

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Ana Paula Lamberti Bertol

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PARÂMETROS ATÔMICOS ASSOCIADOS À
EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDA POR PARTÍCULAS**

PORTO ALEGRE

2017

Ana Paula Lamberti Bertol

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE
PARÂMETROS ATÔMICOS ASSOCIADOS À
EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDA POR
PARTÍCULAS

Tese de doutorado 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
Doutora em Física.

Orientador: Marcos Antonio Zen Vasconcellos

Coorientadora: Ruth Hinrichs

PORTO ALEGRE

2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, eu gostaria de agradecer aos meus orientadores, Marcos Vasconcellos e Ruth Hinrichs. Muito obrigada por terem me recebido quando eu tinha 17 anos de idade e terem tido um papel tão importante para que eu me tornasse a pessoa e a pesquisadora que eu sou.

Ao Laboratório de Implantação Iônica e toda sua equipe, pelo uso dos equipamentos e auxílio incondicional.

Ao professor Miguel Reis, pela orientação e acolhimento durante meu estágio sanduíche em Lisboa. E à Cristina Chaves, pelas conversas, risadas e troca de cultura.

Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro.

Aos amigos presentes nas diversas etapas ao longo desses quatro anos. Em especial ao Daniel, pela insistência e paciência.

À memória de 3 pessoas muito especiais:

Ao Paulo Borba, técnico do Laboratório de Implantação Iônica, parceiro de todas as medidas realizadas neste trabalho;

Ao Masahiro Hatori, melhor amigo. Obrigada por cuidar de mim, por sentir orgulho em todas as minhas realizações, por me ajudar mesmo quando eu dizia que não precisava, ao longo de 10 anos;

Ao meu pai, Jatir Bertol. Eu abandonaria ainda mais coisas pelos últimos meses que pude cuidar de ti.

E, por último, à minha mãe, Estelamaris Lamberti. A pessoa mais forte, mais resiliente, mais inteligente, mais determinada e mais divertida que eu conheço. Obrigada pelo exemplo diário, e por ser minha melhor amiga.

“A physicist is just an atom's way of looking at itself.”

Niels Bohr

RESUMO

A determinação experimental da seção de choque de produção de raios X induzida por feixe de íons tem sido objeto de vários trabalhos nas últimas décadas, tendo em vista que este é um dos principais fatores que afetam a quantificação composicional de uma análise PIXE baseada em parâmetros fundamentais (*standardless*). Compilações recentes de dados indicam a necessidade de um maior número de medidas experimentais das seções de choque de produção de raios X das várias camadas eletrônicas e com incidência de prótons e partículas alfa, dos coeficientes de fluorescência, Coster-Kronig e frações de intensidade de linhas.

Avanços tecnológicos e computacionais permitem a atualização destas bases de dados, facilitam a revisão da literatura, a comparação entre trabalhos e abordagens mais refinadas de parâmetros até o momento negligenciados. Por exemplo, a produção de filmes homogêneos ultrafinos (da ordem de alguns nm), que satisfazem as aproximações necessárias para obtenção experimental de parâmetros atômicos; a produção de detectores de Si(Li) sem região inativa de detecção (*dead layer*); o desenvolvimento de códigos de ajuste para uso em computadores pessoais, que tenham a capacidade de ajuste de muitas linhas simultâneas com funções não-analíticas, e que levem em conta fenômenos físicos do processo de detecção.

Este trabalho se utilizou desses avanços, tendo como objetivo principal a determinação experimental de seções de choque de produção de raios X das camadas eletrônicas K e L pela incidência de prótons e partículas alfa, para elementos selecionados. Os resultados obtidos contribuíram para preencher lacunas observadas nas bases de dados experimentais bem como propor valores de coeficientes de fluorescência que permitiram maior concordância dos dados com os modelos teóricos. Com o detalhamento da função resposta do detector, que passou a levar em conta a coleção incompleta de cargas no detector, foi possível constatar os efeitos de ionização múltipla dos átomos da amostra. Embora a importância desse efeito em PIXE seja reconhecida na literatura, ele é raramente percebido com detectores de Si(Li).

A aplicação de parâmetros fundamentais em análises PIXE *standardless* foi estudada relacionando a concentração de elementos traço com a cor de amostras de opala do RS.

ABSTRACT

The experimental determination of ion induced x-ray production cross sections has been the subject of several studies in the last decades, considering that this is one of the main factors affecting the compositional quantification of standardless PIXE analysis, based on fundamental parameters. Recent data compilations indicate the need for a greater number of experimental determinations of X-ray production cross sections of several electronic shells, induced by protons and alpha particles, and of the fluorescence yields, Coster-Kronig coefficients, and line intensity fractions.

Technological and computational advances allow the updating of these databases, facilitate the revision of the literature, comparison between works, and enable a more refined approach of parameters so far neglected. For example, the production of ultrafine homogeneous films (of a few nm thickness), which satisfy the “thin film” approximation, necessary to obtain experimental parameters; the production of Si(Li) detectors without dead layer; the development of fitting codes for use in personal computers that have the ability to adjust many simultaneous lines with non-analytical functions, taking into account physical phenomena of the detection process.

This work used these advances, having as main objective the experimental determination of X-ray production cross sections of K- and L-shells with incidence of protons and alpha particles, of a set of selected elements. The obtained results contributed to fill gaps in the experimental databases, as well as to propose values of fluorescence yields of some elements that allow better agreement of the data with theoretical models. With a more detailed description of the detector response function, which took into account the incomplete charge collection, it was possible to verify the multiple ionization effects of the atoms of the sample. Although the importance of this effect in PIXE is recognized in the literature, it had not been seen before with Si (Li) detectors.

The application of fundamental parameters in standardless PIXE analyses was studied by relating the concentration of trace elements to the color of opal samples from RS.

SUMÁRIO

1	Introdução	9
1.1	Estrutura do trabalho.....	12
1.2	Objetivos do trabalho.....	14
2	Revisão da literatura	15
2.1	Emissão de raios X induzidos por partículas.....	15
2.2	Modelos teóricos de seção de choque de ionização	18
2.2.1	<i>Plane Wave Born Approximation (PWBA)</i>	18
2.2.2	<i>Perturbed Stationary State (ECPSSR)</i>	20
2.2.3	Outras abordagens teóricas.....	22
2.3	Determinação experimental de seção de choque de produção de raios X.....	22
2.4	Seção de choque experimental <i>versus</i> teorias.....	26
2.4.1	Ionização da camada K induzida por prótons e partículas alfa	26
2.4.2	Ionização da camada L induzida por prótons e partículas alfa.....	29
2.4.3	Ionização múltipla	30
2.5	Análise PIXE <i>standardless</i>	33
3	Materiais e métodos.....	34
3.1	Produção de amostras	34
3.2	Caracterização de amostras	36
3.2.1	Fundamentação teórica da espectrometria de retroespalhamento Rutherford.....	36
3.2.2	Obtenção de espectros de RBS e quantificação da densidade areal	37

3.3	Medidas PIXE	39
3.3.1	Eficiência do detector EDS.....	40
3.3.2	Caracterização da configuração amostra-detector.....	44
3.3.3	Resolução do detector.....	45
3.3.4	Filtros de absorção.....	46
3.3.5	Quantificação do número de partículas	50
3.3.6	Obtenção dos espectros para determinação de parâmetros atômicos	51
3.4	Valores teóricos de seção de choque de ionização	53
3.5	PIXE em amostras de opala do RS.....	54
3.5.1	Análise qualitativa para relação entre traços e coloração.....	54
3.5.2	Metodologia de aplicação de análise quantitativa PIXE <i>standardless</i> a amostras de opala do RS.....	56
3.5.3	Relação de teor de elementos traço com cor em amostras de opala do RS.....	56
4	Análise de espectros PIXE	58
4.1	Análise de espectros PIXE considerando picos simétricos	59
4.1.1	Descrição do <i>background</i>	60
4.1.2	Linhas K: Gaussianas <i>versus</i> pseudo-Voigts.....	62
4.1.3	Linhas L: ajuste Gaussiano de múltiplas linhas	65
4.2	Análise dos espectros PIXE considerando assimetrias.....	68
4.2.1	Coleção incompleta de carga e função resposta	69
4.2.2	O código DT2	72
4.2.3	Ajuste de linhas L.....	74
4.3	Análise de espectros PIXE para quantificação	83
5	Resultados.....	87
	ARTIGO A	88
	ARTIGO B.....	94
	CONGRESSO A.....	99

ARTIGO C.....	106
ARTIGO D.....	112
CONGRESSO B.....	120
ARTIGO E.....	129
CAPÍTULO DE LIVRO A.....	146
ARTIGO F.....	153
CONGRESSO C.....	158
6 Conclusões.....	163
REFERÊNCIAS.....	166

1 Introdução

Em diferentes áreas científicas e tecnológicas é de fundamental importância conhecer a concentração de cada elemento no material em estudo. Nas técnicas de análise através da irradiação da amostra com um feixe de elétrons ou íons, ocorrem vários fenômenos tais como emissão de raios X característicos, radiação de freamento, emissão de elétrons secundários, emissão de luz e geração de calor. O sinal de raios X característicos é consequência da ionização de camadas eletrônicas internas dos átomos devido à interação com as partículas do feixe. Para cada elemento estes raios X apresentam energias características e sua intensidade de emissão é proporcional à concentração deste elemento na amostra.

Comparando-se a ionização induzida por íons com aquela por elétrons, a maior vantagem da primeira (PIXE, do inglês *particle induced X-ray emission*) é o *background* muito mais baixo em algumas regiões do espectro que aquele provocado pela desaceleração dos elétrons, o que permite detectar elementos traço ($\mu\text{g/g}$) nesta região espectral. Outra vantagem nesta técnica é que a alta energia das partículas permite extrair o feixe da câmara de vácuo para o ar (DUPOIS, 2010), especialmente relevante para análise de amostras maiores, que não podem ser seccionadas (como obras de arte e artefatos arqueológicos).

Tem sido frequente o uso simultâneo de diversas técnicas de caracterização durante a irradiação com o feixe de partículas. Por exemplo, na irradiação com partículas alfa pode-se medir PIXE, retroespalhamento de partículas alfa (RBS, do inglês *Rutherford backscattering spectrometry*), emissão de radiação gama (PIGE, do inglês *particle induced gamma emission*) e reação nuclear (NRA, do inglês *nuclear reaction analysis*), obtendo informações complementares sobre a amostra.

Utilizando diversos tipos de íons é possível privilegiar diferentes profundidades. Por exemplo, o alcance de prótons dentro da matéria é geralmente 10 vezes maior que o de partículas alfa da mesma energia. Assim, pode-se utilizar aquela partícula que apresenta a melhor sensibilidade para a profundidade de análise pretendida. Alguns autores propõem que

a sensibilidade de detecção de alguns elementos aumenta proporcionalmente com a massa do íon incidente (BECK, 2005).

Para análise quantitativa é necessário transformar a intensidade de raios X característicos em valores de concentração dos elementos constituintes da amostra. Duas abordagens são usuais:

- a) Aquisições de espectros na amostra e em padrões com concentrações conhecidas (material de referência certificado). A razão das intensidades de raios X característicos do elemento a ser analisado na amostra e no padrão é proporcional à razão das concentrações, sendo necessário considerar os efeitos de matriz (perda de energia das partículas e absorção da radiação gerada na amostra). 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 utilizar 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 importantes para análise quantitativa são: i) os referentes às probabilidades de ionização das diferentes camadas eletrônicas (seção de choque de ionização); ii) os de transição não-radiante de preenchimento de vacâncias por elétrons de diferentes subníveis de um mesmo nível (coeficientes de Coster-Kronig); iii) os de emissão de raios X característicos (coeficientes de fluorescência) e iv) os que definem de qual camada são provenientes os elétrons na transição (fração de linha). A combinação destes quatro 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 confiabilidade do valor desse parâmetro.

Valores experimentais da seção de choque de ionização induzida por feixe de prótons na camada eletrônica K são numerosos, e existem várias compilações de dados (PAUL, 1989; KAHOUL, 2011). 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*) para a maioria dos elementos e faixas de energia dos prótons (LAPICKI, 2005). Para elementos leves ($Z < 15$), no entanto, existem divergências entre compilações empíricas e semi-empíricas das seções de choque de ionização. Os valores experimentais de seção de choque de produção de raios X precisam ser divididos pelo coeficiente de fluorescência para obter a seção de choque de ionização, parâmetro que pode ser previsto teoricamente. Por sua vez, também as bases de dados de coeficientes de fluorescência discordam entre si.

Em relação às seções de choque de ionização induzidas por feixe de prótons das camadas eletrônicas 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 essas camadas é que as linhas correspondentes às diferentes subcamadas se sobrepõem nos espectros obtidos com detectores de estado sólido (Si(Li), SDD, HPGe). Em algumas publicações são apresentados dados para a seção de choque total (somando todas as linhas), em outros casos os dados se referem a grupos de linhas que estão na mesma região do espectro (α , β , γ) ou às subcamadas (L_{1-3} , M_{1-5}). Exceto para os dados de seção de choque total, as demais apresentações requerem, além dos coeficientes de fluorescência, o uso de coeficientes de Coster-Kronig e frações de linha para comparação com a teoria (MIRANDA, 2014).

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 provenientes da ionização das camadas L e M, não existem dados de seção de choque total para vários elementos. Dados de seção de choque de ionização das subcamadas L_1 , L_2 , L_3 e subcamadas M são ainda mais raros. Efeitos de ionização múltipla são geralmente negligenciados (MIRANDA, 2004).

Existe, portanto, a necessidade de um maior número de medidas experimentais de seções de choque de produção das várias camadas eletrônicas e com incidência de prótons e partículas alfa, assim como um estudo da confiabilidade dos valores de coeficientes de fluorescência, Coster-Kronig e frações de linha na literatura. Assim, este trabalho se insere no

esforço internacional da comunidade que investiga e desenvolve métodos e modelos para análise PIXE, tendo como objetivo principal a determinação experimental de parâmetros fundamentais necessários à quantificação *standarless* em PIXE. A utilização destes parâmetros é aplicada na quantificação de elementos traço em amostras do mineraloide opala.

1.1 Estrutura do trabalho

Esta tese está organizada no formato de apresentação dos artigos publicados durante o período de doutoramento, complementada com informações adicionais. Após esta breve introdução, são apresentados os capítulos de revisão da literatura, de materiais e métodos, os métodos de análise de espectros PIXE, de resultados (conforme os itens anteriormente apresentados) e de considerações finais.

A revisão da literatura e dos princípios básicos da técnica de PIXE, em que 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, é apresentada no capítulo 2.

Os procedimentos de preparação dos filmes finos de Al, Si, Ti, Fe, Ni, Hf e Au, 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. Nesse capítulo também são descritas as amostras de opala utilizadas, assim como os detalhes das medidas.

Os procedimentos de tratamento dos espectros em diferentes condições de medida, considerando ou não os efeitos de coleção incompleta de carga, incluindo o trabalho realizado durante o estágio sanduíche no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, sob a orientação do Professor Dr. Miguel Reis, financiado pelo programa Ciência sem Fronteiras da CAPES, serão discutidos no capítulo 4. Ainda neste capítulo, uma seção se dedica ao tratamento de espectros PIXE para análise quantitativa.

Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo 5, em que cada publicação está precedida por uma breve introdução, elucidando o contexto da contribuição do artigo para as lacunas existentes nos bancos de dados e na literatura. As participações em congresso serão explicadas individualmente, precedidas dos resumos publicados nos respectivos anais. No capítulo 6 são apresentadas as considerações finais sobre os principais tópicos abordados no trabalho.

Os resultados estão subdivididos em dez itens, dos quais os sete primeiros se referem à obtenção de dados de parâmetros fundamentais e os três últimos se referem à aplicação destes dados em amostras geológicas:

- 1) Obtenção da seção de choque de produção de raios X das camadas K induzida por prótons em Al, Si, Ti, Fe e Ni. A comparação com as compilações empíricas e com a teoria levaram à proposta de novos valores para os coeficientes de fluorescência de Al e Si (ARTIGO A: BERTOL, 2015A);
- 2) Comparação de seções de choque de produção de raios X induzidas por prótons, partículas alfa (He^{2+}) e He^+ em Ni. (ARTIGO B: BERTOL, 2015B);
- 3) Usando os dados publicados nos artigos A e B, foram aplicadas normalizações propostas na literatura para construção de uma curva universal de seção de choque de ionização de camadas K (CONGRESSO A, XXXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, no Encontro de Física 2016);
- 4) Determinação da seção de choque de produção de raios X de subcamadas L, induzida por prótons em Hf e Au, com ajuste Gaussiano dos picos (ARTIGO C: BERTOL, 2015C);
- 5) Desenvolvimento de metodologia de determinação de efeitos de coleção incompleta de carga característicos do detector em uso (ARTIGO D, submetido para Nuclear Instruments and Methods B);
- 6) Estudo da influência da coleção incompleta de carga na análise de espectros PIXE de linhas L (CONGRESSO B VIII *Taller de colisiones inelásticas en la materia*, 2016);
- 7) Comparação entre valores de seção de choque de produção de raios X de subcamadas L de Hf e Au induzida por prótons, considerando ou não efeitos de coleção incompleta de carga, e seções de choque para esses elementos induzidas por partículas alfa (ARTIGO E, em fase de conclusão);
- 8) Verificação qualitativa da presença de elementos traço em amostras de opala de diferentes colorações (CAPÍTULO DE LIVRO A, 2014);
- 9) Desenvolvimento de metodologia de análises *standardless* em amostras de opala do RS para quantificação de seus elementos traço (ARTIGO F: HINRICHS, 2015);

- 10) Análise quantitativa de elementos traço em amostras de opala do RS de diversas tonalidades para correlação da composição com a cor (CONGRESSO C, *International Congress of Applied Mineralogy, ICAM 2015*).

1.2 Objetivos do trabalho

O principal objetivo do trabalho é contribuir para validação e correção dos bancos de dados de parâmetros fundamentais utilizados para análise de PIXE *standardless*. Para elucidar os pontos abordados neste trabalho, a Tabela 1 mostra com diferentes tons de cinza a quantidade de dados de parâmetros fundamentais disponíveis na literatura, tanto em relação ao elemento quanto à energia da partícula incidente.

Tabela 1: Resultados produzidos nesta tese em relação à abundância de dados experimentais na literatura.

		Seção de choque de ionização		Raros dados experimentais	
		Prótons	Alfa		
K	Z<10				Poucos dados
	11<Z<40	ARTIGO A e CONGRESSO A	ARTIGO B e CONGRESSO A		
	Z>41				
L	TOTAL	ARTIGOS C e E	ARTIGO E	Alguns dados	
	SUBCAMADA (3)	ARTIGO C e E	ARTIGO E		
		Fluorescência	Taxa de emissão	Muitos dados	
K	Z<15	ARTIGO A			
	Z>15		ARTIGO B		
L	TOTAL		ARTIGO E e CONGRESSO B		
	SUBCAMADA (3)				
				Dados para quase todos os elementos e energias	

Os itens de 1 a 7 da enumeração dos resultados estão indicados no esquema. Pode-se verificar, que exceto no caso de elementos com $11 < Z < 40$ excitados com prótons, em que foi realizada a calibração de um procedimento confiável de medida e comparação com resultados experimentais existentes na literatura, os demais esforços foram direcionados para temas em que havia pouco subsídio experimental na literatura.

2 Revisão da literatura

2.1 Emissão de raios X induzidos por partículas

Quando uma amostra é bombardeada por um feixe de partículas ionizadas com energias na faixa de MeV, vários efeitos podem ocorrer na interação dos íons com os átomos da amostra. O efeito estudado neste trabalho é a ionização de uma camada eletrônica interna e a subsequente ocupação dessa vacância por um elétron de uma camada mais externa. A liberação da energia excedente pode ocorrer de duas formas principais: através da emissão de um fóton de raios X com energia igual à diferença de energia dos dois níveis eletrônicos; ou através da emissão de um elétron Auger. A probabilidade de que ocorra emissão de radiação é chamada de coeficiente de fluorescência (ω), e é própria de cada elemento e camada eletrônica. Na figura 1 estão mostradas as probabilidades de ocorrência de fluorescência e de emissão de elétrons Auger para ionização da camada eletrônica K para os diferentes números atômicos.

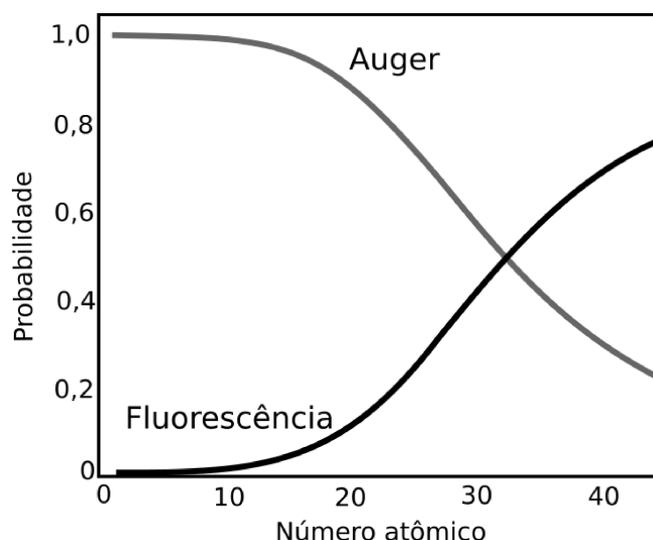


Figura 1: Probabilidade de ocorrência de fluorescência ou de emissão de elétrons Auger na desexcitação de elementos como função do número atômico (JOHANSSON, 1995).

As energias dos fótons de raios X emitidos são características de cada elemento. O conjunto de linhas características de um elemento é formado pelas combinações entre camada ionizada e camada que cede um elétron para preencher a vacância. Além do número quântico principal n , que identifica a camada K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$) etc., o número quântico de momentum angular, l (que varia de 0 a $n-1$) e de momentum de spin ($s=1/2$), através do acoplamento spin-órbita (j entre $l-s$ a $l+s$), levam a um desdobramento dos níveis em subníveis: para L tem-se L_1, L_2 e L_3 ; para M, M_1 até M_5 , e assim por diante. A figura 2 (a) mostra um diagrama das principais transições entre níveis de energia para um átomo médio-pesado, com a nomenclatura de Siegbahn para as transições. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC do inglês *International Union for Pure and Applied Chemistry*) recomenda que as transições sejam nomeadas conforme as subcamadas envolvidas no processo (subcamada da ionização inicial- final, por exemplo, a linha $L\alpha_1$ é chamada de L_3M_5). Na figura 2 (b) está a dependência da energia dos raios X característicos com o número atômico (Lei de Moseley).

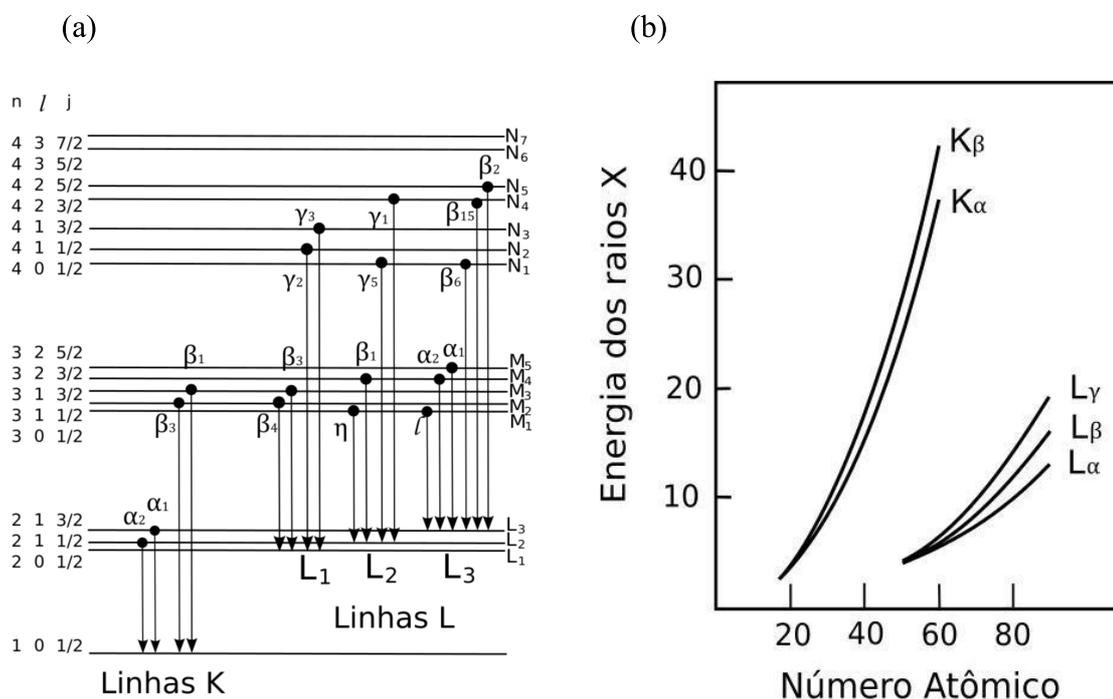


Figura 2: (a) Níveis de energia e transições por emissão de raios X característicos (notação de Siegbahn); (b) Lei de Moseley: Energia dos raios X característicos K e L como função do número atômico (JOHANSSON, 1995).

Um espectro de emissão de raios X característicos induzidos por partículas (PIXE) é formado pelo conjunto de linhas gerado quando as partículas do feixe ionizam os átomos da amostra, somado ao sinal contínuo de raios X (*background*) (JOHANSSON, 1995).

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 contribuição destes efeitos é apresentada de forma esquemática na figura 3.

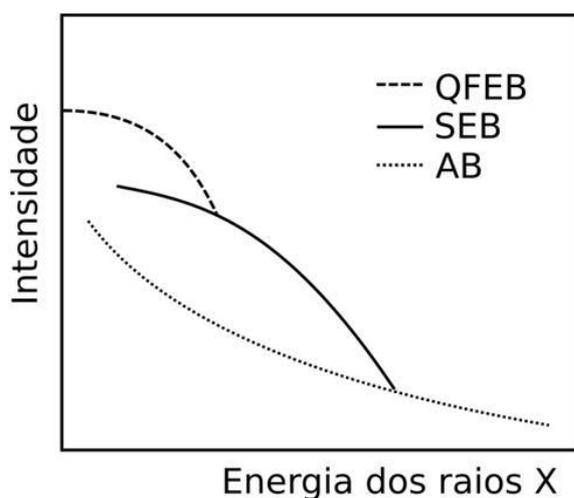


Figura 3: Representação esquemática dos principais componentes do *background* em um espectro de PIXE (JOHANSSON, 1995).

A contribuição na região de menor energia no espectro é devida ao mecanismo proveniente da desaceleração de elétrons que podem ser considerados livres (QFEB), por terem inicialmente velocidade muito menor em relação à velocidade da partícula incidente. A máxima energia que pode ser transferida para um elétron livre, na situação de uma colisão frontal com transferência máxima de momento linear, é $4mE/M$, onde m é a massa do elétron e M e E são, respectivamente, a massa e a energia da partícula incidente. A partir de certa energia predomina o freamento dos elétrons secundários (SEB) ejetados pelo alvo devido a colisões inelásticas. Nas regiões de maior energia, o *background* é dominado pelo processo que ocorre quando um elétron de uma camada interna é acelerado pela partícula incidente até um estado virtual de alta energia, retornando ao seu estado original (AB).

O espectro de raios X característicos acima deste *background* permite determinar quais elementos compõem a amostra e informar a concentração desses elementos. Na região em que o *background* cai praticamente a zero, a técnica permite determinar teores muito baixos de elementos, fazendo do PIXE uma das poucas técnicas de quantificação de

elementos traço (concentrações da ordem de $\mu\text{g/g}$) que não requer pulverização ou dissolução da amostra.

Se padrões semelhantes à amostra estão disponíveis para calibração, é possível realizar a análise através da comparação das intensidades do mesmo elemento na amostra e no padrão, medidas sob as mesmas condições analíticas. Neste caso os parâmetros atômicos, geométricos e de eficiência do detector são cancelados na razão de intensidades. Já a análise quantitativa sem padrões (*standardless*), para o caso de uma amostra completamente desconhecida ou sem padrões para comparação, necessita do conhecimento de parâmetros experimentais (eficiência de detecção, ângulo sólido relativo de detecção, massa, energia e carga total de partículas incidentes, etc.) e físicos (seção de choque de ionização, coeficiente de fluorescência, absorção da radiação emitida pela própria amostra, freamento dos íons dentro da matéria, etc.) para calcular as concentrações correspondentes às intensidades medidas no espectro.

Os parâmetros físicos enumerados acima dependem do número atômico. A seção de choque de ionização, no entanto, também depende do tipo e da energia da partícula incidente. Quando o processo de ionização é seguido de uma emissão de raios X característicos, pode-se obter experimentalmente a seção de choque de produção de raios X. Esta determinação em função da energia de diferentes partículas incidentes é o assunto principal deste trabalho.

Nas seções seguintes serão apresentados os modelos teóricos e semi-empíricos de seção de choque de ionização de átomos por partículas e as abordagens utilizadas para determinação experimental da seção de choque de produção de raios X para diversos elementos e partículas incidentes.

2.2 Modelos teóricos de seção de choque de ionização

2.2.1 *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 K de um átomo, usando aproximação de Born de primeira ordem em teoria de espalhamento (*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:

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

com

$$\begin{aligned} \sigma_{0s} &= 8\pi a_0^2 \left(\frac{Z_1^2}{Z_{2s}^4} \right) \\ \theta_s &= 2n^2 \frac{U_{2s}}{Z_{2s}^2} \\ \eta_s &= 2 \frac{E_1}{M_1 Z_{2s}^2} \end{aligned} \quad (2)$$

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}), n é o número quântico principal 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:

$$F_s \left(\frac{\eta_s}{\theta_s^2}, \theta_s \right) = \left(\frac{\eta_s}{\theta_s^2} \right) f_s(\eta_s, \theta_s) \quad (3)$$

com

$$\begin{aligned} f_s(\eta_s, \theta_s) &= \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{dQ}{Q^2} |F_{W,s}(Q)|^2 \\ W &= 2 \frac{\Delta E}{Z_{2s}^2} = k^2 + \frac{1}{n^2} \\ Q &= \frac{q^2}{Z_{2s}^2} \end{aligned} \quad (4)$$

onde ΔE é a energia transferida e $\hbar q$ é o momentum transferido (CIPOLLA, 2011).

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 de elétron livre com função de onda ψ_w é:

$$F_{W,s}(Q) = \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \psi_s(\mathbf{r}) \psi_W^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5)$$

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

2.2.2 *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 não seja aplicável à situação de aceleradores de baixas energias (menores que 1 MeV) e para elementos pesados. Em 1981, Brandt e Lapicki publicaram as bases de uma nova teoria de seção de choque de ionização induzida por partículas (BRANDT, 1981). Esta teoria **CPSSR** consiste em uma série de correções da PWBA, e leva em conta o efeito da deflexão e mudança de velocidade do projétil devido ao campo Coulombiano (**C**) do núcleo do alvo, descrevendo 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 aumento temporário 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, posteriormente 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 (BRANDT, 1981).

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

$$\sigma^{ECPSSR} = C_s^E (dq_{0s} \zeta_s) \sigma_s^{EPWBA} \left(\frac{m_s^R \left(\frac{\xi_s}{\zeta_s} \right) \eta_s}{(\zeta_s \theta_s)^2}, \zeta_s \theta_s \right) \quad (6)$$

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. Vários outros autores 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 $Z_1/Z_2 < \theta_s/2$ (θ_s é a energia de ligação reduzida);
- b) 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, descrita pela variável ξ_s .

ECPSSR - UA (*United Atom*)

Dentre as correções propostas na teoria ECPSSR, a mais significativa é a *United Atom* (LAPICKI, 2005). 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:

$$\zeta_s^{UA} = (1 + Z_1/Z_{2s})^2 \theta_s^{UA} / \theta_s. \quad (7)$$

O critério de aplicação da correção é:

$$\zeta_s \Rightarrow \zeta_s^{USA} \equiv \begin{cases} \zeta_s^{UA} & \text{quando } \zeta_s^{UA} \leq \zeta_s^{SA} \\ \zeta_s^{SA} & \text{quando } \zeta_s^{SA} \leq \zeta_s^{UA} \end{cases} \quad (8)$$

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 (PAUL, 1993).

2.2.3 Outras abordagens teóricas

Em alguns casos específicos, outras abordagens teóricas podem fornecer valores mais adequados de seções de choque de ionização. Para incidência de íons mais pesados que He^{2+} , por exemplo, a ECPSSR deve ser aplicada considerando uma série de correções (SINGH, 2006; BRAZIEWICZ, 2010). Alguns trabalhos na literatura reportam resultados mais próximos dos valores experimentais em regiões específicas da curva de seção de choque da subcamada L_1 com outros modelos que não o ECPSSR (MUKOYAMA, 1999).

No entanto, como será melhor explicado na seção 2.4: Seção de choque experimental *versus* teorias, a comparação dos valores experimentais com as previsões teóricas para subcamadas L é prejudicado pelas discrepâncias nas bases de dados dos coeficientes usados para converter valores de seção de choque de produção de raios X em valores de seção de choque de ionização. Nesse contexto, as possíveis melhorias no uso de uma teoria que não a ECPSSR se tornam incertas.

Neste trabalho a teoria ECPSSR será sistematicamente usada como valor teórico de seção de choque de ionização para comparação com os valores experimentais obtidos. De acordo com cada caso, as correções que se aplicam também serão apresentadas.

2.3 Determinação experimental de seção de choque de produção de raios X

Quando um íon (p) penetra a matéria, em seu caminho (x) até ionizar um átomo ele perde energia (E) dependendo da composição da matriz (M) com densidade ρ , de acordo com uma função característica chamada poder de freamento (*stopping power*) ($S_{M,p}(E)$).

$$S_{M,p}(E) = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}. \quad (9)$$

Na situação mais simples (ionização da camada K), o átomo tem uma probabilidade $\omega_{Z,K}$ de fluorescência. Dessa fluorescência, uma fração $b_{Z,K,i}$ é proveniente da transição da camada eletrônica i , que cedeu um elétron para preencher a vacância em K. Uma fração destes raios X é detectada em um ângulo sólido $\Omega/4\pi$, relativo à área exposta do detector. Este, por sua vez, possui uma eficiência intrínseca ε_X , função da energia (X) do fóton. Entre o local de geração do fóton e a superfície do detector poderá ocorrer absorção, e apenas uma parcela dos fótons gerados será transmitida, dependendo da matriz e da energia do fóton ($T_{M,X}$). O caminho de atenuação está relacionado com a profundidade (x) e a energia em que a interação ocorreu e, portanto, $T_{M,X}$ também é função de $S_{M,p}(E)$. A geração de raios X é diretamente proporcional ao número de partículas que incidem na amostra (N_p) e ao número de átomos por unidade de área ($N\tau$) do elemento Z na amostra. Assim, a intensidade final em um espectro de PIXE, prevista para uma linha proveniente da ionização da camada K e preenchida por um elétron da camada i , é descrita por:

$$Y_{K,Z,i}(E) = [\omega_{Z,K}] [b_{Z,K,i}] [N_p] [N\tau][\varepsilon_X] \left[\frac{\Omega}{4\pi} \right] \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_{Z,K,p}(E) T_{M,X}(E)}{S_{M,p}(E)} dE \quad (10)$$

onde $\sigma_{Z,K,p}(E)$ é a seção de choque de ionização da camada K do elemento Z por uma partícula p , como função da energia E dessa partícula. O produto $\omega_{Z,K} \sigma_{Z,K,p}$ é a seção de choque de produção de raios X da camada K do elemento Z , induzida pela partícula p com energia E (JOHANSSON, 1995).

Na situação de uma amostra monoelementar na forma de um filme suficientemente fino para que todas as interações dos íons com os átomos da amostra ocorram com a mesma energia, e tal que a absorção da radiação pela matriz possa ser negligenciada, a seção de choque passa a ser função apenas da energia de incidência da partícula (E_0). Nessa condição, a equação se reduz a:

$$Y_{K,Z,i}(E_0) = [\omega_{Z,K}] [b_{Z,K,i}] [N_p] [N\tau][\varepsilon_X] \left[\frac{\Omega}{4\pi} \right] [\sigma_{Z,K,p}(E_0)]. \quad (11)$$

Determinando-se o valor da densidade areal ($N\tau$), o número de partículas incidentes (N_p) e a eficiência e geometria de detecção (ε_X e $\Omega/4\pi$, respectivamente), a seção de choque de produção de raios X da linha $[b_{Z,K,i}]$, que corresponde ao produto $[\omega_{Z,K}] [b_{Z,K,i}] [\sigma_{Z,K,p}(E)]$, pode ser isolada em termos de parâmetros experimentais conhecidos. Se somarmos todas as linhas i provenientes da ionização da mesma camada (uma vez que $\sum_i b_{Z,K,i} = 1$), a seção de choque de produção de raios X de uma camada K pode ser determinada experimentalmente como:

$$[\omega_{Z,K}] [\sigma_{Z,K,p}(E_0)] = \sum_i \frac{Y_{K,Z,i}(E_0)}{[N_p] [N\tau] [\varepsilon_X] \left[\frac{\Omega}{4\pi}\right]}. \quad (12)$$

Daqui em diante a seção de choque de ionização da camada K será denominada σ_K , enquanto que a seção de choque de produção de raios X será denominada σ_{K-X} . O elemento, o tipo e a energia da partícula incidente serão especificados em cada contexto.

A situação é mais complexa no caso da camada L, que é composta por três subcamadas. Cada uma possui uma probabilidade de ionização σ_{L_n} , um coeficiente de fluorescência ω_{L_n} e frações de intensidade $b_{L_n,i}$.

Além disso, ainda podem ocorrer transferências de vacâncias de uma subcamada para outra sem emissão de radiação (processo de Coster-Kronig), de modo que o fóton emitido tenha a energia característica de uma transição proveniente da subcamada final, e não da que foi efetivamente ionizada. Os coeficientes de Coster-Kronig são representados nas equações 13 por $f_{1,2}$, $f_{1,3}$ e $f_{2,3}$. A seção de choque de ionização de cada uma das camadas será uma seção de choque efetiva, descrita por:

$$\begin{aligned} \sigma_{L_1}^{eff} &= \sigma_{L_1} \\ \sigma_{L_2}^{eff} &= \sigma_{L_2} + f_{1,2}\sigma_{L_1} \\ \sigma_{L_3}^{eff} &= \sigma_{L_3} + f_{2,3}\sigma_{L_2} + (f_{1,3} + f_{1,2}f_{2,3} + f'_{1,3})\sigma_{L_1} \end{aligned} \quad (13)$$

onde $f'_{1,3}$ é uma pequena probabilidade de transferência radiante de uma vacância da subcamada L_1 para a L_3 (JOHANSSON, 1995). A figura 4 ilustra o comportamento desses coeficientes, juntamente com os da fluorescência e da probabilidade de emissão de elétrons Auger para subcamadas L, como função do número atômico (KRAUSE, 1979).

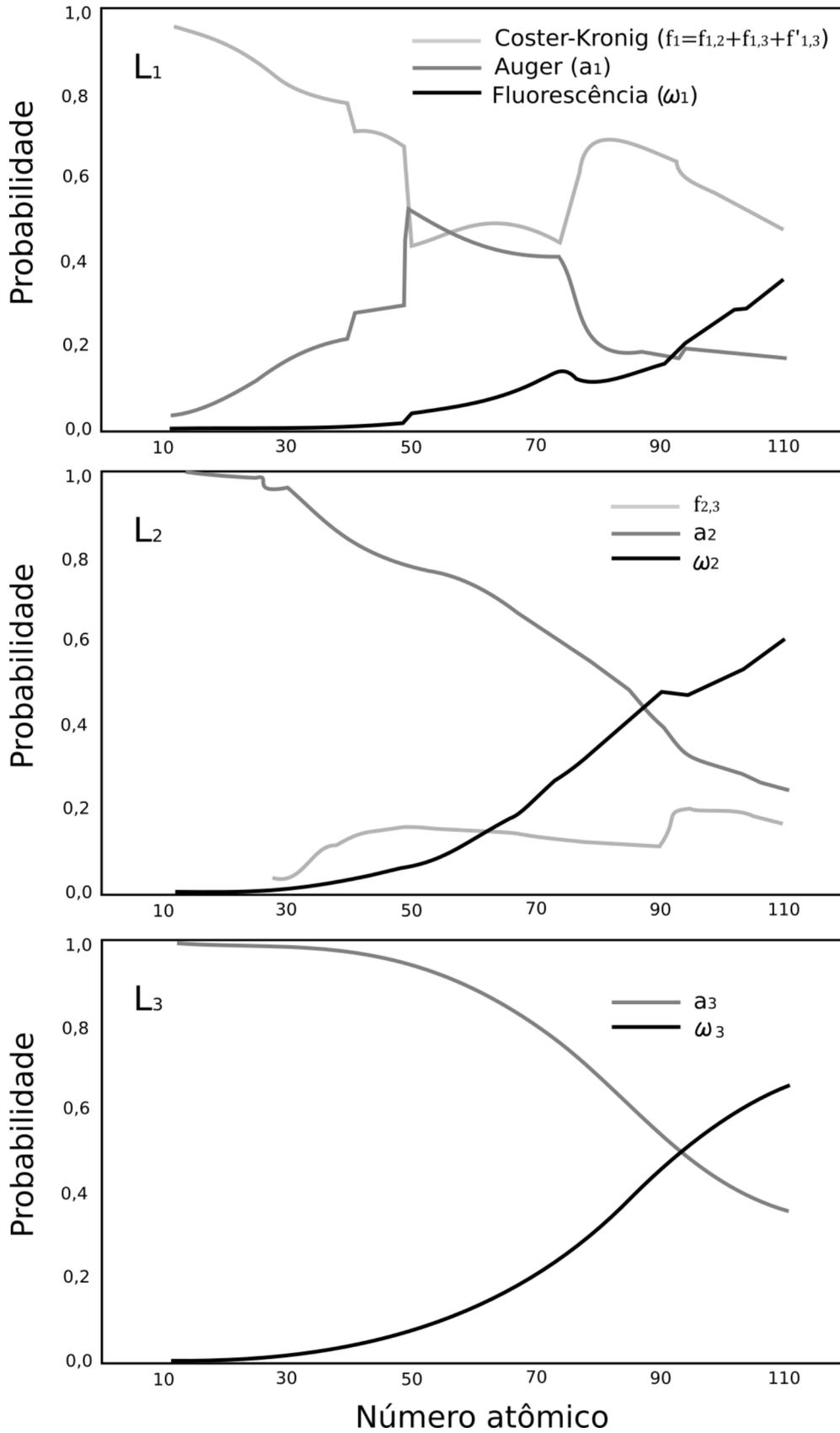


Figura 4: Probabilidades de ocorrência de fluorescência, emissão de elétrons Auger ou transferências de vacâncias (Coster-Kronig) entre subcamadas L. Adaptado de (KRAUSE, 1979).

É importante ressaltar que a comparação entre seção de choque de ionização, parâmetro previsto pela teoria, e seção de choque de produção de raios X, obtida experimentalmente, não pode ser desvinculada da escolha da base de dados de coeficientes de fluorescência (e de Coster-Kronig, para o caso de subcamadas L). Assim, nas próximas seções será discutido o *status* da comparação entre dados experimentais de seção de choque de produção de raios X e teorias para as diversas faixas de número atômico, camadas ionizadas, energia das partículas incidentes e massa da partícula, mas também a situação dos coeficientes de fluorescência, dos coeficientes de Coster-Kronig e das frações de linha $b_{Z,C,i}$, utilizados em muitos trabalhos na literatura.

2.4 Seção de choque experimental *versus* teorias

2.4.1 Ionização da camada K induzida por prótons e partículas alfa

Os valores de seção de choque de ionização da camada K induzida por prótons estão bem estabelecidos na literatura para a maioria dos elementos, tanto experimental quanto teoricamente. Existem várias compilações de dados, ajustes empíricos e comparações com as teorias PWBA, ECPSSR e suas modificações.

Em 2005, Lapicki publicou uma análise sobre o *status* da teoria ECPSSR e suas modificações, comparando os valores teóricos com os dados experimentais disponíveis. De forma geral, a teoria reproduz os valores experimentais para elementos na faixa intermediária de número atômico. Para elementos pesados, a teoria é adequada apenas para prótons com energia superior a 1 MeV (LAPICKI, 2005).

Para ionização induzida com partículas alfa a situação é semelhante, porém existem menos dados experimentais para verificação da teoria.

Tanto no caso de prótons como partículas alfa, para alvos de elementos leves ($Z < 15$), a comparação dos valores experimentais da seção de choque de produção de raios X com os valores teóricos de seção de choque de ionização é prejudicada pela dispersão dos valores de coeficientes de fluorescência das diferentes bases de dados. A figura 5 ilustra o número de

dados experimentais disponíveis para calcular os coeficientes de fluorescência dos diferentes elementos (KAHOUL, 2012), permitindo verificar a escassez de dados para alguns elementos.

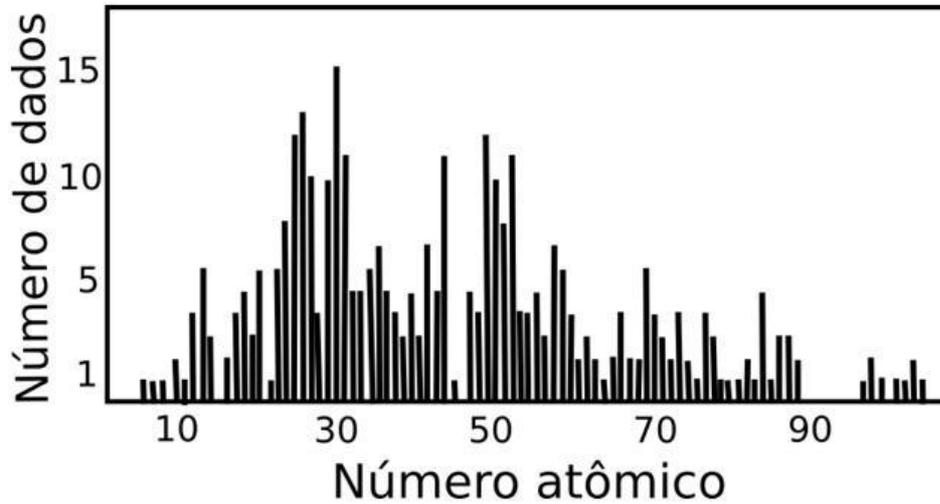


Figura 5: Distribuição de dados experimentais de coeficiente de fluorescência de camada K como função do número atômico. Adaptado de (KAHOUL, 2012).

Existem duas compilações de dados de seção de choque de ionizações induzida por prótons na literatura. A de Paul, semi-empírica (PAUL, 1989) e a de Kahoul, baseada apenas em dados experimentais (KAHOUL, 2011). As duas apresentam diferenças relevantes para elementos leves.

Para estabelecer a base de dados semi-empírica, Paul selecionou valores experimentais que concordam com a teoria ECPSSR, utilizando os coeficientes de fluorescência propostos por Krause (KRAUSE 1979). Ele interpolou as curvas para grupos de números atômicos ($4 \leq Z \leq 10$, $11 \leq Z \leq 30$, $31 \leq Z \leq 40$, $41 \leq Z \leq 60$ e $61 \leq Z \leq 92$), em que os valores de seção de choque de ionização de elementos mais leves de cada grupo são influenciados pelo comportamento dos elementos mais pesados.

A compilação empírica de Kahoul, além de mais recente, usa todos os dados experimentais disponíveis na literatura para gerar as curvas de seção de choque de produção de raios X em função da energia para cada elemento. Os coeficientes de fluorescência (de Krause) são utilizados somente para a transformação em valores de seção de choque de ionização, no final do processo.

Para ilustrar as divergências entre as duas bases de dados para elementos leves, foram extraídos os valores para incidência de prótons de 2 MeV em elementos com número atômico entre 9 e 22, mostrados na figura 6.

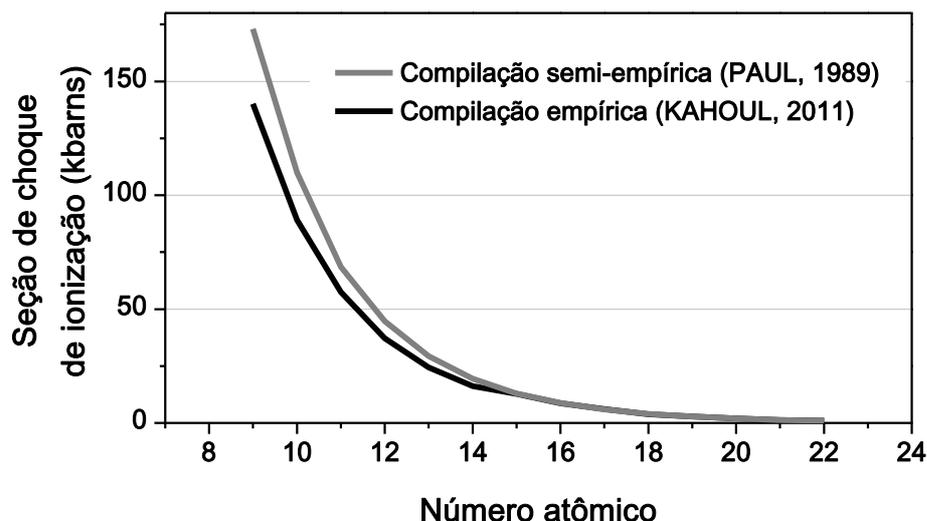


Figura 6: Comparação entre os valores da seção de choque de ionização com prótons de 2 MeV das bases de dados semi-empírica de Paul e empírica de Kahoul em função do número atômico.

