

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ANA PAULA LAMBERTI BERTOL

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE SEÇÃO DE CHOQUE DE
PRODUÇÃO DE RAIOS X DE Ru E Ag, INDUZIDA POR FEIXE DE ÍONS

PORTO ALEGRE

2013

Ana Paula Lamberti Bertol

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE
SEÇÃO DE CHOQUE DE PRODUÇÃO DE
RAIOS X DE Ru E Ag, INDUZIDA POR
FEIXE DE ÍONS

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física,
Instituto de Física, Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Marcos Antônio Zen Vasconcellos

Porto Alegre

2013

Bertol, Ana Paula Lamberti
DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE SEÇÃO DE CHOQUE DE
PRODUÇÃO DE RAIOS X DE Ru E Ag, INDUZIDA POR FEIXE
DE ÍONS / Ana Paula Lamberti Bertol. -- 2013.
79 f.

Orientador: Marcos Antônio Zen Vasconcellos.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de
Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, BR-RS, 2013.

1. Física Experimental. 2. Análise com Feixe de
Íons. 3. PIXE. 4. Seção de Choque de Produção de Raios
X. I. Vasconcellos, Marcos Antônio Zen, orient. II.
Título.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento mais especial vai para a professora Ruth Hinrichs, por ter acumulado as diversas tarefas não-oficiais de co-orientadora, chefe, amiga, madrinha.

Ao professor Marcos Vasconcellos, por ser meu orientador por tanto tempo. Pela paciência comigo, pela confiança, pelas oportunidades.

A ambos por terem me ensinado a ser uma cientista. Muito obrigada.

Ao Laboratório de Implantação Iônica e ao grupo de PIXE, na pessoa do Professor Johnny Ferraz Dias, por ter permitido que eu abusasse do equipamento, e por ter me ajudado de todas as formas possíveis a realizar este trabalho. Também ao corpo de técnicos, em especial ao Paulo Borba por ter me auxiliado em todas as medidas.

Ao grupo de Espectroscopia Atômica e Nuclear da Universidade Nacional de Córdoba: Professor Jorge Trincavelli, Professor Gustavo Castellano, Pablo Pérez, Tabatha Rodriguez, Andrés Sepulveda e Maurício Germán. *Gracias* pela acolhida, pelos ensinamentos, e pelo companheirismo.

Ao CNPq e à CAPES, pelo apoio financeiro e pela oportunidade de fazer parte do meu mestrado em outro país.

Aos amigos que estiveram presentes em diversas etapas do caminho, cada um contribuindo de uma forma especial. E muito obrigada por terem tirado a inocência da minha dissertação.

Ao Jônatas, obrigada por ter aparecido na hora certa, e ter virado tudo ao contrário. Obrigada por sempre dizer que é óbvio que tudo vai dar certo, mesmo quando tu não tens certeza. E por confiar tanto em mim.

Muitíssimo obrigada aos meus pais, não só pelo esforço de uma vida, mas por serem mais compreensivos comigo do que eu mesma. Vocês são meus melhores amigos, meus exemplos, são o tipo de pessoa que eu quero ser quando crescer.

“Do, or do not. There is no try.”

Mestre Yoda

RESUMO

Dados experimentais de seção de choque de produção de raios X de subcamadas L de Ag e de Ru foram obtidos de espectros de emissão de raios X (PIXE) induzidos por prótons e por partículas alfa. Foram utilizadas amostras de filmes finos monoelementares produzidos com a técnica *magnetron sputtering* e caracterizadas com *Rutherford backscattering spectroscopy* (RBS). A metodologia incluiu a determinação de parâmetros experimentais tais como a eficiência do detector de estado sólido e características geométricas do sistema de medida. Foram obtidos espectros PIXE para energias de prótons variando entre 0,7-2,0 MeV, e para energias de partículas alfa entre 4,0-6,9 MeV. A metodologia experimental foi validada pela concordância observada entre os dados de seções de choque de ionização de camadas K, induzida por prótons, para Al, Ti, Fe e Ni, com valores da literatura, que são bem estabelecidos. A contribuição de cada linha L nos espectros de Ag e Ru foi determinada com um ajuste numérico considerando nove gaussianas. Os valores de seção de choque de produção de raios X de camada L induzida por prótons e partículas alfa estão de acordo com trabalhos de outros autores. Para Ru, o único dado experimental disponível na literatura para comparação também é coerente. A teoria ECPSSR subestima os valores de seção de choque de produção de raios X para subcamadas L de Ag, mas mostra boa concordância com os dados inéditos para Ru.

ABSTRACT

Experimental data of L-subshell X-ray production cross section for Ag and Ru were determined from proton and alpha particle induced X ray emission (PIXE) spectra. Measurements were performed in mono elemental thin films produced by magnetron sputtering and characterized with Rutherford backscattering spectrometry (RBS). The proposed methodology required the determination of several experimental parameters such as the detector efficiency and geometric characteristic of the detector in the experimental setup. PIXE spectra were acquired in the energy range of 0.7-2.0 MeV for protons and 4.0-6.9 MeV for alpha particles. The procedures employed in the cross section determination were validated by the comparison between the data obtained for K shell ionization cross sections for elements Al, Ti, Fe and Ni and those from the literature, which are well established. The contribution of each line in Ag and Ru spectra was determined with a numerical adjustment considering 9 Gaussian curves. The values of L-shell X-ray production cross sections induced by protons and alpha particles agree with the literature. For Ru, the only data available for comparison is compatible as well. The ECPSSR theory underestimates the X-ray production cross sections experimental values for all Ag L-subshells, but it shows good agreement with the new data for Ru.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	<i>Particle Induced X-Ray Spectrometry</i> (PIXE)	14
2.2	Determinação Experimental de Seção de Choque de Ionização	18
2.2.1	Seção de Choque de Produção Eficaz de Raios X	18
2.2.2	Coeficiente de Fluorescência	19
2.3	Modelos para a Seção de Choque de Ionização	19
2.3.1	<i>Plane Wave Born Approximation</i> (PWBA)	19
2.3.2	<i>Perturbed Stationary State</i> (ECPSSR)	21
2.3.2.1	ECPSSR-UA (United Atom)	22
2.3.2.2	ECPSSR-EC (Electron Capture)	22
2.4	Dados Experimentais <i>versus</i> Teorias	23
2.4.1	Ionização da Camada K Induzida por Prótons	23
2.4.2	Ionização das Camadas L Induzida por Prótons	23
2.4.3	Ionização Induzida por Partículas Alfa	24
2.4.4	Ionização de Camada M	24
2.4.5	Ionização Induzida por Íons pesados	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	Amostras	26
3.1.1	Deposição de Filmes Finos: <i>Magnetron Sputtering</i>	26
3.1.2	Caracterização de Amostras: <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>	28
3.2	Medidas PIXE	29
3.3	Métodos Matemáticos: ISICS	30
4	RESULTADOS	32
4.1	Intensidades	32
4.1.1	Remoção de Background	32
4.1.2	Contagens Totais	36
4.1.2.1	Linhas K	36
4.1.2.2	Linhas L	38
4.2	Eficiência Intrínseca do Detector	43
4.3	Ângulo Sólido	45
4.4	Número de Partículas Incidentes	47

4.5	Densidade Areal	48
4.6	Incertezas	49
4.7	Seção de Choque de Produção de Raios X	50
4.7.1	Linhas K: Verificação do Método	50
4.7.2	Linhas L	51
5	DISCUSSÃO	54
5.1	Camada K	54
5.1.1	Comparação com dados experimentais da literatura	54
5.1.2	Comparação com teorias e suas modificações	58
5.2	Camadas L	62
5.2.1	Comparação com dados experimentais da literatura	62
5.2.1.1	Dados Experimentais de Ag	62
5.2.1.2	Dados Experimentais de Ru	64
5.2.2	Comparação com teorias e suas modificações	64
6	CONCLUSÕES	72
7	PERSPECTIVAS	74
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Em diferentes áreas científicas e tecnológicas é de fundamental importância conhecer a concentração de cada elemento no material em estudo. Alguns dos exemplos são: a dosagem de elementos tóxicos em teores muito baixos (SALEH, 1982), a determinação de elementos em amostra médicas (BERNARDES, 1990), a avaliação de procedência de minerais pela composição dos elementos traço (RE, 2011), a contaminação de alimentos ou animais (BOUFLEUR, 2013). Estas determinações podem ser obtidas ao sabermos, com exatidão, a quantidade de cada elemento que compõe a amostra.

Nas técnicas de microanálise, como microsonda eletrônica e microsonda iônica (*particle induced x-ray emission* - PIXE), a amostra é irradiada com um feixe de elétrons ou íons, respectivamente, que interagem com a amostra resultando em vários fenômenos físicos, tais como a emissão de raios X característicos e de radiação de frenagem, a geração de elétrons secundários e retroespalhados, a emissão de luz e a geração de calor. O sinal de raios X característicos é consequência da ionização de camadas eletrônicas internas dos átomos devido ao impacto dos elétrons ou íons do feixe. Ele é característico de cada elemento e sua intensidade de emissão é proporcional à concentração deste elemento na amostra.

As microsondas iônicas equipadas com detectores convencionais de Si(Li) permitem a identificação de elementos com número atômico entre 10 (sódio) e 92 (urânio) sem a destruição da amostra, através da irradiação com um feixe de íons gerado em um acelerador de partículas (ROMO-KRÖGER, 2010). Detectores mais modernos, do tipo SDD (*silicon drifted detector*) com janelas ultrafinas permitem a detecção de elementos com números atômicos menores.

Comparando a técnica de PIXE com microsondas eletrônicas observa-se que a irradiação com íons possui uma série de vantagens sobre a análise com feixe de elétrons. Por exemplo, a radiação de fundo (*background*) no espectro é menor, o que aumenta o limite de detecção para teores de poucos $\mu\text{g/g}$. A profundidade de penetração do feixe incidente é maior. Existe a possibilidade de realizar medidas em atmosfera ambiente, pois a alta energia das partículas permite extrair o feixe da câmara de vácuo para o ar, realizando medidas em amostras maiores que não poderiam ser seccionadas (DUPOIS, 2010).

Apesar de mais utilizados, não só com prótons se induz a emissão de raios X característicos. Com partículas alfa se pode, por exemplo, medir PIXE, retroespalhamento de partículas alfa (RBS - Rutherford *backscattering spectrometry*), emissão de radiação gama (PIGE - *particle induced gamma emission*) e reação nuclear (NRA - *nuclear reaction analysis*) simultaneamente, para obter informações complementares sobre a amostra. O alcance de prótons dentro da matéria é geralmente 10 vezes maior que o de partículas alfa da mesma energia. Desta forma é possível privilegiar diferentes profundidades de análise variando o tipo e a energia da partícula incidente. Alguns autores sugerem ainda que a sensibilidade a alguns elementos traço aumente com o aumento da massa do íon incidente (BECK, 2005).

O grande desafio da técnica é a transformação da intensidade de raios X característicos detectada em valores de concentração dos elementos constituintes da amostra. Isto é, passar de análise qualitativa para análise quantitativa. Duas abordagens são usuais:

- a) Aquisições de espectros na amostra e em padrões com concentrações conhecidas (material de referência certificado). As razões das intensidades entre as medidas são proporcionais às razões das concentrações na amostra e no padrão, sendo necessário considerar os efeitos de matriz (poder de frenagem dos prótons em seu caminho na amostra e absorção da radiação gerada). Esta abordagem apresenta a vantagem de cancelar os termos instrumentais, tais como eficiência e ângulo sólido do detector. No entanto, os padrões devem possuir concentrações dos elementos maiores similares às da amostra, minimizando a diferença entre o efeito de matriz da amostra e do padrão.
- b) Como nem sempre é possível escolher um padrão semelhante, a outra abordagem consiste na quantificação sem o uso de padrões (*standardless*). Nesse caso, a relação entre a intensidade de um pico de raios X característicos e a concentração do elemento correspondente na amostra é calculada considerando parâmetros instrumentais e físicos. Dentre os parâmetros físicos, os mais fundamentais para análise quantitativa são aqueles referentes às probabilidades de ionização das

diferentes camadas eletrônicas, de transições entre níveis e de emissão de raios X característicos decorrente. A combinação destes três parâmetros é uma medida da probabilidade de geração de fótons associados a uma linha característica de emissão e pode ser obtida experimentalmente, sob o nome de seção de choque de produção de raios X. A qualidade das análises e a exatidão das quantificações *standardless* feitas com PIXE estão diretamente ligadas à determinação desse parâmetro.

Valores experimentais da seção de choque de ionização induzida por feixe de prótons na camada K são numerosos, e inclusive existem várias compilações de dados (PAUL, 1989; KAHOUL, 2012). O comportamento destes valores em função da energia do feixe incidente é bem descrito pela teoria ECPSSR (*energy-loss Coulomb repulsion perturbed stationary state relativistic theory*) (LAPICKI, 2005).

Em relação às seções de choque de ionização induzidas por feixe de prótons das camadas L ou M e suas respectivas subcamadas, a escassez de dados é grande: ou não existem medidas experimentais, ou estas medidas são restritas a poucas energias. Uma dificuldade adicional no caso da determinação de seções de choque para camadas L é que as linhas correspondentes às diferentes subcamadas L se sobrepõem no espectro. Assim, a comparação entre dados de diferentes autores é dificultada pela escolha do número de linhas utilizadas para os ajustes. Em alguns casos, são apresentados dados para a seção de choque total, em outros os dados são referentes às cinco linhas mais intensas. A complexidade para a obtenção de dados para subcamadas M é ainda maior, uma vez que além da superposição de linhas devem ser considerados efeitos de múltipla ionização.

Para seções de choque de ionização induzidas por partículas alfa para a camada K existem algumas compilações de dados experimentais (PAUL, 1993), embora em número bem menos expressivo do que aquelas induzidas por prótons. Para linhas L, não existem dados de seção de choque total para certos elementos, principalmente para $Z < 47$ (BRAZIEWICZ, 1984; PERILLO, 1986), independente da faixa de energia. Dados de seção de choque de ionização das subcamadas L_1 , L_2 , L_3 e subcamadas M são ainda mais raros.

Existe, portanto, a necessidade de um maior número de medidas experimentais de seções de choque de ionização para as subcamadas L de diversos elementos. No presente trabalho, foram escolhidos os elementos prata e rutênio. O caso do Ru é o mais crítico, apesar das várias aplicações da análise de traços de Ru em geologia (MUNGALL, 2005), medicina (BOERMA, 1989) e tecnologia (BIANCHINI, 1998). Na literatura existem apenas dados para a seção de choque de ionização de camada L induzida por prótons com energias abaixo de 0,7 MeV (MIRANDA, 2004). No caso de Ag, os dados encontrados na literatura se referem apenas a uma faixa restrita de energias de prótons e partículas alfa.

Assim, os objetivos deste trabalho são:

- a) a obtenção de valores de seção de choque de produção de raios X induzida por prótons e por partículas alfa com energias entre 0,7 – 2,0 MeV/unidade de massa atômica, para subcamadas L de Ag e Ru e
- b) a comparação destes valores com resultados de outros autores (quando existentes) e com as formulações empíricas ou teorias propostas para o cálculo deste parâmetro fundamental (BERTOL, 2013).

Para atingir estes objetivos foram necessárias várias etapas. A primeira consistiu em uma revisão da literatura e dos princípios básicos da técnica de PIXE. Foram comparadas as compilações de valores experimentais e as teorias propostas para o cálculo da seção de choque de ionização (ou de produção de raios X). Esta etapa é resumida no Capítulo 2, intitulado Revisão Bibliográfica.

A estratégia para obter dados inéditos para Ru e Ag consistiu em testar os protocolos de medida através da obtenção das seções de choque de ionização da camada K, induzidas por prótons nos elementos Al, Ti, Fe e Ni. Uma vez que estes valores estão amplamente documentados na literatura, a concordância conferiu credibilidade aos valores determinados para Ru e Ag. Os procedimentos de preparação dos filmes finos de Al, Ti, Fe, Ni, Ag e Ru, a caracterização das amostras, os detalhes experimentais das medidas de PIXE e os programas utilizados para os cálculos dos valores de seções de choque de produção a partir das teorias estão apresentados no Capítulo 3: Materiais e Métodos.

Todos os resultados experimentais, desde os espectros de PIXE medidos, os valores dos parâmetros experimentais necessários para a determinação das seções de choque, às intensidades integradas nos espectros, os valores das seções de choque de produção para todos os elementos estudados, até a análise da incerteza dos dados, estão apresentados no Capítulo 4, de Resultados.

O Capítulo 5, Discussão, contempla a validade do método empregado e compara os resultados obtidos com os dados da literatura e os modelos teóricos.

No Capítulo 6, de Conclusões, são resumidos os principais tópicos abordados no capítulo de discussão, e no Capítulo 7, Perspectivas Futuras, são enumeradas as possibilidades de continuidade nesta linha de pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PARTICLE INDUCED X-RAY SPECTROMETRY (PIXE)

Quando um feixe de partículas eletricamente carregadas é acelerado contra um alvo, o espectro de raios X detectado possui duas componentes principais: o conjunto de picos característicos dos átomos que compõem o alvo e o contínuo (ou *background*). A estes dois componentes se combina a função de eficiência do detector, peculiar de cada equipamento e que molda a forma final do espectro.

Fótons característicos de raios X são emitidos devido à ocupação de uma vacância das camadas internas por um elétron proveniente de uma camada mais externa, e possuem energia igual à diferença de energia entre os dois níveis. Na figura 1 é possível ver o esquema de nomenclatura dos decaimentos das linhas K e L e como o número de transições aumenta conforme mais externa é a camada ionizada.

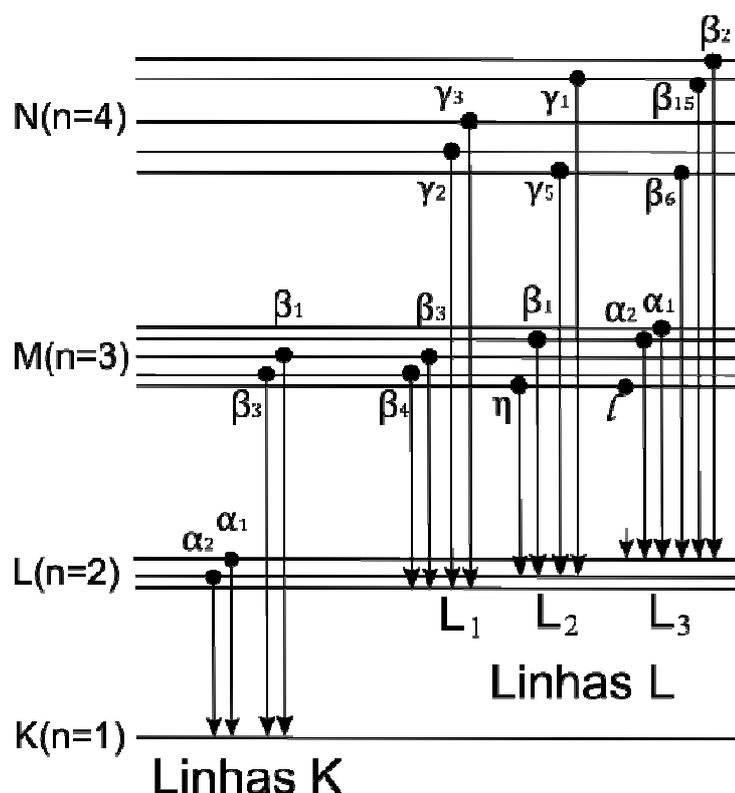


Figura 1: Níveis de energia e transições por emissão de raios X característicos típicos de um elemento com número atômico médio-pesado (notação de Siegbahn). A IUPAC indica que as transições sejam nomeadas conforme as camadas envolvidas no processo. Por exemplo, a linha $L\alpha_1$ é chamada de L_3M_5 .

A energia dos fótons característicos é função do número atômico, e cresce monotonicamente (figura 2). Uma vez que um detector convencional de Si(Li) apresenta um decréscimo muito acentuado na curva de eficiência a partir de 20 keV alguns elementos só podem ser identificados através suas linhas L ou M.

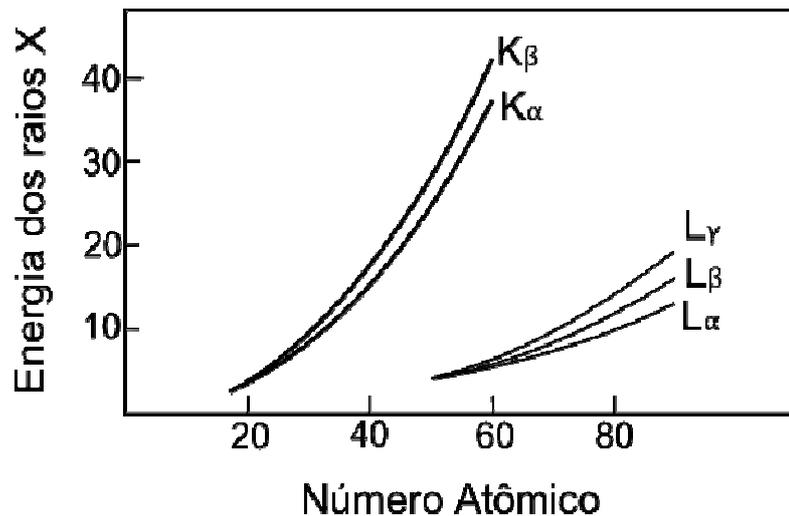


Figura 2: Energia das principais transições K e L como função do número atômico (JOHANSSON, 1995).

O *background* gerado em um espectro de PIXE é muito menor na comparação com espectros induzidos por feixe de elétrons, aumentando o limite de detecção da técnica. A origem da emissão de raios X no contínuo induzida pela interação íon-átomo é atribuída a três mecanismos (ISHII, 1987; MUROZONO, 1999): i) *Secondary Electron Bremsstrahlung* (SEB); ii) *Quasi-free electron bremsstrahlung* (QFEB) e iii) *Atomic bremsstrahlung*, (AB). A maior contribuição para o *background* é a dos elétrons secundários (SEB) ejetados pelo alvo devido a colisões inelásticas. O mecanismo de QFEB é proveniente da desaceleração de elétrons cuja velocidade é tão menor que a do projétil que eles podem ser considerados livres e em repouso. O processo AB ocorre quando um elétron de uma camada interna é excitado até o estado contínuo, e então retorna ao seu estado original. A contribuição destes efeitos é apresentada de forma esquemática na Figura 3. Mais detalhes podem ser encontrados nos trabalhos de Johansson (JOHANSSON, 1995), Ishi (ISHII, 1987), Murozono (MUROZONO, 1999) e Pérez (PÉREZ, 2013).

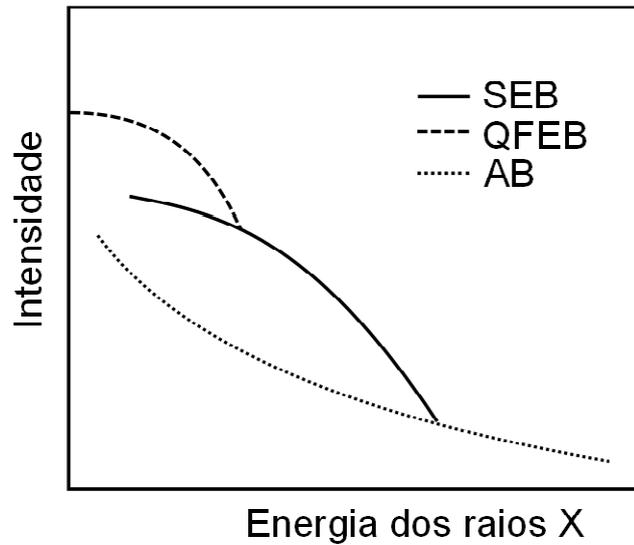


Figura 3: Representação esquemática dos principais componentes do *background* em um espectro de PIXE (ISHII, 1987).

