

Universidade de São Paulo Instituto de Física

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

Manfredo H. Tabacniks
FI2- 2010

PIXE

Particle Induced X-ray Emission

ED-XRF

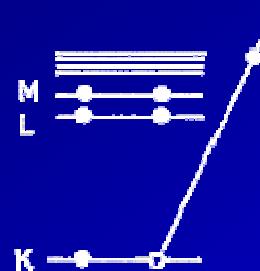
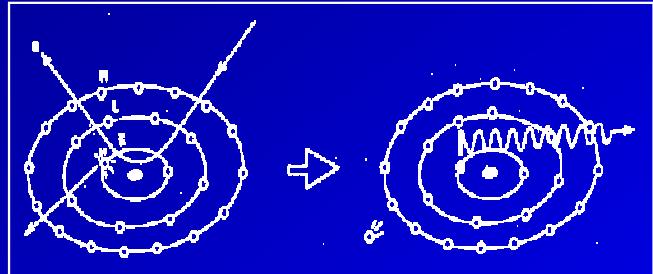
Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

WD-XRF

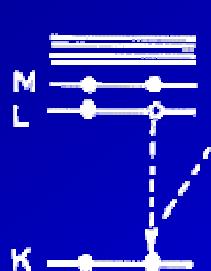
Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence

- Tabacniks, Manfredo Harri. *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2000.
- Jim Heiji Aburaya, *Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos*, Dissertação de Mestrado, IFUSP 2005
- Virgílio F. Nascimento Filho, *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*, Julho/99
- *International Atomic Energy Agency - IAEA, Instrumentation for PIXE and RBS. IAEA-TECDOC-1190, Vienna, Austria, December 2000*

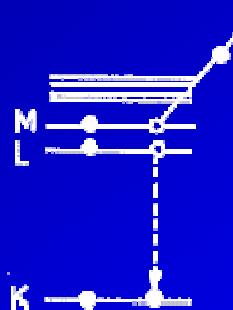
Ionização e de-excitação Princípios Básicos



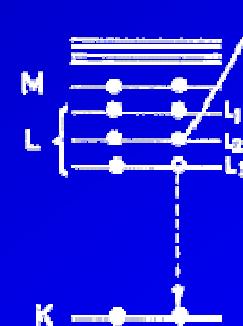
ionização



emissão
de Rx



emissão
de e-Auger



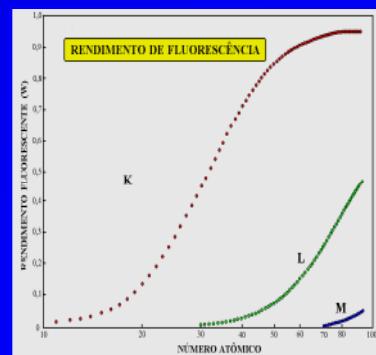
transição
Koster-Krönig

rendimento fluorescente

$$\omega = \frac{N_X}{N_X + N_e}$$

Adaptado de Govil, I. M., Current Science, Vol. 80, No. 12, 25 June 2001

M.H. Tabacniks, IFUSP PGF5207 2010



Espectros de raios-X EDX

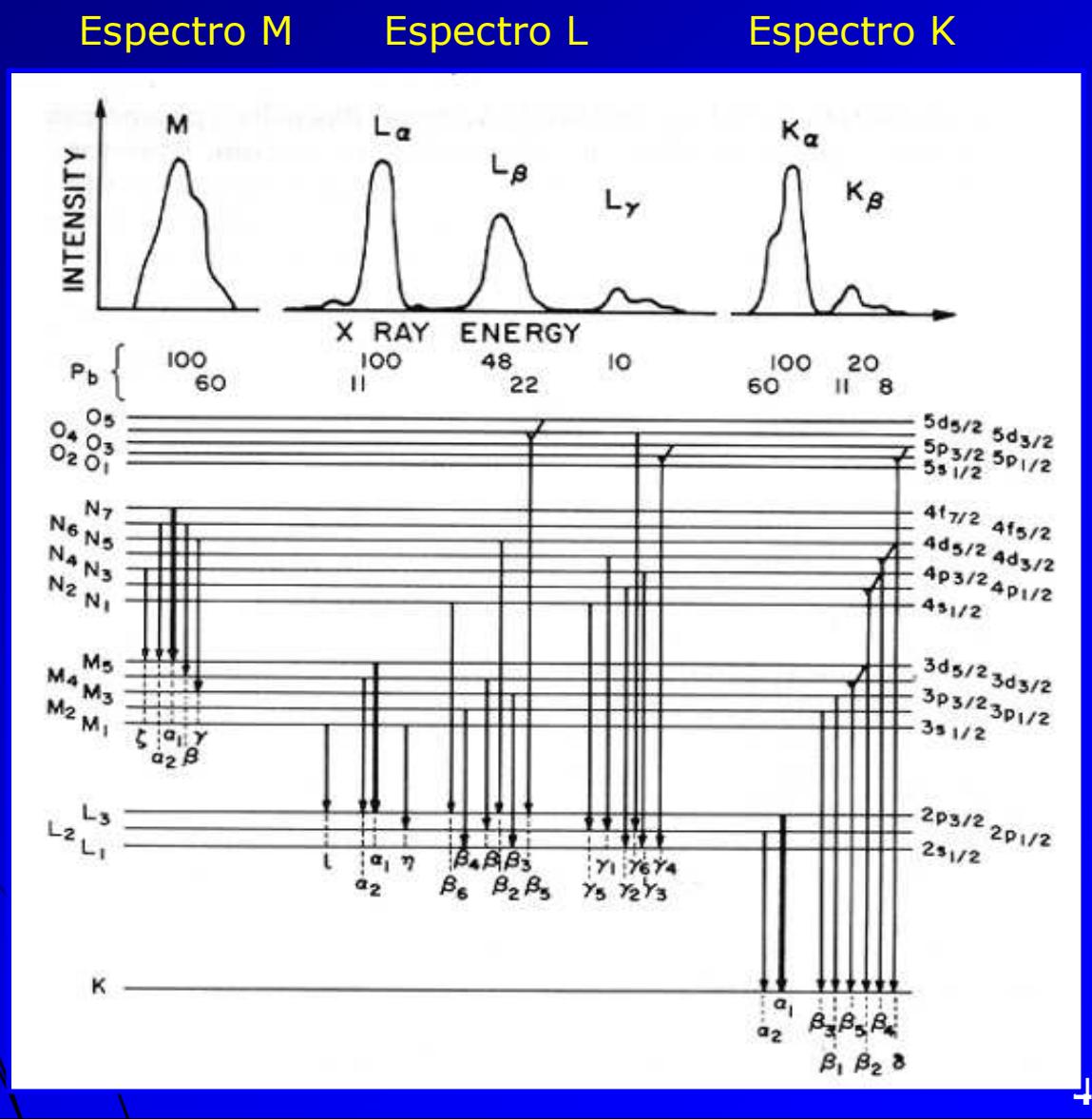
Intensidades
relativas

transições
de dipolo

$$\Delta s \neq 0$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

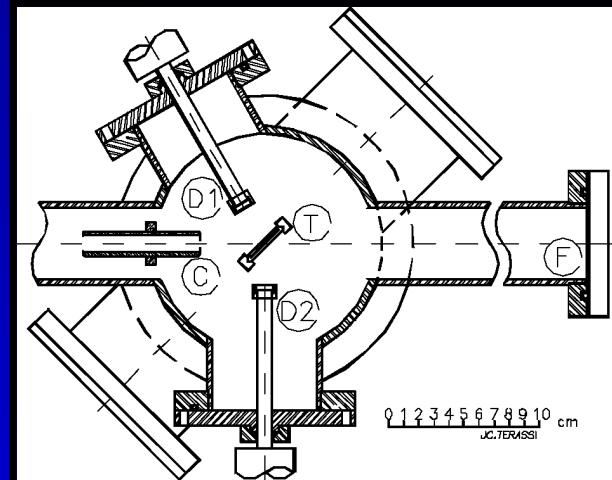
$$j = \ell \pm |s|$$



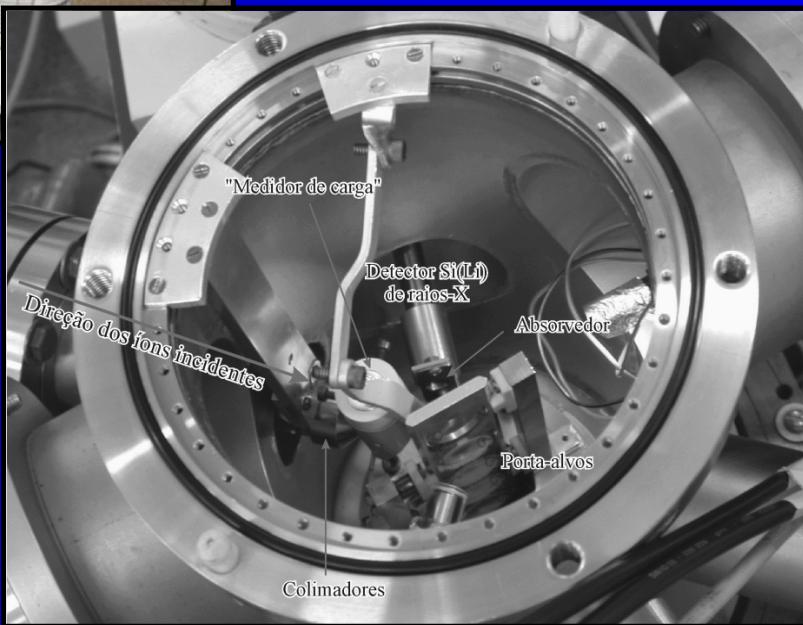
Equações do PIXE

- Equação Geral do PIXE
- PIXE de Alvos Finos
- PIXE de Alvos Espessos

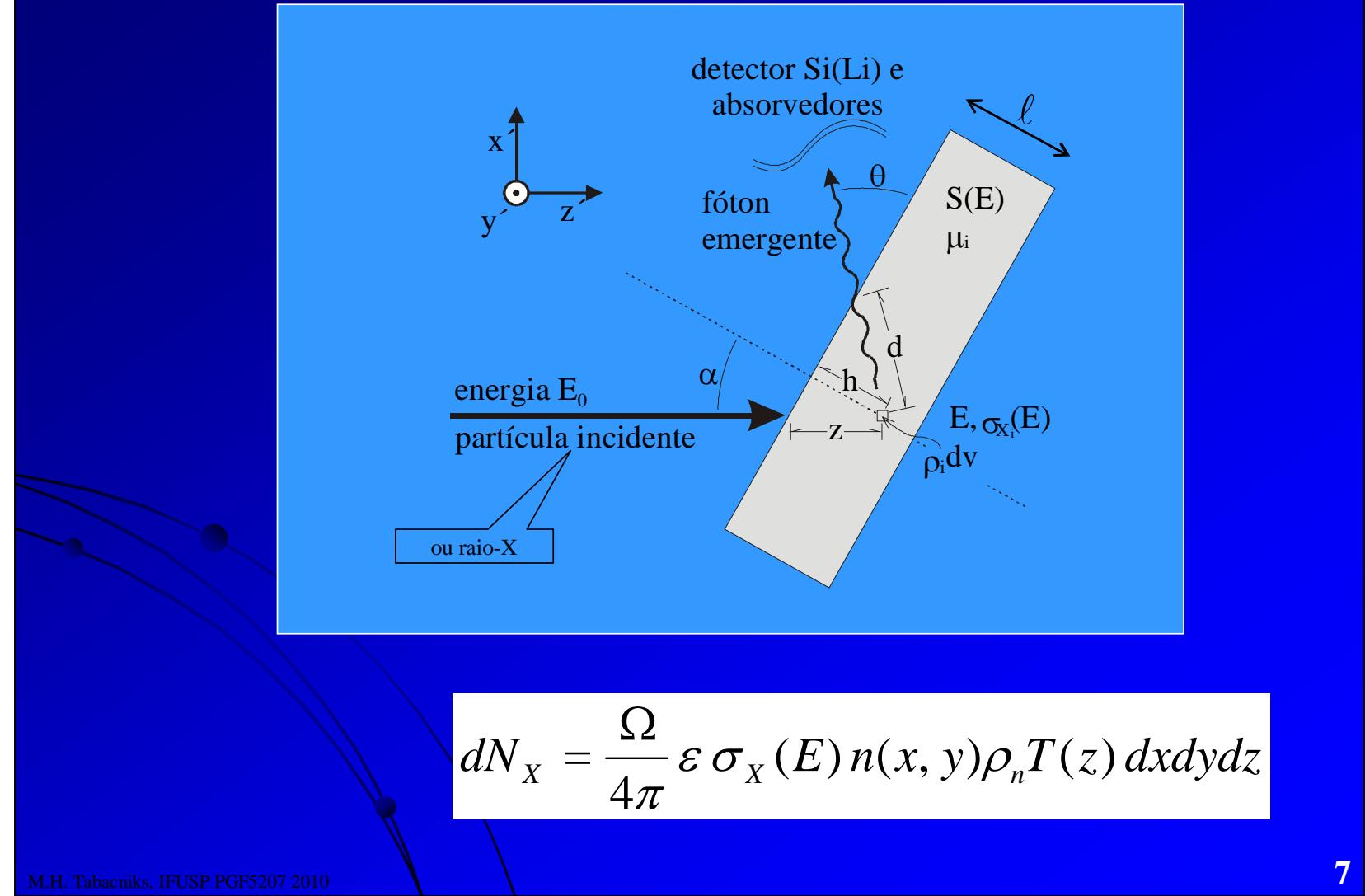
PIXE: arranjo experimental



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



Geometria experimental: PIXE ou ED-XRF



Equação geral do PIXE

$$dN_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \sigma_x(E) n(x, y) dx dy T(z) \rho_n dz$$

