

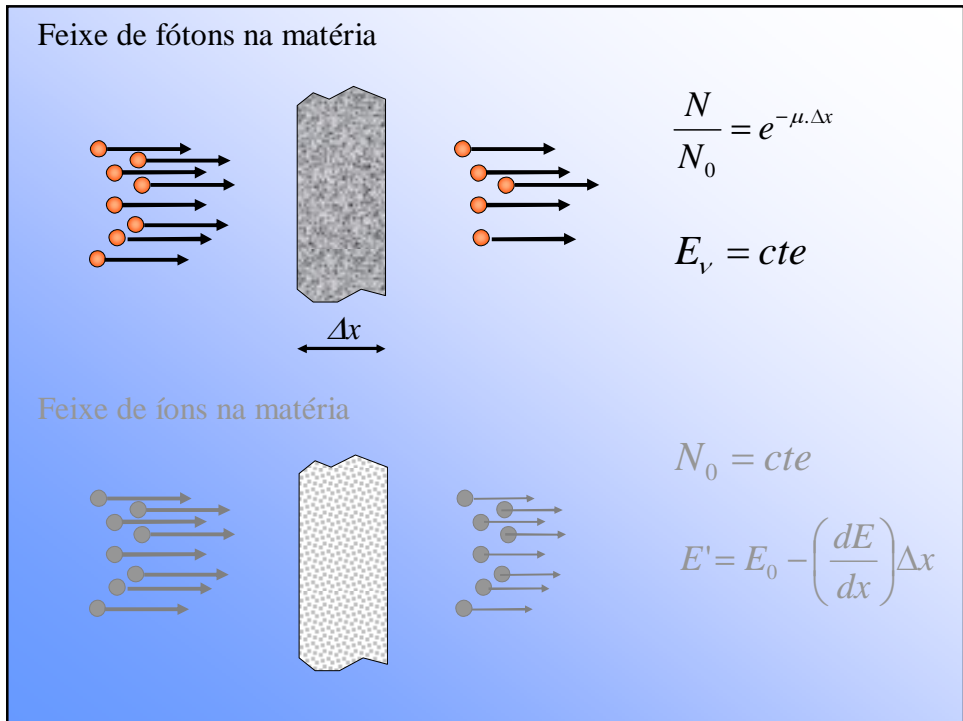
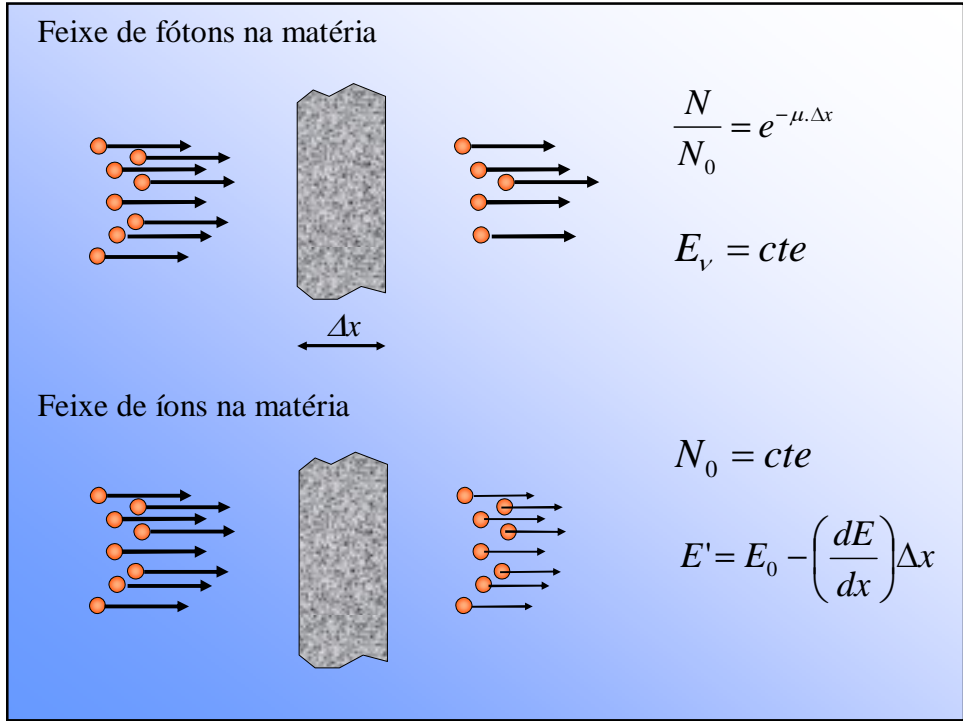
Universidade de São Paulo

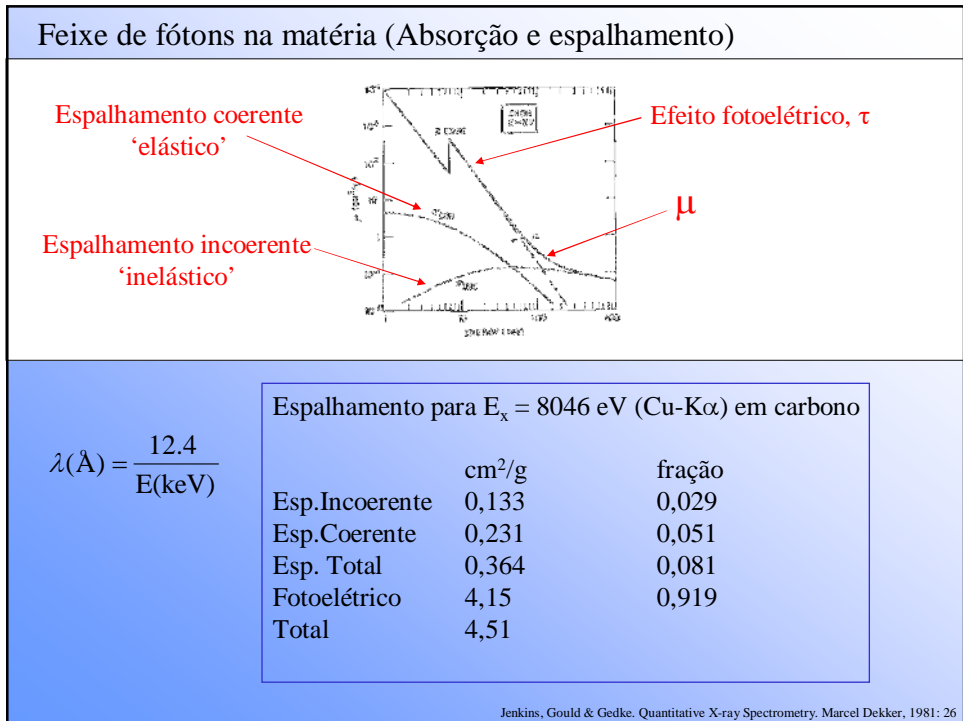
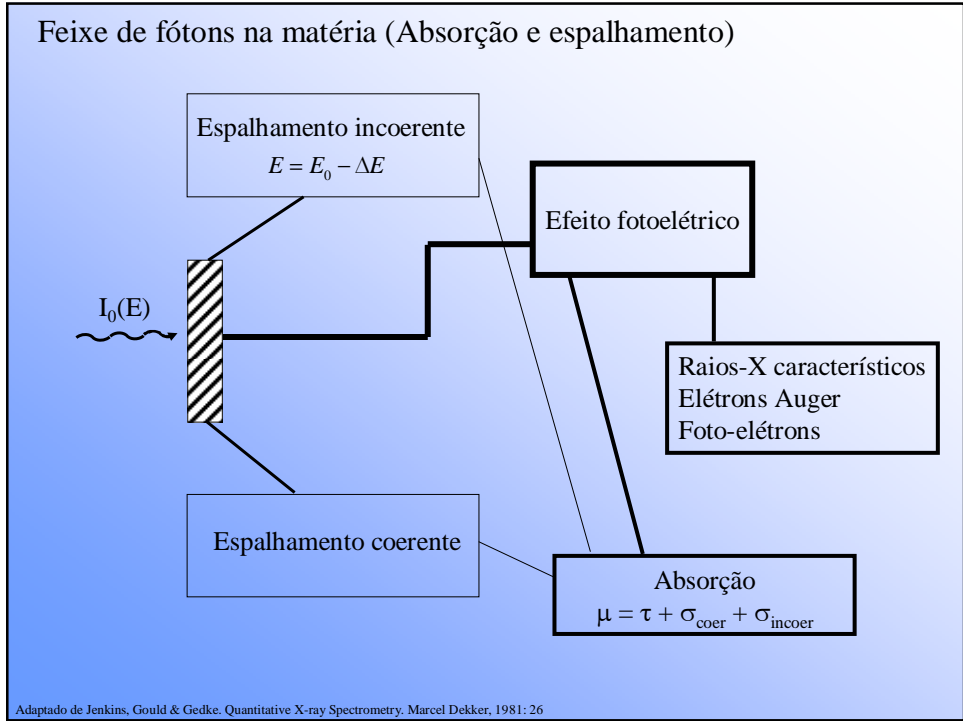
Instituto de Física