Uma das principais diferenças entre a espectroscopia de raios X induzida por íons e aquela induzida com feixe de elétrons consiste nas características da trajetória dos íons na matéria. Diferentemente da região formada pelo espalhamento dos elétrons, conhecida como pênula de ionização, os íons com energias da ordem de 1 MeV percorrem uma trajetória que, por vários micrômetros, pode ser classificada como um cilindro de ionização. A perda da energia (E) dos íons na matriz (M) em função da profundidade (x) é dada pela função denominada poder de frenagem:

$$S_M(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad (1)$$

Dessa forma, o número de ionizações da camada K (dN_K) de determinado elemento (Z) em uma espessura infinitesimal dx pode ser escrita como:

$$dN_K = \frac{N_p N_0 C_Z \sigma_{K,Z}(E) dE}{A_Z S_M(E)} \quad (2)$$

onde N_p é o número de partículas incidente, N_0 é o número de Avogadro, A_Z é a massa atômica do elemento Z que possui concentração C_Z , e $\sigma_{K,Z}$ é uma medida da probabilidade que a partícula p com energia E ionize o nível K do átomo. Essa grandeza é conhecida como seção de choque de ionização.

Ionizado, o átomo tem uma probabilidade $\omega_{K,Z}$ de emitir um fóton, com contribuição fracional $b_{K,Z}$ correspondente ao nível de energia de origem do elétron que ocupou a vacância. Esse fóton é detectado em um ângulo sólido $\Omega/4\pi$

correspondente à área do detector, sendo que este possui uma eficiência intrínseca (ε'_Z) dependente da energia do fóton. Assim, a intensidade final prevista, no caso de uma linha K, é descrita por:

$$Y_Z(E) = \frac{N_0 \omega_{K,Z} b_{K,Z} \varepsilon'_Z(\Omega/4\pi)}{A_Z} N_p C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_{K,Z}(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE \quad (3)$$

onde $T_Z(E)$ é o termo de transmissão dos raios X característicos ao passarem pela matéria em seu caminho até o detector, e E_0 e E_f são as energias inicial e final dos prótons, respectivamente.

Essa relação é ainda mais complexa no caso de linhas L, uma vez que a camada L é composta por três subcamadas: L_1 , L_2 e L_3 . Cada uma possui uma probabilidade de ionização $\sigma_{Ln,Z}$, um coeficiente de fluorescência $\omega_{Ln,Z}$ e frações de linha $b_{Ln,Z}$. Além disso, podem ocorrer transferências de vacâncias de uma subcamada para outra, de forma não-radiativa, fazendo com que o fóton emitido seja característico da subcamada final, e não da que efetivamente foi ionizada. Este é o chamado processo de Coster-Kronig e é representado por f_{12} , f_{13} e f_{23} . A seção de choque ionização de cada uma das camadas será uma seção de choque efetiva, descritas por:

$$\sigma_{L_1}^{eff} = \sigma_{L_1,Z} \quad (4)$$

$$\sigma_{L_2}^{eff} = \sigma_{L_2,Z} + f_{12} \sigma_{L_1,Z} \quad (5)$$

$$\sigma_{L_3}^{eff} = \sigma_{L_3,Z} + f_{23} \sigma_{L_2,Z} + (f_{13} + f_{12} f_{23} + f'_{13}) \sigma_{L_1,Z} \quad (6)$$

onde f'_{13} é uma probabilidade pequena de transferência radiativa de uma vacância da subcamada L_1 para a L_3 .

A partir destas definições (JOHANSSON, 1995), é possível constatar que alguns parâmetros são característicos dos átomos que constituem a amostra, e dependem apenas deles (como os coeficientes de fluorescência, de fração de linha, e a atenuação dos fótons na matéria), podendo ser determinados a partir de diversas outras técnicas. Todavia, a seção de choque de ionização é o parâmetro característico da técnica de PIXE, e depende não só do átomo e de cada camada, mas também das características do íon incidente (massa, energia, estado de carga), e do resultado da interação deste com a eletrosfera. A sua correta previsão é fundamental para análise quantitativa em PIXE, e sua exatidão pode ser determinante no limite de detecção da técnica.

2.2 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO

2.2.1 Seção de Choque de Produção Eficaz de Raios X

Como visto na sessão 2.1, a intensidade de um pico característico em um espectro de PIXE está relacionada com a seção de choque de ionização através de uma série de parâmetros que podem ser determinados a partir de outras técnicas (equação 3). Essa relação complexa pode ser simplificada quando nos referimos a filmes muito finos, tais que as seguintes premissas se cumpram:

- a) A absorção da radiação pela matriz é pequena o suficiente para que incertezas dos coeficientes de absorção não sejam significativos em uma eventual correção;
- b) Os íons interagem no máximo uma vez em sua passagem através do filme, de forma que todas as ionizações ocorram com a mesma energia E_0 ;
- c) A perda de energia sofrida pelos íons ao passar pelo filme é desprezível;

Dessa forma, a equação 3 é reduzida para:

$$Y_Z(E_0) = \omega_{s,Z} b_{s,Z} \varepsilon_Z^i \frac{\Omega}{4\pi} N_p n_{at} \sigma_{s,Z}(E_0) \quad (7)$$

onde n_{at} reúne os termos de densidade, massa atômica e concentração, e é expressa como o número de átomos por unidade de área, também conhecido como densidade areal.

O termo $\omega_{s,Z} b_{s,Z} \sigma_{s,Z}$ é definido como seção de choque de produção eficaz de raios X, uma vez que indica a probabilidade de que haja ionização e a consequente emissão de um determinado fóton característico. Isolando esse termo na equação 7, obtém-se:

$$\omega_{s,Z} b_{s,Z} \sigma_{s,Z}(E_0) = \sigma_{s,Z}^Y(E_0) = \frac{Y_Z(E_0)}{\varepsilon_Z^i \frac{\Omega}{4\pi} N_p n_{at}} \quad (8)$$

Nesse formato, fica claro que é possível determinar a seção de choque de produção eficaz de raios X como função da energia do projétil a partir de medidas PIXE de um filme suficientemente fino se a eficiência do detector, o número de íons incidentes e o número de átomos por unidade de área da amostra forem conhecidos.

2.2.2 Coeficiente de Fluorescência

A conversão entre seção de choque de ionização e seção de choque de produção de raios X é feita somando todas as linhas provenientes da ionização da camada s (para que $b_{s,Z}=1$) e usando o coeficiente de fluorescência $\omega_{s,Z}$. Esse coeficiente não pode ser determinado simultaneamente com a seção de choque de ionização. Entretanto, ele é um parâmetro exclusivamente atômico e pode ser obtido a partir de outras técnicas. É possível encontrar várias compilações de dados de coeficiente de fluorescência, sendo o trabalho de Krause (KRAUSE, 1979) o mais usado para a camada K. Trabalhos recentes indicam que a escolha da base de dados é crítica na comparação entre experimentos e os valores previstos pela teoria, principalmente para camadas L (MIRANDA, 2002).

Adicionalmente, alguns autores (BENKA, 1984; YU, 1997) demonstraram que, para íons mais pesados que H^+ (ou mesmo para prótons no caso de ionização de elementos leves), o coeficiente de fluorescência pode ser drasticamente modificado pela ocorrência de múltiplas ionizações. Nessa situação, o coeficiente de fluorescência passa a ser uma função da massa e da energia do íon incidente.

2.3 MODELOS PARA A SEÇÃO DE CHOQUE DE IONIZAÇÃO

2.3.1 *Plane Wave Born Approximation (PWBA)*

Em 1958, Merzbacher e Lewis (MERZBACHER, 1958) publicaram os cálculos para obter a seção de choque de ionização de uma camada interna de um átomo, usando aproximação de Born de primeira ordem em teoria de espalhamento. Supondo o projétil como um agente externo aos elétrons do alvo mesmo durante a interação, eles aplicaram a teoria chamada *Plane Wave Born Approximation* (PWBA). Essa teoria é aplicável quando o número atômico do alvo é muito maior que o do íon incidente, e para velocidades do íon (v_1) muito maiores que a velocidade do elétron do alvo (v_2).

A seção de choque σ_s^{PWBA} no centro de massa do sistema projétil-átomo é dada por:

$$\sigma_s^{PWBA} = \sigma_{0s} \theta_s^{-1} F_s \left(\frac{\eta_s}{\theta_s^2}, \theta_s \right) \quad (9)$$

com

$$\sigma_{0s} = 8\pi a_0^2 \left(\frac{Z_1^2}{Z_{2s}^4} \right) \quad (10)$$

$$\theta_s = 2n^2 \frac{U_{2s}}{Z_{2s}^2} \quad (11)$$

$$\eta_s = 2 \frac{E_1}{M_1 Z_{2s}^2} \quad (12)$$

onde Z_1 é o número atômico do projétil com energia E_1 e massa M_1 , Z_{2s} é o número atômico efetivo do átomo conforme visto pelo elétron em uma camada interna s (para a camada K: $Z_{2K}=Z_2 - 0.3$; para a camada L: $Z_{2L}=Z_2 - 4.15$), a_0 é o raio de Bohr (0.05291771 nm), θ_s é a energia de ligação reduzida (sendo que a energia de ligação observada é U_{2s}) e η_s é a energia reduzida do íon.

A função F_s é chamada seção de choque universal reduzida e pode ser escrita como:

$$F_s \left(\frac{\eta_s}{\theta_s^2}, \theta_s \right) = \left(\frac{\eta_s}{\theta_s^2} \right) f_s(\eta_s, \theta_s) \quad (13)$$

com

$$f_s(\eta_s, \theta_s) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{dQ}{Q^2} |F_{W,s}(Q)|^2 \quad (14)$$

$$W = 2 \frac{\Delta E}{Z_{2s}^2} = k^2 + \frac{1}{n^2} \quad (15)$$

$$Q = \frac{q^2}{Z_{2s}^2} \quad (16)$$

onde ΔE é a energia transferida e $\hbar q$ é o momentum transferido.

O fator de forma $F_{W,s}(Q)$ da transição entre o estado inicial do elétron ligado com função de onda ψ_s e estado final contínuo com função de onda ψ_W é:

$$F_{W,s}(Q) = \int e^{iq \cdot r} \psi_s(\mathbf{r}) \psi_W^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17)$$

E essa integral pode ser resolvida analiticamente sob condições específicas (BENKA, 1978, CHOI, 1973).

2.3.2 Perturbed Stationary State (ECPSSR)

Como mencionado, a teoria PWBA se aplica quando $Z_1 \ll Z_2$ e $v_1 \gg v_2$. Todavia, em colisões “lentas”, não se pode desconsiderar a perda de energia do projétil, fazendo com que a teoria divirja na situação de aceleradores de baixas energias (menores que 1 MeV) e para elementos pesados. Em 1981, Brandt e Lapicki publicaram seu trabalho sobre a influência da perda de energia dos íons em colisões lentas.

A teoria inicial denominada **CPSSR** levava em conta o efeito da deflexão e mudança de velocidade do projétil devido ao campo Coulombiano (**C**) do núcleo do alvo, e descrevia a órbita do elétron sob a influência do projétil como um estado estacionário perturbado (Perturbed Stationary State - **PSS**), considerando efeitos relativísticos (**R**). O estado estacionário é perturbado pelo temporário aumento na carga nuclear efetiva quando o projétil está dentro da camada eletrônica (mudando a energia de ligação) ou quando o projétil passa por fora da camada (efeito de polarização). A esses efeitos, Brandt e Lapicki acrescentaram a influencia da perda de energia do projétil (**E**) na expressão do mínimo momentum transferido, que para colisões lentas não pode ser facilmente simplificado, acrescentando a letra **E** na nova teoria desenvolvida por eles: **ECPSSR**.

A seção de choque de ionização prevista pela teoria ECPSSR, em termos da prevista pela teoria PWBA é:

$$\sigma^{ECPSSR} = C_s^E(dq_{0s}\zeta_s)\sigma_s^{EPWBA}\left(\frac{m_s^R\left(\frac{\xi_s}{\zeta_s}\right)\eta_s}{(\zeta_s\theta_s)^2}, \zeta_s\theta_s\right) \quad (18)$$

onde C_s^E representa a correção pela deflexão, d é a meia distância na maior aproximação em uma colisão frontal, q_{0s} é o mínimo momentum transferido na colisão, ζ_s é um fator de correção devido à mudança na energia de ligação e aos efeitos de polarização, ξ_s é a velocidade reduzida (que leva em conta a relação entre as velocidades do elétron do alvo e do projétil), m_s^R é a correção relativística e a seção de choque de ionização σ_s^{EPWBA} é a seção de choque de ionização da teoria PWBA corrigida pela perda de energia do projétil. Mais detalhes de cada um destes parâmetros podem ser encontrados no trabalho original (BRANDT, 1981) e nos

trabalhos de outros autores que se dedicaram a calcular os valores da seção de choque de ionização na teoria ECPSSR (COHEN, 1985; LIU, 1996).

É importante ressaltar que:

- a) A teoria se aplica para colisões onde $Z_1/Z_2 < \theta_s/2$;
- b) Fica claro que a seção de choque de ionização tem uma dependência não com a energia do projétil, mas com a relação entre as velocidades do projétil e do elétron do alvo. Essa relação é descrita pela variável ξ_s e vários estudos estão sendo desenvolvidos no intuito de escrever uma curva universal em função desse parâmetro (PAUL, 1989; ABDELLATIF, 2012; ROMO-KRÖGER, 1998; MIRANDA, 2004).

2.3.2.1 ECPSSR - UA (*United Atom*)

Dentre as correções propostas na teoria ECPSSR, a mais significativa é a *United Atom*. No limite de colisão muito lenta, $\xi_s \rightarrow 0$, a energia de ligação θ_s , derivada com o tratamento *Separated Atom* (SA), deve ser substituída pela obtida com *United Atom* (UA), fazendo:

$$\zeta_s^{UA} = (1 + Z_1/Z_{2s})^2 \theta_s^{UA} / \theta_s \quad (19)$$

O critério de aplicação da correção é:

$$\zeta_s \Rightarrow \zeta_s^{USA} \equiv \begin{cases} \zeta_s^{UA} & \text{quando } \zeta_s^{UA} \leq \zeta_s^{SA} \\ \zeta_s^{SA} & \text{quando } \zeta_s^{SA} \leq \zeta_s^{UA} \end{cases} \quad (20)$$

2.3.2.2 ECPSSR – EC (*Electron Capture*)

A consideração da captura de elétrons pelo íon incidente aumenta a seção de choque de ionização, sendo aplicável principalmente para alvos leves ionizados por íons pesados. A inclusão desse efeito faz com que a seção de choque passe a ser a soma da seção de choque direta prevista pela teoria ECPSSR mais um termo para a seção de choque de ionização devido à captura de elétrons (*Direct Ionization* - DI).

2.4 DADOS EXPERIMENTAIS *VERSUS* TEORIAS

2.4.1 Ionização da Camada K Induzida por Prótons

Os dados experimentais de seção de choque de produção de raios X em maior abundância são referentes à ionização de camada K induzida com prótons. Para esta situação existem várias compilações de dados, ajustes empíricos e comparações com as teorias PWBA, ECPSSR e suas modificações (PAUL, 1989; KAHOUL, 2012, LAPICKI, 2005).

Em 2005, Lapicki publicou uma análise sobre o status da teoria ECPSSR e suas modificações, comparadas com os dados experimentais disponíveis. A teoria prediz adequadamente os valores experimentais na região de médio número atômico e de energia dos prótons superior a 1 MeV para elementos pesados. É importante ressaltar que energias menores que 1 MeV são desejáveis em determinados tipos de análise, principalmente devido ao baixo *background*.

As modificações na teoria são significativas apenas em uma região de energias menor que a típica de PIXE. Quando aplicadas de forma inadequada podem acarretar aumento na discrepância da previsão do modelo. É o caso para elementos leves com energias do projétil muito baixas, correspondendo ao regime de velocidade reduzida $\xi_K < 0.2$. Nessa situação as correções na teoria dobram a discrepância com os dados experimentais.

2.4.2 Ionização das Camadas L Induzida por Prótons

A mesma análise foi publicada por Lapicki em 2002 sobre a ionização de camadas L induzida por prótons. O artigo (LAPICKI, 2002) começa com a frase: “Não existe teoria que dê boas previsões para seção de choque de ionização de subcamadas L induzida por íons abaixo de 1 MeV/unidade de massa atômica, mesmo para os íons mais leves – prótons.”

O pior caso ocorre para previsão da seção de choque de ionização da camada L_1 para todos os elementos, com energias abaixo de 1 MeV. Nessa situação a teoria pode divergir por um fator 2 em relação aos dados experimentais.

O problema maior, no entanto, é a pequena quantidade e a compatibilidade entre dados experimentais. Muitos elementos com $Z < 45$ possuem apenas dados experimentais de seção de choque de ionização total da camada L ($\sigma_{L1} + \sigma_{L2} + \sigma_{L3}$) (ORLIC, 1994). Mesmo para elementos com $Z > 45$ os dados são geralmente apresentados como seções de choque referentes às 5 linhas principais (e não às subcamadas). Esse tipo de apresentação é feita porque, nessa região de número atômico, as linhas L se sobrepõe em espectros obtidos com detectores Si(Li) (resolução de 127 a 180 eV). A complexidade para separar os picos aumenta a incerteza dos valores de seção de choque de ionização das subcamadas. Por esse motivo, mesmo elementos com dados experimentais para as três subcamadas na região de energia onde a teoria deveria ser bem sucedida possuem grande divergência entre si.

2.4.3 Ionização Induzida por Partículas Alfa

Assim como no caso de ionização induzida por prótons, a camada K é a que possui maior abundância de dados experimentais de seção de choque de ionização (PAUL, 1993), mas em número muito menor que os dados análogos induzidos com prótons. Devido às vantagens que PIXE com partículas alfa proporciona (BECK, 2005), há certas faixas de energia e número atômico que deveriam ser mais exploradas.

A situação para a camada L é crítica, já que para certos elementos não existem sequer dados de seção de choque total, principalmente para $Z < 47$ (BRAZIEWICZ, 1984; PERILLO, 1986), independente da faixa de energia. Dados de seção de choque de ionização de subcamadas L são ainda mais raros.

2.4.4 Ionização de Camada M

Dados experimentais de seção de choque de ionização de subcamadas M são ainda mais complexos de obter que para subcamadas L. Efeitos de múltipla ionização são muito mais evidentes, entre outros. Adicionalmente, é muito difícil achar cálculos na teoria ECPSSR que sigam os critérios impostos por Brandt e Lapicki (BRANDT, 1981).

2.4.5 Ionização Induzida por Íons pesados

A influência do íon pode ser verificada mantendo todas as condições experimentais (amostra, detecção, tratamento de dados) porém variando o tipo de íon incidente. Para ionização de camadas K existem vários trabalhos com íons mais pesados que He, como C e N (FAZINIC, 1996; WANG, 1993; KUBALA-KUKUS, 1999) e inclusive tentativas de agrupar esses dados em uma única curva (ROMO-KRÖGER, 2000). O sucesso da teoria, porém, parece diminuir conforme aumenta o número atômico do íon incidente, e depende fortemente do uso de diversas correções.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A determinação experimental de seções de choque de ionização é feita a partir de medidas de PIXE em amostras finas cuja densidade areal seja conhecida. A seguir serão explicadas as etapas seguidas neste trabalho do processo experimental de determinação de seções de choque de ionização de camada K induzida por prótons em Al, Ti, Fe e Ni, e de produção de raios X de linhas L induzida por prótons e por partículas alfa em Ru e Ag.

3.1 AMOSTRAS

3.1.1 Deposição de Filmes Finos: *Magnetron Sputtering*

A amostra ideal para determinação de seções de choque de ionização consiste em um filme fino monoelementar, uniforme, com espessura da ordem de 10 nm, depositado sobre um substrato que interfira o mínimo possível no espectro.

Nesse trabalho o substrato escolhido foi o de carbono vítreo da Ted Pella, INC. Os raios X característicos do carbono têm energia de 0,277 keV, suficientemente distante da energia da linha K mais próxima (Al: 1,49 keV) e da energia da linha L mais próxima (Ru: 2,25 keV).

A deposição dos filmes foi realizada no equipamento de *Magnetron Sputtering* AJA *International* ATC ORION 8 UHV, no Laboratório de Conformação Nanométrica do IF-UFRGS (figura 4).

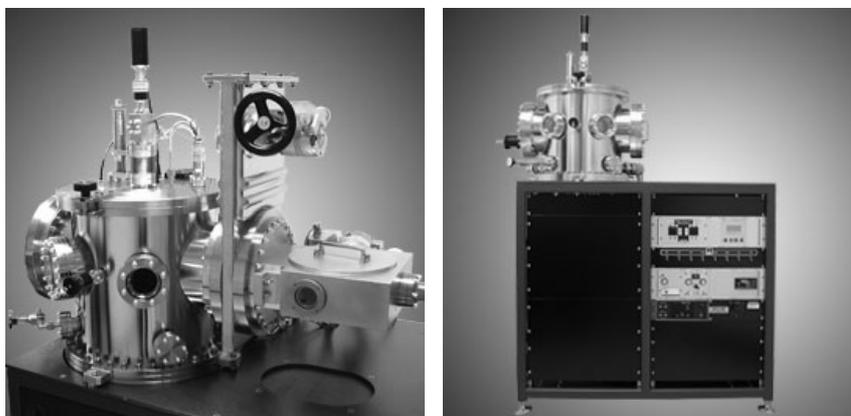


Figura 4: Equipamento ATC ORION 8.

Na deposição por *Magnetron Sputtering*, o substrato é colocado em uma câmara de vácuo próximo ao material a ser depositado (alvo). Após a obtenção de uma pressão de base suficientemente baixa, se introduz um gás inerte. Este gás é ionizado e então acelerado em direção à superfície do alvo, arrancando átomos que se depositam em todas as superfícies, inclusive a do substrato de carbono (figura 5).