Quantidade de raios X detectados

Ângulo sólido de detecção

Eficiência de detecção

Quantidade de partículas incidentes

Concentração elementar

Auto absorção de raios X

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \rho_n \frac{N_0}{A_n} \int_{E_0}^E \sigma_{X_i}(E') e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}} dE'$$

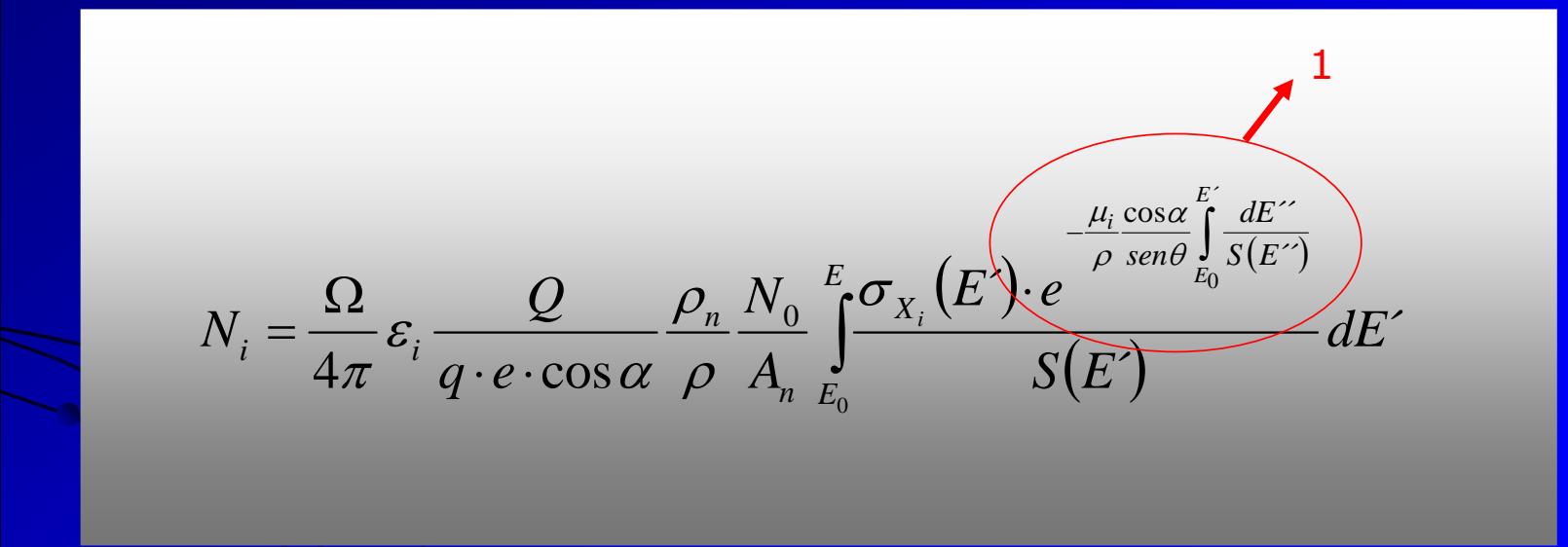
Energia inicial das partículas incidentes

Seção de choque de produção de raios X

Freamento das partículas incidentes

Equação geral do PIXE: alvo fino

Auto absorção de raios X desprezível



The diagram shows a cross-section of a thin target. A primary beam (represented by three black lines) enters from the left and strikes a central point. From this point, several curved black lines represent the paths of secondary particles as they move through the target. A red oval highlights a specific region of the target, and a red arrow labeled '1' points to the term $\frac{\mu_i \cos\alpha}{\rho \sin\theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}$ in the equation below.

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos\alpha} \frac{\rho_n}{\rho} \frac{N_0}{A_n} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos\alpha}{\rho \sin\theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E')}}}{S(E')} dE'$$

Equação geral do PIXE: alvo fino

Freamento do feixe incidentes desprezível: $E(z) \rightarrow E_0$

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_n}{\rho} \frac{N_0}{A_n} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot 1}{S(E')} dE'$$

$$\int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot 1}{S(E')} dE' \xrightarrow{dz = \frac{1}{\rho S(E)} dE} \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho \cdot \ell$$

Equação geral do PIXE

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_n}{\rho} \frac{N_0}{A_n} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} dE'$$



Equação do PIXE de Alvos Finos

$$n_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{N_0}{A_n} \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho_n \cdot \ell$$

Equação do PIXE de Alvos Finos

$$n_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{N_0}{A_n} \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho_n \cdot \ell$$

Arranjo Experimental

Equação reduzida

$$n_i = r_i \cdot Q \cdot (\rho_n \cdot \ell)$$

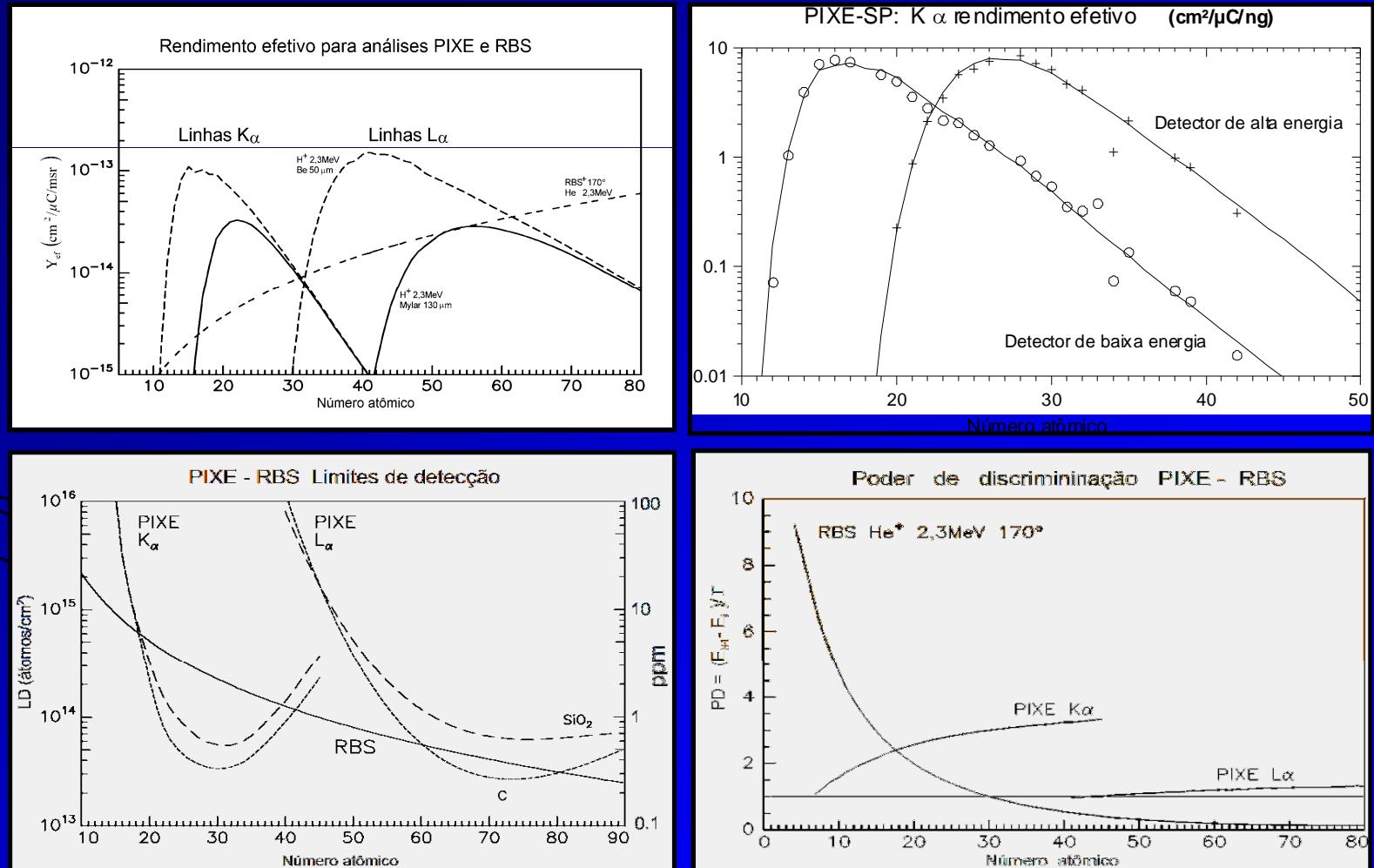
Fator de resposta

$$r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_{X_i}(E_0)$$

Medidas Experimentais

[$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]

Resumo Gráfico: Calibração e Limites de Detecção



PIXE de amostras espessas

Em analogia ao fator de resposta de alvo fino...

$$n_i = r_i \cdot Q \cdot (\rho_n \cdot \ell)$$

..o fator de resposta de alvo grosso calculado por:

$$R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_{E_0}^E \sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}} dE'$$

Arranjo Experimental

reduziria o cálculo de amostras espessas para:

$$N_i = R_i \cdot Q \cdot \frac{\rho_n}{\rho}$$

Com a diferença que a espessura (at/cm^2) passa a ser uma razão de densidades e o resultado expresso em $\mu\text{g/g}$ (ppm)

O problema dos elementos invisíveis

Análise PIXE não detecta os elementos com Z<11

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

Uma fração dos elementos não detectados pode ser estimada...

$$\left[\sum_k \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{invisíveis}} = \left[\sum_r \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{conhecidos}} + \left[\sum_s \frac{\rho_i}{\rho} \right]_{\text{desconhecidos}}$$

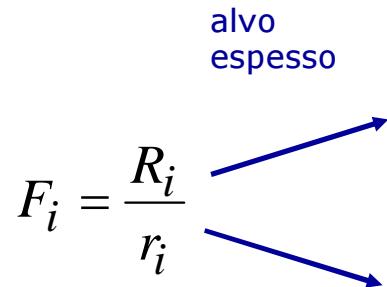
...mas isso não basta para uma solução única da integral (a solução depende da matriz da amostra):

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_n N_0}{A_n} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{\rho \cdot S(E')} dE'$$

PIXE de amostras espessas (o fator de correção F_i)

$$F_i = \frac{R_i}{r_i}$$

alvo
espesso



$$R_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \operatorname{sen} \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} dE'$$

$$r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{N_0}{A_n} \frac{1}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \sigma_{X_i}(E_0)$$

alvo
fino

$$F_i = \frac{1}{\sigma_{X_i}(E_0)} \int_{E_0}^E \frac{\sigma_{X_i}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_i \cos \alpha}{\rho \operatorname{sen} \theta} \int_{E_0}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}}}{S(E')} dE'$$

Clara: Configuração e Parâmetros Iniciais

Cálculo de rendimento da produção de raios X

Geometria do arranjo experimental

Alpha - [deg]:	45	Fator geom.
Theta - [deg]:	75	0.732

Ponto de interação: α

Proton incidente α Fóton emergente

Identificação da linha de intersecção

Z	Símb	Name	Linha
26	Fe	liron	Ka1

Energia do fóton - (eV): 6400.0

rho/t - (cm²/g): 1.000E+01

Resultados para alvos lineares

Proton	Omega (Z)	b (Z)	Sigma K	-	Sigma X
<eV	Bambynek	Ka	[cm ²]	=	(cm ²)
				=	

Resultados

Energia final	h	t fóton	t próton	rho*t	(/lo)	Integral	...	Integral X
<eV	(cm)	(cm)	(cm)	(g/cm ²)	%	(g)	...	(g)

Fator de correção para alvos finos

Modelo de "Stopping Power"

Ziegler (1955)

Modelo de "Ionization cross-section"

Johansson and Johansson

Campbell

Modelo de "Fluorescence yield"

Panhynek

WL médio

Composição da matriz

Z	% em massa
1	3.9849
2	13.9501
3	02.2250
4	01.0000
5	01.0000
6	01.0000
7	01.0000
8	01.0000
9	01.0000
10	01.0000
11	01.0000
12	01.0000
13	01.0000
14	01.0000
15	01.0000
16	01.0000
17	01.0000
18	01.0000
19	01.0000
20	01.0000
21	01.0000
22	01.0000
23	01.0000
24	01.0000
25	01.0000
26	01.0000
27	01.0000
28	01.0000
29	01.0000
30	01.0000
31	01.0000
32	01.0000
33	01.0000
34	01.0000
35	01.0000
36	01.0000
37	01.0000
38	01.0000
39	01.0000
40	01.0000
41	01.0000
42	01.0000
43	01.0000
44	01.0000
45	01.0000
46	01.0000
47	01.0000
48	01.0000
49	01.0000
50	01.0000
51	01.0000
52	01.0000
53	01.0000
54	01.0000
55	01.0000
56	01.0000
57	01.0000
58	01.0000
59	01.0000
60	01.0000
61	01.0000
62	01.0000
63	01.0000
64	01.0000
65	01.0000
66	01.0000
67	01.0000
68	01.0000
69	01.0000
70	01.0000
71	01.0000
72	01.0000
73	01.0000
74	01.0000
75	01.0000
76	01.0000
77	01.0000
78	01.0000
79	01.0000
80	01.0000
81	01.0000
82	01.0000
83	01.0000
84	01.0000
85	01.0000
86	01.0000
87	01.0000
88	01.0000
89	01.0000
90	01.0000
91	01.0000
92	01.0000
93	01.0000
94	01.0000
95	01.0000
96	01.0000
97	01.0000
98	01.0000
99	01.0000
100	01.0000

Método de cálculo

Energia inicial - keV: 2500

Avo fino

Energia final - keV: 25

Energia final efetiva

Atenuação para energia final efetiva

I ₀ - (Z):	1
h - (cm):	2257E-01
rho * t:	t
(g/cm ²):	(cm)
Fóton:	2379E-01
Próton:	3249E-01

Passo da integração

Automático Ptos: 100

Resultados para alvos finos

Integral X / Sigma X:

Visualizar resultados:

Clara: Configuração da Matriz

The image shows two windows of the Clara software interface, both titled "Composição das matrizes".

