

Bruno Panzer Hahn

**Operacionalização dos sistemas de
movimentação cristal/detector e eletrônica de
contagens do espectrômetro por dispersão em
comprimento de onda para detecção de raios X
característicos induzidos por feixe de elétrons**

Brasil

2021

Bruno Panzer Hahn

**Operacionalização dos sistemas de movimentação
cristal/detector e eletrônica de contagens do
espectrômetro por dispersão em comprimento de onda
para detecção de raios X característicos induzidos por
feixe de elétrons**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Física da Universidade Fe-
deral do Rio Grande do Sul como requisito
parcial para a obtenção do grau de bacharel
em Física.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Instituto de Física

Orientador: Marcos Antônio Zen Vasconcellos

Brasil

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Hahn, Bruno Panzer

Operacionalização dos sistemas de movimentação cristal/detector e eletrônica de contagens do espectrômetro por dispersão em comprimento de onda para detecção de raios X característicos induzidos por feixe de elétrons / Bruno Panzer Hahn. -- 2021.

53 f.

Orientador: Marcos Antônio Zen Vasconcellos.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Curso de Física: Pesquisa Básica, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Espectrômetro por dispersão em comprimento de onda. 2. Eletrônica de contagens. 3. Microscópio Eletrônico de Varredura. 4. WDS. I. Vasconcellos, Marcos Antônio Zen, orient. II. Título.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Marcos Vasconcellos pelo entusiasmo, ajuda e paciência durante os desafios deste projeto durante a Iniciação Científica.

À Prof. Ruth Hinrichs cujas aulas de Técnicas Analíticas me despertaram o interesse para esta área com todas as visitas aos laboratórios e pela indicação para a bolsa de pesquisa que me trouxe aqui.

Ao Departamento de Eletrônica do IF, em especial ao Mauro Fin, por todo o suporte técnico fundamental para este trabalho.

À Vitória Nunes por sempre acreditar em mim e pelo importante apoio emocional no difícil período durante esse estudo.

À minha família por todo o apoio que recebi durante o incerto caminho que foi esta graduação.

Resumo

O principal objetivo do presente trabalho foi recuperar espectrômetro por dispersão em comprimento de onda (WDS, do inglês wavelength-Dispersive Spectrometer), desenvolver programas para controlar o movimento do conjunto cristal/detector e a eletrônica de contagem de fótons. A entrada de sinais analógicos relacionados à contagem de fótons e a saída de sinais digitais usados para controlar a varredura de janela para aquisição de altura de pulsos (PHA, do inglês Pulse-Height Analyzer) e do motor de passo, responsável pelo movimento cristal/detector, utilizou o dispositivo multifuncional modelo USB-6008 de aquisição de dados comandado pela linguagem de programação gráfica LabVIEW, ambos da National Instruments. Um dos programas realiza uma análise de PHA e o outro é responsável pela contagem de fótons de raios X com base no movimento serial do conjunto cristal/detector. Atividades adicionais incluíram a montagem da eletrônica de contagem e a recuperação e modificação do detector proporcional original. Os testes de bancada foram realizados com uma fonte radioativa de ^{57}Co para produção de fótons. O espectro de PHA adquirido com um detector selado apresentou picos bem definidos em 6,4 keV (Fe K_α) e 14,4 keV (emissão gama), conforme observado na literatura. A aquisição do espectro PHA usando um detector proporcional de fluxo definiu as voltagens da linha de base e da janela para seleção dos pulsos relacionados ao Fe K_α . Usando esses parâmetros, a varredura do par cristal/detector mostrou o pico de Fe K_α na posição esperada.

Palavras-chave: Espectrômetro por dispersão em energia, análise de altura de pulso.

Abstract

The main objective of the present work was to recover a wavelength-dispersive spectrometer (WDS) and develop softwares to control the crystal/detector movement and the photon counting electronics. The input of analog signals related to photon counting and the output of digital signals to control the window scanning for PHA acquisition and stepper motor movement of the spectrometer used the multifunctional device model USB-6008 commanded by the graphical programming language LabVIEW, both from National Instruments. One of the programs performs a pulse height analysis (PHA) and the other is responsible for X-ray photon counting based on the serial movement of the crystal/detector. Additional achievements included assembling the counting electronics and retrieving and modifying the original detector. The bench tests were performed using a radioactive source of ^{57}Co for photon production. The PHA spectrum acquired using a sealed detector showed well defined peaks at 6.4 keV (Fe K_{α}) and 14.4 keV (gamma emission), as expected from the literature. The acquisition of PHA spectrum using a flow detector defined the baseline and window voltage for selection of pulses related to Fe K_{α} . Using these parameters, the scanning of crystal/detector pair showed the Fe K_{α} peak at the expected position.