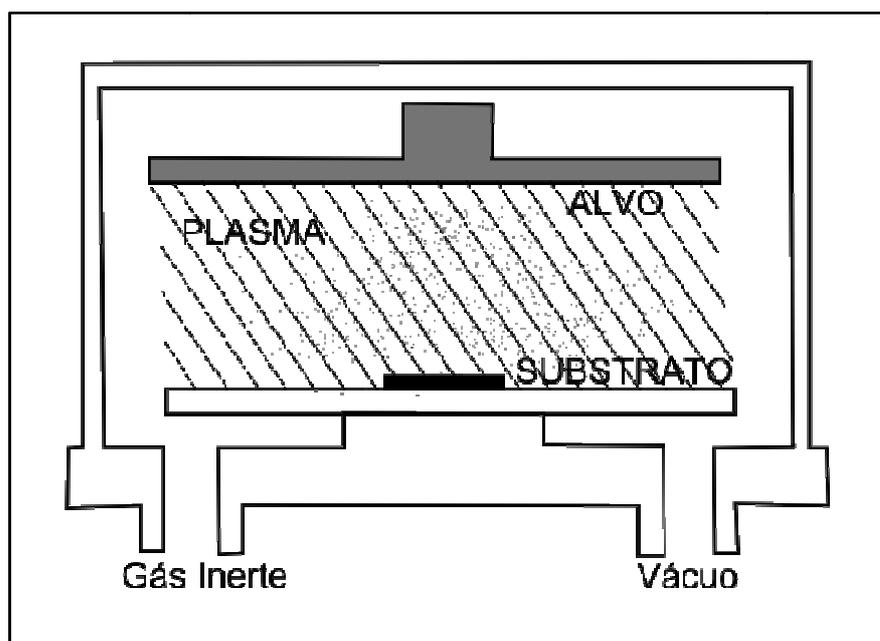


Figura 5: Deposição por *Magnetron Sputtering*.

Os parâmetros usados para fabricação dos filmes estão na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de deposição de filmes finos.

Amostra	Fonte	Pressão		Potência (W)	Voltagem (V)	Tempo (s)	sccm Ar
		Base (10^{-8} Torr)	Deposição				
Al	DC	2,8	2 mTorr	300	392	67	20
Ti	DC	6,4	2 mTorr	250	380	165	20
Fe	DC	7,4	2 mTorr	300	460	56	20
Ni	DC	6,9	2 mTorr	250	410	60	20
Ag	DC	18	2 mTorr	30	375	100	20
Ru	DC	7,5	2 mTorr	100	363	105	20

3.1.2 Caracterização de Amostras: *Rutherford Backscattering Spectrometry*

A técnica de *Rutherford backscattering spectrometry* (RBS) foi usada para determinar a densidade areal dos filmes produzidos. As medidas foram realizadas no acelerador do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS (High Voltage Engineering, Tandetron 3MV), usando um feixe de partículas alfa de 1 MeV.

Na técnica de RBS um feixe de partículas com energia E_0 é acelerado contra um alvo. As partículas retroespalhadas são detectadas, a um determinado ângulo, de acordo com sua energia. A razão entre a energia do feixe e a energia de retroespalhamento é chamada fator cinemático, característico de cada átomo. Este fator permite identificar os elementos presentes na amostra. Uma vez que as partículas do feixe perdem energia conforme penetram a matéria (descrita por uma função conhecida como *stopping power* da matriz), a energia da partícula retroespalhada também está relacionada com a profundidade onde ocorreu o espalhamento no interior da amostra. Como o número de interações está relacionado com a concentração dos átomos no interior da amostra, o espectro medido pode ser convertido em um perfil de distribuição atômica em profundidade. Um esquema da amostra e do espectro medido pode ser visto na figura 6.

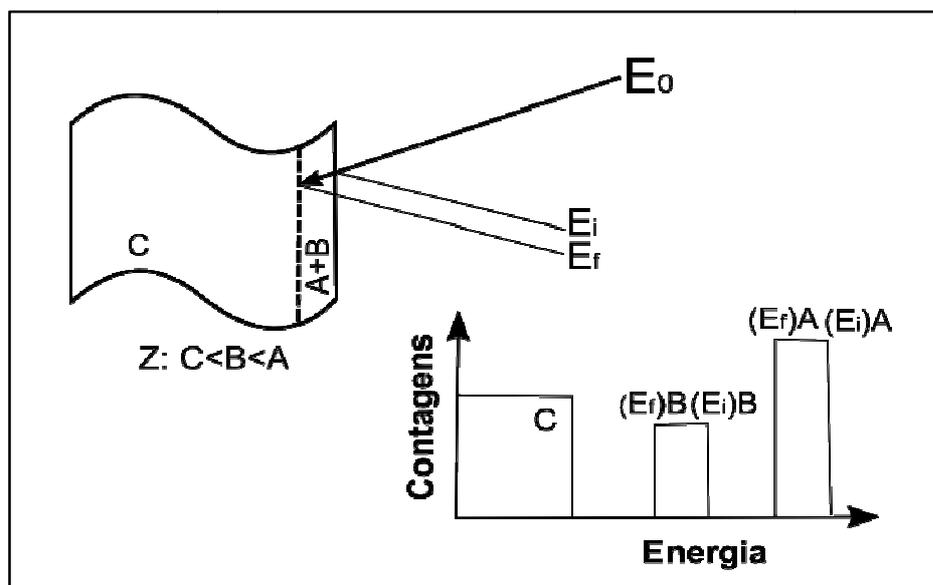


Figura 6: Um feixe de partículas com energia E_0 incide em um filme de composição $A+B$ sobre um substrato de composição C , sendo a relação de número atômico $Z: C < B < A$. Um esquema simplificado de espectro pode ser visto no canto inferior, à direita.

As medidas de RBS foram analisadas usando o programa SIMNRA (MAYER, 1997). Esse programa contém uma extensa biblioteca de parâmetros que permitem ao usuário simular e ajustar espectros a fim de caracterizar composição, densidade areal e rugosidade, em filmes e em multicamadas.

3.2 MEDIDAS PIXE

As medidas de PIXE foram realizadas no acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica, com feixe de prótons (no substrato de carbono puro e nos filmes de Al, Ti, Fe, Ni, Ru e Ag) e de partículas alfa (no substrato de carbono puro e nos filmes de Ru e Ag). Para prótons, a energia do feixe foi variada entre 0,7 e 2 MeV. Para partículas alfa, uma vez que a sua massa é quatro vezes maior que a massa do próton, a energia foi variada entre 4 e 6,9 MeV, significando um intervalo de energia por unidade de massa atômica de 1 a 1,725 MeV/amu (*MeV/atomic mass unit*).

O número de partículas incidente foi obtido integrando a carga total na câmara do experimento, que é isolada eletricamente do restante do equipamento. A corrente incidente foi mantida abaixo de 1 nA a fim de não danificar as amostras ou o detector. O filtro de Mylar, usado normalmente para proteger o detector, foi removido a fim de aumentar o sinal, baixo devido à intensidade da corrente, e para minimizar correções de absorção.

Na técnica de PIXE o feixe tem diâmetro típico de 3 mm, semelhante ao tamanho da amostra. Como determinamos a carga total na câmara, é necessário que toda essa carga incidisse sobre o filme, caso contrário seria impossível determinar o número de partículas que interagiu com os átomos da amostra. A verificação da posição do feixe foi feita usando um *écran* fluorescente, com emissão no visível quando irradiado com feixe de íons. Como precaução, amostras foram montadas sobre placas de vidro silicático, de modo que a incidência do feixe fora da amostra ficaria perceptível pela emissão de raios X característicos do Si.

Para que as amostras isolantes não necessitem de recobrimento condutor, dentro da câmara há um sistema composto por um filamento de tungstênio próximo ao suporte de amostras, que funciona como um canhão de elétrons e garante a neutralidade do sistema (DIAS, 2002).

A caracterização das dimensões e disposição geométrica do experimento foram obtidas através de uma fotografia do interior da câmara e da medição das dimensões do porta-amostras e da proteção externa do detector. Detalhes serão mostrados na seção de 4.3 (Resultados: Ângulo Sólido): O detector é um Si(Li) e2V Scientific Instruments, modelo Sirius 80, com resolução de energia de 148 eV na linha K_{α} do Mn (5,9 keV).

3.3 MÉTODOS MATEMÁTICOS: ISICS

Os valores de seção de choque de ionização calculados segundo as teorias PWBA, ECPSSR e sua modificação ECPSSR-UA foram obtidos com o programa ISICS 11 (LIU, 1996; CIPOLLA, 2011). O programa também calcula seções de choque de produção eficaz de raios X usando os coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig propostos por Krause (KRAUSE, 1979). A figura 7 mostra a interface inicial do programa, onde se pode escolher o íon, a faixa de energia, o elemento e a camada ionizada, além das correções a serem aplicadas.

```
NUMBER OF POINTS IN GAUSS-LEGENDRE QUADRATURE = 50
PROJECTILE ATOMIC NUMBER Z1 < or element symbol > : 1 < H >
TARGET ATOMIC NUMBER Z2 < or element symbol > : 50 < Sn >
PROJECTILE ENERGY UNIT <Y=keV/N=eV> : Y
START ENERGY = 300
END ENERGY = 300
ENERGY STEP = 1
Calculate K shell <Y/N> : Y
Calculate L shell <Y/N> : N
Calculate M shell <Y/N> : N
R option for K shell...Uses Rel. Proj. vel. <Y/N> : N
United Atom Approx. <Y/N> : N
hsR scaling for K shell <Y/N> : N
Specify your own parameters <Y/N> : N
Show calculation detail <Y/N> : N
Have <C>omplete or <B>rief printout <C/B> : C
Have a printout of this calculation <Y/N> : N
Use the batch file or not <Y/N> : N
START RUNNING THE PROGRAM <Y/N> : N
F1 to quit at this moment. A USAGE will display.
```

Figura 7: Interface do programa ISICS11.

O programa, que usa quadratura de Gauss-Legendre para calcular os fatores de forma, é mencionado no artigo de Lapicki de 2005 como incorreto na previsão de seções de choque de ionização de camada K para baixas velocidades do projétil. Isso ocorre não só com esse código, mas também com todos os cálculos feitos usando limites exatos para a transferência de energia e momentum (COHEN, 1985),

ao invés das aproximações analíticas para os efeitos de perda de energia (BRANDT, 1981). Isso foi corrigido na versão de 2011, mas deve ser adicionado pelo usuário como a opção “*hsR Scaling for K shell*”.

A aplicação da correção UA (*United Atom*) não é automática, mas pode ser selecionada pelo usuário. Uma vez marcada, o próprio programa se encarrega de aplicá-la apenas na situação proposta por Lapicki (Lapicki, 2002) (explicada na seção 2.3.2.1).

4 RESULTADOS

Como mostrado na sessão 2.2.1, a forma experimental de chegar à seção de choque de ionização é através da seção de choque de produção de raios X, expressa pela fórmula:

$$\omega_{s,z} b_{s,z} \sigma_{s,z}(E_0) = \sigma_{s,z}^Y(E_0) = \frac{Y_Z(E_0)}{\varepsilon_Z^i \frac{\Omega}{4\pi} N_p n_{at}} \quad (21)$$

onde os parâmetros a serem determinados experimentalmente são:

- a) $Y_{E_0}(Z)$: intensidade de cada linha, obtida para cada energia e para cada elemento em espectros PIXE;
- b) ε_Z^i : eficiência intrínseca do detector;
- c) $\Omega/4\pi$: ângulo sólido relativo de detecção, determinado a partir da geometria do equipamento;
- d) N_p : número de partículas incidentes, calculado através da carga total integrada na câmara;
- e) n_{at} : densidade areal, obtida com a técnica de RBS.

A seguir serão explicados os resultados para cada um desses parâmetros.

4.1 INTENSIDADES

4.1.1 Remoção de *Background*

Como descrito nos capítulos anteriores, foram utilizados filmes finos monoelementares depositados sobre carbono para a obtenção dos espectros de emissão de raios X característicos induzidos por feixe de íons. Este tipo de amostra apresenta algumas vantagens tais como a constância da energia do feixe durante sua interação com os átomos da amostra e a baixa absorção da radiação no filme.

Uma vantagem adicional é a possibilidade de desconsiderar a contribuição dos átomos do filme para o *background*. Assim, é possível descrever o espectro obtido como a soma do *background* (gerado pelo substrato) com os picos característicos (gerados pelo filme). Neste trabalho o termo *background* se referirá

ao sinal do substrato de carbono. Assim, determinando o *background* gerado pelo substrato sem filme, pode-se subtraí-lo dos espectros gerados pelas amostras de substrato com filme, para obter apenas os picos característicos.

Na figura 8 são apresentados os espectros de PIXE do substrato de carbono, obtidos com prótons (figura 8 a) e com partículas alfa (figura 8 b), normalizados pela carga total (note que cada partícula alfa carrega duas cargas fundamentais). As energias variaram entre 0,7 - 2,0 MeV para prótons e entre 4,0-6,9 MeV para partículas alfa (correspondendo a um intervalo de 1,0 – 1,725 MeV/unidade de massa atômica):

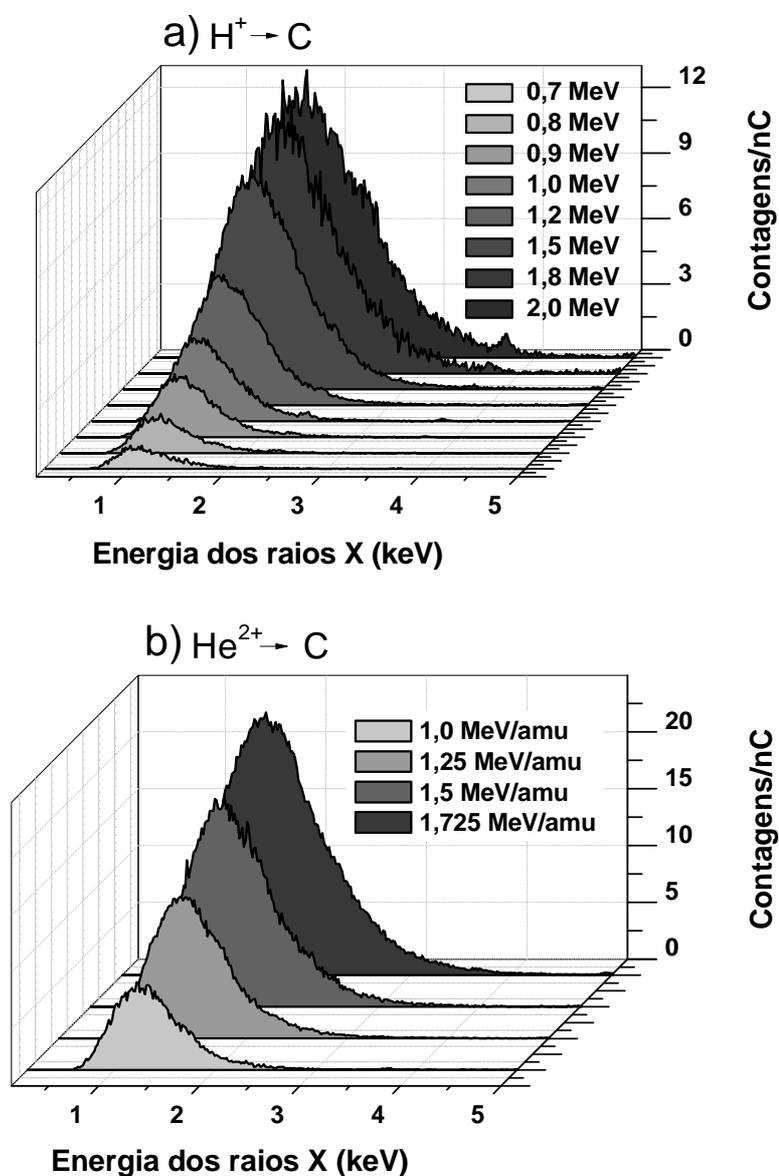


Figura 8: Espectros do substrato de carbono, induzido por prótons (a) e por partículas alfa (b).

Os espectros foram ajustados com curvas do tipo log-normal:

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} \exp \left[\frac{-\left(\ln \frac{x}{x_c}\right)^2}{2w^2} \right] \quad (22)$$

onde A é área sob a curva, w é a largura à meia altura e x_c é a centróide. Os ajustes, com esta equação, dos espectros experimentais obtidos com prótons estão na figura 9 a, e dos espectros obtidos com partículas alfa estão na figura 9 b.

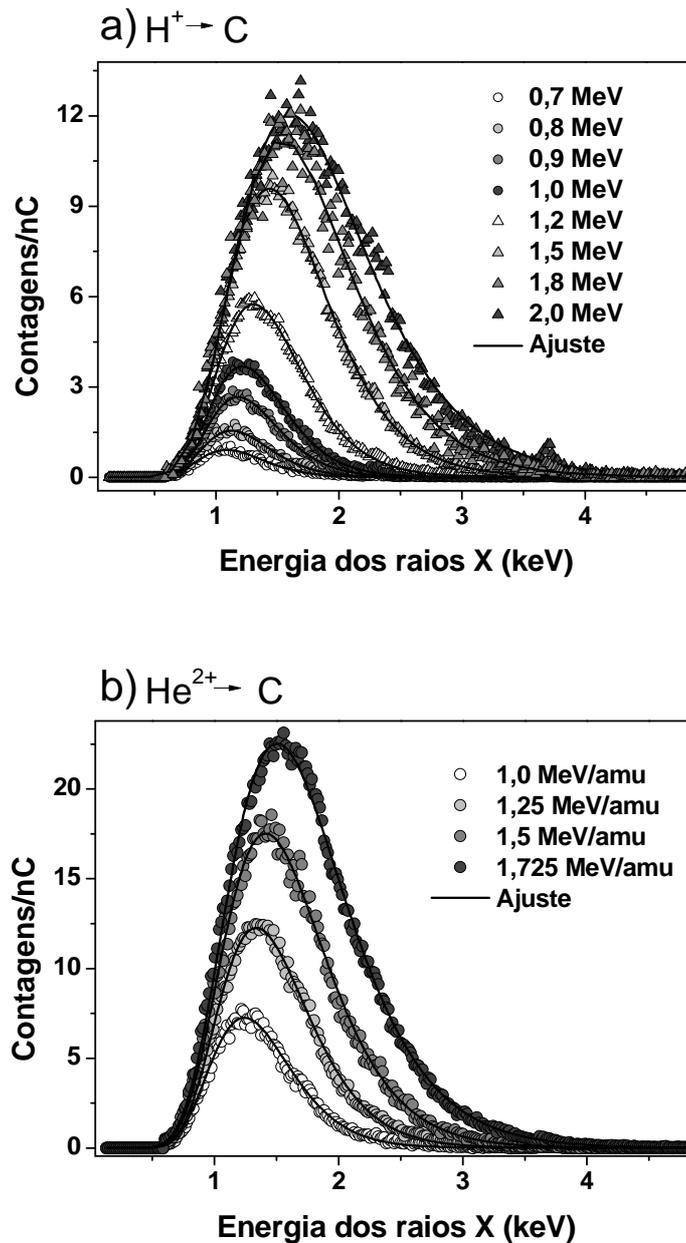


Figura 9: Ajustes do tipo log normal efetuados nos espectros do substrato de carbono induzidos por prótons (a) e por partículas alfa (b).

O comportamento dos parâmetros x_c e A obtidos nos ajustes estão mostrados nas figuras a seguir. As incertezas dos parâmetros são menores que os símbolos usados nos gráficos e, portanto não foram apresentadas.

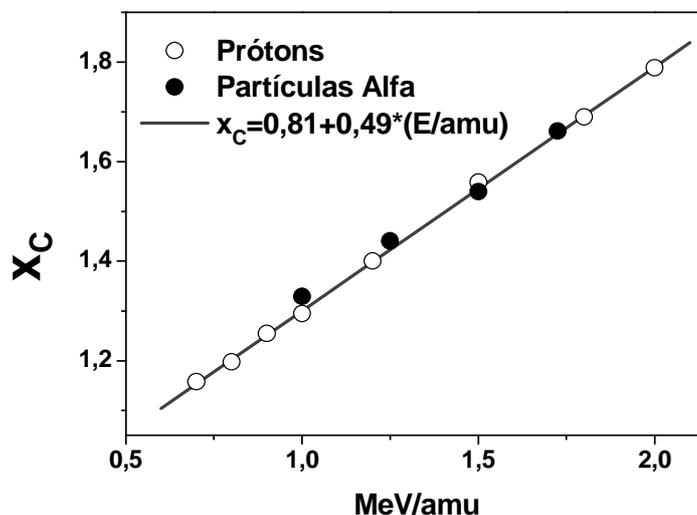


Figura 10: Comportamento linear do parâmetro x_c do *background* de carbono em função da energia por unidade de massa atômica do íon incidente.

O parâmetro x_c (figura 10) mostra um comportamento linear com a energia por unidade de massa atômica, mas independe do tipo de partícula, indicando que x_c é uma função apenas da velocidade do projétil.

A área integrada foi obtida a partir de espectros normalizados pelo número de partículas incidentes, e não pela carga. Os dados são apresentados na figura 11:

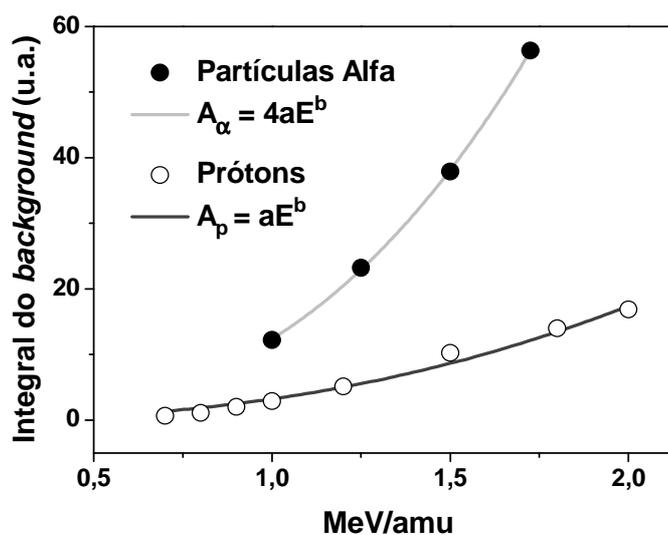


Figura 11: Valores e ajuste exponencial das áreas do *background* em função da energia por unidade de massa atômica do íon incidente.

As áreas de *background* obtidos com os ajustes mostraram uma dependência da energia (por unidade de massa atômica) do tipo aE^b , onde b é semelhante para prótons e partículas alfa ($b_p = 2,4 \pm 0,2$ e $b_\alpha = 2,78 \pm 0,02$), e o coeficiente a para partículas alfa é quatro vezes maior que aquele para prótons.

Neste momento vale chamar a atenção para o valor da integral do *background* gerado por prótons de 1,5 MeV, que não se ajustou bem à curva, ficando nitidamente acima da tendência dos demais pontos. Esta discrepância será discutida em maior detalhe no capítulo 5.

4.1.2 Contagens Totais

O número de contagens nos espectros PIXE foi obtido agrupando as linhas conforme as subcamadas ionizadas que lhes deram origem. As linhas K_α e K_β pertencem à mesma subcamada e, portanto foram somadas. As linhas L foram agrupadas em L_1 , L_2 e L_3 , das quais fazem parte as linhas discriminadas na Tabela 3, mostrada na seção 4.1.2.2.

4.1.2.1 Linhas K

As contagens totais para linhas K foram obtidas a partir da integração dos picos nos espectros depois da remoção do *background*. A incerteza associada foi a incerteza estatística (contagens^{1/2}). No espectro da amostra de Al, em que o pico característico se encontra na região de *background* intenso, foi acrescentada a incerteza estatística do próprio *background*. Apesar de não ser necessário remover o fundo dos espectros dos demais elementos, o procedimento foi usado como critério de confirmação de energia dos íons incidentes e da distância detector-amostra. Qualquer alteração nestes parâmetros durante a medida afetaria a intensidade do *background*. A figura 12 mostra os espectros de PIXE com prótons das amostras de Al (figura 12 a), Ti (figura 12 b), Fe (figura 12 c) e Ni (figura 12 d) ilustrando os espectros completos, com *background*. Exceto no primeiro (Al), o *background* é praticamente inexistente na região dos picos.