Top Window: This window displays two tables: "Matriz principal" and "Matriz secundária".

- Matriz principal:** Contains data for Ac. Dórico:

Z	Símb	Nome	Massa	E	% massa
1	H	Hydrogen	1.0079	3	3.8849
2	B	Boron	10.811	1	13.890
3	O	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
- Matriz secundária:** Contains data for Ac. Dórico:

Z	Símb	Nome	Massa	E	% massa
1					0.0000
2					0.0000
3					0.0000
4					0.0000
5					0.0000
6					0.0000
7					0.0000
8					0.0000

Bottom Window: This window displays two tables: "Matriz principal" and "Matriz secundária".

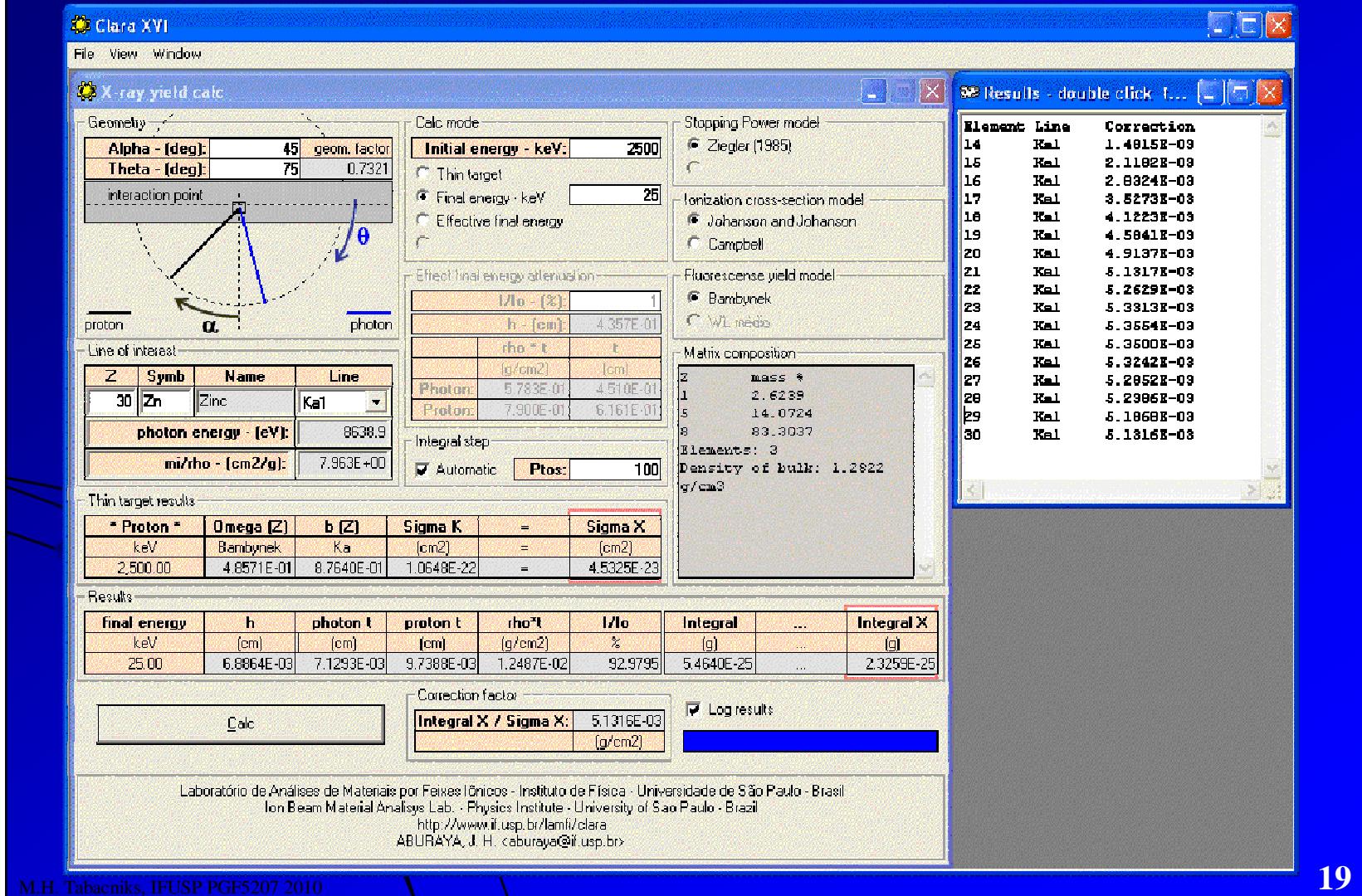
- Matriz principal:** Contains data for HAP:

Z	Símb	Nome	Massa	E	% massa
1	H	Hydrogen	1.0079	3	3.8849
2	B	Boron	10.811	1	13.890
3	O	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
- Matriz secundária:** Contains data for HAP:

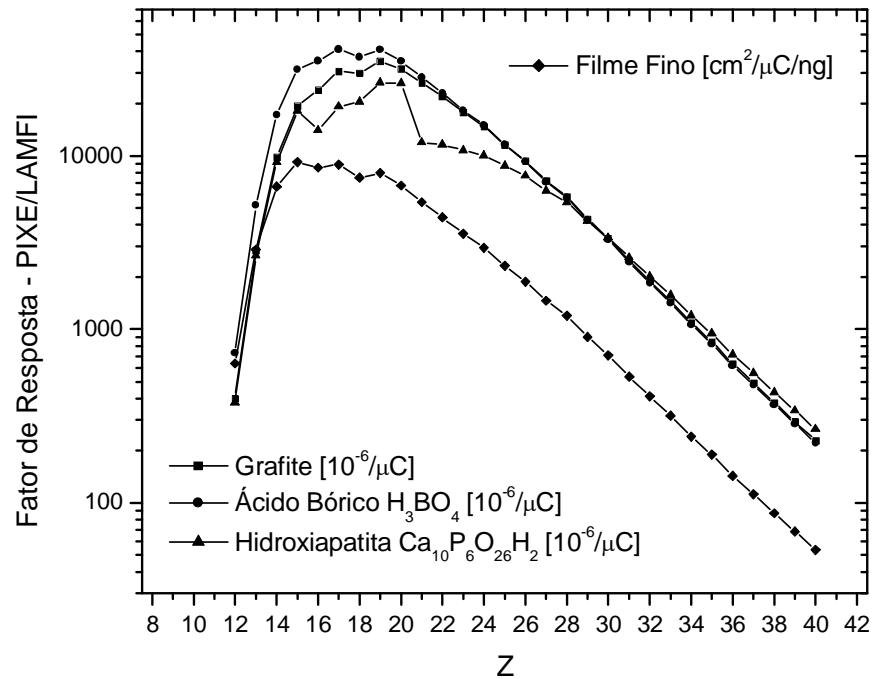
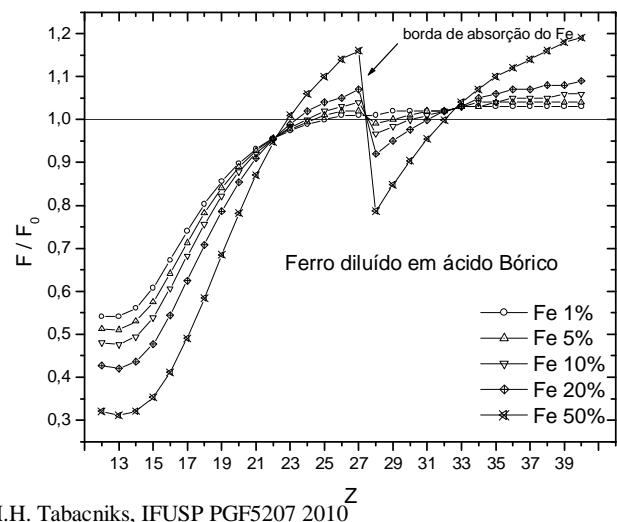
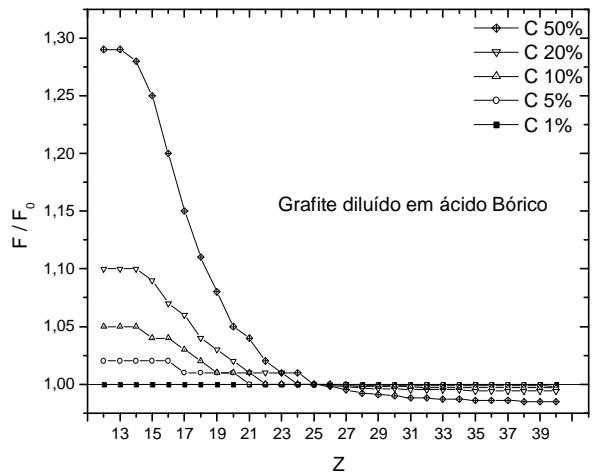
Z	Símb	Nome	Massa	E	% massa
1	Ca	Calcium	40.078	10	39.8936
2	P	Phosphorus	31.07376	6	18.4937
3	O	Oxygen	15.9994	26	41.4070
4	H	Hydrogen	1.0079	2	0.2017
5					0.0000
6					0.0000
7					0.0000
8					0.0000
9					0.0000
10					0.0000

Both windows include fields for "Concentração da matriz principal - (%)" and "Densidade - (g/cm³)".

Clara: Cálculo do Fator de Correção



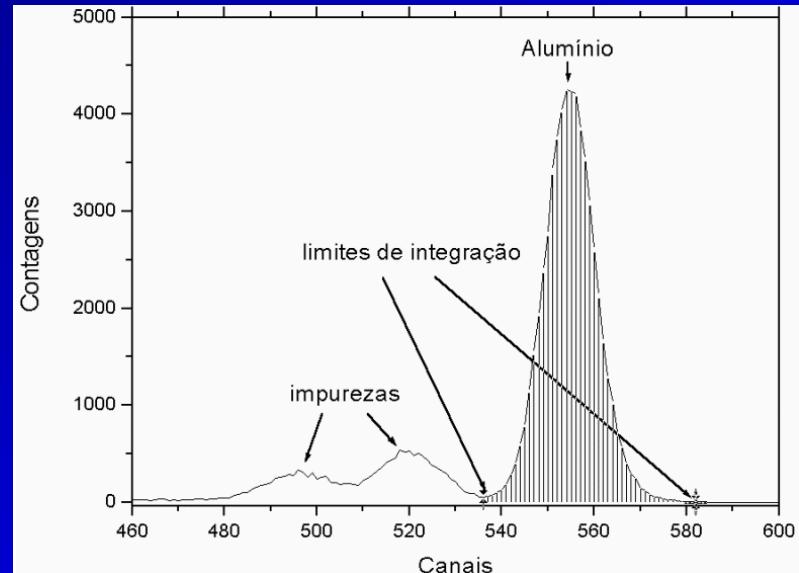
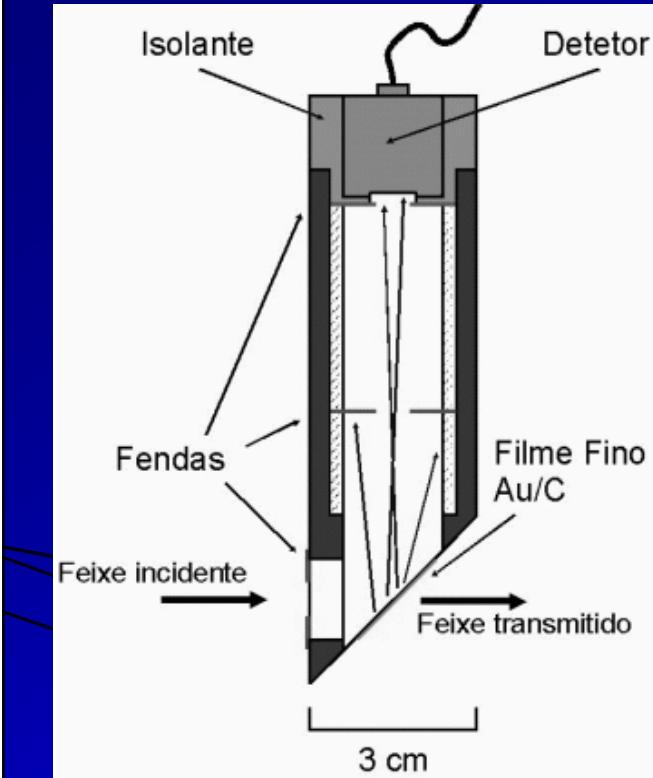
Clara