Keywords: wavelength-dispersive spectrometer, pulse height analysis.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática da coluna de elétrons principal de um MEV. Fonte: Dissertação de Mestrado de Paulo H. Xavier, Universidade Federal de Alfenas - MG, 2018 [1].	17
Figura 2 – Representação esquemática do sistema de geração do feixe de elétrons (Adaptado de Goldstein, 2003).	18
Figura 3 – Simulação de Monte Carlo das trajetórias de elétrons como função do feixe com energia: (a) 10 keV, (b) 20 keV, (c) 30 keV. Fonte: Goldstein [2].	19
Figura 4 – Simulação de Monte Carlo das trajetórias de elétrons a partir de um feixe de 20 keV em função do elemento da amostra: (a) carbono, (b) ferro, (c) prata, (d) urânio. Fonte: Goldstein [2].	19
Figura 5 – Esquema mostrando o volume de ionização e as regiões de origem dos elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios X característicos e raios X contínuos. Fonte: Wang, 2008 [3].	20
Figura 6 – Esquema com a visão geral do sistema de detecção em um WDS. Fonte: adaptado de Knoll, 2010 [4] e https://www.cameca.com.br/products/epma/technique . Acesso em 25/02/2021.	21
Figura 7 – Lei de Bragg para a difração. Radiação com comprimento de onda λ/n é fortemente difratada apenas no ângulo θ . Fonte: Goldstein, 2003 [2].	22
Figura 8 – Exemplo de configuração do círculo de Rowland onde a amostra, o cristal e o detector estão posicionados sobre o mesmo círculo. Fonte: Adaptado de https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html . Acesso em 03/03/2021.	23
Figura 9 – Ilustração do movimento combinado do cristal analisador e detector. O detector deve acompanhar o posicionamento do cristal sobre o círculo de Rowland. Fonte: Adaptado de Goldstein, 2003 [2].	23
Figura 10 – a) Ilustração de um modelo de contador proporcional com fluxo de gás mostrando a entrada dos raios X e interação com os átomos do gás. Fonte: adaptado de Goldstein. b) Simulação por método de Monte Carlo do efeito avalanche iniciado por um único elétron. Fonte: adaptado de Knoll, 2010 [4].	24
Figura 11 – Efeito do potencial aplicado no fator de multiplicação do gás no detector, que influencia o número de elétrons liberados para cada fóton de raios X capturado. Fonte: Goldstein, 2003 [2].	25

Figura 12 – Diagrama esquemático da eletrônica de amplificação. Na imagem vemos as representações gráficas dos sinais típicos gerados pelo detector, pré-amplificador e amplificador. Fonte: Knoll, 2010 [4].	26
Figura 13 – Representação gráfica de pulsos de onda quadrada. Fonte: Knoll [4].	27
Figura 14 – Fotografia do módulo WDS Jeol doado, indicando os principais componentes. a) Uma visão geral mostrando o motor de passo e contador externos. b) Em detalhe a mobília interna. Fonte: do autor.	30
Figura 15 – Exemplo de funcionamento de um WDS da marca Jeol onde o cristal se move em uma linha reta e o detector deve acompanhar o movimento se mantendo no foco do cristal e no círculo de Rowland. Fonte: Adaptado de https://www.jeol.co.jp/en/words/semterms/search_result.html?keyword=WDS . Acesso em 03/03/2021.	30
Figura 16 – Imagens dos equipamentos utilizados para os testes de bancada. São eles: a) Eletrônica de contagens e osciloscópio. b) o WDS. c) Módulo NI USB-6008, amplificador operacional, driver do motor de passo, fonte 12V e computador. d) Uma visão geral do sistema montado sobre a bancada com o cilindro de gás P10 e válvula agulha à frente. Fonte: do autor.	32
Figura 17 – Circuito amplificador operacional.	33
Figura 18 – Imagem do painel frontal da interface de PHA. No topo são definidos os parâmetros de varredura: tensão inicial e final do limite inferior do SCA, o tamanho de cada passo e o tempo de contagem a cada passo. À direita um campo para definir a tensão do limite inferior uma vez que estiver definida a posição da janela para as medidas. Abaixo é gerado o gráfico conforme a medida é realizada e uma tabela informando as coordenadas X e Y de cada ponto do gráfico.	33
Figura 19 – Imagem do painel frontal da interface de controle para aquisição de espectros WDS criada no LabVIEW. No painel podemos escolher os parâmetros para a aquisição do espectro: posição inicial e final, tamanho do passo e tempo de aquisição de contagens a cada passo. No centro é gerado o gráfico conforme as contagens são realizadas. Na tabela à direita são apresentados os valores das coordenadas X e Y de cada ponto do gráfico.	34
Figura 20 – Imagem da interface de PHA após medida realizada com detector selado de Kr/CO_2 e configurações de 4x de ganho no amplificador, janela de 0,14 V para o SCA, varredura de 0,2 V a 2 V com passos de 0,01 V e aquisição por 20 s.	36
Figura 21 – Ilustração do espectro de emissões do ^{57}Co . Fonte: Adaptado de Pechousek [5].	36

