amostras fora do equilíbrio térmico, uma vez que os dopantes são introduzidos “à força” por meios externos. Com isso, o limite de solubilidade sólida pode ser excedido, a profundidade de penetração e o perfil de dopagem, podem ser manipulados variando a energia do feixe durante a implantação.

Nesse sentido, e para completar o ciclo: produção de amostras, modificação e análise, mas mantendo a área de concentração em feixes de íons, está em fase de instalação, no IFUSP, um implantador de íons com 300kV, doado pelo Hahn Meitner Institut, na Alemanha. Isso permitirá expandir as atuais pesquisas sobre a modificação de materiais com feixes iônicos, sabendo de antemão que a análise elementar das amostras está garantida.

8. Referências

- 8.1. Aburaya, J.H. *Relatório de Atividades de Mestrado*. CPG-IFUSP. 20/12/2002.
- 8.2. Aburaya, J.H., Tabacniks, M.H., Rizzutto, M.A., Added, N. e Barbosa, M.D.L. X-ray Production Yield in Standardized Thick Target PIXE. Submetido ao *Nuc. Instrum. Phys. Res., B*. (2005).
- 8.3. Aburaya, J.H. *Padronização de amostras espessas para análise PIXE*. Dissertação de mestrado, IFUSP, São Paulo, 2005.
- 8.4. Added, N., Chubaci, J.F.D., Matsuoka, M., Castro, R.A., Alonso, E., Liguori Neto, R., Rizzuto, M.A., Tabacniks, M.H., Mansano, R.D. Light element analysis using ERDA method with an ionization chamber. *NIM-B* **175-177**, (2001) 768-771.
- 8.5. Alves da Silva, A "Estudos Sobre Efeitos Topográficos em Espectros RBS", Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da USP, São Paulo, SP. (2001)
- 8.6. Andersen, M.H. & Ziegler, J.F. Hydrogen: Stopping Powers and Ranges in All Elements. Vol. 3 de. *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*. Pergamon Press. (1977)
- 8.7. Anttila, A., Raisanen, J., and Lappalainen, R. "On the Optimization of an External PIXE Arrangement", *Nucl. Instr. Meth.* **B12** (1985) 245-247.
- 8.8. Baglin, J.E.E. Kellock, A.J., Crockett, M.A. and Shih, A.H., *Nucl. Instr. and Meth.* **B64** (1992) 469
- 8.9. Baglin, J.E.E., Tabacniks, M.H. & Kellock, A.J. RBS as a tool for topographic modelling of polycrystalline thin film interactions. *Nuc. Instrum. Phys. Res.*, **B136** (1998) 136-138.
- 8.10. Bambynek, W. et. al., *Rev Mod Phys* **44** (1972) 716
- 8.11. Bearden, J.A., X Ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.* **39-1** (1967) 78-124.
- 8.12. Behar, M & Fink, D. (2004)
- 8.13. Benett, J.M., and Mattsson, L., *Introduction to Surface Roughness and Scattering*, Optical Society of America. EUA. (1995)
- 8.14. Benninghoven, A., Rüdenauer, F.G. & Werner, H.W. *Secondary Ion Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, USA (1978)
- 8.15. Berger, M.J. and Hubbell, J.H. *XCOM 1.2.* National Bureau of Standards Report NBSIR 87-3597, 1986. (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom>)
- 8.16. Bernardes, S & Tabacniks, M.H., Trace Elements in Blood (plasma) measured by PIXE. *Braz. J. Phys.* (2005), in print.
- 8.17. Bethe, H.A. *Ann.Phys.* **5** (1930) 325.
- 8.18. Bleise, A., & Smodis, B. *Quality Control Study NAT-7 for the Determination of Trace Elements in Dust Artificially Loaded on Air Filters*. NAHRES-68. International Atomic Energy Agency, Vienna, (2002) 206p.
- 8.19. Bloch, F. *Ann.Phys.* **16** (1933) 285; *Z. Phys.* **81** (1933) 363.
- 8.20. Bohr, N. *Phil. Mag.* **25:10**; **26:1**; **26:476** (1913).
- 8.21. Brandt, W. and Lapicki, G. *Phys. Rev.* **A20**, 465 (1979)

- 8.22. Brandt, W and Lapicki, G., *Phys. Rev.* **A23**, 1717 (1981)
- 8.23. Burkhardt, W. *SIMS-Untersuchungen an modernen Halbleitern: GaN und VO₂*. Tese de Doutorado, Justus-Liebig-Universität Giessen, Alemanha. (1999)
- 8.24. Chester R, Murphy Kjt, Lin Fj, Berry As, Bradshaw Ga, Corcoran Pa, Factors Controlling The Solubilities Of Trace-Metals From Nonremote Aerosols Deposited To The Sea-Surface By The Dry Deposition Mode. *Marine Chemistry* 42 (2): 107-126 Apr 1993
- 8.25. Chu, W.K., Mayer, J.W., and Nicolet, M.A., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1978)
- 8.26. Clark BC, Baird AK, Weldon RJ, Tsusaki DM, Schnabel L, Candelaria MP. Chemical Composition of martian Fines, *J. Geophys. Res.* **87** (1982) 59-67.
- 8.27. Close, Marten & Sutton. *Particle Explosion*. Oxford Univ. Press. (1987)
- 8.28. Core, J.E., Jitendra, J.S. & Cooper, J.A. *Receptor Model Source Composition Library*. EUA, US Environmental Protection Agency. Internal Report. (1984).
- 8.29. Coutinho, F.A.S. Uma nova técnica para obtenção de curvas de perda de energia de íons pesados em um alvo absorvedor. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física – USP. São Paulo, SP. (2000)
- 8.30. Decesari S, Facchini MC, Fuzzi S, Tagliavini E. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105-D1 (2000) 1481-9
- 8.31. Decesari S, Facchini MC, Fuzzi S, McFiggans GB, Coe H, Bower KN ., The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmospheric Environment* 39-2 (2005) 211-22
- 8.32. Dieguez, F. Radiografia do Ar. *Ciência Ilustrada*, Ano II-10 (1989) 6-11.
- 8.33. Doolittle, L.R. *Nucl. Instrum. Meth.* **B9** (1985) 344; *Nucl. Instrum. Meth.* **B15** (1985) 227
- 8.34. Eisberg, R., & Resnick, R. *Física Quântica*. 7^a. Ed. Editora Campus, Rio de Janeiro, RJ. (1988).
- 8.35. Evans, R.D., *The Atomic Nucleus*. New York, McGraw Hill, 1955.
- 8.36. Feldman, L.C. & Mayer, J.W. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North-Holland, (1986).
- 8.37. Fleming, R. Charles Evans & Associates. <http://www.cea.com/bubble.htm>, (2005)
- 8.38. Ferreira, F.F., Tabacniks, M.H., Fantini, M.C.A., Faria, I.C. & Gorenstein, A. Electrochromic nickel oxide films deposited under different sputtering conditions. *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 971-976.
- 8.39. Geiger, H. e Marsden, E. *Phil. Mag.* **25**, 604 (1913)
- 8.40. Geiger, H. e Marsden, E. *Proc. Roy. Soc.* **82** (1909) 495-500 (w04)
- 8.41. Geiger, H. *Proc. Royal Soc.* **A83** (1910) 492-504
- 8.42. Hagiwara, K. et al. Passage of Particles through Matter. *Phys Rev.* **D66** (2002) 1-33. (<http://pdg.lbl.gov/>)
- 8.43. Hansson, H. C., Johansson, E. M. & Ekholm, A. K. *Nucl. Intr. Meth. Phys. Res.* **B3** (1984) 158-162.

- 8.44. Harkins, W.D. The Building of Atoms and the New Periodic System, *Science*, Dec. 26, (1919) 581
- 8.45. Hehl, M.E., Orsini, C.Q. & Tabacniks, M.H. Adaptação de um programa digital de análise de espectros de RX. *Rev. Bras. de Física* 6 (1976) p17-30.
- 8.46. Hecht, L. The ABC of Cosmic Humbuggery. *21st Century Science & Tecnology*. **16-3**. (2003) Editorial. [<http://www.21stcenturysciencetech.com/articles/fall%202003/Humbuggery.html>]
- 8.47. IAEA - International Atomic Energy Agency, *Surface modification of materials by ion implantations for industrial and medical applications* (Final report of a co-ordinated research project), Vienna (2000)
- 8.48. Jackson B.P, Miller W.P, Schumann A.W, Sumner M.E. Trace Element Solubility From Land Application Of Fly Ash/Organic Waste Mixtures. *Journal of Environmental Quality* 28(2) (1999) 639-647
- 8.49. Jenkins, R., Gould, R.W. e Gedke, D. *Quantitative X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc. New York, USA. (1981)
- 8.50. Johansson, T.B., Akselsson, K.R. and Johansson, S.A.E., *Nucl. Instr. Meth.*, **84**, (1970) 141
- 8.51. Johansson, S.A.E. and Johansson, T.B. Analytical Application of Particle Induced X-Ray Emission. *Nucl. Instr. Meth.* **137**, (1976) 473-516.
- 8.52. Johansson, S.A.E., and Campbell, J.L. *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley and Sons, 1988.
- 8.53. Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. & Malmqvist, K.G. *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Willey & Sons, Inc. New York, 1995.
- 8.54. JPL – Jet Propulsion Laboratory. http://mars4.jpl.nasa.gov/MPF/mpf/sci_desc.html. (2005).
- 8.55. Khan, M.M., and Crumpton, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **11**(1981) p.103 and p.161.
- 8.56. Knoll, G.F. *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, New York (1979)
- 8.57. Krause, M.O. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 307.
- 8.58. Lechner, P., Eckbauer, S., Hartmann, R., Krisch, S., Hauff, D., Richter, R., Soltau, H., Strüder, L., Fiorini, C., Gatti, E., Longoni, A. & Sampietro, M., Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. *Nucl. Instrum Meth in Phys Res.* A377 (1996) 346-351.
- 8.59. Leighton, R.B. *Principles of Modern Physics*. McGraw-Hill (1959)
- 8.60. Lemaître, S. *O Hinduismo*, Ed. Flamboyant. São Paulo, (1958).
www.orientalismo.kit.net.; www.indologia.kit.net/pin6.htm (2005);
- 8.61. Leo, W.R. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. 2nd. Ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany (1994)
- 8.62. Lewis, M.B. and Lee, E.H. *Nucl. Instrum. Meth. B* **61**, 457 (1991).
- 8.63. Lide, D.R. Ed. *The CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82nd Edition. (2002)
- 8.64. Liguori Neto, R. *Interação de partículas carregadas com a matéria*. Texto didático - IFUSP, Maio 1996.

