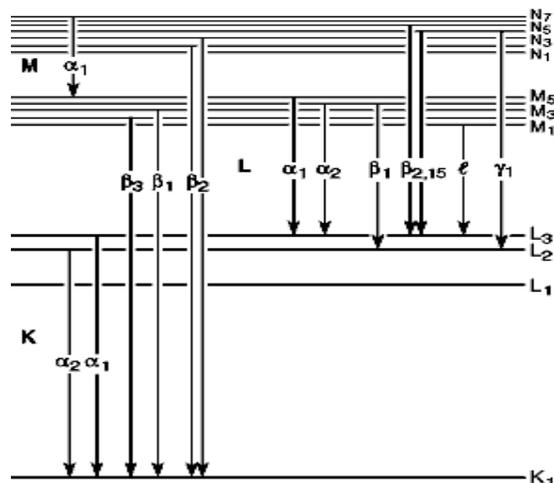


## Técnicas de Raios X e de Feixe Iônico Aplicadas à Análise de Materiais

### O método PIXE – Conceitos Básicos

Manfredo H. Tabacniks

**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 dígito 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 ao lado, a transição  $K\alpha_2 \equiv KL_{II}$ . ou também  $KL_2$



#### algumas referências selecionadas:

Bearden, J.A., *Rev. Mod. Phys.* **39-1** (1967) 78-124. (pode ser encontrado em qualquer volume de Handbook of Chemistry and Physics)

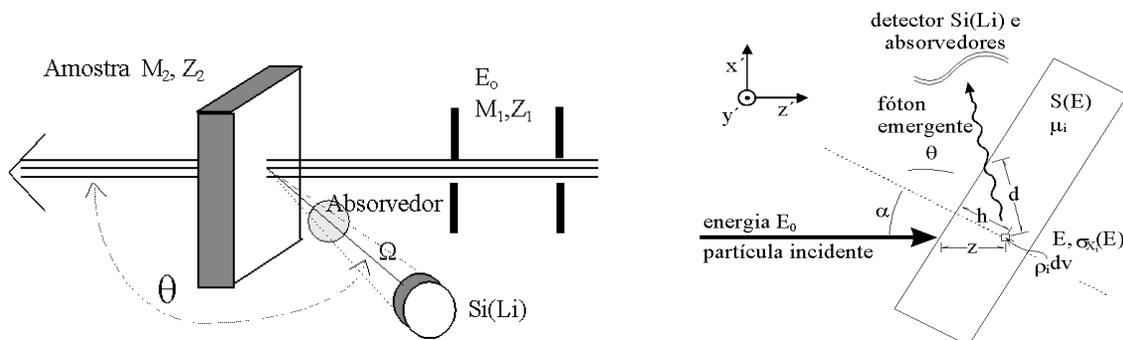
<http://xray.uu.se/>

<http://www.csrii.iit.edu/periodic-table.html>

**O método PIXE:** O método PIXE é uma espectrometria de raios-X em que um feixe de íons (típicamente prótons com 2 MeV) é usado para ionizar camadas eletrônicas internas (K ou L) de átomos de uma amostra com conseqüente emissão de raios-X característicos. Transições para a camada mais interna, a camada K, são denominados raios-X K. Transições para a camada L são os raios-X L e assim por diante. Um arranjo experimental PIXE típico está esboçado na figura abaixo.

A amostra colocada em vácuo<sup>1</sup> é bombardeada com um feixe de prótons com energia típica entre 1 e 2 MeV/u e alguns poucos nA de corrente, que lhe induz a emissão de radiação X característicos. Para a detecção dos raios-X usa-se um detector de estado sólido. No IFUSP usa-se um detector tipo Si(Li) com um absorvedor de raios X entre a amostra e o detector. 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.

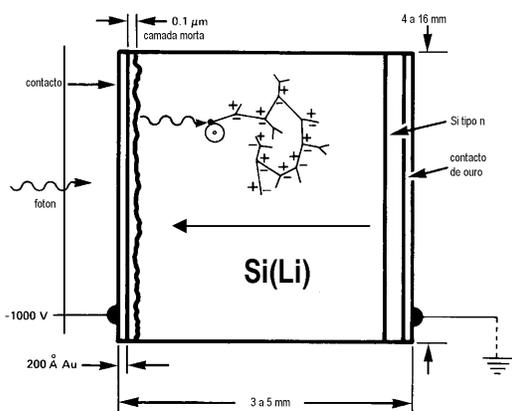
<sup>1</sup> Existem arranjos onde o feixe é extraído por uma fina janela e a amostra é irradiada em ar.