A figura 7 mostra a razão entre as seções de choque de ionização empíricas de Kahoul e as semi-empíricas de Paul, em função da energia dos prótons incidentes para os elementos F ($Z=9$), Al ($Z=13$), Cl ($Z=17$) e Ti ($Z=22$).

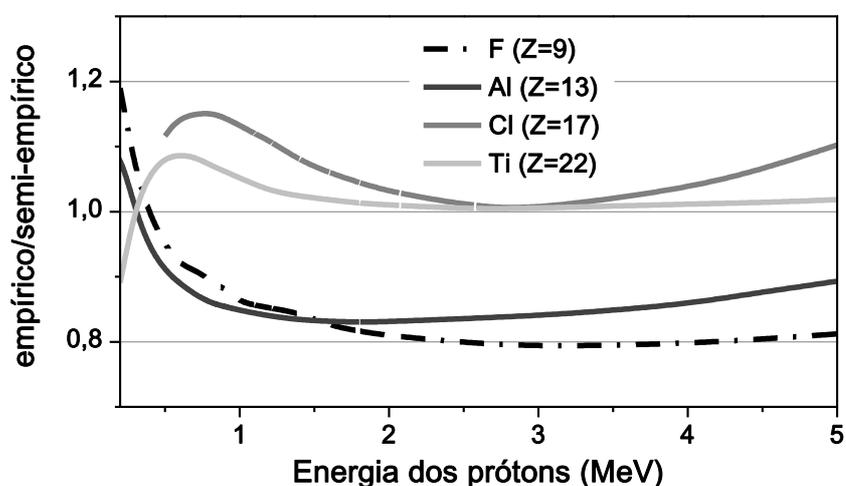


Figura 7: Razão entre a seção de choque de ionização dos os elementos F, Al, Cl e Ti da compilação empírica (KAHOUL, 2011) e da compilação semi-empírica (PAUL, 1989), em função da energia dos prótons.

Para F e Al, a razão é praticamente constante acima de 1 MeV. Isso indica que a diferença pode estar relacionada com um fator constante, como o coeficiente de fluorescência. Já para Cl e Ti a diferença é maior para energias menores, o que é explicado pela dependência da compilação semi-empírica com a teoria ECPSSR, reconhecidamente incapaz de prever a seção de choque em colisões lentas (LAPICKI, 2005).

2.4.2 Ionização da camada L induzida por prótons e partículas alfa

Uma análise análoga da ionização de camadas L foi publicada por Lapicki (LAPICKI, 2002). Em tradução literal, a primeira frase deste artigo estabelece que “...não existe teoria que forneça boas previsões para a seção de choque de ionização de subcamadas L induzida por íons abaixo de 1 MeV por unidade de massa atômica, mesmo para os íons mais leves – prótons.” Na seqüência o autor enfatiza que na previsão da seção de choque de ionização da camada L_1 a teoria pode divergir por um fator 2 em relação aos dados experimentais.

A figura 8 mostra a quantidade de dados experimentais de seção de choque da camada L (considerando todos os trabalhos experimentais que obtiveram valores para camada L_{total} ou subcamadas L_1 , L_2 e L_3 , tanto para seção de choque ionização como para seção de choque de produção de raios X) em função do número atômico.

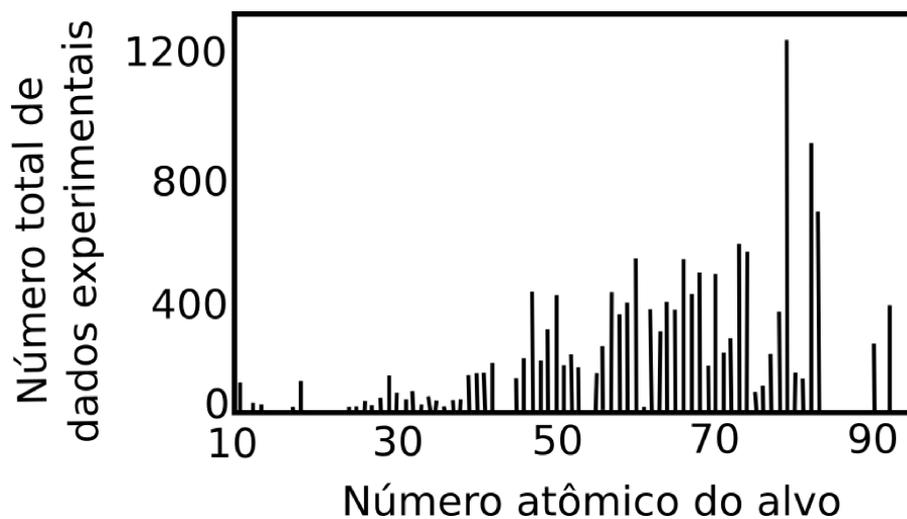


Figura 8: Número de dados experimentais na literatura para camadas e subcamadas L, de seção de choque de ionização ou de seção de choque de produção de raios X induzida com prótons. Adaptado de (MIRANDA, 2014).

Muitos elementos possuem apenas dados experimentais de seção de choque de ionização total da camada L, ou são apresentados em formatos que não permitem a comparação com a teoria sem o uso da fração de intensidade de emissão das linhas. Isto se deve à sobreposição das linhas L em espectros obtidos com detectores Si(Li) (resolução espectral de ~ 150 eV). O procedimento matemático necessário para separar a contribuição

individual dos picos aumenta a incerteza nos valores experimentais de seção de choque de produção de raios X das subcamadas. Por esse motivo, mesmo dados experimentais das três subcamadas de elementos com número atômico para os quais a teoria deveria ser bem sucedida podem apresentar grande divergência (MIRANDA, 2014).

A disponibilidade de dados experimentais de seção de choque de produção de raios X induzida com partículas alfa é ainda mais reduzida, já que para certos elementos não existem dados de seção de choque, em nenhuma faixa de energia. Dados de seção de choque de produção de raios X das subcamadas L_1 , L_2 e L_3 são ainda mais raros (ORLIC, 1994 B).

A comparação com a teoria também é dificultada pela necessidade da utilização de coeficientes de fluorescência e de Coster-Kronig, ou, em alguns trabalhos, das frações de linha, uma vez que todos estes parâmetros apresentam incertezas ou divergências dependendo da base dos dados. As frações de linha são obtidas através das taxas absolutas de emissão. Esses valores são teóricos, com pouquíssimos valores experimentais para comparação. Os valores de fração de linha (contribuição de uma linha em relação à intensidade total gerada pela subcamada) ou de razão de intensidade entre duas linhas de uma mesma subcamada podem ser obtidos experimentalmente, mas existem poucos trabalhos na literatura com esse objetivo. Geralmente esses valores são obtidos a partir das previsões teóricas de Scofield (SCOFIELD, 1974) para as taxas de emissão individuais das transições.

2.4.3 Ionização múltipla

Durante o processo de ionização, existe a possibilidade de produção simultânea de uma ou mais vacâncias. Esse fenômeno, chamado de ionização múltipla, é mais freqüente na incidência de íons pesados, mas também pode ocorrer para partículas incidentes leves com determinadas energias e dependendo do número atômico do alvo.

A ocorrência de ionização múltipla reduz a probabilidade de emissão de elétrons Auger, aumentando a probabilidade de fluorescência (BENKA, 1984). As vacâncias adicionais, quando geradas em camadas compostas por várias subcamadas, implicam alterações nas taxas de emissão das linhas (BASBAS, 1978).

Os estudos mais usados para estimar o acréscimo do coeficiente de fluorescência devido à ionização múltipla se baseiam em teorias anteriores à ECPSSR e em ajustes semi-empíricos de pouquíssimos dados experimentais (WATSON, 1979; BENKA, 1984). Eles

estimam que mesmo prótons possam gerar alterações de até 15 % nos coeficientes de fluorescência em elementos leves, enquanto que para partículas alfa esse efeito é muito mais intenso e presente também em elementos mais pesados (figura 9).

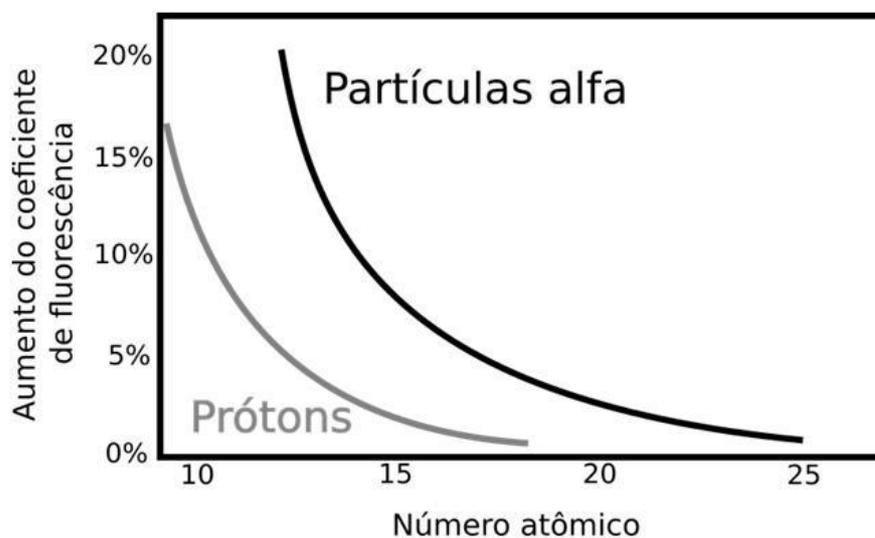


Figura 9: Acréscimo (em %) no coeficiente de fluorescência de camadas K em função do número atômico do alvo, devido à ionização simultânea da camada L, no caso de incidência de prótons e partículas alfa com energias de máxima probabilidade de ionização múltipla. Adaptado de (BENKA, 1984).

A probabilidade de ionização múltipla é função da energia e da massa da partícula incidente. Desta forma o coeficiente de fluorescência e as frações de linha deixam de ser constantes atômicas para terem também dependência da energia e da massa do íon incidente (WATSON, 1979). Existem poucos estudos experimentais ou teóricos que abordem a ionização múltipla. Alguns trabalhos experimentais apresentam espectros com alta resolução em energia onde é possível verificar deslocamentos das linhas principais e surgimento de linhas satélite (KNUDSON, 1971; RICHARD, 1973; MCGUIRE, 1974; AWAYA, 1999), mas apenas poucos elementos foram estudados, principalmente com excitação por íons mais pesados que He.

Para a camada L, a dispersão dos valores dos coeficientes de fluorescência, de Coster-Kronig e das frações de linha calculadas teoricamente nas diversas bases de dados mascara a importância de considerar a ionização múltipla na determinação das seções de choque de ionização a partir de valores experimentais de seção de choque de produção de raios X (MIRANDA, 2004).

Uma outra abordagem sobre os efeitos de ionização múltipla pode ser feita de forma qualitativa durante o tratamento dos espectros PIXE para obtenção das contagens totais dos

picos de raios X característicos. A presença de ionização múltipla gera a produção de fótons com energia ligeiramente maior do que seria produzida com a ionização única (UCHAI, 1986; BANÁS, 2002), tanto em linhas K quanto em linhas L. Essas linhas são chamadas de satélite e, por possuírem energia muito semelhante à transição original, acabam provocando um alargamento assimétrico do pico em espectros adquiridos com detector de Si(Li) (resolução típica de ~ 150 eV).

Por se tratar de um efeito de baixa intensidade que requer grande detalhamento na calibração dos parâmetros de detecção, nem sempre ele é observado em detectores de baixa resolução, como o Si(Li). Um exemplo de ajuste desse efeito e mais detalhes sobre a natureza dos fenômenos de ionização múltipla serão apresentados na seção 4.2.

2.5 Análise PIXE *standardless*

A determinação da área de picos de raios X característicos em um espectro de PIXE e a sua conversão em concentração do elemento correspondente é a base da análise PIXE quantitativa. Existe um grande número de programas específicos de análise quantitativa PIXE que fazem esse cálculo (IAEA, 2000), baseados na redução da diferença entre um espectro simulado e o espectro experimental. A principal diferença entre os programas são as diferentes abordagens de tratamento do *background* e da forma analítica dos picos.

Inicialmente, a relação entre área dos picos e concentração era feita através de curvas empíricas, válidas apenas para filmes finos ou algumas composições específicas de amostras *bulk*. Aperfeiçoamentos nas bases de dados de parâmetros atômicos que descrevem os processos físicos durante a interação de feixes de íons com a amostra permitiram modelar computacionalmente todo o experimento PIXE. Dentre os programas capazes de tratar um espectro PIXE com essa abordagem mais complexa, o mais usado é o GUPIXWIN (CAMPBELL, 2010)

O GUPIXWIN ajusta espectros PIXE de amostras finas, grossas ou compostas por camadas. A área dos picos é extraída e convertida em valores de concentração. O código é capaz de considerar ionização causada por prótons, dêuterons e íons de ^3He ou ^4He , e dois tipos de detector (Si(Li) ou de Ge). A sua base de dados inclui tabelas de poder de freamento (ZIEGLER, 1985) e de coeficientes de atenuação (código XCOM). Permite ao usuário escolher entre dados teóricos de seção de choque de ionização (ECPSSR), com coeficientes de fluorescência de Hubbel (HUBBEL, 1994); ou semi-empíricos (PAUL, 1989; PAUL, 1993; ORLIC, 1994) com coeficientes de fluorescência de Krause (KRAUSE, 1979).

Desde sua primeira versão (GUPIX) até a mais recente (GUPIXWIN), o programa tem sido usado em cerca de 140 laboratórios, em 30 países.

A mais importante vantagem da análise quantitativa com PIXE em relação a outras técnicas não destrutivas (como análise EDS em microscópio eletrônico) é a excelente sensibilidade devido ao *background* mais baixo em relação aos picos característicos, podendo detectar elementos traço em concentrações de até 1 ppm (JOHANSSON, 1995).

A análise de elementos traço é importante em diversas áreas, com aplicações em amostras arqueológicas, obras de arte e amostras geológicas. A geoquímica de elementos traço, em particular, pode fornecer importantes informações a respeito da origem e da formação dos minerais (GAILLOU, 2008).

3 Materiais e métodos

A seção de choque de produção de raios X e alguns parâmetros atômicos (por exemplo, coeficiente de fluorescência e razões de intensidade de linhas) são obtidos experimentalmente usando a aproximação de filmes finos (seção 2.3, equação 12). Para poder usar esta aproximação, a amostra deve ser fina o suficiente para que: i) todas as interações das partículas do feixe com os átomos da amostra ocorram com a mesma energia da partícula; ii) cada partícula interaja apenas uma vez com os átomos da amostra; iii) a absorção da radiação característica pelo próprio filme seja negligenciável.

Nas seções 3.1 e 3.2 será descrito o processo de produção e caracterização dessas amostras, respectivamente. Na seção 3.3, a caracterização dos parâmetros experimentais e da aquisição de espectros PIXE. Em 3.4 será mostrado o código de cálculo de valores teóricos de seção de choque de ionização para comparação entre experimento e teoria. Na seção 3.5 está a metodologia para análise PIXE sem o uso de padrões (*standardless*), aplicada à caracterização de elementos traço em amostras de opala do Rio Grande do Sul, que utiliza alguns dos parâmetros fundamentais que são objeto principal deste estudo.

3.1 Produção de amostras

Os filmes finos foram produzidos sobre substratos de carbono vítreo (Ted Pella, INC) no equipamento de *Magnetron Sputtering* (AJA *International* ATC ORION 8 UHV) (figura 10) do Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). O carbono é conveniente como substrato pois possui raios X característicos de 0,277 keV, que são completamente absorvidos pela janela de Be do detector da linha de PIXE (seção 3.3.1). Também apresentam baixo retroespalhamento

do feixe de partículas incidente, evitando ionização secundária dos átomos do filme. O carbono vítreo é condutor de eletricidade, o que facilita o processo de neutralização da amostra.



Figura 10: Equipamento ATC ORION 8 UHV em que foram produzidos os filmes finos.

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 menor que 10^{-7} Torr, se introduz um gás inerte (neste caso, fluxo de argônio em pressão dinâmica de 2 mTorr) que é ionizado e acelerado em direção ao alvo. Os átomos removidos do alvo se depositam em todas as superfícies, inclusive sobre o substrato de carbono (figura 11).

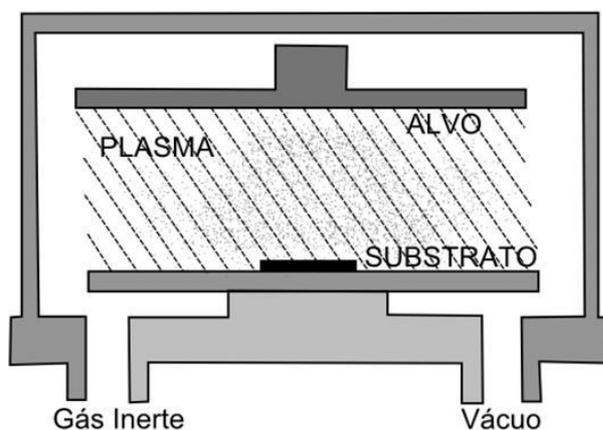


Figura 11: Esquema de deposição por Magnetron Sputtering.

Foram realizadas deposições preliminares para determinar as taxas de deposição, para então obter os filmes dos elementos desejados com espessura nominal de 10 nm, conforme os parâmetros da tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de deposição dos filmes finos de espessura nominal de 10 nm.

Amostra	Fonte	Pressão de base (10^{-8} Torr)	Potência (W)	Voltagem (V)	Tempo (s)	sccm Ar
Al	DC	2,8	300	392	67	20
Ti	DC	6,4	250	380	165	20
Fe	DC	7,4	300	460	56	20
*Ni<	DC	6,9	250	410	60	20
*Ni>	DC	5,5	300	486	67	20
Hf	DC	6,8	100	361	100	20
Au	DC	6	50	495	72	20

*"<" e ">" referem-se a filmes depositados em tempos menores e maiores, respectivamente.

3.2 Caracterização de amostras

3.2.1 Fundamentação teórica da espectrometria de retroespalhamento Rutherford

A densidade areal dos filmes ($N\tau$ na equação 12) foi determinada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS, do inglês *Rutherford backscattering spectrometry*). Nessa técnica, um feixe de partículas com energia E_0 incide na amostra, e parte das partículas retroespalhadas é detectada em uma direção específica (figura 12).

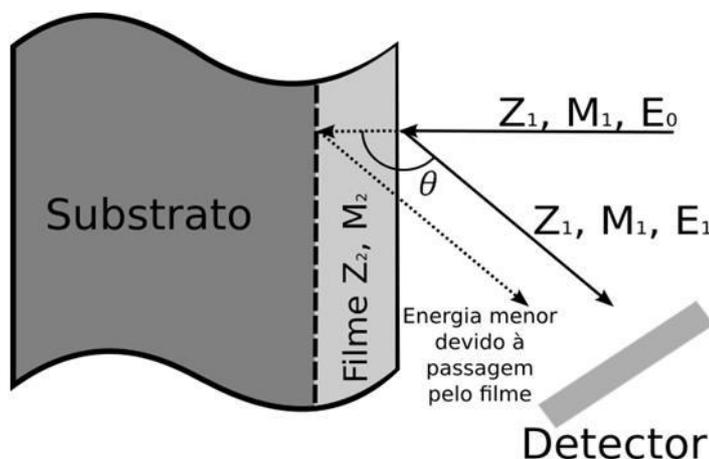


Figura 12: Retroespalhamento de uma partícula com energia E_0 , massa M_1 e número atômico Z_1 a um ângulo θ , pelos átomos com massa M_2 e número atômico Z_2 de um alvo.

A energia da partícula retroespalhada (E_1) na direção (θ) é uma função da massa dos átomos que compõem a amostra (M_2) e da massa e energia da partícula incidente (M_1 e E_0 , respectivamente), conforme equação 15.

$$E_1 = E_0 \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \left\{ \cos \theta + \left[\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}^2, \quad M_1 < M_2. \quad (14)$$

A probabilidade de uma partícula ser retroespalhada pelos átomos da amostra é dada pela seção de choque de espalhamento (em mb/sr na equação 15), que depende dos parâmetros já citados e dos números atômicos da amostra (Z_2) e do projétil (Z_1) (no referencial do laboratório):

$$\sigma_R = 5,1837436 \times 10^6 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E[\text{keV}]} \right)^2 \frac{\{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta\}^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}, \quad M_1 < M_2. \quad (15)$$

Na sua passagem no interior da matéria, as partículas incidentes perdem energia. Um retroespalhamento que ocorra no interior do filme, e não nos primeiros átomos da superfície, ocorre com uma energia $E < E_0$. Esse poder de freamento de cada material sobre uma partícula também é uma função característica de cada elemento e, combinado com a seção de choque de espalhamento, relaciona a largura do sinal característico no espectro de RBS com a espessura do filme fino (em átomos/unidade de área: $N\tau$) (MAYER, 1997).

3.2.2 Obtenção de espectros de RBS e quantificação da densidade areal

O espectro de RBS das amostras foram obtidos com partículas alfa de 1 MeV na linha de RBS do acelerador do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS (*High Voltage Engineering*, Tandetron 3 MV). A análise dos espectros foi feita com o código SIMNRA (MAYER, 1997), que permite simular e ajustar espectros de filmes e de multicamadas para caracterizar composição, densidade areal e rugosidade.

A figura 13 (a) mostra a tela inicial de parâmetros experimentais do SIMNRA, onde é especificado o tipo de partícula, a sua energia, a geometria da medida e a resolução do detector. Este código permite o uso de um termo quadrático na calibração, importante por exemplo no ajuste do sinal de oxigênio (proveniente da oxidação natural dos filmes). O *software* permite simular amostras com várias camadas (figura 13 (b)), cada uma com estequiometria e rugosidade próprias (figura 13 (c)). Os parâmetros que podem ser refinados pelo SIMNRA são a calibração do espectro, o número de partículas incidentes (*particles*sr*), a estequiometria da amostra, a espessura na forma da densidade areal (em unidades de átomos/cm²) e a rugosidade em uma ou mais regiões do espectro (figura 13 (d)).

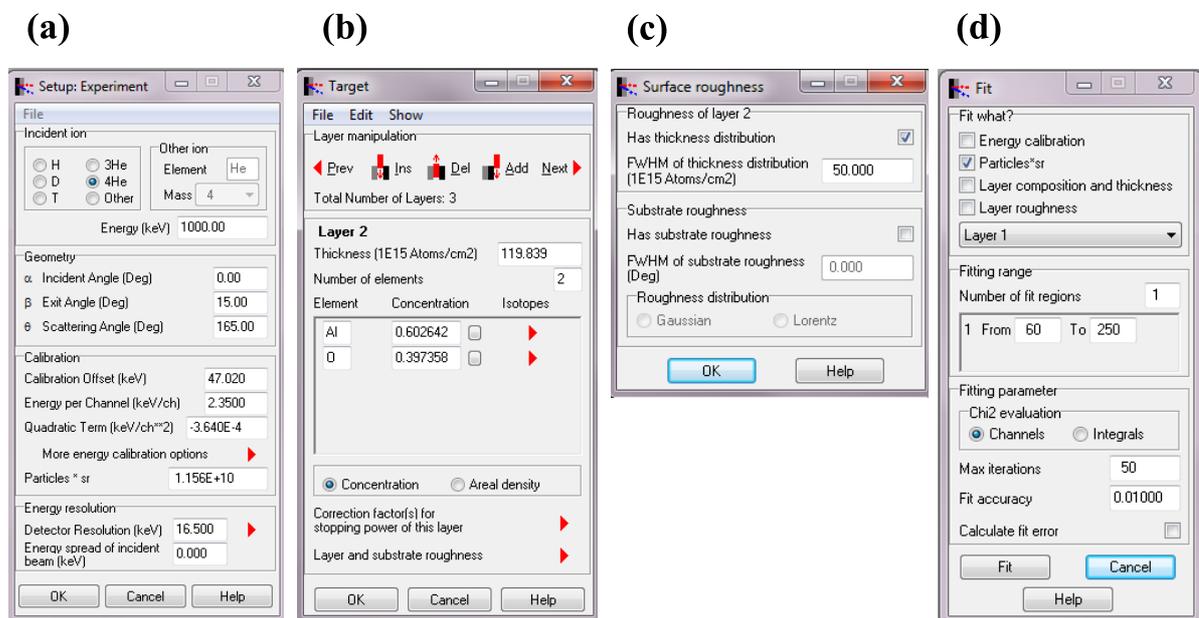


Figura 13: Janelas para inserção de parâmetros no programa SIMNRA; a) Configuração experimental; b) especificações da amostra; c) rugosidade; d) ajuste.

Um exemplo de ajuste de um espectro de RBS com o código SIMNRA é apresentado na figura 14, para o filme de Al. É possível observar o sinal do oxigênio devido à oxidação natural da amostra. Os parâmetros que levaram ao ajuste representado pela linha contínua são aqueles apresentados nas janelas da figura 13.

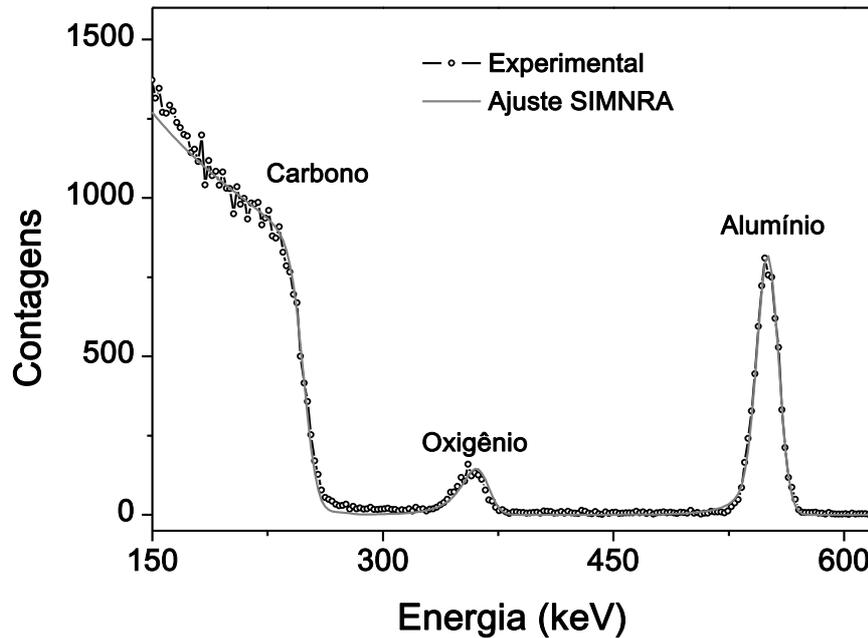


Figura 14: Espectro de RBS de um filme de Al (pontos) e ajuste com o programa SIMNRA (linha cinza).

Os resultados do ajuste dos espectros de RBS com o *software* SIMNRA indicaram que todos os filmes foram produzidos com aproximadamente 10 nm de espessura, o que significa valores de densidade areal entre $3,8 \times 10^{16}$ (Si) e $15,6 \times 10^{16}$ (Ni) átomos/cm².

3.3 Medidas PIXE

Os espectros de raios X característicos foram obtidos na linha de PIXE do acelerador Tandetron (*High Voltage Engineering*, Tandetron 3 MV) do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS, com feixes de prótons (H⁺), partículas alfa (He²⁺) e de íons de hélio (He⁺). A figura 15 (a) mostra um esquema dos principais componentes do acelerador. No detalhe em (b) é apresentada a câmara de PIXE e a orientação do feixe em relação à amostra e ao espectrômetro por dispersão em energia (EDS) do tipo Si(Li) utilizado.

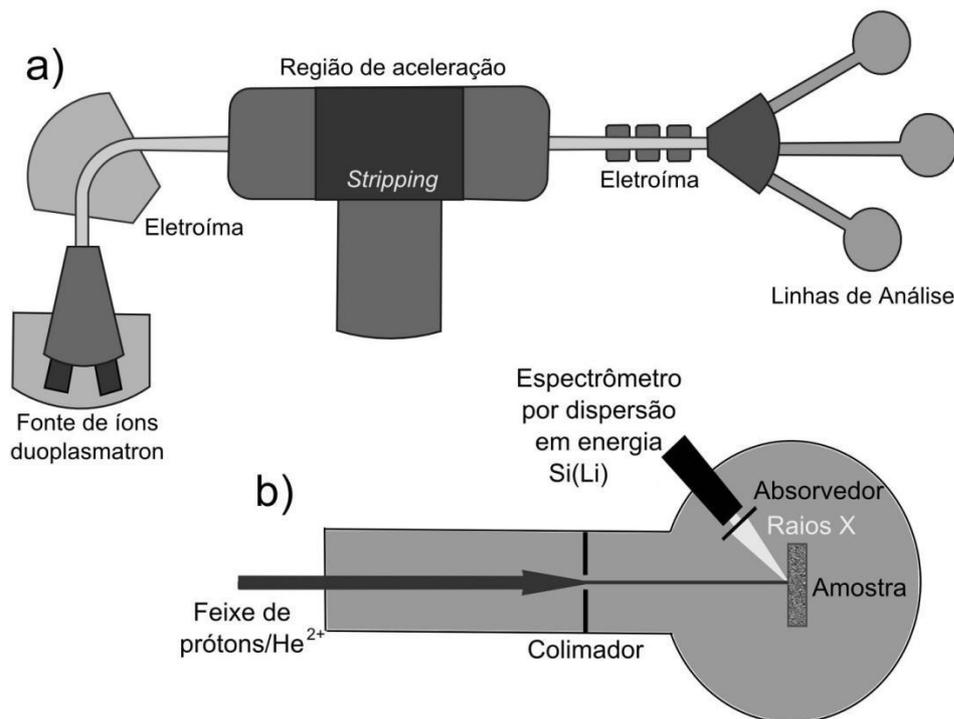


Figura 15: a)Esquema de funcionamento do Tandetron; b) linha de PIXE com detector de Si(Li)

Os íons são gerados na fonte duoplasmatron e selecionados pelo primeiro eletroímã de acordo com a massa. Na região de aceleração, os íons produzidos pela fonte estão negativos e são acelerados até um potencial específico. Na célula de remoção de elétrons (*stripping*), esses íons se tornam positivos e são novamente acelerados pelo mesmo potencial. O segundo eletroímã direciona os feixe para as diferentes linhas de análise.

3.3.1 Eficiência do detector EDS

Os espectros de PIXE foram obtidos com um detector EDS (do inglês *energy dispersive spectroscopy*) do tipo Si(Li) (e2V *Scientific Instruments*, modelo Sirius 80).

Na região de detecção do detector Si(Li), o cristal de silício é dopado com íons de lítio (n) para se comportar como um semicondutor intrínseco, compensando as impurezas do tipo p que não puderam ser completamente removidas no processo de purificação. O excesso de Li na superfície de inserção de Li no cristal forma uma região do tipo n, enquanto que a outra superfície que não recebeu dose suficiente de Li permanece uma região tipo p, formando um diodo p-i-n. As superfícies são metalizadas para criar os contatos elétricos e aplicar uma diferença de potencial na região intrínseca, que permite a coleta dos elétrons e buracos

gerados pela passagem do fóton. A figura 16 mostra de forma esquemática o detector de Si(Li), com as regiões n, p e intrínseca. A origem dos íons de Li é da esquerda, enquanto que a utilização do detector será com raios X vindos da direita.

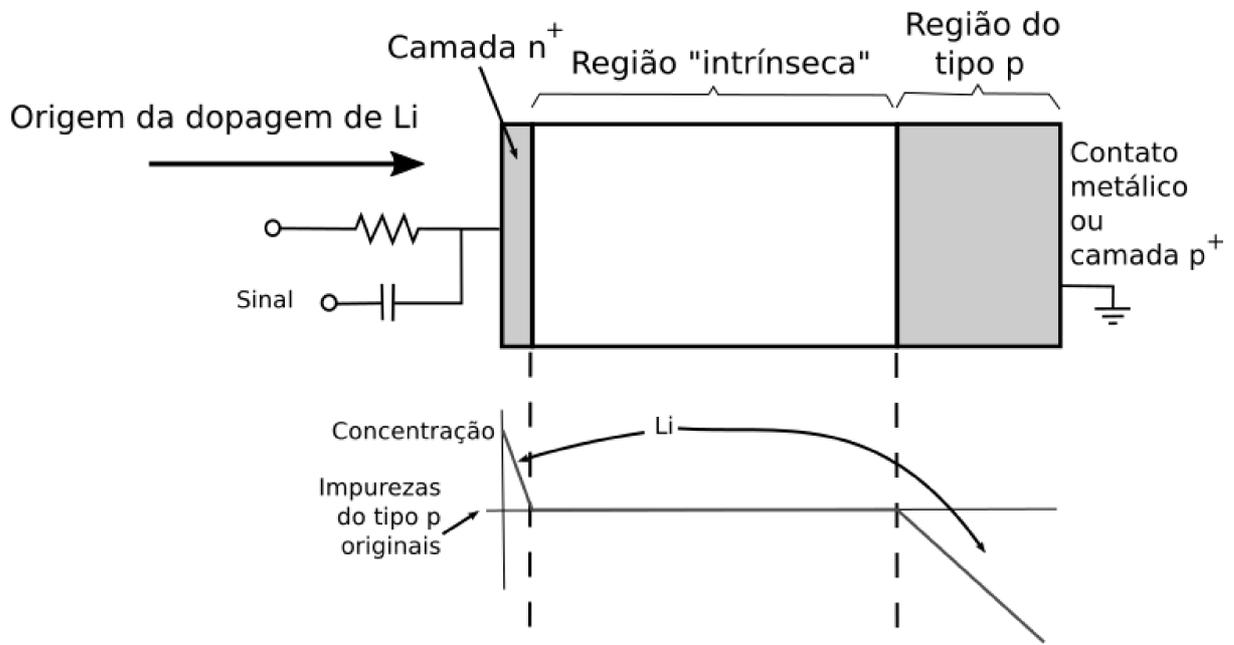


Figura.16: Representação esquemática de um detector de Si(Li). Adaptado de (KNOLL, 2010).

Quando um fóton de raios X penetra a região intrínseca do cristal, é gerado um número de pares elétron-buraco proporcional à energia do fóton (3,76 eV por par elétron-buraco). Cada pulso eletrônico é coletado nos eletrodos e dá origem a uma contagem no contador multicanal (MCA *do inglês multichannel analyser*) naquele canal que corresponde à energia do fóton, gerando um espectro de número de contagens (fótons) em função do número do canal (energia). A resolução espectral é devida à natureza estatística da formação de pares elétron-buraco, cuja eficiência é a média de inúmeros processos intermediários. Detectores de Si(Li) são resfriados para temperatura de nitrogênio líquido para evitar a população da banda de condução com elétrons termicamente excitados, que consitutum uma grave fonte de ruído (IAEA, 2000; KNOLL, 2010).

A superfície frontal do detector é aquela oposta à origem do processo de difusão de íons de Li e frequentemente não recebe a quantidade necessária de Li para se comportar de forma intrínseca. Nessa região, o processo de detecção é prejudicado, e ela é chamada de região inativa ou camada morta de detecção (*dead layer*). Alguns detectores mais recentes recebem um tratamento após a difusão de Li, para eliminar a camada inativa e melhorar a eficiência de detecção.

No sistema usado, uma janela de berílio garante a vedação de vácuo da cápsula contendo o cristal de Si(Li), que é mantido a baixa temperatura pelo contato com um criostato, protege o detector de partículas retroespalhadas e atenua os raios X de baixa energia.

A eficiência intrínseca (ε_i) do detector é uma função da energia dos raios X incidentes e pode ser calculada conforme a equação 17 (JOHANSSON, 1995):

$$\varepsilon_i = \exp \left[- \sum_j \mu_j x_j \right] \frac{[1 - \exp(-\mu_{Si} x_{Si})]}{(1 + z/R)^2} \quad (16)$$

com

$$z = \frac{1 - [\exp(-\mu_{Si} x_{Si})(1 + \mu_{Si} x_{Si})]}{\mu_{Si} [1 - \exp(-\mu_{Si} x_{Si})]} \quad (17)$$

onde o índice j indica as camadas à frente da região ativa do cristal de Si(Li), μ_j é o coeficiente de atenuação (depende da energia do fóton incidente) do elemento que compõe a camada com espessura x_j . 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*). Na equação 16 a fração à direita é um termo de correção para fótons com alta energia devido à espessura finita do detector de Si, e também de correção do ângulo sólido devido à profundidade de geração da emissão de raios X no interior do cristal. Este termo contém R que é a distância entre o detector e a amostra, z , dado pela equação 17, onde x_{Si} é a espessura do cristal de silício (da ordem de milímetros). Os valores de x_j , fornecidos pelo fabricante, estão na tabela 3.

Tabela 3: 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	1 nm
Camada inativa	Sem camada inativa	-
Diâmetro da área exposta do cristal	9 mm	0,1 mm
Espessura do cristal de Si	4,2 mm	0,1 mm

Usando as informações da tabela, a função de eficiência intrínseca do detector de Si(Li) utilizado neste trabalho apresenta o comportamento mostrado na figura 17 (linha contínua cinza).

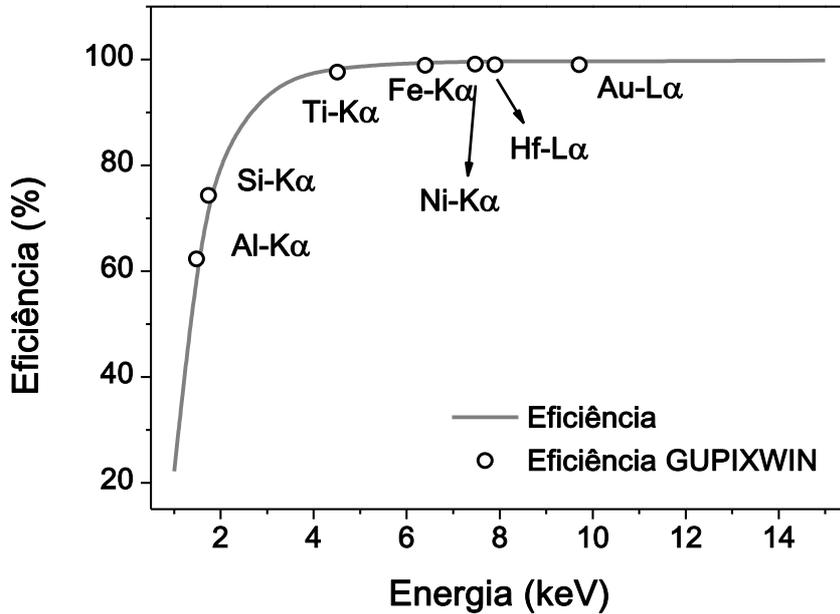


Figura 17: Eficiência intrínseca do detector usado, calculada conforme a equação 16 (linha cinza) e pelo código GUPIXWIN para as principais linhas estudadas neste trabalho (círculos).

Os círculos indicam o cálculo de eficiência feito pelo código de análise de espectros PIXE, GUPIXWIN, para as principais linhas usadas neste trabalho. Esse código usa um cálculo ligeiramente diferente do cálculo de Johansson et al., pois considera algumas correções devido à geração de picos de escape do Si do cristal e nos coeficientes de atenuação (CAMPBELL, 2010) Essas correções, conforme se observa na figura 17, não são significativas na região de energias de interesse neste trabalho.

A incerteza na eficiência intrínseca varia de 3,6% na linha de menor energia (Al-K α) a 3,0% em energias maiores que a de Ti-K α , conforme as incertezas da tabela 3 e dos coeficientes de atenuação, conforme indicado pelo NIST.

3.3.2 Caracterização da configuração amostra-detector

A eficiência geométrica do detector é definida como o ângulo sólido correspondente à fração da radiação emitida que atinge a superfície do detector. A eficiência geométrica para uma fonte pontual é definida como:

$$\frac{\Omega}{4\pi} = \frac{A_{detector}}{A_R} = \frac{\pi r^2}{4\pi R^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{r^2}{R^2} \right) \quad (18)$$

onde r é o raio da superfície exposta do detector (fornecido pelo fabricante) e R é a distância entre o detector e a amostra. Na figura 18 está mostrada a configuração geométrica da amostra e do detector no interior da câmara de PIXE. O diâmetro do invólucro do detector, coplanar com o ponto de impacto do feixe na amostra, foi utilizado para calibrar a escala da figura, permitindo definir a distância de 41,9 mm da amostra até a janela de Be. A esse valor se acrescenta a distância de 2,3 mm entre a janela de berílio e o cristal de silício (informação do fabricante) para obter $R=44,2$ mm.

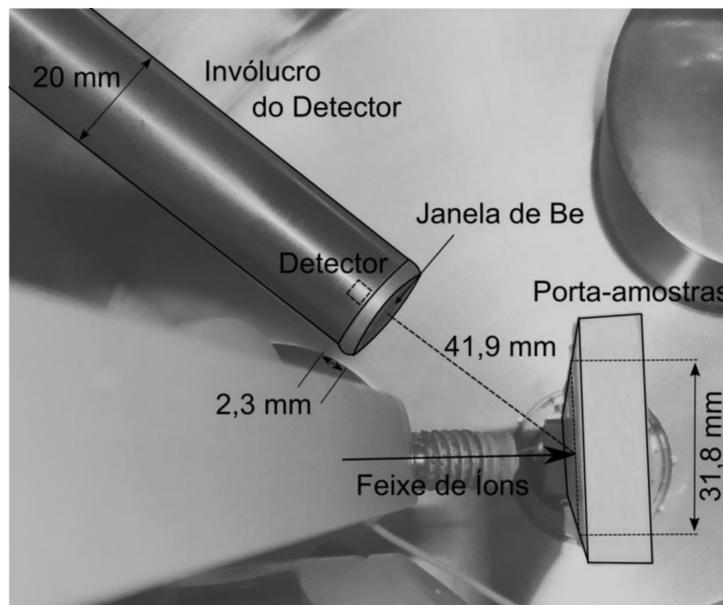


Figura 18: Foto do interior da câmara de PIXE, mostrando o invólucro do detector e o porta-amostras.

A incerteza em R foi estimada como 1,0 mm considerando medidas sucessivas na imagem e considerando medidas comparativas de outros objetos de dimensão conhecida (o porta-amostras) no plano calibrado pela dimensão do invólucro do detector.

Para o raio da área exposta do cristal (r) o fabricante não forneceu valor de incerteza. Sendo a máxima precisão em peças produzidos com um torno mecânico de aproximadamente 0,01 mm, consideramos um valor exagerado para a incerteza na fabricação do invólucro do detector de 0,1 mm.

3.3.3 Resolução do detector

A resolução espectral de um detector EDS é uma função do tipo raiz quadrada da energia dos raios X. Para encontrar a função largura de linha característica do detector usado neste trabalho, foram realizadas medidas PIXE em três conjuntos de amostras: i) padrões comerciais MicromatterTM; ii) elementos traço em amostras de opala (SiO₂); iii) filmes monoelementares dos elementos Al, Si, Ti, Fe, Ni e Au.

Os picos dos espectros obtidos foram ajustados com Gaussianas. As larguras experimentais (símbolos de acordo com o grupo de amostras), o ajuste da função (linha contínua preta) e o desvio padrão (linha contínua cinza) são apresentados na figura 19. A dependência da largura de linha ($FWHM$) deste detector com a energia dos raios X incidentes (E) é expressa pela equação:

$$FWHM = \sqrt{0,00478 + 0,00324 * E(keV)} \quad (19)$$

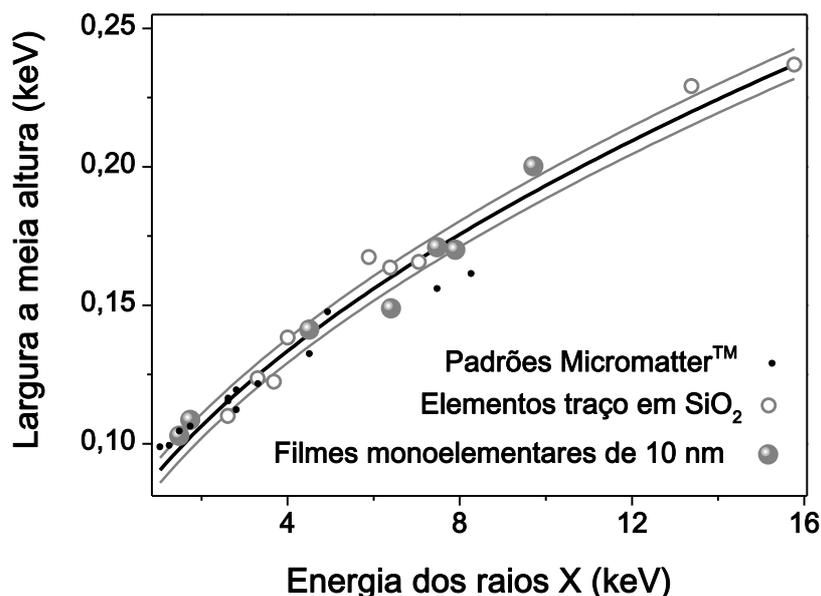


Figura 19: Função largura de linha do detector de Si(Li) da linha de PIXE.

A resolução característica do detector é geralmente associada com a largura à meia altura da linha $K\alpha$ do Mn (5,898 keV). Para o detector usado, a resolução especificada pelo fabricante é de 148 eV. A partir da calibração apresentada, a largura de linha para a energia de 5,898 keV coincide com este valor dentro da incerteza experimental.

3.3.4 Filtros de absorção

Para determinadas aplicações em PIXE é necessário o uso de filtros que atenuem raios X de baixa energia (provenientes do *background* ou de raios X característicos, principalmente de elementos leves). O procedimento de medida mais comum usa um filtro do tipo *funny filter* (Mylar[®] com espessura conhecida e com um orifício central de diâmetro conhecido), acoplado ao invólucro do detector. No entanto, em algumas situações esse filtro não atenua adequadamente o sinal característico: para determinação de seção de choque de produção de raios X de elementos leves (Al, por exemplo) o filtro atenua demais; já para quantificação de traços em amostras de opala o *funny filter* não atenua suficientemente o sinal do Si, saturando o detector e impedindo a caracterização dos elementos traço pesados.

Para avaliar o efeito de vários filtros na aquisição dos espectros, foi construída uma roda com espaço para instalação de seis filtros. Neste trabalho foram testados 3 filtros de Mylar[®] com diferentes espessuras, sem furação central. Os filtros foram montados a partir da sobreposição de folhas de 12 μm de Mylar[®].

Na figura 20 (a) se observa o eixo em que a roda de filtros pode ser acoplada e o posicionamento do detector EDS e do porta-amostras. Na figura 20 (b) está a montagem com a roda de filtros posicionada entre o porta-amostras e o detector. O eixo é controlado por uma manopla externa que permite a troca do filtro, sem necessidade de abertura da câmara.

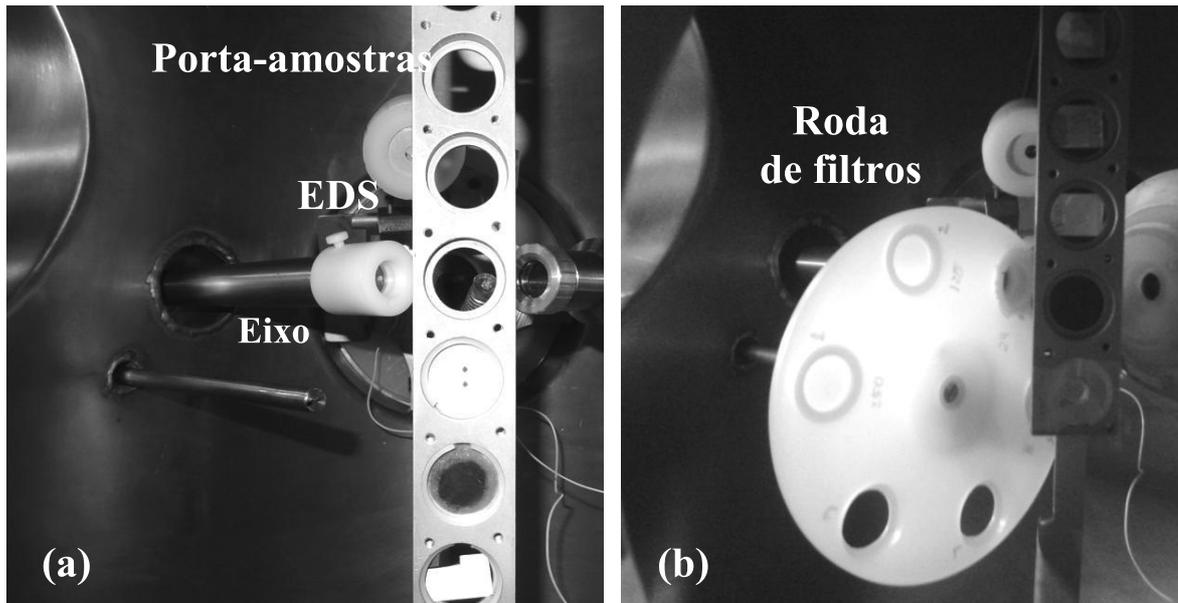


Figura 20: a) Configuração do detector EDS e da régua de amostras sem a roda de filtros (eixo vazio), b) roda de filtros montada, encobrindo o detector EDS.