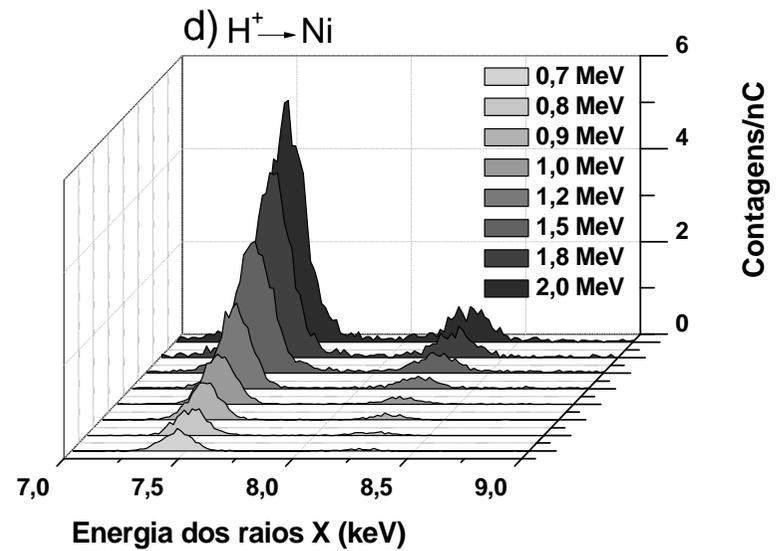
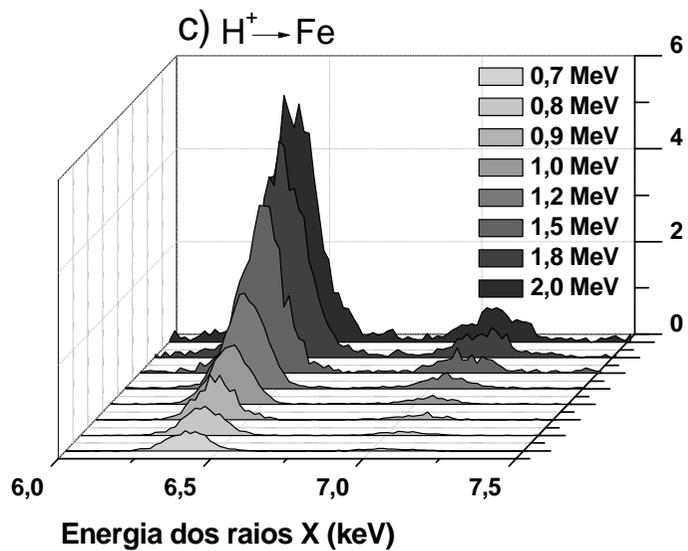
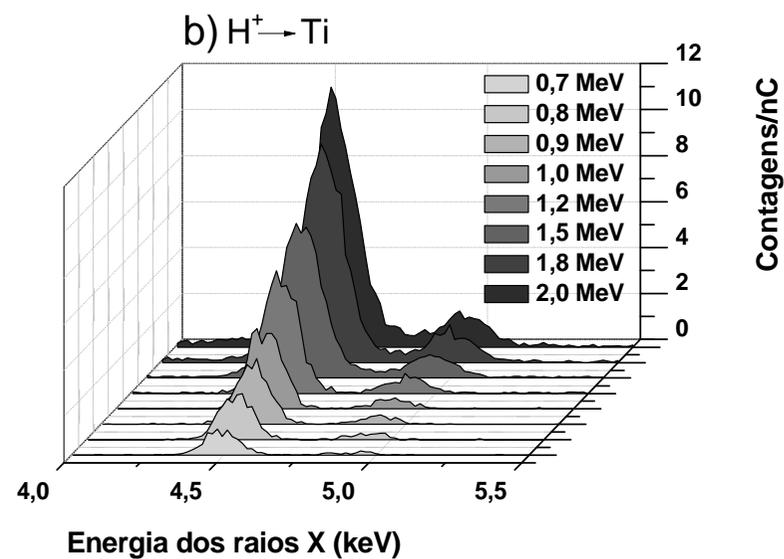
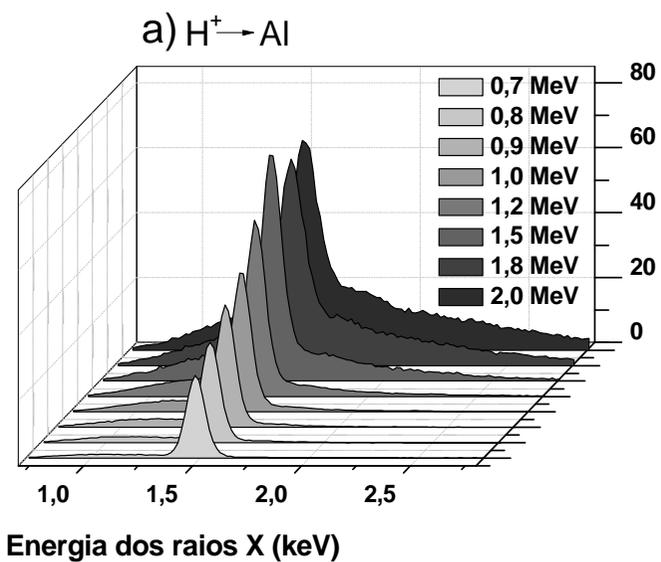


Figura 12: Região dos picos característicos de espectros de PIXE induzidos com prótons de filmes de Al (a), Ti (b), Fe (c) e Ni (d).

Os valores de contagens totais (normalizadas para 1 μC de carga incidente) de linhas K dos espectros induzidos por prótons dos filmes de Al, Ti, Fe e Ni estão na Tabela 2.

Tabela 2: Contagens totais e incertezas (entre parênteses) das linhas K ($\times 10^3$).

E (MeV)	Al	Ti	Fe	Ni
0,7	167,2(2,1)	10,5(0,4)	4,9(0,1)	4,9(0,2)
0,8	203,0(2,4)	19,2(0,6)	7,0(0,1)	6,9(0,2)
0,9	238,2(3,3)	26,2(0,7)	9,9(0,3)	9,9(0,2)
1,0	266,1(3,2)	35,2(0,8)	14,1(0,2)	13,3(0,2)
1,2	323,7(3,6)	51,1(0,9)	24,3(0,3)	22,8(0,3)
1,5	423,6(10,6)	88,2(1,0)	43,7(0,9)	43,5(0,4)
1,8	442,4(3,0)	119,4(1,6)	59,6(1,1)	54,4(0,3)
2,0	455,8(2,8)	136,9(1,6)	75,3(1,1)	69,9(1,2)

4.1.2.2 Linhas L

Os espectros de Ag e Ru estão associados a um grupo numeroso de linhas L que estão mais próximas entre si do que a resolução do detector pode diferenciar. Os resultados estão ilustrados com um espectro representativo de Ag e de Ru, induzidos com prótons de 1 MeV. As Figuras 13 a e 13 b mostram os espectros e a identificação das linhas L dos dois elementos.

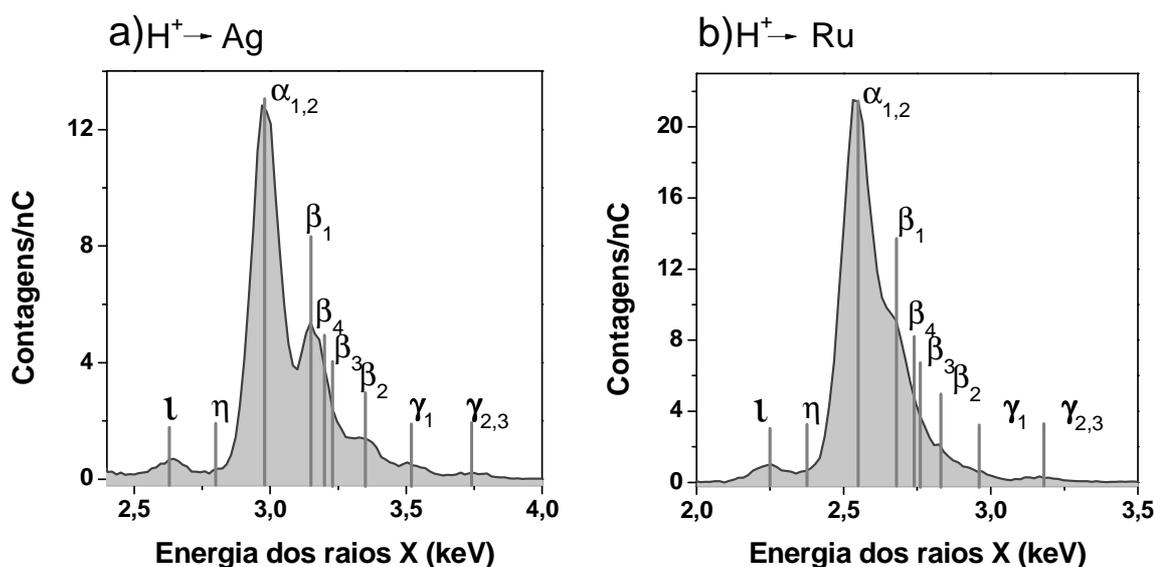


Figura 13 As linhas L dos espectros de raios X característicos induzidos com prótons de 1 MeV de Ag (a) e Ru (b).

A complexidade dessa sobreposição pode ser verificada ao identificarmos de qual subcamada a que pertence cada uma dessas linhas (tabela 3).

Tabela 3: Transições, nomes e energias (keV) das linhas agrupadas por subcamada, para Ag e Ru.

Subcamada	Transição	Linha	Energia - Ag	Energia - Ru
L_{III}	$L_{III}M_I$	ζ	2,634	2,253
	$L_{III}M_{IV,V}$	$\alpha_{1,2}$	2,981	2,556
	$L_{III}N_{IV,V}$	β_2	3,348	2,836
L_{II}	$L_{II}M_{IV}$	β_1	3,151	2,683
	$L_{II}N_{IV}$	γ_1	3,52	2,964
	$L_{II}M_I$	η	2,806	2,382
L_I	$L_I M_{II}$	β_4	3,203	2,741
	$L_I M_{III}$	β_3	3,234	2,763
	$L_I N_{II,III}$	$\gamma_{2,3}$	3,745	3,181

Para separar as contribuições das linhas nos espectros, foi necessário estabelecer o seguinte critério:

- Nos espectros de Ag, em que a sobreposição dos picos era menor, foram ajustadas 9 Gaussianas correspondentes às transições da tabela. Os valores iniciais das energias foram de acordo com Bearden (BEARDEN, 1967). O ajuste da largura do pico foi inicializado com o valor nominal da resolução do detector. Os parâmetros de ajuste foram liberados um a um, e por fim todos ao mesmo tempo;
- Nos espectros de Ru, em que a sobreposição de linhas era mais severa, os valores iniciais de largura de linha foram obtidos dos ajustes dos espectros de Ag (para cada linha e para cada energia). Com estes valores iniciais foi possível evitar que o *fitting* divergisse e os parâmetros puderam ser liberados segundo a metodologia utilizada na Ag.

Os ajustes foram feitos com o programa ORIGIN 6[©] que minimiza a diferença quadrática dos pontos experimentais e da curva gerada, fornecendo o valor dos parâmetros de ajuste e suas incertezas. O algoritmo usado é o Levenberg-Marquardt.

A figura 14 mostra os resultados dos ajustes e os resíduos dos mesmos espectros apresentados na figura 13.

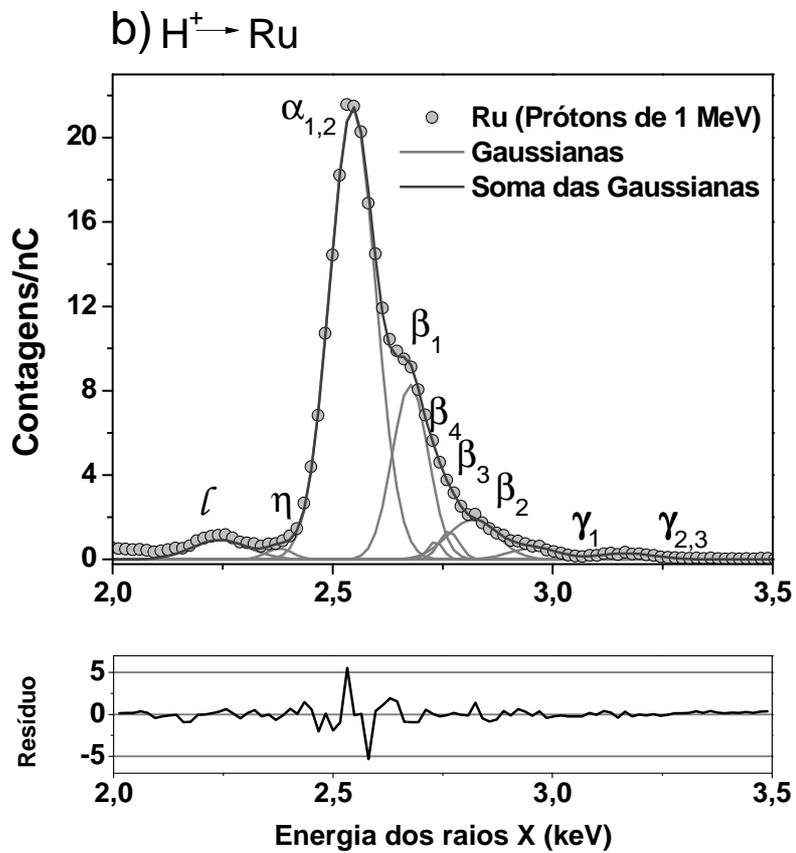
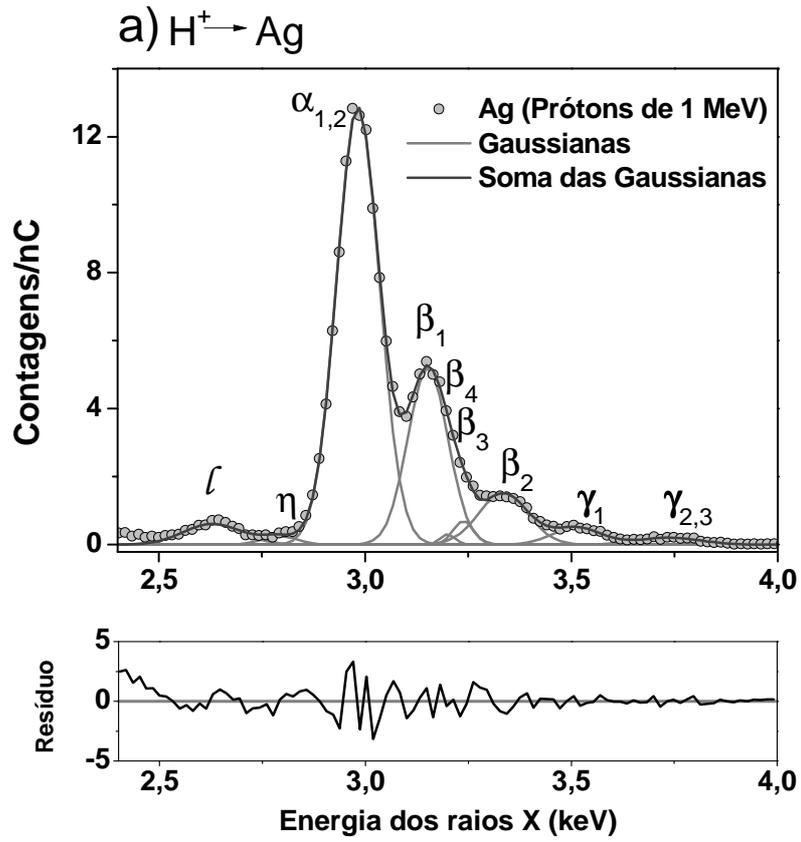


Figura 14: Espectros PIXE induzidos por prótons de 1 MeV e seus ajustes com 9 Gaussianas, para Ag (a) e Ru (b). Os resíduos estão em unidades de desvio-padrão.

Os valores de contagens totais de cada linha (normalizadas para 1 μC de carga incidente), obtidos segundo os ajustes, estão apresentados nas tabelas 4 (para espectros de Ag induzidos com partículas alfa), tabela 5 (para espectros de Ru induzidos com partículas alfa), tabela 6 (para espectros de Ag induzidos com prótons) e tabela 7 (para espectros de Ru induzidos com prótons).

Tabela 4: Valores de contagens totais e suas incertezas (entre parênteses), obtidos com o ajuste de 9 gaussianas nos espectros de PIXE induzido com partículas alfa em Ag ($\times 10^3$).

	4,0	5,0	6,0	6,9
ℓ	14,3(0,9)	19,3(1,4)	28,1(3,0)	36,8(3,3)
η	3,7(0,7)	4,0(1,0)	7,9(2,2)	7,9(2,5)
α	188,3(0,7)	271,5(1,3)	337,3(2,5)	457,5(2,9)
β_1	81,8(0,8)	107,7(5,1)	148,0(3,1)	200,3(3,8)
β_4	-	5,0(2,8)	5,2(2,1)	2,6(2,6)
β_3	2,4(0,5)	5,8(1,8)	9,0(2,1)	7,6(2,0)
β_2	30,5(1,0)	38,4(1,7)	63,9(3,3)	70,3(4,0)
γ_1	7,5(0,8)	16,6(1,5)	16,4(2,6)	32,9(3,6)
γ_2	3,9(0,9)	8,5(1,4)	16,6(3,0)	19,0(3,4)

Tabela 5: Valores de contagens totais e suas incertezas (entre parênteses), obtidos com o ajuste de 9 gaussianas nos espectros de PIXE induzido com partículas alfa em Ru ($\times 10^3$).

	4,0	5,0	6,0	6,9
ℓ	15,1(1,0)	22,8(1,4)	29,7(1,5)	52,2(3,1)
η	4,9(1,0)	6,4(1,3)	6,9(1,2)	9,3(2,3)
α	349,3(1,5)	444,0(7,2)	632,6(1,6)	739,6(2,7)
β_1	107,3(1,6)	148,8(12,7)	167,4(1,9)	243,4(2,9)
β_4	-	4,4(2,6)	10,4(1,4)	-
β_3	7,1(1,0)	9,8(3,7)	19,3(1,6)	35,0(2,6)
β_2	36,8(1,2)	54,6(1,6)	67,2(4,3)	76,0(3,1)
γ_1	15,0(1,0)	23,3(1,1)	25,2(2,7)	31,2(2,8)
γ_2	6,9(1,1)	12,6(1,1)	15,7(1,8)	23,6(3,2)

Tabela 6: Valores de contagens totais e suas incertezas (entre parênteses), obtidos com o ajuste de 9 gaussianas nos espectros de PIXE induzido com prótons em Ag ($\times 10^3$).

	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0
ℓ	3,1(0,6)	4,1(0,2)	5,3(0,3)	6,7(0,6)	9,3(0,9)	11,7(0,5)	13,1(1,0)	13,7(1,2)
η	0,7(0,5)	1,0(0,2)	1,6(0,2)	1,7(0,5)	2,1(0,7)	5,9(0,4)	12,6(0,8)	10,4(1,0)
α	52,7(0,5)	67,8(0,2)	85,8(0,3)	102,7(0,5)	137,5(0,8)	196,8(0,5)	223,4(1,0)	257,4(1,8)
β_1	18,1(0,5)	25,7(0,2)	32,4(0,3)	39,1(0,6)	53,6(0,9)	73,2(0,5)	98,0(1,1)	92,8(1,5)
β_4	1,4(0,4)	0,8(0,1)	0,1(0,2)	0,8(0,4)	1,4(0,6)	4,2(0,3)	5,8(0,8)	8,0(0,7)
β_3	1,1(0,4)	1,4(0,1)	2,0(0,2)	2,7(0,4)	4,8(0,6)	9,6(0,4)	14,5(0,7)	12,5(0,8)
β_2	6,8(0,6)	9,1(0,2)	11,0(0,3)	13,9(0,6)	19,2(0,9)	43,0(0,6)	46,7(1,2)	51,6(1,4)
γ_1	2,1(0,5)	2,6(0,2)	3,7(0,3)	4,6(0,6)	6,1(0,9)	9,0(0,5)	9,0(0,9)	11,1(1,2)
γ_2	0,8(0,6)	1,1(0,2)	1,7(0,3)	2,4(0,6)	4,3(1,0)	6,6(0,6)	5,5(1,0)	7,1(1,3)

Tabela 7: Valores de contagens totais e suas incertezas (entre parênteses), obtidos com o ajuste de 9 gaussianas nos espectros de PIXE induzido com prótons em Ru ($\times 10^3$).

	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5
ℓ	5,4(0,2)	6,7(0,3)	8,2(0,3)	9,2(0,3)	10,1(0,4)	10,5(0,6)
η	0,8(0,1)	1,2(0,2)	2,0(0,2)	2,4(0,2)	5,7(0,3)	10,3(0,5)
α	94,0(0,2)	122,5(0,3)	146,6(0,3)	173,1(0,3)	220,5(0,5)	295,6(0,6)
β_1	25,4(0,2)	32,5(0,3)	42,5(0,3)	52,3(0,3)	79,9(1,0)	93,3(0,7)
β_4	0,4(0,2)	1,9(0,3)	2,9(0,3)	2,2(0,2)	0,6(0,5)	0,6(0,4)
β_3	2,0(0,3)	2,6(0,3)	3,4(0,4)	4,7(0,3)	4,5(0,5)	3,4(0,5)
β_2	8,6(0,3)	12,0(0,6)	12,4(0,4)	16,3(0,4)	21,6(0,5)	44,5(0,9)
γ_1	1,7(0,2)	2,1(0,3)	3,6(0,3)	4,6(0,3)	7,0(0,4)	14,8(0,7)
γ_2	1,0(0,2)	1,3(0,3)	1,9(0,3)	2,9(0,4)	4,6(0,4)	6,9(0,7)

4.2 EFICIÊNCIA INTRINSECA DO DETECTOR

A figura 15 mostra o esquema de um detector de Si(Li). Ele é composto por um cristal de Si, que pode ou não possuir uma camada inativa (*deadlayer*); um contato metálico ultrafino; uma janela; e uma grade ou suporte de sustentação para a janela (que reduz a área exposta do cristal).