PGF5207 - Técnicas de Raios-X e de feixe iônico
aplicados à análise de materiais

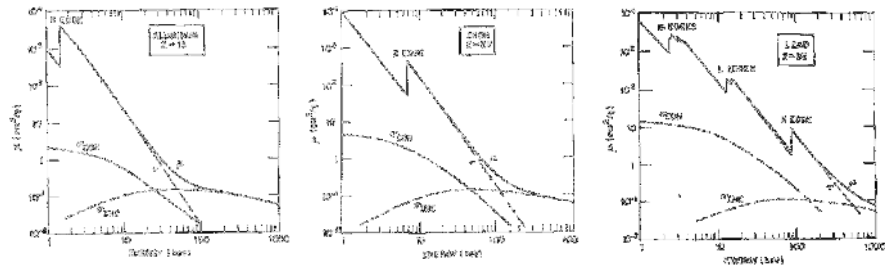
Manfredo H. Tabacniks

OUTUBRO		
5/10	FI-1	Revisão: Interação de fótons (raios X) com a matéria para análise elementar: Absorção e emissão de raios X característicos. Interação de íons energéticos com a matéria: Poder de freamento, excitação eletrônica, espalhamento elástico.
19/10	FI-2	Raios X para análise elementar: Fundamentos dos métodos XRF e PIXE. Análise qualitativa e quantitativa elementar.
26/10	FI-3	Instrumentação, bases de dados e softwares para análise e simulação de espectros de raios X.
NOVEMBRO		
5/11	Extra	Laboratório PIXE no LAMFI (1/2 dia cada grupo)
9/11	FI-4	Fundamentos da Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, RBS. Análise e interpretação de espectros RBS.
16/11	FI-5	Instrumentação, bases de dados e softwares para análise e simulação de espectros RBS. Exemplos e exercícios.
23/11	FI-6	Aplicações avançadas: Difusão em filmes finos, rugosidade, filmes multicamada e multielementares; análise PIXE de amostras espessas. Análises PIXE em feixe externo.
26/11	Extra	Laboratório RBS no LAMFI. (1/2 dia cada grupo)
30/11	FI-7	Apresentação e discussão em sala dos resultados das análises PIXE e RBS.
DEZEMBRO		
7/12	FI-8	PROVA: Métodos de análise com feixes iônicos e com raiosX.





Feixe de fótons na matéria (Absorção e espalhamento)



$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{E(\text{keV})}$$

Espalhamento para $E_x = 8046 \text{ eV}$ (Cu-K α) em carbono

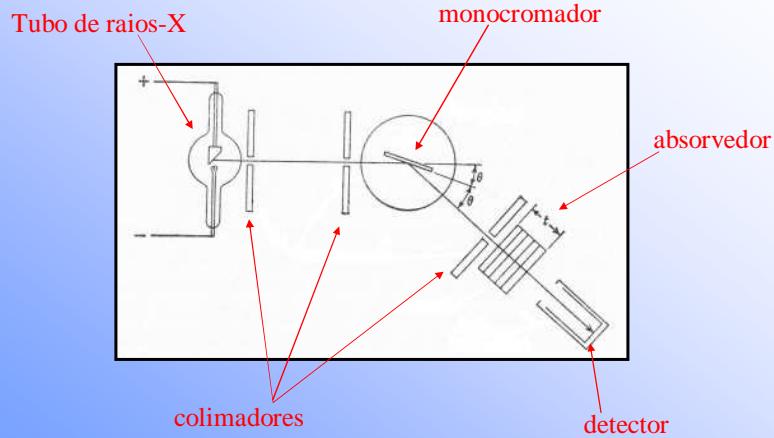
	cm ² /g	fração
Esp. Incoerente	0,133	0,029
Esp. Coerente	0,231	0,051
Esp. Total	0,364	0,081
Fotoelétrico	4,15	0,919
Total	4,51	

Jenkins, Gould & Gedke. Quantitative X-ray Spectrometry. Marcel Dekker, 1981: 26

Qual a energia transferida ?

Qual a probabilidade do evento ?