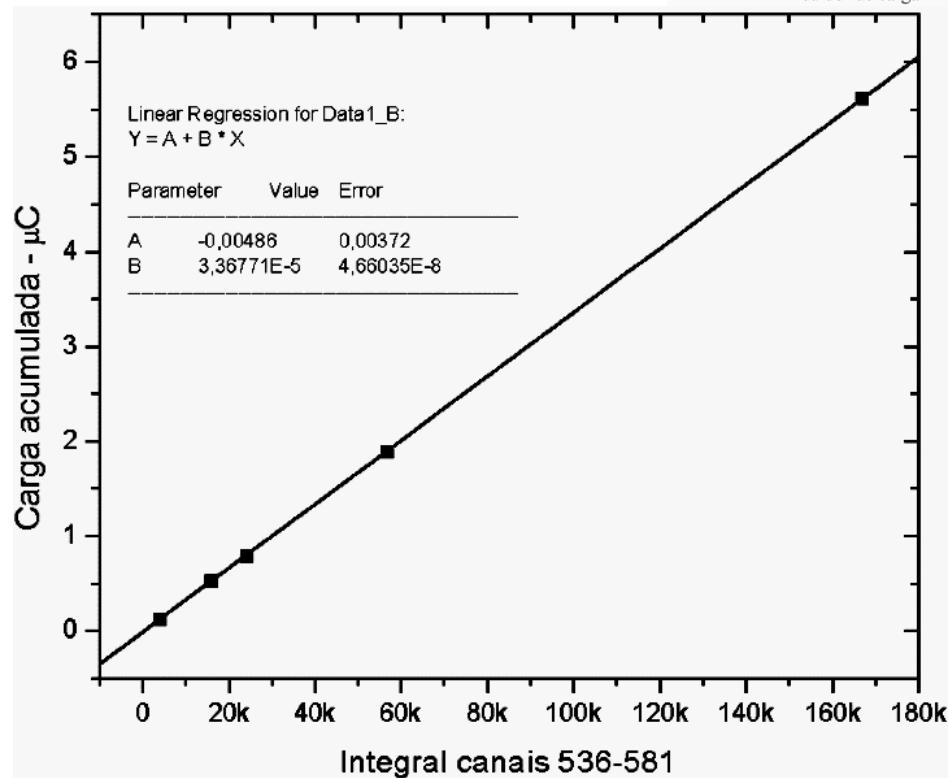
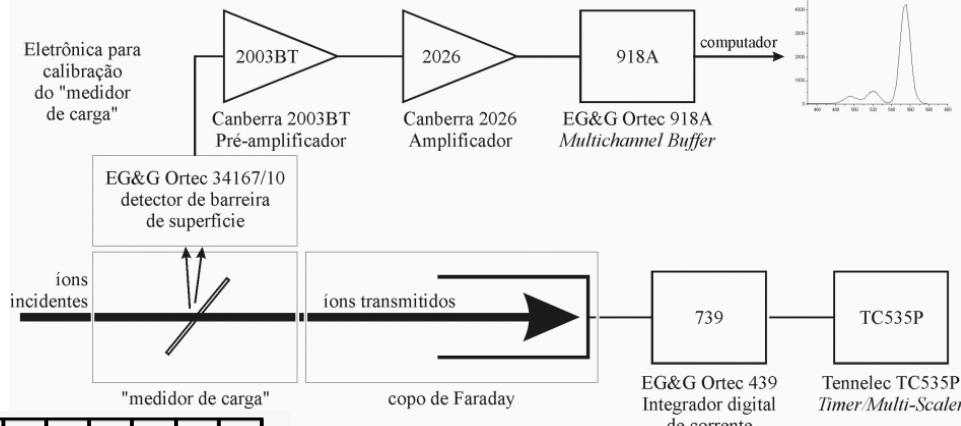
$$F_i = \frac{1}{\sigma_i(E_i)} \int_{E_i}^E \frac{\mu_i \cos \alpha_i \frac{dE'}{dE}}{\rho s \sigma_i(E') S(E')} dE'$$

Matriz Combinada

Medidor de carga integrada



Calibração do Mq



incerteza na medida de carga

$$\Delta q/q = 0,1\%$$

Bancos de dados

Razão de Intensidades Kb/Kα

- SCOFIELD, J. H. Exchange corrections of K x-ray emission rates, **Phys. Ver. A**, 9, 1041, 1974.
- PERUJO, J. A. et al. 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. B**, 20, 4973, 1987.

Rendimento fluorescente

$$\left(\frac{\omega_K}{1-\omega_K} \right)^{1/4} = \sum_{n=0}^3 b_n Z^n$$

- BAMBYNECK, W. in Johanssen & Campbell, PIXE a novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley and Sons, 1988.

Seção de choque de ionização

- BRANDT, W.; LAPICKI G. **Phys. Rev. A**, 20, 465, 1979.
- BRANDT, W.; LAPICKI G. **Phys. Rev. A**, 23, 1717, 1981.
- JOHANSSON, S. A. E.; JOHANSSON, T. B. **Nucl. Instr. And Meth.**, 137, 476, 1976.

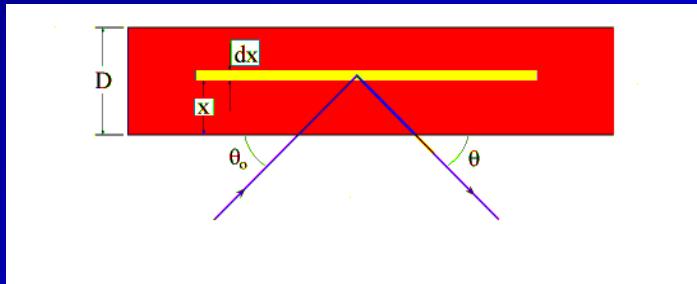
Absorção de raios-X

BERGER, M. J.; HUBBELL, J. H. XCOM Photon Cross Sections on a Personal Computer, Gaithersburg: Center for Radiation Research NBS (National Bureau of Standards), 1988.

<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>

XRF - Formulação básica

Excitação monocromática



A probabilidade P_1 da radiação de excitação atingir a camada dx a uma profundidade x e ângulo de incidência θ_0 :

A probabilidade P_2 da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada dx , com consequente produção de raios X característicos:

$$P_1 = e^{-\mu_0 \cdot \rho \cdot x / \sin \theta_0}$$

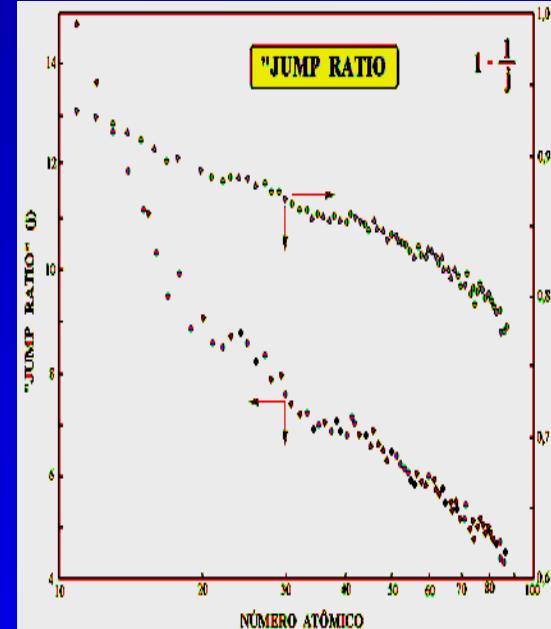
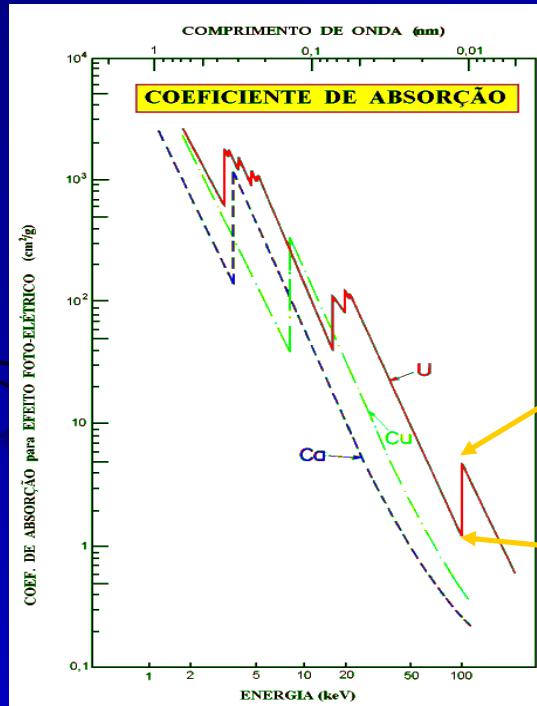
$$P_2 = \tau \cdot \omega \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot b_i^\alpha \cdot \rho_n \cdot dx$$

seção de
choque
para efeito
fotoelétrico
jump ratio
razão de
emissão da
linha i

Jump Ratio (Razão de salto)

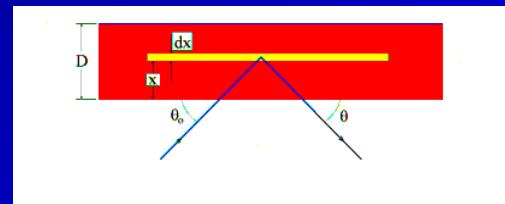
$$j_K = \frac{\tau_{K,L,M...}}{\tau_{L,M...}}$$

$$\tau_K = 1 - \frac{1}{j}$$



XRF - Formulação básica

A probabilidade P_3 do raio X K α característico produzido na camada dx atingir o detector e ser detectado:



$$P_3 = e^{-\mu \cdot \rho \cdot x / \sin \theta} \cdot \epsilon$$

A intensidade fluorescente dI é dada por :

$$dI = G \cdot e^{-\mu_0 \cdot \rho \cdot x / \sin \theta_o} \cdot \tau \cdot W \left(1 - \frac{1}{j} \right) \cdot f \cdot \rho_n \cdot dx \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot x / \sin \theta} \cdot \epsilon$$

K
fator geométrico

definindo : $\chi = \frac{\mu_0}{\sin \theta_0} + \frac{\mu_n}{\sin \theta}$

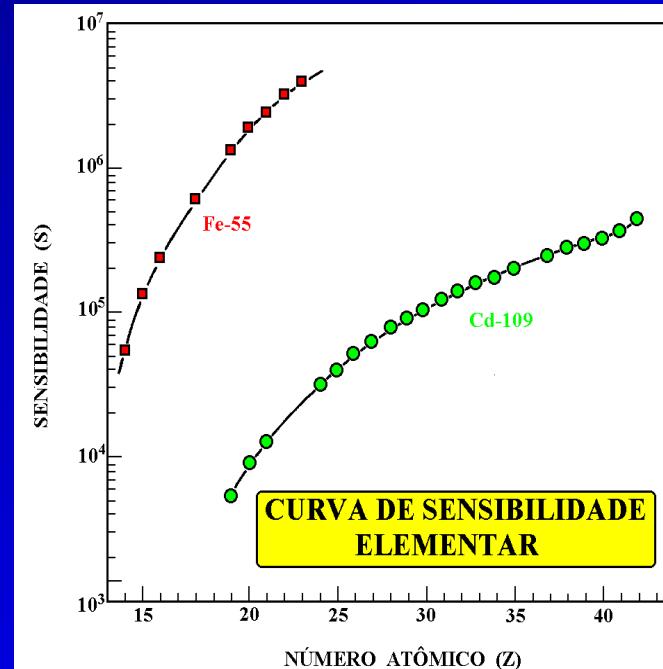
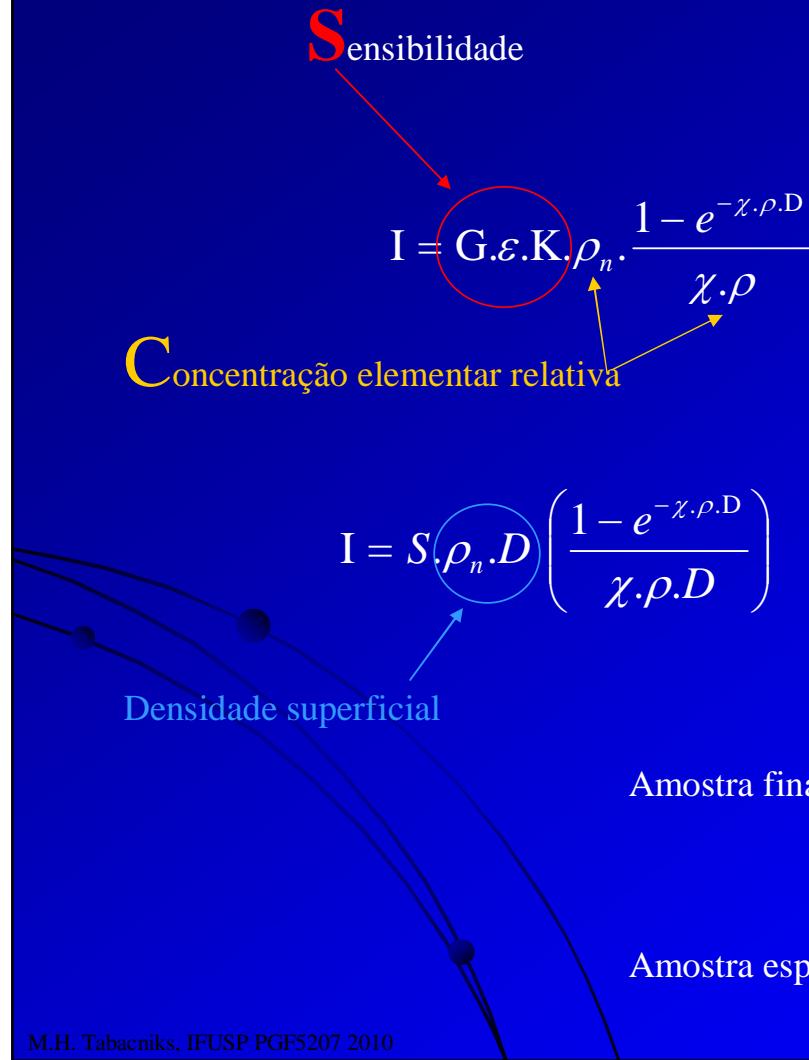
rx incidente
rx característico

$$dI = G \cdot \epsilon \cdot K \cdot e^{-\chi \cdot \rho \cdot x} \cdot \rho_n \cdot dx$$

$$I = G \cdot \epsilon \cdot K \cdot \rho_n \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho \cdot D}}{\chi \cdot \rho}$$