- 8.65. Lindhard, J. e Scharff, M. *Phys Rev.* **124** (1961) 128.
- 8.66. Madjarof, R. *Mundo dos Filósofos*. www.mundodosfilosofos.com.br/democrito2.htm, (2005)
- 8.67. Martins, J.V. *O desenvolvimento de técnicas analíticas nucleares aplicadas à análise de anéis de crescimento de árvores da Amazônia e outros materiais*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física USP, São Paulo. SP. (1994)
- 8.68. Martins, J.V.; Artaxo, P.; Ferraz, E.S.B.; Tabacniks, M.H. Chronological studies of tree-rings from the Amazon Basin using thick target PIXE and proton backscattering analysis. *Nucl. Instrum and Meth in Phys. Res.* **B150**, 240-7, 1999.
- 8.69. Martins, J.V.; Tabacniks, M.H. Fantini, M.C.A. & Gorenstein, A. Measurement of an exponential oxygen depth profile in porous graphite. *International Workshop on Surface Engineering*. Rio de Janeiro, RJ, Jul. 28-30. resumo. (1993).
- 8.70. Maxwell, J.A., Campbell, J.L. and Teesdale, W.J. The Guelph PIXE software package. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B43**, (1989) p. 218-30.
- 8.71. Medeiros, R.B. *Caracterização do Radioaerosol ^{99m}Tc -DTPA gerado por vários nebulizadores*. Tese de Doutorado, Escola Paulista de Medicina, São Paulo, SP. (1992)
- 8.72. Medeiros, R.B., Nery, L.E. Novo, N.F., Juliano, Y. & Tabacniks, M.H. Radioaerosol ^{99m}Tc -DTPA characterization produced by some nebulizers. *Bras. J. Med. Biol. Res.* **27** (1994) 1561-73.
- 8.73. Melling, D. *Indian Philosophy*. <http://www.philo.demon.co.uk/Darshana.htm> (2005)
- 8.74. Metzner, H., Gossia, M., Hanh, Th., Rutherford Backscattering Spectroscopy of Rough Films; Theoretical Considerations, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.* **B124** (1997) 567-574
- 8.75. Metzner, H., Gossia, M., Hanh, Th., Rutherford Backscattering Spectroscopy of Rough Films; Experimental Aspects, *Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res.* **B134** (1998) 249-261
- 8.76. Moseley, H.G.J., The High Frequency Spectra of the Elements, **26**:1024 (1913); *Phil. Mag.* **27**:703 (1914)
- 8.77. Murty, R. Sputtering: the material erosion tool. *Surface Science* **500** (2002) 523-544.
- 8.78. Nastasi, M., Mayer, J.M., & Hirvonen, J.K. *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, Great Britain. (1996)
- 8.79. Oechsner, H. Ed. *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Springer-Verlag, Berlin, Germany (1984).
- 8.80. Orsini, C.Q., Bouéres, L.C., Tabacniks, M.H., Cerullo, M., Souza, M.D. & Costa, R.S. Implantação do método PIXE no IFUSP-I. *29ª Reunião anual da SBPC*, São Paulo, SP. 06-13/07/77. [resumo]
- 8.81. Orsini, C.Q., Netto, P.A., Tabacniks, M.H., Soares, V.L. & Germano, T.M. *Avaliação preliminar da qualidade do ar de Cubatão*. Projeto SEMA/IFUSP. Relatório final. Instituto de Física da USP, São Paulo, SP. (1982).
- 8.82. Orsini, C.Q., Netto, P.A. & Tabacniks, M.H. The São Paulo PIXE system and its use on a National Monitoring Air Quality Program. *Nuc. Instrum. Meth. in Phys. Res.* **B3** (1984a) p462-5.

- 8.83. Orsini, C.Q., Netto, P.A. & Tabacniks, M.H. Trace elements in the urban aerosol of São Paulo. *Ciência e Cultura*. 36(5) (1984b) 823-7
- 8.84. Pararas-Carayannis, G. *Some of the World's Greatest Disasters*, www.drgeorgepc.com, (2001).
- 8.85. Paul, H. K-Shell Ionization by Protons: A Quantitative Comparison between Published Cross Sections and Theories, *Nucl. Instr. Meth*, **192**, 11-44, (1982)
- 8.86. Peixoto, F. *Hatha Yoga*. www.fredyoga.com.br/fredyoga/yoga.htm. (2005)
- 8.87. Perujo, A., Maxwell, J.A., Teesdale, W.J. and Campbell, J.L. Deviation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratio from theory observed in proton-induced x-ray spectra in the $22 \leq Z \leq 32$ region, *J. Phys.* **B20** (1987) 4973
- 8.88. *Phil. Mag.* **25** (1913) 10.
- 8.89. Pinho, A.G., Montenegro, E.C., Barros Leite, C.V., Baptista, G.B., & Paschoa, A.S. Potencialidades e possíveis aplicações de um novo método analítico (PIXE). *An. Acad. Bras. Cienc.* **51** (1979) 365-393.
- 8.90. Poli, V.S., Tabacniks, M.H., Rizzutto, M.A., Added, N., Espinoza-Quiñones, F.R., Palácio, S.M. SR-TXRF Detection Limit Reduction using thin Polymer Film Substrates. *Braz. J. Phys.* **34-3A** (2004) 970-972.
- 8.91. Prado, R.J., Fantini, M.C.A., Tabacniks, M.H., Pereyra, I., Flank, A.M., Thin films of a-Si_{1-x}C_x:H deposited by PECVD: the r.f. power and H₂ dilution role. *Mater. Sci. Forum* 338-3, (2000) 329-332.
- 8.92. Rieder, R., Economou, T., Wänke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Brückner, J., Dreibus, G., McSween Jr, H.Y. *Science* **278**, (1997)
- 8.93. Rizzutto, M.A., Added, N., Tabacniks, M.H., Liguori Neto, R., Acquadro, J.C., Machado, L.P., Vilela, M., Oliveira, T.R.C.F., Markarian, R. A., Mori, M. External PIGE_PIXE measurements at the São Paulo 8UD tandem accelerator. *Nuc. Instrum Meth. Phys Res.* **B190**, 186-89 (2002)
- 8.94. Rizzutto, M.A., Tabacniks, M.H., Added, N., Barbosa, M.D.L., Curado, J.F., Santos Jr., W.A., Lima, S.C., Melo, H.G. & Neiva, A.C. The External Beam Facility used to characterize Corrosion Products in Metallic Statuettes. *Nuc. Instrum Meth. Phys Res.* In print. (2005).
- 8.95. Roberge, P.R. www.corrosion-doctors.org (2005)
- 8.96. Rutherford, E. *Phil. Mag.* **21**, 669 (1911).
- 8.97. Ryssel, H. and Ruge, I., *Ion Implantation*, John Wiley & Sons (1986).
- 8.98. Scofield, J.H. Exchange corrections of K x-ray emission rates. *Phys Rev.* **A9** (1974) p. 1041.
- 8.99. Schmidt-Böcking, H. Penetration of Heavy Ions through Matter. In Bethge, K. Ed. *Experimental Methods in Heavy Ion Physics*. (1978).
- 8.100. Saloman, E.B. Hubbell, J.H. & Scofield, J.H. *At. Data Nucl. Data Tables* **38-1** (1988) 1-196.
- 8.101. Salum, M.H.L. & Ceravollo, S.M. Considerações sobre o perfil da coleção africana e afro-brasileira no MAE-USP, *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, (1993) 167

- 8.102. Santos, E.M, Tabacniks, M.H. Dimensionamento de arranjo experimental para medida de Hidrogênio em filmes finos por espectroscopia de recuo frontal. *XVII Cong. Bras. de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência - XVIII CBRAVIC e I Congr. Bras. de Metrologia - I CBMETRO*. 21 a 24 de julho de 1997, Petrópolis, RJ.
- 8.103. Somoza, A, & López Garcia, A. ed. *Caracterización y Estudio de Materiales por Técnicas Nucleares*. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Argentina (1998)
- 8.104. Souza, J.P. & Sadana, D.K., *Handbook on Semiconductors*. Vol. 3b, ed. S. Mahajan, series ed. T.S. Moss (Elsevier Science, Amsterdam), 2033 (1994).
- 8.105. Souza, M.D., Orsini, C.Q., Bouéres, L.C.S. & Tabacniks, M.H. A câmara de irradiações do Projeto PIXE-SP. *28ª Reunião anual da SBPC*, [resumo] Brasília, DF. 07-14/07. (1976)
- 8.106. Tabacniks, M.H., Orsini, C.Q., Bouéres, & L.C., Souza, M.D. O programa FORTRAN para análise de espectros de RX do projeto PIXE-SP. *28ª Reunião anual da SBPC*, [resumo] Brasília, DF. 07-14/07. (1976).
- 8.107. Tabacniks, M.H., Orsini, C.Q., Barolli, E., Souza, V., Feitosa, M.I. & Germano, T. PIXE-SP; alvos de calibração de massa. *32ª Reunião anual da SBPC*, [resumo] Rio de Janeiro, RJ. 06-12/07. (1980)
- 8.108. Tabacniks, M.H. *Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar*, Dissertação de mestrado, Instituto de Física, USP, São Paulo, SP. Abril (1983).
- 8.109. Tabacniks, M.H. O método PIXE como instrumento microanalítico. *Anais...VIII Reunião de Trabalho sobre Física Nuclear no Brasil - SBF*, S. Lourenço 31/08-4/09. (1985).
- 8.110. Tabacniks, M.H., Machado, H. e Pessoa, S.A.. Avaliação da Qualidade do Ar na Mina Velha, da Companhia de Mineração Morro Velho S.A. 83p, Relatório Técnico IFUSP, São Paulo, SP. (1991).
- 8.111. Tabacniks, M.H. *Desenvolvimento de metodologia para análise de filtros de fibras de vidro pelo método PIXE*. Universidade de São Paulo, Instituto de Física. 169p. Tese de Doutorado, Instituto de Física USP, São Paulo, SP. (1991).
- 8.112. Tabacniks, M.H. Utilização da análise por fluorescência de raios-x induzida por prótons (PIXE) para avaliação de qualidade do ar em ambiente de trabalho: Uma mina de ouro subterrânea. *45ª Reunião anual da SBPC*, Recife, PE, 11-16/07/93 [resumo] (1993).
- 8.113. Tabacniks, M.H., Orsini, C.Q. & Maenhaut, W. PIXE analysis of atmospheric particulate matter in glass fibre filters. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B75** (1993) 262-5.
- 8.114. Tabacniks, M.H. Kellock, A.J., Baglin, J.E.E., Coffey, K.R., Howard, J.K., Parker, M.A. Thermal degradation of tantalum-nickel thin film couples. *Mat Res. Soc. Symp. Proc.* **389** (1995) 389-94.
- 8.115. Tabacniks, M.H., Kellock, A.J. & Baglin, J.E.E. PIXE for thin film analysis. *Materials Science*, RJ10000 (89089). IBM Research Division, San Jose, California, USA. (1996) 17p.
- 8.116. Tabacniks, M.H. e Aburaya, J.H. Manual para uso do AXIL. Instituto de Física da USP, São Paulo, SP. (www.if.usp.br/lamfi) (2000)
- 8.117. Tabacniks, M.H. *Laboratório de Análise de Materiais com Feixes Iônicos*, Relatório de Atividades Biênio 1999-2000. (www.if.usp.br/lamfi)