Medindo a absorção de raios-X pela matéria



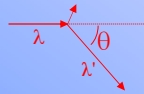
Leighton, Principles of Modern Physics, McGraw, 1959

Feixe de fótons na matéria (Absorção e espalhamento)

Efeito fotoelétrico ~ absorção total $I(x) = I_0 e^{-\mu \cdot x}$

Espalhamento inelástico
(Efeito Compton)

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$



$$\frac{d\sigma_c}{d\Omega} = \frac{1/2 r_0^2 (1 + \cos^2 \theta')}{(1 + 2\varepsilon \sin^2 1/2\theta')^2} \left[1 + \frac{4\varepsilon^2 \sin^4 1/2\theta'}{(1 + \cos^2 \theta')(1 + 2\varepsilon \sin^2 1/2\theta')} \right]$$

Fórmula de Klein-Nishina (1929)

Espalhamento elástico

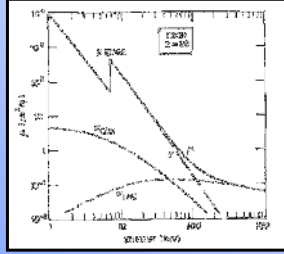
$$E = h\nu = \text{cte}$$

$$\sigma_0 = \frac{e^4}{6\pi\varepsilon_0^2 m^2 c^4}$$

Fração da radiação incidente
espalhada por um único elétron.
(Espalhamento de Thompson)

Leighton: 422, 428, 433

Absorção total



$$I(x) = I_0 e^{-\mu \cdot x}$$

$$\mu(\lambda) = a \lambda^3 + b$$

$$\sigma_f = \frac{\mu}{\rho N_0 / A}$$

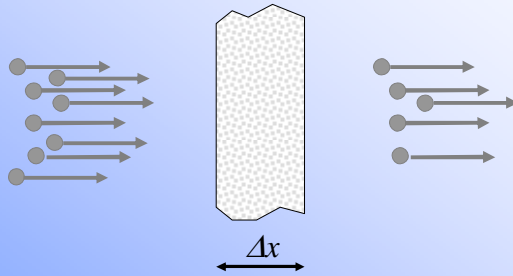
$$\sigma_f \cong C_{0K} Z^4 \lambda^3 + B$$

$$\sigma_f \cong \frac{12.4 C_{0K} Z^4}{E_x^4} + B$$

$$C_{0K} = 2.25 m^{-1}$$

Leighton: 422

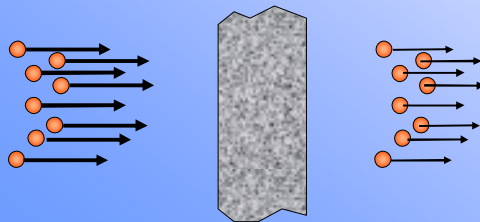
Feixe de fótons na matéria



$$\frac{N}{N_0} = e^{-\mu \cdot \Delta x}$$

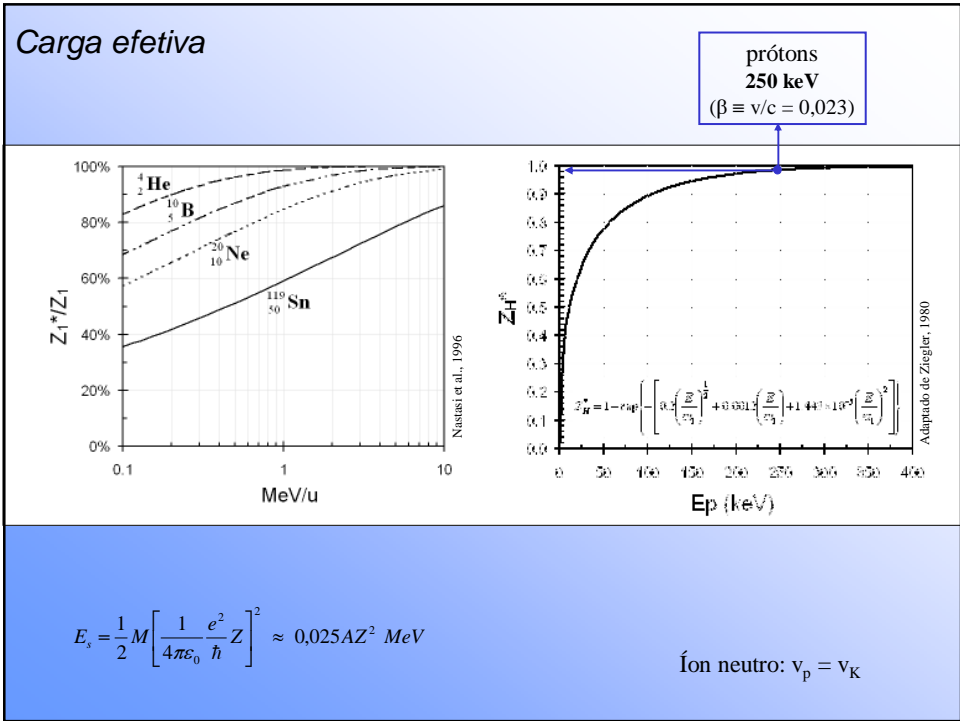
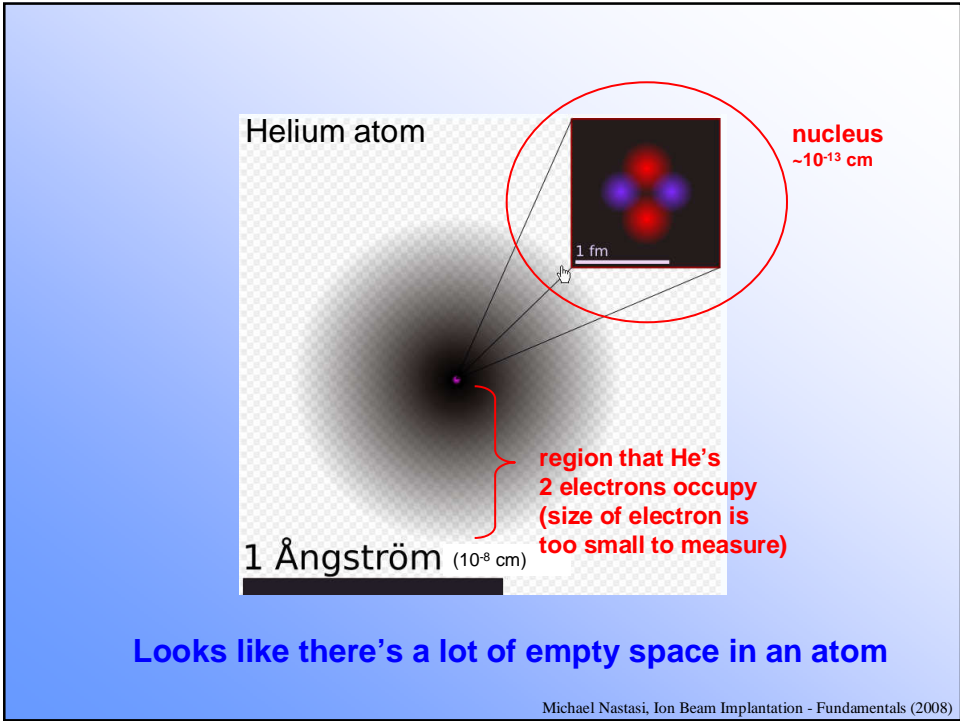
$$E_v = cte$$