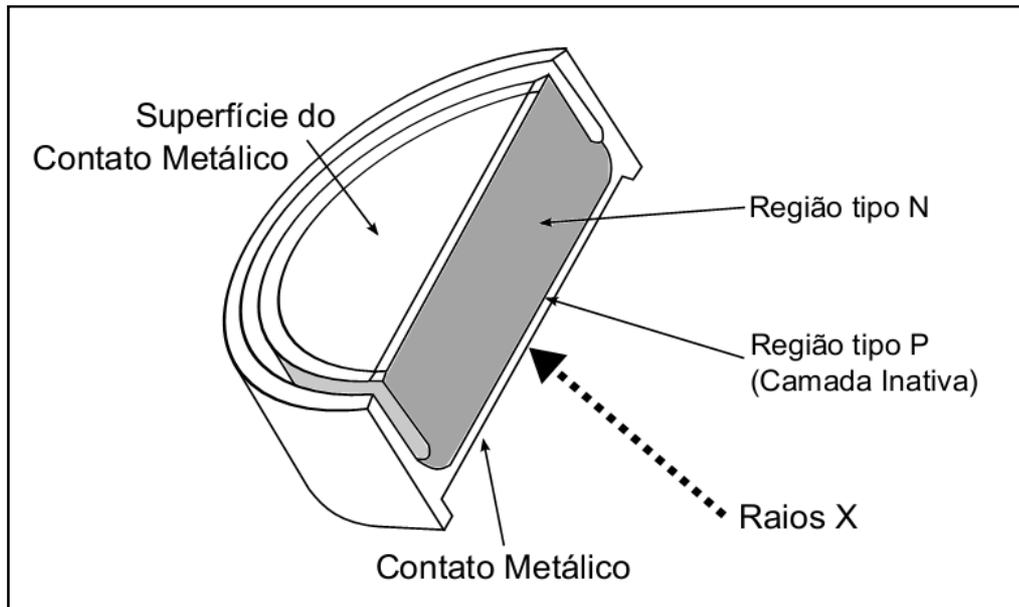


Figura 15: Representação esquemática de um detector típico de Si(Li).

A eficiência intrínseca do detector é uma função da energia do fóton detectado e é dada pela fórmula:

$$\varepsilon_i = \exp \left[- \sum_j \mu_j x_j \right] \frac{[1 - \exp(-\mu_{Si} x_{Si})]}{(1 + z/R)^2} \quad (23)$$

com

$$z = \frac{1 - [\exp(-\mu_{Si} x_{Si})(1 + \mu_{Si} x_{Si})]}{\mu_{Si} [1 - \exp(-\mu_{Si} x_{Si})]} \quad (24)$$

onde μ_j é o coeficiente de absorção do elemento j que compõe a camada com espessura x_j à frente do detector, e é uma função da energia do fóton incidente. Os valores de μ_j foram obtidos com o programa XCOM, que usa as tabelas de absorção do NIST (*National Institute of Standards and Technology*). R é a distância entre o detector e a amostra, x_{Si} é a espessura do cristal de silício, que é da ordem de milímetros (JOHANSSON, 1995).

Todo o termo além da exponencial de absorção das camadas j na equação da eficiência intrínseca se refere à alteração no ângulo sólido devido à dependência com a energia do fóton da profundidade efetiva de detecção do mesmo dentro do detector. Para um detector demasiadamente fino, esse termo domina o comportamento e reduz a eficiência para energias muito altas. Todavia, para esse trabalho não foram medidos fótons com energia maior que 8,4 keV, e até essa energia a eficiência é dominada pelos termos de absorção.

O detector da linha de PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS possui as seguintes características (tabela 8), conforme informado pelo fabricante.

Tabela 8: Parâmetros do detector de Si(Li) usado, fornecidos pelo fabricante.

Parâmetro	Valor	Incerteza
Janela	12 μm de Be	0,4 μm
Contato metálico	12 nm de Ni	1nm
Camada inativa	Sem camada inativa	-
Diâmetro da área exposta do cristal	9 mm	0,1 mm
Distância cristal-janela de Be	2,3 mm	-

A eficiência intrínseca do detector calculada com esses valores apresenta o comportamento mostrado na figura 16. As energias das linhas K_{α} dos elementos Al, Ti, Fe e Ni estão indicadas com linhas tracejadas. Para Ti, Fe e Ni, que apresentam linhas K_{α} e K_{β} individualizadas no espectro, a eficiência é praticamente a mesma para estes pares. Já para as linhas L do Ru e da Ag (áreas hachuradas), apesar de próximas entre si, a eficiência varia consideravelmente (2 - 4 keV).

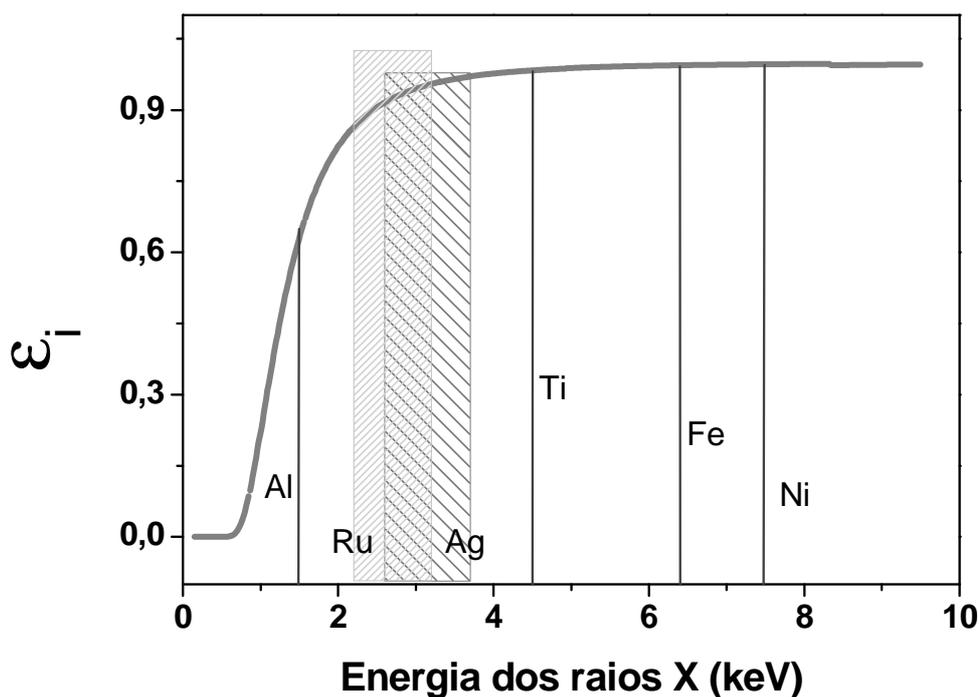


Figura 16: Eficiência intrínseca do detector de Si(Li) da linha de PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, e as regiões das linhas K (ou L, no caso de Ru e Ag) dos elementos analisados neste trabalho.

4.3 ÂNGULO SÓLIDO

O volume da amostra ionizado pelas partículas incidentes emite raios X em todas as direções. Assim, é necessário saber qual fração dessa esfera de emissão incidirá sobre o detector. O ângulo sólido de detecção $\Omega/4\pi$ é definido como a razão entre a área exposta do detector e a área total da esfera de raio R , onde R é distância entre o detector e a amostra:

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{A_{detector}}{A_R} = \frac{\pi r^2}{4\pi R^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{r^2}{R^2} \right) \quad (25)$$

A configuração do detector e da amostra em relação ao feixe de partículas incidentes no interior da câmara utilizada está mostrada na figura 17:

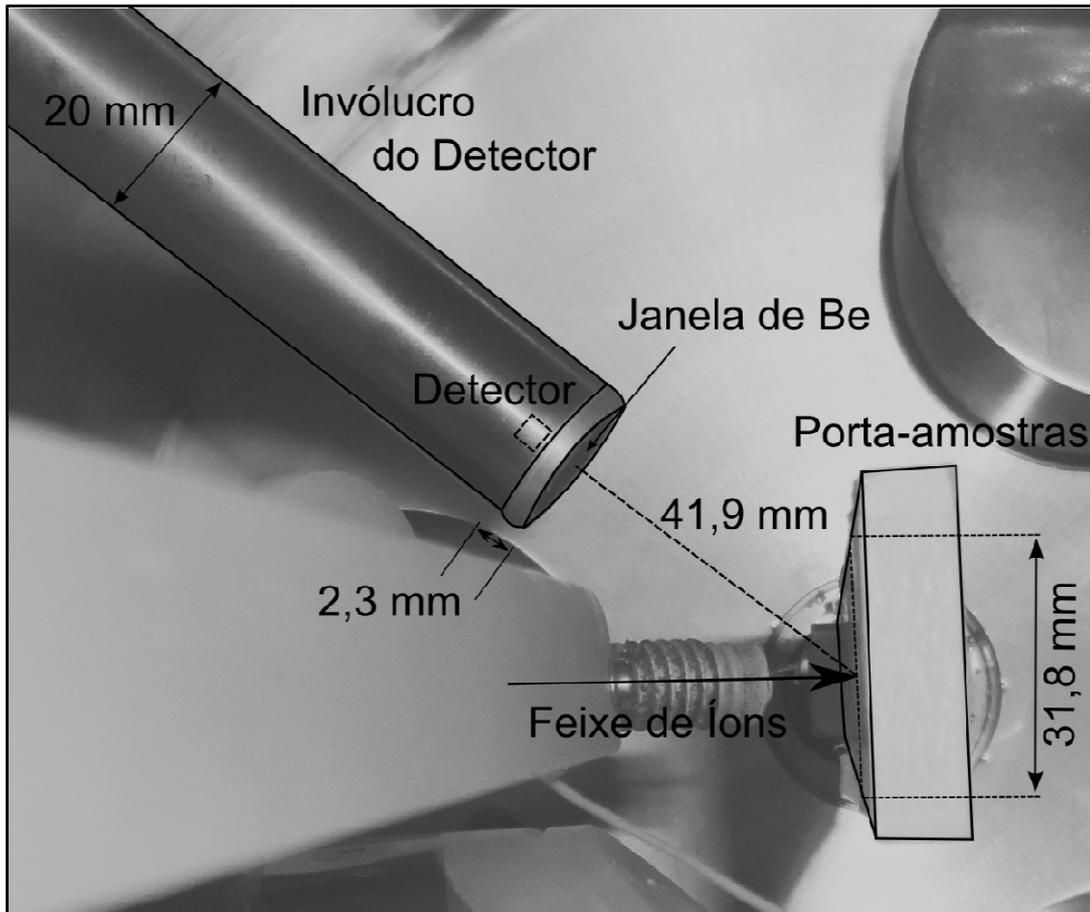


Figura 17: Foto do interior da câmara da linha de PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS.

A utilização de uma fotografia para obter medidas geométricas necessita da determinação de um plano calibrado. O plano na figura foi estabelecido paralelo ao comprimento do invólucro cilíndrico do detector, cujo diâmetro externo é de 20 mm e é constante ao longo de todo o seu comprimento nesta fotografia. No prolongamento deste plano encontra-se a amostra, cuja dimensão é conhecida (31,8 mm) permitindo estabelecer onde, na foto, o plano cruza o porta-amostras.

Usando o programa ImageJ (ABRAMOFF, 2004), foram feitas várias determinações da distância entre a amostra e a janela de Be, considerando os máximos erros de comparação entre as proporções, para estabelecer o valor médio de 41,9 mm e a incerteza de 0,6 mm. A esse valor é necessário acrescentar 2,3 mm, que é a distância entre a janela de Be e o cristal de Si, conforme informado pelo fabricante. Esse valor leva a um ângulo sólido relativo de detecção de 0,00259.

4.4 NÚMERO DE PARTÍCULAS INCIDENTES

O número de partículas incidentes foi obtido a partir da carga total em cada medida, considerando que cada próton tem uma carga fundamental de $1,610^{-19}$ C e que cada partícula alfa tem duas cargas fundamentais. Assim, $1\mu\text{C}$ em um espectro obtido com prótons corresponde à $6,25 \cdot 10^{12}$ partículas, enquanto que $1\mu\text{C}$ em um espectro com partículas alfa corresponde à $3,125 \cdot 10^{12}$ partículas.

Os valores de carga total e do correspondente número de partículas incidentes estão nas tabelas 9.e 10.

Tabela 9: Carga total e correspondente número de partículas incidentes para os espectros induzidos por prótons.

		0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0
Al	Carga (μC)	0,370	0,360	0,211	0,273	0,284	0,052	0,048	0,060
	Partículas (10^{12})	2,313	2,250	1,319	1,706	1,775	0,325	0,300	0,375
Ti	Carga (μC)	0,048	0,048	0,049	0,053	0,053	0,077	0,048	0,055
	Partículas (10^{12})	0,300	0,300	0,306	0,331	0,331	0,481	0,300	0,344
Fe	Carga (μC)	0,247	0,346	0,090	0,283	0,275	0,052	0,047	0,059
	Partículas (10^{12})	1,544	2,163	0,563	1,769	1,719	0,325	0,294	0,369
Ni	Carga (μC)	0,183	0,182	0,271	0,329	0,300	0,216	0,474	0,050
	Partículas (10^{12})	1,144	1,138	1,694	2,056	1,875	1,350	2,963	0,313
Ru	Carga (μC)	0,200	0,198	0,295	0,357	0,312	0,258	-	-
	Partículas (10^{12})	1,250	1,238	1,844	2,231	1,950	1,613	-	-
Ag	Carga (μC)	0,340	0,392	0,206	0,276	0,307	0,187	0,070	0,055
	Partículas (10^{12})	2,125	2,450	1,288	1,725	1,919	1,169	0,438	0,344

Tabela 10: Carga total e correspondente número de partículas incidentes para os espectros induzidos por partículas alfa.

		4,0	5,0	6,0	6,9
Ru	Carga (μC)	0,077	0,050	0,165	0,036
	Nº Partículas (10^{12})	0,241	0,156	0,516	0,113
Ag	Carga (μC)	0,031	0,086	0,013	0,144
	Nº Partículas (10^{12})	0,097	0,269	0,041	0,450

4.5 DENSIDADE AREAL

Pela análise dos espectros de RBS foi possível verificar a composição dos filmes e classificar as amostras conforme seu grau de oxidação.

No grupo das altamente oxidadas estão as amostras de Al, Ti e Fe. A amostra de Ni sofreu uma leve oxidação, enquanto que as amostras de Ru e Ag praticamente não oxidaram. Os espectros das amostras de Al (muito oxidada) e Ru (pouco oxidada) e seus ajustes com o programa SIMNRA são mostrados na figura 18 (a e b, respectivamente).

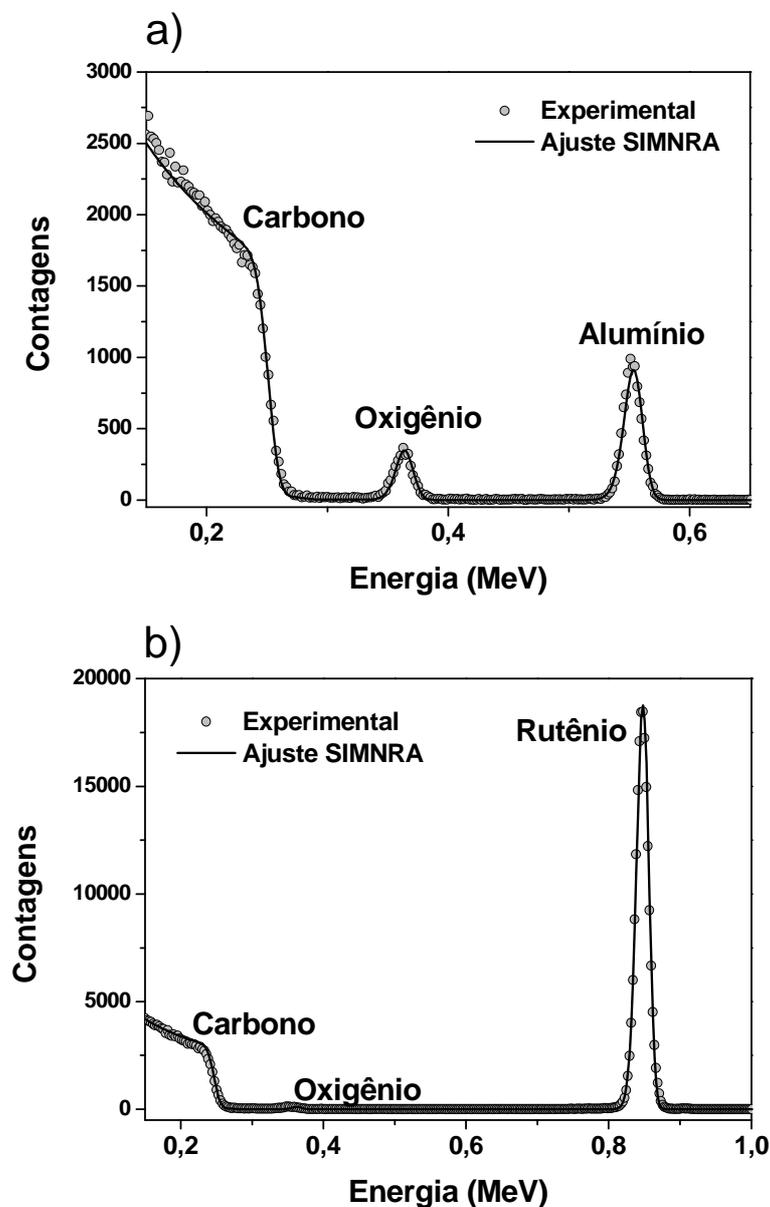


Figura 18: Espectros de RBS e ajustes com o programa SIMNRA para os filmes de a) Al e b) Ru.

Devido a esse efeito de oxidação, os ajustes foram feitos simulando uma bicamada: óxido do metal sobre filme do metal puro.

Os resultados de densidade areal obtidos estão na tabela 11.

Tabela 11: Resultados de densidade areal (em 10^{15} átomos/cm²) obtidos com o programa SIMNRA a partir dos espectros de RBS dos filmes.

Amostra	Camada 1		Camada 2	Total
	n _{oxigênio}	n _{elemento}	n _{elemento}	n _{elemento}
Al	44(15)	21,5 (0,5)	26,4(0,5)	47,9(1,0)
Ti	47(16)	26,0(0,2)	17,2(0,2)	43,2(0,4)
Fe	36(11)	17,7(0,3)	40,8(0,3)	58,5(0,6)
Ni	17(6)	3,5(0,3)	72,5(0,5)	76,0(0,8)
Ru	7,5(2,3)	9,9(0,1)	48,1(0,2)	58,0(0,3)
Ag	10,5(3,4)	11,4(0,2)	38,2(0,2)	49,6(0,4)

Em determinação de seções de choque de ionização com feixe de elétrons o efeito da camada de oxidação é marcante, pois a profundidade de penetração dos elétrons é pouco maior que a espessura do filme, e a camada de óxido interfere no termo de *stopping power* (LIMANDRI, 2012). Por outro lado, na irradiação com feixe de íons, este efeito é menor e é geralmente ignorado na literatura de PIXE. Como frequentemente a densidade areal é obtida a partir da medida de espessura com técnicas ópticas, onde se supõe a composição homogênea monoelementar, pode-se incorrer em erros significativos por não considerar a combinação do elemento e de uma camada oxidada.

4.6 INCERTEZAS

As incertezas de cada parâmetro foram determinadas usando os critérios do NIST (TAYLOR, 1994), de tal forma a cobrir um intervalo de confiança de 68,27% com incerteza de um desvio-padrão. Em detalhes:

- Para as intensidades das linhas K foi usada a incerteza estatística (contagens^{1/2}), e para as medidas de Al foi acrescentada incerteza em relação ao *background*.
- Para as intensidades das linhas L foram usadas as incertezas fornecidas pelo *software* de ajuste das Gaussianas.

- c) No caso da eficiência intrínseca, os valores de incerteza foram fornecidos pelo fabricante, exceto na área efetiva. Nesse caso foi utilizada a precisão mecânica de torneamento estimada em 0,01 mm no raio da janela de entrada.
- d) A incerteza do ângulo sólido foi obtida a partir do desvio-padrão de uma série de medidas da distância entre o detector e o porta-amostras.
- e) Usando o valor de corrente incidente medido em um copo de Faraday, e comparando com a carga obtida por integração, determinou-se o máximo desvio entre os dois valores de número de partículas incidentes (3 desvios-padrão).
- f) O programa SIMNRA fornece a incerteza dos valores de densidade areal obtidos no *fitting*.

A propagação das incertezas foi calculada a partir de:

$$e_{f(x_j)} = \sqrt{\sum_j \left(\frac{\partial f(x_j)}{\partial x_j} e_{x_j} \right)^2} \quad (26)$$

onde $f(x_j)$ é a função dos parâmetros x_j (com incertezas e_{x_j} cada) para a qual a incerteza propagada é $e_{f(x_j)}$.

4.7 SEÇÃO DE CHOQUE DE PRODUÇÃO DE RAIOS X

4.7.1 Linhas K: Validação do Método

A determinação de seções de choque de produção eficaz de raios X induzida por prótons para linhas K de Al, Ti, Fe e Ni foi feita para verificar o método e validá-lo em uma faixa de energia dos fótons incidentes (referente à determinação da eficiência). Esta validação está baseada na comparação com dados da literatura que são abundantes para esta condição.

Usando os parâmetros determinados nas sessões acima, mais os coeficientes de fluorescência segundo Krause (KRAUSE, 1979) os valores de seção de choque de ionização de camada K para Al, Ti, Fe e Ni foram obtidos conforme:

$$\sigma_{K,Z}(E_0) = \sigma_{K,Z}^Y(E_0)/\omega_{K,Z} \quad (27)$$

e são apresentados na tabela 12. A unidade é o barn, que corresponde a 10^{-24} cm².

Tabela 12: Dados experimentais de Seção de Choque de Ionização de Camadas K, induzida por prótons.

E (MeV)	σ_{Al} (kbarns)	σ_{Ti} (barns)	σ_{Fe} (barns)	σ_{Ni} (barns)
0,7	9,5(0,4)	71,2(4,8)	15,3(0,8)	9,8(0,7)
0,8	11,6(0,5)	130,6(8,1)	21,8(1,0)	13,8(0,9)
0,9	13,6(0,6)	178 (11)	30,8(1,6)	19,9(1,2)
1,0	15,2(0,7)	239(14)	44,0(1,9)	26,8(1,6)
1,2	18,5(0,8)	348(20)	75,8(3,2)	42,0(2,7)
1,5	24,2(1,2)	600(33)	136,0(6,2)	76,0(4,9)
1,8	23,3(1,0)	812(35)	185,5(8,3)	109,3(4,5)
2,0	24,0(1,1)	931(40)	235(10)	140,5(6,2)

4.7.2 Linhas L

Uma vez que cada linha L, para Ag e Ru, possui a sua intensidade e a sua eficiência intrínseca, as seções de choque foram calculadas individualmente para cada linha (*j*). A seção de choque de cada subcamada é dada pela soma das seções de choque das linhas que a compreendem, e a seção de choque total é a soma das seções de choque de cada subcamada:

$$\sigma_L^Y(E_0) = \sum_s \sigma_{L_s}^Y(E_0) = \sum_s \sum_j \frac{Y_j(E_0)}{\varepsilon_j^i \frac{\Omega}{4\pi} N_p n_{at}} \quad (28)$$

Ao contrário do que foi feito com prótons (onde há certa unanimidade na escolha dos valores de Krause para fluorescência), aqui os dados não foram transformados em valores de seção de choque de ionização. Isso porque existem várias compilações de dados de fluorescência e de coeficientes de Coster-Kronig,

bastante distintos entre si. No caso das linhas L a comparação com os trabalhos de outros autores é facilitada com o uso da seção de choque de produção de raios X. Para comparar com a teoria, é suficiente especificar a base de dados usada para os coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig para converter os valores teóricos de seção de choque de ionização em valores de seção de choque de produção. Alguns *softwares*, como o ISICS11 usado neste trabalho, já vem com valores embutidos e fornecem a transformação. A escolha da base de dados de fluorescência e Coster-Kronig influi significativamente na comparação de valores experimentais e teóricos (MIRANDA, 2002).