- 8.118. Tesmer, J.R. & Nastasi, M. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. MRS, Pittsburgh, PA, USA. (1995)
- 8.119. Thompson, A.C. e Vaughan, D. ed. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA. (2001). 2nd. Ed. (<http://xdb.lbl.gov>).
- 8.120. Thomson, J.J., Cavendish, F.R.S. *Phil. Mag.* **7**, (1904) 237-265
- 8.121. Turekian, K.K., *Oceans*. Prentice-Hall, (1968)
- 8.122. Turkevich et al, NASA Rep. 32-1265, (1968) in Somoza, A e López García A., *Caracterización y Estudio de Materiales por Técnicas Nucleares*, Universidad Nacional del centro de la Provincia de Buenos Aires. ISBN 950 658 061 8, (1968)
- 8.123. Turos, A. and J. Meyer, J., *Nucl.Instr. and Meth.* **B4** (1984) 92
- 8.124. Uniterra. Kindler & Gillech, GbR, Germany, Berlin. (1999). www.uniterra.de/rutherford (2004)
- 8.125. Van Espen, P., Janssens, K. & Swenters, I. *AXIL X-Ray Analysis software*. Canberra Packard, Benelux. (1986).
- 8.126. Vuolo, J.H. *Fundamentos da Teoria de Erros*, Editora Edgard Blucher, São Paulo (1992).
- 8.127. Wasa, K e Hayakawa, S. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. Noyes Publications, New Jersey, USA. (1992)
- 8.128. Wätjen, U. Die Protonen-Induzierte Rötgenemission (PIXE) zur quantitativen Elementbestimmung in dünnen Proben, oberflächenschichten dicker Proben und Aerosolfiltern. Philips University, Marburg, Lahn, Alemanha. [tese de doutoramento] (1983)
- 8.129. Watson, J.G., Cooper, J.A. & Huntzicker, J.J. The effective variance weighting for least squares calculation applied to the Mass Balance Receptor Model. *Atmospheric Environment*, **18-7**, (1984) 1347-55.
- 8.130. Weast, R.C. Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc. Boca Raton, California, USA. (1986).
- 8.131. Werner, W. in Oechsner, H. *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Springer-Verlag, Berlin, Alemanha. (1984).5-38.
- 8.132. *Wikipedia*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Vaisheshika> (2005)
- 8.133. Wilson WD, Haggmark LG, Biersack JP. *Phys. Rev. B.* **15** (1977) 2458-68
- 8.134. Whitaker, M.A.B., The Bohr-Moseley synthesis and a simple model for atomic x-ray energies. *Eur. J. Phys.* **20** (1999) 213-220
- 8.135. Wollbrett, *Matiere a Reflexion. Voyage ver L'infiniment Petit*. http://perso.club-internet.fr/molaire1/e_plan.html. (2005)
- 8.136. Woodruff, D.P. e Delchar, T.A. *Modern Techniques of Surface Science*. Cambridge University Press. GB. (1994).
- 8.137. Woldseth, R. *X-Ray Energy Spectrometry*. Kevev Co. Burlingame, CA. 1973.
- 8.138. Wrenn, C.B. Naturalistic Epistemology, *Internet Encyclopedia of Philosophy*, <http://www.iep.utm.edu/research/iep/e/empedocl.htm>, (2005).
- 8.139. Ziegler, J.F. & Chu, W. *At. Data Nucl. Data Tables* **13**, (1974) 483.

-
- 8.140. Ziegler, J.F. Stopping Cross-sections for Energetic Ions in all Elements, Pergamon Press, USA, (1980)
- 8.141. Ziegler, J.F., Biersack, J.P. & Littmark, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Vol.1 Pergamon Press, New York. (1985).
- 8.142. Ziegler, J.F. *J. Appl. Phys / Rev. Appl. Phys.*, **85**, 1249-1272 (1999)

A - Algumas ordens de grandeza atômicas e nucleares

A.1. Energia, temperatura e comprimento de onda

A energia da partícula, seja ela um próton, uma partícula alfa ou um fóton é a principal grandeza medida em métodos de feixe iônico e de raios X. Apesar da recomendação internacional, as particulares dimensões atômicas sugerem o uso de unidades mais adequadas.

Um elétron volt (eV) é a energia cinética que uma carga unitária adquire quando acelerada numa diferença de potencial de 1V. Dessa forma, $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$. É comum expressar a energia da partícula por *unidade de massa atômica unificada* (MeV/u) onde $1 \text{ u} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$, equivalente a 1/12 da massa do isótopo ^{12}C .

Uma partícula a temperatura ambiente, $T = 300 \text{ K}$, tem energia cinética $E_c = k_B \cdot T = 0,026 \text{ eV}$ onde $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzman. Dessa forma, elétrons livres, em temperatura ambiente, têm velocidade térmica $v_e = 1 \times 10^5 \text{ m/s}$, com $\beta = v/c = 3,2 \times 10^{-4}$. Por outro lado, partículas com $E_c = 1 \text{ eV}$ correspondem a uma temperatura $T = 11 \text{ 600 K}$. Para fótons, a relação entre a energia (em eV) e o comprimento de onda (em nm) pode ser obtida a partir da equação de Einstein: $E[\text{eV}] = hc/\lambda = 1240/\lambda[\text{nm}]$

Distâncias interatômicas típicas têm $d_a = 0,3 \text{ nm}$ (3 \AA) (Nastasi, 1996:489). A energia de elétrons ($E = h^2/2m_e\lambda^2$), cujo comprimento de onda de Broglie ($\lambda = h/m_e v$) é da ordem das distâncias interatômicas, vale $E_{0,3} = 17 \text{ eV}$. Elétrons térmicos ($E_c = 0,026 \text{ eV}$) têm comprimento de onda, $\lambda(300\text{K}) = 7,3 \text{ nm}$ que abrange em média **24 átomos na maioria dos materiais**. Fótons com esse mesmo comprimento de onda têm energia $E(7,3\text{nm}) = 170 \text{ eV}$. A energia de um fóton é várias ordens de grandeza maior que a de um elétron com mesmo comprimento de onda.

Partículas alfa com energia $E_\alpha = 2 \text{ MeV}$, comuns em análise de materiais, têm velocidade $v_\alpha = 1 \times 10^7 \text{ m/s}$, ($\beta = 0,003$). Prótons com a mesma energia $E_p = 2 \text{ MeV}$, têm $v_p = 2 \times 10^7 \text{ m/s}$, ($\beta = 0,07$). Os comprimentos de onda de Broglie correspondentes são $\lambda_\alpha(2\text{MeV}) = 10^{-14} \text{ m}$ e $\lambda_p(2\text{MeV}) = 2 \times 10^{-14} \text{ m}$, muito menores que as dimensões atômicas.

A.2. *Dimensões nucleares*

Apesar do tamanho de um núcleo não ser uma grandeza unicamente definida, medidas de espalhamento alfa permitem definir um raio nuclear dado por $R = R_0 A^{1/3}$ onde A é o número de massa e $R_0 \cong 1.4 \times 10^{-15}$ m (Feldman, 1986:28). Distâncias interatômicas típicas valem cerca de 23000 vezes o diâmetro nuclear mediano ($A=100$).

A.3. *Força*

A conveniência do sistema cgs fica clara ao calcular a força Coulombiana entre duas partículas carregadas com carga elementar Z_1 e Z_2 , separadas de uma distância r

$$(A1) \quad F = k \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$$

No SI, $k = 1/(4\pi \epsilon_0) = 8.988 \times 10^9$ C.V.m⁻¹. No sistema cgs, $k = 1$ e a unidade de carga vale $e = 4.803 \times 10^{-10}$ stat C, o que leva a uma conveniente definição para e^2

$$(A2) \quad e^2 = 1.44 \times 10^{-13} \text{ MeV.cm} = 14.4 \text{ eV \AA}$$

B - Seção de choque

Uma das grandezas de interesse na interação entre partículas (de qualquer espécie) é a probabilidade do evento. Para tanto, define-se a *seção de choque* σ , como a área efetiva apresentada por cada centro espalhador ao feixe incidente. Nesse tipo de interação, em geral é possível definir uma partícula como *incidente* e a outra como *estacionária*, denominada centro espalhador.

A *seção de choque* pode também ser definida como a razão entre a *taxa de eventos* ocorridos (n) por centro espalhador e o *fluxo incidente* (de partículas, fótons, etc.) (I / A) e determina sua aplicação prática. Uma vez que

$$(B1) \quad \sigma \equiv \frac{\text{taxa de eventos}}{\text{fluxo incidente}} = \frac{\text{número de eventos}}{\Delta t} \times \frac{\Delta t \cdot A}{\text{número incidente}} = \frac{nA}{I}$$

o número de eventos ocorridos é dado por:

$$(B2) \quad n = \sigma \frac{1}{A} I \eta$$

onde η é o número de centros espalhadores na área transversal do feixe incidente. A equação (B2) permite uma leitura mais prática: O número de eventos é proporcional ao número de partículas incidentes (I) e à densidade superficial ($\eta/A = \rho x$) do número de centros espalhadores. O termo ρx representa o produto da densidade volumétrica pela espessura da amostra.

B.1. A absorção de fótons pela matéria

No caso da absorção de fótons por um meio material com densidade ρ [at.cm⁻²], a seção de choque é a área efetiva de um centro espalhador:

$$(B3) \quad \sigma = A$$

conforme mostrado no esquema na **Figura B1-A**. O volume de um centro espalhador é dado por:

$$(B4) \quad V = Ax = 1/\rho$$

que combinado com (B3) fornece:

$$(B5) \quad \sigma = 1/\rho x$$

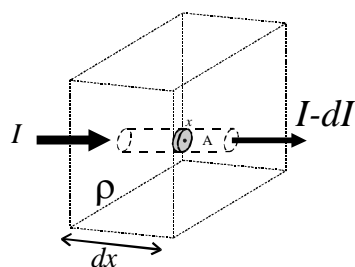


Figura B1-A. Esquema para definição de seção de choque de absorção. Nesse caso o evento observado é a remoção de $n=dl$ partículas do feixe incidente.

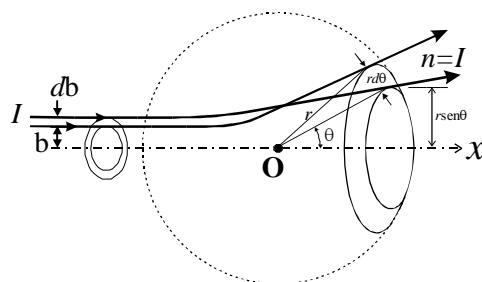


Figura B1-B. Esquema para definição de seção de choque de um centro espalhador com simetria esférica. (Adaptado de Nastasi, 1996:66).