Feixe de íons na matéria

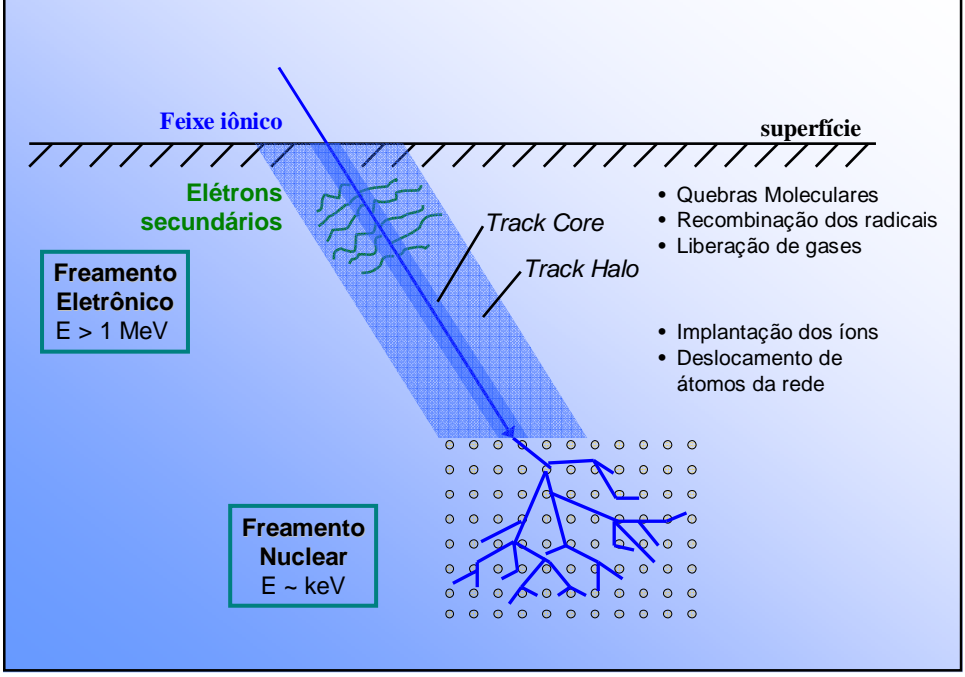


$$N_0 = cte$$

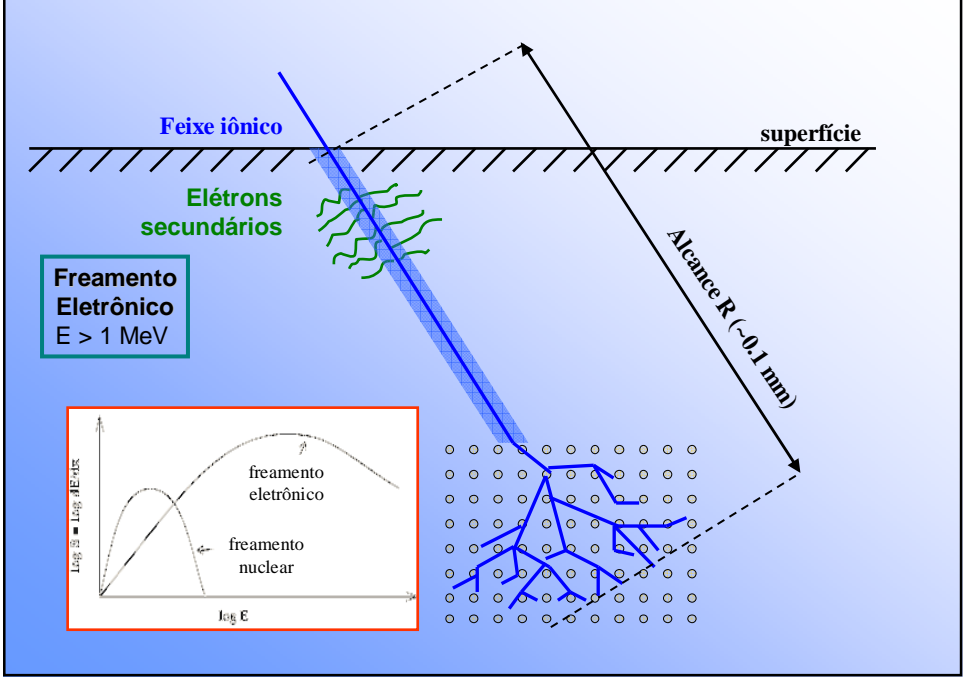
$$E' = E_0 - \left(\frac{dE}{dx} \right) \Delta x$$

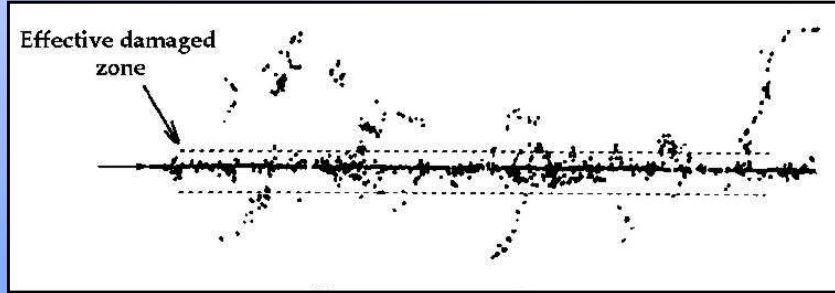


Feixe de íons (MeV) na matéria



Feixe de íons (MeV) na matéria

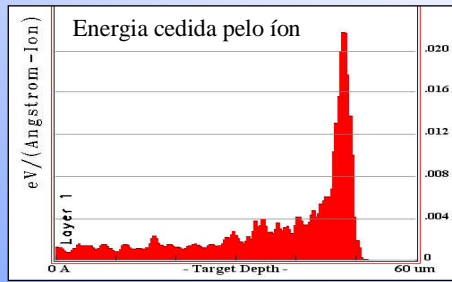
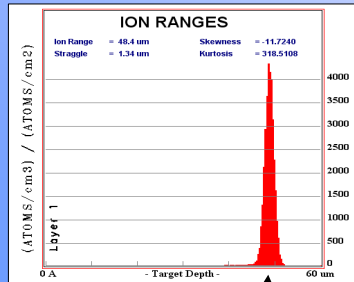
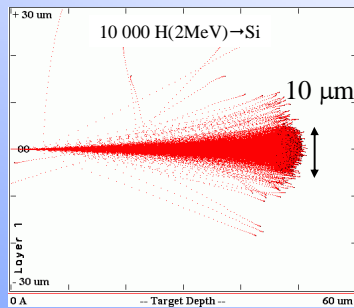




Track segment of a 2 MeV ${}^4\text{He}^{2+}$ ion in water vapor. The arrow at the left indicates the assumed core/penumbra border

Modificação de polímeros e isolantes com feixes de íons, Dietmar Fink (IFUSP-2008)

Feixe de íons (MeV) na matéria (TRIM)

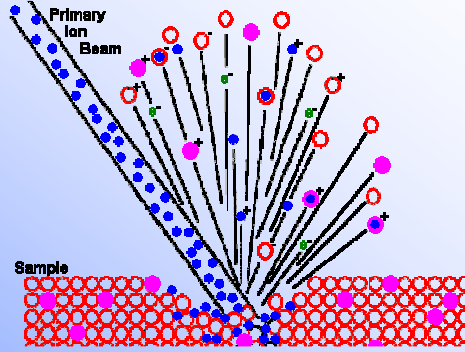
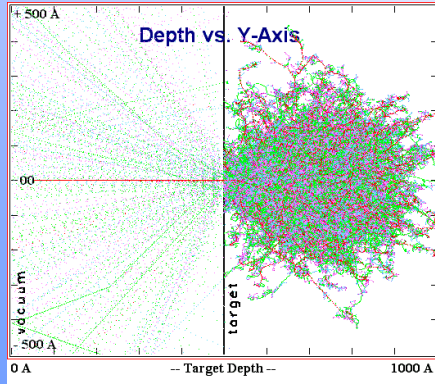