A medida inicial de espessura dos filtros, realizada com um micrômetro em diferentes partes da área dos filtros, indicou os valores médios de 48, 90 e 179 μm (tratados nominalmente por 50, 100 e 200 μm). Esta medida, no entanto, se torna menos confiável conforme mais folhas são sobrepostas, já que o ar aprisionado entre as camadas contribui significativamente para aumento da espessura, mas não da absorção. O parágrafo a seguir e a figura 21 explicam essa afirmação.

Um feixe de intensidade I_0 que penetra uma camada de espessura x de um material com coeficiente de atenuação μ , emerge com intensidade I dada pela lei de atenuação exponencial (Lei de Beer-Lambert):

$$\frac{I}{I_0} = \exp [-(\mu x)] \quad (20)$$

A comparação entre os coeficientes de atenuação do ar e do Mylar[®] está apresentado na figura 21 (NIST, 2017), indicando uma diferença típica de 3 ordens de grandeza entre eles. Isso significa que a atenuação causada pelo ar entre as folhas de Mylar[®] é insignificante comparada à atenuação das próprias folhas.

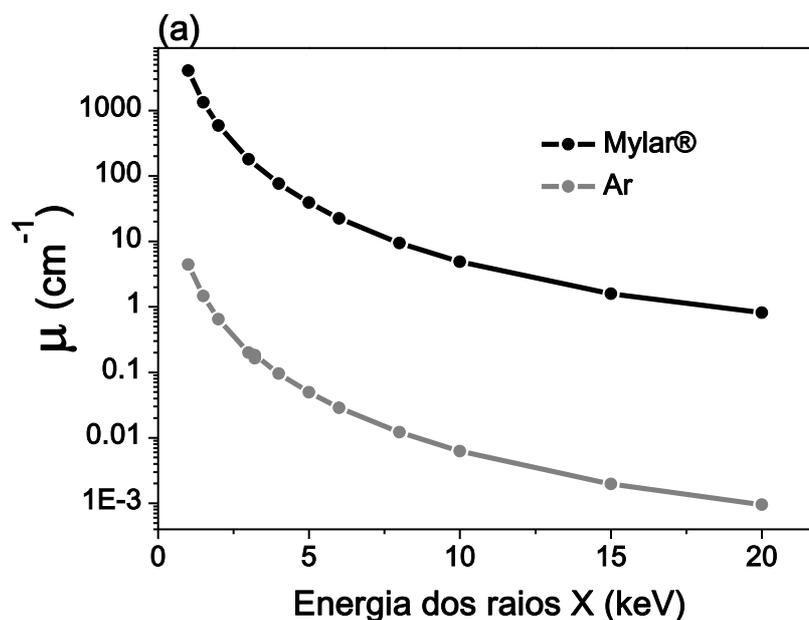


Figura 21: Coeficientes de atenuação do Mylar® e do ar, em função da energia dos raios X incidentes.

Para verificação da espessura dos filtros foram realizadas medidas PIXE em um filme monoelementar de Ti, com incidência de partículas alfa com energia de 3,5 MeV. As medidas foram seqüenciais, mudando apenas o filtro posicionado à frente do detector. A escolha do Ti como material de verificação se dá devido à posição da energia da linha $K\alpha$ deste elemento na curva de coeficiente de atenuação do Mylar®. A 4,51 keV a atenuação não é tão intensa que reduza demais o sinal medido, prejudicando a estatística da medida; nem tão tênue que não se possa verificar a atenuação entre medidas com diferentes filtros.

A razão entre a intensidade da linha $K\alpha$ medida sem filtro e com filtros de diferentes espessuras fornece a razão I/I_0 correspondente a essa espessura de Mylar® para a energia de 4,51 keV. A tabela 4 mostra os valores de razão entre as diferentes medidas, e a correspondência com o primeiro múltiplo de 12 μm abaixo do valor medido com o micrômetro. Esse valor foi utilizado porque é esperado que o valor da espessura seja um múltiplo de 12 μm , já que os filtros foram construídos com a sobreposição de folhas com espessura certificada; e porque a hipótese de erro na espessura medida pelo micrômetro devido ao ar entre as folhas implica uma espessura real de Mylar® menor que o valor medido.

Tabela 4: Razão entre os espectros PIXE de Ti obtidos com diferentes filtros.

I_a/I_b	Espessura esperada	
0,785	48-0 μm	Medidas comparadas com o espectro obtido sem filtro
0,664	84-0 μm	
0,433	168-0 μm	
0,552	168 μm – 48 μm = 120 μm	Comparação entre medidas obtidas com os diferentes filtros
0,644	168 μm – 84 μm = 84 μm	
0,857	84 μm – 48 μm = 36 μm	

A razão I/I_0 do Mylar[®], daqui em diante chamada de transmitância, foi calculada como função da espessura do filme para incidência de radiação com a energia da linha $K\alpha$ do Ti. Essa curva e os valores da tabela 4 são apresentados na figura 22. As incertezas na atenuação para os símbolos em preto foram obtidas pela incerteza estatística da medida (raiz quadrada do número total de contagens), enquanto que as incertezas na espessura indicadas nos pontos a 84 e 168 μm indicam a possibilidade de uma folha de 12 μm a menos.

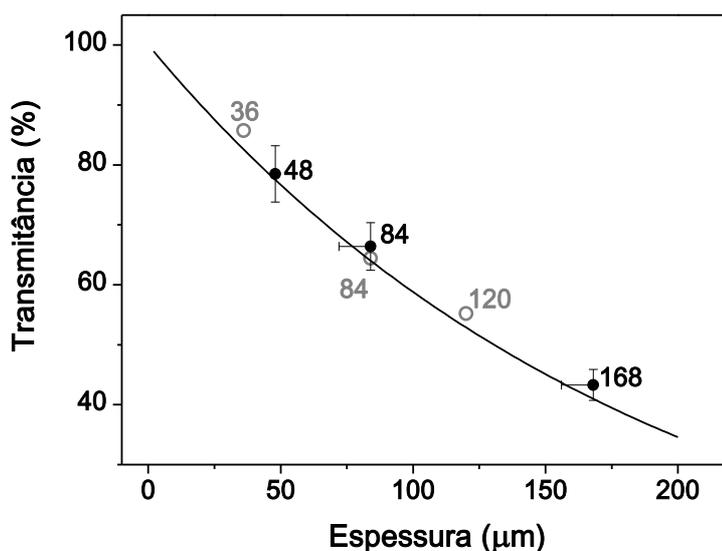


Figura 22: Transmitância de raios X com energia de 4,51 keV em função da espessura do Mylar[®], e razões de intensidade medidas neste trabalho.

É possível verificar o acordo dos valores obtidos pela razão I/I_0 experimental com os valores de atenuação previstos quando usamos como espessura o primeiro múltiplo de 12 μm abaixo do valor medido com o micrômetro, o que corrobora a hipótese de que o ar entre as camadas acrescenta erro na medida feita com o micrômetro. Conforme esperado, esse erro é maior quanto mais folhas são adicionadas.

A eficiência do detector foi recalculada para cada filtro, usando o coeficiente de atenuação do Mylar[®] em função da energia (figura 20 b) e as espessuras estimadas (tabela 4). A figura 23 mostra essas curvas, junto da eficiência original determinada na seção 3.3.2.

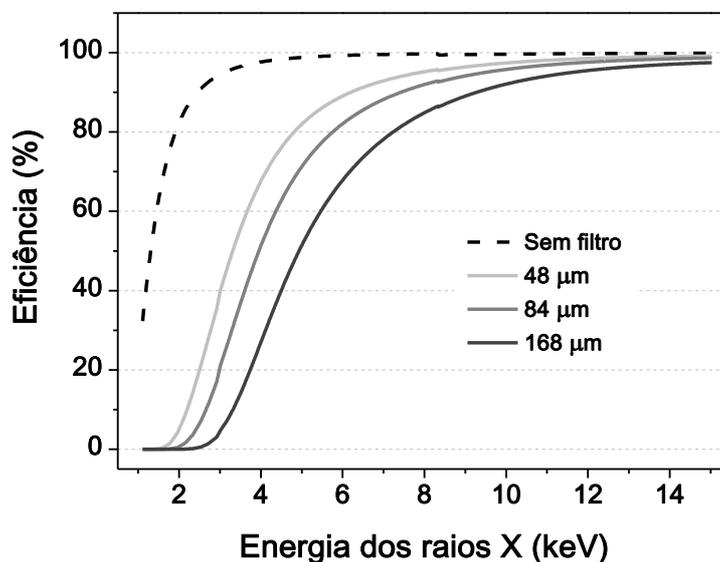


Figura 23: Eficiência intrínseca de detecção prevista para os diferentes filtros.

3.3.5 Quantificação do número de partículas

O número de partículas incidentes na amostra durante cada medida foi obtido integrando a carga total na câmara de PIXE, que é eletricamente isolada. Para que as amostras isolantes não necessitem de recobrimento condutor (metalização), um filamento de tungstênio próximo do porta-amostras fornece elétrons de baixa energia que garantem a neutralidade da amostra (DIAS, 2002).

A posição e o tamanho do feixe foram determinados antes de cada medida utilizando um *écran* fluorescente, com emissão no visível quando irradiado com feixe de íons. Com este procedimento foi possível incidir o feixe integralmente na superfície da amostra.

A carga acumulada durante a aquisição de cada espectro foi convertida em número de partículas, utilizando o estado de carga de cada feixe incidente (prótons e He⁺ com uma unidade de carga fundamental por partícula, partículas alfa com duas unidades).

3.3.6 Obtenção dos espectros para determinação de parâmetros atômicos

Como mencionado anteriormente, a técnica de PIXE permite, e em determinadas aplicações exige, o uso de filtros atenuadores para enfatizar sinais de elementos ou de regiões de energia do espectro.

No entanto, a melhora na relação sinal-ruído que pode ser conseguida através de certa combinação de íon incidente e filtro atenuador pode evidenciar efeitos suaves, que de outra forma passariam despercebidos dentro da incerteza estatística da medida. Entre eles, o mais importante é a chamada “coleção incompleta de carga”, que gera uma assimetria no lado de baixa energia dos picos.

Neste trabalho foram obtidos espectros PIXE com a incidência de prótons, de partículas alfa (He^{2+}) e de He^+ , com e sem o uso de filtros atenuadores de diferentes espessuras, com energias do feixe incidente conforme a tabela 5. As motivações para os diferentes tipos de obtenção dos espectros e as formas de análise para obtenção dos valores de contagens serão explicadas no Capítulo 4: Ajuste de espectros PIXE, e complementadas no Capítulo 5: Resultados.

Tabela 5: Espectros PIXE obtidos neste trabalho.

	Energia	Sem filtro							Com filtro				
		Al	Si	Ti	Fe	Ni	Hf	Au	Ti ⁽¹⁾	Fe ⁽²⁾	Ni ⁽²⁾	Hf ⁽³⁾	Au ⁽³⁾
H⁺	0,7	•	•	•	•	•	•	•				•	•
	0,8	•	•	•	•	•	•	•				•	•
	0,9	•	•	•	•		•	•				•	•
	1,0	•	•	•	•	•	•	•				•	•
	1,2	•	•	•	•	•	•	•				•	•
	1,5	•	•	•	•	•						•	•
	1,8	•	•	•	•	•						•	•
	2,0			•	•	•						•	•
	2,5											•	•
	3,0											•	•
	3,5											•	•
	4,0											•	•
	4,4											•	•
He²⁺	2,0			•							•		
	2,5			•							•		
	3,0			•		•				•	•		
	3,5			•		•			•	•	•	•	•
	4,0			•		•			•	•	•	•	•
	4,5					•			•	•	•	•	•
	5,0					•			•	•	•	•	•
	5,5					•			•	•	•	•	•
	6,0					•			•	•	•	•	•
	6,5					•			•	•	•	•	•
He⁺	3,0					•							
	3,5					•							
	4,0					•							

⁽¹⁾ Espectros de Ti obtidos com filtro de 48 μm (todas as energias marcadas), e também com filtros de 84 e 168 μm na energia de 3,5 MeV.

⁽²⁾ Fe e Ni com filtro de 48 μm .

⁽³⁾ Hf e Au com filtro de 168 μm .

3.4 Valores teóricos de seção de choque de ionização

Os valores de seção de choque de ionização calculados segundo as teorias PWBA, ECPSSR e suas modificações foram obtidos com o código ISICS 11 (LIU, 1996; CIPOLLA, 2011). Esses valores serão usados para comparação entre as previsões dessas teorias e as seções de choque de produção de raios X obtidas experimentalmente neste trabalho. A figura 24 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 24: Interface do programa ISICS11.

O código, 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 do ISICS, mas deve ser selecionado 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 necessária.

3.5 PIXE em amostras de opala do RS

Os procedimentos experimentais descritos nas seções anteriores foram aplicados à aquisição, interpretação e tratamento de dados para a análise de amostras de opala originárias da região do Salto do Jacuí, no RS. Inicialmente realizando análises qualitativas para a verificação de relação entre a cor apresentada por estas amostras e elementos traço contidos e posteriormente para a quantificação destes elementos. Assim, esta seção apresenta a descrição das amostras de opala analisadas e a indicação dos capítulos que apresentam o estudo detalhado das duas abordagens realizadas.

3.5.1 Análise qualitativa para relação entre traços e coloração

A opala do RS é majoritariamente microcristalina e ocorre em diversas cores – incolor, branco, branco-azulado, azul (em diversos tons), rosa, preto, castanho, amarelo e diversos tons entre o laranja e o vermelho, caracterizando a variedade “opala de fogo”. As amostras podem ser transparentes, translúcidas e até opacas, ocorrendo em variedades opalescentes (jogo de cores) ou não. No RS ocorre apenas a opala sem jogo de cores, porém em várias tonalidades.

Um grupo de amostras de diferentes cores foi selecionado para verificar qualitativamente a possibilidade de relacionar a presença de elementos traço com a coloração de amostras de opala. As amostras foram embutidas em resina e polidas com lixas sucessivamente mais finas até um polimento final com pasta diamantada de $\frac{1}{4}$ μm . Elas foram identificadas como opala 1, 2, 3 e 4, conforme a figura 25. Os círculos indicam o local de incidência do feixe de íons.

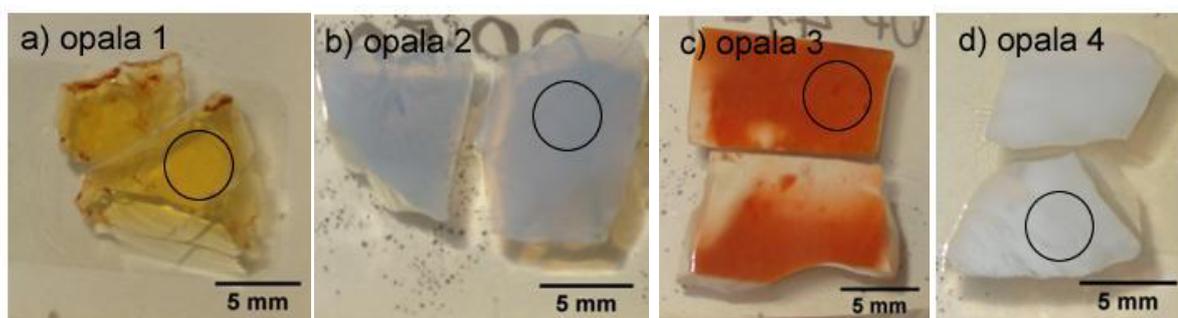


Figura 25: Amostras de opala (1,2,3 e 4) utilizadas neste trabalho. Os espectros PIXE foram obtidos nas regiões indicadas pelos círculos.

Os espectros PIXE foram obtidos com prótons de 1 MeV e filtro atenuador de 100 μm de Mylar[®] (espessura nominal). Já a composição da matriz foi determinada previamente com espectroscopia de raios X característico induzido por feixe de elétrons no microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS).

A figura 26 mostra a comparação entre espectros PIXE e MEV/EDS obtidos em uma mesma amostra (opala 3). O espectro MEV/EDS apresentado foi obtido com elétrons de 15 keV.

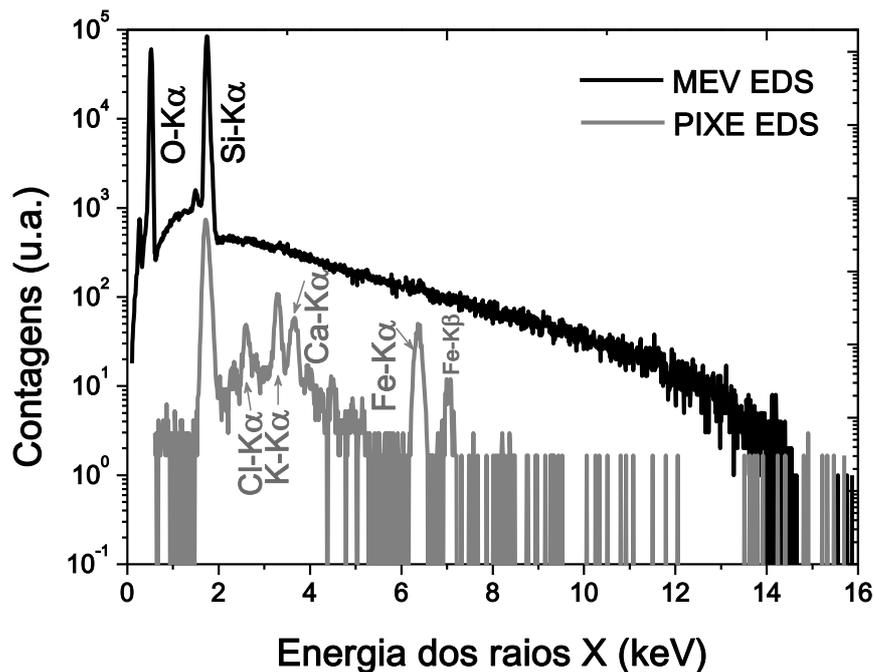


Figura 26: Espectros induzidos com elétrons (MEV EDS) e com prótons (PIXE EDS).

Nessas condições, um espectro de MEV/EDS apresenta apenas os sinais de O, Al e Si, sobrepostos a um intenso *background*. Já com PIXE, a combinação de baixíssimo *background* com o uso de filtros que atenuam as linhas mais intensas de Al e Si permite a detecção de Cl, K, Ca, e Fe.

A comparação dos espectros PIXE com os espectros MEV/EDS, assim como a análise qualitativa de elementos traço, foi publicada como capítulo 9 no livro “Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul”, organizado pela Dra. Ruth Hinrichs e publicado pelo Instituto de Geociências da UFRGS. Esse capítulo de livro será reproduzido nesta tese no Capítulo 5: Resultados, na seção CAPÍTULO DE LIVRO A.

3.5.2 Metodologia de aplicação de análise quantitativa PIXE *standardless* a amostras de opala do RS

A fim de determinar a metodologia mais adequada para obtenção de espectros PIXE com melhor relação sinal ruído para análise quantitativa de elementos traço, foi selecionada a opala vermelha da figura 25 proveniente do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, RS.

Para encontrar a condição ideal de caracterização de amostras de opala foram testadas seis condições de medida: duas energias de aceleração dos prótons (1 e 2 MeV) e 3 espessuras de filtros (nominalmente 50 μm , 100 μm e 200 μm de Mylar[®], corrigidos conforme a caracterização descrita na seção 3.3.4). Os espectros obtidos foram analisados com o programa GUPIXWIN para obter valores de concentração dos elementos Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr e Au. A análise será detalhada no Capítulo 4: Análise de espectros PIXE, enquanto que o resultado publicado será apresentado no ARTIGO F do Capítulo 5: Resultados.

3.5.3 Relação de teor de elementos traço com cor em amostras de opala do RS

Amostras de opala de diferentes colorações e tipos mineralógicos provenientes do Rio Grande do Sul foram escolhidas de acordo com a sua coloração, formando um grupo de 10 amostras de opala em diversas tonalidades de amarelo, azul, vermelho e branco, além de uma amostra de ágata (variedade fibrosa de micro sílica). A figura 27 mostra o grupo de amostras e indica as regiões de incidência do feixe de íons.

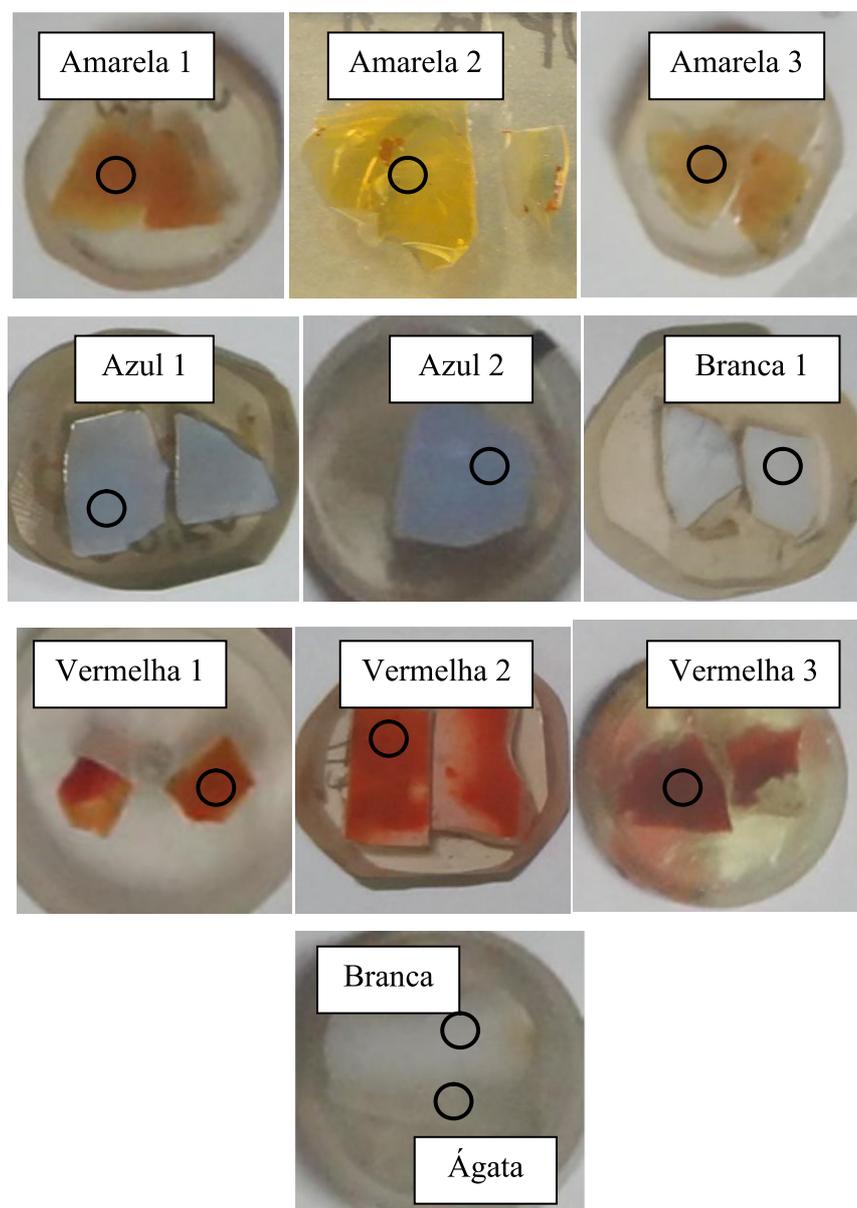


Figura 27: Amostras de opala utilizadas para verificar a relação entre elementos traço com cor e tonalidade.

Os espectros PIXE foram obtidos com a configuração experimental determinada no ARTIGO F (HINRICHS, 2015) para os elementos de interesse: prótons com energia de 2 MeV e filtro atenuador com espessura nominal de 200 μm . Eles foram analisados com o programa GUPIXWIN para obter valores de concentração dos elementos Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, W e Au (Capítulo 4). Os resultados foram apresentados no *12th International Congress for Applied Mineralogy* e serão detalhados na seção CONGRESSO C do Capítulo 5: Resultados

4 Análise de espectros PIXE

Quando um feixe de partículas é acelerado contra uma amostra, raios X característicos e a radiação contínua emitidos pela amostra são transformados pelo sistema de detecção em um espectro. O processo de detecção, no entanto, também gera uma série de artefatos no espectro, característicos do detector em uso.

Tanto a análise PIXE para obtenção quantitativa de teores quanto para obtenção de parâmetros atômicos relacionados à interação dos íons com a matéria dependem da forma como as contagens no espectro são atribuídas aos diferentes fenômenos.

Nas próximas seções serão abordadas formas de análise dos espectros PIXE para atribuição das contagens às transições eletrônicas, para obtenção de valores de seções de choque de produção de raios X, coeficientes de fluorescência e razões de intensidade entre transições provenientes da ionização de uma mesma camada ou subcamada eletrônica (parâmetro relacionado com a taxa de emissão teórica). A primeira seção deste capítulo trata da situação em que a estatística de medida não é suficiente para verificação de fenômenos que tornam os picos assimétricos. A segunda seção descreve o tratamento que precisa ser dado ao considerarmos a assimetria causada por fenômenos de coleção incompleta de carga no cristal de Si(Li).

A última seção deste capítulo mostra o uso de um *software* comercial (GUPIXWIN) para análise quantitativa de elementos traço em espectros PIXE de amostras geológicas. Esse tipo de análise ilustra a aplicação dos parâmetros atômicos determinados neste trabalho, e compara as propostas de ajuste dos espectros apresentadas aqui com o que é usado para análise quantitativa em laboratórios de PIXE ao redor do mundo.

4.1 Análise de espectros PIXE considerando picos simétricos

As amostras ideais para obtenção de parâmetros atômicos em PIXE são do tipo filmes finos. A importância de utilizar filmes com espessura da ordem de ~ 10 nm já foi discutida neste trabalho: filmes mais finos não seriam homogêneos; filmes mais grossos apresentariam efeitos de atenuação da radiação emitida e freamento dos íons incidentes.

Medidas de um grupo de amostras sob as mesmas condições são apropriadas para corroborar a metodologia e a caracterização dos componentes experimentais. Permitindo estabelecer critérios de validação entre medidas.

Elementos leves, como Al e Si usados neste trabalho, possuem uma seção de choque de ionização alta (implicando muitas contagens no espectro), mas seus fótons são facilmente absorvidos por filtros atenuadores. Já as emissões dos elementos Ti, Fe e Ni são fracamente atenuadas, mas suas seções de choque baixas implicam uma taxa de contagens menor sob as mesmas condições de medida do Al e do Si.

A opção pela aquisição sem filtro se deu pelo fato de todas as medidas terem em comum o sinal de *background* característico do substrato de carbono sobre o qual os filmes são depositados. Nesta aplicação, é importante ressaltar que os átomos do filme não contribuem significativamente para o sinal de freamento, que é proveniente quase exclusivamente do substrato de carbono, que pode ser considerado de espessura infinita em relação à profundidade de penetração do feixe de íons. Esse sinal se estende entre a menor energia detectável e 4 keV (para o caso de energia mais alta dos íons incidentes), e depende do tipo e da energia da partícula incidente.

Como os espectros de todas as amostras foram adquiridos com a mesma configuração experimental, o sinal contínuo do carbono funciona como verificador de energia do íon, de distância detector-amostra e de número de partículas incidentes, possibilitando a comparação entre amostras que foram medidas em dias diferentes, garantindo que as condições se mantiveram. Também serve como verificador de neutralização das amostras, uma vez que o carregamento elétrico da amostra pode provocar a aceleração (e freamento na amostra) de elétrons espúrios com intenso sinal de *background* contínuo, por vezes mais intenso que os demais contribuintes. Em contrapartida, as medidas perdem em estatística de contagem, pois não é possível aumentar a corrente de incidência dos íons, porque o sinal intenso de

background saturaria o detector. Nessas condições, o ajuste com picos simétricos para caracterizar as transições principais se mostra suficiente.

Nessa seção será discutido o estudo do sinal contínuo do substrato de carbono como função do tipo e energia das partículas incidentes; a comparação entre curvas Gaussianas e pseudo-Voigt para ajuste de linhas K e o ajuste de múltiplas gaussianas em espectros de linhas L.

4.1.1 Descrição do *background*

Para avaliar a influência do substrato nos espectros PIXE dos filmes finos, foram realizadas medidas de PIXE no substrato puro nas mesmas energias de partículas com que os filmes foram irradiados. Os espectros estão na figura 28 para as três partículas incidentes: (a) prótons, (b) partículas alfa e (c) He⁺.

É possível observar como o *background* contínuo gerado pelo carbono se estende para as energias mais altas do espectro quanto maior a energia do íon incidente, assim como cresce proporcionalmente em intensidade (PEREZ, 2014).

Os espectros da figura 28 foram ajustados com uma função do tipo log-normal (equação 21):

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} \exp \left[\frac{-\left(\ln \frac{x}{x_c}\right)^2}{2w^2} \right], \quad (21)$$

onde y_0 é um valor constante, A é a área delimitada pela função, w é uma largura característica e x_c é a centróide.

A figura 29 mostra os ajustes obtidos para os espectros induzidos com partículas alfa.

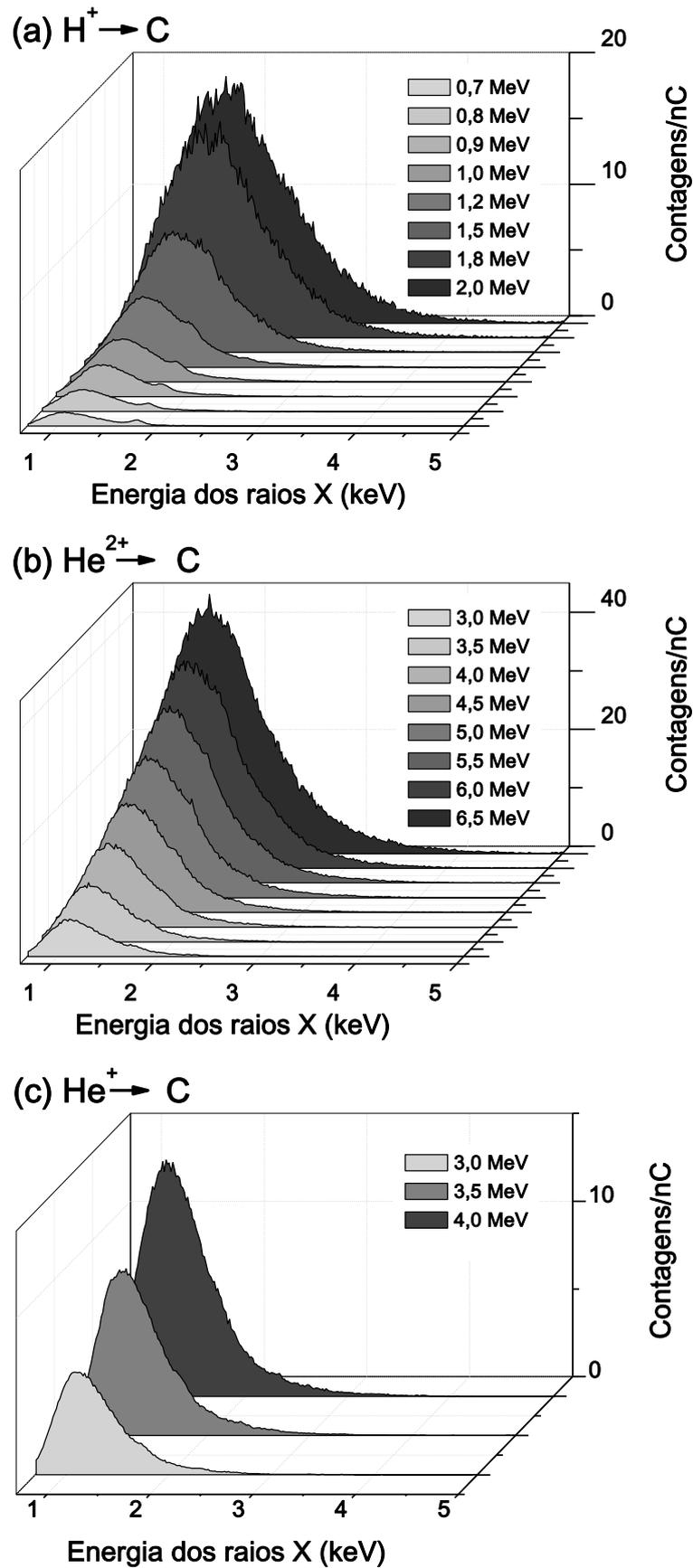


Figura 28: Espectros do substrato de carbono, induzidos com prótons (a), partículas alfa (b) e He^+ (c).

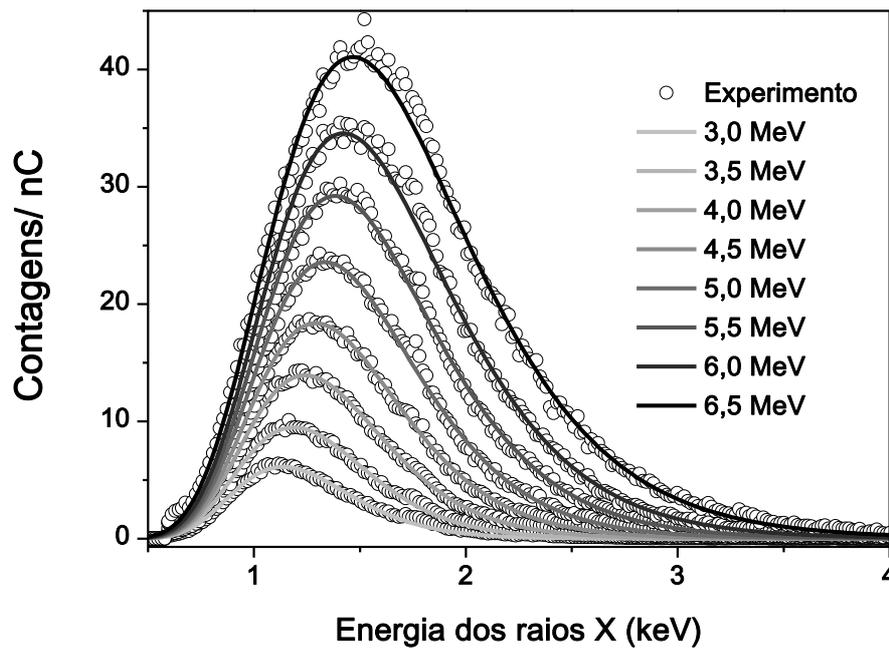


Figura 29: Ajustes da função log-normal aos espectros do substrato de carbono puro, induzidos com partículas alfa.

As curvas ajustadas no espectro do substrato de carbono sem filme, induzidas com diferentes íons e energias, foram subtraídas dos espectros gerados nos substratos com filmes, induzidos por íons e energias correspondentes.

4.1.2 Linhas K: Gaussianas *versus* pseudo-Voigts

A detecção de raios X característicos por um detector EDS do tipo Si(Li) gera um sinal que é resultante da convolução da emissão - uma função muito estreita em energia, do tipo Lorentziana - e da resolução do detector (uma Gaussiana). Uma vez que a resolução de um EDS é da ordem de centena de eV, enquanto que a largura típica de uma transição envolvendo a camada K é de alguns eV, o pico no espectro aparenta Gaussiano. Esse formato pode variar, no entanto, devido a fenômenos como coleção incompleta de cargas no cristal (que gera uma assimetria, aumentando a intensidade no lado de menor energia do pico), presença de linhas satélite e ao fato de que, com frequência, o sinal é composto por duas transições com energias muito semelhantes e intensidades diferentes (por exemplo $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$), descaracterizando a forma Gaussiana do pico resultante no espectro.

Nos espectros de linhas K, uma vez que o *background* foi removido (4.1.1), o sinal restante foi ajustado com o programa Origin[®] de três formas: Gaussianas (equação 22), pseudo-Voigts (combinação linear de uma Gaussiana e uma Lorentziana, com proporções ajustáveis, equação 23) e integração numérica da região.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (22)$$

$$y = y_0 + A \left\{ \underbrace{m_u \left[\frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} \right]}_{\text{Lorentziana}} + (1 - m_u) \underbrace{\left[\frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi}w} e^{-\frac{4\ln 2}{w^2}(x-x_c)^2} \right]}_{\text{Gaussiana}} \right\} \quad (23)$$

onde, em ambas equações, y_0 é um valor constante, A é a área do pico, x_c é a posição central, w é a largura da linha a meia altura e, na equação 23, m_u é a fração da contribuição Lorentziana.

É possível ajustar a pseudo-Voigt com larguras diferentes para a Gaussiana e a Lorentziana. No entanto, isso significa o acréscimo de um parâmetro de ajuste para cada linha e não representou diferença significativa no ajuste. Em relação ao ajuste de uma função Voigt verdadeira, o *software* usado não permitiu o ajuste simultâneo de mais de um pico desse tipo. Essa função será melhor explicada na seção 4.4.2, para o caso de linhas L obtidas com alta estatística, onde esse nível de detalhamento passa a ter importância.

A integração numérica da região, por ser a soma de todas as contagens e incluir possíveis ruídos, foi usada como limite superior para as áreas ajustadas dos picos. Apesar da semelhança dos χ^2 (medida da qualidade do ajuste), o ajuste com curvas pseudo-Voigt apresentou várias vantagens em relação ao ajuste Gaussiano:

- i) Valor de áreas mais próximo ao valor da integração numérica.
- ii) Parâmetro y_0 mais coerente com o observado na região distante aos picos.
- iii) Melhor ajuste da região entre os picos $K\alpha$ e $K\beta$ nos espectros dos elementos Ti, Fe e Ni.

A figura 30 ilustra a diferença entre dois ajustes (o *background* da Gaussiana foi fixado para o valor obtido com a pseudo-Voigt), em um espectro de uma amostra de Ni excitado com partículas alfa de 4 MeV.

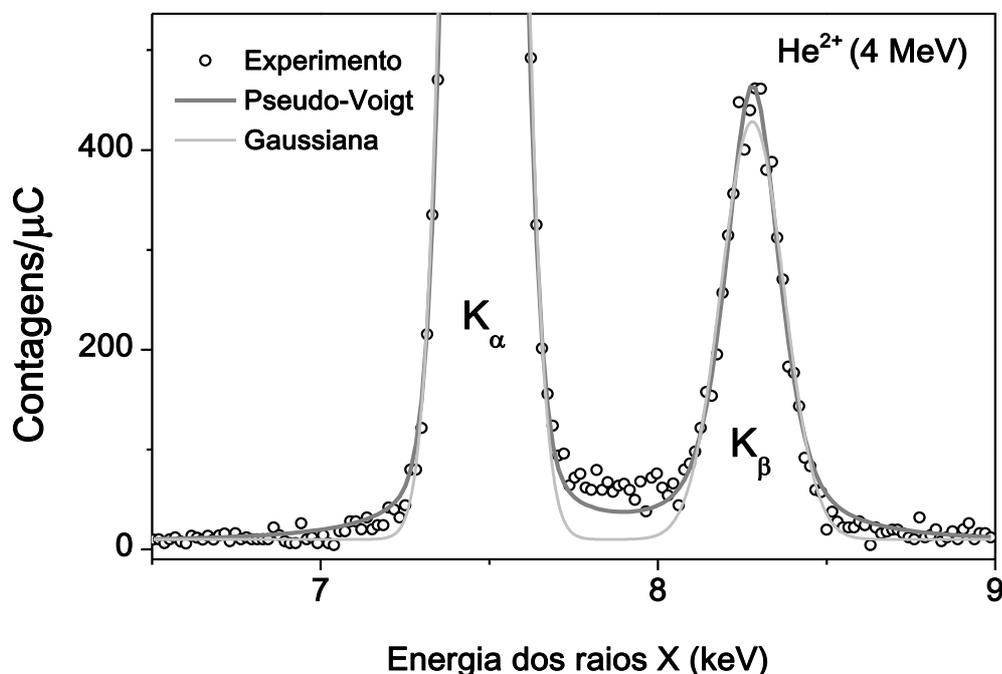


Figura 30: Detalhe das linhas K de um espectro de Ni induzido com partículas alfa de 4 MeV. As linhas contínuas representam o ajuste com duas Gaussianas (cinza claro) e com duas curvas pseudo-Voigt (cinza escuro).

As medidas realizadas com prótons nos filmes de Al, Si, Ti, Fe e Ni deram origem ao ARTIGO A: “*Proton induced K X-ray production cross sections of the elements Al, Si, Ti, Fe, and Ni in the 0.7-2.0 MeV energy range*”. Já as medidas com prótons, partículas alfa e He⁺ em dois filmes de Ni com espessuras diferentes deram origem ao ARTIGO B: “*K-shell X-ray production cross sections of Ni induced by protons, alpha-particles, and He⁺*”. Os dois conjuntos de dados foram usados para estudar a proposta da literatura de normalização de seções de choque de ionização para obtenção de uma curva universal para camada K, trabalho apresentado no XXXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, no Encontro de Física 2016. Estes resultados estão na seção CONGRESSO A: “*Universal curve for K-shell X-ray production cross sections induced with prótons and alpha particles*”.

4.1.3 Linhas L: ajuste Gaussiano de múltiplas linhas

Os espectros de linhas L são formados por diversas transições, causadas pela ionização de 3 subcamadas: L₁, L₂ e L₃. Como os elétrons que preenchem as lacunas nas camadas L são provenientes de várias camadas eletrônicas mais externas, os fótons resultantes das transições geram picos que se intercalam e se sobrepõem nos espectros, dificultando a obtenção das seções de choque de produção de raios X individuais das subcamadas L₁, L₂ e L₃ (MIRANDA, 2014).

O ajuste com curvas pseudo-Voigt apresentado necessita um parâmetro a mais que a Gaussiana para cada pico: além da centróide x_c , da largura w e da área A , adiciona-se a fração Lorentziana m_u . Para ajuste simultâneo de muitos picos, como é o caso nos espectros de linhas L, o acréscimo de um parâmetro adicional por linha pode tornar o ajuste pouco robusto. Assim, o ajuste foi feito considerando apenas a contribuição Gaussiana na forma do pico resultante.

Para Hf e Au, 16 linhas características principais estão descritas na literatura (CROWFORD, 2011) e suas energias e intensidades previstas para a incidência de prótons de 3 MeV estão relacionadas na tabela 6.

Tabela 6: Transições provenientes da ionização de subcamadas L de Hf e Au.

Linha (nomenclatura de Siegbahn)	Transição (camadas inicial-final)	Hf		Au	
		Energia (keV)	Intensidade (% $\alpha_{1,2}$)	Energia (keV)	Intensidade (% $\alpha_{1,2}$)
ℓ	L ₃ M ₁	6,958	4,566	8,493	5,05
α_1	L ₃ M ₅	7,898	89,801	9,712	89,788
α_2	L ₃ M ₄	7,843	10,199	9,626	10,212
η	L ₂ M ₁	8,138	0,9657	10,307	0,8284
β_1	L ₂ M ₄	9,021	35,427	11,44	30,135
$\beta_{2,15}$	L ₃ N _{4,5}	9,346	18,448	11,583	19,735
β_3	L ₁ M ₃	9,162	6,404	11,608	2,576
β_4	L ₁ M ₂	8,904	4,944	11,203	2,226
β_5	L ₃ O _{4,5}	9,553	0,3152	11,914	2,1935
β_6	L ₃ N ₁	9,021	1,0929	11,158	1,2489
γ_1	L ₂ N ₄	10,514	6,852	13,379	6,298
γ_2	L ₁ N ₂	10,832	1,2294	13,707	0,5781
γ_3	L ₁ N ₃	10,889	1,688	13,807	0,727
$\gamma_{44'}$	L ₁ O _{2,3}	11,238	0,4218	14,297	0,2341

Em geral as linhas com intensidade maior que 1% da linha principal $L\alpha_{1,2}$ foram selecionadas para o ajuste, com as seguintes exceções:

- i) $L\eta$, que apesar de ter intensidade menor que 1% não sofre interferência de nenhuma outra linha e pode ser discriminada do *background*;
- ii) $L\beta_6$, não foi ajustada, mas calculada a partir de sua intensidade relativa a $L\alpha_{1,2}$, uma vez que se sobrepõe com $L\beta_1$ para Hf e com $L\beta_4$ para Au;
- iii) Au- $L\gamma_2$ e $L\gamma_3$ têm, individualmente, intensidades menores que 1% de Au- $L\alpha_{1,2}$. Porém, como no espectro elas se sobrepõem, somando mais de 1%, foram ajustadas;
- iv) Hf- $L\beta_4$ não foi ajustada, por sofrer interferência de Hf- $L\beta_1$. Sua área foi calculada a partir da intensidade relativa a área de Hf- $L\beta_3$;
- v) Au- β_3 não foi ajustada por sofrer interferência de Au- β_2 , mas foi calculada a partir de sua intensidade relativa a Au- β_4 .

Assim, nos espectros de Hf foram ajustadas 8 linhas e nos espectros de Au, 9. Em ambos os elementos as áreas de duas transições foram calculadas a partir da área obtida para outras linhas. A figura 31 mostra as 16 linhas dos dois elementos em gráfico de barras. As linhas que foram ajustadas estão indicadas com a nomenclatura de Siegbahn em preto; as linhas calculadas, em cinza.

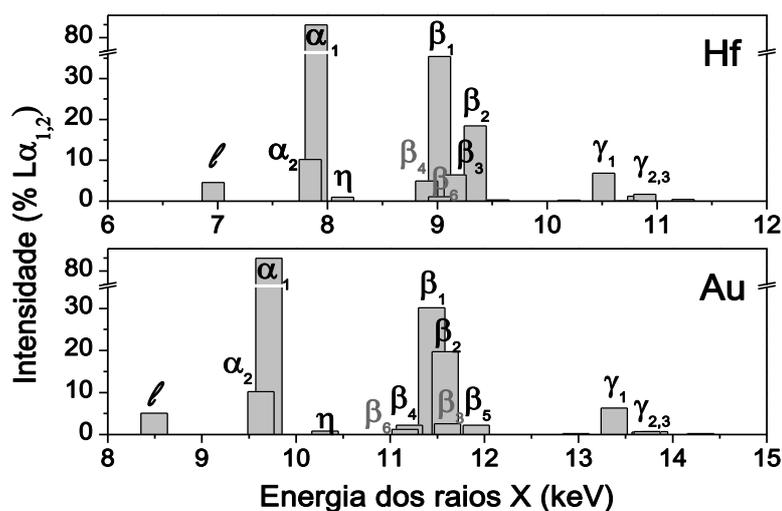


Figura 31: Transições ajustadas nos espectros de linhas L de Hf e Au.

A fim de adequar a calibração do eixo de energia dos espectros, a energia da linha $L\alpha_{1,2}$ foi liberada no ajuste, e as demais energias foram definidas a partir deste valor. As larguras de linha foram fixadas de acordo com o ajuste de largura de linha do detector Si(Li) usado neste trabalho, apresentado na seção 3.3.3 (tabela 7). A largura das linhas $L\alpha_{1,2}$ e $L\gamma_{2,3}$ foi ajustada com valor superior à função, tendo em vista que ambas englobam duas transições com energias muito próximas ($L\alpha_1$ e $L\alpha_2$ tem $\Delta E < 11$ eV e $L\gamma_2$ e $L\gamma_3$, que têm intensidades baixas, e apresentam $\Delta E < 60$ eV).

Tabela 7: Larguras de linha consideradas para o ajuste de múltiplas Gaussianas.

Hf				Au			
L_i	Linha	Energia (keV)	Largura (keV)	L_i	Linha	Energia (keV)	Largura (keV)
L ₃	ℓ	6,958	0,14	L ₃	ℓ	8,493	0,153
L ₃	$\alpha_{1,2}$	7,898	0,148	L ₃	$\alpha_{1,2}$	9,712	0,162
L ₂	η	8,138	0,15	L ₂	η	10,307	0,165
L ₂	β_1	9,021	0,157	L ₁	β_4	11,203	0,172
L ₁	β_3	9,162	0,158	L ₂	β_1	11,44	0,174
L ₃	β_2	9,346	0,16	L ₃	β_2	11,583	0,176
L ₂	γ_1	10,514	0,168	L ₃	β_5	11,914	0,179
L ₁	$\gamma_{2,3}$	10,832	0,17	L ₂	γ_1	13,379	0,187
				L ₁	$\gamma_{2,3}$	13,707	0,189

As áreas obtidas dessa forma foram transformadas em valores de contagens e utilizadas para calcular seções de choque de produção de raios X das 3 subcamadas de Hf e Au. Os resultados foram publicados no ARTIGO C: “*Proton induced L_1, L_2, L_3 -subshell X-ray production cross sections of Hf and Au*”.

4.2 Análise dos espectros PIXE considerando assimetrias

Filtros atenuadores podem ser usados em PIXE para enfatizar o sinal de uma região específica do espectro. Ao atenuar o sinal intenso do *background* em baixas energias, ou de linhas de elementos leves cuja seção de choque é muito alta, é possível aumentar a corrente de íons incidentes. A melhora na aquisição, no entanto, evidencia efeitos que antes passariam despercebidos na incerteza estatística da medida.

A coleção incompleta de carga no detector de Si(Li) é um fenômeno que faz com que alguns dos fótons sejam detectados com uma energia menor que a energia real. O efeito disto no espectro é o aparecimento de uma assimetria no pico em forma de cauda para baixas energias. Como esse fenômeno ocorre proporcionalmente ao número de fótons detectados, um aumento nas contagens do espectro vem acompanhado de um sinal mais intenso de coleção incompleta de carga.