A absorção de fótons num meio homogêneo obedece a relação:

$$(B6) \quad -\frac{dI}{I} = \frac{dx}{x}$$

que combinado com (B5) resulta em:

$$(B7) \quad -\frac{dI}{I} = \sigma \rho dx$$

cuja integral é imediata e fornece:

$$(B8) \quad I = I_0 e^{-\sigma \rho x} = I_0 e^{-\mu x}$$

onde I_0 é o valor do fluxo quando $x=0$. O termo ρx , pode ser convenientemente convertido para $[\text{g.cm}^{-2}]$, com x em $[\text{cm}^2.\text{g}^{-1}]$ que então expressa a densidade de massa superficial da amostra. A equação (B8) descreve a lei de absorção de radiação na matéria, também conhecida como lei de Beer-Lambert, em que $\mu = \rho \sigma$ é denominado *coeficiente de absorção de massa* (Jenkins, 1981:22).

B.2. Espalhamento em campo central

Seguindo o procedimento em Nastasi (1996:65) e tomando a **Figura B1-B**, o evento é o espalhamento em campo central, que depende da distância b ao eixo de simetria. Nesse caso:

$$(B9) \quad \sigma(\theta) = \pi b^2$$

cuja diferencial pode ser escrita como:

$$(B10) \quad d\sigma(\theta) = -2\pi b \frac{db}{d\theta} d\theta$$

onde se explicitou a dependência de $b(\theta)$. O sinal negativo em (B10) faz obter um resultado positivo para a seção de choque, uma vez que $db/d\theta < 0$. Da **Figura 1B-B**,

$$(B11) \quad d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$$

que substituído em (B10) fornece a seção de choque diferencial para espalhamento em campo central:

$$(B12) \quad \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = -\frac{b}{\sin\theta} \frac{db}{d\theta}$$

A relação entre b e θ exige a análise da trajetória hiperbólica da partícula incidente no referencial do centro de massas de um potencial espalhador coulombiano. No centro de massas (Leighton, 1959:488; Nastasi, 1996:69):

$$(B13) \quad b = \cot g\left(\frac{\theta_c}{2}\right) \frac{K}{v^2} \quad \text{onde} \quad K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{M_1 M_2 / (M_1 + M_2)}$$

Dessa forma,

$$(B14) \quad \frac{db}{d\theta_c} = \frac{K}{2v^2} \frac{1}{\sin^2(\theta_c/2)}$$

que, inserido em (B12) resulta em

$$(B15) \quad \frac{d\sigma(\theta_c)}{d\Omega} = \left(\frac{K}{2v^2}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta_c/2)}$$

A equação (B15) é a seção de choque diferencial de Rutherford para espalhamento em campo central coulombiano. No caso bastante comum em que, $M_2 \gg M_1$ pode-se localizar o centro de massas em M_2 e aproximar $\theta \cong \theta_c$.

C - O átomo de Bohr e a Lei de Moseley

(Feldman, 1986:9; Leighton, 1959:73; Whitaker, 1999)

No modelo clássico do átomo de Bohr, um elétron “gira” em torno de um núcleo fixo com carga Ze , em equilíbrio de forças. Em unidades SI, a igualdade de forças pode ser escrita como:

$$(C1) \quad \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

O modelo de Bohr não pode ser usado para prever valores numéricos precisos, mas é bastante útil como indicativo de dependências funcionais. Além disso, várias grandezas derivadas no átomo de Bohr são comumente usadas como unidades naturais em processos atômicos. Na presente formulação do átomo de Bohr várias simplificações foram adotadas:

- i) O centro de massa é suposto coincidente com o núcleo atômico, uma vez que $m_p \gg m_e$. Uma formulação exata pode ser encontrada em (Leighton, 1959:73). ;
- ii) Desprezam-se correções relativísticas nas velocidades eletrônicas;
- iii) Só se consideram orbitas circulares;
- iv) Desprezam-se efeitos de blindagem de camadas atômicas mais internas. Todos átomos são tratados como tendo um único elétron. Essa é talvez a simplificação mais importante, uma vez que traz importantes desvios no cálculo de qualquer átomo realista, com mais de um elétron.

A quantização do momento angular $m.v.r = n\hbar$ define o número quântico principal, n e fornece os possíveis raios orbitais

$$(C2) \quad r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m.e^2} \frac{n^2}{Z} = r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

O menor raio orbital possível ($n=1, Z=1$) é denominado *raio de Bohr* e vale

$$(C3) \quad a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,0529 \text{ nm } (0,59 \text{ \AA})$$

A velocidade eletrônica correspondente a r_n , vale

$$(C4) \quad v_n = \frac{\hbar}{m a_0} \frac{Z}{n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} \frac{Z}{n} = v_0 \frac{Z}{n} = \alpha c \frac{Z}{n} \cong \frac{c}{137} \frac{Z}{n}$$

onde α é a *constante de estrutura fina*, $\alpha = \frac{v_0}{c} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137,04}$ (Evans, 1955:573). A

velocidade de Bohr, v_0 é dada por (C4) quando $Z=1$ e $n=1$:

$$(C5) \quad v_0 = \frac{\hbar}{ma_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} = 2,188 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Essa velocidade corresponde a um elétron com 13,6 eV de energia (ou um próton com 25 keV). A aproximação não relativística fica evidente na equação (C4), onde, para o átomo de Si ($Z=14$), a velocidade orbital da camada K ($n=1$) já alcança 10% da velocidade da luz.

Com a habitual definição da energia potencial nula no infinito, a energia de um elétron na camada n é dada por $E_n = K + U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(-1)Ze^2}{2r_n} = -E_0 \frac{Z^2}{n^2}$ onde a energia cinética $K = (1/2)mv^2$ foi calculada usando a equação (C1). Dessa forma, um elétron ligado a um núcleo com carga positiva pode assumir um conjunto de energias discretas dadas por:

$$(C6) \quad E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

que é o negativo da energia de ionização. Para o hidrogênio ($Z=1$) no estado fundamental ($n=1$), a energia de ionização vale $E_0 = 13,6$ eV. O *número de onda*, $k = 1/\lambda = v/c$ da radiação que corresponde à transição eletrônica entre dois níveis n_1 e n_2 é dado por:

$$(C7) \quad k_{2,1} = \frac{v_{2,1}}{c} = \frac{E_1 - E_2}{ch} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad \text{ou} \quad k_{2,1} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

onde $R_H = 10,97 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ é a constante de Rydberg (Leighton, 1959:75)¹

Uma das medidas do sucesso do modelo do átomo de Bohr (1913) foi sua imediata aplicação por Moseley (1913), associando linhas de transições características K e L num espectro de Raios X, às transições entre os níveis mais internos de átomos com carga nuclear Ze . Moseley, numa série de resultados com altíssima qualidade, reproduzidos na **Figura C1**, mostrou pela primeira vez que uma seqüência única de números inteiros é proporcional à raiz quadrada do *número de onda* de uma determinada linha do espectro de Raios X. Obteve para cada série de raios X, uma curva quase linear, aproximada por:

$$(C8) \quad \lambda_p^{-1/2} = C_p (Z - \sigma_p)$$

onde C_p e σ_p são constantes para cada série de linhas $p=K$ ou L . O valor de σ_p foi determinado

¹ Num cálculo mais preciso, usando a massa reduzida, R_H depende ligeiramente da massa nuclear (Leighton, 1959:75).

por Moseley como sendo $\sigma_K \cong 1$ e $\sigma_L \cong 7,4$ (Moseley, 1914; Whitaker, 1999). A equação (C8) pode ser reescrita adotando o formalismo de Bohr:

$$(C9) \quad k_K = \frac{\nu_K}{c} = \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) R_H (Z - \sigma_K)^2 \text{ eV} \quad k_L = \frac{\nu_L}{c} = \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) R_H (Z - \sigma_L)^2$$

Dessa forma, as equações (C9) tornam-se idênticas às equações de Bohr quando $\sigma_K = \sigma_L = 0$.

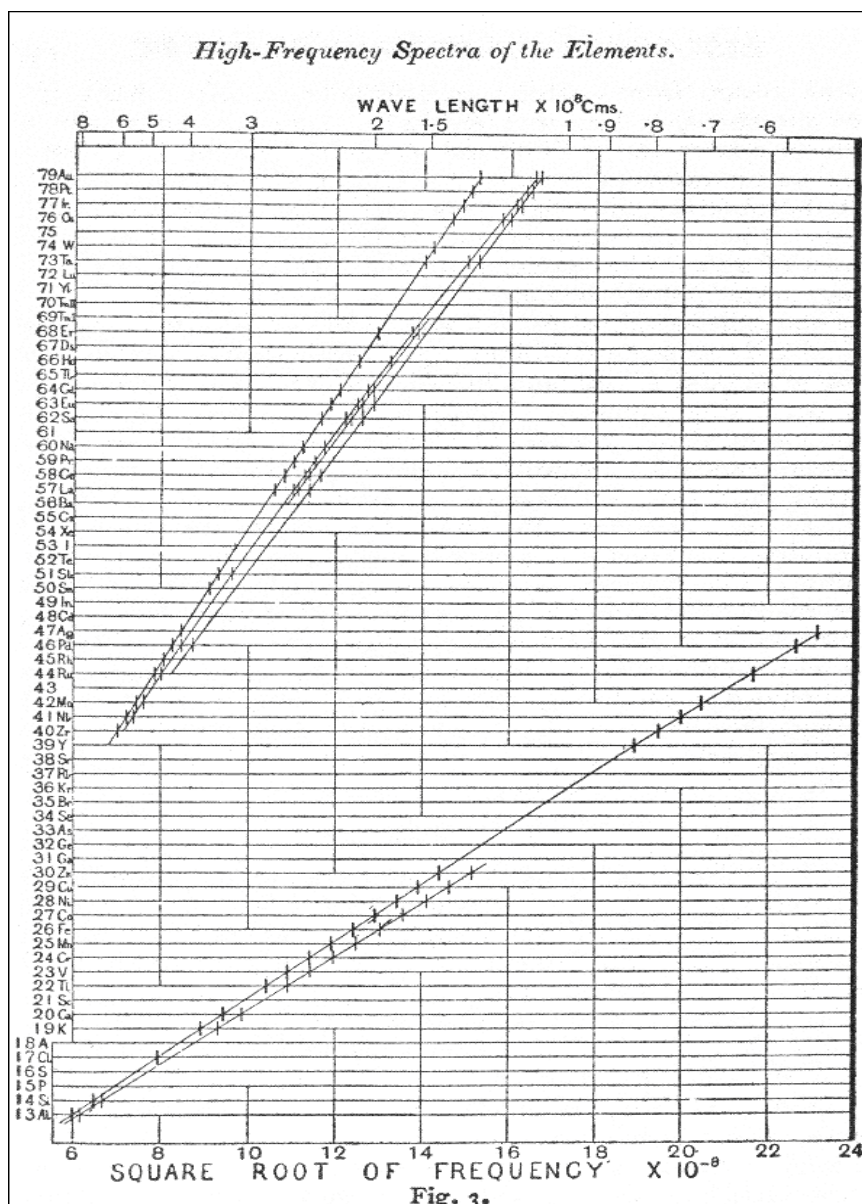


Figura C1. Dados originais de Moseley, indicando a quase linearidade entre a raiz quadrada da frequência e o número atômico, para várias linhas características de raios X. (Moseley, 1913). Note a ausência de nome para os elementos com $Z=43$ (Tc), 61 (Pm) e 75 (Re).