As seções de choque de produção de raios X de camadas L estão nas tabelas 13 (prótons) e 14 (partículas alfa). Os valores de L_{total} foram obtidos pela soma dos valores das camadas L_1 , L_2 e L_3 , assim como a sua incerteza. A soma simples da incerteza é justificada pelo fato de que a determinação da área de cada linha é dependente da área das demais, limitada pela forma do espectro experimental.

Tabela 13: Dados experimentais de Seção de Choque de Produção de Raios X de Camadas L, induzida por prótons.

	E (MeV)	σ_{L1}(barns)	σ_{L2}(barns)	σ_{L3}(barns)	σ_{Ltotal}(barns)
Ag	0,7	4,5(1,9)	29,7(2,9)	87,8(4,5)	122,0(9,3)
	0,8	4,5(0,8)	40,8(1,9)	113,7(4,5)	159,0(7,1)
	0,9	5,2(1,0)	52,4(2,4)	141,8(5,6)	199,4(9,0)
	1,0	8,1(2,0)	62,4 (3,6)	171,3(7,3)	242(13)
	1,2	14,3(3,0)	85,2(5,2)	230(10)	330(18)
	1,5	27,9(2,1)	121,4(5,2)	349(13)	498(21)
	1,8	35,3(3,8)	164,9(7,8)	393(16)	593(27)
	2,0	37,7 (4,2)	157,5(8,4)	448(18)	643(31)
Ru	0,7	3,8(0,8)	34,1(1,6)	125,9(4,8)	163,8(7,2)
	0,8	6,6(1,0)	46,5(2,2)	164,7(6,5)	217,8(9,7)
	0,9	9,3(1,1)	65,2(2,9)	195,1(7,4)	270(11)
	1,0	11,1(1,0)	71,3(3,8)	231,5(8,7)	314(14)
	1,2	10,9 (1,7)	108,1(5,8)	294(11)	413(19)
	1,5	12,2(1,9)	131,9(6,5)	418(15)	552(24)

Tabela 14: Dados experimentais de Seção de Choque de Produção de Raios X de Camadas L, induzida por partículas alfa.

	E (MeV)	σ_{L1}(barns)	σ_{L2}(barns)	σ_{L3}(barns)	σ_{Ltotal}(barns)
Ag	4,0	17,4(3,8)	256(12)	647(26)	921(43)
	5,0	53(17)	353(25)	914(38)	1320(80)
	6,0	84(20)	475(31)	1193(55)	1751(106)
	6,9	79(22)	663(40)	1569(71)	2311(132)
Ru	4,0	30,3(6,7)	293(15)	935(38)	1258(59)
	5,0	60(17)	411(38)	1215(51)	1686(106)
	6,0	103(11)	458(24)	1700(69)	2261(105)
	6,9	132(14)	653(34)	2025(81)	2810(129)

5 DISCUSSÃO

5.1 CAMADA K

Os dados experimentais para as seções de choque para camadas K foram obtidos com o objetivo principal de validar a metodologia empregada neste trabalho, para então determinar valores inéditos de seções de choque de linhas L para Ru, e novos dados para Ag.

5.1.1 Comparação com dados experimentais da literatura

Devido ao grande volume de dados experimentais de seção de choque de produção e de ionização para linhas K, a melhor forma de fazer a comparação é através de compilações, que agrupam trabalhos em uma extensa faixa de energias do íon incidente e de número atômico da amostra, todos sob os mesmos critérios de validade.

A comparação com as compilações é facilitada ao transformar os dados experimentais de seção de choque de produção de raios X em valores de seção de choque de ionização. Isso porque, para linhas K, os coeficientes de fluorescência usados para fazer essa transformação são bem conhecidos para a maioria dos elementos, e é consenso geral dos autores usar o trabalho de Krause (KRAUSE, 1979) e apresentar os valores na forma de seção de choque de ionização.

Dentre as compilações, a citada com maior frequência é a de Paul (PAUL, 1989). No seu trabalho, Paul usou um conjunto inicial de 4000 pontos e os normalizou pelos valores previstos pela teoria ECPSSR. Essas razões foram submetidas ao seguinte critério de seleção:

$$r = \frac{\chi^2/m - 1}{\sqrt{2/m}} \quad (29)$$

onde m é o número de pontos usados da publicação avaliada e χ^2 é a soma dos quadrados dos desvios padrões. Todos os pontos com $r > 6$ foram descartados, e então o critério foi recalculado até que não restasse nenhum ponto nessa condição.

Os valores selecionados foram plotados em função da variável velocidade reduzida ξ , definida como:

$$\xi = (2/\theta)(v_1/v_{2K}) \quad (30)$$

onde

$$\theta = I_K R_y / (Z_2 - 0,3)^2 \quad (31)$$

$$v_{2K} = (Z_2 - 0,3) \sqrt{2R_y/m_e} \quad (32)$$

sendo v_1 a velocidade do projétil, v_{1K} é a velocidade de Bohr do elétron da camada K, I_K é a energia de ionização dessa camada, R_y é a energia de Rydberg e m_e é a massa do elétron. A variável ξ é o parâmetro utilizado na teoria ECPSSR, como foi visto na sessão 2.3.2. Paul dividiu os dados em 5 grupos, de acordo com o número atômico, e a cada grupo fez um ajuste polinomial. Assim, produziu tabelas de valores de referência de seção de choque de ionização. Todavia, ele chama atenção para o grupo de número atômico $11 < Z < 30$, em que o alumínio pode apresentar desvios importantes, tendo em vista que seus valores de referência são calculados com ponderação forte nos elementos mais pesados do grupo (principalmente Ni).

A partir de 1989 vários novos trabalhos nessa área foram desenvolvidos, obtendo dados mais precisos devido aos avanços tecnológicos nos sistemas de detecção e na capacidade de produzir filmes finos. O trabalho de Kahoul (KAHOUL, 2011) agrega dados obtidos entre 1992 e 2010 à três compilações famosas: Heitz, (HEITZ, 1982), Lapicki (LAPICKI, 1989) e a já citada compilação de Paul (PAUL, 1989) em um total de 5475 pontos. Ele faz uma redução semelhante à de Paul nos pontos, mas independente da teoria, e para cada elemento ajusta um polinômio de 4ª ordem.

A figura 19 mostra os dados obtidos neste trabalho (quadrados cheios) comparados com as duas compilações citadas: a de Paul (linha cheia) e a de Kahoul (linha pontilhada). Os círculos vazados representam os dados experimentais de Orlic (ORLIC, 1989). Para Al (figura 19 a) e Ti (figura 19 b) também estão mostrados os dados experimentais de Tribedi (TRIBEDI, 1992), representados por triângulos vazados.

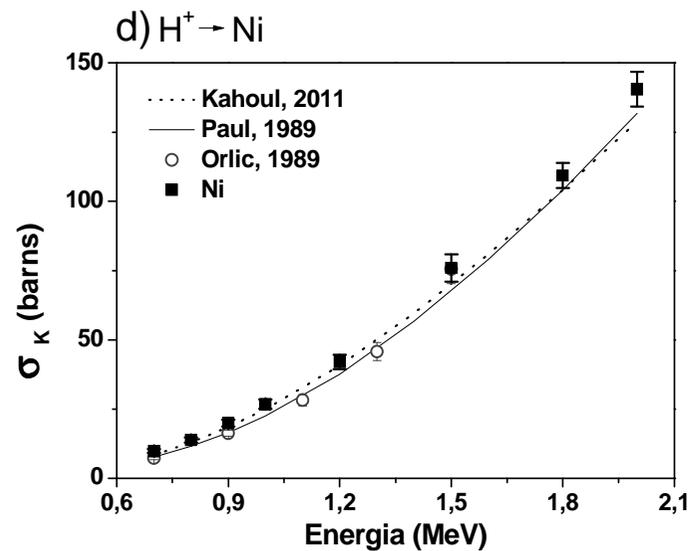
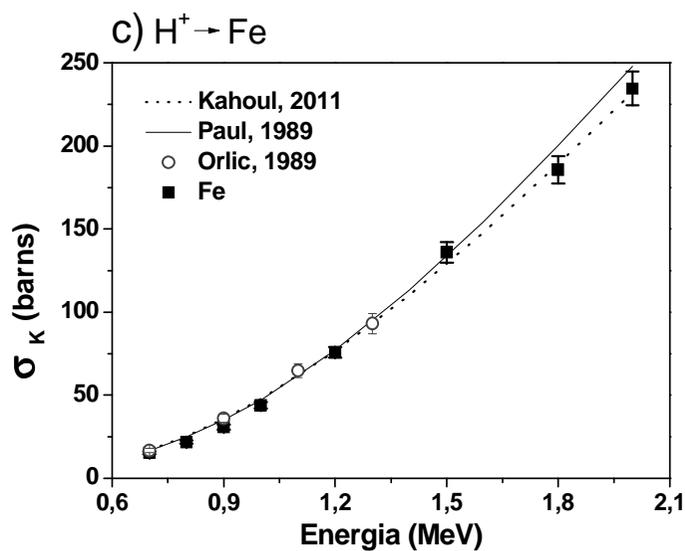
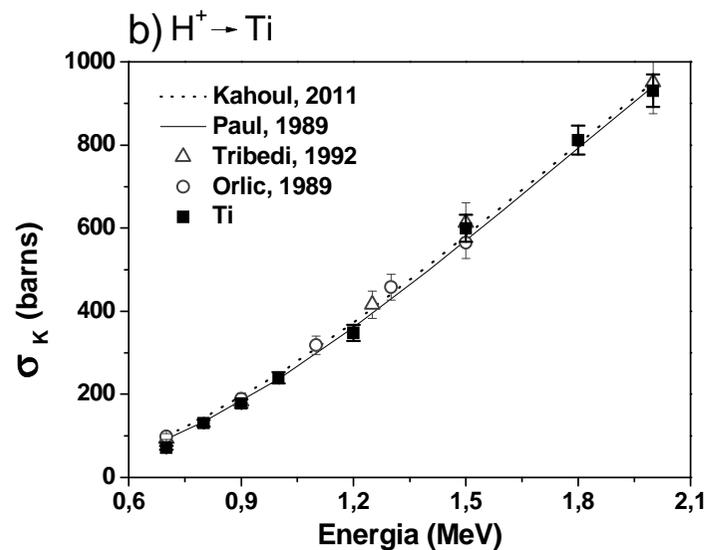
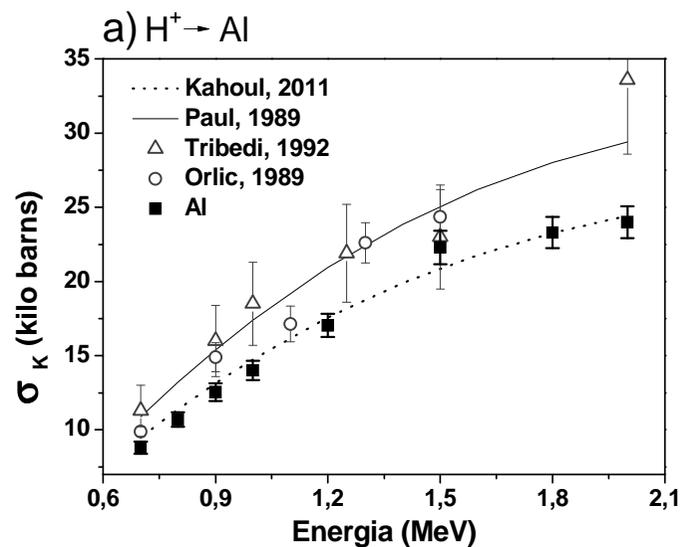


Figura 19: Valores de seção de choque de ionização induzida por prótons, de camada K de Al (a), Ti (b), Fe (c) e Ni (d), obtidos neste trabalho. As compilações de Paul (linha contínua) e Kahoul (linha pontilhada) aparecem, junto de outros dados experimentais (símbolos vazados).

Observando os gráficos dos elementos individualmente, constata-se que:

- a) Alumínio: enquanto os dados de Orlic oscilam entre as duas compilações, os pontos de Tribedi apresentam acordo inequívoco apenas com a compilação de Paul, apesar da grande incerteza. Os valores obtidos nesse trabalho concordam com a compilação de Kahoul exceto na energia de 1,5 MeV, que fica acima da compilação mesmo considerando a incerteza, e ficam sempre muito abaixo dos valores de Paul. Esse comportamento do alumínio já havia sido previsto por Paul, que afirmou que os valores experimentais poderiam ficar mais de 30% abaixo dos seus valores de referência. Entre os valores experimentais (este trabalho, Tribedi e Orlic), os dois últimos concordam entre si, mas os valores deste trabalho ficam consideravelmente abaixo, exceto para os pontos de 0,7 e 1,5 MeV;
- b) Titânio: os dados experimentais de todos os autores são consistentes com as compilações, que são praticamente idênticas;
- c) Ferro: As compilações divergem entre si apenas para energias altas, a partir de 1,3 MeV. Os dados de Orlic estão abaixo de 1,3 MeV e portanto na faixa de concordância, onde os dados obtidos aqui também estão de acordo. Para as energias de 1,8 e 2,0 MeV, os dados obtidos neste trabalho refletem o comportamento da compilação de Kahoul;
- d) Níquel: A compilação de Kahoul tem valores acima daquela de Paul até 1,8 MeV e levemente abaixo daqueles em energias mais altas. Dos valores obtidos por Orlic, três concordam apenas com a compilação de Paul. O ponto em 1,5 MeV (círculo exatamente atrás do quadrado representativo do valor obtido neste trabalho), tem um valor tão mais alto, que apenas no limite da barra de incerteza concorda com a compilação de Kahoul. Considerando a faixa das incertezas, os valores de Orlic e os obtidos neste trabalho concordam. Porém, os valores deste trabalho são descritos apenas pela compilação de Kahoul (à energia de 1,8 MeV as duas compilações se cruzam, e o ponto em 2,0 MeV está acima das duas compilações).

Os pontos em 1,5 MeV apresentam um comportamento acima da tendência dos demais. Revisando os registros das medidas no caderno de laboratório, constatou-se que as medidas começaram pela energia de 0,7 MeV, adquirindo espectros de todas as mostras para então mudar para a próxima energia, terminando em 1,5 MeV neste dia de análise. Constatou-se que a energia das partículas incidentes era maior que a nominal ao analisar os espectros do *background* gerado pelo substrato de carbono (figuras 10 e 11), em que o valor que pior concorda com as curvas fitadas é o de 1,5 MeV. Ajustando o valor da energia para concordar com os ajustes dentro da incerteza, obteve-se para este ponto um valor mínimo de energia de 1,55 MeV (a energia calculada para que o ponto ficasse exatamente sobre o ajuste das áreas é de 1,6 MeV, enquanto que para o ajuste do parâmetro x_c a energia exata seria 1,53 MeV).

Nas próximas figuras, o valor de seção de choque obtido nominalmente a 1,5 MeV será apresentado à energia de 1,55 MeV, com uma incerteza lateral de 0,05 MeV (abrangendo o valor nominal e os valores calculados).

5.1.2 Comparação com teorias e suas modificações

Como explicado na sessão de revisão bibliográfica, as duas teorias mais usadas para previsão de seção de choque de ionização são a PWBA e a ECPSSR. Apesar de ultrapassada, a comparação entre a PWBA e a ECPSSR é bastante útil para compreender o real efeito das modificações aplicadas pela teoria mais recente.

Os valores das duas teorias apresentados aqui foram obtidos com o programa ISICS 11. O programa também calcula correções menores da teoria ECPSSR, como a já citada *United Atom* (UA), a correção no cálculo do momentum transferido (R), e a correção da função de onda do elétron na camada K usando funções de onda do tipo Dirac-Hartree-Slater (hs).

A figura 20 mostra os dados obtidos nesse trabalho (quadrados) comparados com a teoria PWBA (linha tracejada), com a ECPSSR (linha contínua negra) e com a ECPSSR com correções: RECPSShsRUA (linha contínua cinza).

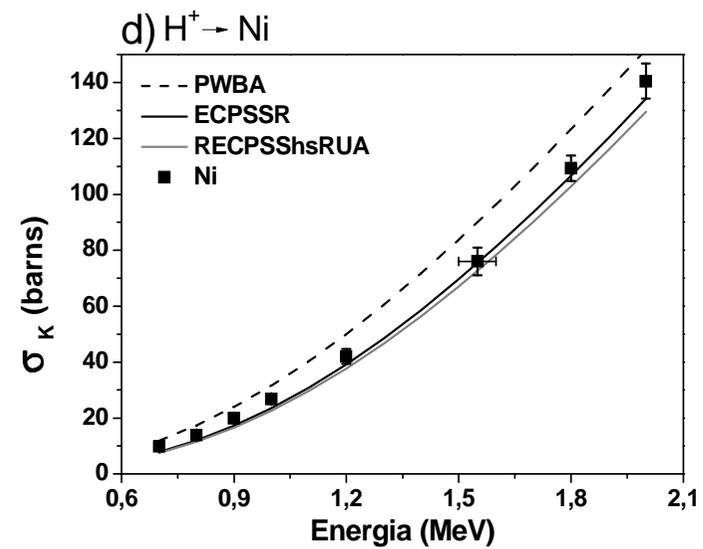
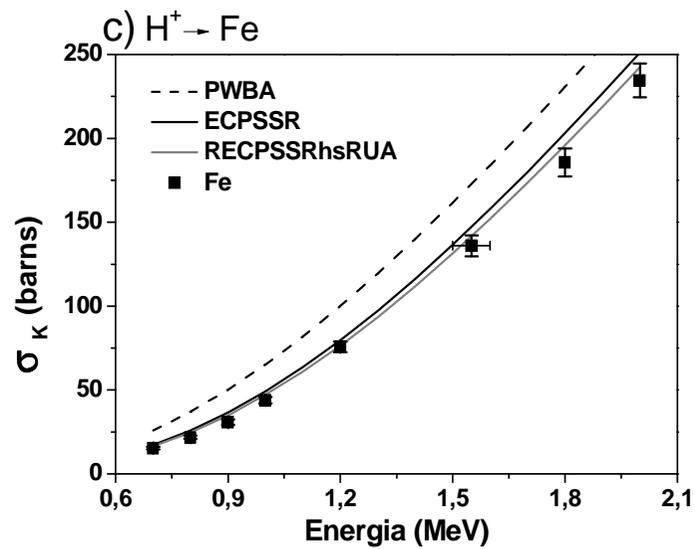
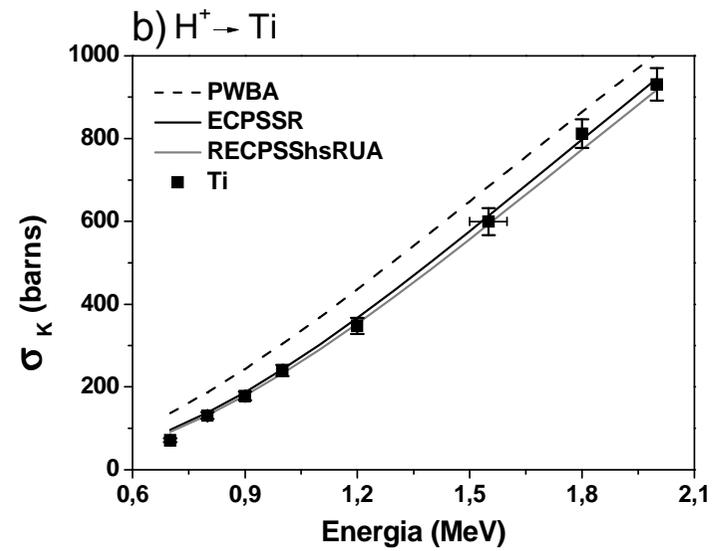
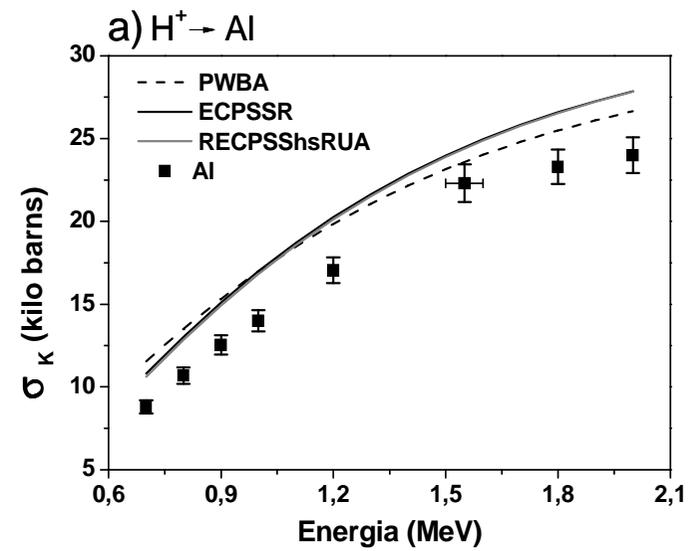


Figura 20: Valores de seção de choque de ionização induzida por prótons, de camada K de Al (a), Ti (b), Fe (c) e Ni (d), obtidos neste trabalho, comparados com as teorias PWBA (linha tracejada), ECPSSR (linha negra) e RECPSShsRUA (linha cinza).

Novamente, analisando elemento por elemento:

- a) Alumínio: os dados de seção de choque de ionização estão distantes de qualquer teoria demonstrada. Esse comportamento, no entanto, é bastante esperado. Como explicado por Lapicki (LAPICKI, 2005), a região de número atômico $10 < Z < 20$ é a mais problemática na determinação de coeficientes de fluorescência, em especial o alumínio. Usando um trabalho recente (KAHOUL, 2012) que calcula médias ponderadas dos valores de coeficiente de fluorescência disponíveis na literatura, chega-se ao valor de 0,0326, enquanto que o valor recomendado por Krause (KRAUSE, 1979) e usado em todos os trabalhos de seção de choque de ionização de camadas K é de 0,039. É importante ressaltar, contudo, que a incerteza nesse valor é maior que 40%, o que abrange o valor de Krause. Fica evidente que a adequação ou não da teoria, neste ponto, está fortemente vinculada à base de dados de coeficientes de fluorescência usados. A figura 21 mostra o efeito de usar o valor de 0,0326 indicado por Kahoul na comparação entre experimento e teoria. Nessas condições, a teoria ECPSSR descreve bem os pontos experimentais;

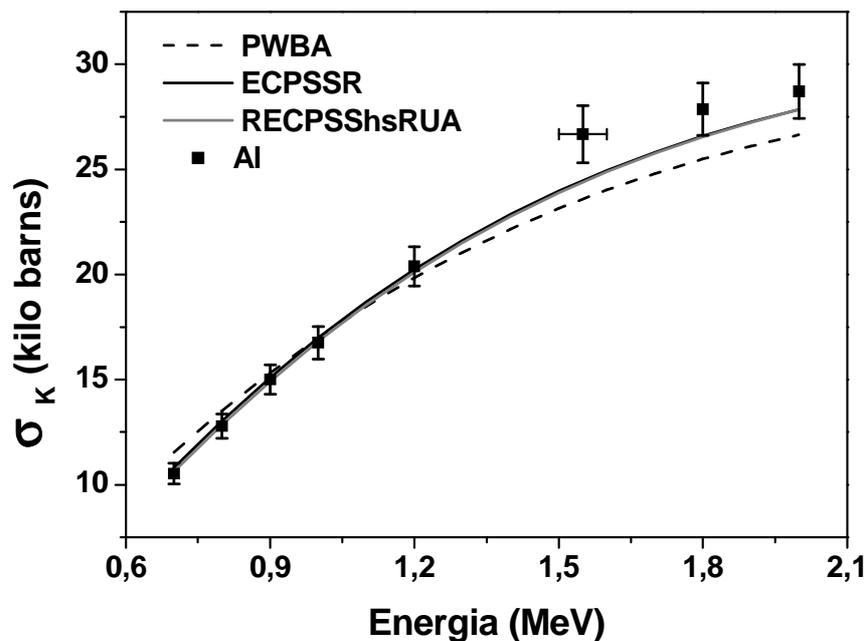


Figura 21: Dados de seção de choque de ionização de camada K de Al obtidos com o valor de 0,0326 para o coeficiente de fluorescência, comparados com as teorias.