Esse artefato de detecção corresponde a aproximadamente 1% das contagens do pico correspondente, o que, na maioria das aplicações, é uma incerteza aceitável da medida (CAMPBELL, 1996). O problema pode ser contornado com o uso de funções do tipo Voigt ou pseudo-Voigt, que também dão conta das pequenas contribuições de linhas satélite (energias mais baixas) e múltiplas ionizações (energias mais altas), como mostrado na seção anterior.

Certas aplicações, no entanto, exigem maior precisão na determinação das áreas de cada linha no espectro. O estudo de parâmetros atômicos, principalmente em espectros com forte sobreposição de linhas, exige a discriminação das intensidades correspondentes a cada transição. Em espectros de linhas L, por exemplo, várias das transições apresentam contagens de poucos % do pico mais intenso ($L\alpha_{1,2}$). Se uma dessas linhas estiver sobreposta à cauda de uma linha intensa, o erro na determinação de sua intensidade será significativo (CAMPBELL, 1996).

A seção de choque de produção de raios X da subcamada L_1 é pelo menos 10 vezes menor que seção de choque da camada L_3 . As linhas L_1 são pouco intensas e frequentemente sobrepostas a linhas intensas, provenientes da ionização das outras subcamadas. Os valores de seção de choque de produção de raios X da camada L_1 podem ser determinados com maior precisão se considerarmos os efeitos de coleção incompleta de carga em linhas intensas. Para este fim, são necessários espectros com altas contagens.

Outro parâmetro atômico importante, raramente determinado experimentalmente, é a razão de intensidade entre linhas provenientes de uma mesma camada. Esses valores são necessários para a transformação de valores de seção de choque de produção de raios X em valores de seção de choque de ionização (MIRANDA, 2014). Geralmente são usados os valores teóricos de Scofield (SCOFIELD, 1974). Além disso, estudos recentes mostram que esse parâmetro pode não ser constante em relação ao tipo e energia da partícula incidente: um dos efeitos da ionização múltipla causada por íons pesados é transformar a fração de linhas em uma função da energia (CHAVES, 2013).

Nesta seção será discutida a origem da cauda assimétrica do pico no espectro, associada à coleção incompleta de cargas em um detector de Si(Li), e a abordagem de sua determinação. A correção de cauda foi implementada no código DT2 (REIS, 2008) para o estudo dos espectros de linhas L de Hf e Au durante o estágio de janeiro a maio de 2016 no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, Portugal.

4.2.1 Coleção incompleta de carga e função resposta

Ao penetrar no cristal de Si(Li) que compõe o detector EDS, um fóton de raios X gera pares elétron-buraco em quantidade proporcional à sua energia. Uma diferença de potencial é aplicada ao detector para recolher essas cargas, a intensidade do sinal é determinada e a contagem direcionada para o canal de energia correspondente à energia identificada. Como o processo é estocástico, a intensidade do sinal apresenta uma distribuição normal em torno de uma energia média. A largura desta distribuição depende da qualidade do detector e da energia do fóton incidente.

Se alguns dos pares gerados sofrerem recombinação antes de serem coletados, ou se elétrons destes pares são capturados por defeitos da rede cristalina, o analisador de altura de pulso determinará uma energia do fóton incidente menor que a esperada e direcionará a contagem para um canal com energia mais baixa, ocasionando uma cauda para o lado de energia mais baixa. Esse fenômeno é conhecido na literatura pelo nome de coleção incompleta de carga. A probabilidade de ocorrência desse fenômeno depende dos componentes do detector (extensão da camada inativa na superfície do cristal, camada inativa periférica, espessura do detector), fazendo com que a extensão e intensidade da cauda dependam do sistema de detecção usado (CAMPBELL, 1996).

O processo de converter a energia do fóton incidente em pares elétron-buraco envolve vários fenômenos dentro do detector, entre eles a ejeção de fotoelétrons ou a ionização interna dos átomos de silício (GOLDSTEIN, 2003). Quando um fóton Si-K α escapa do cristal, o pulso gerado pelos pares elétron-buraco tem uma energia 1,75 keV (aproximadamente a energia do Si-K α) menor que a esperada (JOHANSSON, 1988; ALVES, 1996), gerando um "pico de escape" com intensidade da ordem de 1-2% do pico de origem.

A largura de linha, a coleção incompleta de carga e o pico de escape dependem da energia do fóton incidente. Os três termos juntos formam a chamada "função resposta do detector", que é característica de cada sistema, pois depende dos componentes do detector e da configuração do sistema (CAMPBELL, 1996).

Vários trabalhos na literatura propõe uma descrição da função resposta, tanto a partir de primeiros princípios quanto empiricamente. Neste trabalho usaremos o modelo implementado no código de ajuste de espectros DT2, desenvolvido por Miguel A. Reis do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa e seu grupo (CHAVES, 2011), onde a função resposta $F(E)$ é escrita como:

$$F(E) = H_g \cdot [G(E) + G_e(E) + S(E) + T_1(E) + T_2(E)], \quad (24)$$

onde H_g é a altura do pico, G é uma função Gaussiana normalizada associada ao pico principal de raios X característico, G_e é a função gaussiana que descreve o pico de escape, e os três últimos termos descrevem a cauda da gaussiana principal causada por coleção incompleta de carga: S é um platô longo que se estende entre o pico principal até a energia zero, e T_1 e T_2 são duas funções exponenciais duplamente truncadas independentes, provenientes de diferentes origens de coleção incompleta de carga.

A expressão matemática de cada uma das funções da equação 24 segue abaixo:

i) A Gaussiana principal normalizada

$$G(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(E_0)} \exp \left[- \left(\frac{E - E_0}{\sqrt{2}\sigma(E_0)} \right)^2 \right], \quad (25)$$

onde $\sigma(E_0)$ é a largura da Gaussiana como função da energia do fóton incidente.

ii) O pico de escape

$$G_e(E) = \frac{\eta(E_0)}{(1 - \eta(E_0))} \exp \left[- \left(\frac{E - (E_0 - 1.75)}{\sqrt{2}\sigma(E_0)} \right)^2 \right], \quad (26)$$

onde $\eta(E_0)$ é a intensidade relativa do escape como função da energia do pico. Essa relação, bem conhecida na literatura, foi estabelecida por Johansson et al. (JOHANSSON, 1995).

iii) O platô longo (*long shelf*)

$$S(E) = H_S(E_0) \operatorname{erfc} \left[\frac{E - E_0}{\sqrt{2}\sigma(E_0)} \right], \quad (27)$$

descrito por uma função erro complementar cuja altura $H_S(E_0)$ neste trabalho foi considerada como tendo 0,035 % da intensidade do pico principal.

iv) As exponenciais truncadas longa (T_1) e curta (T_2)

$$T_i(E) = H_{T_i}(E_0) \exp \left[\frac{E - E_0}{\beta_i(E_0)} \right] \times \operatorname{erfc} \left[\frac{E - E_0}{\sqrt{2}\sigma(E_0)} + \frac{\sigma(E_0)}{\sqrt{2}\beta_i(E_0)} \right] \times \operatorname{erfc} \left[\frac{E_{S_i}(E_0) - E}{\sqrt{2}\sigma(E_0)} \right], \quad (28)$$

cada uma com uma altura (H_{T_i}) e parâmetro de decaimento (β_i) característicos. E_{S_i} é a energia onde a exponencial é truncada à esquerda do pico.

As duas exponenciais truncadas descrevem a maior contribuição da cauda de coleção incompleta de carga, e estão relacionadas com a energia do fóton detectado através dos parâmetros H_{T_i} , β_i e E_{S_i} . Esses três parâmetros dependem da energia E_0 e neste trabalho será adotada a proposta de descrição de Alves et al. (ALVES, 1996):

$$\frac{H_T(E_0)}{H_g} = \frac{a_1}{E_0^{a_2}} + a_3 \cdot E_0 + a_4 \cdot E_0^2 + a_5 \cdot E_0^3, \quad (29)$$

$$\frac{\beta(E_0)}{\sigma(E_0)} = d_1 + d_2 \cdot E_0 + d_3 \cdot E_0^2 + d_4 \cdot E_0^3, \quad (30)$$

$$\frac{E_S}{E_0} = c_1 + c_2 \cdot E_0. \quad (31)$$

A metodologia de obtenção dos coeficientes a_1 - a_5 , d_1 - d_4 , e c_1 - c_2 para as duas funções exponenciais truncadas T_1 e T_2 da função resposta do detector do sistema PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS está descrita no capítulo de resultados conforme submetido para publicação em ARTIGO D: “*Establishing the PIXE detector response function in the 5 keV to 15 keV range*”.

4.2.2 O código DT2

Entre os *softwares* de ajuste de espectro disponíveis na literatura, pouquíssimos levam em conta parâmetros físicos no processo. Dos que levam, sendo o mais conhecido o AXIL, o passo inicial é a deconvolução do espectro supondo parâmetros atômicos constantes, tais como frações de linhas. No entanto, não só há pouquíssimas confirmações experimentais desses parâmetros, como há indícios que, para PIXE, eles possuem dependência com a energia dos íons incidentes, devido à ionização múltipla.

O código DT2 foi desenvolvido para ajustar um número grande de linhas próximas em energia, considerando a função resposta característica do detector e sem utilizar frações de linha fixas. A essência do processo é o uso de um método robusto de *fitting*, baseado em uma rotina de inferência Bayesiana, capaz de lidar com a forte sobreposição de linhas sem perder o controle (REIS, 2008; REIS, 2014).

No código DT2 cada linha precisa ser identificada com a energia, a largura natural em energia e a taxa de emissão, e o parâmetro de ajuste é a área de cada pico. Os dois primeiros parâmetros não podem ser liberados durante o ajuste, mas podem ser modificados na biblioteca caso haja indícios para tanto. O usuário pode acrescentar linhas para acomodar picos adicionais e criar vínculos entre as intensidades ajustadas, através das taxas de emissão.

Os vínculos neste código são expressos em relação à intensidade máxima. É possível forçar a relação de intensidade teórica entre duas linhas, ou limitar uma linha a uma fração específica da intensidade de outra.

Um exemplo de linha que precisa ser adicionada manualmente no código é o pico de soma, que ocorre quando a taxa de contagens é alta o suficiente para dois fótons entrarem simultaneamente no detector de Si(Li), produzindo um pulso que é atribuído a um canal no espectro equivalente à soma da energia dos dois fótons. Como esse é um fenômeno que depende da intensidade de corrente e das taxas de processamento do espectro, é preciso que o

usuário identifique a necessidade de ajuste desse pico. Neste trabalho a adição de um pico de soma (PS) foi necessária apenas para a linha $L\alpha_1$ do Hf.

Outro acréscimo na qualidade do ajuste das linhas L com o código DT2 é a possibilidade de uso de funções Voigt. Uma função Voigt representa a convolução da largura de linha natural (Lorentziana com largura w_L) com a curva de dispersão provocada pelo detector (Gaussiana com largura w_G):

$$y = y_0 + A \cdot \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_C}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (32)$$

onde A é a área do pico, x_C é a centróide, t é a variável de integração e y_0 é o *background*.

Vários estudos na literatura indicam a importância do uso de funções Voigt no ajuste de linhas L (CAMPBELL, 1996; PAPP, 1996; LAPICKI, 2002), tendo em vista que sua largura natural é tipicamente uma ordem de grandeza maior que a das linhas K (ZSCHORNACK, 2007). O uso de funções Voigt, no entanto, implica um aumento do número de variáveis. Para manter a robustez do ajuste, o código DT2 utiliza calibrações fornecidas pelo usuário (p. ex. a resolução do detector em função da energia), e valores pré-estabelecidos da largura natural de transição, mantendo a área como único parâmetro de ajuste.

O ajuste do *background* y_0 no código DT2 é feito usando a soma de até 5 funções com quatro parâmetros ajustáveis (A , b , E_0 e C), que permitem acomodar um grande número de formatos (REIS, 2008):

$$f(x) = \begin{cases} A = cte, & \text{para } x < E_0; \\ Ax^{(-bx)^2}, & \text{para } x > E_0 \end{cases} \quad (33)$$

onde

$$x = \frac{E - E_0}{C} \quad (34)$$

A função e seus parâmetros são ilustrados na figura 32 (a), e a dependência com b e C é mostrada na figura 32 (b) (mantendo A e E_0 constantes).

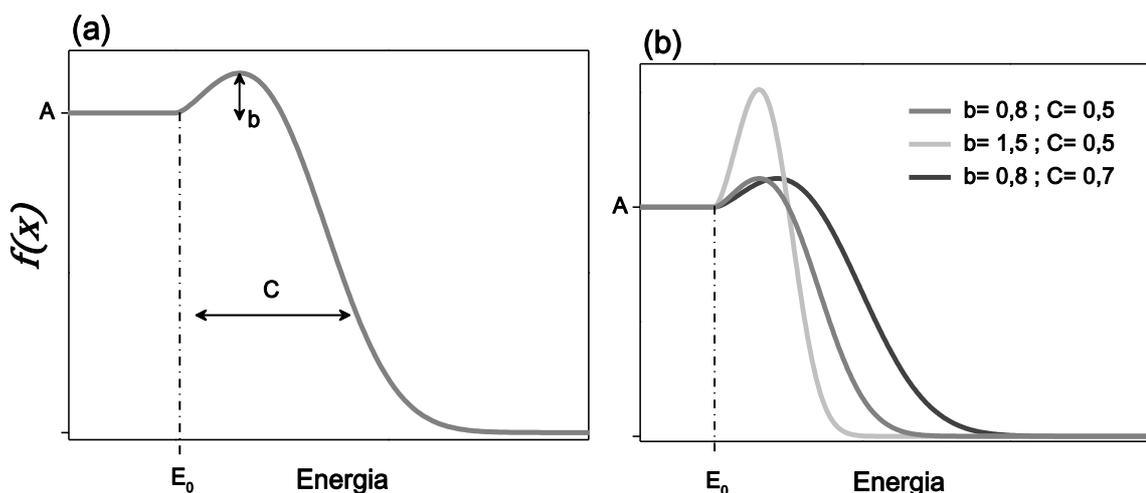


Figura 32: Exemplos da função disponível no código DT2 para ajuste do *background*: em (a), indicação da influência dos parâmetros; em (b), exemplos do efeito dos parâmetros b e C em funções com A e E_0 idênticos.

4.2.3 Ajuste de linhas L

A aquisição de espectros de linhas L com filtro atenuador, absorvendo quase completamente o sinal das linhas M (muito intensas, a baixas energias) e do *background* anterior a 4 keV, permite que o usuário melhore a qualidade da medida ao aumentar a carga incidente. Neste trabalho, o aumento na carga total incidente foi de até duas ordens de grandeza. Nessas condições, o conjunto de linhas L que pode ser observado é muito mais extenso que o conjunto mencionado na seção 4.1.3, pois mesmo linhas de baixíssima intensidade passam a ser discriminadas acima da incerteza estatística da medida.

O processo de escolha das linhas a serem ajustadas é um processo iterativo. De um conjunto inicial de aproximadamente 15 linhas principais, mais linhas são acrescentadas ou removidas conforme trechos do espectro não sejam bem descritos.

A figura 33 mostra de forma esquemática a disposição em energia e as intensidades previstas das linhas L de Hf (a) e Au (b), sobrepostas a espectros obtidos nesse trabalho (ZSCHORNACK, 2007). As cores representam a subcamada eletrônica ionizada que dá origem à emissão. É possível observar como as linhas provenientes da transição de diferentes camadas eletrônicas se intercalam e se sobrepõem no espectro. As transições e sua energia, largura natural e taxa de emissão são apresentadas no final desta seção, na tabela 8.

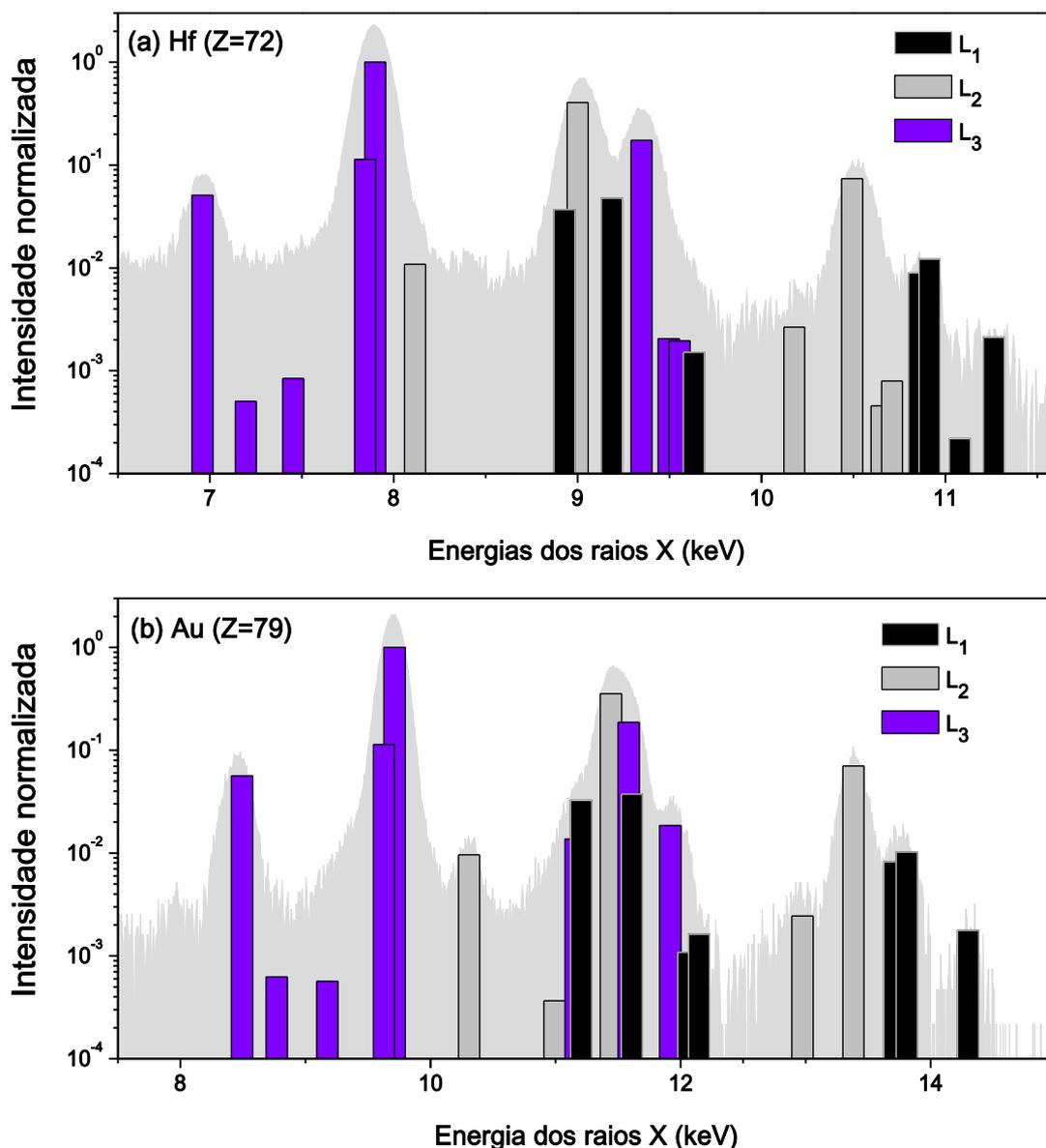


Figura 33: Transições L dos elementos (a) Hf e (b) Au, sobrepostas a espectros PIXE reais.

As linhas apresentadas não são suficientes para descrever completamente o espectro. A incidência de partículas pesadas favorece a ocorrência de três efeitos adicionais: o alargamento gerado por ionização simultânea de mais de uma camada eletrônica (ionização múltipla satélite), a ionização dupla de uma mesma camada eletrônica (ionização múltipla hipersatélite), e a emissão de um fóton acompanhado de um elétron Auger (Emissão Auger Radiante- RAE).

Ionização múltipla: linhas satélite e hipersatélite

O efeito de ionização múltipla é descrito na literatura, principalmente em aplicações que envolvem a incidência de íons mais pesados que prótons. Ocorre quando, simultaneamente à ionização da camada de interesse, há a ionização de uma camada eletrônica mais externa ou outra ionização na camada já ionizada. O decaimento de um elétron para preencher a vacância gerada, com a consequente emissão do fóton de raios X característicos, já não ocorre nas mesmas condições de energia e população dos níveis eletrônicos no caso de uma única ionização. Assim, é esperada uma modificação na distribuição de níveis de energia do átomo e conseqüentemente uma alteração na energia do fóton emitido (para energias maiores), assim como na probabilidade de emissão desse fóton, descrita pelo coeficiente de fluorescência (UCHAI, 1986; LAPICKI, 1986).

As linhas de raios X provenientes de átomos multiplamente ionizados são chamadas satélites ($L_i X_j(Y_k)$, onde X_j e Y_k são subcamadas mais externas que L_i) e hipersatélites ($L_i^n X_i$, onde L_i denota a camada ionizada, X_i é a camada externa que cede um elétron, e n é o estado de vacância extra ($n > 1$)). A figura 34 mostra esquematicamente como ocorrem as transições satélite e hipersatélite, em relação a uma transição comum. Os círculos brancos indicam a movimentação das lacunas geradas pela passagem dos íons incidentes (as setas portanto são no sentido inverso da movimentação dos elétrons). As linhas tracejadas representam esquematicamente a mudança em energia dos níveis devido às vacâncias eletrônicas adicionais.

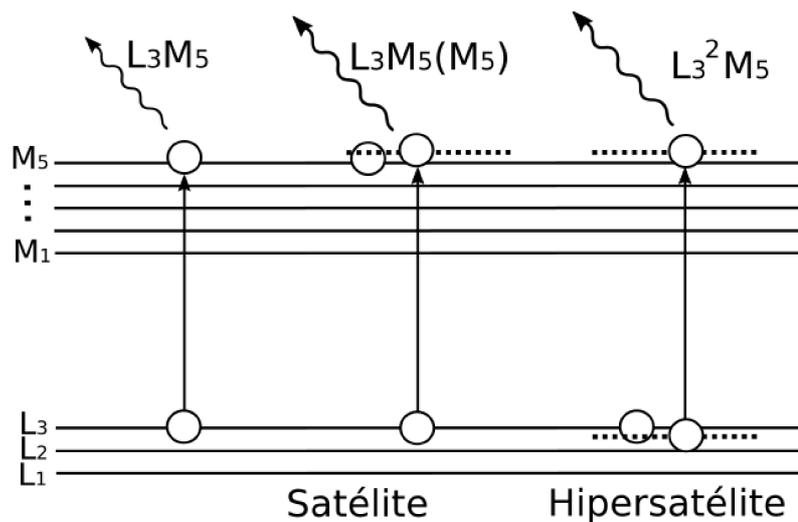


Figura 34: Comparação entre as emissões L_3M_5 , satélite causada por ionização múltipla $L_3M_5(M_5)$ e hipersatélite $L_3^2M_5$. As linhas tracejadas indicam de forma esquemática a alteração em energia dos níveis eletrônicos após a primeira ionização.

O código DT2 permite acrescentar tantas transições quanto o usuário achar necessário. Assim, seguindo a proposta de Uchai et al., foram acrescentadas linhas correspondentes ao deslocamento em energia previsto para ionização múltipla do tipo satélite das 4 linhas mais intensas: α_1 (L_3M_5), β_1 (L_2M_4), β_2 (L_3N_5), e γ_1 (L_2N_5) (UCHAI, 1986).

As transições satélite previstas por Uchai se referem à criação adicional de vacâncias na camada M_5 (independente de esta ser uma camada envolvida na transição característica). Esse é o caso mais provável pois esta é a subcamada M mais externa, com uma seção de choque de ionização muito maior que as demais subcamadas M_i ; uma ionização múltipla em uma subcamada N, mais externa, afetaria muito pouco a energia de transições envolvendo camadas mais internas. Mesmo para os casos estudados por Uchai, as energias das transições satélite são muito próximas da centroide do pico original, se deslocando para energias maiores quanto mais vezes a subcamada M_5 for ionizada, mas com probabilidade cada vez menor (UCHAI, 1986).

Em um espectro obtido com detector EDS (largura de linha típica de 150 eV) essas novas linhas representam efetivamente um alargamento do pico para energias mais altas. Ainda segundo o trabalho de Uchai, o deslocamento em energia em relação à transição original é maior para as linhas que envolvem a camada N (β_2 e γ_1) do que para as que envolvem a camada M (α_1 e β_1). Para essas transições é possível diferenciar o deslocamento correspondente aos dois primeiros estados de ionização múltipla. Assim, para as linhas α_1 e β_1 foi acrescentado apenas o segundo estado de ionização múltipla (pois o primeiro é indiferenciável do pico principal) enquanto que para as linhas β_2 e γ_1 foram acrescentadas duas satélite, correspondendo ao primeiro e ao segundo estado de ionização adicional da subcamada M_5 . Para garantir que a intensidade dessas linhas não assumisse valores irreais (com probabilidades maiores que a transição original, por exemplo), foram estabelecidos vínculos com a linha original e entre as satélites 1 e 2, quando ajustadas. Os valores de energia e dos vínculos dessas linhas são apresentados na tabela 8.

Para o ouro ($Z=79$), os valores de energias foram obtidos das tabelas de Uchai et al., enquanto que as energias para as linhas satélite do háfnio ($Z=72$) foram obtidas através de interpolação. A figura 35 adapta os valores tabelados por Uchai et al. para o deslocamento em relação à energia original das linhas satélite correspondentes à ionização adicional de um e de dois elétrons da subcamada M_5 para a transição γ_1 (L_2N_4).

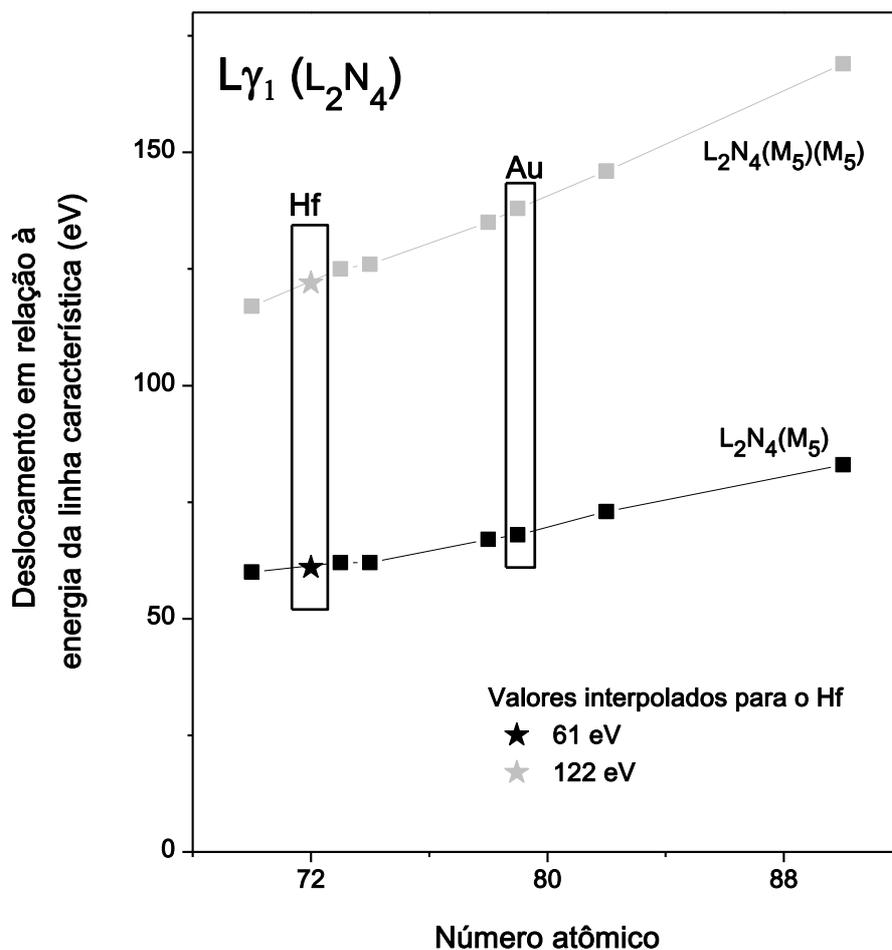


Figura 35: Valores de deslocamento em energia em relação à transição original dos dois primeiros estados de ionização múltipla para a transição L_2N_4 . Os valores para o Hf foram interpolados.

Uma linha hipersatélite ocorre quando a subcamada adicionalmente ionizada é a mesma subcamada L originalmente ionizada pelo feixe incidente. A energia dessa linha pode ser aproximada ao considerarmos que a configuração de cargas e de blindagem da eletrosfera de um átomo duplamente ionizado em uma mesma camada eletrônica são semelhantes à eletrosfera de um átomo com um próton a mais em seu núcleo. Portanto, podemos usar a energia da mesma transição para um átomo com $Z+1$. Como é um efeito muito pouco provável, essa aproximação em energia é suficiente, e foi considerado apenas para a linha mais intensa (α_1, L_3M_5). Os detalhes são apresentados na tabela 8.

Radiative Auger Emission (RAE)

No processo de emissão Auger radiante o decaimento de um elétron para a vacância gerada pelo íon incidente ocorre com a emissão de um elétron Auger simultânea a de um fóton de raios X. Da energia desse fóton será subtraída a energia de ligação do elétron Auger emitido. A nomenclatura usada para esse fóton é $L_iX_jY_k$, onde L_iX_j é a transição que deveria ocorrer, mas que é reduzida em energia pela liberação do elétron da camada Y_k .

Assim como no caso da ionização múltipla hipersatélite, esse efeito é muito pouco provável e foi considerado no máximo para as duas linhas mais intensas. Em ambos os elementos foi ajustado uma RAE da α_1 , a $L_3M_5N_4$, e para o Au também foi necessária uma RAE da segunda linha mais intensa, a β_1 ($L_2M_4N_{6,7}$). Tomando como exemplo a RAE $L_3M_5N_4$, a sua energia é calculada pela energia do fóton L_3M_5 subtraído da energia de ligação do elétron na camada N_4 . A figura 36 mostra uma representação esquemática do processo.

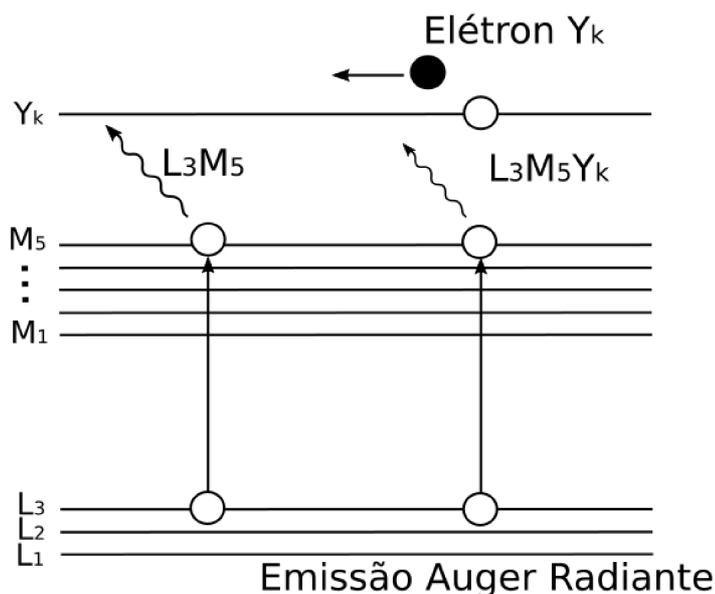


Figura 36: Representação de uma emissão Auger radiante (RAE) para a transição L_3M_5 .

O conjunto total de linhas ajustadas para cada elemento, incluindo satélites, hipersatélites e RAE, é apresentado na tabela 8, com os valores de energia (BEARDEN, 1967), largura natural (PERKINS, 1991) e taxa prevista de emissão (SCOFIELD, 1974).

Tabela 8: Lista final de linhas ajustadas para Hf e Au usando o código DT2. As linhas em cinza não foram ajustadas.

Hf (Z=72)						
Siegbahn	IUPAC	Energia (keV)	Emissão (eV/h)	Largura (keV)	Vínculo	
L ₁	β_3	L ₁ M ₃	9,1634	0,2941	2,04E-02	
	β_4	L ₁ M ₂	8,9054	0,2281	2,01E-02	
	β_{10}	L ₁ M ₄	9,5503	6,24E-03	1,17E-02	
	β_9	L ₁ M ₅	9,609	9,35E-03	1,07E-02	0,1 da β_3
	γ_2	L ₁ N ₂	10,8335	5,54E-02	2,34E-02	
	γ_3	L ₁ N ₃	10,8907	7,52E-02	1,91E-02	
		L ₁ N ₄	11,0451	8,66E-04	1,59E-02	
	γ_{11}	L ₁ N ₅	11,0553	1,35E-03	1,56E-02	0,5 da γ_4
	$\gamma_{4'}$	L ₁ O ₂	11,2326	7,92E-03	1,02E-02	
	γ_4	L ₁ O ₃	11,2401	1,31E-02	9,55E-03	
		L ₁ O _{4,5}	11,262	2,20E-5	-	0,1 da γ_4
L ₂	β_1	L ₂ M ₄	9,0227	0,995	6,95E-03	
	η	L ₂ M ₁	8,1393	2,67E-02	2,26E-02	
	β_{17}	L ₂ M ₃	8,6312	8,28E-05	1,58E-02	
	γ_5	L ₂ N ₁	10,2011	6,53E-03	1,87E-02	
	γ_1	L ₂ N ₄	10,5158	0,181	1,12E-02	
		L ₂ N ₆	10,7037	4,07E-04	-	
	γ_8	L ₂ O ₁	10,6754	1,12E-03	9,90E-03	0,02 da γ_1
	γ_6	L ₂ O ₄	10,7325	1,95E-03	-	0,02 da γ_1
		L ₂ N ₃	10,3589	2,11E-04	1,44E-02	0,05 da γ_1
		L ₂ M ₄ (M ₅ M ₅)	9,0697	-	-	0,05 da β_1
		L ₂ N ₄ (M ₅)	10,5768	-	-	0,15 da γ_1
	L ₂ N ₄ (M ₅ M ₅)	10,6378	-	-	0,5 da L ₂ N ₄ (M ₅)	
L ₃	α_1	L ₃ M ₅	7,899	0,791	5,89E-03	
	α_2	L ₃ M ₄	7,8446	8,96E-02	6,89E-03	0.12 da α_1
	ℓ	L ₃ M ₁	6,9596	4,01E-02	2,26E-02	
	t	L ₃ M ₂	7,1954	3,99E-04	1,53E-02	Fixo com a s
	s	L ₃ M ₃	7,4532	6,63E-04	1,57E-02	
	β_6	L ₃ N ₁	9,0227	9,50E-03	1,86E-02	
	β_{15}	L ₃ N ₄	9,3371	1,53E-02	1,11E-02	
	β_2	L ₃ N ₅	9,3473	0,1374	1,08E-02	
	u	L ₃ N _{6,7}	9,5249	3,38E-04	-	
	β_7	L ₃ O ₁	9,4958	1,62E-03	9,84E-03	0,03 da β_2
		β_5	L ₃ O _{4,5}	9,5546	1,54E-03	-
			L ₃ N ₂	9,1239	8,91E-05	1,87E-02
		L ₃ N ₃	9,1802	8,72E-05	1,43E-02	
		L ₃ M ₅ (M ₅ M ₅)	7,94008	-	-	
		L ₃ M ₅ (PS)	15,798	-	5,89E-03	
	L ₃ ² M ₅	8,14617	-	-	0,1 da L ₃ M ₅ (M ₅ M ₅)	
	L ₃ M ₅ N ₄	7,657	-	-	0,1 da α_1	
	L ₃ N ₅ (M ₅)	9,4083	-	-	0,1 da β_2	
	L ₃ N ₅ (M ₅ M ₅)	9,4693	-	-	0,3 da L ₃ N ₅ (M ₅)	

Continuação Tabela 8:

Au (Z=79)						
	Siegbahn	IUPAC	Energia (keV)	Emissão (eV/h)	Largura (keV)	Vínculo
L ₁	β_3	L ₁ M ₃	11,6103	0,43	2,45E-02	
	β_4	L ₁ M ₂	11,2047	0,373	2,64E-02	Fixo com a β_3
	β_{10}	L ₁ M ₄	12,0617	1,24E-02	1,59E-02	
	β_9	L ₁ M ₅	12,1474	1,86E-02	1,59E-02	
	γ_2	L ₁ N ₂	13,7095	9,43E-02	2,73E-02	
	γ_3	L ₁ N ₃	13,809	0,1173	2,32E-02	
		L ₁ N ₄	13,999	1,85E-03	2,18E-02	
	γ_{11}	L ₁ N ₅	14,02	2,92E-03	2,09E-02	
	$\gamma_{4,4'}$	L ₁ O _{2,3}	14,2905 ⁽¹⁾	3,72E-2 ⁽²⁾	4,56E-02 ⁽²⁾	
L ₂	β_1	L ₂ M ₄	11,4423	1,565	7,63E-03	
	η	L ₂ M ₁	10,3083	4,23E-02	2,41E-02	
	β_{17}	L ₂ M ₃	10,9915	1,61E-03	1,63E-02	
	γ_5	L ₂ N ₁	12,9743	1,08E-02	2,10E-02	
	γ_1	L ₂ N ₄	13,3817	0,309	1,35E-02	
	ν	L ₂ N ₆	13,6487	1,12E-03	5,79E-03	
	γ_8	L ₂ O ₁	13,626	2,18E-03	2,38E-02	
	γ_6	L ₂ O ₄	13,7304	2,91E-02	-	
		L ₂ N ₃	13,186	4,35E-04	1,49E-02	0,02 da γ_1
		L ₂ M ₄ (M ₅ M ₅)	11,47545	-	-	0,15 da β_1
		L ₂ N ₄ (M ₅)	13,44979	-	-	0,15 da γ_1
	L ₂ N ₄ (M ₅ M ₅)	13,51979	-	-	0,5 da L ₂ N ₄ (M ₅)	
	L ₂ M ₄ N _{6,7}	11,34	-	-	0,05 da β_1	
L ₃	α_1	L ₃ M ₅	9,7133	1,214	7,57E-03	
	α_2	L ₃ M ₄	9,628	0,1377	7,61E-03	Fixo com a α_1
	ℓ	L ₃ M ₁	8,4939	6,80E-02	2,41E-02	
	t	L ₃ M ₂	8,7702	7,60E-04	1,81E-02	
	s	L ₃ M ₃	9,1749	6,88E-04	1,63E-02	Fixo com a t
	β_6	L ₃ N ₁	11,1602	1,66E-02	2,10E-02	Fixo com a β_2
	β_{15}	L ₃ N ₄	11,5667	2,52E-02	1,35E-02	
	β_2	L ₃ N ₅	11,5847	0,2267	1,27E-02	
	u	L ₃ N _{6,7}	11,8357	1,10E-03	1,15E-02	
		L ₃ O ₁	11,8106	3,34E-03	2,38E-02	
	β_5	L ₃ O _{4,5}	11,9163	2,25E-02	-	
		L ₃ N ₂	11,2743	1,72E-04	1,90E-02	
		L ₃ N ₃	11,3717	1,73E-04	1,49E-02	
		L ₃ M ₅ (M ₅ M ₅)	9,7604	-	-	
		L ₃ ² M ₅	9,98891	-	-	
	L ₃ M ₅ N ₄	9,3343	-	-	0,1 da α_1	
	L ₃ N ₅ (M ₅)	11,653	-	-	0,1 da β_2	
	L ₃ N ₅ (M ₅ M ₅)	11,723	-	-	0,5 da L ₃ N ₅ (M ₅)	

⁽¹⁾ Como as linhas são muito próximas e com taxas de emissão semelhantes, a energia foi calculada pela média das duas linhas;

⁽²⁾ Pelo mesmo motivo de (1), foram calculados pela soma das duas linhas.

As linhas estão separadas conforme a subcamada L ionizada (primeira coluna). As colunas 2 e 3 dão nome às transições conforme as notações de Siegbahn e da IUPAC, respectivamente. A coluna 4 contém os valores de energia para cada linha, e a coluna 5 mostra a largura natural da transição. Nem todas as transições têm largura natural indicada na literatura. Para essas foi usada uma largura de 20 eV, semelhante aos valores mais altos de outras linhas. Esse valor, no entanto, não tem muita influência no ajuste, pois em linhas muito pouco intensas, a natureza Gaussiana da detecção prevalece à forma Lorentziana da transição.

A sexta coluna contém os valores teóricos previstos para taxa de emissão das linhas. A razão entre taxas de linhas provenientes da mesma camada, chamada razão de intensidades, pode ser experimentalmente obtida e é determinada em vários casos de interesse.

A última coluna indica os vínculos utilizados. Quando indicados como “fixo com a linha”, os vínculos indicam que a razão entre as taxas das duas linhas vinculadas é fixada no valor teórico. Os demais vínculos indicam que as taxas teóricas serão ignoradas e que os valores de intensidade estão livres até que a razão entre a intensidade das duas linhas atinja no máximo a fração indicada. Quando não há vínculos, o código DT2 libera a intensidade das linhas, independente dos valores teóricos de taxa de emissão.

As linhas identificadas em cinza não foram ajustadas. A inclusão e remoção de linhas, ao longo das etapas do ajuste, varia de elemento para elemento de acordo com a sobreposição das linhas e as taxas previstas de emissão. Por isso todas as linhas previstas em (ZSCHORNACK, 2007) são apresentadas, mesmo que não tenham sido utilizadas no ajuste final.

Algumas das áreas ajustadas conforme descrito nessa seção foram usadas no trabalho apresentado no VIII *Taller de colisiones inelásticas en la materia*, que ocorreu na cidade de *Playa del Carmem*, no México, em 2016 (apresentados na seção CONGRESSO B do capítulo de resultados). O conjunto total de áreas ajustadas está sendo preparado para publicação. Os resultados preliminares serão apresentados na seção ARTIGO E do Capítulo 5.

4.3 Análise de espectros PIXE para quantificação

O código GUPIXWIN ajusta os espectros PIXE experimentais utilizando parâmetros e funções, através de um ajuste de mínimos quadráticos, que fornece valores de concentração elementar a partir das áreas dos picos de raios X característicos. O GUPIXWIN é uma versão moderna em C++ do código GUPIX, usado desde 1990 e desenvolvido na linguagem Fortran pela Universidade de Guelph (Canadá).

O GUPIX original contém os programas GUCSA (que fornece valores de seção de choque de ionização, poder de freamento e outras bases de dados para o GUPIX) e GUYLS (que calcula a emissão de raios X de amostras finas, espessas ou compostas por camadas).

O GUPIX permite ao usuário escolher entre bases de dados de seções de choque de ionização teórica ou de seções de choque de ionização a partir de valores experimentais de referência.

Os valores teóricos são os calculados por Chen e Crasemann (CHEN, 1985) baseados na teoria ECPSSR-DHS, em conjunto com os coeficientes de fluorescência de Hubbel (HUBBEL, 1994). Esses coeficientes são um ajuste dos valores experimentais de Bambynek (BAMBYNEK, 1984). As seções de choque calculadas por Chen e Craseman, tabeladas, foram parametrizadas com a curva:

$$\ln(\sigma I_C^2) = \sum_{i=0}^5 \left(\ln \left(\frac{E}{\lambda I_C} \right) \right)^i \quad (35)$$

onde σ é a seção de choque calculada por Chen e Craseman, I_C é a energia de ligação do elétron na camada C, E é a energia do próton incidente, e λ é a razão entre a massa do próton (partícula incidente) e a massa do elétron da camada K. Os coeficientes do polinômio de grau 5 são dependentes do número atômico, conforme definido por Campbell (CAMPBELL, 2000).

Já os valores de seção de choque de referência são provenientes do trabalho de Campbell (CAMPBELL, 2000), onde as seções de choque de ionização estão relacionadas com as seções de choque de produção de raios X através dos coeficientes de fluorescência de Krause (KRAUSE, 1979).

A escolha pelo uso da base de dados de seção de choque teórica no GUPIXWIN (como pode ser visto na figura 36 (a)) para a análise das amostras de opala se baseou nos

resultados preliminares desta tese. No ARTIGO A do Capítulo 5, as seções de choque experimentais obtidas concordam com compilações empíricas e com a teoria ao usarmos coeficientes de fluorescência semelhantes aos de Hubbel (HUBBEL, 1994). Além disso, o trabalho apresentado em CONGRESSO A sobre a construção de uma curva universal de seção de choque de ionização mostra a capacidade da redução de variáveis usada por Johansson (JOHANSSON, 1995) para relacionar as seções de choque de diferentes elementos.

Para que o GUIPIX possa obter valores de área dos picos e convertê-los em concentrações dos elementos, o usuário deve fornecer informações sobre o sistema experimental, entre elas:

- i) A geometria do sistema (ângulo de incidência do feixe e ângulo de detecção, em relação à normal do alvo);
- ii) Tipo e energia da partícula incidente;
- iii) Carga total de íons incidentes durante a medida;
- iv) A fração de ângulo sólido correspondente à superfície exposta do detector;
- v) A composição e espessura de filtros atenuadores, se presentes;
- vi) Descrição do detector (janela absorvedora, contato metálico, características do cristal);
- vii) No caso de quantificação de traços, é possível usar o modo FIXED MATRIX SOLUTION, em que o usuário deve fornecer a composição da matriz;
- viii) Os elementos que não aparecem no espectro (raios X absorvidos pelo *funny filter*, por exemplo);
- ix) Os elementos que devem ser quantificados;
- x) Valores iniciais para a calibração entre canal e energia dos raios X, e para resolução do detector;

A figura 37 mostra duas das telas para inserção de parâmetros no GUIPIXWIN. Na janela mostrada em (a) são informados os itens (i) até (vi); na janela em (b) é informada a composição da matriz, obtida com MEV/EDS.

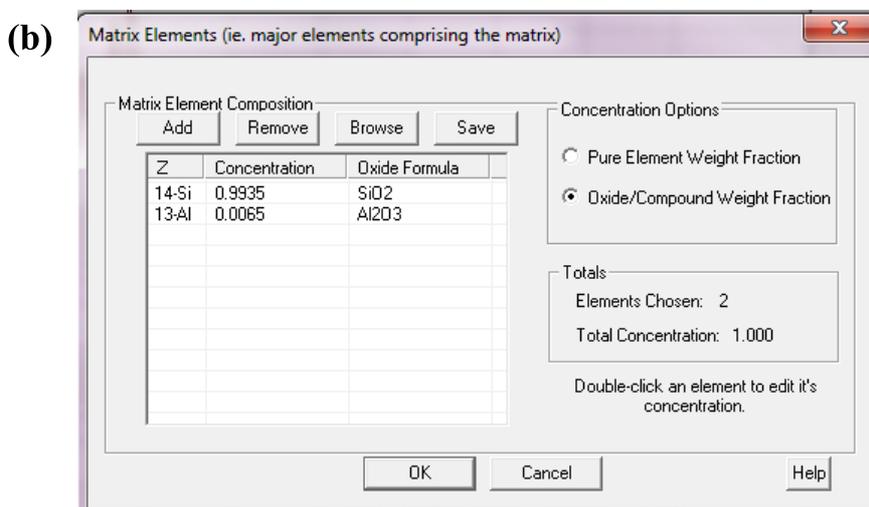
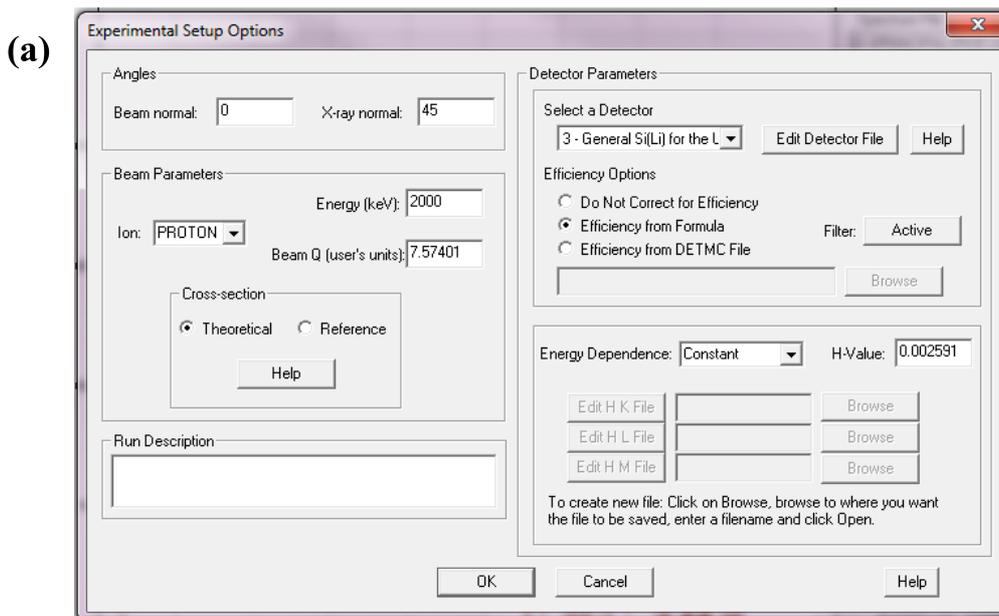


Figura 37: Telas de inserção dos parâmetros para ajuste no *software* GUPIXWIN. Em (a) os parâmetros experimentais e escolha de bases de dados; em (b) os dados de composição da matriz.