D - O átomo de Thomas-Fermi

(Leighton, 1959:338, Feldman, 86:94, Ziegler, 99:8, Nastasi, 1996)

D.1. Propriedades ondulatórias de elétrons

Um elétron com momento $p = mv$ tem um comprimento de onda associado

$$(D1) \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Elétrons livres em temperatura ambiente têm velocidade $v \sim 10^5$ m/s. Seu comprimento de onda associado vale $\lambda = 7,3$ nm. O número de onda correspondente dado por $k = 2\pi/\lambda$, permite definir um vetor de onda, \mathbf{k} , paralelo ao momento \mathbf{p} .

$$(D2) \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$$

Com (D1), a energia cinética do elétron ($E = p^2/2m$) pode ser escrita como:

$$(D3) \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

que gera o diagrama E-k na **Figura D1**, em que todos os valores de k e E ao longo da curva contínua são permitidos. No caso de um elétron confinado numa região (unidimensional) com comprimento L, a energia do elétron é dada por:

$$(D4) \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad \text{com } n = 1, 2, 3\dots$$

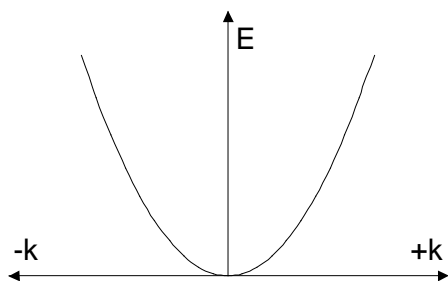


Figura D1. Diagrama E-k para um elétron livre. Todos os pontos da curva são soluções permitidas. (adaptado de Nastasi, 1996).

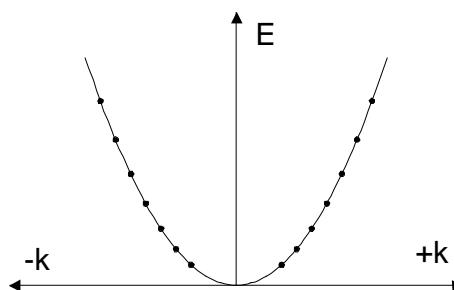


Figura D2. Diagrama E-k para um elétron confinado numa "caixa" com comprimento L. Os pontos representam as soluções permitidas.

A **Equação (D4)** leva a um diagrama E-k com soluções discretas representadas pelos pontos na **Figura D2**. A energia do estado fundamental ($n=1$) depende da dimensão L. Na solução unidimensional:

Dimensões microscópicas (atômicas): $L = 0,3 \text{ nm}$ $E_1 = 4,2 \text{ eV}$

Dimensões macroscópicas: $L = 1 \text{ cm}$ $E_1 = 3,8 \times 10^{-15} \text{ eV}$

D.2. Densidade de estados

Num sólido unidimensional com $L = 1 \text{ cm}$, em temperatura ambiente ($k_B T = 0,026 \text{ eV}$), o número n de estados é da ordem de $2,6 \times 10^6$. Esse grande número de estados, com pequena diferença de energia e o fato de cada elétron poder ocupar apenas um estado (*fermions*), permite tratar elétrons de condução como partículas num fluxo contínuo e homogêneo.

Em três dimensões, a energia de elétrons num cubo de lado L é dada por:

$$(D5) \quad E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = E_1 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{com } n_i = 1, 2, 3 \dots$$

com $E_1 = \hbar^2/8mL^2$. Cada conjunto $\{n_x, n_y, n_z\}$ corresponde a um possível nível de energia. Geometricamente, o volume de soluções possíveis corresponde a um octante esférico com raio R, cujos lados são definidos pelo triedro com eixos n_x, n_y, n_z positivos, conforme representado na **Figura D3**. Uma vez que os n_i são todos inteiros positivos, o volume do octante é numericamente igual ao número de estados e a energia vale $E = R^2 E_1$, com $R^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$.

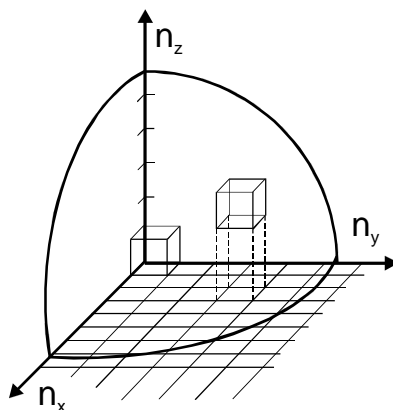


Figura D3. Representação geométrica do octante esférico com energias permitidas para um elétron num cubo. (de Nastasi, 1996).

Lembrando que os elétrons têm spin, é necessário introduzir um quarto número quântico com 2 estados possíveis. Dessa forma o número N de estados eletrônicos possíveis é:

$$(D6) \quad N = 2 \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{1}{3} \pi \left(\frac{E}{E_1} \right)^{3/2}$$

onde o fator “2” responde pelos 2 estados de spin possíveis e o “1/8” corresponde à fração volumétrica do octante esférico positivo. A densidade de estados por unidade de volume vale:

$$(D7) \quad n(E) = \frac{1}{V} \frac{dN}{dE} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$$

onde $V = L^3$. A equação (D7) é precisamente a distribuição de energias para um gás de elétrons de condução num metal (Eisberg, 1988:515).

D.3. O modelo do átomo de Thomas-Fermi

O modelo do átomo de Thomas-Fermi pode ser usado para tratar colisões com baixa velocidade e alto parâmetro de impacto, onde a interação do íon incidente com os núcleos atômicos é blindada pelos elétrons, ou seja, através de um potencial Coulombiano blindado, $V_F(r)$. O modelo, trata os elétrons como um gás de partículas indistinguíveis que preenche um poço de potencial em torno do núcleo com carga positiva (Leighton, 1959:363).

A energia máxima de um elétron ligado numa camada é $E_F = -V_F(r)$ onde r é o raio clássico da camada. E_F é denominada *energia de Fermi*, a energia da “última” camada ocupada. A equação (D6) pode ser usada para determinar o número de elétrons num sistema com energia $E_F(r)$.

$$(D8) \quad N(r) = \frac{\pi}{3} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} L^3 E_F^{3/2}$$

A densidade eletrônica fornece o número de elétrons, ou seja a densidade de estados, com condições de contorno periódicas em uma célula de comprimento L . Para obter a densidade eletrônica $\rho(r)$, basta dividir $N(r)$ em (D8) pela unidade de volume L^3 ou integrar (D7) de 0 a E_F .

$$(D9) \quad \rho(r) = \frac{\pi}{3} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

A condição de autoconsistência exige que a densidade de carga, $[e\rho(r)]$ e o potencial eletrostático, $[-V_F(r)/e]$ satisfaçam a equação de Poisson:

$$(D10) \quad \frac{-1}{e} \nabla^2 V_F(r) = \frac{1}{\varepsilon_0} [e\rho(r)]$$

que resulta em:

$$(D11) \quad \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dV_F}{dr} \right) = \frac{-\pi e^2}{3\varepsilon_0} \left(\frac{8mV_F(r)}{h^2} \right)^{3/2}$$

Na condição de contorno $r \rightarrow 0$, o potencial remanescente deve ser apenas o do núcleo, $V_F(r) \rightarrow -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ enquanto que, quando $r \rightarrow \infty$ a soma das cargas atômicas internas à esfera de raio r se anula e $\rho(r) \rightarrow 0$. O potencial na Equação (D11) pode ser convenientemente expresso como

$$(D12) \quad V_F(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \chi(x) \quad \text{com}$$

$$(D13) \quad r = a_{TF} x \quad \text{onde} \quad a_{TF} = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{3/2} \frac{(4\pi\varepsilon_0)h^2}{me^2 Z^{1/3}} = \frac{0,885 a_0}{Z^{1/3}}$$

onde a_0 é o raio de Bohr e a_{TF} o raio de Thomas-Fermi. Com a mudança de variáveis (D13), a equação (D11) se torna (Nastasi, 1996:503)

$$(D14) \quad x^{1/2} \frac{d^2 \chi}{dx^2} = \chi^{3/2}$$

A solução numérica da equação (D14) calculada por Torrens (in Nastasi, 1996:30) foi graficada na Figura D4. Várias funções analíticas “simples” têm sido propostas como aproximação da solução de D14 (Nastasi, 1996:29). Dentre as 10 citadas, destacam-se duas:

$$(D15) \quad \text{Bohr} \quad \chi(x) = \exp(-x)$$

$$(D16) \quad \text{Molière} \quad \chi(x) = 0,35 \exp(-0,3x) + 0,55 \exp(-1,2x) + 0,10 \exp(-6,0x)$$

A aproximação de Molière reproduz com perfeição a solução numérica de Torrens e é freqüentemente usada em simulações numéricas (Feldman, 1986:96). A particular escolha da solução depende da precisão requerida e da “facilidade” de cálculo. A aproximação que talvez

seja a mais intuitiva, mas gera os piores resultados, é a de Bohr, sobreposta à solução exata de Torrens, na **Figura D4**. Combinando (D12) com a aproximação de Bohr resulta:

$$(D17) \quad V_F(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \exp\left(\frac{-r}{a_{TF}}\right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \exp\left(\frac{-rZ^{1/3}}{0,885a_0}\right)$$

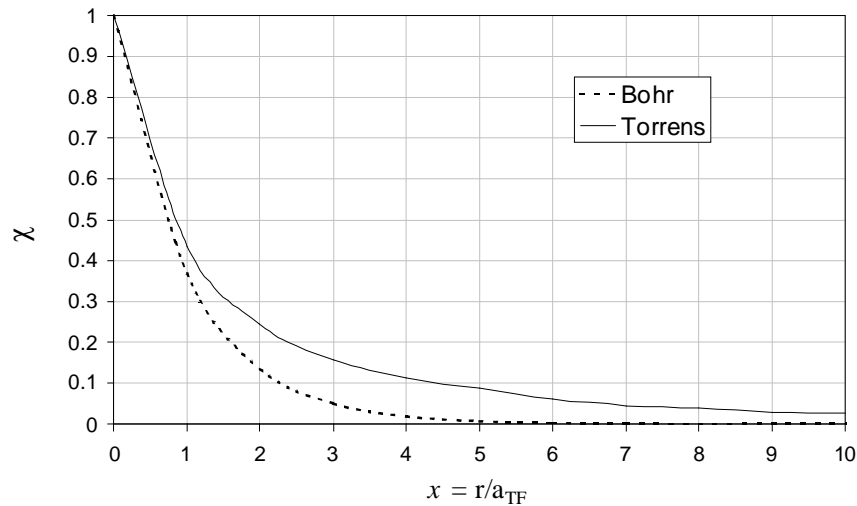


Figura D4. Solução numérica exata da equação D4 (Torrens) e a aproximação de Bohr (veja texto).