- b) Titânio: As correções na teoria ECPSSR não parecem causar grande alteração nos valores previstos para seção de choque de ionização. Assim, considerando a incerteza experimental não é possível distinguir se as correções são ou não importantes, pois os dados deste trabalho estão de acordo com ambas. Todavia, é clara a necessidade de usar a teoria ECPSSR – com ou sem correções – no lugar da PWBA;
- c) Ferro: Já aqui o efeito das correções é mais pronunciado, e na comparação com os dados experimentais parecem ser necessárias, pois vários pontos estão de acordo apenas com a RECPSShsRUA;
- d) Níquel: Para o níquel a situação é contrária à do ferro, já que: as correções afastam a curva dos pontos experimentais.

De forma geral, a comparação dos dados obtidos neste trabalho com outros dados da literatura atesta a adequação dos procedimentos utilizados para chegar à seção de choque de ionização, enumerados a seguir:

- a) a determinação da eficiência do detector, tanto intrínseca quanto geométrica, em uma extensa faixa de energia dos fótons incidentes;
- b) a remoção de *background* dos espectros;
- c) a determinação de número de partículas incidentes;
- d) a determinação de densidade areal usando a técnica de RBS.

Considerando a confiabilidade dos dados obtidos para elementos com seção de choque de ionização conhecida, pode-se endossar a metodologia para obtenção de valores inéditos de seção de choque de produção de raios X de subcamadas L de Ru, e novos dados para Ag.

5.2 CAMADAS L

No caso de camadas L, as comparações são feitas usando os valores de seção de choque de produção de raios X. Com esta escolha se evita a influência dos coeficientes de fluorescência, que nas linhas L apresenta a dificuldade adicional dos coeficientes de Coster-Kronig, que não são bem determinados.

O uso de gaussianas para ajustar os picos foi avaliado comparando com o trabalho de Papp (PAPP, 1996) sobre *fitting* de espectros PIXE. Os resíduos obtidos aqui são menores que os obtidos por Papp ao ajustar lorentzianas, justificando o uso de gaussianas para separar a contribuição de cada linha L aos espectros de Ru e Ag.

5.2.1 Comparação com dados experimentais da literatura

Os dados de seção de choque de produção para linhas L são menos abundantes que para linhas K. Especificamente para os elementos Ru e Ag a quantidade de dados na literatura é ínfima.

5.2.1.1 Dados experimentais de Ag

No que diz respeito à produção de raios X induzida por partículas alfa, não foi encontrada nenhuma publicação com valores de seção de choque para energias coincidentes com a deste trabalho.

Para indução com prótons existe maior número de dados, porém os espectros são usualmente ajustados com 5 linhas, e não com 9, como feito neste trabalho. Devido à sobreposição dos picos é preciso notar que, por exemplo, a intensidade de uma linha L_{α} (proveniente da ionização da camada L_1) ajustada aqui não corresponde à mesma de uma publicação que tenha apenas 5 picos. Esta última vai abranger parte da intensidade da linha L_{η} (proveniente da ionização da camada L_2).

Como os dados de seção de choque de produção são geralmente apresentados em termos dessas 5 linhas, e não das 3 subcamadas (L_1 , L_2 e L_3), é mais conveniente fazer a comparação em termos da seção de choque de produção de raios X de camada L_{total} .

Os dados experimentais de referência para camadas L são da compilação de Orlic (ORLIC, 1994), que abrange mais de 6000 dados publicados entre 1982 e 1992. Todavia, para Ag estão apenas dados de linha $L_{\alpha+\eta}$. No mesmo ano da sua compilação, Orlic foi co-autor de um trabalho que contém dados experimentais para Ag (SOW, 1994). A partir da compilação de Orlic, Reis (REIS, 1996) fez uma aproximação semi-empírica usando valores teóricos, atribuindo desvios dos valores experimentais em relação à teoria a deficiências nos coeficientes de Coster-Kronig. A figura 22 apresenta os valores de seção de choque de produção de raios X de L_{total} deste trabalho, do trabalho de Sow e do de Reis.

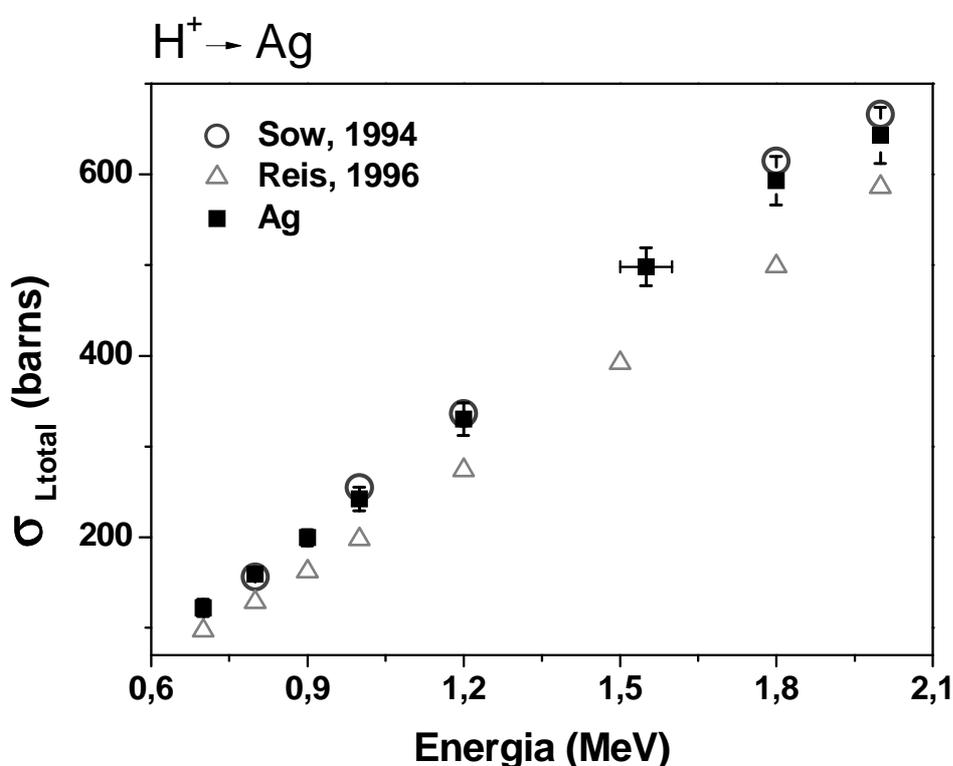


Figura 22: Dados de seção de choque de produção de raios X de camada L (total) de Ag deste trabalho (quadrados negros), da publicação de Sow (círculos vazados) e da publicação de Reis (triângulos vazados).

Os valores obtidos aqui são consistentes com os de Sow e diferem fortemente dos de Reis. Isso provavelmente se deve às correções que Reis aplicou para aproximar os dados da teoria.

Uma publicação mais recente com dados de L_{total} é a de Miranda (MIRANDA, 2004), mas apenas um ponto pode ser comparado: à energia de 0,7 MeV, Miranda obteve $119 \pm 7,6$ barns, enquanto que neste trabalho o valor foi de $122 \pm 9,3$ barns.

5.2.1.2 Dados experimentais de Ru

Para Ru existe apenas um artigo (MIRANDA, 2004), de seção de choque de produção de raios X de L_{total} induzida por prótons e uma única energia coincidente com este trabalho. O valor obtido por Miranda foi de 159 ± 20 barns. O deste trabalho foi de $163,8 \pm 7,2$ barns.

5.2.2 Comparação com teorias e suas modificações

Os valores teóricos foram obtidos da mesma forma descrita para as camadas K, porém sem as muitas pequenas correções da teoria ECPSSR, porque a única que se aplica a camadas L é a *United Atom* (UA). Porém os valores gerados para as energias e as partículas usadas neste trabalho são iguais aos da teoria ECPSSR calculada com *Separated Atom* (SA). Os valores previstos pela teoria com e sem modificação só diferem para energias menores que 1 MeV/amu (LAPICKI, 2002),

O programa ISICS 11 faz a transformação para seção de choque de produção de raios X usando os coeficientes de fluorescência e de Coster-Kronig sugeridos por Krause. Essa base de dados ainda é amplamente usada para camadas L, mesmo que alguns estudos recentes demonstrem que outras bases possam ser mais precisas (MIRANDA, 2002), ou resultam em valores mais consistentes com a teoria. Todavia, as discrepâncias são mais significativas para energias de prótons e partículas alfa mais baixas que as usadas neste trabalho.

É importante ressaltar que, no seu artigo de revisão sobre o *status* da teoria ECPSSR para camadas L, Lapicki (LAPICKI, 2002) começa o texto afirmando que “não existe teoria que dê boas previsões para ionização de subcamadas L por íons abaixo de 1 MeV/amu, mesmo para os íons mais leves – prótons”.

A figura 23 mostra os valores obtidos para a seção de choque de produção de raios X induzida por prótons para as três subcamadas L de Ag, comparados com as teorias PWBA (linha tracejada) e ECPSSR (linha contínua). A opção de mostrar as três subcamadas em gráficos distintos se justifica pela extensão da escala das ordenadas. As figuras subseqüentes mostram o mesmo conjunto de gráficos para a seção de choque de produção de raios X em Ag induzida com partículas alfa (figura 24), para seção de choque de produção de raios X induzida em Ru por prótons (figura 25) e por partículas alfa (figura 26).

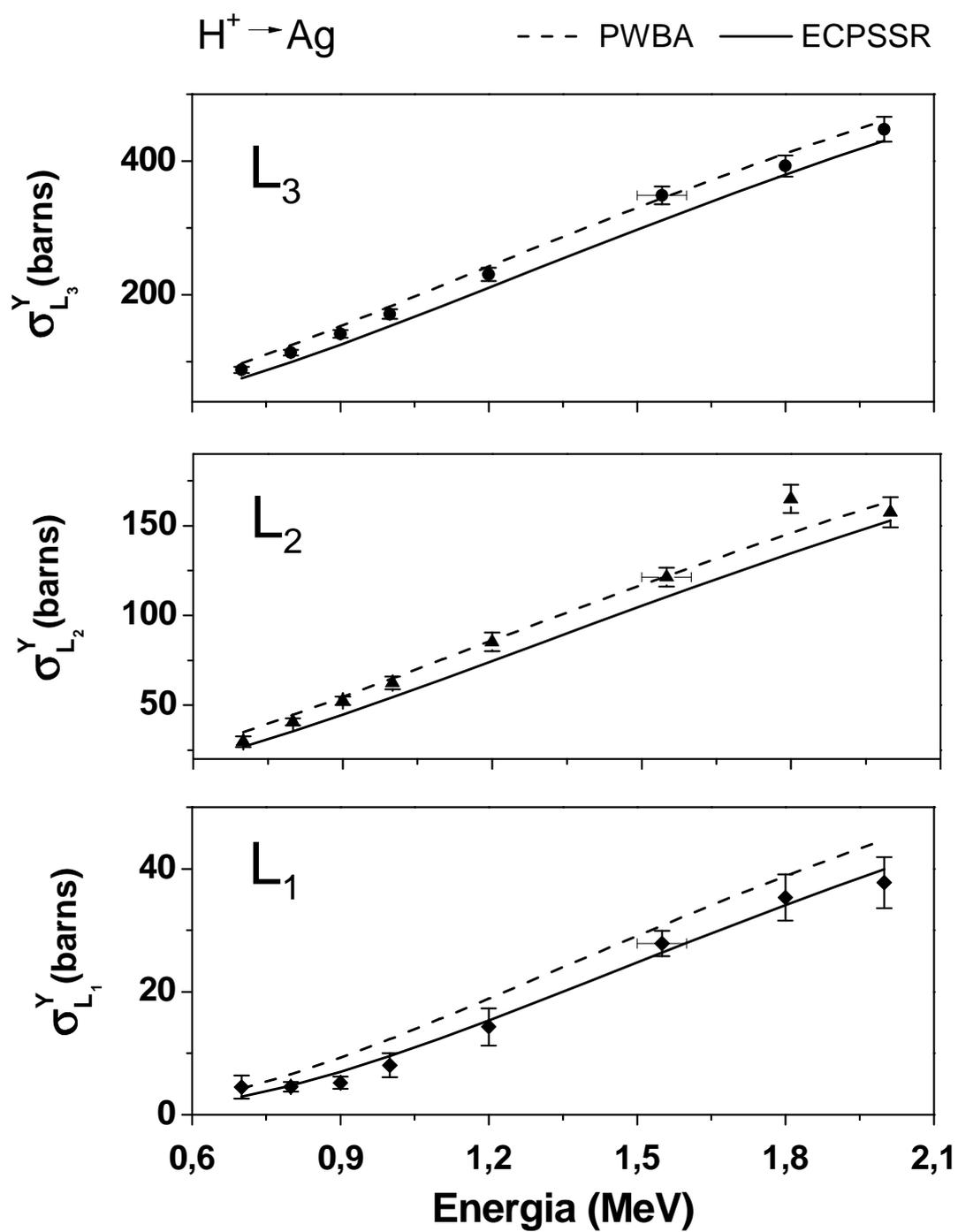


Figura 23: Dados de seção de choque de ionização de camadas L de Ag, induzidas por prótons, comparadas com as teorias PWBA (linha tracejada) e ECPSSR (linha contínua).

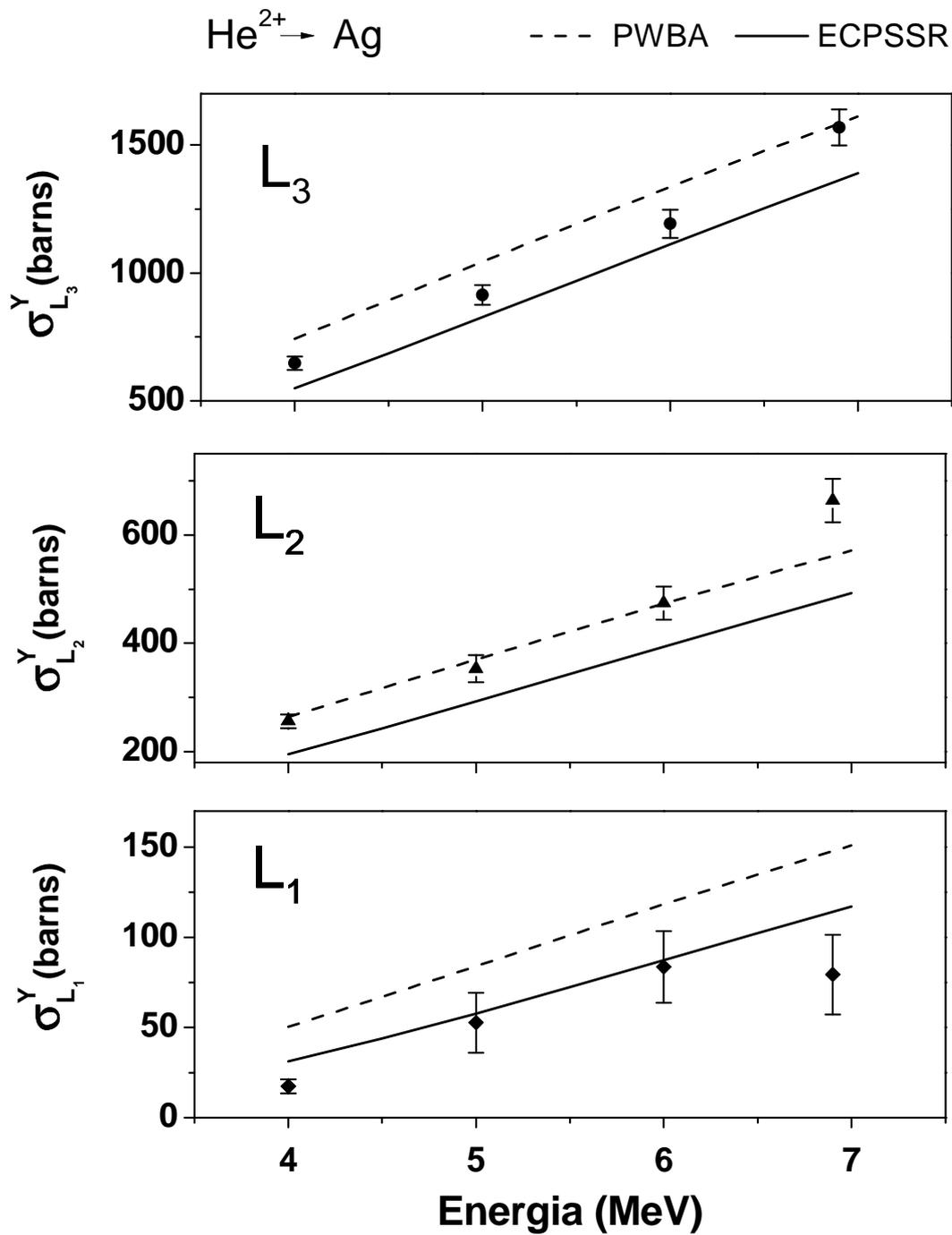


Figura 24: Dados de seção de choque de ionização de camadas L de Ag, induzidas por partículas alfa, comparadas com as teorias PWBA (linha tracejada) e ECPSSR (linha contínua).

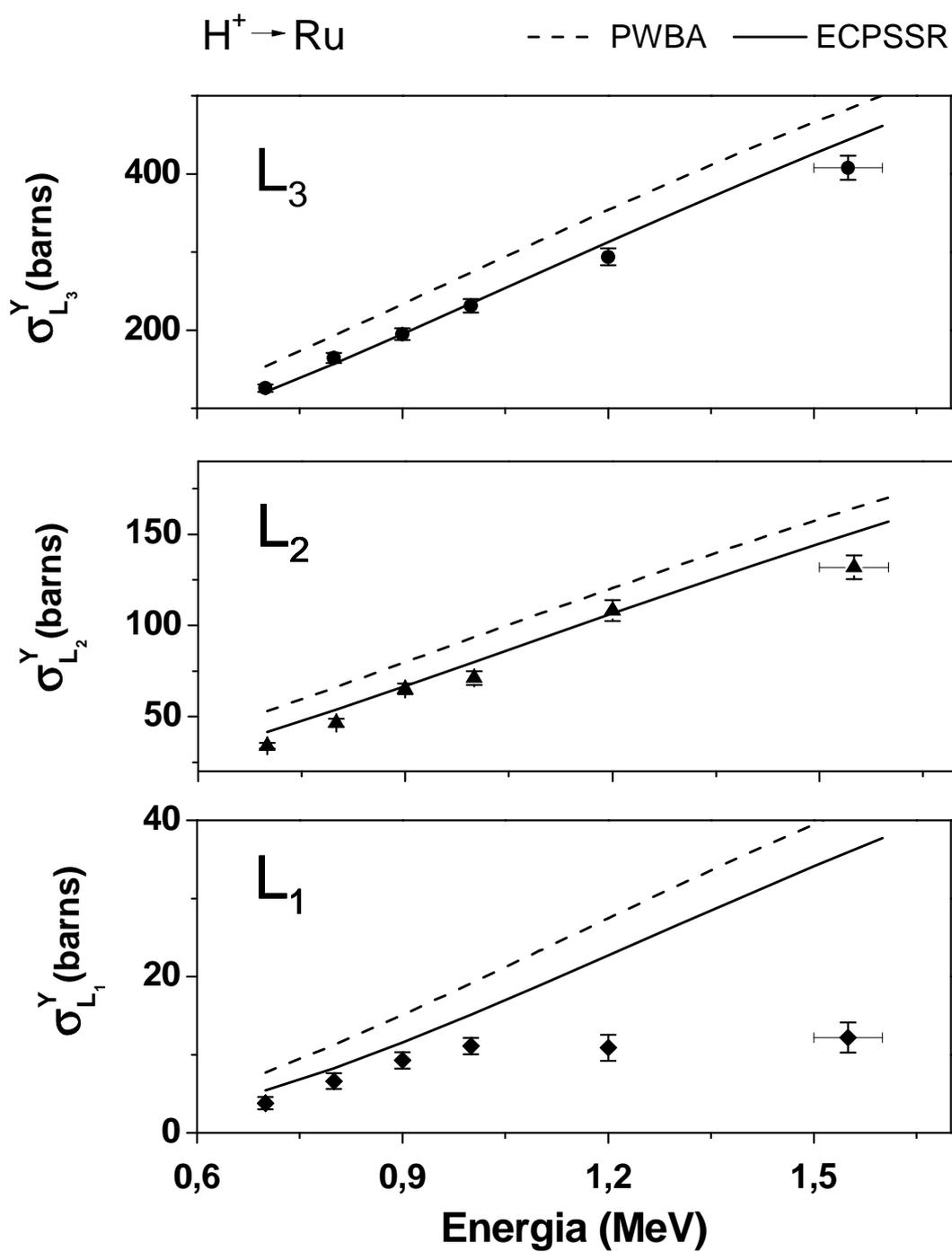


Figura 25: Dados de seção de choque de ionização de camadas L de Ru, induzidas por prótons, comparadas com as teorias PWBA (linha tracejada) e ECPSSR (linha contínua).