A partir destes parâmetros, o código ajusta a calibração de energia, de largura de linha e remove o *background*, fornecendo ao usuário uma extensa tabela com os detalhes do ajuste e os valores finais de concentração e limites de detecção dos elementos selecionados (CAMPBELL, 2010). A figura 38 mostra a tela de resultados do ajuste com o GUPIXWIN da medida de 2 MeV com o filtro de 100 μm da opala vermelha. Na figura 38 (a), o ajuste e o resíduo; em (b) a tabela de concentrações.

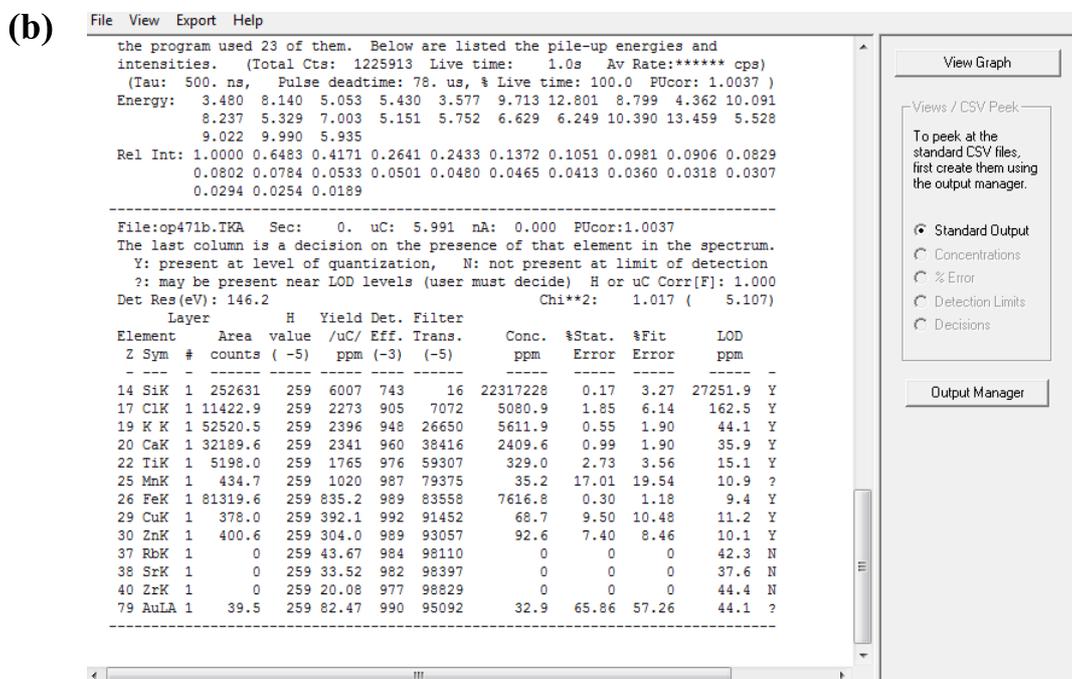
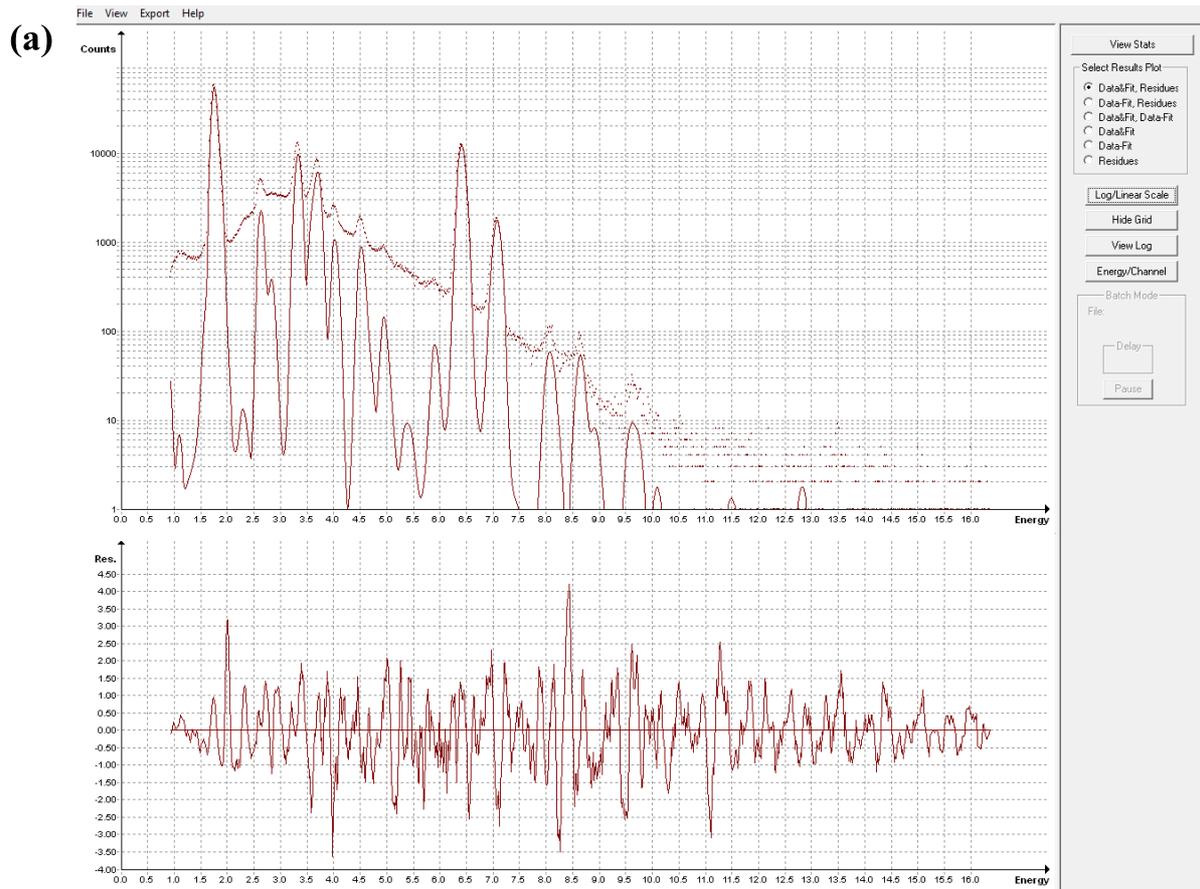


Figura 38: a) Ajuste e resíduo da medida de 2 MeV com o filtro de 100 μm da opala vermelha; b) arquivo de dados do ajuste e tabela de concentrações.

5 Resultados

Os resultados obtidos serão apresentados através dos artigos publicados durante o doutoramento, dos trabalhos apresentados em congressos, além de um capítulo de livro. As publicações estão precedidas por uma breve introdução. Os resumos de congresso são detalhados de forma mais extensa.

Os resultados serão apresentados na seguinte ordem:

- 1) ARTIGO A: *“Proton induced K X-ray production cross sections of the elements Al, Si, Ti, Fe, and Ni in the 0.7-2.0 MeV energy range”*.
- 2) ARTIGO B: *“K-shell X-ray production cross sections of Ni induced by protons, alpha-particles, and He⁺”*.
- 3) CONGRESSO A: *“Universal curve for K-shell X-ray production cross sections induced with protons and alpha particles”*.
- 4) ARTIGO C: *“Proton induced L₁, L₂, L₃-subshell X-ray production cross sections of Hf and Au”*.
- 5) ARTIGO D: *“Establishing the PIXE detector response function in the 5 keV to 15 keV range”*.
- 6) CONGRESSO B: *“Influência de coleção incompleta de carga em detector de Si(Li) na análise de espectros PIXE para determinação experimental de parâmetros atômicos”*.
- 7) ARTIGO E: *“Proton and alpha particle induced X-ray production cross sections of Hf and Au L-subshells: effects of incomplete charge collection”*.
- 8) CAPÍTULO DE LIVRO A: *“PIXE para análise de traços”*.
- 9) ARTIGO F: *“Analysis of trace elements in opal using PIXE”*.
- 10) CONGRESSO C: *“Trace element determination in opal samples using Particle Induced X-ray Emission (PIXE)”*.

ARTIGO A

(Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 365 (2015) 8-12)

Proton induced K X-ray production cross sections of the elements Al, Si, Ti, Fe, and Ni in the 0.7-2.0 MeV energy range

Nesta publicação, dados de seção de choque de produção de raios X induzida por prótons em camadas K de Al, Si, Ti, Fe e Ni são apresentados e comparados com valores teóricos, experimentais e compilações semi-empíricas.

Foram produzidos filmes dos 5 elementos, sobre substrato de carbono vítreo, medidos com RBS de partículas alfa de 1 MeV, para caracterização da densidade areal com o código SIMNRA. As áreas dos picos característicos foram obtidas conforme seção 4.1.2.

Os valores teóricos de seção de choque de ionização obtidos com o código ISICS foram excelentes para Ti, Fe e Ni, mas apresentaram discrepâncias para Al e Si. A comparação com valores experimentais da literatura mostrou grande dispersão dos dados de seção de choque de ionização para esses dois elementos nessa faixa de energia. Quando comparados com compilações semi-empíricas da literatura, os valores deste trabalho estão em excelente acordo com a compilação mais recente. O estudo das diversas bases de dados de coeficientes de fluorescência (teóricas, experimentais e semi-empíricas) mostrou grande dispersão também nesse parâmetro para Al e Si.

Assim, propõe-se que o acordo com a compilação de seção de choque de produção de raios X e o desacordo com a teoria de seção de choque de ionização se dá devido à escolha do coeficiente de fluorescência, que conecta os dois parâmetros. O artigo A propõe novos valores de coeficiente de fluorescência para os dois elementos.

Em resumo, foram obtidos valores de seção de choque de produção de raios X de camadas K, induzidos por prótons, de Ti, Fe e Ni que concordam com a literatura e corroboram a metodologia. Da mesma forma foram obtidos valores para Al e Si, que concordam com a compilação semi-empírica mais recente. A discrepância com a teoria foi explicada através da proposição de novos valores de coeficientes de fluorescência para Al e Si.

As páginas a seguir correspondem à publicação protegida por *copyright*,
que pode ser acessada através de:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.068>

ARTIGO B

(Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 363 (2015) 33-36)

K-shell X-ray production cross sections of Ni induced by protons, alpha-particles, and He⁺

O elemento Ni foi utilizado para averiguar de que forma a massa e o estado de carga das partículas incidentes influenciam as seções de choque de produção de raios X da camada K. Enquanto os fenômenos da ionização induzida por prótons são bem conhecidos na literatura, a ionização induzida com partículas alfa (He²⁺) ainda é pouco compreendida. Neste trabalho foram testados feixes de prótons, He²⁺ e He⁺, este último servindo como base para testes da teoria. Em princípio a teoria supõe apenas a incidência de íons completamente ionizados, mas é relatado na literatura que o íon do feixe atinge um equilíbrio de carga logo nas primeiras interações com a matéria.

A produção e a caracterização de amostras seguiram os procedimentos descritos nas seções 3.1 e 3.2. Para melhorar a estatística de contagens nos espectros de PIXE no estudo com partículas alfa e He⁺, foi produzido um filme de Ni mais espesso que o usado no ARTIGO A. O ajuste dos picos conforme a seção 4.1.2 forneceu valores para obtenção de seção de choque de produção de raios X e da razão K_{β}/K_{α} .

A ionização induzida com prótons foi discutida no artigo A. Os valores de seção de choque de produção de raios X induzida por partículas alfa são sistematicamente maiores que os dados experimentais da literatura, mas concordam com a teoria e com compilações semi-empíricas. Os valores de seção de choque de produção de raios X para incidência de He⁺ ficaram significativamente abaixo dos valores obtidos com partículas alfa. Esse é o comportamento esperado, pois a blindagem do projétil pelo seu próprio elétron diminui a probabilidade de ionização do átomo alvo. Não há quaisquer dados experimentais ou aproximações nos cálculos teóricos para comparação na literatura.

As razões K_{β}/K_{α} estão de acordo com os valores teóricos de razão das taxas de emissão para prótons na maioria das energias. Para He²⁺ e He⁺ os valores ficaram sistematicamente maiores que a previsão teórica, indicando efeito de ionização múltipla.

As páginas a seguir correspondem à publicação protegida por *copyright*,
que pode ser acessada através de:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.016>

CONGRESSO A



Universal curve for K-shell X-ray production cross sections induced with protons and alpha-particles

A. P. L. Bertol^a, R. Hinrichs^{a,b} and M. A. Z. Vasconcellos^{a,c}

^a *Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre, RS, Brazil*

^b *Instituto de Geociências, UFRGS Porto Alegre, RS, Brazil*

^c *Instituto de Física, UFRGS Porto Alegre, RS, Brazil*

The accuracy in quantitative determination of elemental composition using particle induced X-ray emission (PIXE) requires reliable data of several fundamental parameters, such as the X-ray production cross sections of characteristic radiation produced by the interaction of high energy particles with target atoms. For PIXE analysis these parameters can be obtained from theoretical models, however for light elements or low ion velocities considerable deviations between experiment and theory are observed. Many authors agree that the processes occurring in an atomic collision are too complex to allow a definitive theoretical model. For this reason, some authors adopt an empirical “universal curve”, expressing the empirical X-ray production cross sections from several elements and incident ions as a function of reduced variables that bring the data into a single curve [1].

In this work we compare experimental data obtained in previous work [2, 3] with the reduced variables proposed by Romo-Kroeger, to substantiate the proposed universal curves. We report on experimental results for K X-ray production cross sections induced by protons and alpha-particles in the 0.7-2.0 MeV/amu energy range, obtained on thin films of Al, Si, Ti, Fe and Ni. Our data cluster around a single curve when the proposed reductions are applied. The agreement with the models from literature was found to be dependent on fluorescence yield in the case of elements Al and Si. [2]

[1] Romo-Kröger, C. M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 136-138, p. 196-199, 1998.

[2] Bertol, A. P. L.; Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A.Z. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 365, p. 8-12, 2015.

[3] Bertol, A. P. L.; Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A.Z. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 363, p. 33-36, 2015.

***Universal curve for K-shell X-ray production cross sections induced with
protons and alpha particles***
**(XXXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada no Encontro
de Física 2016, Natal)**

Existem várias propostas na literatura de construir uma curva universal de seção de choque de ionização de camada K (PAUL, 1989; ROMO-KRÖGER, 1998; ABDELLATIF, 2012), que descreva o comportamento da seção de choque de ionização de qualquer elemento, induzida por qualquer íon, como uma única função.

Uma aproximação recorrente na literatura, no caso em que a blindagem do elétron na camada K pode ser ignorada e os seus estados inicial e final possam ser descritos com funções de onda hidrogenóides, é a seguinte (MERZBACHER, 1958; JOHANSSON, 1995):

$$\sigma_K \approx \frac{2^{20} \pi z^2 \eta_K^4}{45 Z^4} a_0^2, \quad (36)$$

onde z é o número atômico do projétil, Z é o número atômico do alvo, a_0 é o raio de Bohr e

$$\eta_K \approx \frac{m E}{M I_K}, \quad (37)$$

onde m e M são as massas do elétron e do projétil, I_K é a energia de ligação do elétron no átomo-alvo e E é a energia do projétil. Juntando as duas expressões:

$$\sigma_K \approx \frac{2^{20} \pi a_0^2 z^2 \eta_K^4}{45 Z^4} \propto \frac{z^2}{Z^4} \left(\frac{m E}{M I_K} \right)^4. \quad (38)$$

Se considerarmos o caso de um mesmo projétil incidente em diferentes alvos, então a proporcionalidade fica:

$$\sigma_K \propto \frac{1}{Z^4} \left(\frac{E}{I_K} \right)^4, \quad (39)$$

que pode ser reescrito ao considerarmos a proporcionalidade entre I_K e Z^2 (ROMO-KROGER, 1998):

$$\sigma_K I_K^2 \propto \left(\frac{E}{I_K}\right)^4. \quad (40)$$

Para um mesmo elemento do alvo (mesmos I_K e Z), mas variando o número atômico do projétil, e fazendo $(M/m) = \lambda A$, onde a massa da partícula incidente (M) e a massa do elétron (m) da camada K estão relacionadas como o produto da razão de massas próton/elétron (λ) e a massa atômica do íon incidente (A), a proporção apresentada em 40 se transforma em:

$$\sigma_K \propto \frac{z^2}{Z^4} \left(\frac{m E}{M I_K}\right)^4 \rightarrow \sigma_K \propto z^2 \left(\frac{E}{A}\right)^4. \quad (41)$$

Essas proporcionalidades levam à proposta da literatura de uma curva universal quando plotamos

$$\ln\left(\frac{\sigma I_K^2}{z^2}\right) \times \ln\left(\frac{E/I_K}{A}\right) \quad (42)$$

Um outro trabalho de Romo-Kroger no mesmo tópico propõe duas pequenas correções empíricas à proporção em 42, para ajustar melhor as situações em que a aproximação usada da teoria PWBA não é completamente adequada. A redução da seção de choque de ionização passa a ser:

$$\ln\left(\frac{\sigma I_K^2}{z^2}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{\sigma I_K^2}{z^{1,8}} \left(1 - \left(I_K/180\right)\right)\right) \quad (43)$$

A alteração de z^2 para $z^{1,8}$ pretende dar conta da captura de elétrons pelo íon incidente; Já o termo $1 - (I_K/180)$ foi proposto com o intuito de corrigir a carga efetiva do núcleo do alvo (ROMO-KROGER, 2000) (ver princípios da teoria ECPSSR, seção 2.2.2).

Os dados de seção de choque de produção de raios X de camada K induzida por prótons e partículas alfa, publicados nos ARTIGOS A e B, foram usados neste trabalho. Esses dados foram transformados em valores de seção de choque de ionização usando os coeficientes de fluorescência de Krause para Ti, Fe e Ni, e os propostos em ARTIGO A para Al e Si. Foram aplicadas as reduções propostas na fórmula 42 e corrigidas em 43, e o conjunto de dados foi comparado com o polinômio encontrado por Romo-Kroger (ROMO-KROGER, 1998). Como teste adicional dos valores de coeficiente de fluorescência propostos em

ARTIGO A (BERTOL, 2014), também foram calculadas as seções de choque de ionização reduzidas a partir dos coeficientes de fluorescência de Al e Si dados por Krause (KRAUSE, 1979).

A figura 39 mostra essas duas situações: (a) usando exclusivamente os valores de fluorescência de Krause, e (b) usando os valores de Bertol para Al e Si, comparados com a curva de Romo-Kroger. O trabalho de Romo-Kroger (linha contínua na figura 39) utiliza os valores publicados até a data de sua publicação, tanto para incidência de prótons quanto de íons mais pesados, e ajusta um único polinômio de ordem 5 a todos os dados reduzidos, descrito pelos seguintes coeficientes:

$$y = 0,006x^5 + 0,00285x^4 + 0,0091x^3 - 0,5981x^2 + 0,6564x + 11,122 \quad (44)$$

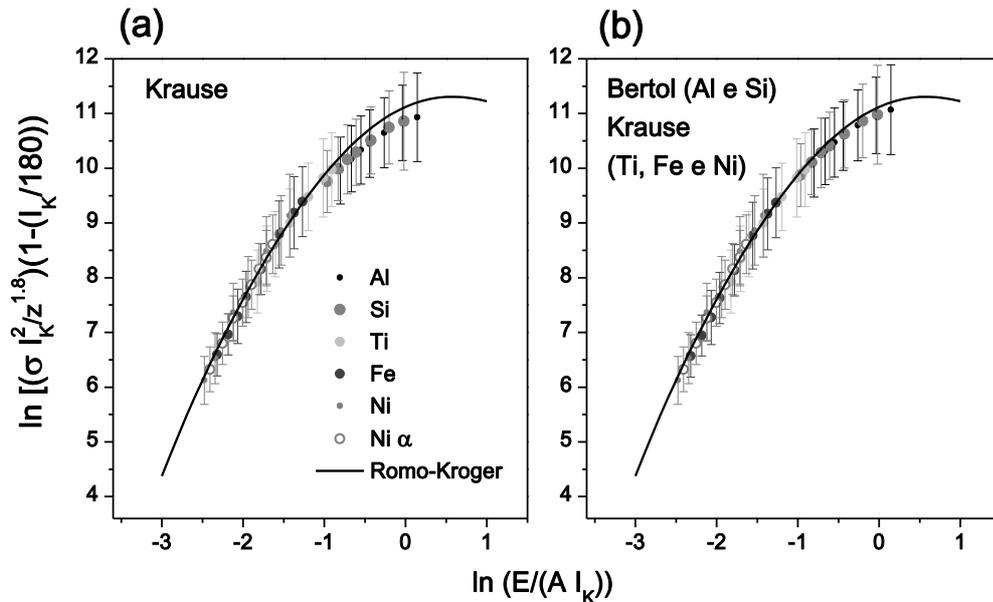


Figura 39: Seções de choque de ionização reduzidas, obtidas a partir dos resultados das publicações apresentadas em ARTIGO A e ARTIGO B, comparadas com a curva universal proposta por Romo-Kroger (ROMO-KROGER, 1998)

É possível observar que os valores de coeficientes de fluorescência de Al e Si propostos no ARTIGO A concordam melhor com a curva apresentada por Romo-Kroger que os valores de Krause. A comparação é mais clara quando verificamos o resíduo entre os dados experimentais e o polinômio de Romo-Kroger (figura 40).

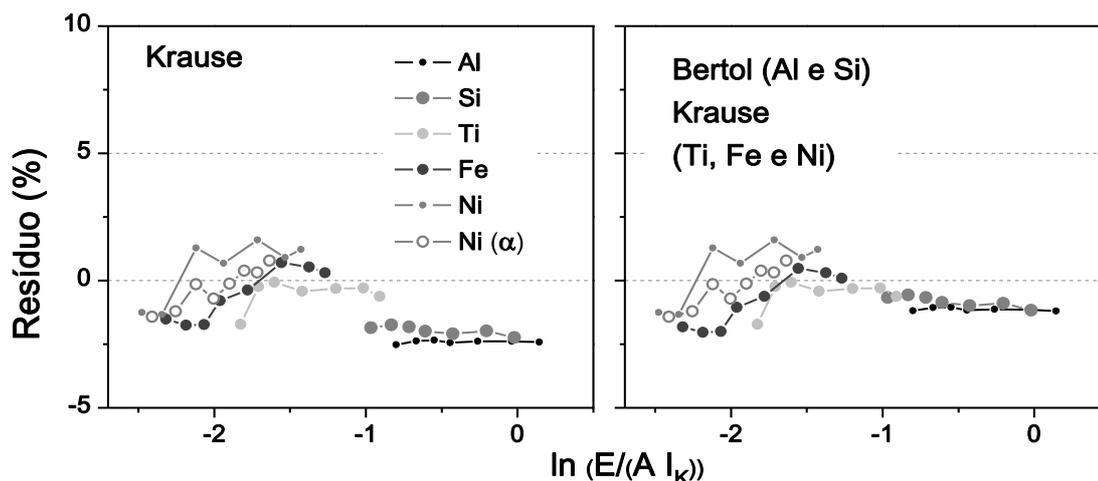


Figura 40: Resíduos entre os dados experimentais de seção de choque reduzida e o polinômio proposto por Romo-Kroger.

Nesse formato fica mais evidente que as seções de choque reduzidas obtidas para Al e Si usando os coeficientes de fluorescência de Krause (figura 40 (a)) ficam fora da faixa de resíduo dos outros elementos (Ti, Fe e Ni), enquanto que os valores propostos em ARTIGO A aproximam o resíduo do valor zero (figura 40 (b)).

Uma aplicação da curva universal de seção de choque de ionização de camadas K é a possibilidade de obtenção de parâmetros experimentais do sistema de detecção (como eficiência intrínseca e distância detector amostra), ou de parâmetros da amostra (como densidade areal) ou da medida (como número total de partículas ou carga incidente na medida).

Por exemplo, se considerarmos que todas as medidas de seção de choque de produção de raios X publicadas nos ARTIGOS A e B e usadas neste trabalho foram obtidas sem o conhecimento da distância detector-amostra, poderíamos definir uma seção de choque de ionização incompleta σ' . A comparação desta σ' com a previsão do polinômio de Romo-Kroger leva a um valor de distância detector-amostra R , através de:

$$R = \sqrt{\frac{\sigma'}{\exp[\text{polinômio}]}} \quad (45)$$

A raiz na equação 45 aparece porque a seção de choque de ionização tem uma dependência com o quadrado da distância detector-amostra (equação 18 na seção 3.3.2); já a

exponencial da previsão polinomial aparece porque a curva foi ajustada em valores de $\ln(\sigma_{\text{reduzida}})$.

Assim, cada valor de seção de choque de ionização incompleta obtido, para cada energia e para cada elemento, fornece um valor de distância detector-amostra R . A figura 41 mostra os resultados obtidos, separados por elemento, embora todos eles sejam comparados ao mesmo valor de R . Os pontos pretos representam as determinações individuais, cada uma acompanhada da incerteza experimental; os símbolos abertos indicam o valor médio para cada elemento; e a linha contínua mostra a distância detector-amostra determinada na seção 3.3.2 deste trabalho, acompanhada de uma barra hachurada que indica a sua incerteza.

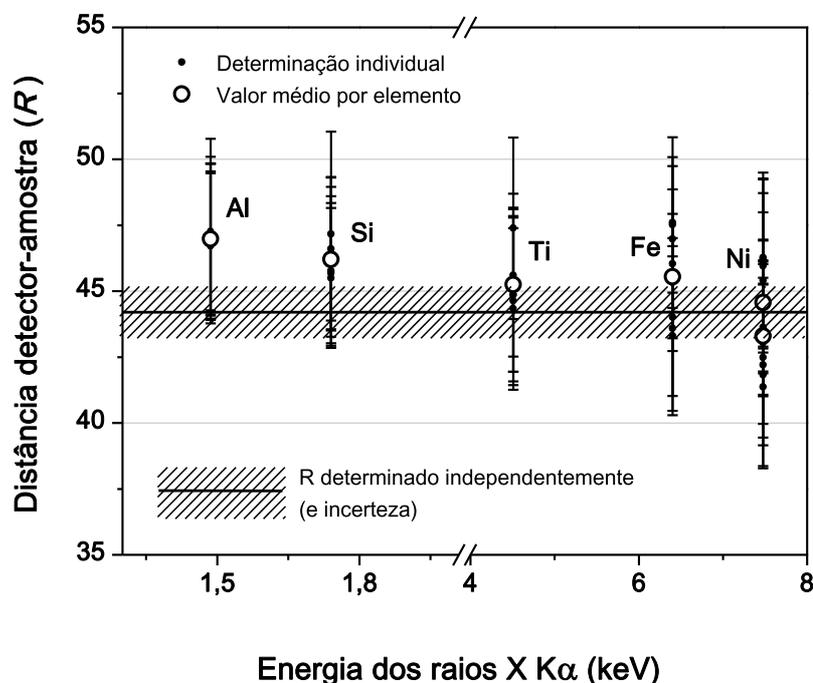


Figura 41: Determinações da distância detector-amostra obtidas comparando os dados experimentais de seção de choque de ionização incompleta com a curva de Romo-Kroger.

Para Ni são apresentados dois valores médios, correspondendo às seções de choque induzidas por prótons (mais abaixo) e por partículas alfa (mais próximo do valor de R determinado de forma independente).

O melhor acordo para os valores obtidos com Ti, Fe e Ni em relação aos obtidos com Al e Si é esperado porque a aproximação aplicada na teoria PWBA se aplica a colisões em que a velocidade do íon é muito maior que a do elétron da camada K. Para as energias usadas neste trabalho, os elétrons de Al e Si são os que menos se enquadram neste regime.

Neste trabalho foi possível verificar que as reduções propostas na literatura para as variáveis seção de choque de ionização de camada K e energia do íon são eficientes para trazer os dados experimentais a uma curva única de seção de choque de ionização universal. O acordo com o polinômio de Romo-Kroger (ROMO-KROGER, 1998, ROMO-KROGER, 2000). é melhorado ao usarmos os coeficientes de fluorescência para Al e Si propostos no ARTIGO A do capítulo de resultados (BERTOL, 2014).

Também demonstramos que é possível utilizar uma curva universal para encontrar parâmetros experimentais, como a distância entre o detector e a amostra.

Este trabalho foi aceito para apresentação oral no XXXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada que aconteceu dentro do Encontro de Física 2016, em Natal.

ARTIGO C

(Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 363 (2015) 28-32)

Proton induced L_1 , L_2 , L_3 -subshell X-ray production cross sections of Hf and Au

Este artigo trata da determinação experimental de seções de choque de produção de raios X induzidas por prótons para as subcamadas L_1 , L_2 e L_3 de Hf e Au.

A comparação entre dados de seção de choque de produção de raios X de subcamadas L é dificultada pelas diversas formas de ajuste dos espectros para separar a contribuição das intensidades das linhas provenientes das três subcamadas. A comparação com a teoria geralmente utiliza, além dos coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig, as frações de linha, aumentando ainda mais o número de parâmetros atômicos envolvidos. Neste trabalho foi utilizada uma metodologia de ajuste das múltiplas linhas dos espectros de Hf e Au baseada em um uso mínimo de taxas de emissão, permitindo a comparação com a teoria através dos coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig.

A produção e a caracterização das amostras estão descritas nas seções 3.1 e 3.2. O ajuste das áreas foi feito conforme seção 4.1.3.

O agrupamento das áreas de acordo com as regiões α , β e γ do espectro produziu valores de seção de choque de produção compatíveis com os demais dados da literatura, dentro das incertezas. O uso de taxas teóricas foi validado ao comparar nossos valores experimentais com valores teóricos para outras linhas das mesmas subcamadas. Para as linhas das subcamadas L_1 e L_3 , os valores experimentais e os teóricos de razão de intensidades concordam dentro da incerteza. Para a subcamada L_2 se observou considerável desacordo, o que é importante já que em muitos trabalhos a área da linha γ_1 é calculada a partir da linha β_1 e da taxa teórica de emissão.

Para a subcamada L_3 de Hf o acordo da seção de choque de produção de raios X com a teoria ECPSSR é bom, enquanto que para Au os valores para essa subcamada ficam abaixo do previsto para as energias mais altas. Para L_2 os valores de ambos tendem a ser mais altos que a teoria, assim como para a maioria dos pontos da L_1 (quase todos de Au- L_1 e os de alta energia de Hf- L_1). Esse comportamento, já discutido na literatura, reproduz as falhas esperadas na teoria para essas duas subcamadas.

As páginas a seguir correspondem à publicação protegida por *copyright*,
que pode ser acessada através de:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.040>

ARTIGO D

(Submetido para Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B)

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
Action Links	NIMB-S-17-00400	Establishing the PIXE detector response function in the 5 keV to 15 keV range	Jun 05, 2017	Jul 21, 2017	Under Review

Establishing the PIXE detector response function in the 5 keV to 15 keV range

Este artigo apresenta um método simples de calibração da função resposta de um detector EDS de Si(Li) para uso em PIXE, na faixa de energias de 5 a 15 keV.

A função resposta de um detector (*detector response function*, DRF) descreve a forma do pico em um espectro EDS, resultante da detecção de raios X de determinada energia. Ela considera a resolução do detector, a formação de picos de escape e a assimetria para baixas energias causada no pico pela detecção incompleta de cargas no cristal de Si(Li). O artigo apresenta uma discussão sobre o estado da arte das funções que descrevem as diferentes componentes da DRF, e ilustra aquelas selecionadas neste trabalho, assim como suas dependências com a energia do fóton.

Foi proposta uma metodologia para calibração da DRF que utiliza espectros PIXE de apenas quatro elementos: Ti, Fe, Ni e Au. Partindo de considerações analíticas sobre o comportamento da dependência de energia das funções, foi encontrada a DRF do detector de Si(Li) da linha de PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS.

A metodologia proposta é útil para monitorar a qualidade de detectores EDS, cuja resolução deteriora no processo de envelhecimento. A qualidade da descrição obtida da DRF foi demonstrada com o cálculo da razão de intensidades das linhas Au-L γ_5 e Au-L γ_1 . Os valores encontrados com a DRF calibrada conforme a metodologia proposta no artigo estão de acordo com a previsão teórica, enquanto que os valores obtidos sem considerar a assimetria gerada pela coleção incompleta de carga são aproximadamente o dobro do esperado.

Establishing the PIXE detector response function in the 5 keV to 15 keV range

A.P.L. Bertol^{a,*}, P.C. Chaves^b, R. Hinrichs^c, M.A.Z. Vasconcellos^a and M.A. Reis^{b,d}

^aInstituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre, RS, Brazil

^bC2TN, Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, EN10 km 1397, 2695-066 Bobadela, Portugal

^cInstituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre, RS, Brazil

^dIEQUALTECS, Lda, R. Dr Francisco Sá Carneiro, 36, 2500-065 S. Gregório CLD, Portugal

*corresponding author, address: Av. Bento Gonçalves 9500, p.o. box 15001, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil, email anapaula.bertol@gmail.com, phone +55 51 33087259

Abstract

A simple method to determine the energy dependence of EDX detectors response function in the 5 keV to 15 keV range is presented. Four PIXE generated X-ray spectra of thin mono-elemental (Ti, Fe, Ni, and Au) films are shown to be enough for the purpose. The accurate description of the low energy side asymmetry of the peaks is necessary to quantify trace elements accurately and to determine fundamental parameters like X-ray production cross sections. The methodology can be used as a laboratory-based protocol to establish the detector response function and to monitor it over time.

Key-words: EDX detectors response function; cross-sections measurements; PIXE; Si(Li) detector

1. Introduction

For most EDX users the monitoring of the spectral resolution measured at Mn-K α X-ray energy (5.898 keV) is all that needs to be monitored. However for high accuracy determinations, e.g. trace element quantification in PIXE spectra or atomic parameter determinations, it is necessary to be aware of the temporal evolution of artifacts at the low energy side of the peaks, which are due to incomplete collection of the electron-hole pairs generated inside of the detector by the incoming X-rays [1]. The complex peak shape generated when monochromatic X-rays are detected is known as detector response function (DRF) and is composed of three contributions: a main Gaussian peak, an escape peak, and an asymmetric tail on the low energy side of the main peak [2].

As mentioned above, the width of the main Gaussian peak is the major quality indicator of the detector. This peak width, which increases with increasing X-ray energy, can present an overall broadening with time, which should be monitored.

Regarding the escape peak, due to the a characteristic Si-K α X-ray that leaves the Si(Li) detector, found at 1.75 keV below the main peak [2,3], its width dependences on the detector resolution, similar to the dependence of the width of the main peak, and the relative intensity variation with the energy of the incoming X-ray are well known [4].

The asymmetric tail on the low energy side of the peak depends on several geometric details of the detector, e.g. area, thickness, dead layer, front contact composition, use of collimators. The tail is therefore detector specific, and there is no simple analytical function to describe it. Several combinations of functions have been used by different authors to describe the tail at different X-ray energies. In this work the description is based on the three functions proposed originally by Phillips and Marlow [5] and refined by Chaves et al. [6]: a low-energy shelf that extends to zero, and two bumps to the left of the main peak, described with exponential decay functions terminated on both ends with complementary error functions. The components of the DRF as used in this work are schematically shown in Figure 1. The Gaussian main peak contains most of the area and is not shown completely, the escape peak contains ~1% or less of the main peak area, and the asymmetric tail at the low energy side is composed of a long shelf, a long exponential function (C_1), and a short exponential function (C_2).

It is important to note that the determination of the tail contribution in a spectrum has large uncertainties, because of possible radiative Auger emission [1] and superposition with the

continuous background [7]. In most cases the contribution of the tail is less than 1% of the main peak, smaller than the peak area uncertainty. However, when this contribution is not taken into account, the content of trace elements of an unknown sample will be severely overestimated, when their X-ray peaks are superimposed on the low-energy tail of a major element. The contribution of the tail is especially critical in PIXE spectra, where the background is very low [1].

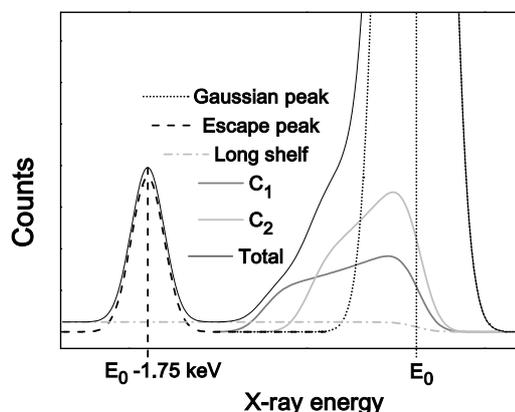


Figure 1: Partial functions that compose the DRF, when X-rays of energy E_0 are detected with an Si(Li) EDX detector

The tail has to be considered as well to accurately determine atomic parameters such as X-ray production cross sections and intensity ratios, especially in the case of L lines [8], where the tail may overlap with main peaks of other lines.

No simple methods are yet available for the experimental determination of the DRF in the whole energy range. In general the procedures have to rely on synchrotron radiation and diffraction monochromators to generate near-monochromatic X-rays [9, 10], or on PIXE measurements of a large groups of thin films [11, 2]. Even though these methods provide reliable determination of the response function of a specific detector, they are not easily applied to monitor possible temporal modifications of the detector.

In the literature the DRF is generally obtained in the 1 keV to 10 keV range, because for most detectors the low energy tail is caused

by surface effects (dead layer and contact), which affect mainly soft X-rays. However, the detector used in this work has no surface dead layer [12] and no collimator, therefore the main cause of the peak tail was the peripheral dead layer, whose thickness grows with radial distance from the centre of the front face [1], shifting the relevance of the tail contribution to a higher energy range. Additionally, in PIXE analyses, the accurate description of the tail is only relevant for quantification of trace elements that have peaks above the low energy background bulge, typically above 5 keV.

The approach presented in this work presents a fast way to obtain the DRF from few experimental measurements, improving the peak count determination. It is as well a useful method for routine monitoring of the DRF in the 5 keV to 15 keV range.

1.1 Description of the detector response function

The general form of the DRF was first proposed by Phillips and Marlow [5] and named Hypermet function. It consists of a main Gaussian peak, a escape peak, a long shelf extending to zero energy, and a set of functions to describe the tail close to the peak at the low energy side. Several approaches were attempted to fit this tail. Yacout et al. [13] and Inagaki et al. [9] used two sharply truncated exponentials (short and long term), an approach used as well in more recent work [11]. To account for experimentally observed inflections in the tail, Scholze and Ulm [10] adopted the sum of one truncated exponential with a short shelf extending from E_0 to kE_0 , where k is a constant value. Later, Alves et al. [2] proposed a doubly truncated single exponential (product of an exponential with two complementary error functions) to account for the inflection of the tail, an approach used as well by Al-Turany et al. [3]. In this work we use a modified version of this model, as proposed by Chaves [6], with a shelf and two doubly truncated exponentials. The model expresses the detector response $F(E)$ as:

$$F(E) = H_g \cdot [G(E) + G_e(E) + S(E) + C_1(E) + C_2(E)] \quad (1)$$

where H_g is the main peak height, G is the Gaussian peak, G_e is the escape peak, and the last three terms describe the asymmetric tail: S is a long constant shelf, which extends from zero energy to the main peak, where it falls smoothly to zero intensity, and C_1 and C_2 , two independent doubly truncated exponentials, which make shoulders on the main peak at the low energy side and are due to different and independent causes of incomplete charge collection [6]. These functions have the following formats:

i) The normalized main Gaussian peak:

$$G(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(E_0)} \exp\left[-\left(\frac{E-E_0}{\sqrt{2}\sigma(E_0)}\right)^2\right], \quad (2)$$

where $\sigma(E_0)$ is the width of the Gaussian peak ($\text{FWHM} = 2\sqrt{2} \ln 2 \sigma$), which is a known function of the energy E_0 [14]. When its value is established at the energy of Mn-K α , it represents the overall quality of the detector resolution function.

ii) The escape peak:

$$G_e(E) = \frac{\eta(E_0)}{(1-\eta(E_0))} \exp\left[-\left(\frac{E-(E_0-1.75)}{\sqrt{2}\sigma(E_0)}\right)^2\right], \quad (3)$$

where $\eta(E_0)$ is the relative intensity of the escape peak as a function of the energy E_0 , well established by Johansson et al. [1]. The escape peak has the same resolution as the main peak.

iii) The low energy shelf:

$$S(E) = H_S(E_0) \operatorname{erfc}\left[\frac{E-E_0}{\sqrt{2}\sigma(E_0)}\right], \quad (4)$$

risers to the height $H_S(E_0)$ at zero energy and is modulated inside the main peak by a complementary error function with decay parameter equal to the detector resolution σ . According to the literature the H_S is constant in the energy range of this work [2]. The value adopted here was 0.035%, approximately half the value proposed by Alves et al. [2].

iv) The long exponential C_1 and the short exponential C_2 (referred here as C_i):

$$C_i(E) = T_i(E) \cdot Q_i(E) \quad (5)$$

$$T_i(E) = H_{T_i}(E_0) \exp\left[\frac{E-E_0}{\beta_i(E_0)}\right] \times \operatorname{erfc}\left[\frac{E-E_0}{\sqrt{2}\sigma(E_0)} + \frac{\sigma(E_0)}{\sqrt{2}\beta_i(E_0)}\right] \quad (6)$$

$$Q_i(E) = \operatorname{erfc}\left[\frac{E_{q_i}(E_0)-E}{\sqrt{2}\sigma(E_0)}\right], \quad (7)$$

Both exponentials have individual heights (H_{T_i}) and decay constants ($1/\beta_i$), and their highest value would be at the center of the main peak, however they are modulated under the peak by an error function, which has the same width σ as the detector resolution and is slightly moved off from peak center. E_{q_i} is the energy where the low energy side of the tail is truncated smoothly to zero by the complementary error function in equation 7.

To describe the peak shape in the whole energy range, the energy dependence of the parameters in equations 2-7 have to be determined. Considering that equations 2-4 have been extensively described in previous research [15, 2, 3], in this work we concentrate on the parameters H_T , β , σ , and E_S of the two exponential decay functions described by equations 5-7. Their dependence on X-ray energy can be described by a summation of powers of E_0 [2]:

$$\frac{H_T(E_0)}{H_g} = \frac{a_1}{E_0^{a_2}} + a_3 \cdot E_0 + a_4 \cdot E_0^2 + a_5 \cdot E_0^3 \quad (8)$$

$$\frac{\beta(E_0)}{\sigma(E_0)} = d_1 + d_2 \cdot E_0 + d_3 \cdot E_0^2 + d_4 \cdot E_0^3 \quad (9)$$

$$\frac{E_{q_i}}{E_0} = c_1 + c_2 \cdot E_0 \quad (10)$$

The determination of the coefficients a_1 - a_5 , d_1 - d_4 , and c_1 - c_2 for both exponential decay functions (C_1 and C_2) provides the missing details of the detector response function in the energy range of interest.

In this work, we propose a methodology to determine these coefficients in the energy range 5 keV to 15 keV. The procedure is based on the fitting of PIXE spectra of four mono-elemental thin films (Ti, Fe, Ni, and Au) with the Hypermet function (equations 1-7), to obtain the values of the parameters H_T , β , σ , and E_{q_i} at specific energies. A procedure to use these experimental points to establish reasonable values for the coefficients of equations 8-10 was developed. In order to tackle the problem of too many unknowns and uncertainties in the Hypermet adjustments of peaks that have spectral interference (Au-L) or sit on a relatively high background (Ti-K α), additional considerations on the behavior of the functions in equations 8-10 were made: e.g. they have to be positive, smooth, differentiable, and shall neither diverge nor become negative at nearby energies. With restrictions on the functional behavior it was possible to find coefficients that allowed for better tail adjustments at other energies in PIXE spectra.

2. Materials and methods

In order to establish the DRF (detector response function) of the EDX detector of the PIXE line of an ion accelerator (High Voltage Engineering, Tandetron 3 MV, Ion Implantation Lab of Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brazil), X-ray spectra of thin films of Ti, Fe, Ni, and Au deposited on carbon planchets (Ted Pella) were acquired. The Si(Li) detector (e2V Scientific Instrument, model Sirius 80) has an active area of 63.6 mm², no collimator, and is mounted with its surface placed at 135° respective to the beam line, at a distance of 44.2 mm from the sample surface. To reach the active volume of the detector, the X-rays have to traverse a 12 nm Ni contact and a 12.5 μm Be window. Previous research had shown that this detector has no perceptible dead layer [12].

The films were produced with magnetron sputtering (AJA *International* ATC ORION 8 UH) with a nominal thickness of 10 nm. They were irradiated with alpha particles with energies between 3 MeV and 6.5 MeV. The carbon substrate of the films induces a continuous background at low energies in the case of proton induced PIXE spectra [7]. Even though this is mostly at energies lower than the characteristic lines employed here, He²⁺ ions were selected as main exciting beam, due to the lower background that they induce (compared to proton induced PIXE, therefore rendering a better appraisal of the tail contribution). From the set of spectra obtained at different beam energies, for each element the spectrum with the highest peak to tail intensity ratio was fitted with the Hypermet function using the DT2 code [15], in order to obtain the values of C₁ and C₂ at the energies of Ti-Kα, Fe-Kα, Ni-Kα, and Au-Lα.

3. Results and discussion

In Figure 2 the PIXE spectra of the four films show the positions of the characteristic peaks relative to the low energy background bulge and respective to the vicinity of other lines. It can be seen that the background at the Ti peak is in the range 10-20 counts/μC, while at Fe and Ni it is a magnitude smaller. The Au lines sit on an even smaller background, but interfere with each other.

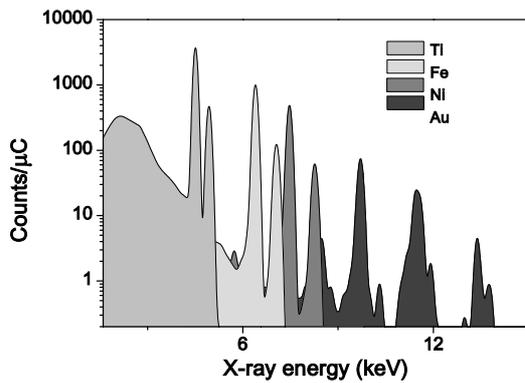


Figure 2: Alpha-particle induced spectra of Ti, Fe, Ni, and Au.

The C₁ and C₂ parameters obtained for Fe-Kα and Ni-Kα presented low uncertainties, due to the small background and the absence of close satellite lines [11]. The parameters for Ti-Kα and Au-Lα presented higher uncertainties, because of the high background at Ti-Kα and the presence of other L-lines at the low energy side of Au-Lα. Therefore the C₁ and C₂ parameters obtained for the Fe-Kα and Ni-Kα peaks were used as mandatory values for equations 6-8, while the parameters obtained for Ti-Kα and Au-Lα

were only used as indicative of the functional behavior at the lower and upper boundaries of the energy range.

Several plausible assumptions were made concerning the evolution with energy of the parameters H_T, β, σ, and E_q; they need to have a smooth dependence with energy, should not show oscillations (monotonically increasing or decreasing in ~1 keV steps), shall not assume negative values nor diverge to infinity (saturation achieved somewhere above the analyzed energy range).

The determination of equations 8-10 demands as many experimental points as there are unknowns in the equation. However with the above stated assumptions, the inspection of the data shows that the proximity of the points obtained for Fe-Kα and Ni-Kα implies that they should be connected with a smooth curve that increases (or decreases) monotonically. In order to remain positive and non divergent, the function has to present maxima or minima in the neighborhood and therefore must have an inflection at some point.

Using the first and second derivatives of the equations 8-10, and relying on the slow variation of the functions between Fe-Kα and Ni-Kα, the slope connecting these two points should be a reasonable estimate for the value of the first derivative at the inflection point.

With two reliable experimental points it is possible to generate a family of coefficients, which obey these bonds and depend only on the location of the inflection point. The other experimental points, which are affected by higher uncertainties, can be used to choose the one that generates the desired behavior at the boundaries of the energy range.

The methodology to obtain the energy dependence of the parameters H_T/H_g, β/σ, and E_q/E₀ for C₁ and C₂ will be discussed in the following subsections. Finally the application of the obtained response function to the determination of L-line intensity ratios shows the relevance of its use.