Arranjo experimental básico para uma análise pelo método PIXE.

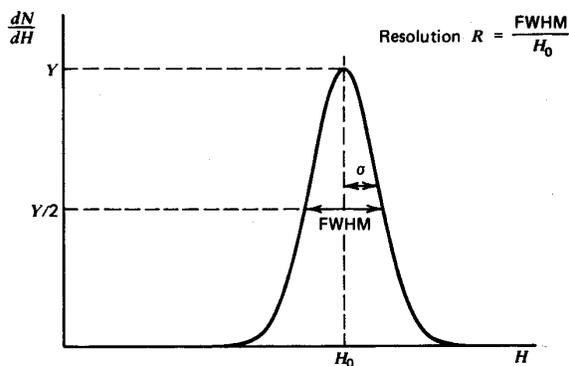
Sistema de coordenadas e ângulos usados na Equação do PIXE.

**O detector de raios X:** A detecção dos raios-X é feita com um detector especial de alta resolução, suficiente para resolver a linha do silício (1740 eV) da do alumínio (1485 eV), por exemplo. O detector é um pequeno diodo de Si dopado com Li, denominado Si(Li). O cristal de Si é pequeno, tipicamente um cilindro com 4 mm de diâmetro por 2 a 3 mm de espessura. O diodo é polarizado reversamente, no limite da não condução. Quando um fóton incide no cristal seu impacto produz um grande número de ionizações, isto é elétrons quase livres. O campo elétrico é aplicado de tal forma que os elétrons sejam recolhidos no ânodo *antes* que recombinarem com as vacâncias. O pulso formado tem amplitude proporcional ao número de elétrons gerados, que por sua vez é proporcional à energia do fóton incidente. Na tecnologia atual, um detector de Si(Li) tem resolução da ordem de 150 eV. A resolução de um detector de raios-X é medida pela largura à meia altura da linha K $\alpha$  do Manganês, que tem 5895 eV.



(Jenkins et al, 1981)

Figura de um cristal de Si(Li) usado para detectar raios-X



(Knoll, 1989)

Largura à meia altura de uma distribuição gaussiana e definição de resolução. Note que  $FWHM = 2,35\sigma$

**Absorção de raios-X:** (Leighton, *Principles of Modern Physics*, McGraw-Hill, 1959). Um feixe de raios-X ao atravessar um material tem sua intensidade reduzida a medida que aumenta a espessura do material. Essa redução, também denominada absorção, é causada por vários mecanismos,

dentre os mais importantes estão o efeito foto-elétrico, o espalhamento elástico e o espalhamento inelástico ou espalhamento Compton. A intensidade de um feixe colimado de radiação que atravessa um meio material é dada por (Lei de Lambert-Beer):

$$I = I_0 e^{-\sigma_L x}$$

onde  $I_0$  é a intensidade inicial da radiação,  $\sigma_L$  é o *coeficiente linear de absorção monocromático* e  $x$  a espessura atravessada. Para fótons com  $E_x > 12$  keV,  $\sigma_L$  pode ser modelado pela equação:

$$\sigma_L(\lambda) = \frac{\rho N_0}{A} (C_{0K} Z^4 \lambda^3 + B) \quad \text{onde} \quad \lambda[\text{m}] = \frac{12.4}{E_x [\text{keV}]} \times 10^{-10}$$

é o comprimento de onda da radiação,  $\rho$  é a densidade do material,  $N_0$ ,  $A$  e  $Z$  são respectivamente o número de Avogadro, o número de massa e o número atômico do material absorvedor. A constante  $C_{0K} = 2.25 \text{ m}^{-1}$  e  $B \approx 0$ , exceto para os elementos com menor  $Z$ . Da inspeção da equação, nota-se que para um mesmo material absorvedor,  $\sigma_L$  varia aproximadamente com  $E_x^{-3}$ . Não fossem as bordas de absorção a equação acima seria bastante adequada para calcular a transmissão da radiação na matéria. Todavia, devido a estrutura de camadas atômicas e as diferentes energias de ligação eletrônicas, o coeficiente de absorção linear apresenta vários saltos e descontinuidades que torna seu cálculo exato bastante complicado. Com o advento dos microcomputadores, esse cálculo tornou-se relativamente simples, uma vez que existem vários programas de computador para esse fim. O programa XCOM, distribuído pelo NIST (<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>) é bastante usado com excelentes resultados.