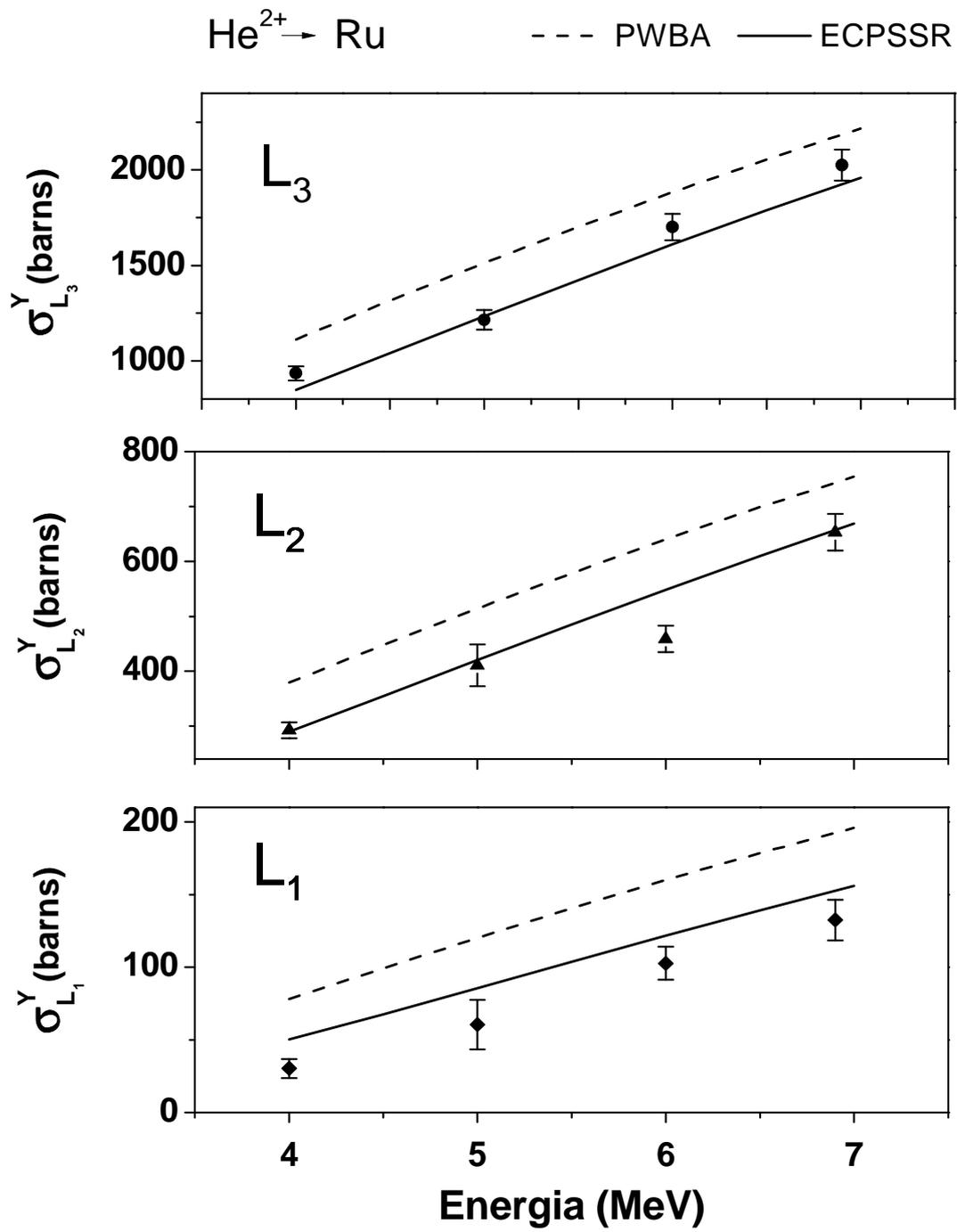


Figura 26: Dados de seção de choque de ionização de camadas L de Ru, induzidas por partículas alfa, comparadas com as teorias PWBA (linha tracejada) e ECPSSR (linha contínua).

- a) Ag – prótons: de forma geral, os pontos experimentais estão em razoável acordo com a teoria ECPSSR, sendo que para L_3 e L_2 a teoria subestima ligeiramente os valores. Para L_1 , que segundo Lapicki é o caso mais crítico de previsão da teoria, a ECPSSR fita muito bem os dados experimentais. O ponto a 1,5 MeV parece apresentar o mesmo comportamento já mencionado anteriormente. Outro ponto bastante singular é o de a seção de choque da subcamada L_2 na energia de 1,8 MeV. Os parâmetros das gaussianas ajustadas nas curvas não são diferentes para as energias vizinhas. Porém, na tabela 6 é possível observar que a contribuição da linha η tem um comportamento anômalo nessa energia. Uma possível explicação é a de que, à energia de 1,8 MeV o *background* se estende até a região dos picos, mas com uma intensidade muito pequena. Se a contribuição do *background* tiver sido subestimada, acarretaria em uma superestimação dos picos de menor energia: ℓ e η . Essa explicação é reforçada pelo fato de a linha ℓ também apresentar um valor acima da tendência esperada, embora o efeito na seção de choque não seja evidente, pois a linha ℓ tem intensidade muito menor que as outras contribuintes da subcamada L_3 : α e β_2 ;
- b) Ag – partículas alfa: tanto os valores para L_3 quanto para L_2 aparentam ser subestimados pela teoria, em especial L_2 . Novamente, a subcamada L_1 apresenta o melhor acordo, demonstrando uma tendência ligeiramente abaixo dos valores previstos. O comportamento geral pode ser explicado se os efeitos de *electron capture* (EC) estiverem sendo menosprezados nos cálculos da teoria. Esse efeito é mais evidente para He duplamente ionizado (partícula alfa) do que para prótons, e deveria ser mais importante para camadas mais externas do que para camadas internas;
- c) Ru – prótons: para a subcamada L_3 o acordo entre a teoria e os dados experimentais parece ótimo. A subcamada L_2 apresenta uma tendência um pouco abaixo dos valores teóricos, enquanto que para L_1 o comportamento é distinto do previsto pela teoria. Os parâmetros dos

ajustes das gaussianas se comportam de maneira coerente, exceto pela aparente saturação das intensidades;

- d) Ru – partículas alfa: os dados para L_3 são próximos dos valores da teoria. Para L_2 e L_1 , os dados mostram um comportamento abaixo do previsto. Todavia, para L_2 o comportamento ocorre devido ao ponto em 6,0 MeV, pois os outros estão de acordo com a estimativa teórica. Analisando os parâmetros das gaussianas deste ponto em 6 MeV, pode-se observar que as linhas η e β_1 são mais estreitas que as linhas de energias vizinhas (20% e 15%, respectivamente), enquanto que a linha α é ligeiramente mais larga (menos de 5%).

A fim de evitar eventuais singularidades nos ajustes, e já que a comparação com outros dados experimentais foi feita com os valores de seção de choque de produção de L_{total} , é conveniente também comparar esse parâmetro com a teoria. Uma forma de fazer essa comparação, bastante usual na literatura, é a avaliação da razão entre os valores experimentais e os previstos pela teoria. A figura 27 mostra essas razões para os valores de seção de choque de L_{total} obtidos neste trabalho:

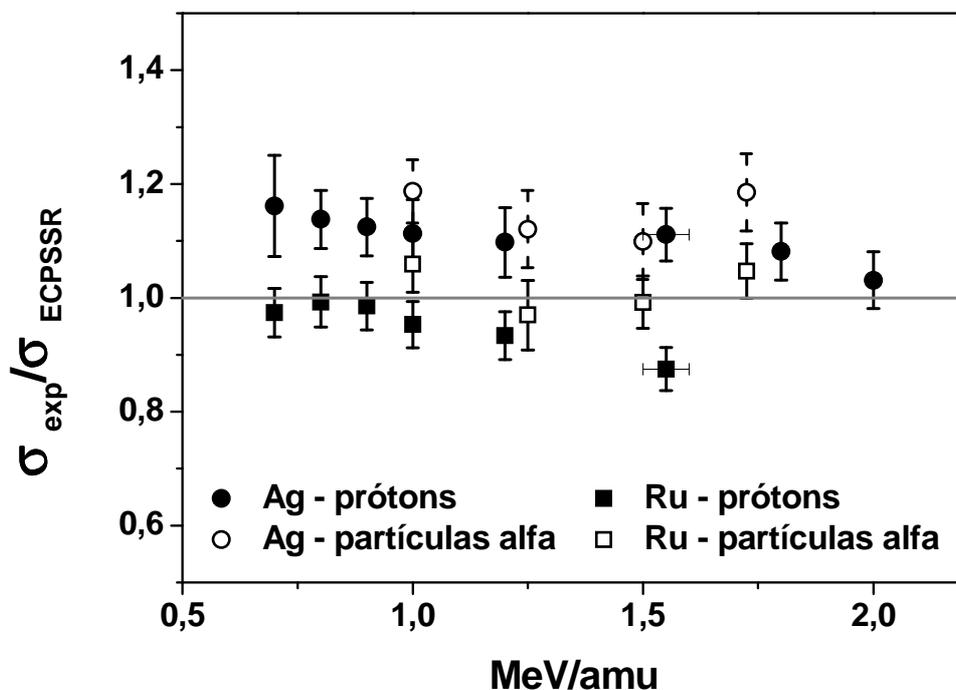


Figura 27: Razões entre os valores de seção de choque de produção de raios X de camada L (total) e os valores previstos pela teoria ECPSSR.

Esta figura mostra que a teoria prevê com relativo sucesso os valores para R_u , tanto ionizado com prótons quanto com partículas alfa, nesta faixa de energia. Entretanto, para Ag, cujos valores foram corroborados através da comparação com os dados de Sow (SOW, 1994), a teoria subestima os valores de seção de choque. Esse comportamento da teoria foi mencionado por Orlic (ORLIC, 1994b), que enfatizou que a ECPSSR continuamente subestima os valores de seção de choque de subcamada L_2 para todas as energias, enquanto que para L_3 isso ocorre apenas para energias muito baixas. Ele ainda chama a atenção para o fato de que as contribuições para L_1 sempre são tomadas apenas a partir da linha $\gamma_{2,3}$, inviabilizando a avaliação da adequação da teoria.

Lapicki (LAPICKI, 2002) afirma que o sucesso da teoria está diretamente relacionado com o sucesso na previsão de L_3 , que é a maior contribuinte de L_{total} , e que, para energias médias a altas, a teoria subestima os valores experimentais. Lapicki estende a faixa de sua observação acrescentando que para energias bastante baixas o comportamento é oposto.

6 CONCLUSÕES

A determinação experimental da seção de choque de ionização induzida por feixe de íons tem sido alvo de vários trabalhos nas últimas décadas, tendo em vista que este é um dos principais parâmetros que afetam a quantificação composicional de uma análise PIXE.

A base de dados existente privilegia as condições de análise mais usuais que incluem a irradiação com prótons e análise de linhas K dos elementos de uma amostra. Este aspecto foi utilizado neste trabalho como uma estratégia de comprovação da metodologia usada para a obtenção de valores experimentais das seções de choque associadas às linhas L dos elementos Ag e Ru.

Os valores obtidos neste trabalho para as seções de choque de ionização, induzida por feixe de prótons, de camada K dos elementos Al, Ti, Fe e Ni, são compatíveis com outros dados experimentais e compilações recentes. Na comparação com a teoria ECPSSR, os valores de seção de choque de ionização para alumínio apresentam desvios significativos e que podem ser atribuídos a dificuldades na determinação dos coeficientes de fluorescência. Para os outros elementos a teoria descreve bem o comportamento experimental observado.

Os resultados deste trabalho para a seção de choque de produção de raios X induzidas por prótons em camadas L de Ag e Ru são consistentes com os outros valores experimentais disponíveis na literatura. No caso do Ru, foi encontrado na literatura apenas um valor de comparação, que se mostrou compatível com os presentes dados. Para a comparação dos dados relativos a Ag, utilizou-se a seção de choque de produção de camada L total, que apresentaram concordância com os dados experimentais puros (sem nenhum tipo de correção) encontrados na literatura.

Os valores obtidos para as seções de choque de produção de subcamadas L e para L_{total} ionizadas com partículas alfa, tanto de Ag quanto de Ru na faixa de energia de 4,0-6,9 MeV são inéditos, assim como os dados para subcamadas L de Ru ionizado com prótons;

A comparação dos dados com a teoria ECPSSR mostra que a previsão dos comportamentos experimentais observados de seção de choque total são melhores para Ru do que para a Ag. Os valores previstos para as seções de choque deste último elemento são frequentemente subestimados pela teoria em quase todas as

subcamadas. Mesmo assim, a previsão da teoria para subcamada L_1 (nos dois elementos) apresentou melhor concordância do que a observada nos dados da literatura, confirmando a importância de se considerar nove linhas para o ajuste gaussiano do espectro de picos L, ao contrário da opção por cinco linhas usualmente encontrada na literatura.

7 PERSPECTIVAS

A avaliação da intensidade do *background* gerado pelo substrato de carbono em função da energia do feixe de íons foi utilizada como critério qualitativo do comportamento dos resultados, mostrando que alguns dos desvios observados nos dados de seção de choque podem ser atribuídos a pequenas diferenças entre os valores de energia nominal do feixe e a energia real. Esta observação indica que a implementação de um aparato de RBS na câmara de PIXE, para verificação da energia do feixe, é um procedimento importante para futuras determinações de seção de choque de ionização.

Com estes cuidados para melhorar ainda mais a qualidade dos dados, os próximos passos devem incluir:

- a) realizar medidas para subcamadas L de outros elementos e com outros íons incidentes, para os quais não existam dados experimentais;
- b) determinação de seções de choque de produção e ionização de subcamadas M;
- c) ampliar a faixa de energias do feixe incidente, principalmente para valores menores que 0,7 MeV/amu, pois é onde a teoria ECPSSR apresenta maiores discrepâncias com os poucos dados experimentais existentes;
- d) utilização de íons mais pesados e em distintos estados de carga (por exemplo: He⁺ e íons de Li); e
- e) estudo aprofundado das bases de dados de fluorescência e Coster-Kronig para determinação de seção de choque de ionização de subcamadas L.

REFERÊNCIAS

- ABDELLATIF, A.; Kahoul, A.; Deghfel, B.; Nekkab, M.; Medjadi, D. E. Analytical formulas for calculation of X-ray production cross sections by alpha ions. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 499-505, 2012.
- ABRAMOFF, M.D.; Magalhaes, P.J.; Ram, S.J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, v. 11, p. 36-42, 2004.
- BEARDEN, J.A. X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, v. 39, n. 1, p. 78-124, 1967.
- BECK, L. Improvement in detection limits by using helium ions for particle-induced x-ray emission. *X-Ray Spectrometry*, v. 34, p. 393-399, 2005.
- BENKA, O.; Kropf, A. Tables for plane-wave Born-approximation calculations of K- and L-shell ionization by protons. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 22, p. 219-233, 1978.
- BENKA, O. The influence of multiple ionizations upon fluorescence yield. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 4, p. 279-282, 1984.
- BERNARDES, S.; Tabacnicz, M. H. Trace and major elements in blood serum of melanoma patients by PIXE. *International Journal of PIXE*, v. 22, n. 1-2, p. 95-100, 2012.
- BERTOL, A. P. L.; Trincavelli, J.; Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A. Z. L-shell X-ray production cross sections induced by protons and alpha-particles in the 0.7-2.0 MeV/amu range for Ru and Ag. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, aceito para publicação.
- BIANCHINI, C.; Moneti, A. M. S.; Vizza, F. Mimicking the HDS Activity of Ruthenium-Based Catalysts. Homogeneous Hydrogenolysis of Benzo[b]thiophene. *Organometallics*, v. 17, p. 2636-2645, 1998.
- BOERMA, D. O.; Smit, E. P.; Roosnek, N. PIXE trace-element determination and its accuracy in the analysis of bile. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 36, p. 60-73, 1989.
- BOUFLEUR, L. A.; dos Santos, C. E. I.; Debastiani, R.; Yoneama, M. L.; Amaral, L.; Dias, J. F. Elemental characterization of Brazilian canned tuna fish using particle induced X-ray emission (PIXE). *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 30, p. 19-25, 2013.
- BRANDT, W.; Lapicki, G. Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles. *Physical Review A*, v. 23, n. 4, p. 1717-1729, 1981
- BRAZIEWICZ, J.; Braziewicz, E.; Ploskonka, J.; Pajek, M.; Osetynski, G. M. L-shell x-ray production cross sections by ^4He ion bombardment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 17, p. 3245-3253, 1984.

CHOI, B. –H.; Merzbacher, E.; Khandelwal, G. S. Tables for Born approximation calculations of L-subshell ionization by simple heavy charged particles. *Atomic Data*, v. 5, p. 291-30, 1973.

CIPOLLA, S. J. ISICS2011, an updated version of ISICS: A program for calculation K-, L-, and M-shell cross sections from PWBA and ECPSSR theories using a personal computer. *Computer Physics Communications*, v. 182, p. 2439-2440, 2011.

COHEN, D. D.; Harrigan, M. K- and L-shell ionization cross sections for protons and helium ions calculated in the ECPSSR theory. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 33, p. 255-343, 1985.

DIAS, J. F.; Bulla, A.; Yoneama, M.-L. Charging effects in thick insulation samples. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.189, p. 72-76, 2002

DUPOIS, T.; Chêne, G.; Mathis, F.; Marchal, A.; Philippe, M.; Garnir, H.-P.; Strivay, D. Preliminary experiments: High-energy alpha PIXE in archeometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.268, p. 1911-1915, 2010

FAZINIC, S.; Tadic, T.; Bogdanovic, I.; Jaksic, M.; Orlic, I.; Valkovic, V. K-shell ionization of V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu by 5-12 MeV carbon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.114, p. 232-236, 1996.

HEITZ, C.; Costa, G.; Cailleret, J.; Lagarde, G. Sections efficaces de production de rayons X-K,L par 1H et 4He. Rapport Interne CRN/PN, IReS, Strasbourg, France, 1982 em KAHOUL, A.; Deghfel, B.; Abdellatif, A.; Nekkab, M. New procedure calculation of K-shell ionization cross sections by proton impact. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, p. 1300-1311, 2011.

ISHII, K.; Morita, S. Scaling law for a continuum of X-rays produced by light –ion-atom collisions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 22, p. 68-71, 1987.

JOHANSSON, S. A. E.; Campbell, J. L.; Malqvist, K. G. Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE). [S. I.]: John Wiley & Sons, INC. 1995.

KAHOUL, A.; Deghfel, B.; Abdellatif, A.; Nekkab, M. New procedure calculation of K-shell ionization cross sections by proton impact. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 80, p. 1300-1311, 2011.

KAHOUL, A.; Aylikci, V.; Aylikci, A. K.; Cengiz, E.; Apaydin, G. Updated database and new empirical values for K-shell fluorescence yields. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 713-727, 2012.

KRAUSE, M. O. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 8, n. 2, p. 307-327, 1979.

KUBALA-KUKUS, A.; Pajek, M.; Kobzev, A. P.; Trautmann, D. K-shell ionization by low-energy ^{14}N ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.30, p. 5791-5804, 1997.

LAPICKI, G. Cross section for K-shell X-ray production by hydrogen and helium ions in elements from beryllium to uranium. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 18, n. 1, p 111-219, 1989.

LAPICKI, G. The status of theoretical L-subshell ionization cross sections for proton. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 189, p. 8-20, 2002.

LAPICKI, G. The status of theoretical K-shell ionization cross sections by protons. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 269-278, 2005.

LIMANDRI, S. P.; Vasconcellos, M. A. Z.; Hinrichs, R.; Trincavelli, J. Experimental determination of cross sections for K-shell ionization by electron impact for C, O, Al, Si and Ti. *Physical Review A*, v. 86, p. 042701, 2012.

LIU, Z.; Cipolla, S.J. ISICS: A program for calculating K-, L-, and M-shell cross sections from ECPSSR theory using a personal computer. *Computer Physics Communications*, v.97, p. 315-330, 1996.

MAYER, M. SIMNRA User Guide Technical Report IPP 9/113 Max Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.

MERZBACHER, E.; Lewis, H. W. X-ray production by heavy charged particles. *Handbuch Physics*, v. 34, p. 166, 1958 em ABDELLATIF, A.; Kahoul, A.; Deghfel, B.; Nekkab, M.; Medjadi, D. E. Analytical formulas for calculation of X-ray production cross sections by alpha ions. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 499-505, 2012.

MIRANDA, J.; Romo-Kröger, C.; Lugo-Licona, M. Effect of atomic parameters on L-shell X-ray production cross-sections by proton impact with energies below 1 MeV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.189, p. 21-26, 2002.

MIRANDA, J.; Lucio, O. G. de; Téllez, E. B.; Martínez, J. N. Multiple ionization effects on total L-shell X-ray production cross sections by proton impact. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 69, p. 257-263, 2004.

MUNGALL, J. E.; Andrews, D. R. A.; Cabri, L. J.; Sylvester, P. J.; Tubrett, M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, n. 17, p. 4349-4360, 2005

MUROZONO, K.; Ishii, K.; Yamazaki, H.; Matsuyama, S.; Iwasaki, S. PIXE spectrum analysis taking into account bremsstrahlung spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 150, p. 76-82, 1999.

ORLIC, I; Budnar, M.; Cindro, V.; Smit, Z.; Valkovic, V. Low-Z inner-shell ionization cross sections for 0.5-1.5 MeV H and He ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 41, p. 108-112, 1989.

ORLIC, I. Sow, C. H.; Tang, M. Experimental L-shell X-ray production and ionization cross sections for proton impact. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 56, p. 159-210, 1994.

ORLIC, I. Present status of the experimental L-shell ionization cross sections for light ion impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.87, p. 285-292, 1994(b).

PAPP, T.; Campbell, J. L. On the accuracy of the L-subshell ionization cross sections for proton impact I. Spectrum fitting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.114, p. 225-231, 1996.

PAUL, H.; Sacher, J. Fitted empirical reference cross sections for K-shell ionization by protons. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 42, p. 105-156, 1989.

PAUL, H.; Bolik, O. Fitted empirical reference cross sections for K-shell ionization by alpha particles. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 54, p. 75-131, 1993.

PÉREZ, P.; Bertol, A. P. L.; Rodríguez, T. P.; Vasconcellos, M. A. Z.; Trincavelli, J. C. Bremsstrahlung in carbon thick targets by proton incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, aceito para publicação.

PERILLO, E.; Spadaccini, G.; Vigilante, M.; Cuzzocrea, P. L-subshell ionization of Z~50 targets by ⁴He ion bombardment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 19, p. 4161-4170, 1986.

RE, A.; Lo Giudice, A.; Angelici, D.; Calusi, S.; Giuntini, L.; Massi, M.; Pratesi, G. Lapis lazuli provenance study by means of micro-PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 269, p. 2373-2377, 2011.

REIS, M. A.; Jesus, A. P. Semiempirical approximation to cross sections for L X-ray production by proton impact. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 63, p. 1-55, 1996.

ROMO-KRÖGER, C. M. A polynomial curve for ionization cross sections of the atomic K-shell induced by protons and heavier ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 136-138, p. 196-199, 1998.

ROMO-KRÖGER, C. M. An empirical curve describing the ionization cross-sections in atomic collisions involving heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 164-165, p. 349-352, 2000.

ROMO-KRÖGER, C. M. How the sensitivity in PIXE Elemental analysis is affected by the type of particle, cross-sections, background radiation and other factors? *Vacuum*, v. 84, p. 1250-1253, 2010.

SALEH, N. S. Use of PIXE analysis to determine trace metals in drinking water in Jordan. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, v. 74, p. 257-262, 1982.

SOW, C. H.; Orlic, I.; Osipowicz, T.; Tang, S. M. L X-ray production cross sections of medium Z elements for 0.4 to 2.0 MeV protons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 85, p. 133-137, 1994.

TAYLOR, B. N.; Kuyatt, C. E.; Guideline 1297 National Institute of Standards and Technology, 1994.

TRIBEDI, L. C.; Tandon, P. N. K-shell-ionization cross sections for low-Z elements ($11 \leq Z \leq 22$) by protons in the energy range 0.5-2.5 MeV. *Physical Review A*, v. 45, n. 11, p. 7860-7867, 1992.

WANG, C. W.; Yu, Y. C.; Lin, E.K.; Lee, C. H.; Chuang, F. T. Atomic K shell ionization of Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn by carbon ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 75, p. 44-48, 1993.

YU, Y. C.; Wang, C. W.; Lin, E. K.; Liu, T. Y.; Sun, H. L.; Chiou, J. W.; Lapicki, G. L x-ray production in lanthanide elements by 1-5 MeV helium ions. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 30, p. 5791-5804, 1997.