3.1. Parameter H_T/H_g of C₁ and C₂ exponentials

H_T/H_g, the height of each C_i function relative to main peak intensity, has its dependence of X-ray energy described by equation 8, which contains the a₁₋₅ coefficients. The coefficients a₁ and a₂ are related to an inverse power of the energy. Values from the literature were tested [2, 15], and the term showed to be irrelevant in the considered energy range. Using the a₁₋₂ values according to Reis et al. [15], the a₃₋₅ coefficients were obtained from the following assumptions:

- i) An inflection point E_i is established, setting the second derivative of equation 8 to zero;
- ii) The function f=H_T/H_g mandatorily assumes the values obtained for Fe-Kα (f_{Fe}) and Ni-Kα (f_{Ni}) at E_{Fe}=6.4 keV and E_{Ni}=7.48 keV;

These considerations can be formally written as:

$$i) \quad \frac{d^2}{dE_0^2} \left(\frac{H_T}{H_g} \right)_{E_i} = 2 a_4 + 6 a_5 E_i = 0$$

$$ii) \quad \frac{H_T(E_{Fe})}{H_g} = f_{Fe} = a_3 \cdot E_{Fe} + a_4 \cdot E_{Fe}^2 + a_5 \cdot E_{Fe}^3;$$

$$\frac{H_T(E_{Ni})}{H_g} = f_{Ni} = a_3 \cdot E_{Ni} + a_4 \cdot E_{Ni}^2 + a_5 \cdot E_{Ni}^3.$$

and the coefficients can be reduced to a single dependency from the energy of the inflection point E_i:

$$a_3 = \frac{f_{Fe}}{E_{Fe}} + 3a_5 E_i E_{Fe} - a_5 E_{Fe}^2 \quad (11)$$

$$a_4 = -3a_5 E_i \quad (12)$$

$$a_5 = \frac{f_{Ni} - (f_{Fe}/E_{Fe})E_{Ni}}{3E_i E_{Fe} E_{Ni} - E_{Fe}^2 E_{Ni} - 3E_i E_{Ni}^2 + E_{Ni}^3} \quad (13)$$

Figure 3 shows the experimental values of H_{T_1}/H_g obtained from the DT2 fit (open symbols) and equation 8, constructed with four different E_i values (lines) and the dependencies established in equations 11-13. For H_{T_2}/H_g the value for Ti-K α was not determined because the exponential could not be discriminated from the peak.

The behavior of the H_{T_1}/H_g functions at the low energy boundary is satisfactory for all inflection points. At the high energy side, for the H_{T_1}/H_g function, the inflection point at 9 keV generates the curve which shows closest proximity to the Au-L γ line at 13.3 keV, while for H_{T_2}/H_g the best inflection point is located at 7 keV. The full set of coefficients is shown in Table 1.

3.2. Parameter β_i/σ

The parameter β_i controls the exponential decay of the C_i function. It also influences the position of the truncation of the exponential below the Gaussian peak (first complementary error function in equation 5), together with the peak width σ . According to Alves et al. [2] β/σ presents a polynomial dependency of the energy (equation 7). The coefficients d_1 - d_4 were obtained using similar considerations as above, with the additional assumption that the slope between the points obtained at the energies of the Fe-K α and Ni-K α represents the value of the derivative (f'_{E_i}) of the polynomial at the inflection point. The set of considerations is:

$$i) \quad \frac{d^2}{dE_0^2} \left(\frac{\beta}{\sigma} \right)_{E_i} = 2 d_3 + 6 d_4 E_i = 0$$

$$ii) \quad \frac{\beta(E_{Fe})}{\sigma(E_{Fe})} = f_{Fe} = d_1 + d_2 \cdot E_{Fe} + d_3 \cdot E_{Fe}^2 + d_4 \cdot E_{Fe}^3;$$

$$\frac{\beta(E_{Ni})}{\sigma(E_{Ni})} = f_{Ni} = d_1 + d_2 \cdot E_{Ni} + d_3 \cdot E_{Ni}^2 + d_4 \cdot E_{Ni}^3$$

$$iii) \quad \frac{d}{dE_0} \left(\frac{\beta}{\sigma} \right)_{E_i} = f'_{E_i} = d_2 + 2 d_3 E_i + 3 d_4 E_i^2$$

Taking this for granted, the coefficients can be expressed as

$$d_1 = f_{Fe} - E_{Fe} \cdot (f'_{E_i} + 3d_4 E_i^2) + 3d_4 E_i E_{Fe}^2 - d_4 E_{Fe}^3 \quad (14)$$

$$d_2 = f'_{E_i} + 3d_4 E_i^2 \quad (15)$$

$$d_3 = -3d_4 E_i \quad (16)$$

$$d_4 = \frac{f_{Ni} - f_{Fe} - f'_{E_i} (E_{Ni} - E_{Fe})}{3E_i^2 (E_{Ni} - E_{Fe}) + 3E_i (E_{Fe}^2 - E_{Ni}^2) + (E_{Ni}^3 - E_{Fe}^3)} \quad (17)$$

Figure 4 shows β_i/σ polynomials obtained with various inflection energies for each C_i component of the tail. The coefficients d_1 - d_4 for the β/σ functions from the chosen inflection energies and the values for the derivative at the inflection point are shown in Table 1.

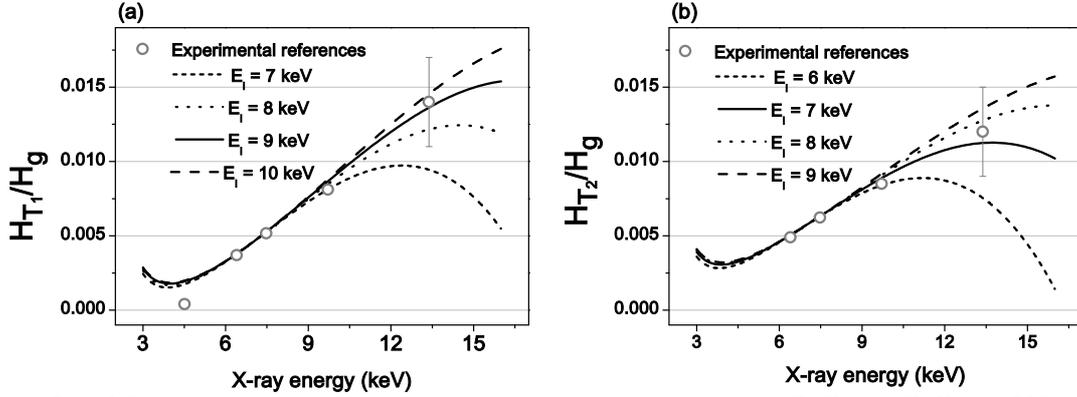


Figure 3: Polynomials that describe the energy dependence of the exponential tail intensity: a) H_{T_1}/H_g and b) H_{T_2}/H_g of the DRF

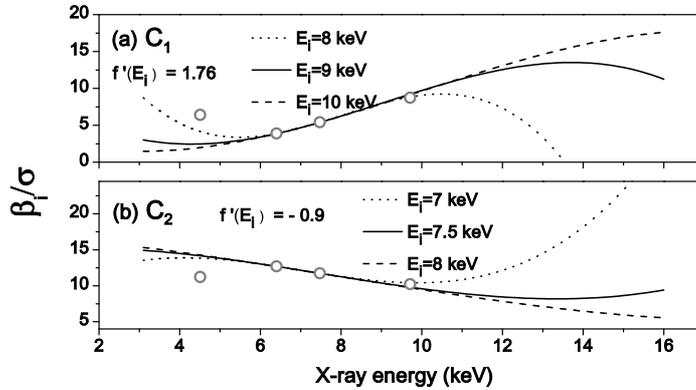


Figure 4: Polynomials that describe the energy dependence of the exponential decay constant: a) β_1/σ and b) β_2/σ of the DRF

3.3. Parameter E_{qi}/E_0

For each C_i function, E_{qi} corresponds to the energy where exponentials are terminated at the low energy side (equation 7). Older literature uses only one exponential, and the correlation between the termination energy and the peak energy is described in the literature as approximately constant [10], as a line [3], or as a second order polynomial [2]. In this work, where two exponential tails are used, we use the form proposed by Alves et al., where E_q/E_0 shows a linear correlation with the X-ray energy. Approximate values were obtained from the spectra (open symbols in Figure 4). For the energy of Ti-K α (4.51 keV), only one value is shown because only C_1 could be discriminated. The dependencies reported by Alves et al. (light gray dotted line) and Scholze et al. (dark gray dashed line) were also plotted in Figure 5. It has to be noted that both articles use single exponential tails on the low energy side. The coefficients found in this work are presented in Table 1.

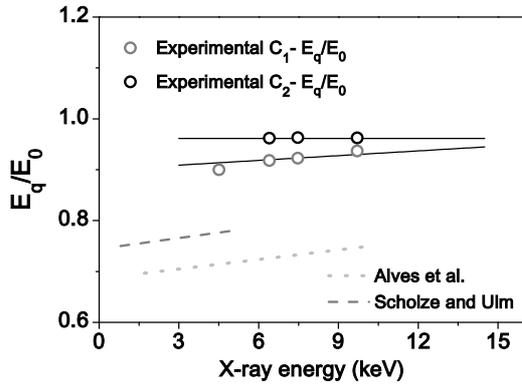


Figure 5: Energy dependence of the E_{qi}/E_0 parameters for the two C_i functions, compared with other dependencies reported in literature as a single exponential tail.

3.4. Spectra fitting results

All coefficients of the response function of this specific Si(Li) detector were implemented in the DT2 code [15], in order to precisely determine the area of the Au-L γ lines, in eight PIXE spectra obtained with alpha particles with energies between 3 MeV and 6.5 MeV. The Au-L γ lines lie between 12 keV and 15 keV, an energy region where the response function was extrapolated, based on expected behavior. Seven L- γ lines from two subshells were adjusted (Table 2) [16], and multiple ionization effects were taken into account [17]. The energy shifts of L γ_1 (L $_2$ -N $_4$ transition), caused by the additional removal of one or two electrons of the M $_5$ subshell were extracted from the work of Uchai et al. The nomenclature used here is L γ_1^{-1} (L $_2$ -N $_4$ (M $_5$) transition) for the case of one spectator vacancy and L γ_1^{-2} (L $_2$ -N $_4$ (M $_5$ M $_5$) transition) for the case of two spectator vacancies on the M $_5$ subshell. The energy of the L $\gamma_{4,4'}$ line was interpolated between L γ_4 and L $\gamma_{4'}$, because the detector does not have enough resolution to separate them. Since they have similar theoretical intensities, the mean energy of both was used.

To verify the influence of the C_1 and C_2 tails, the spectra were fitted with the DT2 code using two different configurations: i) considering the complete response function obtained in this work, or ii) using the H $_T$ terms as zero, so the response function would still generate the escape peak and the long shelf, but no exponential tails.

Both fits of the Au-L γ lines are presented in Figure 5, together with the normalized residual (the fitted value subtracted from the experimental value, normalized by the square root of the fitted value). The high energy side of the L γ_1 line is well adjusted in both cases, while the low energy side shows important differences. The tail of the L γ_1 line strongly overlaps with the L γ_5 line. Even though the fit increases the area of L γ_5 , the residual is worse when the exponential tails are not considered.

Table 1: Coefficients of the partial tail functions.

		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	E_i	f_{E_i}'
$H_T(E_0)$	C_1	0.144	3.611	-6.22 E-4	2.43 E-4	-9.0 E-6	9	-
H_g	C_2	0.144	3.611	-1.01 E-4	1.94E-4	-9.2 E-6	7	-
		d_1	d_2	d_3	d_4		E_i	f_{E_i}'
$\beta(E_0)$	C_1	11.38	-4.65	0.17	-2.6 E-2		9	1.76
$\sigma(E_0)$	C_2	14.77	0.58	-0.20	8.7 E-3		7.	-0.9
		c_1	c_2					
E_q	C_1	0.90	3.1 E-3					
E_0	C_2	0.96	1.6 E-4					

Table 2: Nomenclature and energies for the transitions used in the adjustments.

Line		Energy	
Transition	Siegbahn	Energy (keV)	Reference
L $_2$ -N $_4$	L γ_1	13.3817	Bearden, 1967 [16]
L $_2$ -N $_4$ (M $_5$)	L γ_1^{-1}	13.4498	Uchai, 1986 [17]
L $_2$ -N $_4$ (M $_5$ M $_5$)	L γ_1^{-2}	13.5198	Uchai, 1986
L $_1$ -N $_2$	L γ_2	13.7095	Bearden, 1967
L $_1$ -N $_3$	L γ_3	13.809	Bearden, 1967
L $_1$ -O $_{2,3}$	L $\gamma_{4,4'}$	14.29	Bearden, 1967
L $_2$ -N $_1$	L γ_5	12.9743	Bearden, 1967

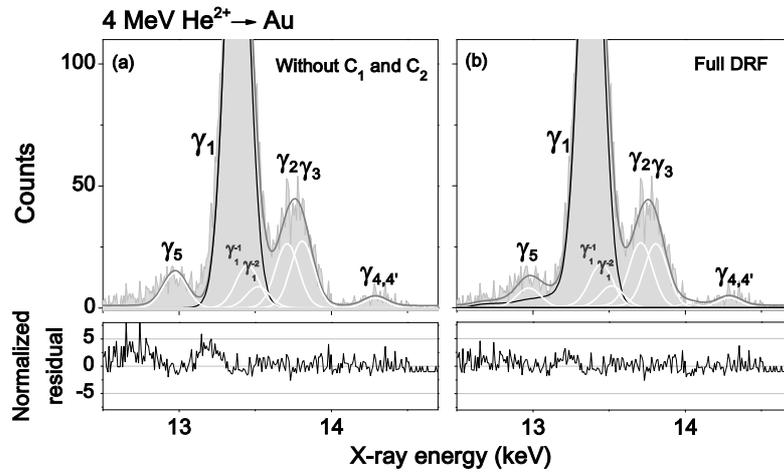


Figure 5: Fit of Au- $L\gamma$ lines of the gold spectrum: a) without the exponential tails; b) with the full DRF.

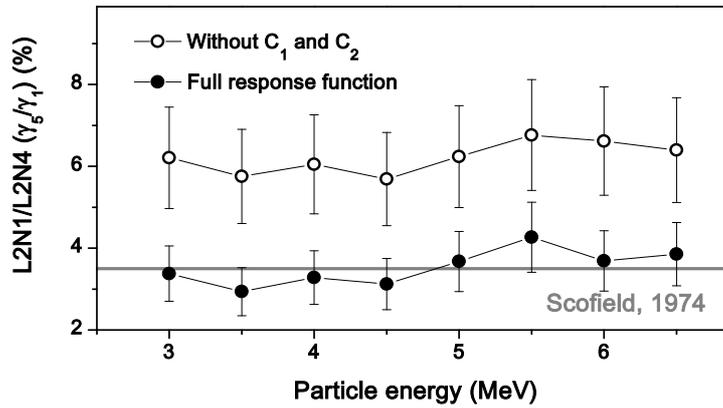


Figure 6: Intensity ratios of $L\gamma_5/L\gamma_1$ lines for gold spectra obtained at alpha-particle energies between 3-6.5 MeV.

The importance of the use of the full DRF can be also verified when the intensity ratio between $L\gamma_5$ and $L\gamma_1$ is considered. Figure 6 shows the ratios found for gold spectra obtained at different alpha-particle energies, for adjustments either considering or not the exponential tails. The multiple ionization effect was considered and $L\gamma_1^{-1}$, and $L\gamma_1^{-2}$ were added to the intensity of $L\gamma_1$. The indicated uncertainties of 20% are the worst case statistical uncertainties of the $L\gamma_1$ and $L\gamma_5$ lines.

The values of the intensity ratio $L\gamma_5/L\gamma_1$ obtained adjusting the full response function agrees with the theoretical values from Scofield [18], shown with a gray solid line in Figure 6. For the ratios obtained with the adjustments without the exponential tails, the values are systematically higher than the theoretical prediction, almost twice the expected value. This is caused by the overestimation of the $L\gamma_5$ line that was observed in Figure 5.

4. Conclusions

The quality of spectral adjustments and the precise calculations of peak area ratios show that the utilization of a complete DRF is essential for several applications that require the accurate intensity

determination of minor peaks in the PIXE spectrum. A procedure to determine the details of the asymmetric tail of the main peak of the DRF is shown for the specific case of an EDX detector in a PIXE line. The spectra of four thin films (Ti, Fe, Ni, and Au) are fitted with the Hypermet function and the coefficients of the partial functions are obtained at the energies of their characteristic X-rays. The most reliable values are then used in the sum of powers description of Alves et al. [2]. Several assumptions are made on the behavior of the partial functions and their derivatives. In this way the evolution of the DRF with energy can be obtained in the energy range from 5 keV to 15 keV, allowing accurate determination of trace element peak intensities, intensity ratios, and permitting to keep track of detector aging and possible deterioration.

Acknowledgment

The authors thank the Ion Implantation Lab and the Laboratório de Conformação Nanométrica of the Physics Institute of UFRGS for the acquisition of PIXE spectra and the fabrication of the mono-elemental thin films. The authors acknowledge financial support

from UFRGS-PROPESQ and the Brazilian funding agencies FAPERGS, CNPq, and CAPES. This work also received financial support of the Portuguese Foundation for Science and Technology, FCT, fellowship SFRH/BPD/76733/2011 and project UID/Multi/04349/2013.

References

1. J.L. Campbell, Si(Li) detector response and PIXE spectrum fitting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109/110 (1996) 71-78.
2. L.C. Alves, A. P. Jesus, M. A. Reis, Experimental X-ray peak-shape determination for a Si(Li) detector, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 109/110 (1996) 129-133.
3. M. Al-Turany, J.D. Meyer, K. Bethge, PIXE analysis with the XR-100CR Si-PIN detector, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 155 (1999) 137-140.
4. S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis, Wiley, New York, 1988.
5. G. W. Phillips, K. W. Marlow, Automatic analysis of gamma-ray spectra from germanium detectors, *Nuclear Instruments and Methods* 137 (1976) 525-536.
6. P. C. Chaves, Intensidade relativa de Transições Internas Induzidas por Iões, PhD Thesis, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2011.
7. P.D. Pérez, A.P.L. Bertol, T.P. Rodríguez, M.A.Z. Vasconcellos, J.C. Trincavelli, Bremsstrahlung in carbon thick targets by proton incidence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318 (2014) 23-26.
8. A.P.L. Bertol, R. Hinrichs, M.A.Z. Vasconcellos, Proton induced L1, L2, L3-sub-shell X-ray production cross sections of Hf and Au, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 363 (2015) 28-32.
9. Y. Inagaki, K. Shima, H. Maezawa, Response functions of a Si(Li) detector for 1.3-4.0 keV monochromatic photons, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 27 (1987) 353-359.
10. F. Scholze, G. Ulm, Characterization of a windowless Si(Li) detector on the photon energy range 0.1-5 keV, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 339 (1994) 49-54.
11. M.D. Puc, M. Budnar, M. Kavcic, P. Pelicon, Detector response function for fitting PIXE spectra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189 (2002) 123-130.
12. A.P.L. Bertol, J. Trincavelli, R. Hinrichs, M.A.Z. Vasconcellos, 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* 318 (2014) 19-22.
13. A.M. Yacout, R.P. Gardner, K. Verghese, A semi-empirical model for the X-ray Si(Li) detector response function, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 243 (1986) 121-130.
14. J. Goldstein et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis 3rd ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
15. M.A. Reis, P.C. Chaves, L.C. Alves, N.P. Barradas, DT2, a PIXE spectra simulation and fitting package, *X-ray Spectrometry*, 37 (2008) 100-102.
16. J.A. Bearden, X-Ray Wavelengths, *Reviews of Modern Physics* 39 (1967) 78-124.
17. W. Uchai, C.W. Nestor, Jr., S. Raman, C.R. Vane, Energy shifts of L X-rays from 70Z90 elements due to multiple M vacancies, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 34 (1986) 201-214.
18. J.H. Scofield, Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 14 (1974) 121-137.

CONGRESSO B

VIII

Taller de
Colisiones
Inelásticas en la
Materia

Hotel Resort Iberostar Quetzal/Tucán
Playa del Carmen, Quintana Roo, México
11 al 14 de diciembre 2016

O18 Influência de coleção incompleta de carga em detector de Si(Li) na análise de espectros PIXE para determinação experimental de parâmetros atômicos

A.P.L. Bertol⁽¹⁾, P.C. Chaves⁽²⁾, R. Hinrichs⁽³⁾, M.A. Reis^(2,4) and M.A.Z. Vasconcellos⁽¹⁾

(1) Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500
Porto Alegre, RS, Brasil

(2) C2TN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal

(3) Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(4) IEQUALTECS, Lda, R. Dr Francisco Sá Carneiro, 36, 2500-065 S. Gregório CLD, Portugal

Seções de choque de produção de raios X de subcamadas L induzidas por prótons e partículas alfa são geralmente obtidas a partir da intensidade das linhas características em espectros adquiridos com detectores do tipo Si(Li) [1, 2]. Os valores apresentados na literatura, apesar de indicarem incertezas experimentais da ordem de 10%, variam entre si em torno de 25%. Uma das possíveis razões dessa discrepância é a prática comum de negligenciar os efeitos de coleção incompleta de carga no ajuste dos picos. Esse fenômeno gera uma cauda na região de energias mais baixas que o pico característico. Em espectros de linhas L, a sobreposição de linhas provenientes da ionização de diferentes subcamadas é muito marcante. Portanto, contagens que deveriam ser associadas à cauda de um pico intenso podem ser erroneamente atribuídas a linhas menores. Neste trabalho discutimos como o ajuste das linhas L de espectros PIXE de Hf e Au considerando coleção incompleta de carga interfere na determinação experimental de parâmetros atômicos como seção de choque de produção de raios X e razão de intensidade entre linhas.

Espectros PIXE de linhas L de filmes finos de Hf e Au foram obtidos com o detector de Si(Li) (e2V Scientific Instrument, modelo Sirius 80) da linha de PIXE no Tandetron 3 MV (High Voltage Engineering) do Laboratório de Implantação Iônica (IF- UFRGS-Brasil). Foram usados feixes de prótons (energias entre 0,7 e 4,4 MeV) e partículas alfa (energias entre 3 e 6,5 MeV). Os filmes finos foram depositados usando o sistema de *magnetron sputtering* (AJA International ATC ORION 8 UH) no Laboratório de Conformação Nanométrica (IF-UFRGS). O ajuste da função resposta do detector e a análise dos espectros foram feitos usando o código DT2 [3] no Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Portugal.

Foi encontrado que, na situação em que a cauda é mais evidente (linhas L_g de Au), ela se estende aproximadamente 700 eV abaixo da energia do centro do pico, com até 3% da sua intensidade. A resolução típica de um detector de Si(Li) é de 150 eV, valor semelhante à separação entre as linhas L. Além disso, a maioria das linhas possui intensidade menor que 10% da linha intensa mais próxima (La_{1,2}, Lb₁ ou Lg₁), principalmente as linhas provenientes da ionização da subcamada L₁. Assim, a comparação de ajustes analisados com e sem a função resposta do detector mostrou que a cauda desempenha papel importante na separação da intensidade entre as linhas, influenciando a determinação de seções de choque de produção de raios X, e é fundamental para a determinação experimental de razões de intensidade entre linhas.

References

- [1] A.P.L. Bertol, J. Trincavelli, R. Hinrichs, M.A.Z. Vasconcellos, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B (318) 2014, 19.
- [2] A.P.L. Bertol, R. Hinrichs, M.A.Z. Vasconcellos, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B (363) 2015, 28.
- [3] M.A. Reis, P.C. Chaves, A. Taborda, J.P. Marques, N.P. Barradas, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B (318) 2014, 65.

Influência de coleção incompleta de carga em detector de Si(Li) na análise de espectros PIXE para determinação experimental de parâmetros atômicos

(VIII Taller de colisiones inelásticas en la materia, 2016, México)

No ARTIGO C, a seção de choque de produção de raios X de subcamadas L de Hf e Au, induzida por prótons, foi obtida com ajuste das linhas com curvas Gaussianas. Neste trabalho foram constatadas algumas inconsistências de linhas de baixa intensidade, indicando a necessidade de um ajuste mais detalhado do espectro que levasse em conta efeitos de coleção incompleta de carga.

Apesar de ser um efeito muito pequeno em relação ao total de contagens do espectro, ele influencia a determinação de seções de choque da subcamada L_1 e a determinação experimental de frações de intensidade entre linhas de uma mesma camada. O objetivo deste trabalho, submetido para apresentação no VIII *Taller de colisiones inelásticas en la materia*, foi de avaliar esses efeitos para posterior obtenção de frações de linha e de seções de choque de produção de raios X nas amostras de Hf e Au já analisadas com o ajuste de picos simétricos.

Foram obtidos espectros PIXE nas mesmas amostras de Hf (induzido com prótons) e Au (prótons e partículas alfa) do trabalho anterior. O ajuste foi feito usando o código DT2, descrito na seção 4.2.2 desta tese. A calibração da função resposta do detector usado (DRF), levando em conta os efeitos de coleção incompleta de carga característicos deste sistema, está descrita no ARTIGO D.

A calibração obtida indicou que a coleção incompleta de carga pode causar uma assimetria que se estende aproximadamente 700 eV abaixo da energia do centro do pico, contendo até 3% da sua área total. A separação entre a maioria das linhas L de Hf e Au é da ordem da resolução do detector de Si(Li), 150 eV, e elas se apresentam sobrepostas no espectro. A extensão da cauda para baixas energias encontrada na calibração da DRF indica que várias linhas pouco intensas estão sobrepostas à cauda de linhas intensas, acarretando erros significativos na determinação da área das linhas menores.

A cauda gerada pela coleção incompleta de carga é mais perceptível em espectros com altas contagens, pois a cauda aumenta em intensidade proporcional ao pico, se destacando do *background*. O incremento de qualidade no ajuste utilizando uma DRF com cauda é maior

quanto mais pesado o íon incidente, tendo em vista o aumento da seção de choque e diminuição do *background* (CAMPBELL, 1996). O espectro apresentado na figura 42 foi gerado por partículas alfa e ilustra uma das situações com cauda mais evidente. A figura 42 (a) mostra o ajuste feito apenas com Lorentzianas, sem considerar a contribuição da cauda na DRF (ARTIGO C). A figura 42 (b) apresenta o ajuste do mesmo espectro, considerando a função resposta obtida no ARTIGO D. Abaixo de cada ajuste é apresentado o resíduo normalizado, obtido pela diferença entre o ajuste e o experimento, dividido pela raiz quadrada do valor ajustado.

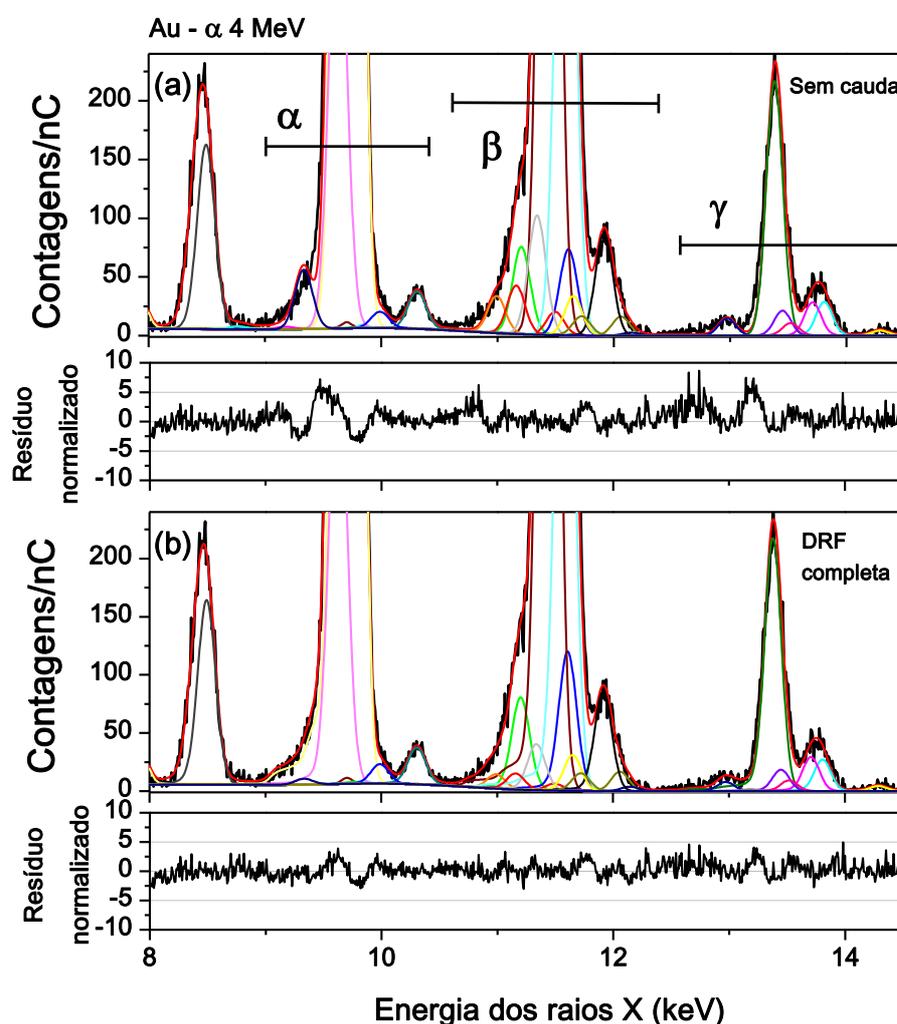


Figura 42: Espectro de Au induzido com partículas alfa de 4 MeV, ajustado com o código DT2 usando (a) a função resposta com intensidade zero nas funções que geram a cauda; (b) com a DRF completa obtida em ARTIGO D.

É possível observar que o resíduo é menor no lado esquerdo dos três grupos mais intensos (linhas α , linhas β e linhas γ , indicadas na figura 41 (a)) quando o ajuste considera a DRF completa do que quando é considerada uma curva Lorentziana.

Para demonstrar a influência do ajuste na obtenção de valores de fração de intensidade entre linhas e de seções de choque de ionização da subcamada L_1 , avaliamos 3 casos:

- i) A intensidade da linha de emissão Auger radiante $L_3M_5N_4$ em relação à linha L_3M_5 (α_1);
- ii) A fração de intensidade da linha γ_5 (L_2N_1) em relação à γ_1 (L_2N_4), comparado com o valor previsto teoricamente;
- iii) O comportamento em função da energia das linhas β_3 e β_4 no Au, onde a sobreposição entre o conjunto de linhas β é mais intensa.

Os itens (i) e (ii) estão indicados na figura 43 (a), utilizando o espectro de Hf. O item (iii) está indicado no espectro do Au (figura 43 (b)), pois a sobreposição das linhas β (1,2, 3 e 4) no Au é maior que no Hf. As barras com tonalidade ligeiramente diferente de cinza e roxo representam linhas satélite e de emissão Auger radiante acrescentadas ao conjunto de linhas principais.

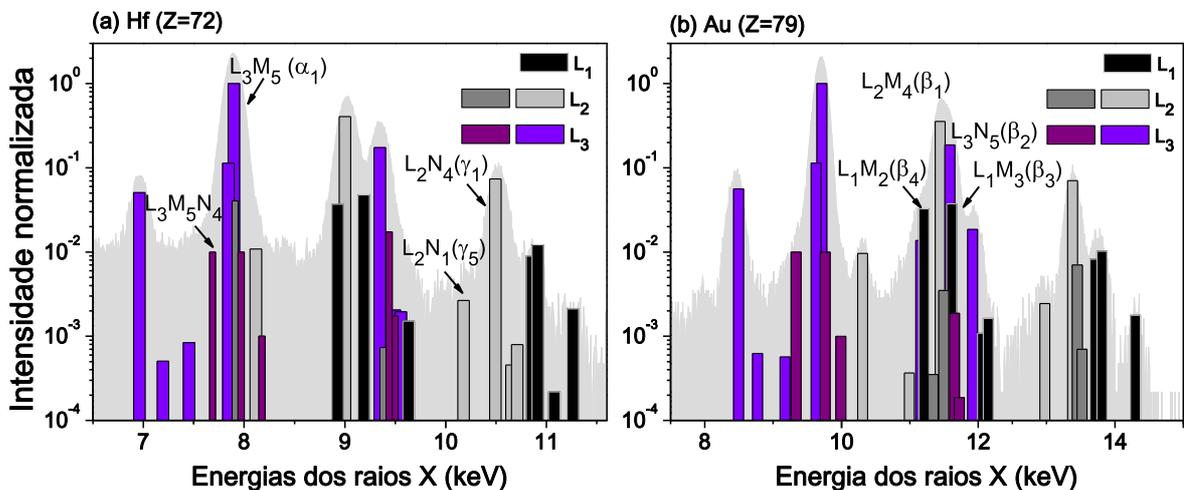


Figura 43: Transições ajustadas com o código DT2 (barras) nos espectros de Hf (a) e Au (b). As transições indicadas foram ajustadas com e sem a DRF completa para verificação da influência do ajuste de coleção incompleta de carga.

Os resultados para cada item serão discutidos individualmente a seguir:

i) Emissão Auger Radiante (RAE) $L_3M_5N_4$

A figura 44 mostra os valores de contagens totais normalizadas pela carga incidente durante a aquisição do espectro, para a linha Auger radiante $L_3M_5N_4$. Os símbolos abertos indicam os valores obtidos quando o ajuste do espectro é feito sem considerar a assimetria gerada pela coleção incompleta de carga; os símbolos fechados indicam os valores do ajuste com DRF completa calibrada; círculos correspondem à incidência de prótons, enquanto que quadrados indicam a incidência de partículas alfa.

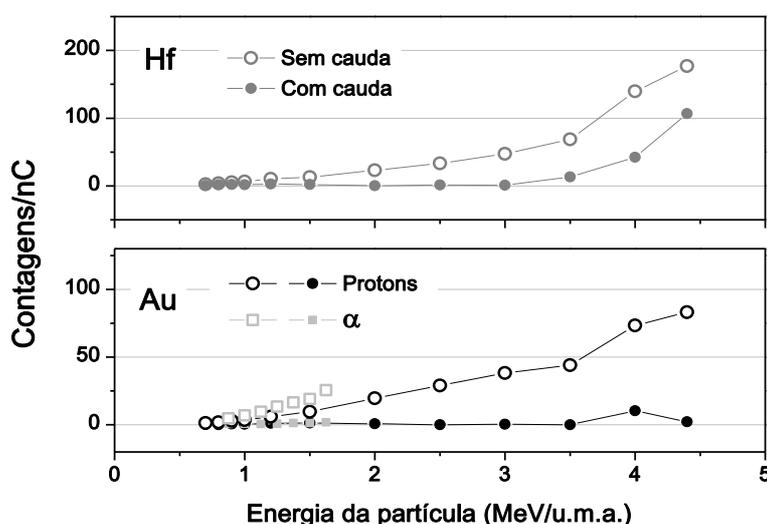


Figura 44: Contagens para a linha RAE $L_3M_5N_4$ ajustada com e sem cauda. Para Hf, apenas com incidência de prótons, enquanto que para Au foram ajustados os espectros obtidos com prótons e partículas alfa.

A transição Auger radiante (RAE), como explicado na seção 4.2.3, é um fenômeno com probabilidade muito pequena de ocorrência (CAMPBELL, 1996). Para os espectros de Hf e Au obtidos com o detector de Si(Li) da linha PIXE do LII-UFRGS, essa linha se encontra sobreposta à cauda prevista para a linha mais intensa do espectro, α_1 .

É possível observar como o valor de intensidade ajustado para a RAE é muito maior quando não consideramos que uma parte das contagens nessa região do espectro corresponde à cauda da linha α_1 . O efeito é ainda maior para a incidência de partículas alfa, como é esperado que seja quando a causa for a coleção incompleta de carga. Além de um valor de contagens muito alto, também é possível observar que a qualidade do ajuste é melhor quando usamos a DRF completa. A figura 45 mostra um zoom desta região de energia do mesmo espectro mostrado na figura 42.

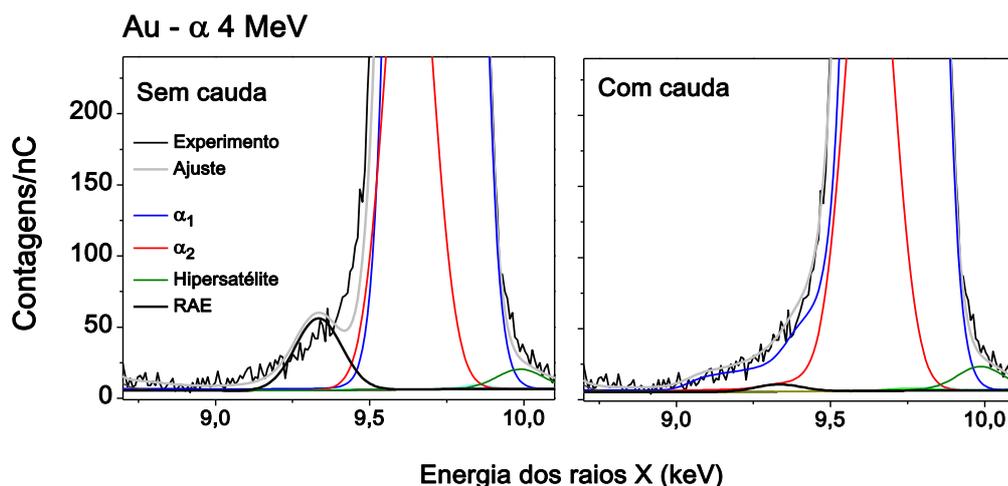


Figura 45: Detalhe da região da linha RAE $L_3M_5N_4$ no espectro de Au obtido com partículas alfa de 4 MeV mostrado na figura 42.

Aqui, é possível observar como o código tenta associar todas as contagens da assimetria do pico α_1 à única linha existente na região, a RAE $L_3M_5N_4$. No entanto, a região entre os dois picos fica mal descrita, assim como a região à esquerda da RAE.

ii) Influência da cauda da γ_1 sobre a razão γ_5/γ_1

A figura 46 mostra a razão entre as intensidades encontradas para a linha γ_5 e para a linha γ_1 . A sistemática dos símbolos é a mesma da figura 44. A linha contínua cinza escuro indica o valor teórico previsto por Scofield (SCOFIELD, 1974), que é o valor mais aceito na literatura.

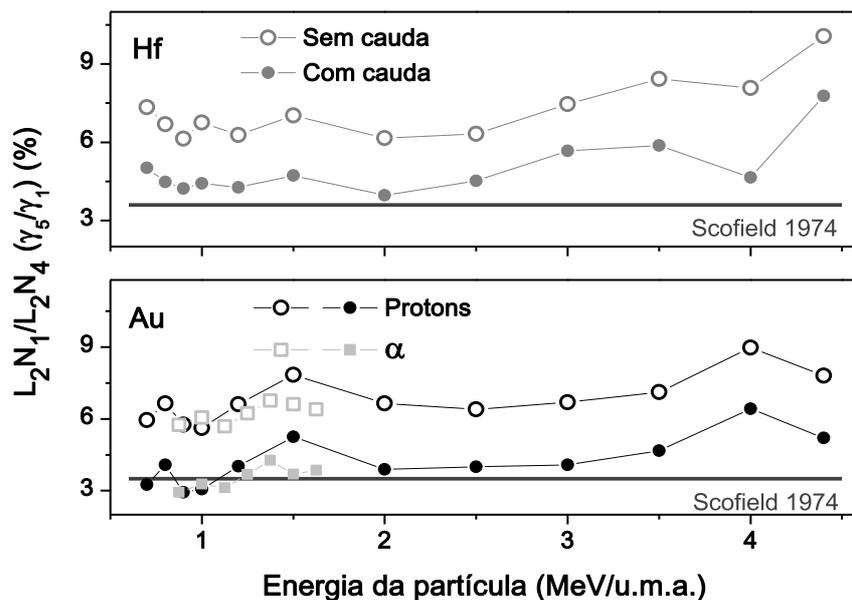


Figura 46: Razão de intensidade entre as linhas L_2N_1 e L_2N_4 , obtidos com ajuste com e sem cauda, para Hf (prótons) e Au (prótons e partículas alfa), comparados com os valores teóricos de Scofield (SCOFIELD, 1974).

Para ambos os elementos, e com a incidência dos dois tipos de partícula, os valores de fração de linha obtidos se aproximam da previsão teórica apenas quando o ajuste considera a cauda causada por coleção incompleta de carga no detector. Sem cauda, as razões assumem aproximadamente o dobro do valor previsto teoricamente.

iii) Comportamento em função da energia das linhas β_3 e β_4 no Au (prótons)

A seção de choque de produção de raios X da subcamada L_1 é obtida pela soma das contagens de linhas com intensidade muito baixa em comparação com as demais linhas L. Além disso, a sobreposição entre elas dificulta a correta separação das contagens entre as diversas linhas. Isso implica em incertezas muito grandes nas linhas de menor intensidade e, conseqüentemente, na seção de choque da subcamada L_1 .

As duas maiores contribuintes em intensidade para a seção de choque L_1 são as linhas β_3 e β_4 . No Au, essas duas linhas estão fortemente sobrepostas às linhas β_1 e β_2 , muito intensas e provenientes da ionização das subcamadas L_3 e L_2 . E, como discutido até o momento, também sobrepostas à cauda dessas duas linhas intensas.

Em qualquer processo de *fitting*, quanto maior o número de variáveis livres ajustadas, maior a chance de que o código “se perca”: encontre um equilíbrio que gera valores sem significado físico. O código DT2 se baseia em uma série de calibrações que restringem a maioria dos parâmetros matemáticos das funções, gerando confiança nos valores de área ajustada para os picos. No entanto, quando aumentamos o número de linhas para aproximadamente 30, todas muito próximas entre si, ainda existe a possibilidade de que o equilíbrio encontrado pelo *fitting* em alguns espectros se desvie do comportamento esperado para o conjunto de espectros em função da energia do íon incidente.

A teoria de seção de choque de ionização da camada L_1 indica que, em função da energia do íon incidente, esse parâmetro evolui de forma bem comportada (LAPICKI, 2002). Como as linhas β_3 e β_4 juntas representam aproximadamente 75% do total de contagens relacionadas a essa subcamada, é esperado que o comportamento dessas linhas também seja suave em função da energia. A figura 47 mostra as contagens normalizadas pela carga encontradas para as linhas β_4 (acima) e β_3 (abaixo), para incidência de prótons em Au, sem o vínculo imposto na tabela 8. É possível observar que o ajuste que usa a DRF completa gera uma curva bem comportada em energia para as duas linhas. Já o ajuste sem cauda se perde, principalmente para energias mais altas onde deveria ser mais fácil determinar a seção de choque da subcamada L_1 (devido ao maior número de contagens e por entrar no regime de colisões rápidas).

O efeito é mais intenso para a linha β_3 . Ao observarmos a posição dessa linha na figura 43, percebemos que ela não se encontra diretamente sobre a cauda de nenhuma outra linha intensa. No entanto, o processo matemático de compensação das contagens entre as linhas β_4 , β_1 e β_2 , todas muito sobrepostas entre si e com a linha β_3 , acarreta em desvios significativos para essa linha.

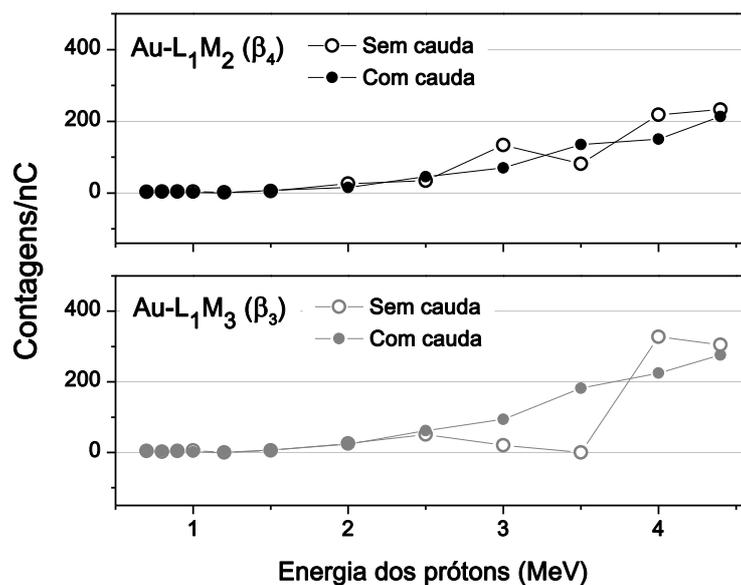


Figura 47: Contagens ajustadas para as linhas β_3 e β_4 do Au, com e sem cauda, para incidência de prótons.

De forma geral, podemos concluir sobre este trabalho:

- i. A calibração de coleção incompleta do detector usado mostra que a cauda se estende para baixas energias de forma a se sobrepor com outras linhas;
- ii. A cauda de picos intensos interfere na determinação da área de picos de baixa intensidade;
- iii. A razão de intensidade das linhas γ_5/γ_1 se aproxima do valor teórico de Scofield, quando são utilizadas as correções de cauda;
- iv. A evolução da área das linhas β_3 e β_4 apresenta comportamento suave em função da energia da partícula incidente quando a coleção incompleta de carga é considerada nos ajustes;
- v. Como as linhas L_1 são de baixa intensidade e apresentam sobreposição significativa com linhas intensas, a soma de suas áreas será severamente afetada (cálculos da seção de choque de ionização na próxima seção em ARTIGO E).

Este trabalho foi apresentado oralmente no VIII *Taller de colisiones inelasticas en la materia*, 2016, *Playa Del Carmen* – México.

ARTIGO E
(Em preparação)

Proton and alpha particle induced X-ray production cross sections of Hf and Au L-subshells: effects of incomplete charge collection

A análise dos resultados obtidos no ARTIGO C indicou a necessidade de considerar efeitos de coleção incompleta de carga para uma determinação mais acurada das seções de choque de produção de raios X de Hf e Au, principalmente para a subcamada L_1 , e para determinação experimental de razões de intensidade entre linhas de uma mesma camada.

Para isso, foi determinada a função resposta do detector de Si(Li) usado para as medidas PIXE, a fim de estabelecer a contribuição da cauda causada pela coleção incompleta de carga nos espectros (ARTIGO D) e a comparação entre ajustes com e sem essa cauda para avaliar a importância deste efeito (CONGRESSO B) na determinação das seções de choque de produção de raios X.

A função resposta do detector (tema do ARTIGO D) contendo a influência da cauda foi implementada no código de ajuste de espectros DT2 (seção 4.2.2 e 4.2.3). A seção de choque de produção de raios X para cada linha característica de Hf e Au foi calculada com esta correção. A eficiência intrínseca do detector foi corrigida pela atenuação do filtro, conforme seção 3.3.4 (tabela 9).

As seções de choque de produção de raios X para linhas provenientes da mesma subcamada L, foram comparadas com os resultados obtidos no ARTIGO C, e com valores teóricos. Estes últimos são fornecidos pelo código ISICS (Seção 3.4), que parte das seções de choque de ionização previstas pela teoria ECPSSR e usa os coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig de Krause (KRAUSE, 1979).

Tabela 9: Linhas ajustadas para Hf e Au usando o código DT2 e respectiva transmitância.

	Hf			Au		
	IUPAC	Energia (keV)	Transmitância	Siegbahn	Energia (keV)	Transmitância
L ₁	L ₁ M ₃	9,1634	0,90	L ₁ M ₃	11,6103	0,95
	L ₁ M ₂	8,9054	0,89	L ₁ M ₂	11,2047	0,94
	L ₁ M ₅	9,609	0,91	L ₁ M ₄	12,0617	0,96
	L ₁ N ₂	10,8335	0,94	L ₁ M ₅	12,1474	0,96
	L ₁ N ₃	10,8907	0,94	L ₁ N ₂	13,7095	0,97
	L ₁ N ₅	11,0553	0,94	L ₁ N ₃	13,809	0,97
	L ₁ O ₃	11,2401	0,95	L ₁ N ₅	14,02	0,97
	L ₁ O _{4,5}	11,262	0,95	L ₁ O _{2,3}	14,2905	0,97
L ₂	L ₂ M ₄	9,0227	0,89	L ₂ M ₄	11,4423	0,95
	L ₂ M ₁	8,1393	0,86	L ₂ M ₁	10,3083	0,93
	L ₂ M ₃	8,6312	0,88	L ₂ M ₃	10,9915	0,94
	L ₂ N ₁	10,2011	0,93	L ₂ N ₁	12,9743	0,96
	L ₂ N ₄	10,5158	0,93	L ₂ N ₄	13,3817	0,97
	L ₂ O ₁	10,6754	0,94	L ₂ N ₃	13,186	0,97
	L ₂ O ₄	10,7325	0,94	L ₂ M ₄ (M ₅ M ₅)	11,49545	0,95
	L ₂ N ₃	10,3589	0,93	L ₂ N ₄ (M ₅)	13,44979	0,97
	L ₂ M ₄ (M ₅ M ₅)	9,0697	0,89	L ₂ N ₄ (M ₅ M ₅)	13,51979	0,97
	L ₂ N ₄ (M ₅)	10,5768	0,93	L ₂ M ₄ N _{6,7}	11,34	0,95
L ₂ N ₄ (M ₅ M ₅)	10,6378	0,93				
L ₃	L ₃ M ₅	7,899	0,84	L ₃ M ₅	9,7133	0,91
	L ₃ M ₄	7,8446	0,84	L ₃ M ₄	9,628	0,91
	L ₃ M ₁	6,9596	0,78	L ₃ M ₁	8,4939	0,87
	L ₃ M ₂	7,1954	0,80	L ₃ M ₂	8,7702	0,88
	L ₃ M ₃	7,4532	0,82	L ₃ M ₃	9,1749	0,90
	L ₃ N ₅	9,3473	0,90	L ₃ N ₁	11,1602	0,94
	L ₃ O ₁	9,4958	0,91	L ₃ N ₅	11,5847	0,95
	L ₃ O _{4,5}	9,5546	0,91	L ₃ O _{4,5}	11,9163	0,95
	L ₃ M ₅ (M ₅ M ₅)	7,94008	0,85	L ₃ M ₅ (M ₅ M ₅)	9,7604	0,91
	L ₃ M ₅ (PS)	15,798	0,84*	L ₃ ² M ₅	9,98891	0,92
	L ₃ ² M ₅	8,14617	0,86	L ₃ M ₅ N ₄	9,3343	0,90
	L ₃ M ₅ N ₄	7,657	0,83	L ₃ N ₅ (M ₅)	11,653	0,95
L ₃ N ₅ (M ₅)	9,4083	0,90	L ₃ N ₅ (M ₅ M ₅)	11,723	0,95	
L ₃ N ₅ (M ₅ M ₅)	9,4693	0,91				

* Mesma atenuação do fóton de L₃M₅.