48.4 μm

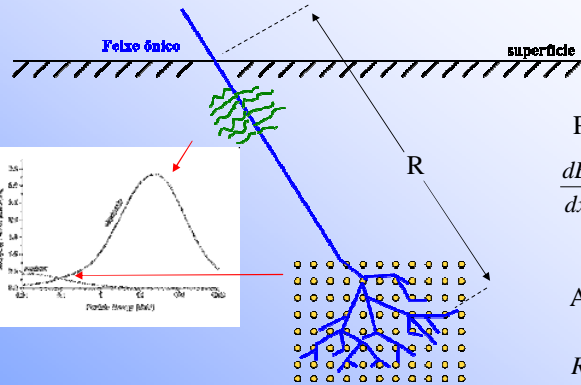
Feixe de íons (keV) na matéria

O(10keV) → B+Si+Ti

SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry



- Ultra alto vácuo
- Semi-quantitativo
- Depende da matriz
- Feixes primários O, Cs



Perda de energia

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}_{\text{eletrônico}} + \frac{dE}{dx}_{\text{nuclear}}$$

Alcance (*range*)

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE$$

Poder de freamento
stopping power

$$S = -\frac{dE}{dx}$$

Seção de choque
de freamento

$$S = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV/cm}}{\text{at/cm}^3} \right] = \left[\frac{\text{eVcm}^2}{\text{at}} \right]$$

Poder de freamento (stopping power)

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

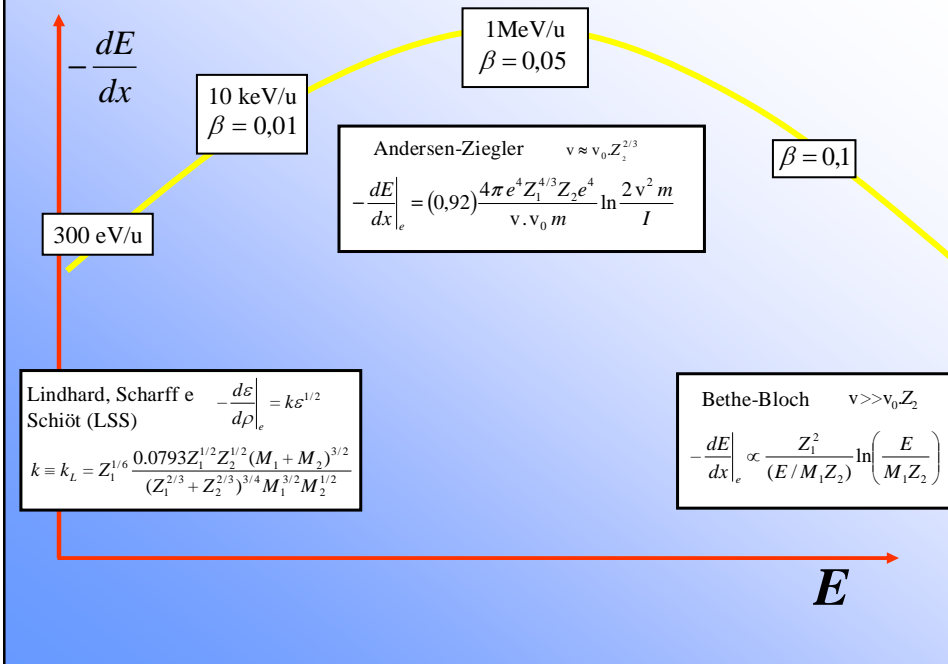
$$s = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\mu\text{g}/\text{cm}^2} \right] \quad \rho \text{ é a densidade de massa do meio}$$

$$\varepsilon = \frac{-1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\text{at}/\text{cm}^2} \right] = [\text{eVcm}^2] \quad N \text{ é a densidade atômica total do meio}$$

Regra de Bragg (fator de freamento para compostos)

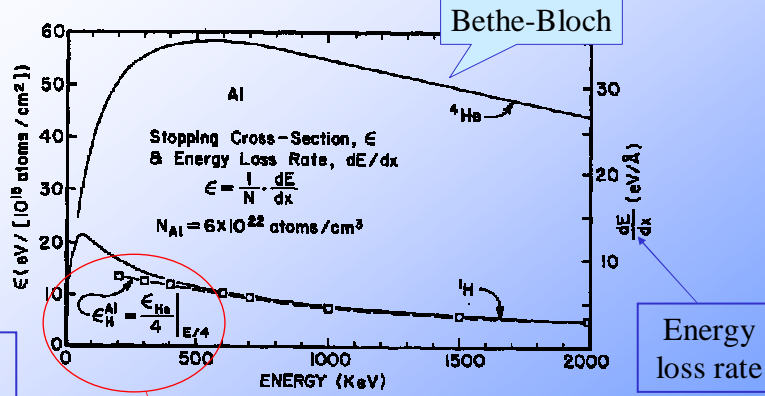
$$\varepsilon(A_m B_n) = m\varepsilon(A) + n\varepsilon(B)$$

Freamento eletrônico



Poder de freamento (*stopping power*)

Feldman & Mayer,
Fundamentals of
surface and thin
film analysis.
North Holland,
1986 :42



$$\epsilon = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$$

$$\epsilon_H = \frac{\epsilon_Z}{Z^2} \Big|_{E/AZ}$$

Alumínio

$$30 \text{ eV/\AA} \approx 60 \text{ eV}/10^{15} \text{ at/cm}^2$$

$$2A \approx 10^{15} \text{ at/cm}^2$$

Freamento nuclear

$$v < v_0$$

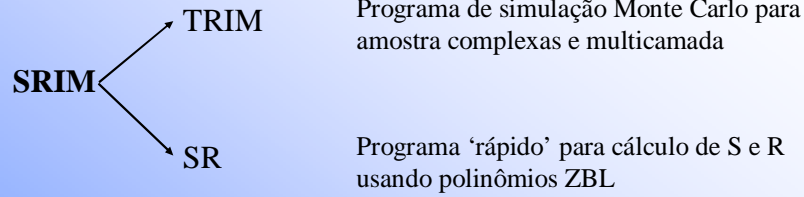
$$0,2 \text{ MeV/u}$$

Bethe-Bloch ($m \rightarrow M$)

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

$$\frac{dE/dx \Big|_n}{dE/dx \Big|_e} \approx \frac{mZ_2}{M_2} \cong \frac{1}{3600}$$