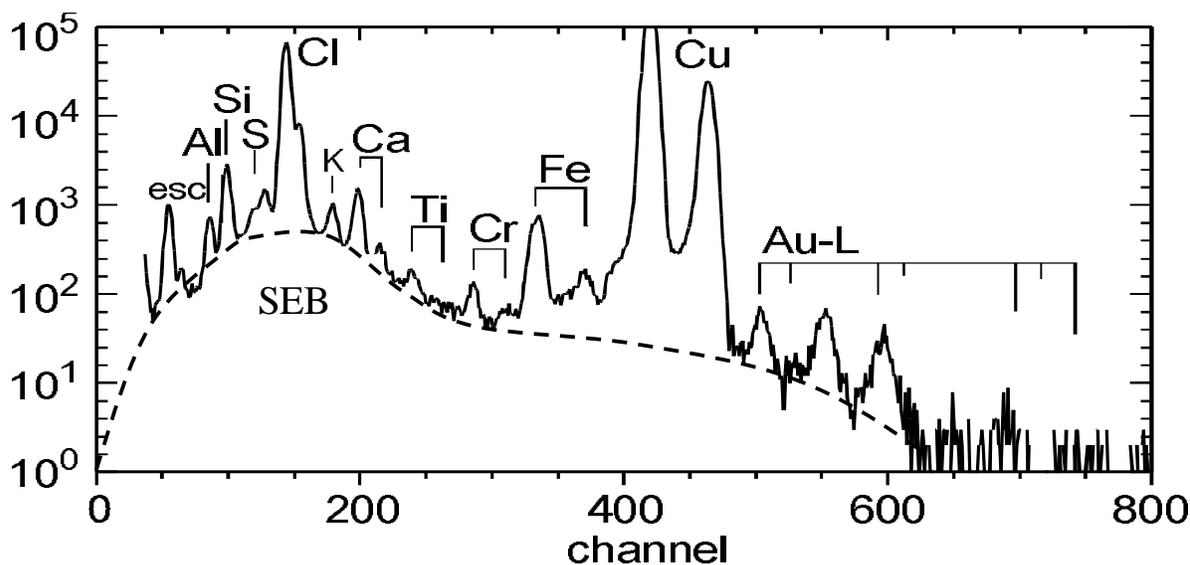
**Espectro multicanal:** Um detector dito dispersivo em energia produz um sinal elétrico cuja amplitude é proporcional à energia da partícula (ou fóton) incidente. Esse sinal, na forma de um pulso de tensão, pode ser convertido digitalmente num conversor analógico digital (ADC) que permitirá proceder à sua análise. No nosso caso, fótons de raios-X ao penetrar no detector, geram pulsos elétricos (analógico) que são analisados e associados a um número entre zero e 1024 ( $2^{10}$ ). O número é lido por um processador que monta um histograma com 1024 *canais acrescentado um evento no canal correspondente ao número associado ao pulso do detector*. Esse sistema é chamado analisador multicanal. Note que existem conversores cujo limite superior é bem maior que 1024 canais. O resultado final é denominado espectro em que a abcissa é medida em canais e a ordenada indica o número de contagens em cada canal. Um detector perfeito colocaria cada linha de raios-X num único canal. Ocorre que a detecção e a conversão apresentam incertezas que transformam um linha numa distribuição gaussiana (ou aproximadamente gaussiana) Por isso, as linhas de raios-X são vistas como um superposição de distribuições gaussianas cujos centróides correspondem às energias das linhas e suas áreas ao número de fótons detectados.

**O espectro PIXE:** Um espectro de PIXE típico obtido com feixe de prótons de 2MeV tem a forma da figura abaixo. Os limites de sensibilidade de um detector de Si(Li) com janela de berílio com 8  $\mu\text{m}$  de espessura estabelecem as energias mínima e máxima detectadas entre 1 e 20 keV. Algumas características são visualmente evidentes: um fundo contínuo que se estende por quase todo o espectro e tem um máximo em torno de  $E_x = 2$  keV. Sobre o fundo contínuo estão os picos característicos. O fundo contínuo tem várias componentes. A mais importante é a radiação de freamento de elétrons secundários (SEB). É consequência do freamento de inúmeros elétrons com

que o íon incidente colidiu e são freados dentro da amostra. Amostras finas, portanto, apresentam menos fundo SEB. Outra fonte de fundo contínuo é o freamento de elétrons acelerados em direção à amostra eletricamente carregada. A implantação dos íons incidentes e ejeção de elétrons da amostra durante a irradiação, pode criar cargas locais e potenciais elevados (vários kV) que atraem e aceleram elétrons em voo no vácuo diretamente para o ponto sob análise. A captura desses elétrons e seu freamento na amostra emite raios-X. Esse efeito pode ser minimizado em amostras condutoras, 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.