Concentração elementar relativa

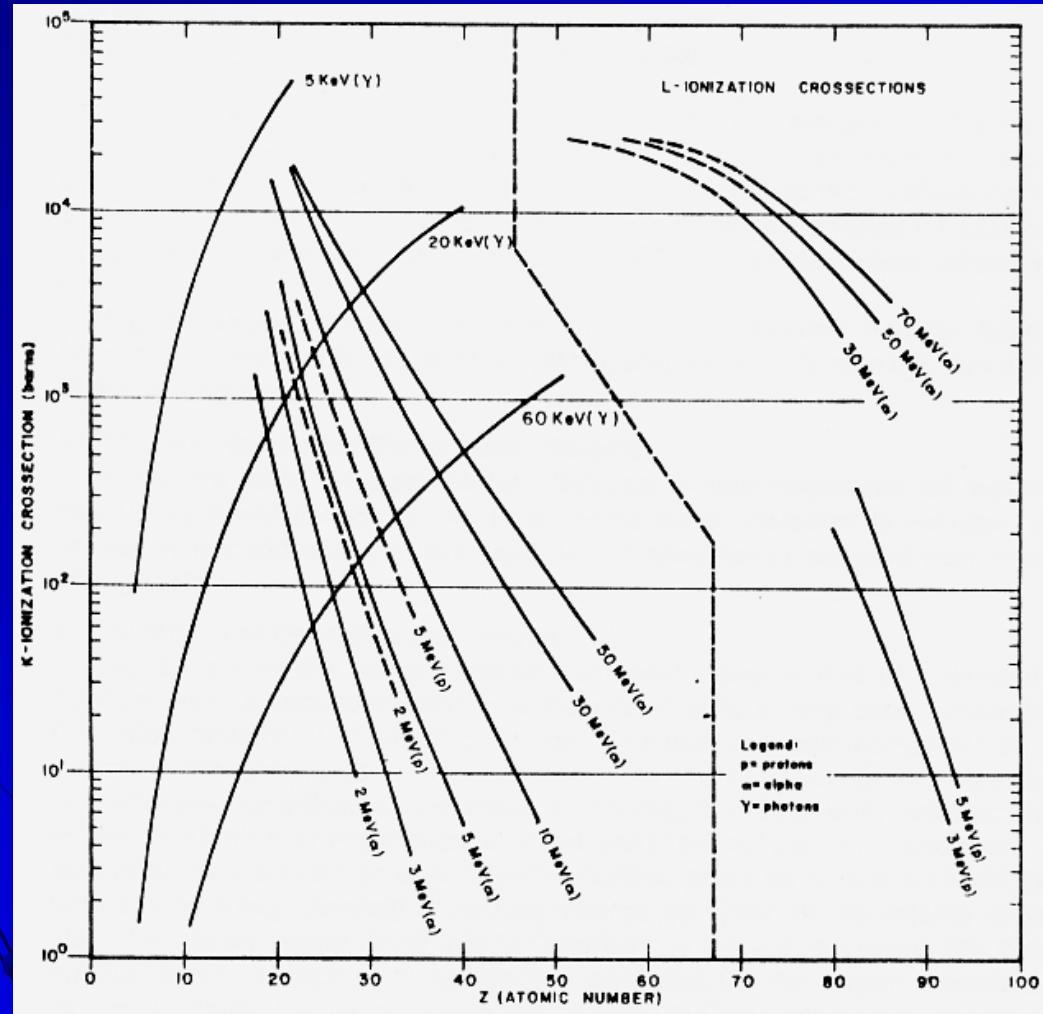
XRF - Formulação básica



$$\frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho \cdot D}}{\chi \cdot \rho \cdot D} \rightarrow 1$$

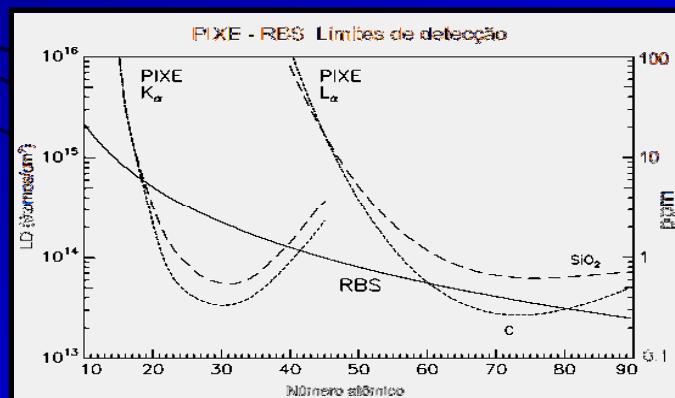
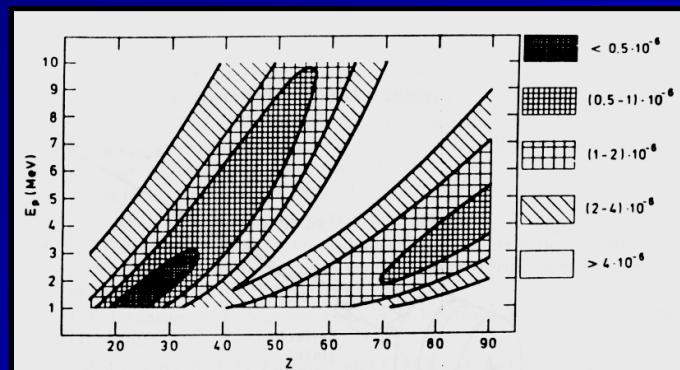
$$\frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho \cdot D}}{\chi \cdot \rho \cdot D} \rightarrow \frac{1}{\chi \cdot \rho \cdot D}$$

PIXE x XRF

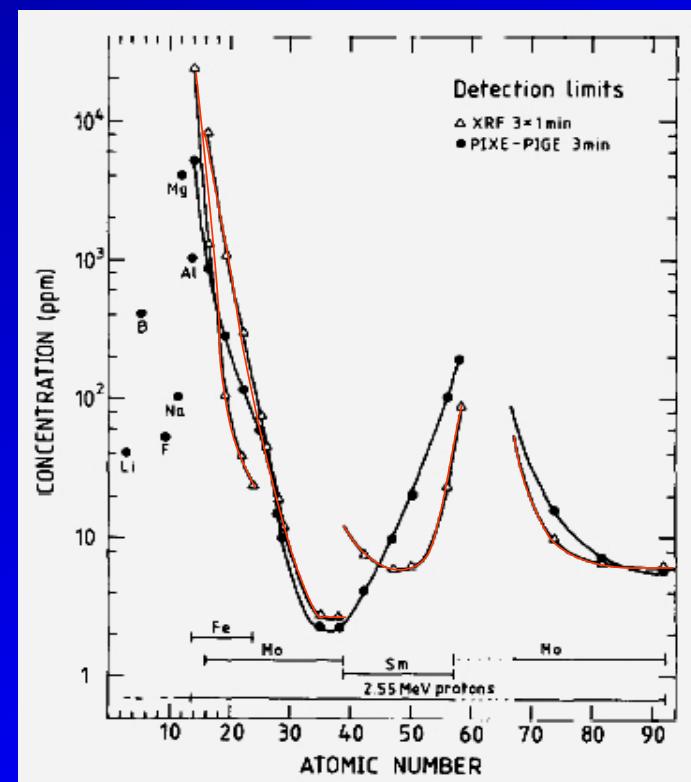


PIXE x XRF Limites de detecção

PIXE

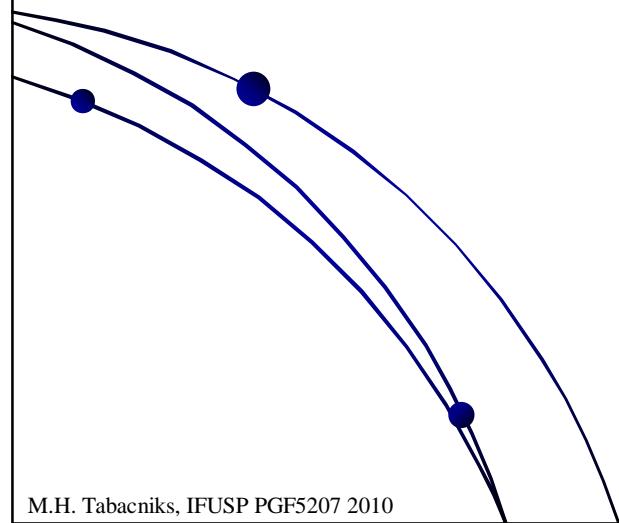


PIXE x XRF

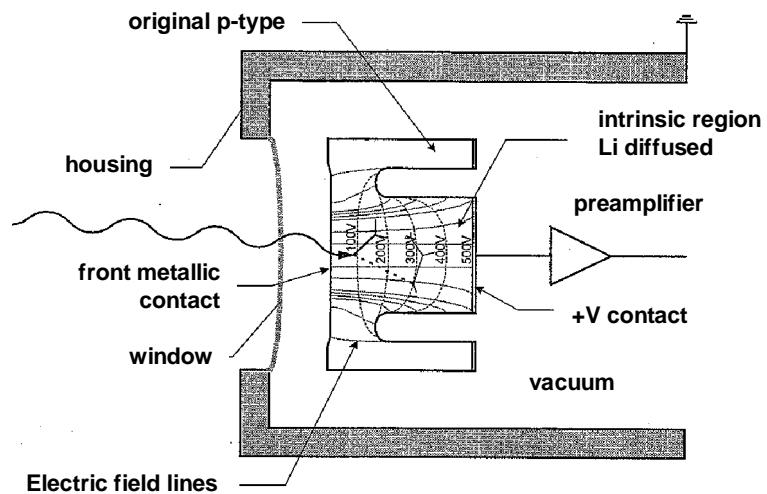
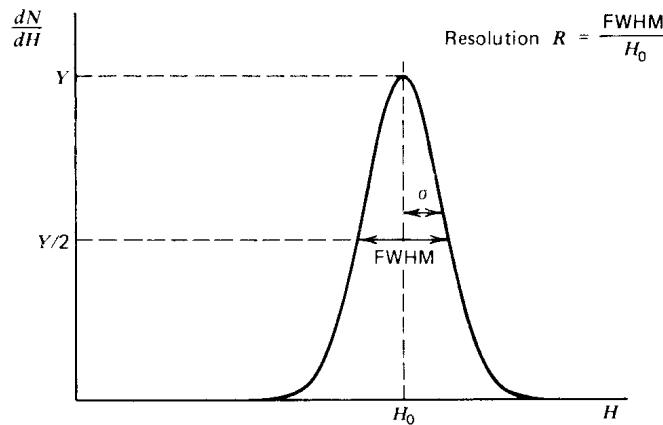
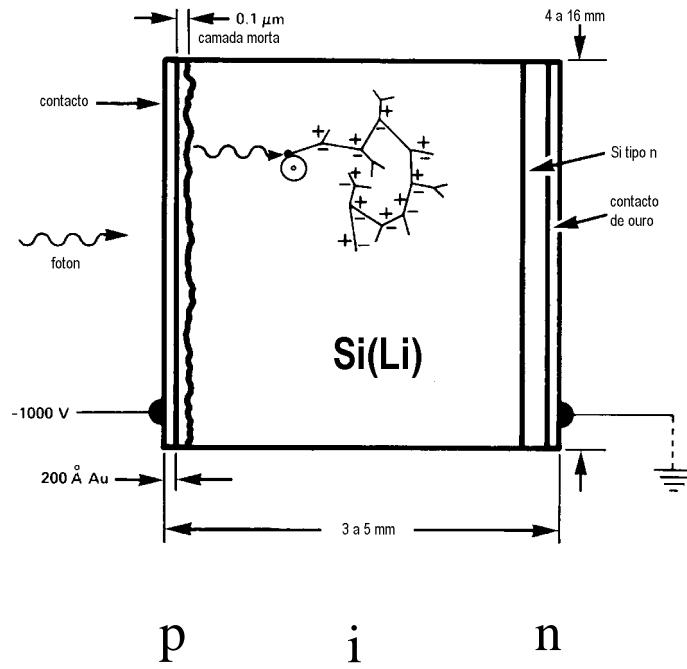


Geological samples (pellets)
Ext. PIXE H^+ , 2.5MeV, 50nA
XRF (Fe, Mo, Sm) 1 min, 2000 cps.
Malmqvist, NIM B22 (1987) 386

Instrumentação e parâmetros experimentais



Detetor de Raios-X, Si(Li)

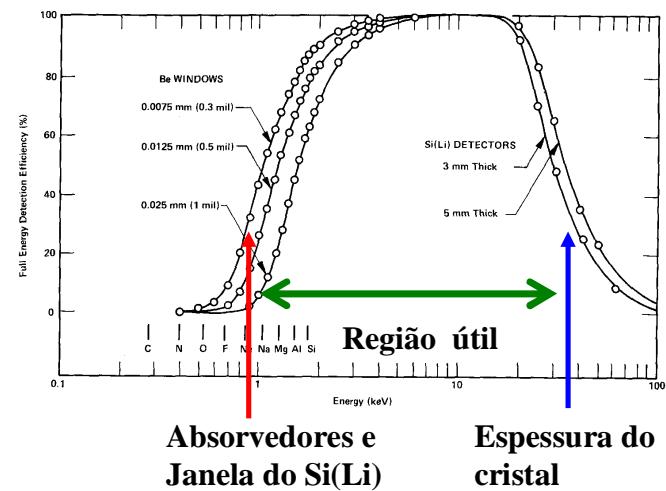


(Jenkins et al, 1981)

M.H. Tabacniks, IFUSP PGF5207 2010

Detector de Raios-X, Si(Li)

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)