Da aproximação de Bohr resulta que quando $r = a_{TF}$, o potencial $V(r)$ blindado é atenuado de um fator $\chi = 1/e = 0,37$. A solução exata de Torrens fornece $\chi(1) = 0,44$.

Para a validade do modelo átomo de Thomas-Fermi é necessário que duas condições sejam satisfeitas:

- i) Devem haver suficientes elétrons no átomo que permitam um tratamento estatístico;
- ii) A variação relativa do potencial $\Delta V(r)/V(r)$ deve ser pequena para distâncias da ordem do comprimento de onda do elétron ligado.

Ambas as condições são aproximadamente satisfeitas para átomos com Z elevado, onde o modelo se torna bastante preciso (Leighton, 1959:356).

D.4. Algumas funções e grandezas úteis

No tratamento de colisões atômicas em baixa energia é conveniente comparar a dependência funcional de algumas grandezas de interesse.

Quadro D1. Comparação de algumas grandezas atômicas do átomo de Bohr e do átomo de Thomas-Fermi (adaptado de Ziegler, 1999).

	Átomo de Bohr ¹	Átomo de Thomas-Fermi
Densidade de carga	$\rho(r) = \frac{3Z^4}{4\pi a_0 n^6}$	$\rho(r) = \frac{\pi}{3} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$ $\rho \propto Z^2$
Raio orbital $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,0529 \text{ nm}$	$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z}$	$a_{TF} = \frac{0,885 a_0}{Z^{1/3}}$
Energia de ligação eletrônica em r_n $E_0 = 13,6 \text{ eV}$	$E_n = E_0 \frac{Z^2}{n^2}$	$E_F \approx 2E_0 \frac{Z^2}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 Z^{-2/3}}{0,885}\right)$ $E_F \propto Z^{4/3}$
Velocidade orbital clássica	$v_n = v_0 \frac{Z}{n}$	$v_e \propto Z^{2/3}$

1) As equações devem ser apreciadas com cuidado. Por exemplo: No cálculo da densidade eletrônica foi suposto que Z elétrons ocupam n camadas atômicas o que contradiz o modelo mono-eletrônico de Bohr. O mesmo ocorre com a energia de ligação e o raio orbital, em que se desprezaram efeitos de blindagem.

E - Potenciais interatômicos

Seguindo o procedimento delineado em Nastasi (1996:32) pode-se usar o potencial de Thomas-Fermi definido na equação D12, para escrever o potencial entre dois átomos com números atômicos Z_1 e Z_2 :

$$(E1) \quad V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \chi(x)$$

onde r é a distância entre os átomos e a_{TF} é redefinido como sendo a distância de blindagem entre os dois átomos:

$$(E2) \quad a_{TF} = \frac{0,88534 a_0}{Z_{\text{eff}}^{1/3}}$$

Para Z_{eff} , Nastasi (op.cit) sugere usar a seguinte aproximação:

$$(E3) \quad Z_{\text{eff}} = \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^2$$

Existem várias sugestões para a distância de blindagem usada na definição da distância reduzida ($x = r/a$). Firsof (cit. em Nastasi, 1996:33), baseado no modelo do átomo de Thomas-Fermi sugeriu:

$$(E4) \quad a_{TF} = \frac{0,8853 a_0}{\left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{2/3}}$$

Independentemente da definição de a_{TF} , todas as distâncias de blindagem variam aproximadamente com $Z^{1/3}$ dos átomos em colisão.

Os modelos estatísticos clássicos adotados até aqui, não contém informação de estruturas de camadas atômicas. Podem ser usados para intuir o comportamento geral de colisões atômicas mas não servem para cálculos específicos. Para tanto modelos quânticos, baseados em modelos Hartree-Fock devem ser empregados.

Para o cálculo do poder de freamento médio nuclear não é necessário dispor de detalhes de camadas atômicas. Basta uma descrição do potencial blindado médio. Ziegler (1985), compilando dados de 261 pares atômicos, produziu uma função universal para a blindagem atômica dada por:

$$(E5) \quad \chi_U(x) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b x_i}$$

com os coeficientes a_i e b_i definidos na Tabela E1.

Tabela E1. Coeficientes do polinômio exponencial (E5) para cálculo da função de blindagem universal.

i	a_i	b_i
1	0,1818	3,2
2	0,5099	0,9423
3	0,2802	0,4028
4	0,02817	0,2016

A distância reduzida é dada por $x = r/a_U$, onde a_U , a distância universal de blindagem foi definida como:

$$(E6) \quad a_U = \frac{0,8854 a_0}{(Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})}$$

F - Distância de máxima aproximação (Nastasi, 1996:59)

Numa colisão em potencial central, o momento angular é conservado. Reduzindo o sistema M_1+M_2 a um sistema unidimensional, em que a massa reduzida $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ se move com energia cinética $E_c = M_2 E_0 / (M_1 + M_2)$ num campo central $V(r)$ centrado em "O", há duas formas de escrever o momento angular: Usando o parâmetro de impacto, b , ou usando o raio mínimo, r_{\min} , definidos na **Figura F1**:

$$(F1) \quad L = \mu \cdot v \cdot b = \mu v_{\theta} r_{\min}$$

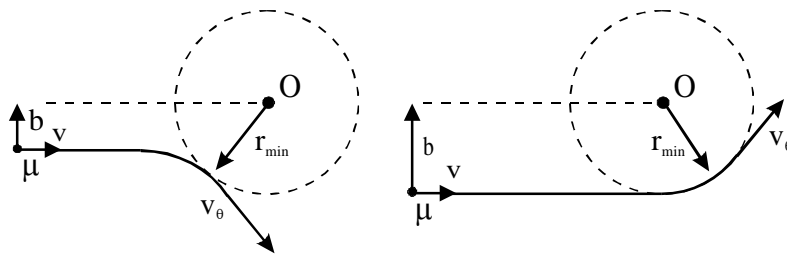


Figura F1. Definição do parâmetro de impacto, b e raio mínimo, r_{\min} numa colisão em campo central. (de Nastasi, 1996).

No ponto de máxima aproximação (r_{\min}), $v_r = 0$ e a energia cinética vale $K = \frac{1}{2} \mu v_{\theta}^2$.

Usando (F1), a energia total pode ser escrita como:

$$(F2) \quad E_c = V(r_{\min}) + \frac{L^2}{2\mu r_{\min}^2} \quad \text{que novamente combinado com (F1) resulta em:}$$

$$(F3) \quad \frac{V(r_{\min})}{1 - b^2 / r_{\min}^2} = E_c = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E_0$$

A máxima aproximação (menor r_{\min}) ocorre numa colisão frontal, em que $b=0$:

$$(F4) \quad d_c = r_{\min} \Big|_{b=0} = \frac{M_1 + M_2}{M_2 E_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Z_1 Z_2 e^2$$

que também é denominado diâmetro de colisão d_c . No **Quadro F1** são comparados valores numéricos da distância de blindagem a_{TF} , o raio de Bohr a_B para $n=1$, o diâmetro de colisão d_c e o raio nuclear R , num caso prático: Um íon He^+ com 1 MeV incidindo em Si.

Quadro F1. Algumas dimensão típicas na colisão de um íon de He^+ com energia $E_0 = 1\text{MeV}$ e um átomo de Si (estacionário).

Distância de blindagem Thomas-Fermi	$a_{TF} = \frac{0,885 a_0}{(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}}$	$1,5 \times 10^{-2} \text{ nm}$
Raio de Bohr do Si (camada K, $n=1$, $Z=14$)	$a_B = a_0 \frac{n^2}{Z}$	$3,8 \times 10^{-3} \text{ nm}$
Diâmetro de colisão	$d_c = \frac{M_1 + M_2}{M_2 E_0} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Z_1 Z_2 e^2$	$4,6 \times 10^{-5} \text{ nm}$
Raio nuclear do Si.	$R = R_0 A^{1/3}$	$1,4 \times 10^{-6} \text{ nm}$

F.1. Máxima energia transferida

Numa colisão, o momento total $\mathbf{P} = \sum m\mathbf{v}$ se conserva. Numa colisão íon incidente (M_1) - átomo alvo estacionário (M_2), quando observada no centro de massas, o átomo alvo se move com $-\mathbf{v}_c$, o negativo da velocidade do centro de massas. Diagramas com as velocidades no referencial do Laboratório e no do Centro de Massas estão respectivamente nas **Figuras F2 e F3**.

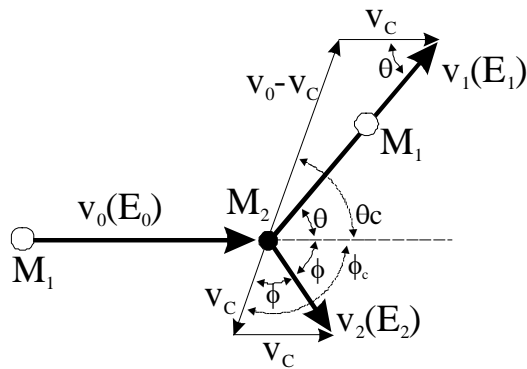


Figura F2. Diagrama de velocidades no referencial do Laboratório.

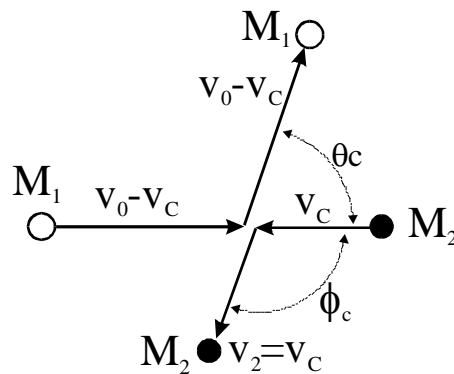


Figura F3. Diagrama de velocidades no referencial do centro de massas.

$$\begin{aligned} \phi_c &= 2\phi \\ \pi - \theta_c &= 2\phi \\ \theta_c + \phi_c &= \pi \\ v_c &= v_0 \frac{\mu}{M_2} \\ \mu &= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \end{aligned}$$

Resolvendo o triângulo isósceles (v_2 , v_c , v_c) no diagrama da **Figura F2** e lembrando que $\phi_c = 2\phi$ e $v_c = v_0(\mu/M_2)$, resulta:

$$(F5) \quad v_2^2 = v_c^2 + v_c^2 - 2v_c v_c \cos(\pi - \phi_c) \quad \text{ou} \quad v_2^2 = 2v_0^2 \frac{\mu^2}{M_2^2} \cos^2(\phi)$$

v_2 é a velocidade de recuo de M_2 em função da velocidade inicial de M_1 e do ângulo de recuo no laboratório, ϕ . Se o espalhamento for elástico, a energia de recuo de M_2 , no referencial do laboratório vale:

$$(F6) \quad E_2 = \frac{M_2}{2} v_2^2 = \frac{M_1}{2} v_0^2 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2(\phi) = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2(\phi)$$

onde E_0 é a energia inicial. A máxima energia de recuo ocorre quando $\phi = 0$, ou seja, numa colisão frontal:

$$(F7) \quad E_{2,\max} = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

A energia transferida é máxima quando $M_1 = M_2$. Caso contrário, quando uma das massas for muito maior que a outra, a razão de transferência de energia E_2/E_0 é determinada por m/M onde m é a menor das massas.