Em PIXE com feixe de prótons com 2 MeV uma amostra fina tem menos que 1µm de espessura, enquanto a espessura limite é da ordem de 30 µm. O freamento do próprio feixe na amostra também gera um fundo contínuo, porém em energias mais altas e intensidade menor.

Na figura, a abcissa é medida em canais. Para uma interpretação física do espectro, é necessário associar a cada canal uma energia de raio-X. A relação, denominada calibração em energia, em geral é linear, às vezes com um pequeno termo de segunda ordem.



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

**Calibração em energia** de um multicanal:  $E = E_0 + G * canal$

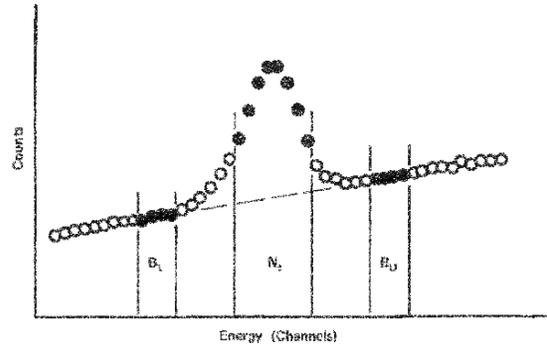
onde G [eV/canal] é denominado ganho do sistema de detecção. A calibração experimental é feita identificando alguns picos conhecidos no espectro e criando um gráfico (*canal* x *Ex*) associando o canal central à energia da linha.

**Resolução:** 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

$$FWHM^2 = ruido^2 + 2.35 * F * Ex$$

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.

**Limite de detecção:** Numa análise PIXE é o fundo que determina o limite de detecção. Uma vez que os picos estão encavalados sobre o fundo contínuo, a decisão sobre a existência de um pico ou uma elevação accidental 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, tal que



(Jenkins et al, 1981)

$$N_I = N_p + N_b$$

Podemos determinar  $N_b$  diretamente, ou usar as laterais do pico que tem  $B_L$  e  $B_U$  contagens e ocupam respectivamente  $L$  e  $U$  canais. A altura média do fundo à esquerda do pico é dada por

$$h_L = \frac{B_L}{L}$$

da mesma forma, a altura média à direita do pico

$$h_U = \frac{B_U}{U}$$

assim a altura média do fundo sob o pico é dada pela média dos termos anteriores

$$h_p = \frac{h_L + h_U}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{B_L}{L} + \frac{B_U}{U} \right)$$

A área  $N_b$  é o produto da altura média pela largura do pico em canais,  $p$ :

$$N_b = h_p * p$$

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 aceites, que implica num erro  $\alpha$  de 99.5%, é

$$N_p > 3\sigma_{N_b} \Rightarrow N_p > 3\sqrt{N_b}$$

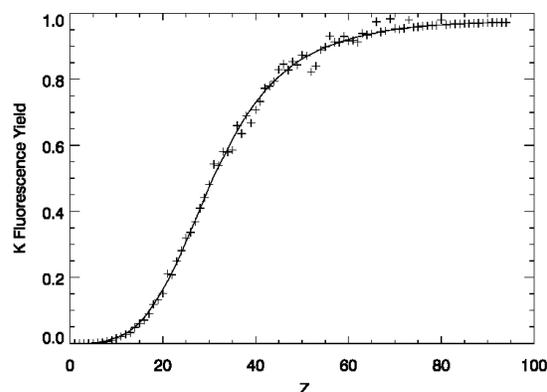
onde o desvio padrão de  $N_b$  contagens é dado por  $\sigma_{N_b} = \sqrt{N_b}$  uma vez que a distribuição pode ser suposta Poisson.