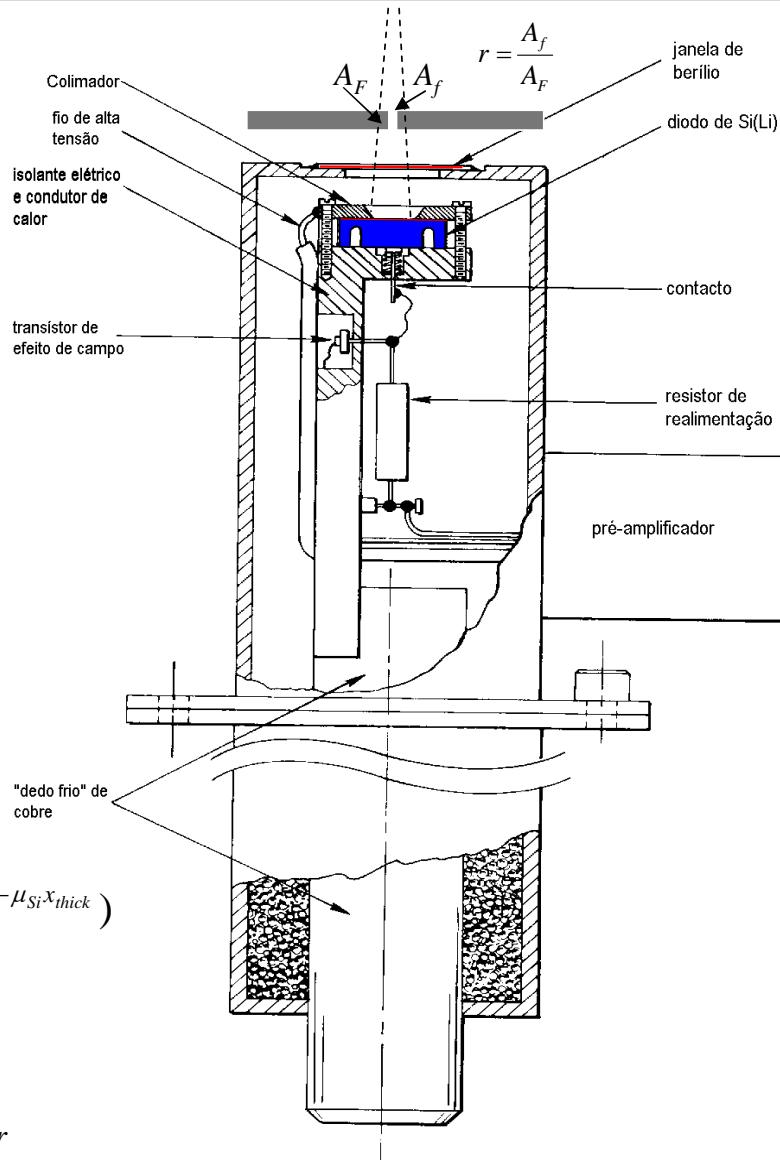
$$\mathcal{E}_{\text{det}} = \frac{I}{I_0} = f_E e^{-\mu_{Be}x_{Be}} e^{-\mu_{Au}x_{Au}} e^{-\mu_{Si}x_{dead}} (1 - e^{-\mu_{Si}x_{thick}})$$

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \frac{\Omega}{4\pi} \mathcal{E}_{\text{det}} \cdot e^{-\mu_{Abs}x_{Abs}} \left[r - (1-r)e^{-\mu_{FF}x_{FF}} \right]$$

r = razão de furo no Funny Filter

f_E = fração de perdas por escape

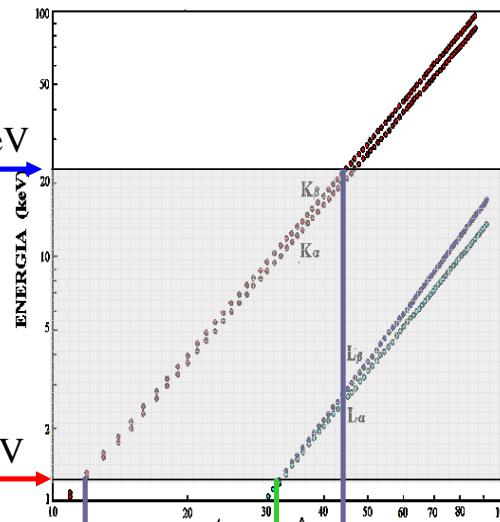
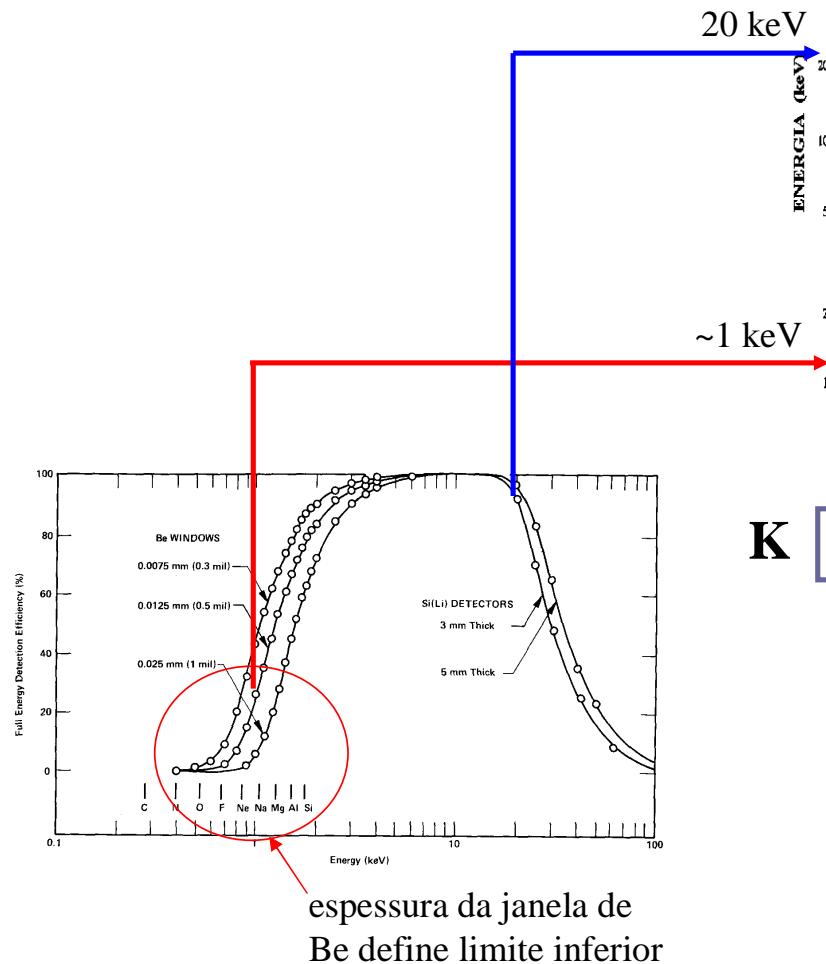
M.H. Tabacniks, IFUSP PGF5207 2010



Construção de um detector de Si(Li). Adaptado de Jenkins (1981)

Detector de Raios-X, Si(Li)

Lei de Moseley



K

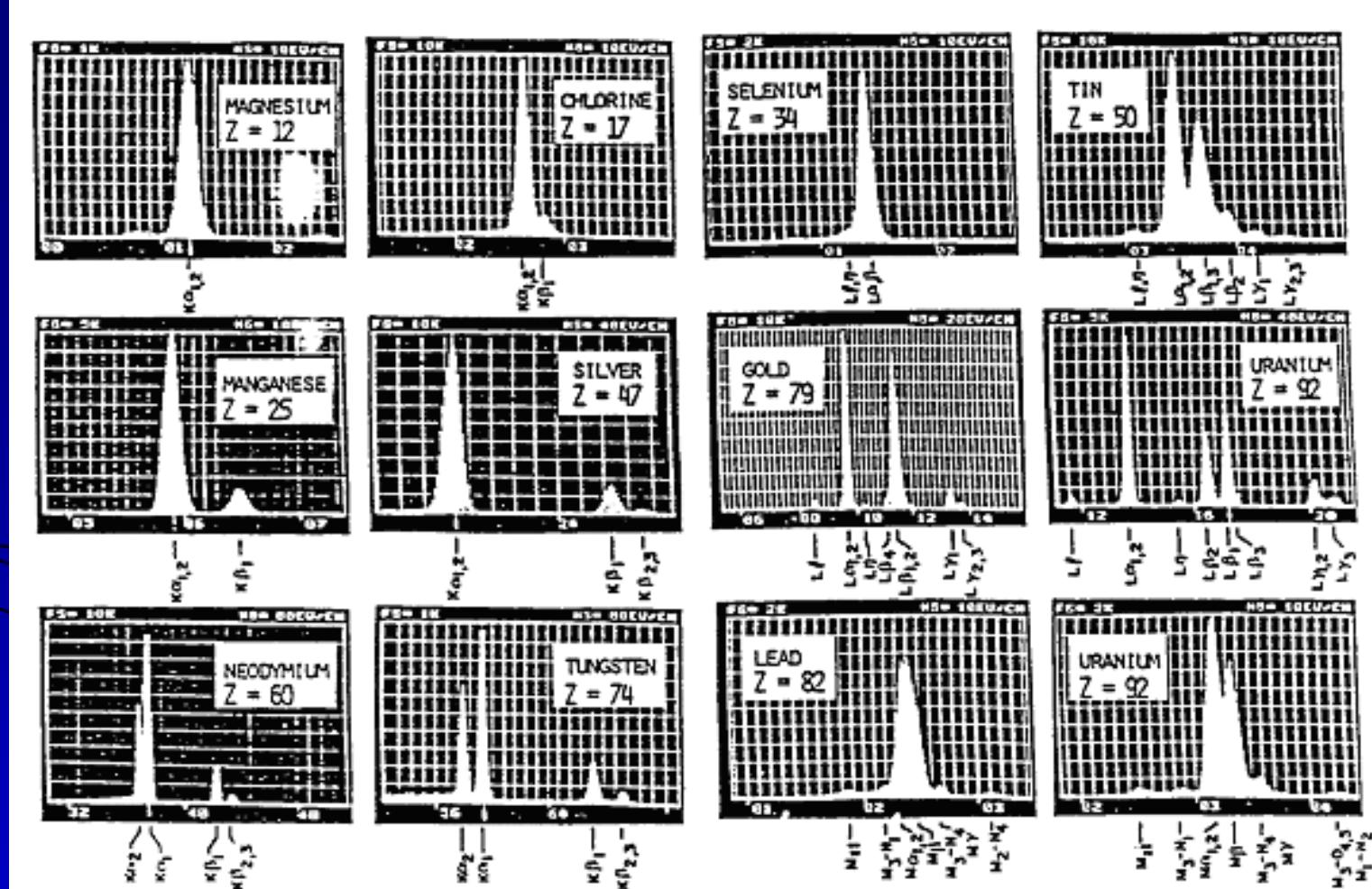
Na (11)

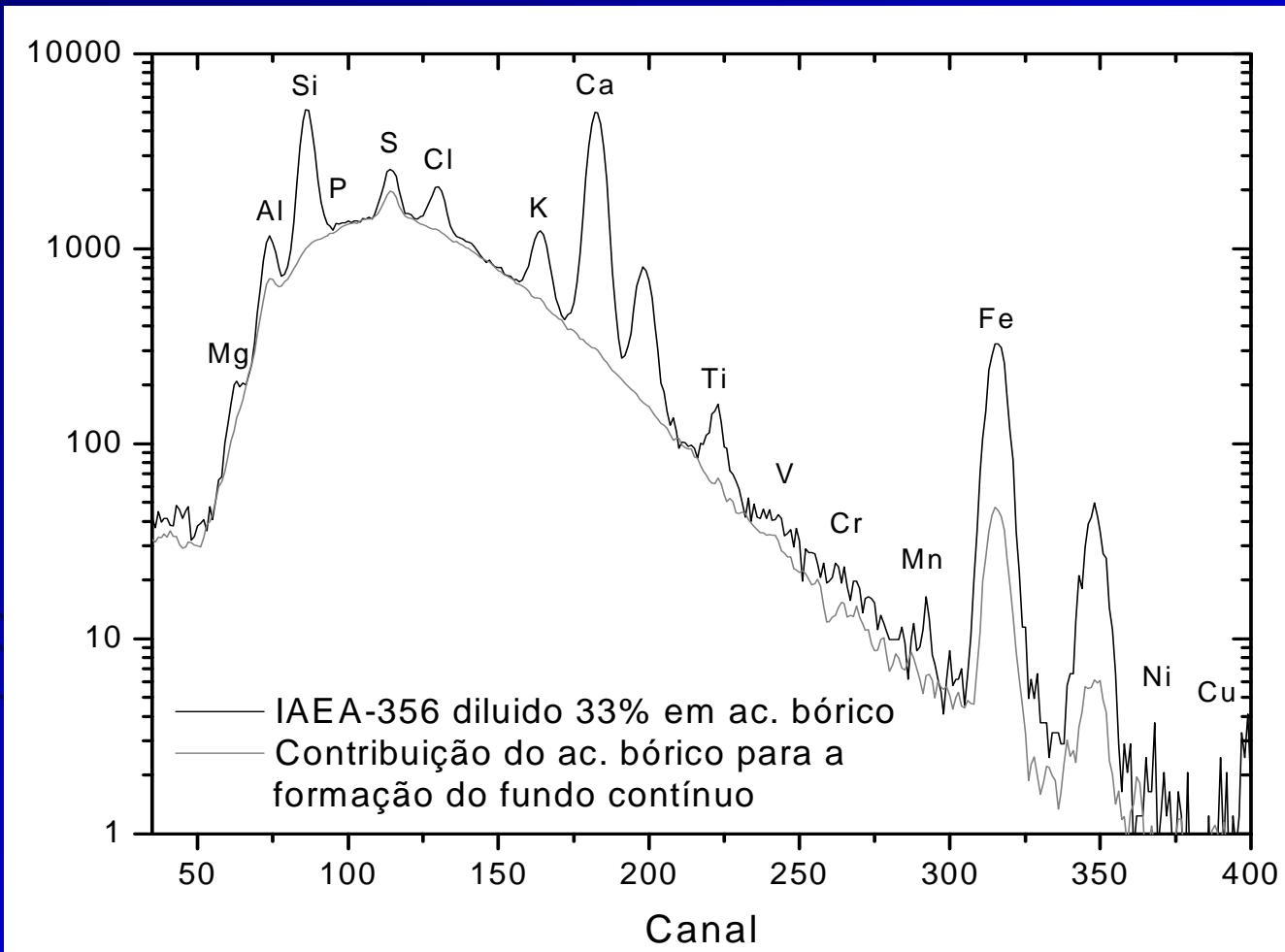
L

As (33)