Intensidade do freamento de íons na matéria (na prática)



www.srim.org

Polinômios ZBL

$$S(E) = \frac{602,22}{A_n} \left(\frac{1}{S_L} + \frac{1}{S_H} \right)^{-1}$$

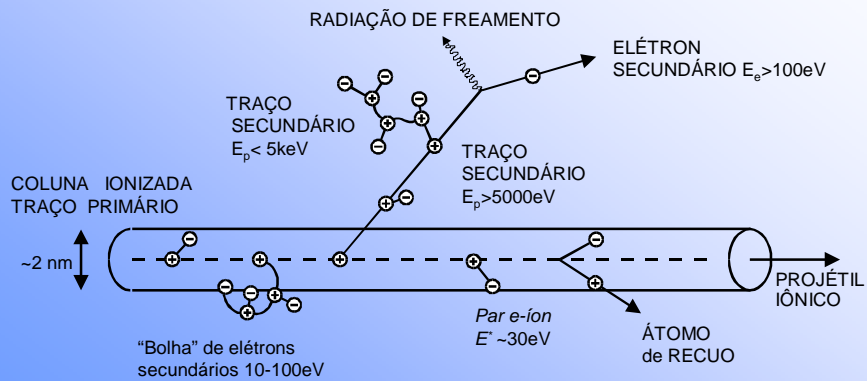
Ziegler, J.F., Biersack, J.P., Littmark, U. The Stopping and Range of Ions in Solids. Vol. 1. Pergamon, NY, 1985.

$$S_L = a.E^b + c.E^d$$

$$S_H = \frac{e}{E^f} \ln \left(\frac{g}{E} + h.E \right)$$

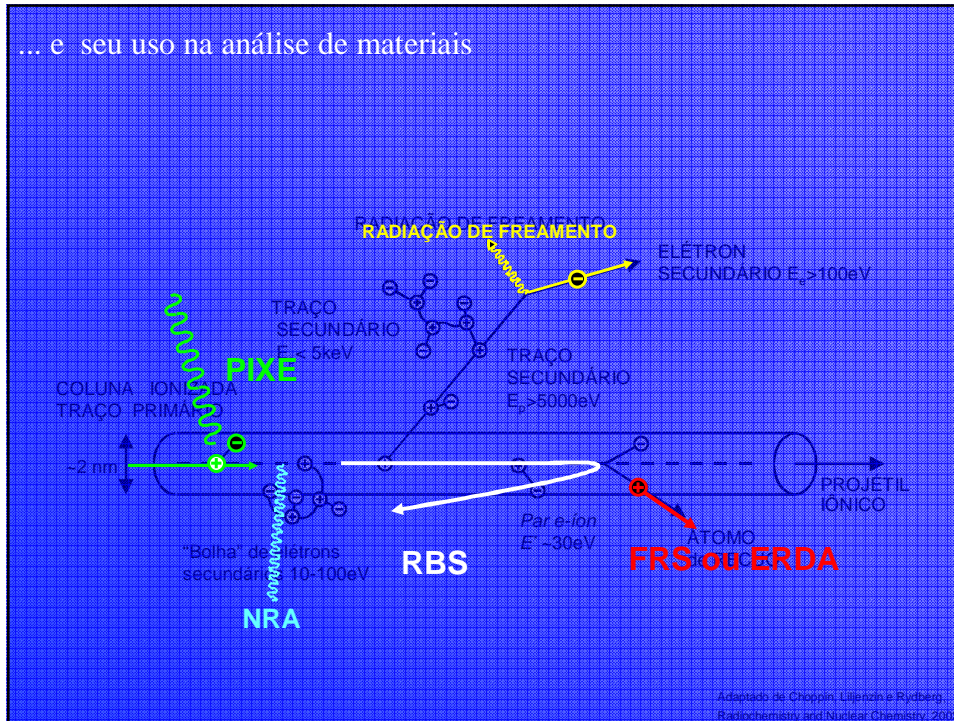
$$[S] = keV / mg / cm^2$$

Principais processos de freamento...

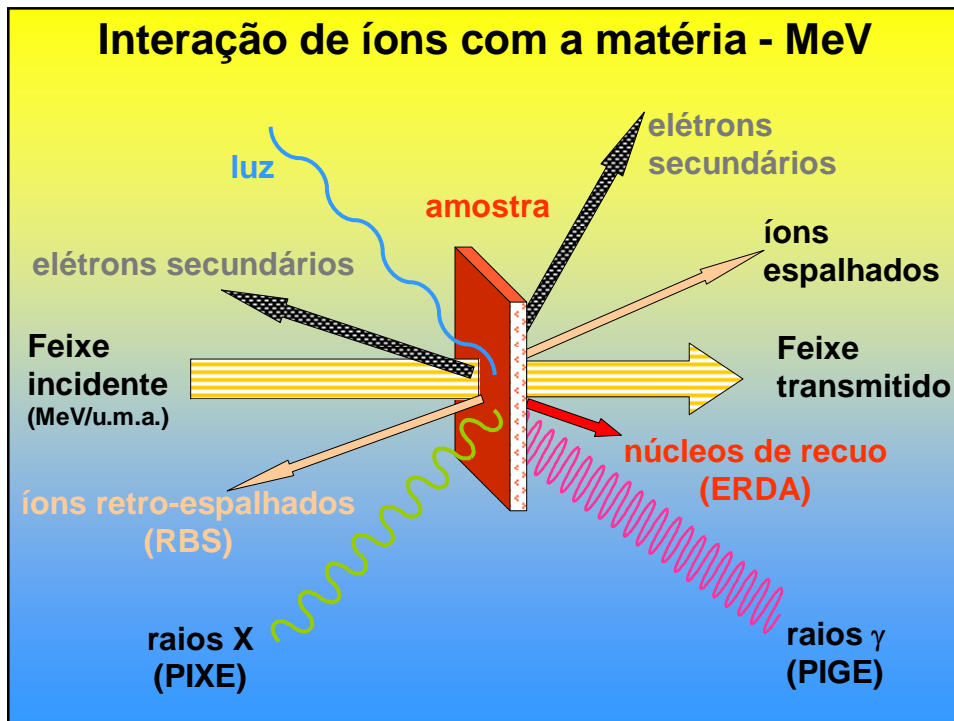


Adaptado de Choppin, Liljenzin e Rydberg, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 2002.

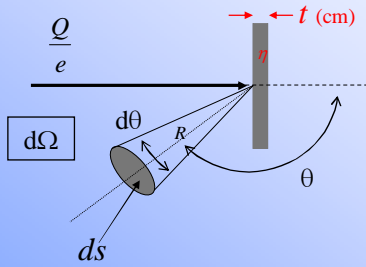
... e seu uso na análise de materiais



Interação de íons com a matéria - MeV



Seção de choque de espalhamento (material com η at/cm³)



$$A_r = \frac{Q}{e} P t \eta$$

átomos/cm³

número total de eventos depende da probabilidade P,

$$dA(\theta) = \frac{Q}{e} d\sigma(\theta) t \eta$$

chamada seção de choque, que é função de θ

$$dA(\theta, \Omega) = \frac{Q}{e} \left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \right) d\Omega t \eta$$

e também de Ω

$$d\Omega = \frac{ds}{R^2}$$

$$\sigma = \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$$

Em geral, o detector é pequeno, assim...