A figura 48 mostra os valores de seção de choque de produção de raios X obtidos no ARTIGO C (símbolos cinza ligados por linha), a previsão teórica para as subcamadas (linhas contínuas) e os valores obtidos com o ajuste usando o código DT2 (símbolos em preto), para Hf (a) e Au(b), induzidos por prótons. A comparação com outros valores experimentais da literatura já foi discutida para a ionização induzida com prótons no ARTIGO C.

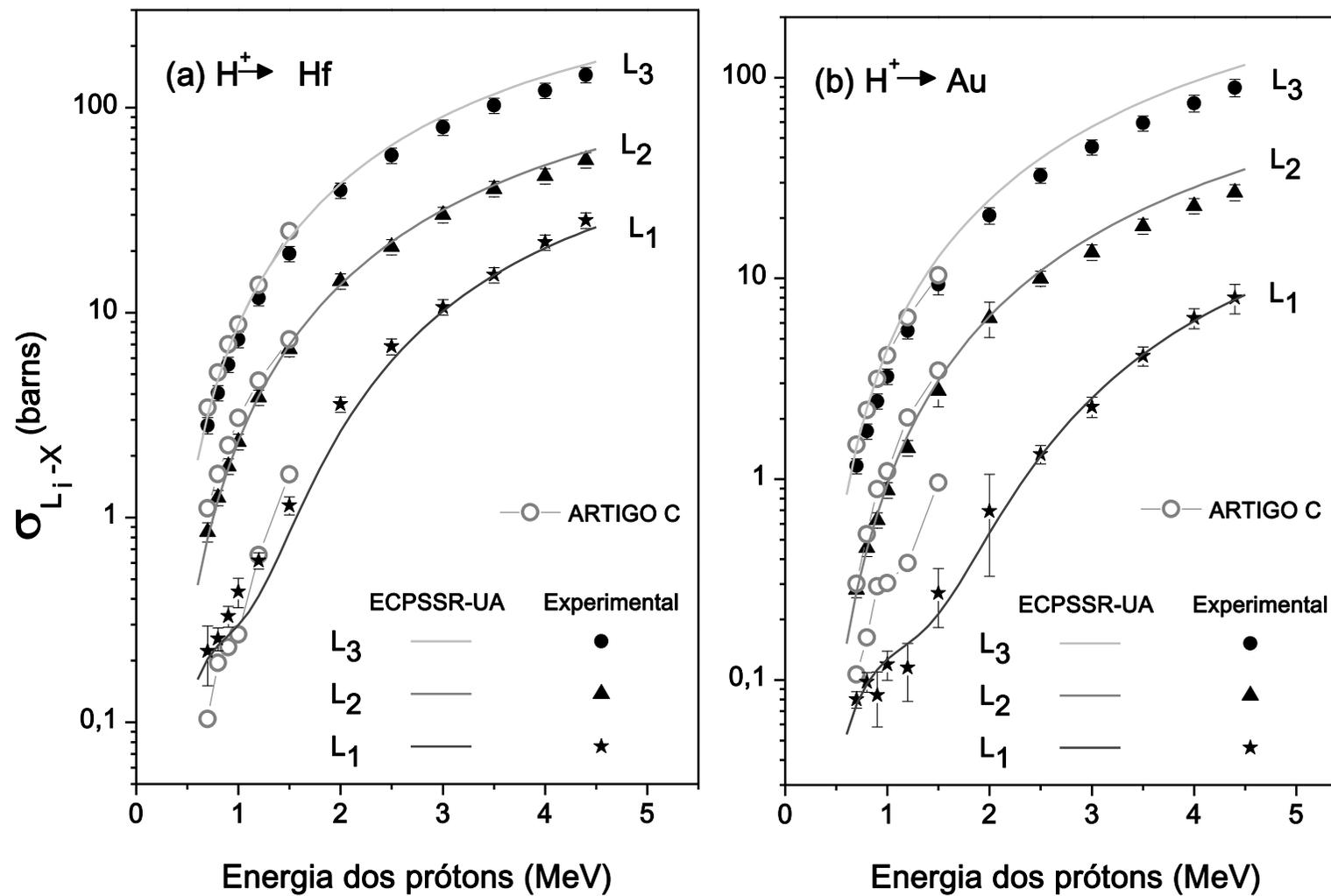


Figura 48: Seções de choque de produção de raios X, induzida por prótons, de subcamadas L de Hf (a) e Au (b), obtidas neste trabalho: com ajuste Gaussiano (símbolos abertos), com o código DT2 (símbolos fechados), e comparados com a teoria (linhas contínuas).

Para as subcamadas L_3 e L_2 , os valores obtidos considerando o ajuste Gaussiano (ARTIGO C) ou o ajuste com função resposta completa são bastante semelhantes, porque a intensidade da cauda corresponde a uma fração muito pequena das contagens totais dessas linhas, e porque sua determinação é pouco influenciada pela cauda de linhas mais intensas. Esse acordo justifica a aproximação Gaussiana do ARTIGO C.

Para as linhas pouco intensas da subcamada L_1 , no entanto, fica evidente a influência da função resposta completa no ajuste do espectro. Considerar a cauda de linhas intensas reduz a intensidade das linhas provenientes da ionização da subcamada L_1 e leva a resultados mais precisos e mais de acordo com a teoria.

Para Hf os valores experimentais e as previsões teóricas são muito próximos, principalmente para a subcamada L_2 . Para energias altas na subcamada L_3 e energias baixas na subcamada L_1 eles se afastam ligeiramente. Já para o Au, o acordo com a teoria é ótimo para a subcamada L_1 , se afasta ligeiramente para altas energias na subcamada L_2 e aumenta o distanciamento para subcamada L_3 .

Essas diferenças podem ser explicadas ao considerarmos que a transformação dos dados teóricos de seção de choque de ionização em valores de seção de choque de produção de raios X leva em conta os coeficientes de fluorescência e de Coster Kronig, que são melhor conhecidos para o Au.

Os espectros PIXE de Hf e Au induzidos por partículas alfa foram ajustados com o código DT2. As seções de choque de produção de raios X foram comparadas apenas com a teoria, porque não foram encontradas outras determinações experimentais para estes elementos, nessa faixa de energia de partículas alfa. A figura 49 mostra os valores experimentais (símbolos em preto), comparados com os valores teóricos (linhas contínuas), para Hf (a) e Au (b).

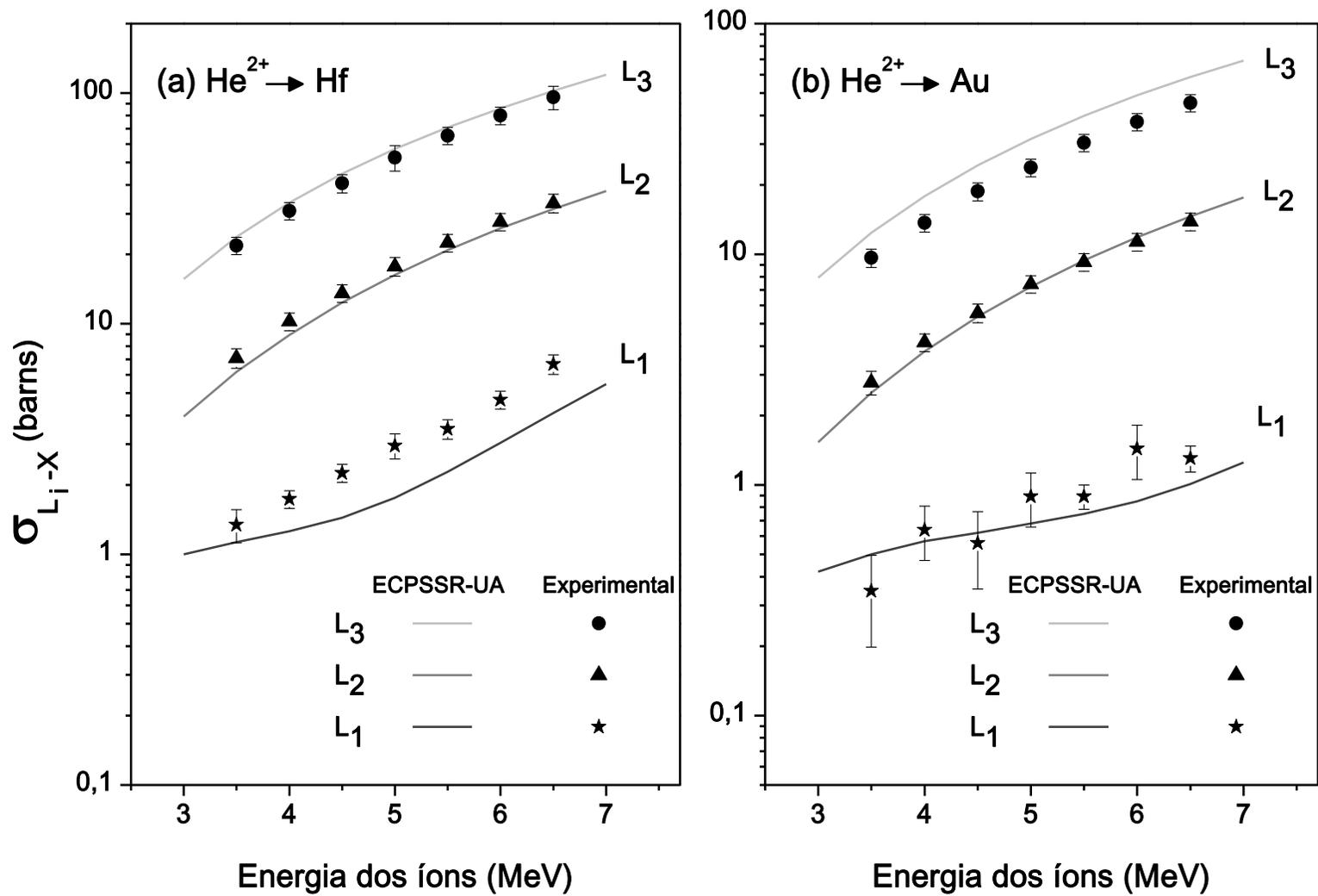


Figura 49: Seções de choque de produção de raios X, induzida por partículas alfa, de subcamadas L de Hf (a) e Au (b), obtidas neste trabalho (símbolos fechados), comparadas com a teoria (linhas contínuas).

Ao considerarmos a energia normalizada por unidade de massa atômica (u.m.a), e não a energia da partícula alfa incidente, podemos relacionar as seções de choque induzidas por partículas alfa e prótons com velocidades semelhantes. Assim, a faixa de energias apresentada na figura 49 reflete a região de 0.875 a 1.625 MeV/u.m.a., comparável com os 6 primeiros pontos para ionização induzida com prótons. Nesse caso, o acordo com a teoria repete o comportamento observado para incidência de prótons de baixa energia na figura 48:

- i) Para Hf, acordo para L_3 e L_2 , e desacordo para L_1 ;
- ii) Para Au, a previsão teórica superestima a seção de choque da camada L_3 , mas reproduz bem os resultados para L_2 e L_1 .

Novamente, o comportamento pode ser explicado por uma escolha não adequada dos coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig. O software ISICS calcula as seções de choque de produção de raios X a partir das seguintes equações (LIU, 1996):

$$\begin{aligned}\frac{\sigma_{L_1-X}}{\omega_1} &= \sigma_{L_1} \\ \frac{\sigma_{L_2-X}}{\omega_2} &= \sigma_{L_2} + f_{12}\sigma_{L_1} \\ \frac{\sigma_{L_3-X}}{\omega_3} &= \sigma_{L_3} + f_{23}\sigma_{L_2} + (f_{13} + f_{12}f_{23} + f'_{13})\sigma_{L_1}\end{aligned}\tag{46}$$

Assim, a relação entre a seção de choque de produção de raios X da subcamada L_1 com o valor teórico de seção de choque de ionização só depende do coeficiente de fluorescência ω_1 , enquanto que para a subcamada L_2 depende também do fator de Coster-Kronig e da previsão teórica para a subcamada L_1 . Da mesma forma, a subcamada L_3 depende de todos os fatores de Coster-Kronig e a previsão para as duas outras subcamadas.

Um artigo de 2003 de Campbell (CAMPBELL, 2003) propõe valores de coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig em substituição aos de Krause (KRAUSE, 1979). A comparação entre os valores recomendados e os valores de Krause para Hf e Au são apresentados na tabela 10. A partir dela é possível ter uma idéia da diferença entre bases de dados para esses coeficientes, e como essa escolha interfere nos resultados. De forma qualitativa, algumas das discrepâncias entre experimento e teoria mostradas aqui podem ser explicadas pelas alterações sugeridas por Campbell.

Tabela 10: Coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig recomendados por Campbell, comparados com os publicados por Krause para Hf e Au.

	Hf		Au	
	Campbell	Krause	Campbell	Krause
ω_1	0,14	0,128	0,13	0,107
ω_2	0,268	0,246	0,358	0,334
ω_3	0,241	0,231	0,313	0,32
f_{12}	0,125	0,18	0,07	0,14
f_{13}	0,32	0,28	0,58	0,53
f_{23}	0,136	0,135	0,125	0,122

Frequentemente os dados experimentais de seção de choque de produção de raios X são somados em regiões do espectro (as linhas α , β , γ e ℓ) e comparadas com a teoria através das equações abaixo (MIRANDA, 2014):

$$\begin{aligned}
 \sigma_{L\alpha-X} &= (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23}) \omega_3 F_{3\alpha} \\
 \sigma_{L\beta-X} &= \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2\beta} + (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23} + \sigma_{L_3}) \omega_3 F_{3\beta} \\
 \sigma_{L\gamma-X} &= \sigma_{L_1} \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_{L_1} f_{12} + \sigma_{L_2}) \omega_2 F_{2\gamma} \\
 \sigma_{L\ell-X} &= (\sigma_{L_1} f_{13} + \sigma_{L_1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L_2} f_{23}) \omega_3 F_{3\ell}
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

onde F_{nx} é a probabilidade que uma transição radiante específica ocorra, na forma da fração de raios X originados por uma vacância na subcamada L_n que contribuem para a linha L_x . Esse valor pode ser obtido através das taxas de emissão teóricas.

Apesar de amplamente adotada, essa transformação tem a desvantagem de usar, além dos coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig, também as taxas de emissão para comparação entre experimento e teoria. Como não foram encontrados outros trabalhos com dados para Hf e Au ionizados com partículas alfa na faixa de energias deste trabalho, e como as contribuições de cada linha foram separadas dentro do seu grupo, optou-se pela comparação apresentada nas figuras 48 e 49. Para comparar com outros autores, os valores de seções de choque de produção de raios X podem ser reagrupados para contemplar a divisão em regiões α , β , γ e ℓ .

Os resultados experimentais de ionização induzida por prótons e por partículas alfa podem ser comparados usando as energias normalizadas pela massa atômica. Neste

caso as seções de choque induzidas por diferentes íons para um mesmo elemento devem diferir pelo quadrado do número atômico do íon incidente. A figura 50 mostra essa normalização por u.m.a e por Z^2 (do íon incidente) para as subcamadas do Hf (a) e do Au (a).

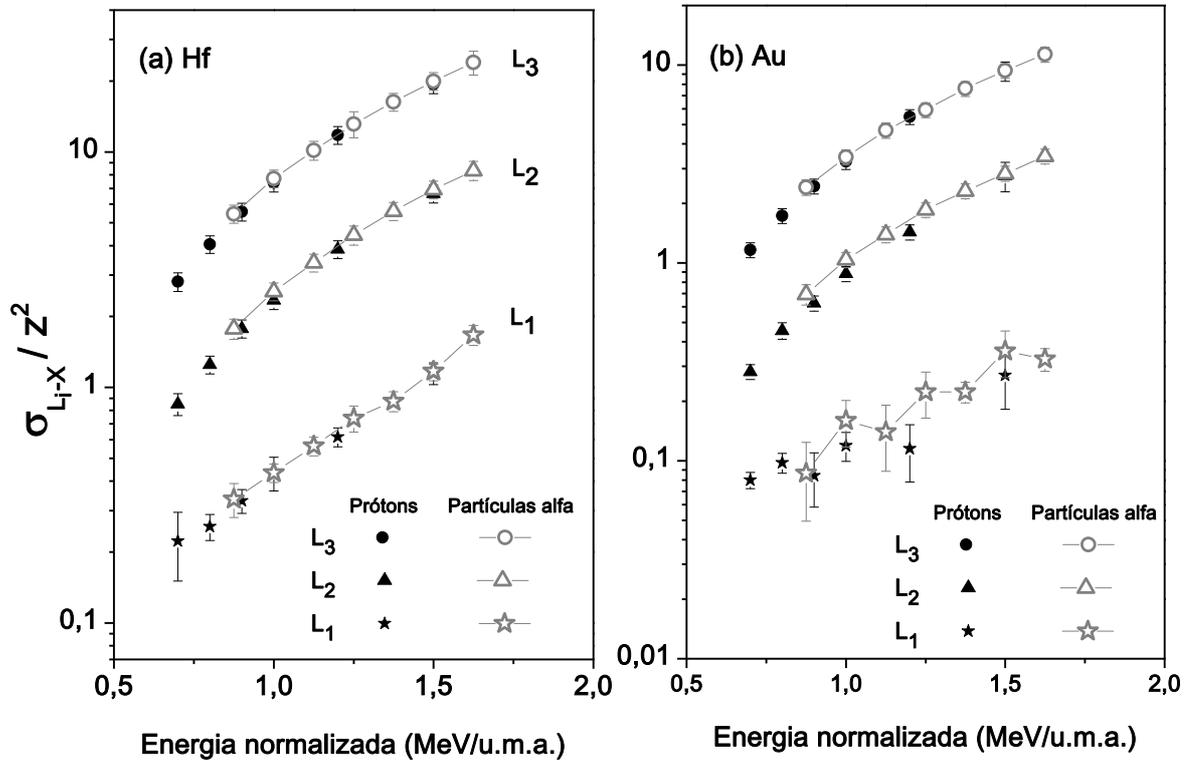


Figura 50: Seções de choque de produção de raios X normalizadas de subcamadas L de Hf (a) e Au (b), para incidência de prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos).

Dentro da incerteza, todos os pontos experimentais concordam, no entanto, as seções de choque induzidas para partículas alfa são ligeiramente maiores que as induzidas por prótons, principalmente em energias mais baixas. Esse efeito condiz com o fenômeno esperado de captura de elétrons por íons mais pesados e com maior estado de carga, que ocorre principalmente para velocidades mais baixas dos íons incidentes, e também com o possível aumento dos coeficientes de fluorescência devido à ionização múltipla.

Para avaliar a qualidade do ajuste obtido com o código DT2 é útil apresentar a razão entre a seção de choque de produção de raios X das subcamadas L₃ e L₁. Essa curva deve apresentar um pico na região onde a seção de choque da subcamada L₁ tem uma inflexão no crescimento (diferentemente das subcamadas L₂ e L₃). Essa inflexão ocorre devido ao formato da parte radial da função de onda 2s (a subcamada L₁ corresponde ao estado 2s_{1/2}, enquanto as subcamadas L₂ e L₃ correspondem aos estados 2p_{1/2} e 2p_{3/2}). Embora essa inflexão não

afete a seção de choque L total, ela ocasiona um máximo pronunciado na razão L_3/L_1 . A figura 51 mostra a razão das seções de choque de produção de raios X das subcamadas L_3 e L_1 , para prótons e partículas alfa, para Hf (a) e Au (a), comparada com a razão dos valores teóricos. A curva teórica é apresentada em unidades arbitrárias porque o parâmetro relevante é a posição em energia do pico, e não o seu valor de intensidade.

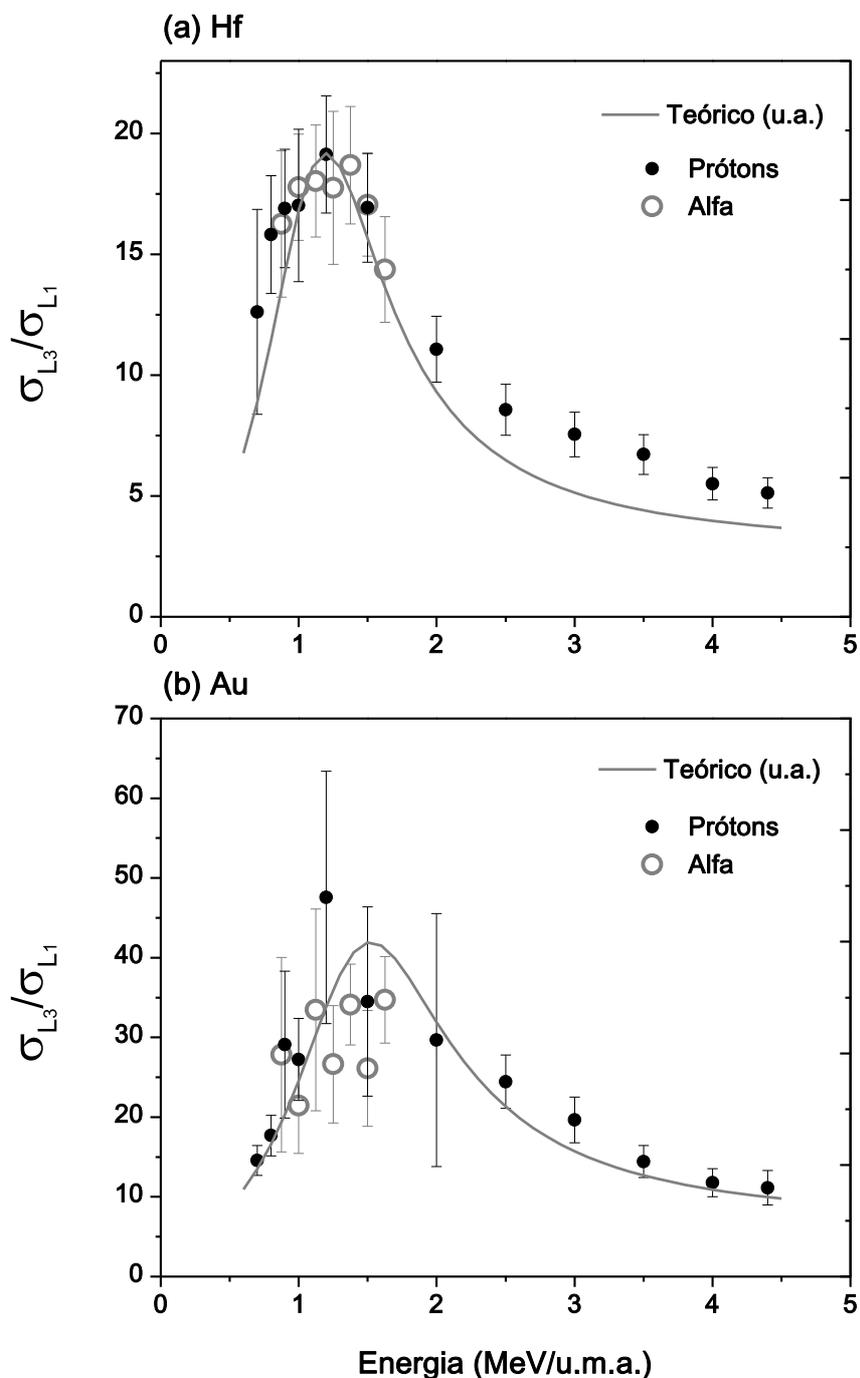


Figura 51: Razão entre as seções de choque de produção de raios X das subcamadas L_3 e L_1 , para Hf (a) e Au (b), induzidas por prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparado com o previsto pela teoria ECPSSR-UA (linha contínua).

Geralmente esse pico só é observado em medidas feitas com detectores de alta resolução (KAVCIC, 2009), onde é possível separar as linhas nos espectros e obter curvas suaves de seção de choque da subcamada L_1 . Detectores deste tipo em linhas de PIXE são raros no mundo, e as medidas são mais demoradas e trabalhosas que medidas com detectores do tipo Si(Li), nas quais a inflexão costuma passar despercebida dentro da incerteza experimental, pois é bastante suave comparada com a ordem de grandeza da seção de choque da subcamada L_1 . A posição em energia desse pico, no entanto, é importante para compreensão da função de onda $2s$.

Embora a incerteza experimental apresente valores altos para a razão entre as duas curvas de seção de choque, a posição do pico é compatível com a teoria, principalmente para Hf, assim como a largura em energia do pico, para os dois elementos.

O detalhamento na atribuição das contagens correspondentes a cada transição permite a comparação entre valores experimentais de razão de intensidade de linhas com valores de razão entre taxas de emissão teóricas. Como foram consideradas mais de 30 transições para cada elemento, essa comparação será apresentada de forma resumida neste ARTIGO E. Serão apresentadas as linhas de maior interesse, conforme as justificativas enumeradas a seguir:

- i) Subcamada L_3 :
 - a. β_2/α_1 : as duas linhas mais intensas da subcamada, uma envolvendo a camada M (α_1 : L_3M_5) e outra envolvendo a camada N (β_2 : L_3N_5);
 - b. β_5/α_1 no Au: a linha b5 corresponde á transição entre os níveis L_3 e $O_{4,5}$, mas apenas no Au ela é separada das demais linhas β ;
- ii) Subcamada L_2 :
 - a. γ_1/β_1 : as duas linhas mais intensas da subcamada, novamente envolvendo as camadas M (β_1 : L_2M_4) e N (γ_1 : L_2N_4);
- iii) Subcamada L_1 :
 - a. $\gamma_2+\gamma_3/\beta_3+\beta_4$: para contornar o vínculo entre as linhas β_3 e β_4 (no Au) e comparar camadas M (β_3 : L_1M_3 ; β_4 : L_1M_2) e N (γ_2 : L_1N_2 ; γ_3 : L_1N_3) novamente, além de fugir da incerteza alta dessas linhas pouco intensas.

A seguir, uma explicação detalhada de cada caso e a comparação com os valores teóricos.

i) Subcamada L_3

a. Razão β_2/α_1 (L_3N_5/L_3M_5)

A figura 52 mostra os valores de razão entre as intensidades ajustadas para as linhas β_2 e α_1 de Hf (a) e Au (b), em espectros induzidos por prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparado com a previsão teórica (SCOFIELD, 1974).

Aos valores de contagens de cada linha foram somados os efeitos de ionização múltipla (satélite e hipersatélite, seção 4.2.3) e de emissão Auger radiante, para levar em conta todas as contagens produzidas pelas transições originais.

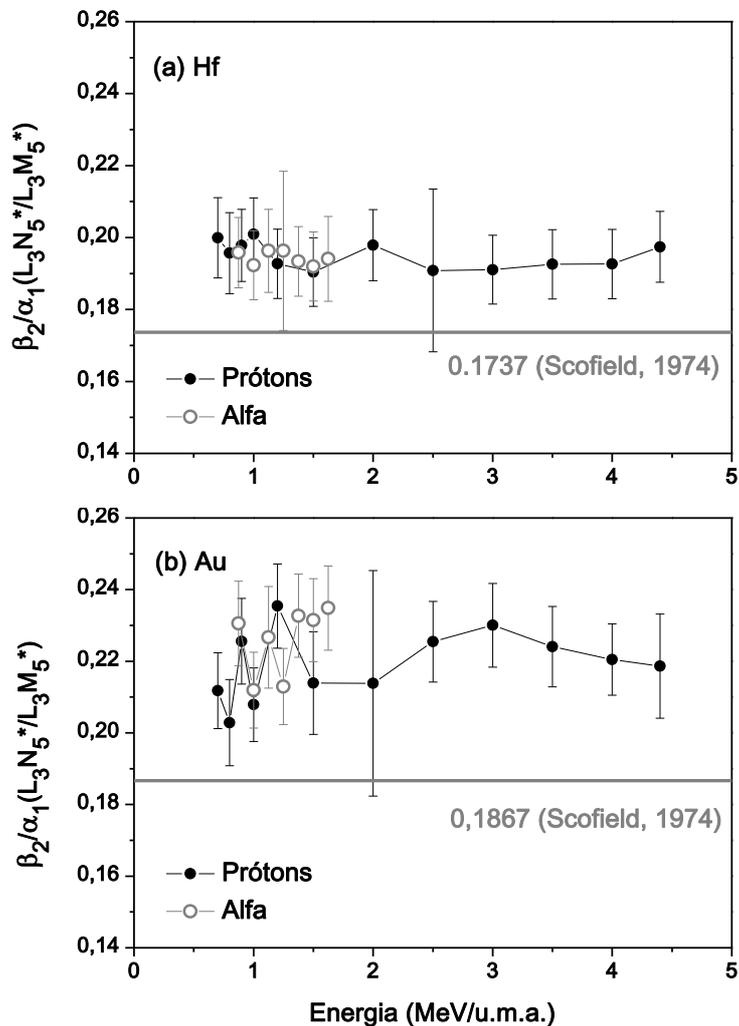


Figura 52: Razões de intensidade entre as linhas β_2 e α_1 de Hf (a) e Au (b), para incidência de prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparadas com a previsão de Scofield.

Para os dois elementos as razões medidas nos espectros induzidos com prótons e os induzidos com partículas alfa concordam, mas com razões consideravelmente acima do

previsto. Esse comportamento é característico de ionizações múltiplas, que alteram a probabilidade de ocorrência das transições.

O efeito de ionização múltipla do tipo hipersatélite e a emissão Auger radiante apresentam energias distintas da energia original do pico, e suas contribuições podem ser separadas. O efeito de ionização múltipla "satélite" foi abordado da seguinte forma:

- i. Para a linha α_1 (L_3M_5) foi considerada uma linha satélite correspondente à dupla ionização adicional da camada M_5 ($L_3M_5(M_5)(M_5)$), representando um pequeno alargamento do pico para o lado direito do espectro.
- ii. Para a linha β_2 (L_3N_5), por envolver elétrons da camada N, o deslocamento em energia estimado para as linhas satélite é maior, permitindo isolar de forma mais concreta o aumento nas contagens devido a efeitos de ionização múltipla.

Assim, a razão entre as linhas β_2 (excluindo as contagens atribuídas aos dois picos satélite) e α_1 (incluindo apenas a sua satélite) assume o formato da figura 53.

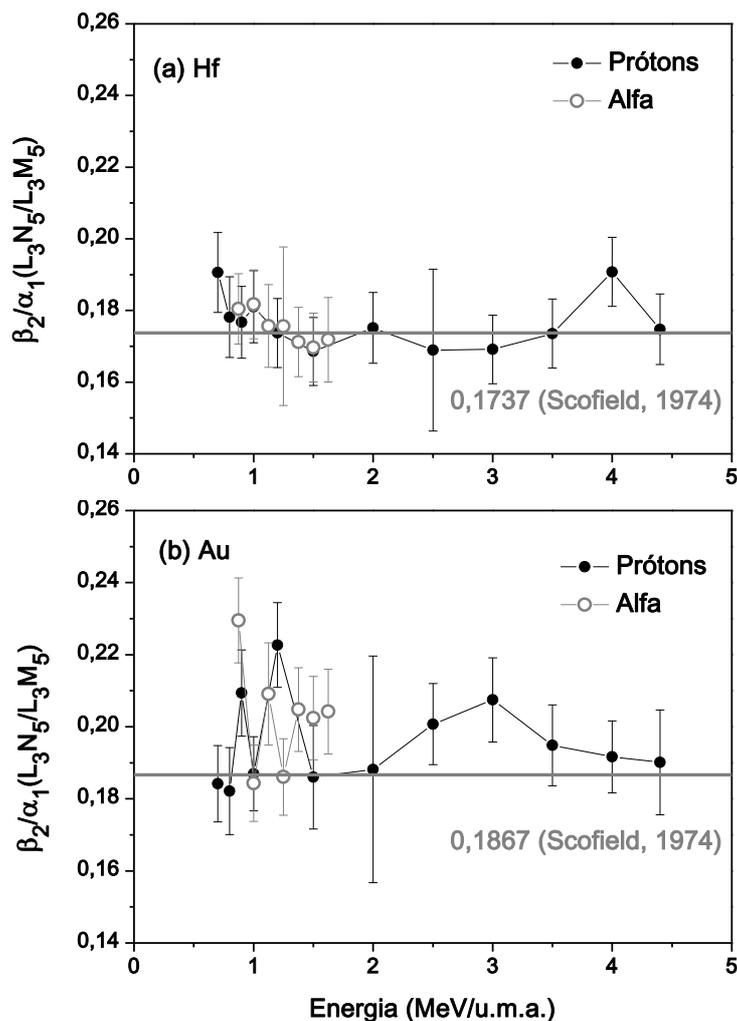


Figura 53: Razão de intensidade das linhas β_2 e α_1 de Hf (a) e Au (b), induzidas por prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparadas com a previsão de Scofield.

Observa-se que as razões experimentais se aproximam do valor teórico previsto quando separamos a contribuição ajustada para os efeitos de ionização múltipla, principalmente para o Hf. Nesse elemento, as linhas na região β estão mais separadas entre si e as contagens podem ser mais bem discriminadas que para o Au.

Percebe-se a importância do acréscimo de linhas satélite ao conjunto original de transições, tornando possível a determinação do aumento da taxa de emissão da linha β_2 devido a efeitos de ionização múltipla.

b. Razão β_5/α_1 ($L_3O_{4,5}/L_3M_5$) para o Au

Como a linha β_5 tem intensidade muito baixa, não lhe foram atribuídas linhas satélite. No entanto, por se tratar de uma transição envolvendo a camada O, é plausível que ela sofra efeitos de ionizações múltiplas, com aumento da taxa de emissão. A figura 54 mostra as razões experimentais obtidas para o Au, comparado com o valor teórico de Scofield.

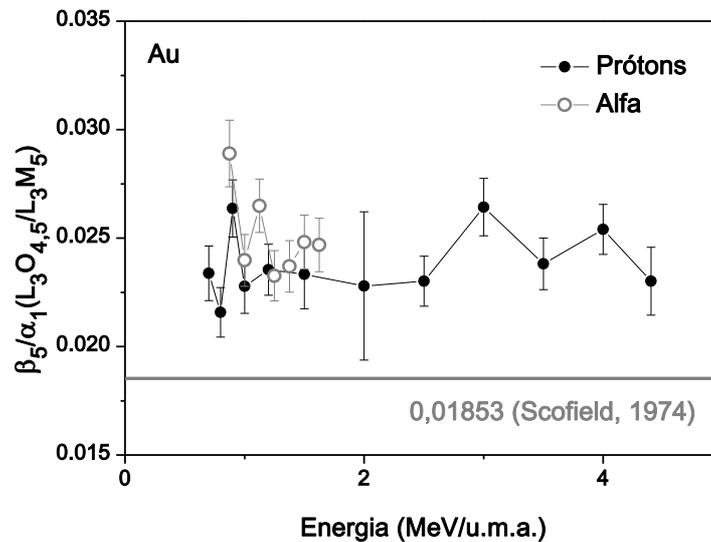


Figura 54: Razões de intensidade entre as linhas β_5 e α_1 de Au para incidência de prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparadas com a previsão de Scofield.

Os valores experimentais de fato ficam acima do valor teórico, e as razões obtidas para partículas alfa são ligeiramente maiores que as razões para incidência de prótons. Isto corrobora que efeitos de ionização múltipla sejam maiores com a incidência de íons mais pesados e com maior estado de carga, parcialmente pela captura de elétrons pelo íon incidente.

ii) Subcamada L₂: $\gamma_1/\beta_1(L_2N_4/L_2M_4)$

Foram comparadas transições envolvendo diferentes camadas eletrônicas que cedem elétrons. A linha γ_1 foi ajustada com duas transições satélite (como a linha β_2 da subcamada L₃). No entanto, por ter uma intensidade muito menor, a incerteza nas contagens é maior, principalmente nas contagens das linhas satélite. Assim, os resultados são mostrados incluindo as linhas satélite de ambas as linhas, considerando isso na interpretação dos dados. A figura 55 mostra as razões entre as contagens das linhas γ_1 e β_1 (com as contagens das duas respectivas satélites), para Hf (a) e Au (b), induzidas por prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparadas com a previsão teórica de Scofield (SCOFIELD 1974).

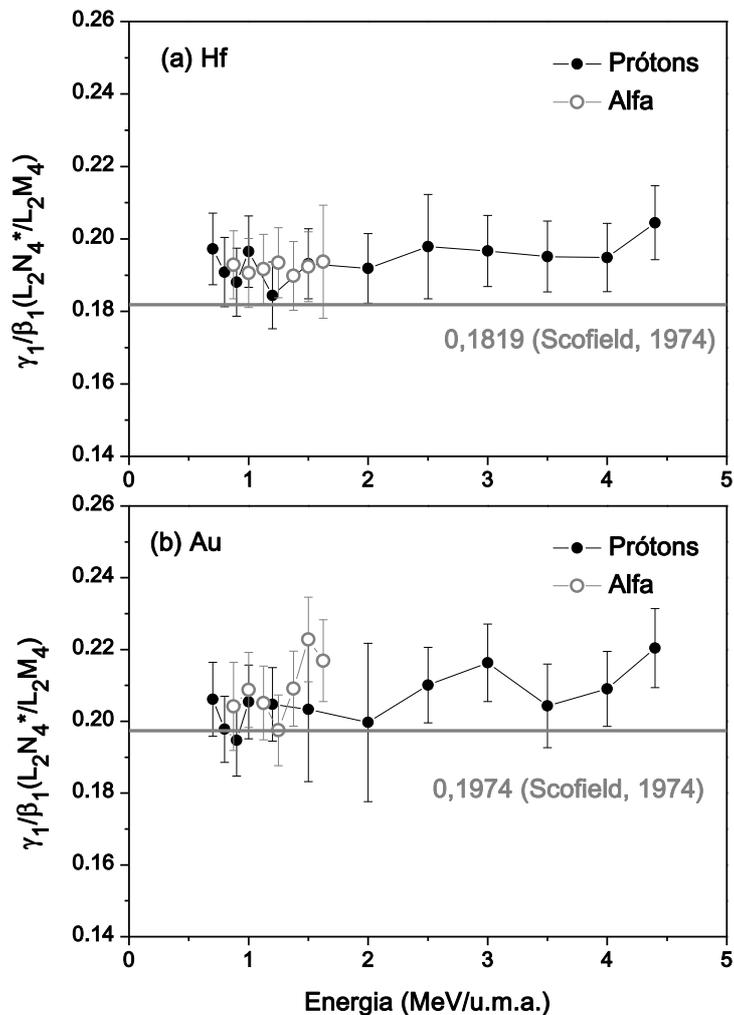


Figura 55: Razões de intensidade entre as linhas β_1 e γ_1 de Hf (a) e Au (b), para incidência de prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparadas com a previsão de Scofield.

Como esperado, as contagens da linha γ_1 incluindo as linhas satélite ficam acima do previsto, aumentando a razão entre a intensidade desta linha com a linha β_1 . No Au, a aparente dependência da razão de intensidade com a energia dos íons incidentes pode ser explicada pela limitação imposta às linhas satélite, com o intuito de não roubar intensidade das linhas β_3 e β_4 , fortemente sobrepostas. Ainda assim, alguns estudos indicam que, sendo a ionização múltipla dependente da energia dos íons incidentes, as alterações nas taxas de emissão podem não apenas alterar o valor por um fator multiplicativo, mas transformá-lo também em função da energia dos íons incidentes (CHAVES, 2013)

iii) Subcamada L_1 : $\gamma_2+\gamma_3/\beta_3+\beta_4$ ($L_1N_2+L_1N_3/L_1M_3+L_1M_2$)

Como as linhas β_3 e β_4 tiveram suas intensidades fixadas pela razão teórica no ajuste do Au, devido à forte sobreposição com as demais linhas β ; e considerando que todas as linhas provenientes da ionização da subcamada L_1 possuem intensidades baixas (e, conseqüentemente, incertezas altas), a figura 55 mostra a razão de intensidade entre a soma das linhas γ_2 e γ_3 com a soma das linhas β_3 e β_4 . Assim, mantém-se a comparação entre transições envolvendo as camadas M e N, melhorando a estatística de contagens.

Na figura 56 (a) estão as razões para Hf, e na figura 56 (b), as razões para Au, comparadas com as previsões teóricas de Scofield (SCOFIELD 1974).

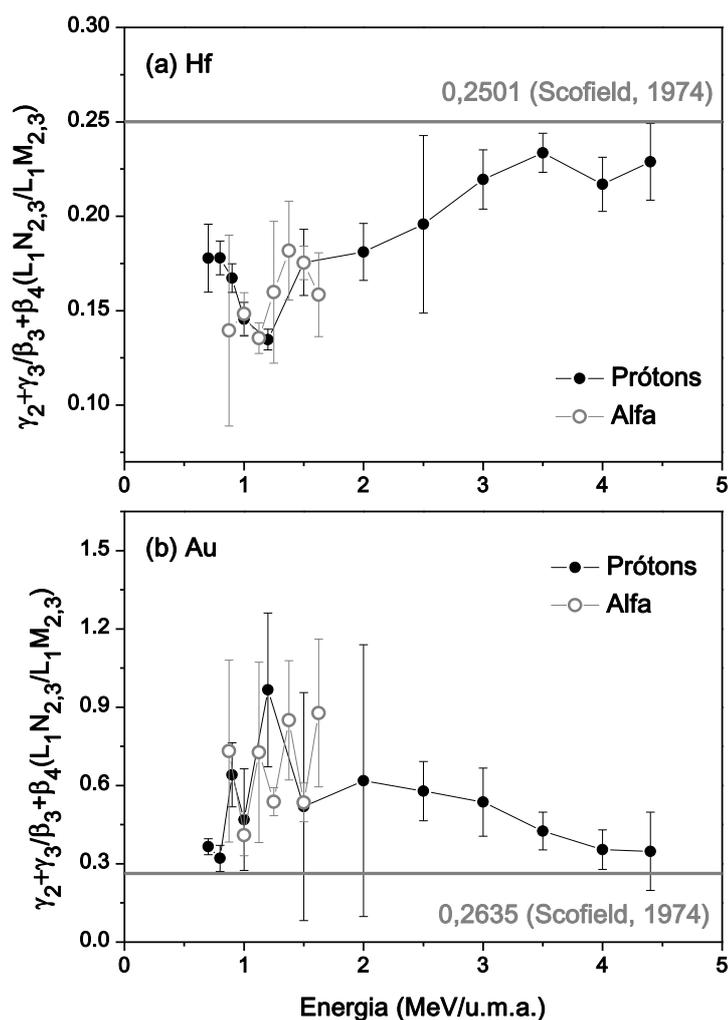


Figura 56: Razões de intensidade entre as linhas $\gamma_2+\gamma_3/\beta_3+\beta_4$ de Hf (a) e Au (b), para incidência de prótons (símbolos cheios) e partículas alfa (símbolos abertos), comparadas com a previsão de Scofield.

Enquanto para as outras subcamadas as razões se comportavam de forma aproximadamente constante, para a subcamada L_1 há uma clara dependência com a energia do íon incidente. Se para o Au é possível argumentar que as mesmas limitações de intensidade que levaram a uma aparente dependência com a energia do íon para as outras subcamadas poderiam levar ao comportamento da figura 56 (b), para o Hf essa explicação não é válida.

Tanto β_1 quanto β_2 do Hf se mostraram bem comportadas em relação às razões teóricas, com desvios suaves e explicados pela ionização múltipla. Já as seções de choque, embora apresentem desvios dos valores teóricos (já discutidos), mostram acordo com a posição esperada do pico na curva L_3/L_1 . E é aproximadamente nessa região de energia que a razão $\gamma_2+\gamma_3/\beta_3+\beta_4$ tem um mínimo pronunciado. De forma similar, para o Au a razão

apresenta um extremo na região de energia em que a curva L_3/L_1 apresenta um pico, embora para o ouro seja um máximo.

Esse tipo de comportamento já foi observado na literatura em medidas com alta resolução de outros elementos, onde é possível diferenciar as linhas β (KAVCIC, 2009). A explicação atribuída foi que a ionização múltipla gera linhas satélite nos picos β_3 e β_4 , que são tão próximas em energia do pico original que não podem ser diferenciadas nem mesmo em espectros de alta resolução. Essas satélites dependem da energia do íon incidente, e portanto as intensidades das linhas β_3 e β_4 refletem esse comportamento.

Como os espectros deste trabalho foram obtidos com um detector de Si(Li), não só essas satélites influenciam nas contagens dos picos β_3 e β_4 , mas também podem influenciar nas outras linhas β do espectro. No Hf elas são mais separadas, e o efeito pôde ser isolado apenas nas linhas β_3 e β_4 . Mas no Au as linhas β são mais sobrepostas, e o vínculo imposto entre as intensidades dos picos β_3 e β_4 pode ter distribuído a contribuição dessas novas satélites entre as demais linhas β .

Esse efeito não é relevante para a determinação das seções de choque de produção de raios X, principalmente das subcamadas L_3 e L_1 . Mas se torna relevante ao fazermos as razões entre as linhas.

Neste ARTIGO E foram obtidos valores de seção de choque de produção de raios X das subcamadas L_1 , L_2 e L_3 de Hf e Au, induzidos por prótons e partículas alfa.

A razão entre as seções de choque da subcamada L_3 com a subcamada L_1 apresentou um pico característico, geralmente observado apenas em medidas com detectores de alta resolução. A posição em energia desse pico, para os dois elementos, refletiu a previsão teórica.

As razões de intensidade entre linhas mostraram a qualidade do ajuste do código DT2 com a função resposta completa do detector. Nas linhas intensas foi possível separar a contribuição dos efeitos de ionização múltipla através da comparação com as previsões teóricas de taxas de emissão. Também nas linhas da subcamada L_1 o comportamento observado reproduziu observações de detectores de alta resolução.

O detalhamento de calibrações e ajustes apresentado neste trabalho se mostrou útil para verificação de fenômenos sutis de ionização múltipla e de comportamento das funções de onda, em espectros obtidos com um detector de Si(Li).

CAPÍTULO DE LIVRO A

(Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul)

PIXE para análise de traços

A análise de materiais preciosos, como gemas, obras de arte e artefatos arqueológicos, necessita que integridade da amostra seja preservada.

O livro “Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul” foi organizado pela Professora Dra. Ruth Hinrichs, do Departamento de Geologia da UFRGS, com o intuito de apresentar técnicas de análise de amostras preciosas para leigos em análise instrumental. Os diversos capítulos que compõem o livro foram escritos por acadêmicos da Física e das Geociências, trazendo tanto os aspectos geológicos e mineralógicos das amostras analisadas – principalmente ágata, opala e quartzo, quanto os aspectos físicos das diferentes técnicas.

As potencialidades do PIXE foram ilustradas no Capítulo 9: PIXE para análise de traços, reproduzido a seguir. Em comparação com a técnica de espectroscopia de raios X induzida por feixe de elétrons (MEV/EDS), o PIXE apresenta certas vantagens. Entre elas, a mais importante é a sensibilidade para quantificação de elementos traço (concentrações da ordem de ppm).

A análise PIXE foi realizada de forma qualitativa em amostras de opala em 4 diferentes cores, provenientes do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí. A técnica se mostrou mais eficaz que o MEV/EDS para identificação de traços. A análise quantitativa, no entanto, deve ser complementar entre as duas técnicas, já que o MEV/EDS fornece a composição da matriz. Foi possível relacionar a presença de determinados elementos com a cor da amostra de opala analisada.

O livro foi publicado (500 exemplares) pela editora IGEO-UFRGS e está disponível no repositório digital da UFRGS:

(<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107246/000918182.pdf?sequence=1>).

Capítulo 9

PIXE para análise de traços

Ana Paula L. Bertol^{1,3}, Ruth Hinrichs^{2,3}, Marcos A. Z. Vasconcellos^{3*}

¹ Pós Graduação em Física, UFRGS

² Instituto de Geociências, UFRGS

³ Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

*marcos@if.ufrgs.br

Resumo

A análise de elementos-traço é importante em várias áreas acadêmicas e aplicadas. A geoquímica de elementos-traço, em particular, pode fornecer importantes informações relacionadas à origem e à formação dos minerais. Poucas técnicas permitem analisar traços sem danificar ou até destruir a amostra. A espectroscopia de raios X induzidos por partículas (PIXE) é uma ferramenta para identificação de elementos-traço em materiais preciosos, tanto em gemas como em obras de arte e amostras arqueológicas. Resultados qualitativos de traços em amostras de opala do estado do Rio Grande do Sul são apresentados para ilustrar o potencial da técnica.

Palavras chave: PIXE, elementos-traço, opala

1 | Introdução à técnica

A análise com raios X induzidos por feixe de partículas (PIXE, do inglês *particle induced X-ray emission*) consiste na irradiação de uma amostra com um feixe de íons de energia muito alta, acelerado com centenas de milhares ou até milhões de volts, com o objetivo de provocar a emissão de raios X característicos pelos átomos da amostra [1]. Utilizando um detector adequado é coletado um espectro de raios X que contém informações sobre a composição elementar da amostra, semelhante ao espectro de raios X obtido com feixe de elétrons (capítulo 8), onde a emissão foi induzida por elétrons acelerados por algumas dezenas de milhares de volts. A ionização de níveis eletrônicos internos dos átomos da amostra ocorre nas duas técnicas e a emissão de raios X é decorrente da subsequente desexcitação da eletrosfera.