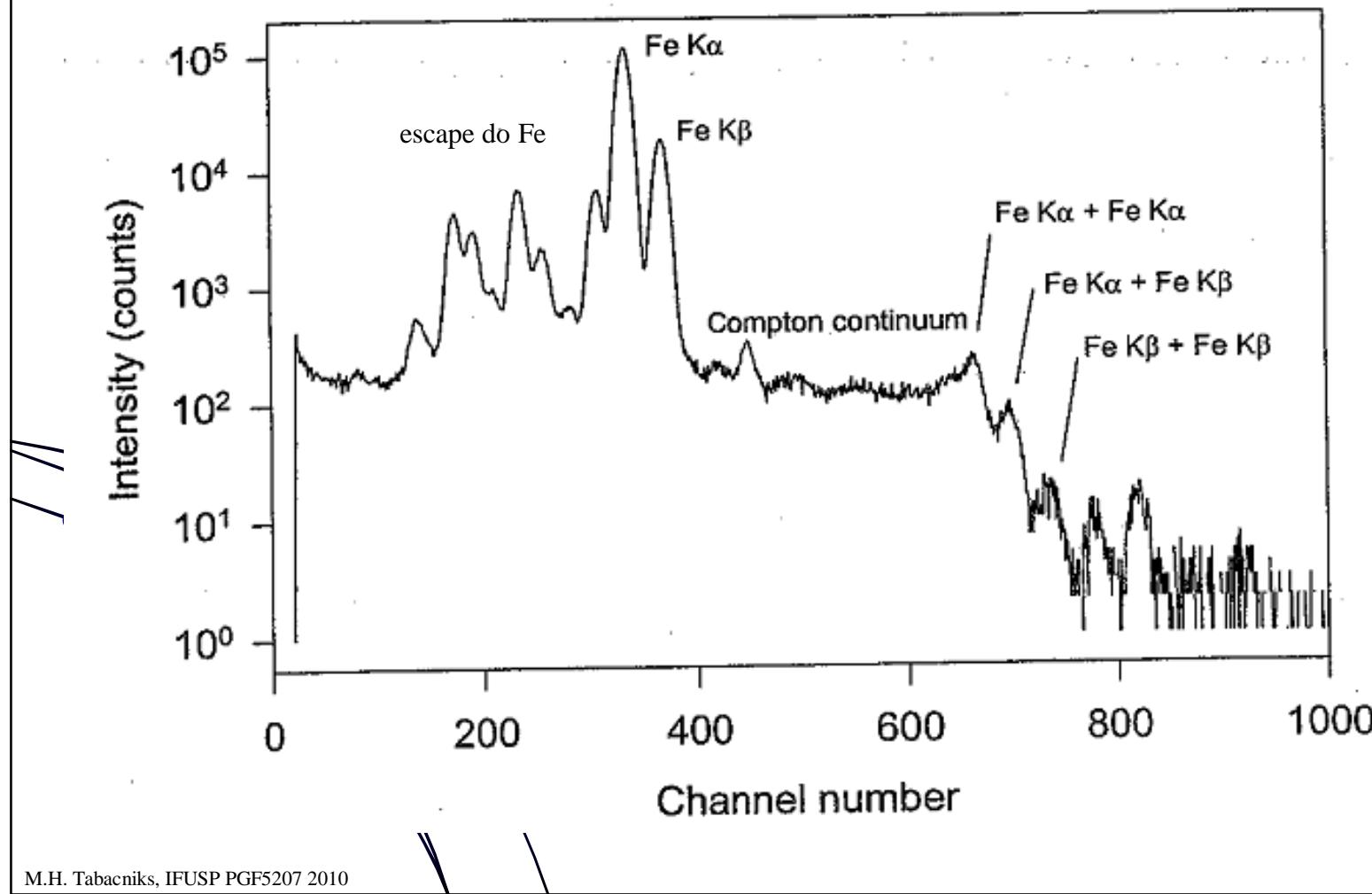
Mo (42)

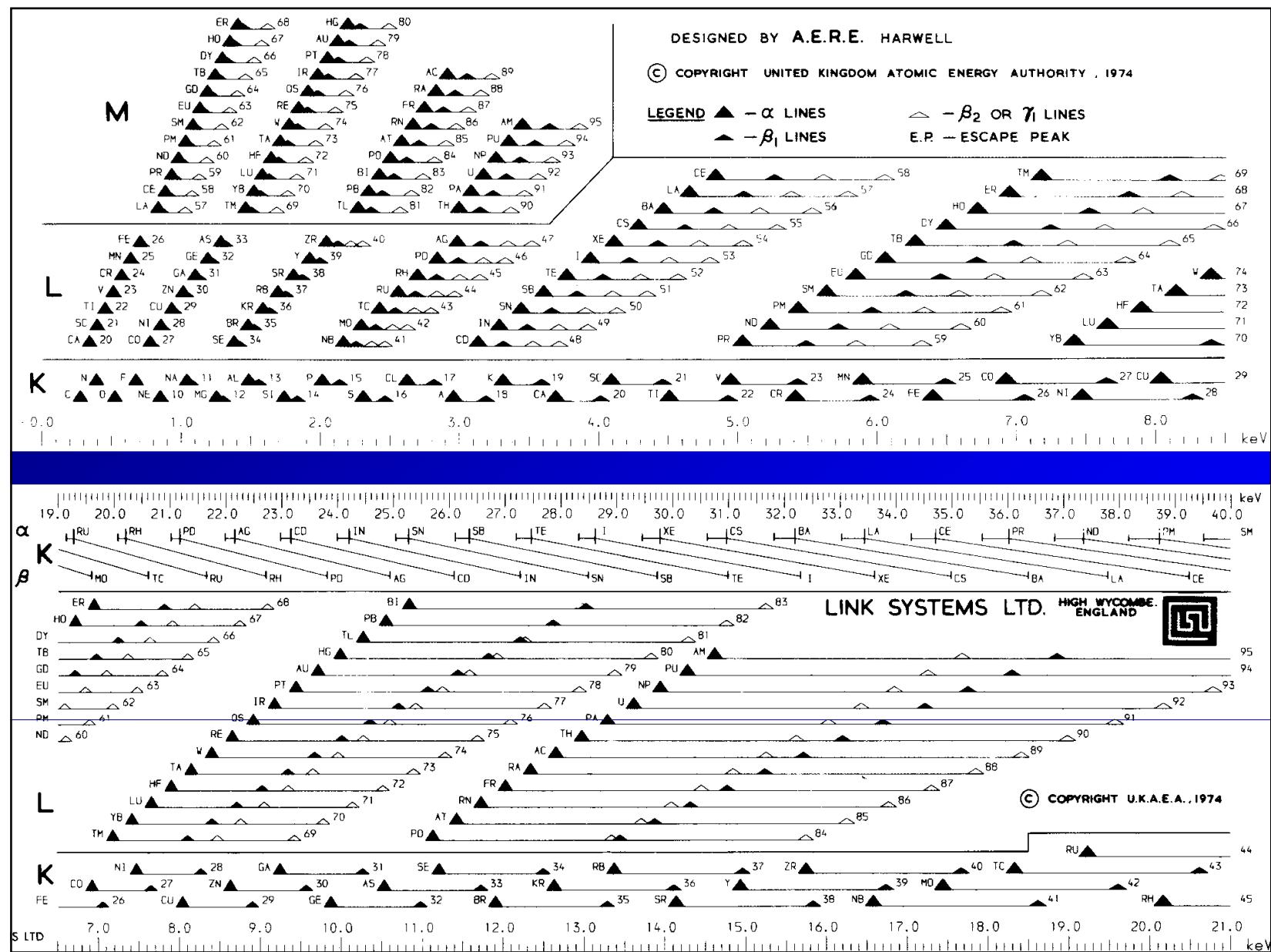
U (92)



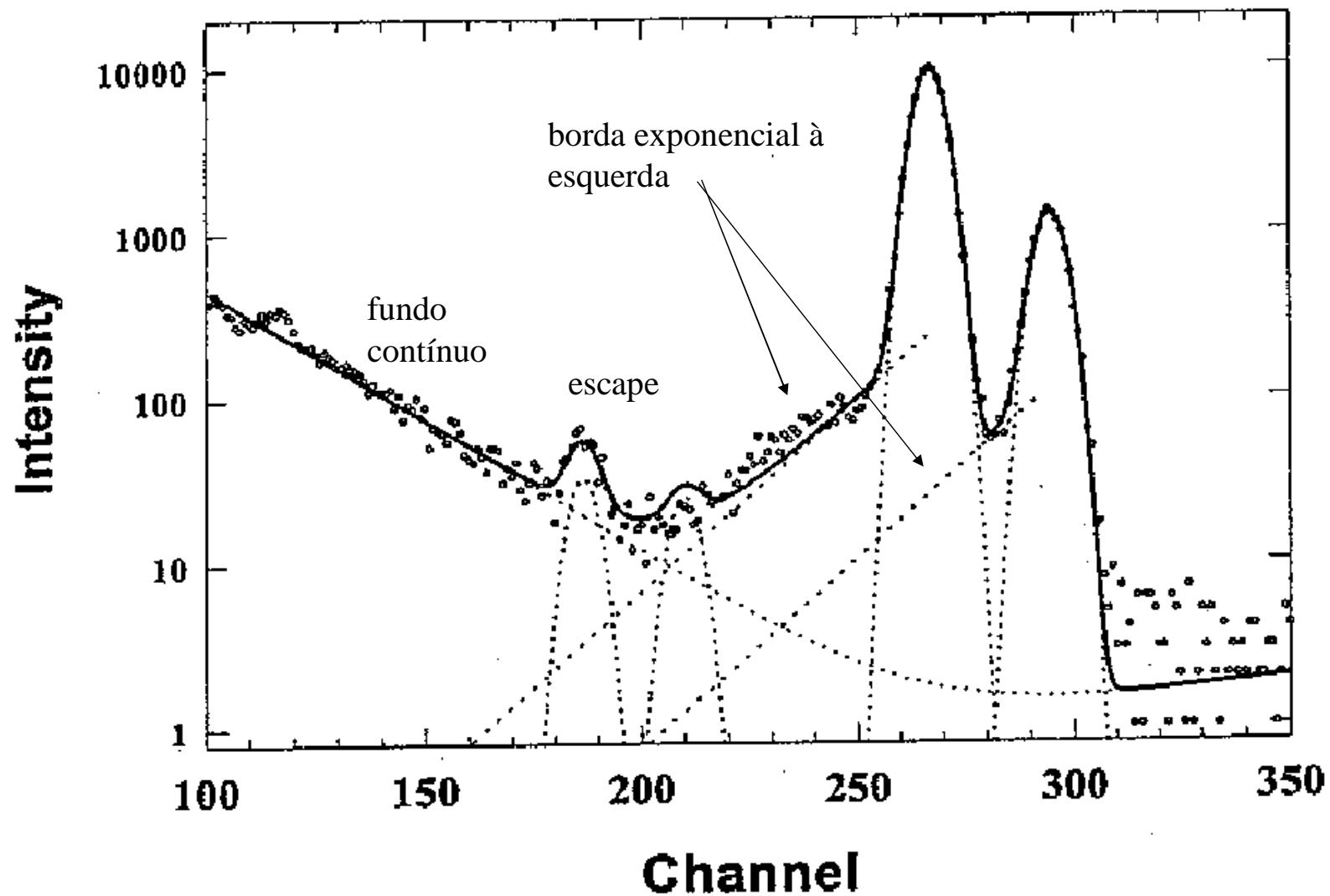


Artefatos em espectros de raios-X



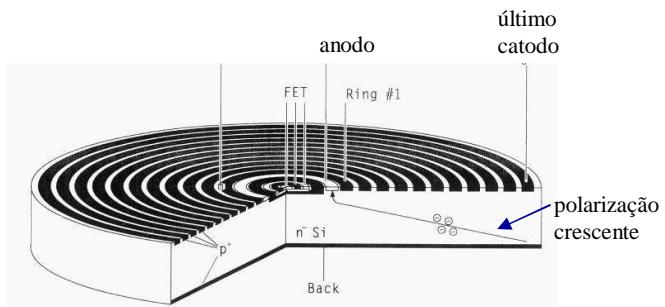


Artefatos em espectro de raios X (Si(Li))

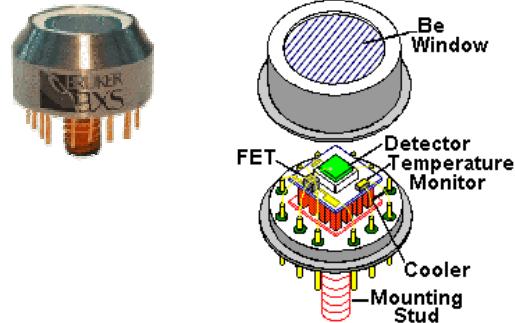
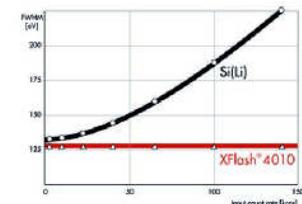