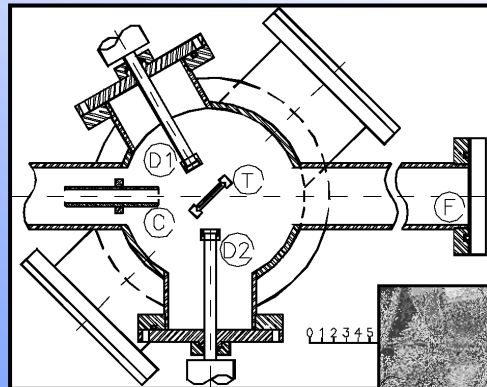
$$A(\theta, \Omega) = \frac{Q}{e} \sigma(\theta) \Omega t \eta$$

...podemos integrar em Ω

contagens

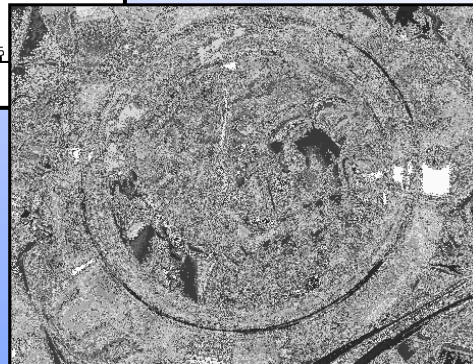
átomos/cm³

$$A = \sigma \Omega \frac{Q}{e} t \eta$$

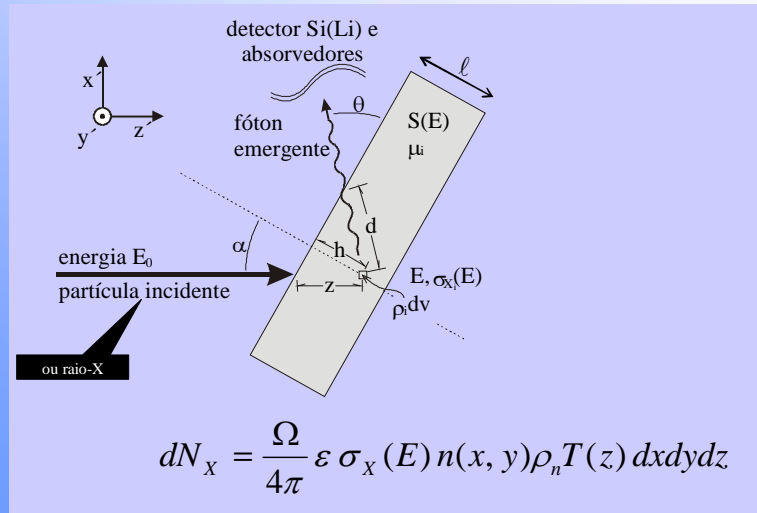


PIXE
arranjo
experimental

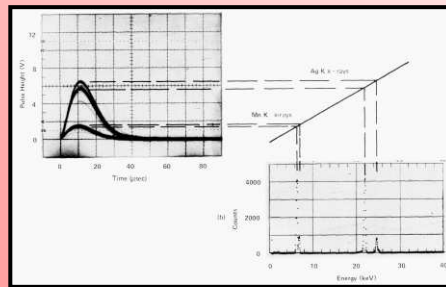
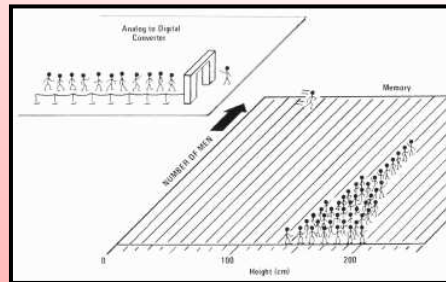
D1, D2: detectores
T: amostra
C: colimador de feixe
F: copo de faraday.



Geometria experimental: PIXE ou ED-XRF



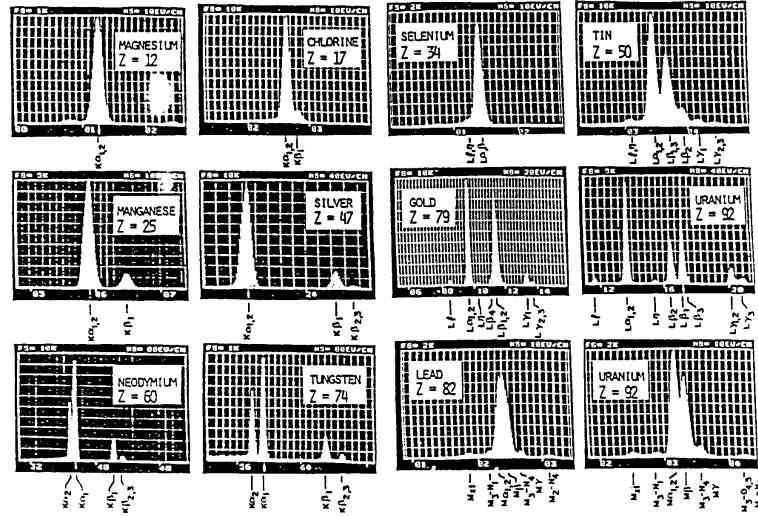
O analisador multicanal



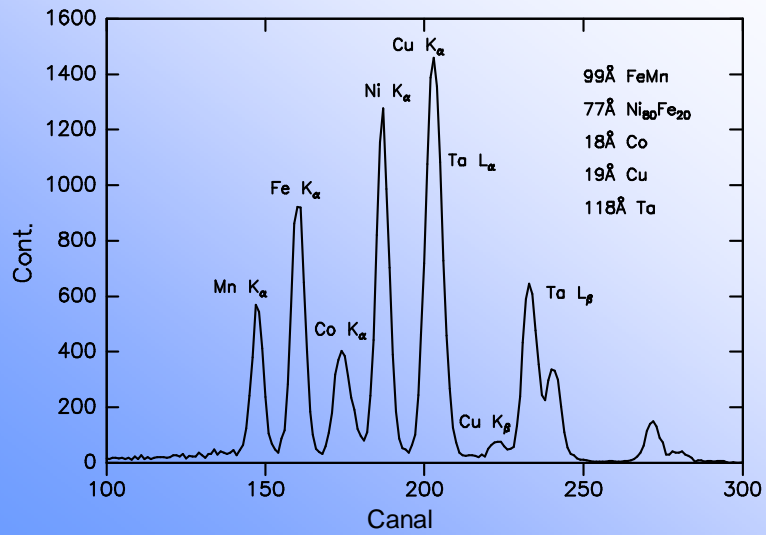
contagens

canal (energia)

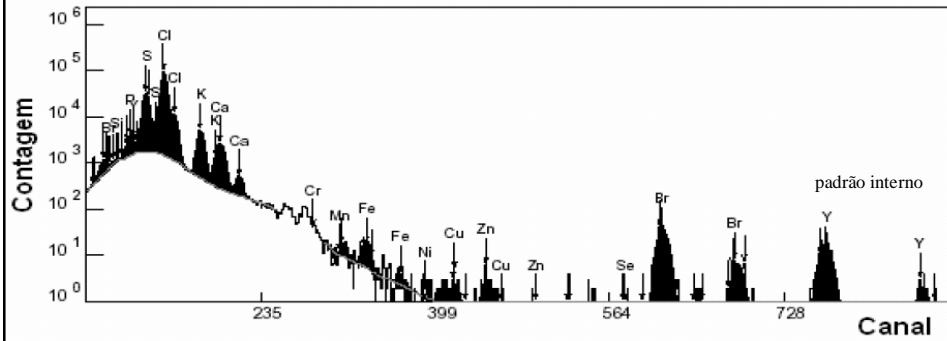
Principais linhas de raios-X



Um espectro "real"