O PIXE apresenta algumas vantagens em comparação com o MEV/EDS. A mais importante é sua baixa intensidade de *background*, que permite visualizar picos no espectro PIXE que ficam ocultos sob o ruído de fundo nos espectros MEV/EDS. Por causa do *background* baixo o PIXE tem excelente sensibilidade para elementos-traço e pode atingir limites de detecção de até 1 ppm [1]. Uma segunda vantagem do PIXE é que o tipo de íon e a sua energia podem ser escolhidos de forma a privilegiar certos elementos ou limitar a profundidade de análise na amostra. Existem equipamentos PIXE que, com certos ajustes experimentais, podem expor o feixe ao ar livre, permitindo o estudo de joias, obras de arte e amostras arqueológicas que não possam ser introduzidas no interior da câmara de vácuo. O PIXE é a técnica mais sensível para traços que não precisa destruir, moer, dissolver ou vaporizar a amostra e é portanto adequada para a análise de amostras preciosas. A desvantagem é, porém, o alto custo da análise e o número pequeno de aceleradores de íons no país (e no mundo), o que limita a aplicação da técnica para casos especiais.

2 | Conceitos básicos

O espectro de emissão de raios X induzido pelo impacto do feixe de íons no PIXE é obtido com um espectrômetro EDS com detector de estado sólido Si(Li), de forma análoga à aquisição do espectro no MEV/

EDS. O espectro contém duas contribuições principais: linhas de raios X característicos dos elementos da amostra e o *background* gerado pela frenagem dos elétrons na amostra.

A intensidade das linhas de raios X característicos depende principalmente do teor daquele elemento na amostra, mas também da seção de choque de ionização, que por sua vez depende da energia e número atômico do projétil e do tipo de alvo. A intensidade de cada linha também depende da taxa de fluorescência da camada considerada. Para que as seções de choque de ionização nas técnicas MEV/EDS e PIXE sejam semelhantes, o feixe de elétrons deve ter de 15 a 20 keV enquanto que o feixe de íons deve ter alguns MeV.

O *background* (radiação contínua) é gerado principalmente pela frenagem de elétrons que foram arrancados dos átomos da amostra através do espalhamento inelástico com os íons. Estes elétrons secundários interagem com os campos elétricos dos núcleos atômicos, emitindo radiação a cada interação. A máxima energia cinética que pode ser transferida para um elétron por um próton de 1 MeV é de ~ 2 keV e, portanto, a radiação de frenagem destes elétrons gera *background* na região do espectro abaixo de ~ 2 keV. Acima deste valor a intensidade do *background* diminui para valores muito baixos, quase nulos. Existem outras contribuições para o *background* que só são aparentes na região de alta energia do espectro, quando as partículas incidentes tiverem energia maior que 3 MeV [2, 3].

A concentração $C(Z)$ do elemento com número atômico Z é obtida utilizando a relação 1:

$$C(Z) = \frac{I_i(Z)}{\varepsilon k_i(Z) \phi_i(E, Z) Q x} \quad (1)$$

onde $I_i(Z)$ é a intensidade de raios X característicos de uma dada camada eletrônica ($i = K, L, M, \dots$), ε se refere a parâmetros instrumentais da medida (eficiência e geometria do detector), $k_i(Z)$ inclui constantes físicas (densidade, massa atômica, número de Avogadro), $\Phi_i(E, Z)$ contém os parâmetros físicos (seção de choque de ionização, taxa de fluorescência e fator de transmissão da radiação na amostra), Q é o número de partículas incidentes e x é a espessura da amostra.

Dois abordagens principais são utilizadas para esta quantificação:

- I) 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 utilizando a equação 1. A qualidade das análises e a exatidão das quantificações *standardless*, feitas com PIXE, estão diretamente ligadas à determinação correta dos parâmetros físicos, principalmente das seções de choque de ionização das diferentes camadas eletrônicas [4, 5]. Este tipo de análise é mais adequado para amostras finas, em que a energia dos íons incidentes não sofre redução significativa em sua trajetória no interior da amostra. Existe *software* para a quantificação *standardless* por PIXE, tal como GUPIX [6].
- II) com uso de padrões: Os espectros são adquiridos na amostra e em padrões certificados usando as mesmas condições experimentais. As razões das intensidades das duas medidas são proporcionais às razões das concentrações na amostra e no padrão, sendo necessário considerar os efeitos matriz (poder de frenagem das partículas do feixe em seu caminho na amostra e absorção da radiação gerada). Nesta abordagem os termos instrumentais, por serem os mesmos na amostra e nos padrões, se cancelam. No entanto, os padrões devem possuir concentrações dos elementos maiores similares às da amostra, minimizando as diferenças de efeito matriz. Esta abordagem é mais adequada para amostras espessas, em que a quantificação é dificultada pela perda progressiva de energia dos íons e pelo aumento da absorção dos raios X pela matriz, na medida que os íons penetram mais na amostra..

3 | Instrumentação necessária

Para fazer análise PIXE é necessário ter acesso a um equipamento de grande porte denominado acelerador de íons. Os íons mais utilizados para PIXE são prótons ou partículas alfa (He^{2+}), acelerados para energias de alguns MeV (milhões de eV). Neste trabalho foi utilizado um acelerador eletrostático do tipo Tandemron de 3 MV (*High Voltage Engineering*)

com uma linha de PIXE (feixe de diâmetro milimétrico) e outra de micro-PIXE (feixe de diâmetro micrométrico) no Laboratório de Implantação de Íons do Instituto de Física da UFRGS.

A figura 1 apresenta uma visão geral do equipamento indicando o corpo do acelerador Tandatron (1). Várias linhas com equipamentos científicos acoplados partem radialmente da região de aceleração, dentre elas as linhas de PIXE (2) e micro-PIXE (3). A central de comando (4) gerencia o direcionamento do feixe para as diversas estações de trabalho.



Figura 1

Visão geral do acelerador de íons do Laboratório de Implantação de Íons do IF-UFRGS, indicando 1 – o acelerador Tandatron, 2 – a linha de PIXE, 3 – a linha de micro-PIXE e 4 – a central de comando.

O equipamento contém uma fonte de íons fora do acelerador, um eletroímã para direcionar o feixe ao tubo de aceleração e dois estágios de aceleração dentro do tubo principal. Até a metade do tubo, os íons negativos são acelerados ao potencial desejado. Lá existe uma célula de remoção de elétrons (*stripper channel*), de forma que os íons, agora positivos, são novamente acelerados pelo mesmo potencial.

A figura 2a apresenta um esquema dos principais componentes do acelerador e da linha de PIXE. Os íons a serem acelerados são gerados na fonte *duoplasmatron* e selecionados (por massa) pelo primeiro eletroímã. Na região de aceleração são submetidos a um intenso campo elétrico e no segundo eletroímã são dirigidos pela central de comando para uma das linhas de análise. Na figura 2b o esquema da linha de PIXE mostra a

posição relativa do feixe de íons, do colimador (que reduz o diâmetro do feixe), da amostra, do espectrômetro EDS e do absorvedor. Este último é inserido para reduzir o sinal excessivamente intenso do silício nas amostras de opala, que de outra forma oblitera o sinal dos elementos-traço.

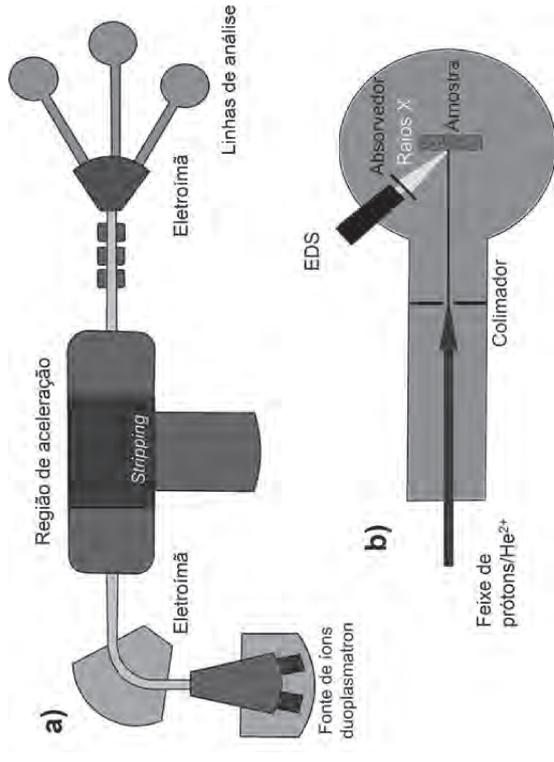


Figura 2

a) Esquema de um acelerador do tipo Tandatron; os íons são gerados na fonte *duoplasmatron* e selecionados pelo primeiro eletroímã, depois da região de aceleração são dirigidos para uma das linhas de análise; b) esquema da linha de PIXE com feixe de íons, colimador, amostra, EDS e absorvedor.

A fonte de íons é do tipo *duoplasmatron* e permite a produção de prótons e partículas alfa (He^{2+}). O acelerador possui diversas linhas onde o feixe pode ser direcionado, cada uma levando a uma câmara equipada com a instrumentação necessária para uma determinada técnica de análise utilizando o feixe de íons. No caso da linha de PIXE utilizada neste estudo, o feixe de partículas é direcionado para uma câmara onde as amostras são posicionadas na direção normal ao feixe incidente enquanto o detector de raios X está disposto em um ângulo de 45° em relação a este mesmo feixe, conforme indicado na figura 2b. A câmara é mantida em pressão de 10^{-4} Pa.

O detector de raios X é um semicondutor do tipo Si(Li) (e2V *Scientific Instruments*, modelo Sirius 80 com resolução em energia de 148 eV na energia de 5,9 keV), com uma janela protetora de berílio de 12 µm em frente ao detector. Isto implica baixa eficiência de detecção de raios X característicos com energias abaixo de 1 keV, correspondentes a elementos leves, com número atômico menor que 11 (Na).

A configuração experimental permite colimar o feixe para poucos milímetros de diâmetro. A carga dos íons incidentes durante a medida é obtida integrando a corrente total na câmara, que é isolada eletricamente. O efeito de carregamento das amostras isolantes, que ocorre devido à irradiação com íons positivos, é eliminado com a utilização de um filamento de tungstênio próximo ao suporte de amostras, que funciona como um canhão de elétrons de baixa energia e garante a neutralidade elétrica da amostra [7].

Tendo em vista que a seção de choque de ionização de raios X é maior para elementos leves e que estes são mais abundantes em amostras naturais, é necessário utilizar filtros de atenuação para os raios X característicos e para a radiação contínua abaixo de 3 keV. Sem esta atenuação, estes dois sinais podem mascarar completamente os sinais de raios X característicos de interesse. No presente estudo, foi utilizado um filtro de Mylar® com espessura de 100 µm, posicionado na frente do detector. A escolha do material do filtro e de sua espessura deve ser cuidadosa para fins de análises qualitativas e quantitativas. Materiais poliméricos com centenas de micrometros de espessura podem atenuar completamente os sinais de elementos como alumínio e silício. Para poder corrigir a atenuação do sinal que chega ao detector, a espessura e composição do filtro devem ser conhecidas.

4 | Materiais e métodos

4.1 | Amostras utilizadas

As amostras de opala analisadas com a técnica de PIXE estão mostradas na figura 3 e são provenientes do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, como descrito no capítulo 3. As amostras foram selecionadas por suas cores variadas e por causa dos relatos da literatura da correlação de cor com elementos-traço. As mesmas amostras também foram analisadas

com várias outras técnicas (ver capítulos 8, 10 e 11). Os círculos de ~3mm sobre as amostras da figura 3 indicam as posições aproximadas de análise com o feixe de prótons (ou de elétrons, nos caso do MEV/EDS) para a aquisição dos espectros da seção 5.

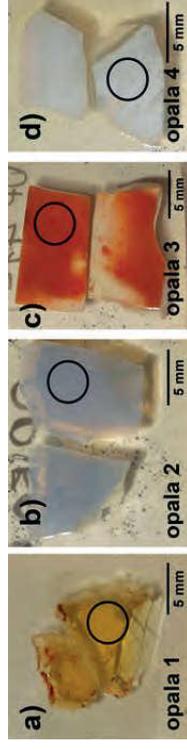


Figura 3

Fotografias das amostras de opala analisadas com PIXE mostrando diferentes cores; a) opala amarela; b) opala azul; c) opala vermelha; d) opala branca. Os círculos sobre as imagens indicam as posições onde foram coletados os espectros PIXE e MEV/EDS.

4.2 | Detalhes experimentais

Foram obtidos espectros de PIXE e MEV/EDS nas quatro amostras da figura 3, utilizando as condições experimentais apresentadas na tabela 1. Os espectros obtidos no sistema MEV/EDS foram adquiridos utilizando-se a condição denominada de “baixo vácuo” (ver capítulo 8).

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas na caracterização da opala

	PIXE	MEV/EDS
Partícula/ energia	Próton/ 1MeV	Elétron/ 20 keV
Corrente de feixe	~2nA	~2nA
Filtro de atenuação	Mylar® de 100 µm de espessura na frente do detector EDS	Não utiliza
Diâmetro do feixe	3 mm	~100 nm
Tempo de medida	600 s	600 s
Tempo morto do detector	<1%	4%
Detector	Si(Li) (e2V Scientific Instruments) com janela de Be (12 µm)	SDD Thermo Noran com janela ultrafina (0,25 µm)
Equipamento	Acelerador eletrostático do tipo Tandemtron de 3 MV (High Voltage Engineering)	Microscópio eletrônico de varredura Jeol JIB 4500 (dual beam)

5 | Resultados e Discussão

Na figura 4 são apresentados os espectros PIXE junto com os espectros MEV/EDS das quatro amostras de opala. Acima de 2 keV se observa um *background* muito mais intenso nos espectros MEV/EDS que nos espectros PIXE, nos quais se detecta a presença dos elementos Cl, K, Ca e Fe. Abaixo de 2 keV, onde atua o filtro de Mylar® no PIXE, as linhas características dos elementos C, O, Al e Si são mais perceptíveis no MEV/EDS.

A atenuação reduz tanto a radiação contínua quanto os picos mais intensos, tais como o do silício e do alumínio. No caso do alumínio, devido à sua menor concentração em relação ao silício, o sinal é completamente absorvido pelo filtro. No entanto, este filtro não altera significativamente o sinal dos elementos mais pesados. Na medida de controle do filtro de Mylar® não foram encontrados sinais de Cl, K, Ca e Fe.

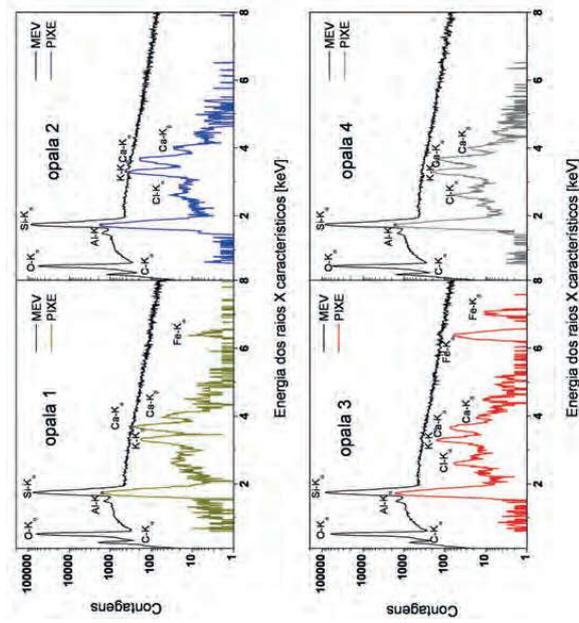


Figura 4. Espectros obtidos com irradiação com prótons (linhas coloridas) e com elétrons (linhas pretas) das amostras de opala indicadas. Note a escala logarítmica no eixo vertical e o *background* mais alto das medidas MEV/EDS.

Os elementos identificados nas amostras de opala deste estudo foram também observados no trabalho de Gaillou [8], que investigou a geoquímica das gemas de opala de vários locais do mundo utilizando a técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O autor observou que os elementos K, Ca e Fe estavam presentes em quantidades maiores do que 500 ppm e vários outros em quantidades menores do que 100 ppm, tais como Ba, Zr, Sr, Rb, U e Pb. Considerando que os limites de detecção típicos em um sistema MEV/EDS são da ordem de 0,1 peso% (1000 ppm) [9] e que os sinais de Cl, K, Ca e Fe não foram observados nos espectros MEV/EDS, os teores destes elementos devem estar entre 500 e 1000 ppm. Os espectros PIXE mostram também picos pouco intensos na faixa de energia entre 4 e 6 keV, que podem ser associados ao elemento bário. O sinal de ferro foi observado apenas nas amostras 1 e 3. A opala 1 (figura 3a), amarela, tem intensidade menor do sinal de ferro do que a opala 3, que é vermelha. Este resultado corrobora a observação de Gaillou [8], que atribui a mudança de coloração do amarelo para o vermelho ao aumento na concentração de ferro.

6 | Conclusões

A técnica de PIXE se mostrou eficaz na identificação de elementos-traço em opala. Os resultados qualitativos apresentados são coerentes com a literatura, principalmente no que diz respeito à correlação das cores com a presença de ferro, que é crescente conforme a cor varia do amarelo para o vermelho.

A análise de PIXE foi utilizada em amostras de opala de forma complementar ao MEV/EDS e permitiu identificar a presença dos elementos-traço Ca, K, Fe e Ba.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pela utilização do equipamento. Agradecemos o apoio da FAPERGS, do CNPq e da Capes.

Referências bibliográficas

- [1] JOHANSSON, S.A., CAMPBELL, J.L., MALMQVIST, K.G.; (Edited by S.A.E.); Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE); JohnWiley&Sons, 1995.
- [2] ISHII, K., MORITA, S.; Scaling law for a continuum of X-rays produced by light –ion-atom collisions; *Phys. Rev. A* 30:2278-2286, 1984.
- [3] PÉREZ, P.D., 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* 318:23–26, 2014.
- [4] BERTOL, A.P.L.; Determinação experimental de seção de choque de produção de raios X de Ru e Ag induzida por feixe de íons; Dissertação de Mestrado, IF-UFRGS, 2013.
- [5] BERTOL, A.P.L., TRINCAVELLI, J.C., 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 Section B* 318:19-22, 2014.
- [6] MAXWELL, J.A., CAMPBELL, J.L., TEESDALE, W.J.; The Guelph PIXE Software Package; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 43:218-230, 1989.
- [7] DIAS, J.F., BULLA, A., YONEAMA, M.-L.; Charging effects in thick insulation samples; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189:72–76, 2002.
- [8] GAILLOU, E., DELAUNAY, A., RONDEAU, B., BOUHNİK-LE-COZ, M., FRITTSCH, E., CORNEN, G., MONNIER, C.; The geochemistry of gem opals as evidence of their origin; *Ore Geology Reviews* 34:113–126, 2008.
- [9] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., JOY, D.C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. C., MICHAEL, J.R.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed.; Springer, New York, 2003.

ARTIGO F

(Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 363 (2015) 75-78)

Analysis of trace elements in opal using PIXE

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia de análise para otimizar a relação sinal-ruído dos picos de elementos traço de amostras de opala em espectros PIXE. Em sua aquisição foram utilizados filtros de diferentes espessuras para atenuar o sinal do Si, que, além de ser o elemento (óxido) mais abundante da amostra, apresenta uma seção de choque de ionização muito alta. Com a utilização do filtro, necessária para evitar os picos soma e para proteger o detector de saturação, foram absorvidos os raios X característicos dos elementos com número atômico $Z < 14$ (neste caso os elementos O, Al e Si).

Foram adquiridos espectros de 1 e 2 MeV, com os filtros de 100 e 200 μm (espessuras nominais, ver seção 3.3.4). Todos os espectros foram analisados com o código GUPIXWIN para determinar quais os valores e as incertezas atribuídos por ele à quantificação dos diferentes elementos traço. Pela comparação das incertezas encontradas, foi possível diferenciar três regiões do espectro, em que diferentes combinações de energia e espessura de filtro devem ser utilizadas:

- i) Para detecção de raios X moles (2-5 keV), prótons de 1 MeV produzem um baixíssimo *background* e o filtro de 100 μm é vantajoso, porque não absorve tão intensamente os raios X desta faixa de energia quanto o filtro de 200 μm ;
- ii) Para detecção de elementos traço com raios X de energia intermediária (5-8,5 KeV), o *background* não é mais tão influente nessa região do espectro, e o uso de prótons com 2 MeV aumenta consideravelmente a seção de choque de produção de raios X dos elementos nessa faixa de energia. O filtro de 100 μm ainda é o ideal;
- iii) Para raios X com energia acima de 8,5 keV, além do uso de prótons com energia de 2 MeV para aumentar a seção de choque de produção de raios X, é preciso utilizar uma corrente de feixe muito alta durante a medida. Como a absorção dos filtros é baixa nessa região, é vantajoso utilizar o filtro de 200 μm , que absorve praticamente todo o sinal do Si (e do *background* de baixa energia) e permite aumentar a corrente incidente.

As páginas a seguir correspondem à publicação protegida por *copyright*,
que pode ser acessada através de:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.068>

CONGRESSO C



Trace element determination in opal samples using particle induced x-ray emission

Ruth HINRICHS¹, Ana Paula BERTOL², Marcos VASCONCELLOS^{2,*}, Pedro JUCHEM¹, Tania BRUM¹

¹IG UFRGS Porto Alegre RS Brazil

²IF UFRGS Porto Alegre RS Brazil

* Corresponder marcos@if.ufrgs.br

The trace element signature of gemstones is an important indicative of provenience and therefore a means for traceability [1]. Particle induced x-ray emission (PIXE) is especially convenient for the analysis of trace elements of precious samples, because it is able to determine ppm-concentrations without sample dissolution or metallization [2]. A group of common opal samples from Rio Grande do Sul, Brazil, was analyzed with PIXE, using the most sensitive analytical procedures for trace elements in different ranges of atomic number, choosing the appropriate proton energies for excitation and Mylar® filters to avoid detector saturation [3]. The spectra were fitted with the software GUPIX, using a matrix correction based on major element composition determined with SEM/EDX. Above the energy of the silicon x-rays, several trace elements were quantified. Cl, K, and Ca were found in all samples in the range 0.3-1.3%, while the elements Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, W, and Au were usually below 600 ppm. Only in red opal the amount of iron was above 7500 ppm, while all other colors had Fe content < 600 ppm.

Keywords Opal, trace-element analysis, PIXE

***Trace element determination in opal samples using Particle Induced
X-ray Emission***

(12th International Congress for Applied Mineralogy, 2015, Istanbul)

A assinatura de composição elementar é um indicativo de procedência de gemas e, portanto, uma forma de rastreamento de origem. O maior desafio na análise elementar desse tipo de amostra é que elas não podem ser modificadas ou danificadas pelo processo. Embora a análise EDS em um microscópio eletrônico de baixo vácuo seja uma ferramenta útil na análise da composição da matriz, esta técnica não tem a sensibilidade necessária para quantificação de elementos traço.

PIXE é uma técnica de análise muito conveniente pois, com as condições de energia e massa do íon incidente adequadamente selecionadas, possui sensibilidade a concentrações da ordem de partes por milhão para muitos elementos, e não deixa marcas ou danifica a superfície da amostra (BECK, 2005). A maioria dos sistemas PIXE pode ser usada sem a metalização das amostras, pois contam com um filamento para neutralização (seção 3.3.5).

Para estabelecer a relação do teor dos elementos traço com a coloração de amostras de opala, foi aplicada a metodologia com a maior sensibilidade para traços com raios X característicos no intervalo 3-16 keV, conforme determinado em ARTIGO F. O grupo de amostras já foi apresentado no capítulo 3, mas é aqui repetido na figura 57.

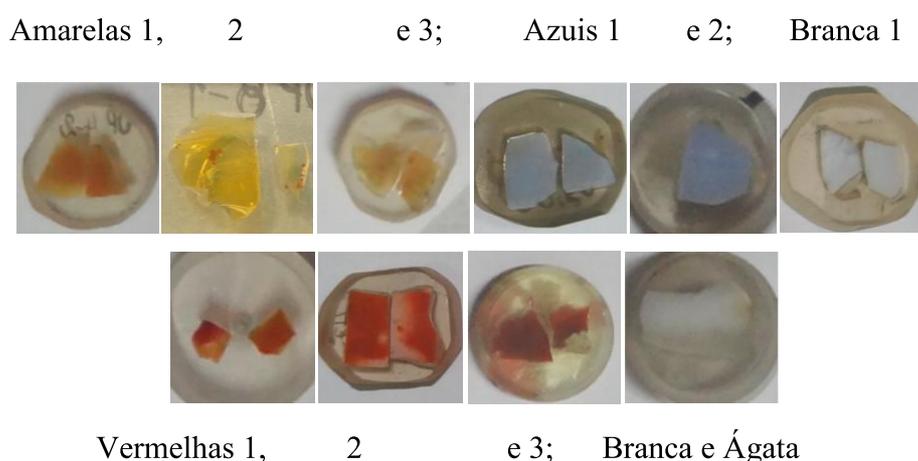


Figura 57: Amostras de opala do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, no Rio Grande do Sul.

Os espectros PIXE foram obtidos com prótons de 2 MeV na câmara de PIXE, e filtro atenuador à frente do detector com espessura nominal de 200 μm (corrigido para 168 conforme seção 3.3.4) de acordo com o método de aquisição mais apropriado para traços determinado no ARTIGO F, são mostrados na figura 58 de acordo com o 4 grupos de cores. Esses espectros foram analisados com o *software* GUPIXWIN conforme descrito no capítulo 4, para obtenção das concentrações elementares.

A figura 59 (a) mostra as quantificações obtidas para os elementos maiores: Cl, K e Ca, e também para Fe nas amostras vermelhas (1, 2 e 3) e amarelas 1 e 2. A figura 59 (b) mostra as quantificações para os elementos mais pesados que aparecem, em sua maioria, em concentrações abaixo de algumas centenas de ppm: Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, W e Au. O Fe é repetido para mostrar os teores encontrados para as amostras azuis, brancas, ágata e amarela 3, mas o corte permite visualizar novamente os teores das amostras amarelas 1 e 2.

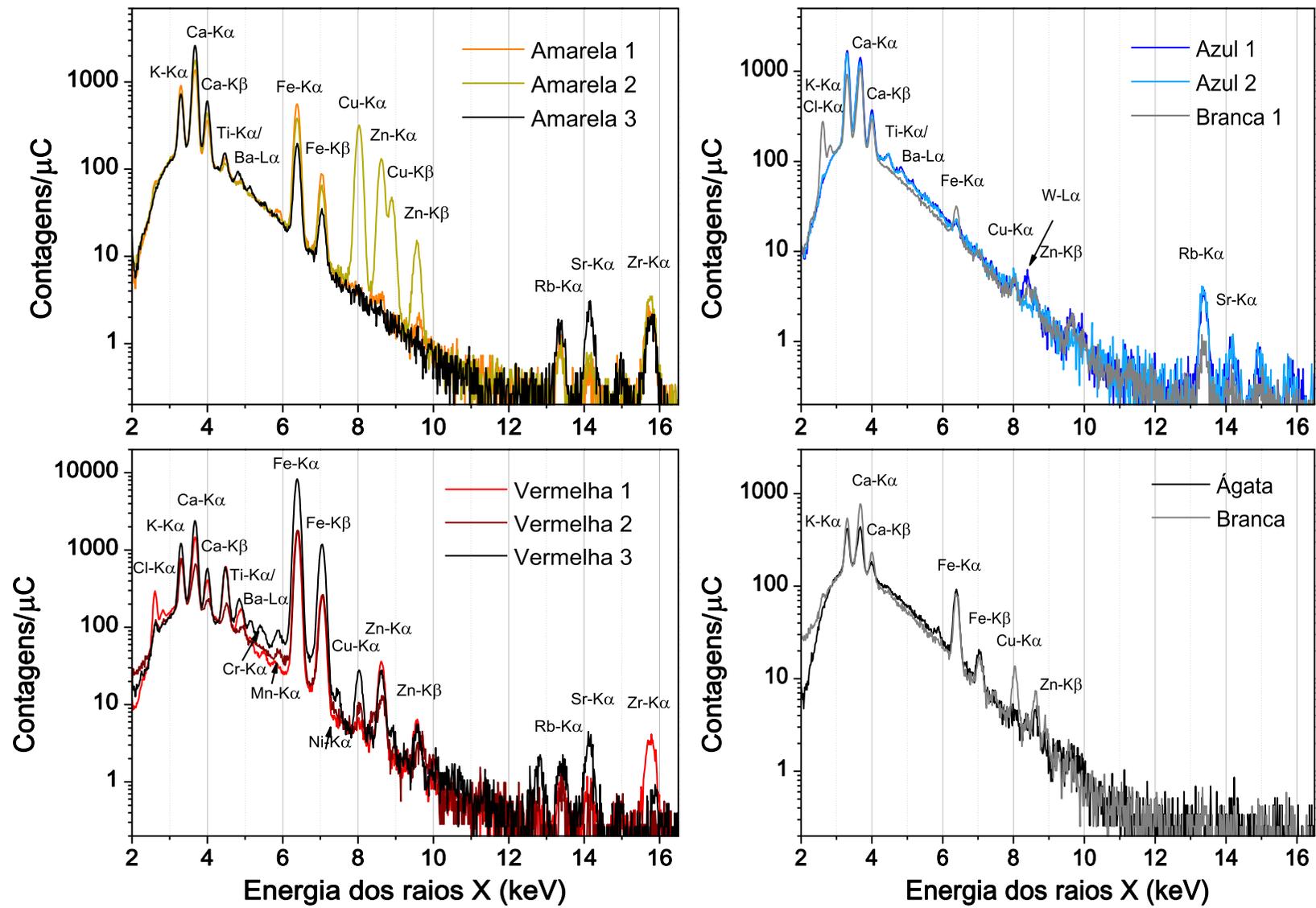


Figura 58: Espectros PIXE mostrando os elementos traço dos grupos de opala de várias cores.

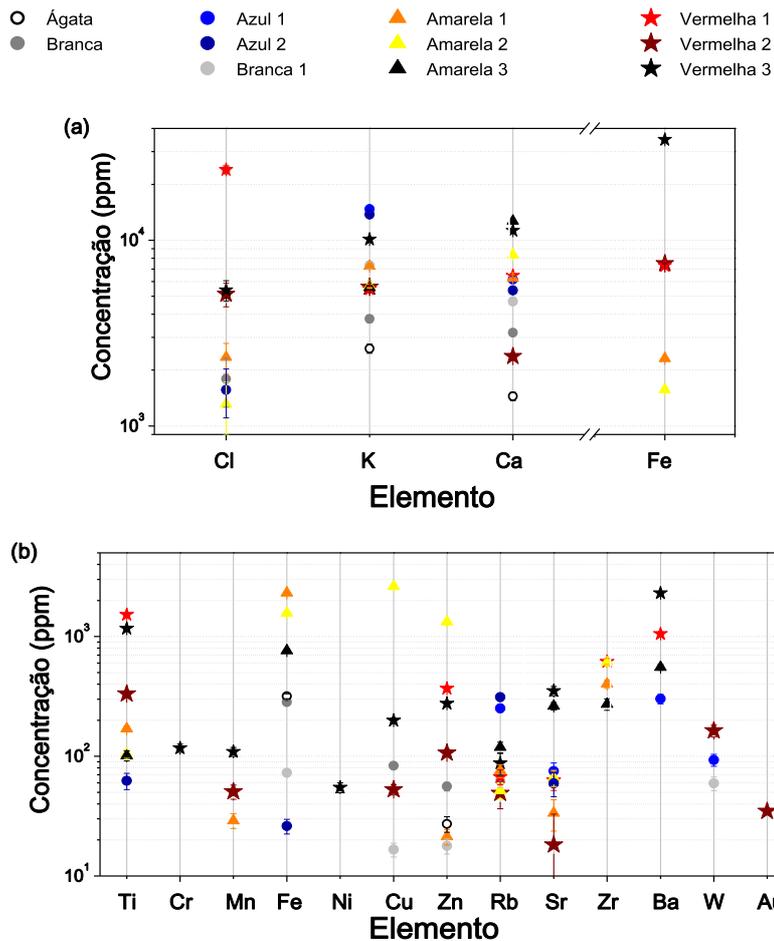


Figura 59: Concentração dos elementos traço das amostras de opala obtidas pelo GUPIXWIN.

Os resultados mostraram que as opalas vermelhas apresentam os maiores teores de contaminantes (Fe e Cl acima de 1%/m/m). O teor de Fe também se apresentou alto nas amostras amarelas, mas abaixo de 300 ppm nas azuis e brancas. Os elementos K e Ca estão presentes em todas as amostras em concentrações entre 0,1-1,3 peso%, mas K aparece com mais de 1 peso% apenas nas azuis, enquanto que o Ca aparece nessa quantidade apenas em algumas amostras amarelas e vermelhas. Essas duas colorações também mostram concentrações acima de 1000 ppm para os elementos Ti, Cu, Ni e Ba. Para as amostras azuis, esses mesmos elementos aparecem com menos de 100 ppm.

Este trabalho foi apresentado no *12th International Congress for Applied Mineralogy*, que aconteceu em 2015 em Istambul, Turquia.

6 Conclusões

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar parâmetros fundamentais necessários para a quantificação *standardless* aplicada ao PIXE. Com os dados obtidos foi possível preencher lacunas e corrigir divergências observadas nas bases de dados experimentais de parâmetros atômicos relacionados à ionização induzida por partículas, contribuindo para a avaliação de modelos teóricos relacionados ao tema.

Os resultados obtidos foram apresentados no formato de artigos publicados em revistas internacionais indexadas, artigos submetidos e em preparação, capítulo de livro e participações em congressos. Esta seção apresenta algumas considerações enfatizando as principais contribuições apresentadas nesta tese.

Referente a parâmetros da camada K, foram determinadas experimentalmente as seções de choque de produção de raios X de Al, Si, Ti, Fe e Ni, induzidas com prótons com energias variando entre 0,7 e 2,0 MeV. Os valores obtidos para Ti, Fe e Ni, elementos cuja ionização por prótons nesta faixa de energia é bem estabelecida experimental e teoricamente na literatura, foram usados para corroborar a metodologia. Para os elementos Al e Si, a comparação com valores teóricos, ajustes semi-empíricos e outros experimentos da literatura, permitiu a proposição de novos valores de coeficientes de fluorescência (ARTIGO A).

Complementando este estudo da camada K, a influência da massa e do estado de carga do íon incidente foi estudada em filmes de Ni, irradiado por partículas alfa e íons He^+ , além de prótons. Os valores de seção de choque de produção de raios X induzida por partículas alfa se apresentaram sistematicamente maiores que os dados experimentais da literatura, mas concordam com a teoria e com compilações semi-empíricas. Os valores para incidência de He^+ ficaram significativamente abaixo dos valores obtidos com partículas alfa. Esse é o comportamento esperado, pois a blindagem do projétil pelo próprio elétron diminui a probabilidade de ionização do átomo alvo. Também foram obtidas as razões de intensidade das linhas $K\beta/K\alpha$. Para prótons, elas estão de acordo com os valores teóricos de razão das frações de linha, na maioria das energias. Para partículas alfa e He^+ os valores foram

sistematicamente maiores que a previsão teórica, provavelmente indicando efeito de múltipla ionização, que não está prevista na teoria, mostrando a necessidade da implementação de novas correções (ARTIGO B).

Os dados de seção de choque de produção de raios X de camada K obtidos nesta tese foram normalizados conforme sugestão da literatura, formando uma curva única de seção de choque de ionização de camada K universal. As seções de choque normalizadas concordaram com o polinômio proposto na literatura. A partir da comparação dos dados experimentais com este polinômio, se mostrou a possibilidade de utilizar a curva universal para obtenção de parâmetros experimentais, como a distância entre o detector e a amostra (CONGRESSO C).

Já a ionização da camada eletrônica L foi estudada nos elementos Hf e Au, este último mais bem estudado na literatura, comparando diferentes abordagens para ajuste dos espectros e discriminação das contagens de acordo com as transições.

A primeira aproximação, semelhante à abordagem usual na literatura, foi o ajuste Gaussiano dos picos. Os valores de seção de choque de produção de raios X foram obtidos para as subcamadas L_1 , L_2 e L_3 . Quando comparadas com a teoria, as seções de choque de produção da subcamada L_3 concordam para a maioria das energias, enquanto que L_2 e L_1 apresentam valores experimentais maiores. Observou-se a necessidade de considerar efeitos de coleção incompleta de carga para melhor discriminação das intensidades das linhas no espectro (ARTIGO C).

Assim, encontrou-se a dependência funcional da cauda causada por coleção incompleta de carga com a energia do fóton detectado. Foi proposta uma metodologia de calibração utilizando espectros PIXE de apenas 4 elementos (Ti, Fe, Ni e Au, os mais bem estudados na literatura) e considerações a respeito da dependência em energia de funções propostas na literatura para descrever os coeficientes da função resposta do detector, em função da energia do fótons detectado (ARTIGO D).

A comparação entre ajustes considerando ou não a função resposta completa calibrada para o detector mostrou que, para o detector em uso, a coleção incompleta de carga causa uma cauda no pico que se estende para baixas energias a ponto de se sobrepor a outros picos nos espectros de linhas L de Hf e Au. Ao não considerar esta cauda da função resposta, as razões de intensidade entre linhas provenientes da ionização de uma mesma subcamada se afastam da previsão teórica, mas concordam quando a coleção incompleta de carga é ajustada (CONGRESSO B).

Finalmente, foram obtidas novas seções de choque de produção de raios X das subcamadas L de Hf e Au induzidos por prótons e partículas alfa, agora considerando a

colecção incompleta de carga no detector. O código de ajuste de espectros utilizado (DT2, do prof. Miguel Reis) também permitiu acrescentar linhas correspondentes a efeitos de ionização múltipla, assim como usar uma função mais adequada para descrever a função resposta do detector de Si(Li).

A comparação entre os primeiros valores de seção de choque obtidos com Gaussianas com os valores do ajuste usando a função resposta de detecção completa mostrou que a primeira aproximação é suficiente para as subcamadas L_3 e L_2 . Para a L_1 , no entanto, formada por linhas menos intensas, a cauda das linhas das outras subcamadas representa uma grande fonte de erro.

A maioria dos dados é bem descrita pela teoria. Uma fonte de discrepância pode estar associada à escolha dos coeficientes de fluorescência e de Coster Kronig. Porém a qualidade dos dados é corroborada pelo fato de que o detalhamento do processo de ajuste permitiu encontrar o pico formado pela razão entre as seções de choque das subcamadas L_3 e L_1 em função da energia, geralmente só perceptível em medidas feitas com detectores de alta resolução. A razão entre as intensidades de linha de uma mesma subcamada confirmou a presença de ionizações múltiplas, tanto com a incidência de prótons quanto de partículas alfa (ARTIGO E).

A aplicação da técnica de PIXE e o uso dos parâmetros atômicos mencionados aqui em análise quantitativa *strandardless* foi feita em amostras de opala provenientes do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí no Rio Grande do Sul (CAPÍTULO DE LIVRO A). Após verificar a relação entre a presença de certos elementos traço com a cor de amostras, foi desenvolvida uma metodologia de análise PIXE para otimizar a sensibilidade a elementos traço nessas amostras, com o uso de diferentes filtros e energias dos prótons incidentes. Mostrou-se mais adequado o filtro de 200 μm de Mylar[®] que oblitera suficientemente a intensidade do sinal dominante de Si-K α , permitindo enfatizar o sinal proveniente de elementos traço pesados, mais eficientemente excitados com prótons de 2 MeV (ARTIGO F).

Essa metodologia foi aplicada a um conjunto de amostras de opala de diversas tonalidades de amarelo, azul, vermelho e branco, além de uma amostra de ágata. Os espectros foram analisados com o software GUPIXWIN para quantificação das concentrações dos elementos traço. Foi encontrado que as amostras vermelhas e amarelas apresentam o maior conteúdo de contaminantes, principalmente Fe (cujo teor aumenta conforme a intensidade do tom avermelhado), enquanto que as amostras azuis mostram grande concentração de potássio (CONGRESSO C).

REFERÊNCIAS

Segue o conjunto de referências adicionais àquelas contidas nos artigos e capítulo de livro anexados neste trabalho.

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.

ALVES, L. C.; Jesus, A. P.; Reis, M. A. Experimental X-ray peak-shape determination for a Si(Li) detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 109/110, p. 129-133, 1996.

AWAYA, Y.; Kambara, T.; Kanai, Y. Multiple K- and L-shell ionizations of target atoms by collisions with high-energy heavy ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 192, p. 49-63, 1999.

BAMBYNEK, W.; Crasemann, B.; Fink, R. W.; Freund, H.-U.; Mark, H.; Swift, C. D.; Price, R. E.; Rao, P. V. X-ray fluorescence yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities. *Reviews of Modern Physics*, v. 44, n. 4, p. 716-813, 1972.

BANAS, D.; Pajek, M.; Semaniak, J.; Braziewicz, J.; Kubala-Kukus, A.; Majewska, U.; Czyzewski, T.; Jaskola, M.; Kretschmer, W.; Mukoyama, T.; Trautmann, D. Multiple ionization effect in low-resolution X-ray spectra induced by energetic heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 195, p. 233-246, 2002.

BEARDEN, J. A. X-ray wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, v. 39, p. 78-124, 1967.

BASBAS, G.; Brandt, W.; Laubert, R. Universal cross sections for K-shell ionization by heavy charged particles. II. Intermediate particle velocities. *Physical Review A*, v. 17, p. 1655-1674, 1978.

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.

- 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*, v. 318, p. 19-22, 2014.
- BERTOL, A. P. L.; Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A. Z. Proton induced K X-ray production cross sections of the elements Al, Si, Ti, Fe, and Ni in the 0.7-2.0 MeV energy range. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 365, p.8-12, 2015 A.
- BERTOL, A. P. L.; Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A. Z. K-shell X-ray production cross sections of Ni induced by protons, alpha-particles, and He⁺. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 363, p.33-36, 2015 B.
- BERTOL, A. P. L.; Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A. Z. Proton induced L₁, L₂, L₃-subshell X-ray production cross sections of Hf and Au. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 363, p.28-32, 2015 C.
- BENKA, O. The influence of multiple ionizations upon fluorescence yield. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 4, p. 279-282, 1984.
- 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.; Polasik, M.; Slabkowska, K.; Majewska, U.; Banas, D.; Jaskola, M.; Korman, A.; Koziol, K.; Kretschmer, W.; Choinski, J. Equilibrium K-, L-, and M-shell ionization and charge-state distribution of sulfur projectiles passing through solid targets. *Physical Review A*, v. 82, p. 022709, 2010.
- CAMPBELL, J. L. Si(Li) detector response and PIXE spectrum fitting. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 109/110, p. 71-78, 1996.
- CAMPBELL, J. L.; Hopman, T. L.; Maxwell, J. A.; Nejedly, Z. The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 170, p. 193-204, 2000.
- CAMPBELL, J. L. Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the atomic L subshells. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 85, p. 291-315, 2003.
- CAMPBELL, J. L.; Boyd, N. I.; Grassi, N.; Bonnicksen, P.; Maxwell, J. A. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 268, p. 3356-3363, 2010.
- CHAVES, P. C. Intensidade relativa de Transições Internas Induzidas por Iões, Tese de doutorado, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2011.
- CHAVES, P. C.; Taborda, A.; Marques, J. P.; Reis, M. A. H⁺ and He²⁺ induced W L X-rays intensity ratios: part I, Si(Li) data and EDS high resolution insight. *X-Ray Spectrometry*, v. 42, p. 141-150, 2013.
- CHEN, M. H.; Crasemann, B. Relativistic cross sections for atomic K- and L-shell ionization by protons, calculated from a Dirac-Hartree-Slater model. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 33, p. 217-233, 1985.

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.

CROWFORD, J.; Cohen, D. D.; Doherty, G.; Atanacio, A. Calculated K, L and M-shell X-ray line intensities for light ion impact on selected targets from Z=6 to 100. Australian Nuclear Science and Technology Organisation, External Report E-774, Australia, 2011.

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

GAILLOU, E.; Delauney, A.; Rondeau, B.; Bouhnik-le-Coz, M.; Fritsch, E.; Cornen, G.; Monnier, C. The geochemistry of gem opals as evidence of their origin. *Ore Geology Reviews*, v. 34, p. 113-126, 2008.

GOLDSTEIN, I. J.; Lyman, C. E.; Newbury, D. E.; Lifshin, E.; Echin, P.; Sawyer, L.; Joy, D. C.; Michael, J. R. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.

HINRICHS, R.; Bertol, A. P. L.; Vasconcellos, M. A. Z. Analysis of trace elements in opal using PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 363, p.75-78, 2015.

HUBBEL, J. H.; Trehan, P. N.; Singh, N.; Chand, B.; Mehta, D.; Garg, M. L.; Singh, S.; Puri, S. A review, bibliography and tabulation of K, L, and higher atomic shell X-ray fluorescence yields. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 23, n. 2, p. 339-364, 1994.

IAEA International Atomic Energy Agency TECDOC-1190, Physics Section IAEA, Vienna, Austria, 2000.

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.; Aylıkci, V.; Aylıkci, 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.

KAVCIC, M.; Smit, Z. Cooper-minimum-type structure in proton-induced L₁- and L₃-subshell x-ray line intensities of Pd measured with high-resolution x-ray spectroscopy. *Physical Review A*, v. 79, p. 052708, 2009.

KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. John Wiley & Sons, INC. 2010.

KNUDSON, A. R.; Nagel, D. J.; Burkhalter, P. G.; Dunning, K. L. Aluminum x-ray satellite enhancement by ion-impact excitation. *Physical Review Letters*, v. 26, p. 1149-1152, 1971.

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.

LAPICKI, G.; Mehta, R.; Duggan, J. L.; Kocur, P. M.; Price, J. L.; McDaniel, F. D. Multiple outer-shell ionization effect in inner-shell x-ray production by light ions. *Physical Review A*, v. 34, p. 3813-3821, 1986

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.

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.

MCGUIRE, J. H. Predictions of multiple K- and L-shell ionization by alpha-particle impact on atoms with Z=10 to 100. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 13, p. 491-498, 1974.

MERZBACHER, E.; Lewis, H. W. X-ray production by heavy charged particles. *Handbuch Physics*, v. 34, p. 166, 1958.

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.

MIRANDA, J.; Lapicki, G. Experimental cross sections for L-shell x-ray production and ionization by protons. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 100, p. 651-780, 2014.

MUKOYAMA, T. Inner-shell ionization in ion-atom collisions – beyond the first-Born approximation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 154, p. 54-61, 1999.

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.

NIST <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html> acessado pela última vez em agosto de 2017.

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. *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.

PEREZ, P. D.; Bertol, A. P. L.; Rodriguez, T. P.; Vasconcellos, M. A. Z.; Trincavelli, J. C. Bremsstrahlung in carbon thick targets by próton incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 318, p. 23-26, 2014.

PERKINS, S. T.; Cullen, D. E.; Chen, M. H.; Hubbell, J. H.; Rathkopf, J.; Scofield, J. H. Tables and Graphs of Atomic Subshell Relaxation Data Derived from the LLNL Evaluated Atomic Data Library Z=1-100, Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL 50400, vol. 30, Livermore. 1991 (em ZSCHORNACK, 2007).

RICHARD, P.; Kauffman, R. L.; McGuire, J. H.; Moore, C. F.; Olsen, D. K. Energy dependence of multiple inner-shell ionization of Al by alpha-particles bombardment. *Physical Review A*, v. 8, p. 1369-1374, 1973.

REIS, M.A.; Chaves, P.C.; Alves, L.C.; Barradas, N.P. DT2, a PIXE spectra simulation and fitting package. *X-Ray Spectrometry*, v. 37, p. 100-102, 2008

REIS, M.A.; Chaves, P.C.; Taborda, A.; Marques, J.P.; Barradas, N.P. Fixed and free line ratio DT2 PIXE fitting and simulation package. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v. 318, p. 65-69, 2014.

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.

SCOFIELD, J. H. Relativistic Hartree-Slater Values for K and L x-ray emission rates. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 14, p. 121-137, 1974.

SINGH, Y. P.; Kumar, A.; Kadhane, U.; Tribedi, L. C. Projectile atomic number dependence of the relativistic effect on the K-shell ionization of high Z elements under heavy-ion impact. *Physical Review A*, v. 74, p. 052714, 2006.

UCHAI, W.; Nestor, C. W.; Raman Jr., S.; Vane, C. R. Energy shifts of L x-rays from $70 \leq Z \leq 90$ elements due to multiple M vacancies. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 34, p. 201-214, 1986.

WATSON, R. L.; Sonobe, B. I.; Demarest, A. J.; Langenberg, A. Systematic of the average L-shell ionization probability in K-shell ionizing collisions by light ions. *Physical Review A*, v. 19, p. 1529-1537, 1979.

ZIEGLER, J.F.; Biersack, J.P.; Littmark, U. Stopping and Ranges of Ions in Solids Pergamon Press, New York, 1985 em IAEA International Atomic Energy Agency TECDOC-1190, Physics Section IAEA, Vienna, Austria, 2000.

ZSCHORNACK, G. Handbook of X-ray Data. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2007.