**Picos soma e escape:** Num detector de RX tipo Si(Li) ou Si-PIN pode ocorrer que um fóton seja absorvido no cristal de Si do detector com excitação de um elétron da camada  $K^2$  do Si que,

<sup>2</sup> Elétrons de outras camadas também podem ser excitados mas a energia é pequena e não alteram o espectro de forma significativa.

por azar, não é reabsorvido no próprio detector, escapando pela bordas do cristal, especialmente a frontal. Esse fóton do Si é denominado *escape* e num espectro gera picos espúrios (de baixa probabilidade, < 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 de dois (ou mais) fótons (em geral os de maior intensidade) que gera no espectro um conjunto de *picos soma*. É importante identificar esses picos corretamente para evitar associar picos a elementos inexistentes.

**Rendimento fluorescente:** Uma vez criada uma vacância numa camada atômica, a energia do sistema pode ser dissipada com a emissão de um *fóton característico* ou um *elétron de conversão*. A probabilidade da emissão de um fóton é denominada *rendimento fluorescente*,  $\omega$ . A figura ao lado 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 define um rendimento fluorescente médio, que todavia deve ser usado com cuidado.



O rendimento fluorescente pode ser calculado com um ajuste polinomial como segue [Johansson & Campbell, *PIXE A Novel Technique For Elemental Analysis*. John-Wiley & Sons LTD, 1988:12; Bambynek et al, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 716]:

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

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

Com os coeficientes  $B_i$ , dados pela tabela

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

**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. Em 1976 Johansson (1) 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.

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

onde:  $u_i$  é a energia de ionização da camada [eV], para a camada L:  $u_L = \frac{1}{4}(u_{L1} + u_{L2} + 2u_{L3})$ . e

$E_p$  é a energia do próton, todas em [eV].  $\lambda = m_p/m_e = 1836.1514$ . A unidade da secção de choque  $\sigma$  é dada em  $10^{-14} \text{ cm}^2$  e os coeficientes  $b$  estão na tabela.

camada	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
<b>K</b>	2.0471	-0.0065906	-0.47448	0.09919	0.046063	0.0060853
<b>L</b>	3.6082	0.37123	-0.36971	-0.78593x10 <sup>-4</sup>	0.25063x10 <sup>-2</sup>	0.12613x10 <sup>-2</sup>

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.

**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:

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

**Calibração semi-empírica de um arranjo PIXE:** No limite de amostras finas, a equação geral do método PIXE

$$(1) \quad N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_i(E_0) \omega \cdot k \cdot \rho_n \cdot \ell \quad \text{onde} \quad \sigma_i \cdot \omega \cdot k = \sigma_x$$

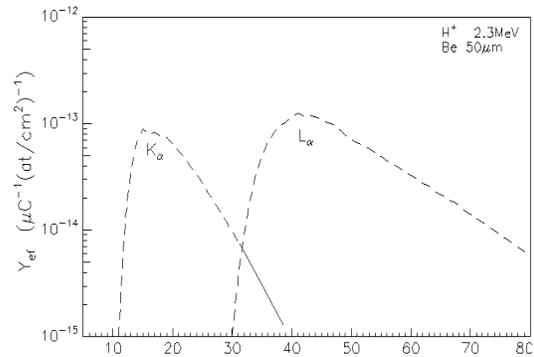
é a secção de choque de produção de raios-X. A equação (1) pode ser reduzida para

$$(2) \quad N_i = r_i \cdot Q \cdot (\rho_n \cdot \ell) \quad \text{onde}$$

$$(3) \quad r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_i(E_0) \omega \cdot k$$

é denominado Fator de Resposta do arranjo experimental.

$Q$  é a carga coletada e  $(\rho.l)$  é a densidade superficial de massa [ $\text{at}/\text{cm}^2$ ] ou [ $\text{ng}/\text{cm}^2$ ]. O fator de Resposta  $r_i$  pode ser determinado usando um conjunto de amostras padrão e um ajuste semi-empírico. O resultado é uma curva semelhante ao gráfico ao lado. Uma tabela com o Fator de Resposta do arranjo PIXE no LAMFI operando com prótons com 2.4MeV está no apêndice 1.



Conhecido o Fator de Resposta numa dada condição experimental é sempre possível recalculá-lo para um outra condição tal como outro feixe ou outra energia de feixe. Paratanto usam-se algumas das equações acima e, principalmente, realizam-se calculos relativos. Dessa forma, eventuais erros absolutos das parametrizações ou modelos podem ser adequadamente evitados.