Figura 22 – Medida PHA do detector selado de Kr/CO_2 com escala superior original da medida e a inferior convertida para energia conforme regressão linear dos picos de referência. Estão indicados os valores de referência 6,4 keV, 14,4 keV e 20,2 keV pelas linhas tracejadas.	37
Figura 23 – Medidas PHA do detector de fluxo com eixo de contagens em escala logarítmica. As medidas foram realizadas com ganho de 8 vezes no amplificador e passo de 0,01 V. Demais parâmetros estão explicitados em cada gráfico: tensão no detector, tamanho da janela do SCA, bolhas por minuto (bpm) medida na válvula agulha e tempo de aquisição em cada ponto.	37
Figura 24 – Medidas PHA com detector de fluxo e tempo de aquisição de 100 segundos em laranja e 300 segundos em azul.	38
Figura 25 – Medida do espectro de emissões da amostra $^{57}Co/Rh$ com passos de 10,8° e tempo de aquisição de 60 segundos por passo. O eixo Ângulo do motor se refere à rotação do motor de passo em graus.	38

Sumário

INTRODUÇÃO	15
1 Revisão bibliográfica	17
1.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	17
1.1.1 Geração e controle do feixe de elétrons	17
1.1.2 Interação do feixe com a amostra e volume de ionização	18
1.2 Espectrômetro de dispersão em comprimento de onda (WDS)	21
1.2.1 Dispersão de raios X no cristal	22
1.2.2 Movimento combinado cristal-detector	22
1.2.3 Contador proporcional (fluxo e selado)	24
1.2.4 Amplificação, modelagem e contagem do sinal	25
1.2.4.1 Pré-amplificador	25
1.2.4.2 Amplificador	26
1.2.4.3 Analisador de canal único (SCA - do inglês <i>Single Channel Analyser</i>)	27
1.2.4.4 Contagem	28
2 Materiais e Métodos	29
2.1 WDS	29
2.2 Eletrônica de contagem	31
2.3 Módulo <i>National Instruments</i> e LabVIEW	32
3 Resultados e Discussão	35
3.1 Eletrônica de detecção	35
4 Conclusões	41
4.1 Perspectivas	41
Referências	43
Anexos	45
ANEXO A Diagrama de blocos do programa de aquisição de espectros	47
ANEXO B Diagrama de blocos da interface de PHA	49
ANEXO C Diagrama de blocos do controlador do motor de passo	51

Introdução

Na análise de materiais, a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em conjunto com detectores e espectrômetros é de grande importância na caracterização topográfica e composicional de diversos tipos de amostras. A medida quantitativa da concentração de elementos químicos (microanálise) está consolidada no meio acadêmico englobando as áreas da física, geologia, ciência dos materiais, ciência forense entre outras.