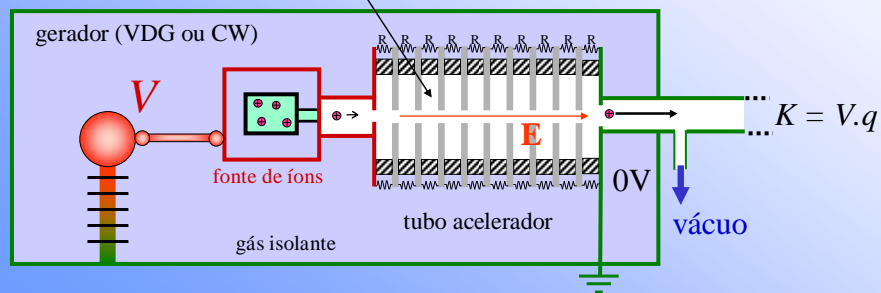
PIXE - Análise elementar de uma amostra de soro sanguíneo



S Bernardes, Dissertação de mestrado, IFUSP, maio 2007

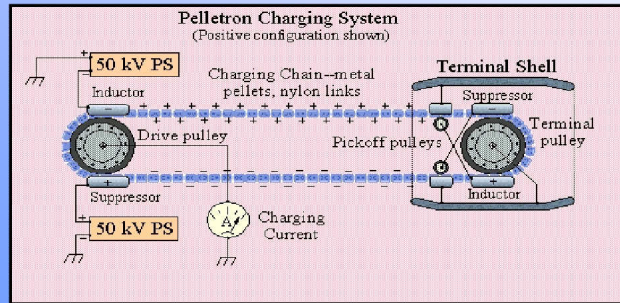
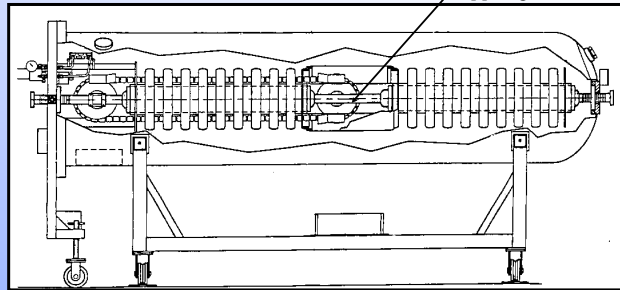
Um acelerador eletrostático

- Fonte de íons (ou de elétrons)
- Fonte de alta tensão (VDG ou Crockroft Walton)
- Estrutura em vácuo para transporte do feixe (íons ou elétrons)



Acelerador eletrostático

Acelerador Pelletron tipo tandem com *stripper* gasoso

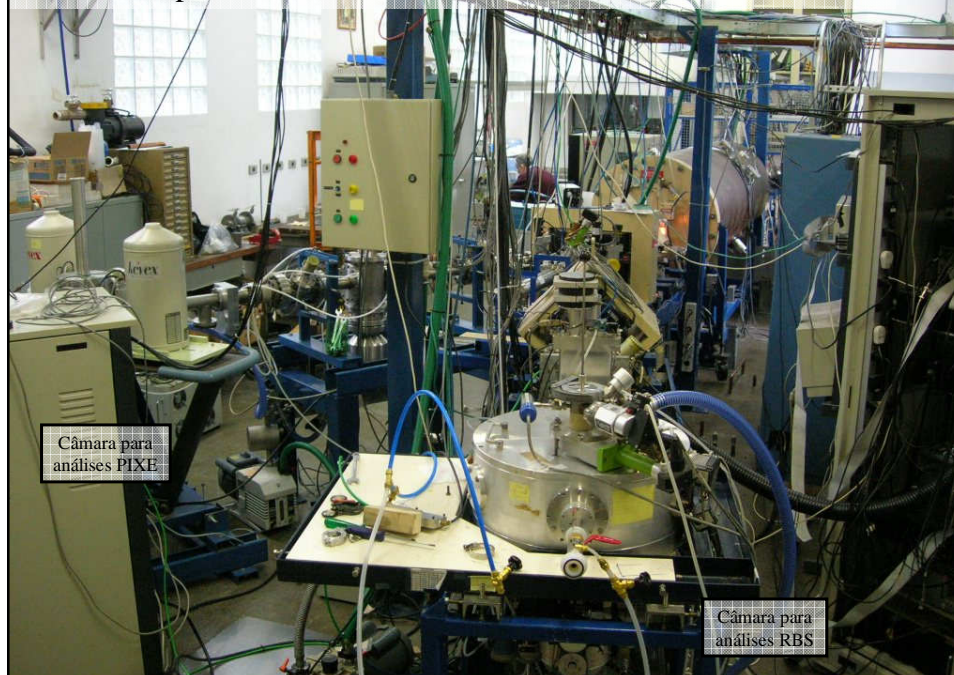


www.pelletron.com

Laboratório para Análise de Materiais com Feixes Iônicos - LAMFI



Laboratório para Análise de Materiais com Feixes Iônicos - LAMFI



Referências

- Chu, Mayer & Nicolet, Backscattering Spectrometry, Ac. Press., 1978.
- Feldman, L.C. & Mayer, J.W. Fundamentals of surface and thin film analysis. North-Holland, (1986)
- Nastasi, Mayer, Hirvonen. Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications. Cambridge (1996)
- Somoza, Lopes Garcia. Caracterización y Estudio de Materiales por Técnicas Nucleares. Universidad Nacional del Centro de La Provincia de Buenos Aires (1998)
- M. Mayer, SIMNRA User's Guide 6.0, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 2006. <http://www.rzg.mpg.de/~mam/MANUAL.pdf> (2649 kB).
- Tabacniks, M.H. Análise de filmes finos por PIXE e RBS. www.if.usp.br/lamfi/tutoriais.htm.
- RBS tutorial: <http://www.eaglabs.com/training/tutorials/>
- IAEA Instrumentation for PIXE and RBS, IAEA (2000)

Programas para simulação e análise de espectros RBS/FRS

- SIMNRA 6.03 (fev 2008) <http://www.rzg.mpg.de/~mam/index.html>
- RMP/GENPLOT <http://www.genplot.com/>
- Tabacniks, M.H. Análise de espectros RBS com programa de computador RUMP "um brevíário" versão 2 / 2000 <http://www.if.usp.br/lamfi/guia-rump-v2.pdf>
- The IBA DataFurnace. (Extraí perfil elementar de espectros RBS) <http://www.ee.surrey.ac.uk/IBC/ndf/>
- IBANDL (Banco de dados de espalhamento não Rutherford) <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>