G - Raios X, Espectros, Limites de detecção e outras grandezas

G.1. Notação espectroscópica:

Na espectroscopia de raios X usam-se duas notações para identificar as linhas observadas: A de *Siegbahn* e a *Notação Espectroscópica*. Na primeira, as linhas são identificadas pela camada destino da transição eletrônica seguido, de uma letra do alfabeto grego em ordem acendente (que em geral indica a intensidade da linha) e um dígido numérico. Na notação espectroscópica, indica-se a camada e orbital destino seguido pela camada e orbital origem da transição eletrônica. Seguindo o diagrama de energias na **Figura G1**, a transição $K\alpha_2 \equiv KL_{II}$. ou também KL_2

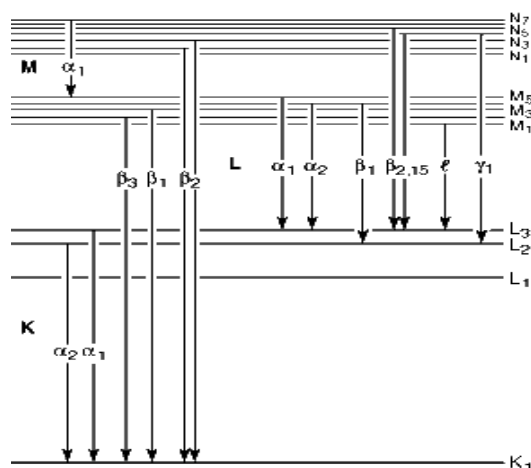


Figura G1. Principais transições de raios X.

G.2. O detector de raios X tipo Si(Li):

O detector de Si(Li) é um detector de raios X com alta resolução, suficiente para resolver a linha do silício (1740 eV) da do alumínio (1485 eV), por exemplo. A resolução de um detector de raios X é usualmente medida pela largura à meia altura da linha $K\alpha$ do Manganês, que tem energia de 5895 eV (veja **Figura G3**)². O detector é um pequeno diodo de Si dopado com Li, denominado Si(Li). O cristal de Si tem o tamanho de um cilindro com aproximadamente 4 mm de diâmetro por 2 a 3 mm de espessura. O diodo é polarizado reversamente, abaixo do limite de

² Indicado como FWHM@MnK α .

ruptura de condução. Quando um fóton é absorvido no cristal, produz uma cascata de ionizações e igual número de elétrons quase livres. O campo elétrico aplicado faz com que os elétrons sejam recolhidos no ânodo antes de se recombinarem com as vacâncias. Um esquema que ilustra o processo foi reproduzido na **Figura G2**. O pulso formado tem amplitude proporcional ao número de elétrons gerados, que por sua vez é proporcional à energia do fóton absorvido. Com a tecnologia atual, um detector de Si(Li) tem resolução da ordem de 140 eV.

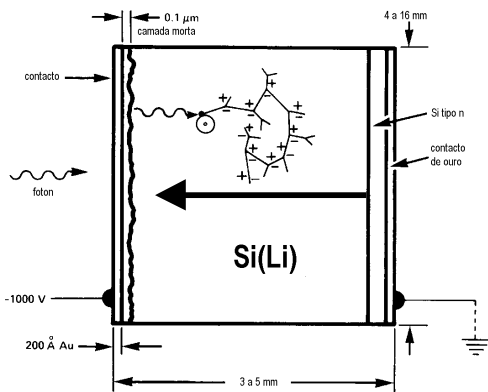


Figura G2. Fenômenos que seguem a absorção de um fóton num cristal de Si(Li) usado em medidas de raios X. (de Jenkins, 1981).

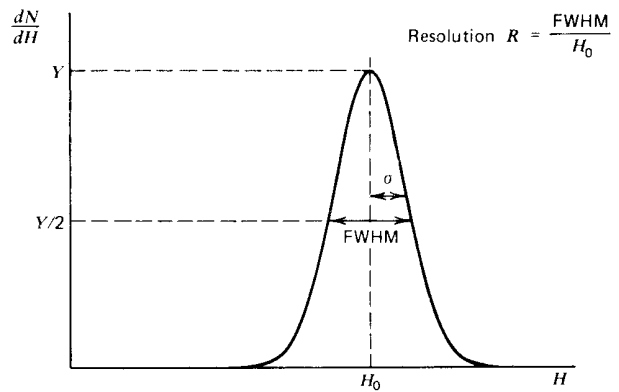


Figura G3. Largura à meia altura de uma distribuição gaussiana e definição de resolução. Note que $FWHM = 2,35\sigma$ (Knoll, 1989).

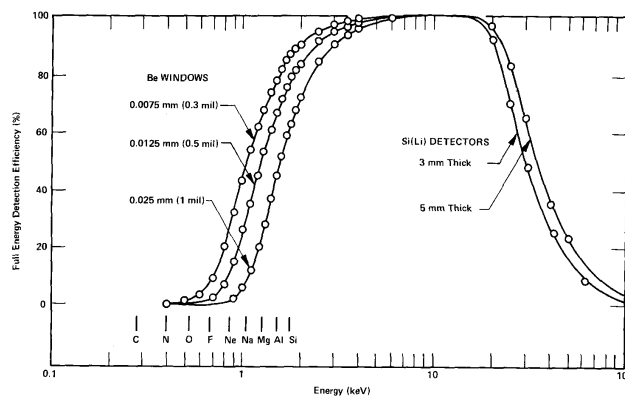


Figura G4. Curvas de eficiência relativa de um detector de Si(Li) com opção para 3 janelas de berílio e duas espessuras do cristal. Adaptado de Jenkins (1981).

A **Figura G2**, mostra um cristal detector de Si(Li), os contatos elétricos e também uma fina camada morta (insensível à radiação). O cristal é montado num dedo frio mantido em nitrogênio líquido para reduzir o ruído térmico e assim melhorar a resolução. O cristal tem que ser

mantido refrigerado e em vácuo. Uma fina janela de Berílio, com espessura entre 5 e 25 μm é usada para isolar o cristal de Si(Li) do meio ambiente. A radiação, para ser detectada, deve atravessar a janela de Berílio, o contato frontal (Au ~ 20 nm), a camada morta de Si ($\sim 0,1\mu\text{m}$) e eventualmente uma fina camada de gelo que com tempo costuma condensar em volta (e na frente) do cristal. As diversas espessuras da janela de Be e do cristal determinam a curva de eficiência de detecção, conforme mostrado na **Figura G4**.

G.3. Absorção de raios X:

Um feixe de raios X, ao atravessar um material, tem sua intensidade reduzida à medida que aumenta a espessura do material. A absorção de raios X é causada por vários mecanismos, sendo os mais importantes, nas energias $E_x < 100$ keV, o efeito fotoelétrico, o espalhamento elástico e o espalhamento inelástico ou espalhamento Compton (Evans, 1955:713). A intensidade de um feixe de radiação colimado que atravessa um meio material é dada por $I = I_0 e^{-\sigma_L x}$ onde I_0 é a intensidade inicial da radiação, σ_L é o *coeficiente linear de absorção monocromático* e x a espessura atravessada. Devido às diferentes energias de ligação das camadas eletrônicas, o coeficiente de absorção linear apresenta vários saltos (*bordas de absorção*) que torna seu cálculo exato bastante complicado. Para a maioria dos materiais e entre duas bordas de absorção, vale aproximadamente a relação: $\sigma_L \propto E_x^{-3}$ (Leighton, 1959, Feldman, 1986:199). Com o advento dos microcomputadores, o cálculo do coeficiente de absorção monocromático tornou-se relativamente simples e existem vários programas de computador para esse fim. O programa XCOM, distribuído pelo NIST (Berger, 1986) é bastante usado com excelentes resultados.

Imediatamente acima da energia das bordas de absorção, o coeficiente de absorção de raios X apresenta uma estrutura fina oscilatória que pode ser relacionada com a geometria dos primeiros vizinhos atômicos ao centro absorvedor. Esse efeito é observado com feixes intensos e com baixa dispersão cromática, como obtido mais recentemente nas fontes de luz síncrotron. O fenômeno é explorado em análises tipo EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e permite deduzir a ordem de curto alcance local (Feldman, 1986:201).

G.4. Espectro multicanal

Um detector dispersivo em energia produz um pulso elétrico cuja amplitude é proporcional à energia da partícula (ou fóton) detectado. O pulso de tensão é convertido digitalmente para um

número entre zero e 2^n (com n tipicamente entre 8 e 12) e processado eletronicamente num histograma com 2^n canais *acrescentando +1 “evento” no canal cujo número corresponde à amplitude do pulso elétrico*. Esse sistema é chamado analisador multicanal. O resultado final é denominado espectro em que a abcissa, medida em canais, representa a amplitude do pulso e a ordenada indica o numero de contagens em cada canal. Um detector perfeito colocaria uma linha de raios X num único canal, mas a detecção e a conversão apresentam incertezas que transformam uma linha numa distribuição gaussiana (ou aproximadamente gaussiana). Por isso, linhas monoenergéticas são vistas como um superposição de distribuições gaussianas cujos centróides correspondem às energias das linhas e suas áreas ao número de fótons detectados. Para a interpretação física de um espectro, é necessário associar a cada canal uma energia (no presente caso de raio X). A relação, denominada calibração em energia, em geral é linear, contendo às vezes um pequeno termo de segunda ordem.

G.5. O espectro PIXE

Um espectro PIXE típico, obtido com feixe de prótons de 2MeV, tem a forma da **Figura G5**. No espectro, algumas características são evidentes: um amplo fundo contínuo com máximo em torno de $E_x = 2$ keV e picos característicos, com formato aproximadamente gaussiano, sobrepostos ao fundo contínuo. O fundo contínuo tem várias componentes: a mais importante é a *radiação de freamento de elétrons secundários (SEB)*, consequência do freamento dos inúmeros elétrons criados na cascata de ionizações, que segue a absorção da radiação, e são freados dentro da amostra. Amostras finas apresentam menos fundo SEB que amostras espessas. Outra fonte de fundo contínuo é o freamento de elétrons acelerados em direção a uma amostra (isolante) eletricamente carregada. A implantação dos íons incidentes e a ejeção de elétrons da amostra durante a irradiação, pode criar cargas locais e potenciais elevados (vários kV) que atraem e aceleram elétrons em vôo no vácuo diretamente para o ponto sob análise. A captura desses elétrons e seu freamento na amostra emite raios X. Esse efeito pode ser controlado reduzindo a espessura das amostras ou irradiando a amostra (em geral grossa e isolante) com um feixe de elétrons de baixa energia (10 a 100 eV) cujo freamento não interfere com as medidas. Numa análise PIXE com feixe de prótons com 2 MeV, uma amostra fina tem menos que $1\mu\text{m}$ de espessura ($\sim 1\text{mg}/\text{cm}^2$), enquanto que a espessura máxima analisada é da ordem de $30\mu\text{m}$, que corresponde ao alcance de prótons com 2MeV. O freamento do próprio feixe na amostra também gera um fundo contínuo, porém em energias de raios X mais altas e intensidade menor.