M.H. Tabacniks, IFUSP PGF5207 2010

Novos detectores de RX



Detector “Flash”
Silicon Drift
Peltier cooled
até 100 kcps



M.H. Tabacniks, IFUSP PGF5207 2010

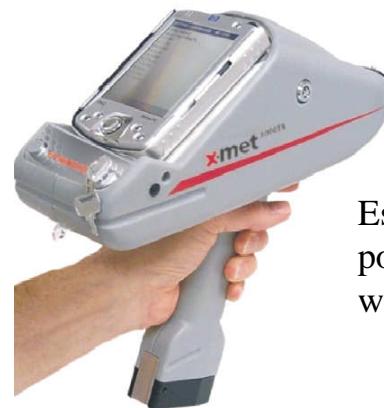
Detector de raios-X
tipo Si PIN



Detector de raios-X
câmera CCD



x-met® 3000TX



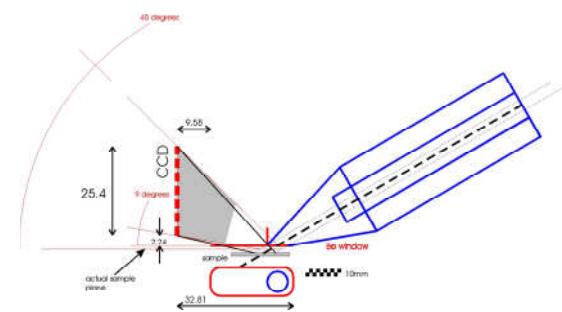
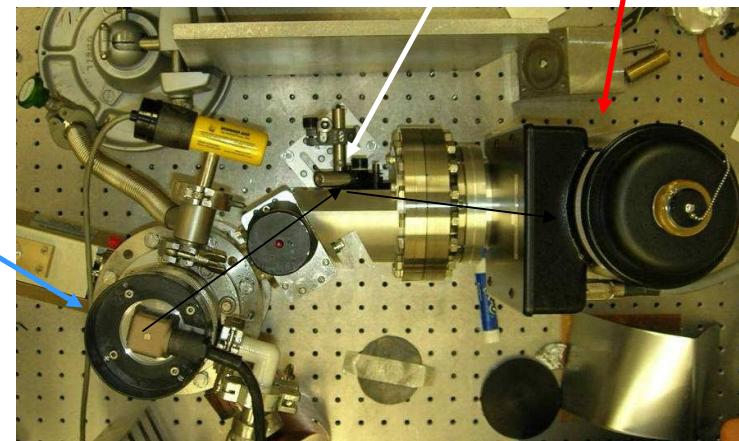
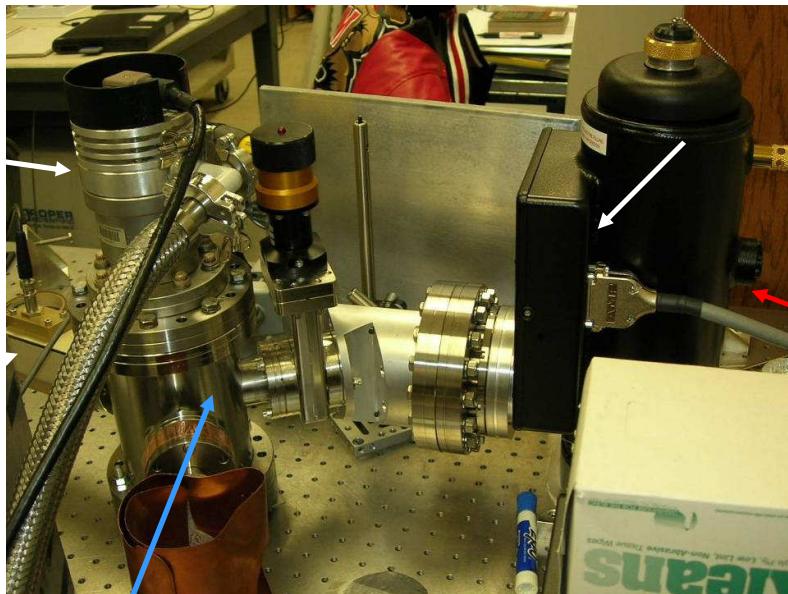
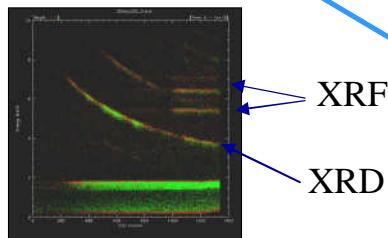
Espectrômetro XRF
portátil
www.metorex.com

Um XRF-XRD portátil com CCD (NASA)

Bomba
Turbo

Fonte de
elétrons
10 kV

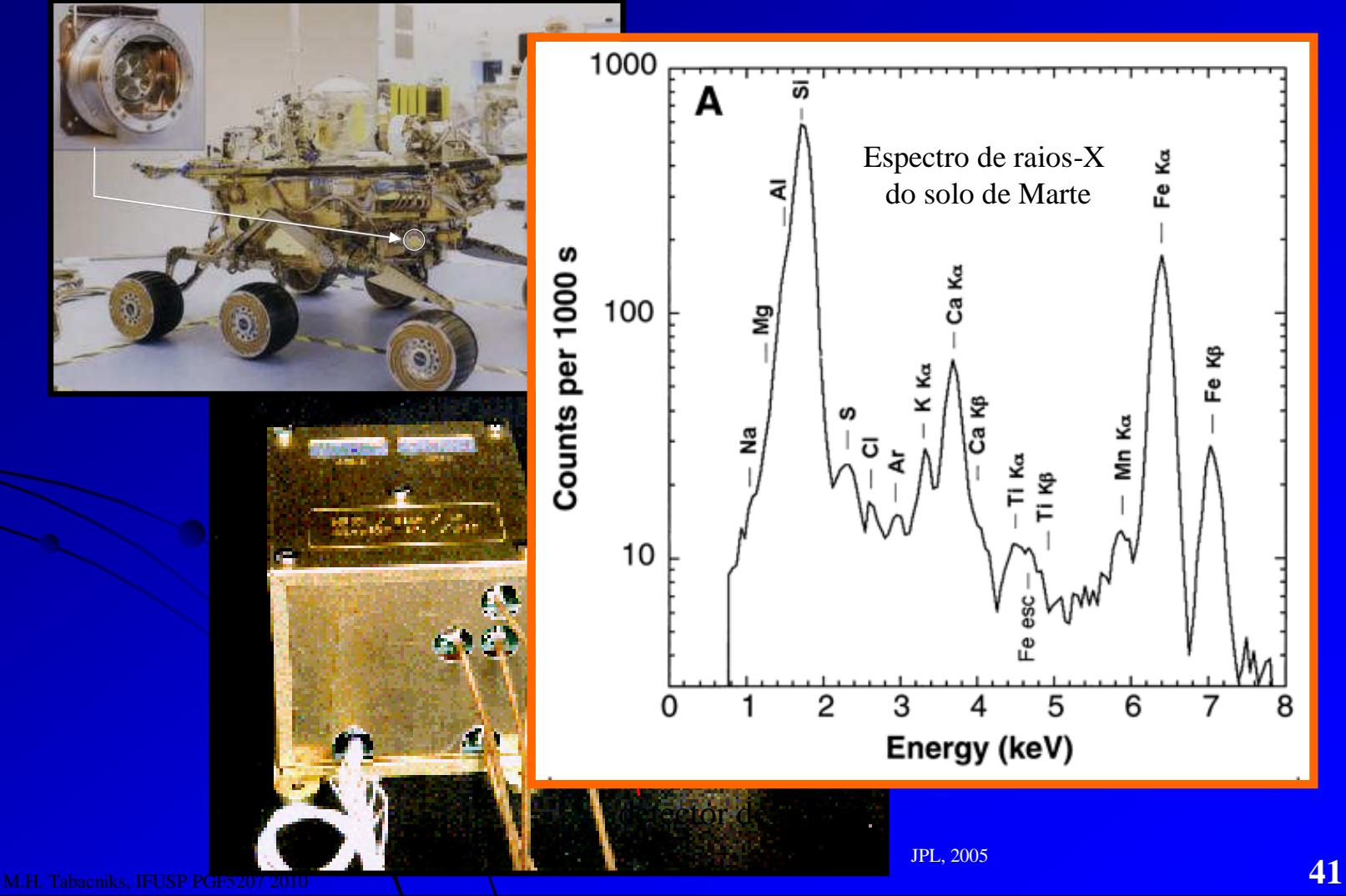
Tubo de RX



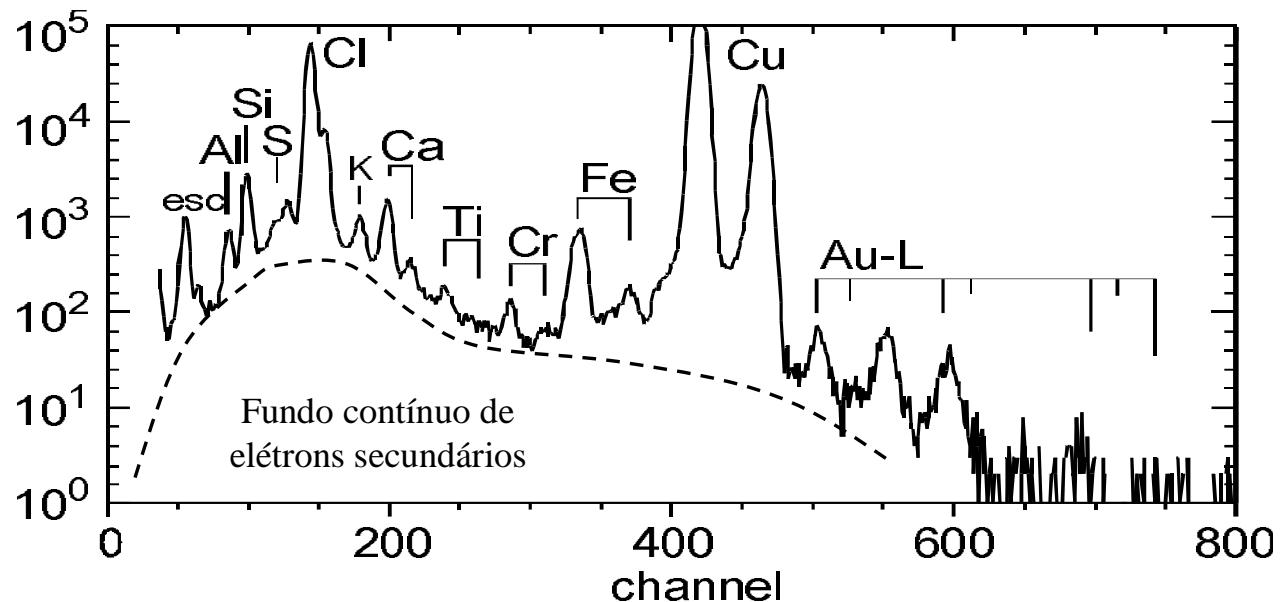
Amostra

CCD-RX

O “carro laboratório” da Mars Pathfinder (1997)



Espectro PIXE



Calibração em energia

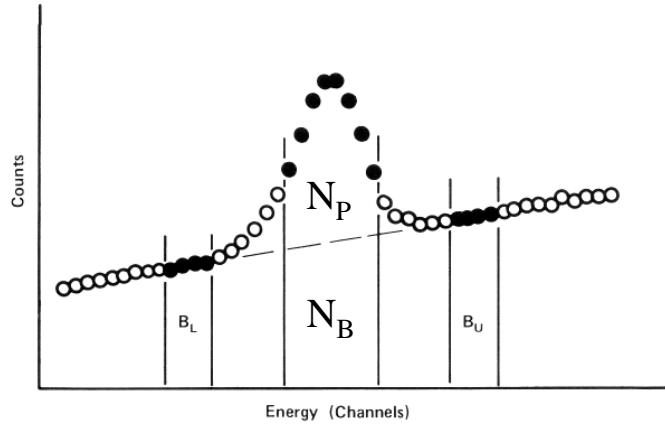
$$E = E_0 + G * \text{canal}$$

Resolução

$$FWHM^2 = A_1 + A_2 E_x$$

$$FWHM^2 = \text{ruído}^2 + 2.35 * \text{Fano} * E_x$$

Limite de detecção



Jenkins et al, 1981

$$N = N_P + N_B$$

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

$$N_B = h_B * p$$

$$N_P > 3\sigma_B$$

$$N_P > 3\sqrt{N_B} \quad (p = 99.5\%)$$

Programas para análise de espectros e cálculos auxiliares

Ajuste de espectros

AXIL

QXAS

GUPIX

exige ajustes na instalação:
Remover brancos no .spe
WinQXAS.psl -> c:/windows

Alvo espesso (ou semi-espesso)

GUPIX

CLARA (www.if.usp.br/lamfi)

Absorção de Raios-X

XCOM

Auxiliares

Fator de Resposta do PIXE: Planilha Excel

Conversor de espectros

Referências

- Tabacniks, Manfredo Harri. *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2000.
- Jim Heiji Aburaya, *Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos*, Dissertação de Mestrado, IFUSP 2005
- Virgílio F. Nascimento Filho, *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*, Julho/99
- International Atomic Energy Agency - IAEA, *Instrumentation for PIXE and RBS*. IAEA-TECDOC-1190, Vienna, Austria, December 2000
- <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>