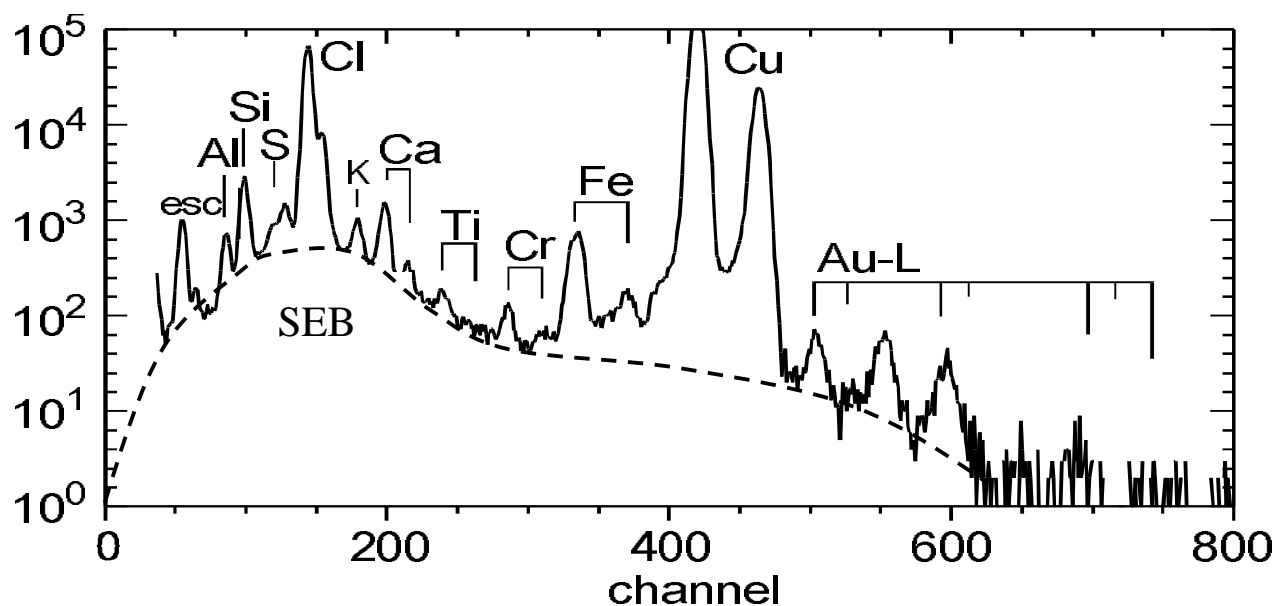


Figura G5. Espectro típico de uma análise PIXE com feixe de prótons com 2 MeV. Note a escala logarítmica para as contagens na vertical.

G.6. Calibração de um espectro

A relação entre um canal e a energia num espectro é sua *calibração em energia*: $E = E_0 + G * C$, onde C é o canal e G [eV/canal] é o ganho do sistema de detecção. A calibração experimental é feita identificando alguns picos conhecidos no espectro e associando o canal central à energia da linha.

No processo de detecção dos fótons ocorrem incertezas que alargam a medida da linha detectada. A largura à meia altura (FWHM) dos picos depende da energia da linha e pode ser calculada (ou ajustada) pela relação $FWHM^2 = ruido^2 + 2,35 * F * E_x$ onde E_x é a energia do fóton em [eV] e $F \approx 0.1$ é denominado *Fano Factor* e caracteriza o quanto a coleção de carga no detector difere de uma distribuição Poisson. *Ruído* é um parâmetro experimental que indica o ruído eletrônico do sistema de detecção.

G.7. Limite de detecção

Numa análise PIXE é o fundo que determina o limite de detecção. Uma vez que os picos estão sobrepostos ao fundo contínuo, a decisão sobre a existência de um pico ou uma elevação acidental do fundo segue normas estatísticas. A figura ao lado com um extrato de um espectro,

mostra o procedimento: Seja um provável pico com N_p contagens sobre um fundo N_b ocupando p canais, conforme mostrado na **Figura G6**.

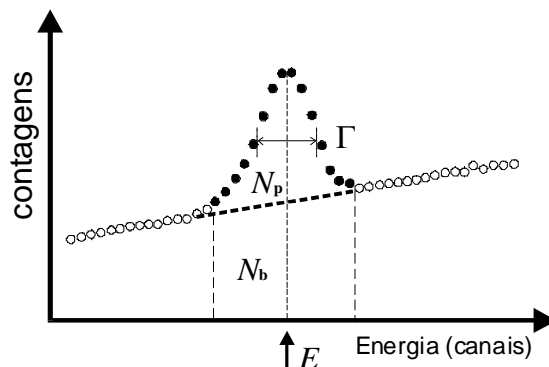


Figura G6. Esquema de pico sobre fundo usado para determinar o limite de detecção.

O número total de contagens num pico é dado por:

$$(G1) \quad N_I = N_p + N_b$$

onde N_b é a área do trapézio abaixo do pico e N_p é a área líquida do pico. Um dos problemas é definir os limites do pico. Usam-se em geral, os limites definidos por 1 a 3 desvios padrão. A área N_b pode ser calculada como o produto da altura média pela largura do pico em canais, p :

$$(G2) \quad N_b = \bar{h}_b * p$$

O limite de detecção ocorre quando a área do pico N_p é menor que a incerteza em N_b . Existem vários critérios para isso. Um dos mais aceitos, que implica num erro α (probabilidade de falso negativo $< 0,25\%$), é

$$(G3) \quad N_p \geq 3\sigma_{N_b} \Rightarrow N_p \geq 3\sqrt{N_b}$$

onde o desvio padrão de N_b contagens é dado por $\sigma_{N_b} = \sqrt{N_b}$ em que a distribuição é suposta Poisson.

G.8. Picos soma e escape

Num detector de Si(Li) pode ocorrer que um átomo de Si, ionizado por um fóton incidente, emita um raio XK, que escapa do volume do detector sem ser re-absorvido. Num espectro, esse fenômeno gera picos espúrios (com probabilidade menor que 1%) cuja energia é

igual à energia do fóton incidente menos a energia média de uma transição K do Silício. São denominados *picos escape*. Outro fenômeno, um pouco mais comum, é a detecção simultânea ($\Delta t < 200$ ns) de dois (ou mais) fótons (em geral os de maior intensidade) que gera no espectro um conjunto de *picos soma* com energia igual à soma das energias dos picos mais intensos. É importante identificar esses picos corretamente para evitar associar picos a elementos inexistentes.

G.9. *Rendimento fluorescente*

Um átomo ionizado pode dissipar sua energia com a emissão de um fóton característico ou um elétron de conversão³. A probabilidade da emissão de um fóton é denominada rendimento fluorescente, ω . A **Figura G7** ilustra a dependência do rendimento fluorescente com o número atômico para transições da camada K. Transições para a camada L são mais complicadas devido a estrutura de subcamadas. Uma abordagem simplificada usa um rendimento fluorescente médio (Johansson, 1988) que todavia deve ser usado com cuidado. O rendimento fluorescente pode ser calculado usando o ajuste polinomial que segue (Johansson, 1988; Bambyne, 1972):

$$(G4) \quad \text{Para a camada K} \quad \left(\frac{\omega_K}{1 - \omega_K} \right)^{\frac{1}{4}} = \sum_{i=0}^3 B_i Z^i$$

$$(G5) \quad \text{Para a camada L} \quad \left(\frac{\bar{\omega}_L}{1 - \bar{\omega}_L} \right)^{\frac{1}{4}} = \sum_{i=0}^3 B_i Z^i$$

cujos coeficientes B_i , estão na Tabela G1.

Tabela G1. Coeficientes do polinômio para cálculo do rendimento fluorescente das camadas K e L.

	K	L
B_0	$(3.70 \pm 0.52) \times 10^{-2}$	0.17765
B_1	$(3.112 \pm 0.044) \times 10^{-2}$	2.98937×10^{-3}
B_2	$(5.44 \pm 0.11) \times 10^{-5}$	8.91297×10^{-5}
B_3	$-(1.25 \pm 0.07) \times 10^{-6}$	-2.67184×10^{-7}

³ Também denominado elétron Auger.

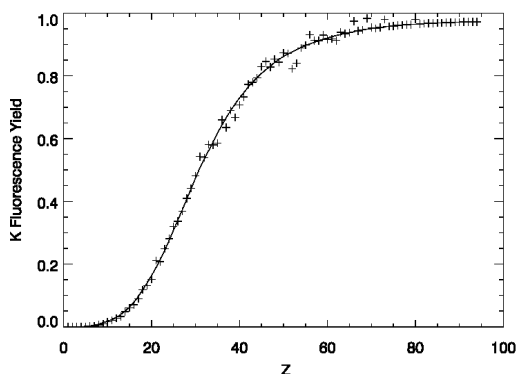


Figura G7. Rendimento fluorescente para transições da camada K.

G.10. Secção de choque de ionização

A probabilidade de um íon incidente ionizar um elétron numa camada é denominada secção de choque de ionização. A formulação teórica pode ser bastante complicada e apesar disso a precisão dos resultados ainda não é totalmente satisfatória. Johansson (Johansson, 1976) propôs uma parametrização polinomial muito útil e suficientemente precisa para calcular a secção de choque de ionização da camada K e a secção de choque de ionização média da camada L.

$$(G6) \quad \ln(\sigma u_i^2) = \sum_{n=0}^5 b_n x^n \quad \text{com} \quad x = \ln(E_p / \lambda u_i)$$

onde: u_i é a energia de ionização da camada, E_p é a energia do próton e $\lambda = m_p/m_e = 1836.1514$.

Para a camada L: $u_L = \frac{1}{4}(u_{L1} + u_{L2} + 2u_{L3})$. Com energias medidas em [eV], e a secção de choque

σ em 10^{-14} cm^2 os coeficientes b estão na **Tabela G2**.

Tabela G2. Coeficientes do polinômio para o cálculo da secção de choque de ionização da camada K e L.

camada	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
K	2.0471	-0.0065906	-0.47448	0.09919	0.046063	0.0060853
L	3.6082	0.37123	-0.36971	-0.78593×10^{-4}	0.25063×10^{-2}	0.12613×10^{-2}

Existem atualmente formulações teóricas mais completas e melhores que a descrita acima, mas a simplicidade do esquema “JJ” ainda encontra bastante uso, principalmente em cálculos relativos.

G.11. Lei de escalas

Os valores para secção de choque acima valem para prótons. Como resultado da teoria de colisões binárias, a secção de choque para um íon (A, Z) e um mesmo elemento alvo, pode ser determinada com a lei de escalas (Johansson, 1976):

$$(G7) \quad \sigma_{A,Z}(E) = Z^2 \cdot \sigma_{1,1}(E/A)$$

H - Tabela Periódica de Elementos