No MEV, um feixe de elétrons focalizado varre a superfície de uma amostra e, pela interação dos elétrons com a matéria, produz diferentes efeitos, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e radiação de freamento. Os dois primeiros sinais permitem a formação de imagens topográficas e com contraste composicional, respectivamente, enquanto os dois últimos são utilizados para a geração de espectros de raios X característicos. A análise dos espectros consiste em determinar a posição em energia das linhas características. Utilizando a Lei de Moseley, a energia da linha é relacionada com o elemento químico presente naquela posição e a intensidade está relacionada com a concentração deste elemento. A conversão das intensidades em valores de concentração utiliza equações baseadas em primeiros princípios ou comparação experimental com padrões de concentração conhecida além de correções de matriz que dependem da composição de toda a amostra.

A detecção dos raios X característicos utiliza principalmente dois tipos de detectores: o espectrômetro por dispersão em energia (EDS, do inglês *energy dispersive spectrometer*) e o espectrômetro por dispersão em comprimento de onda (WDS, do inglês *wavelength-dispersive spectrometer*). No EDS, os fótons característicos e de radiação de freamento resultantes da interação dos elétrons com os átomos da amostra são detectados em um semicondutor de Si(Li). O número de pares elétron-buraco produzidos pelo fóton incidente no detector é proporcional a sua energia. Uma grande vantagem desta técnica é a rapidez da detecção multicanal dos sinais para a obtenção dos espectros, mas tendo como deficiência principal a resolução em energia, fazendo com que a largura de linha típica seja de 120 eV. Esta largura limita a capacidade de diferenciar a radiação característica de alguns elementos, tais como S-K α , Mo-L α e Pb-M α , que possuem energias muito próximas.

A técnica WDS supera esta dificuldade, uma vez que sua largura de linha é da ordem de 10 eV, mas tem como deficiência um maior tempo de detecção em relação ao EDS, devido ao seu processo serial de detecção. O ideal em um laboratório é contar com os dois tipos de detectores. Entretanto, esta não é a situação atual do Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS, que dispõe de um MEV marca Jeol modelo LV5800 equipado com um espectrômetro EDS do tipo Si(Li) marca Thermo-

Noran. Um espectrômetro WDS da marca Jeol que fazia parte de uma microsonda eletrônica descontinuada da Petrobrás/RJ foi recebido como doação e deverá ser colocado em operação. Deste detector recebemos carenagem e mobília mecânica, porém sem a eletrônica de contagens nem os programas de controle.

Assim, a proposta deste trabalho foi a elaboração de programas de controle de movimento do conjunto cristal/detector e de comunicação com a eletrônica de contagens utilizando módulos eletrônicos disponíveis no Laboratório de Microanálise. Cabe enfatizar que o custo de um sistema moderno de detecção deste tipo gira em torno de 80 mil dólares, dependendo da configuração solicitada. Desta forma, se justifica o esforço de reaproveitamento destes equipamentos compatíveis com o MEV do laboratório, que podem beneficiar centros de pesquisa com orçamento limitado de forma sustentável.

Este trabalho está organizado de forma a apresentar no Capítulo 1, uma revisão bibliográfica dos princípios de funcionamento do MEV e detector WDS, descrevendo seus principais componentes como o conjunto cristal/detector e eletrônica de contagens, enfatizando as características dos sinais esperados. O Capítulo 2, de materiais e métodos, descreve os equipamentos utilizados nesta montagem e os detalhes dos programas desenvolvidos. No capítulo 3 são apresentados os resultados de testes de bancada demonstrando o funcionamento do programa de controle de movimento cristal/detector e os espectros de PHA. Inicialmente utilizando um detector comercial selado contendo uma mistura de Kr/CO₂ (utilizado no equipamento de espectroscopia existente no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer) e, depois, utilizando o contador proporcional pertencente ao espectrômetro WDS Jeol, modificado para funcionar no modo de fluxo com uma mistura de argônio/metano (P10 ou argometa). Ao final são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras de continuidade do trabalho. Nos anexos são apresentados os digramas de bloco dos dois programas no formato LabVIEW.

1 Revisão bibliográfica

1.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O MEV é um equipamento que viabiliza diversas opções para caracterização de amostras. Seu canhão de elétrons gera e acelera elétrons produzindo um feixe com energias entre 1 keV e 30 keV, sendo colimado e focalizado através de aberturas e uma série de lentes eletromagnéticas ao longo da coluna de elétrons, tudo em alto vácuo, como esquematizado na Figura 1.

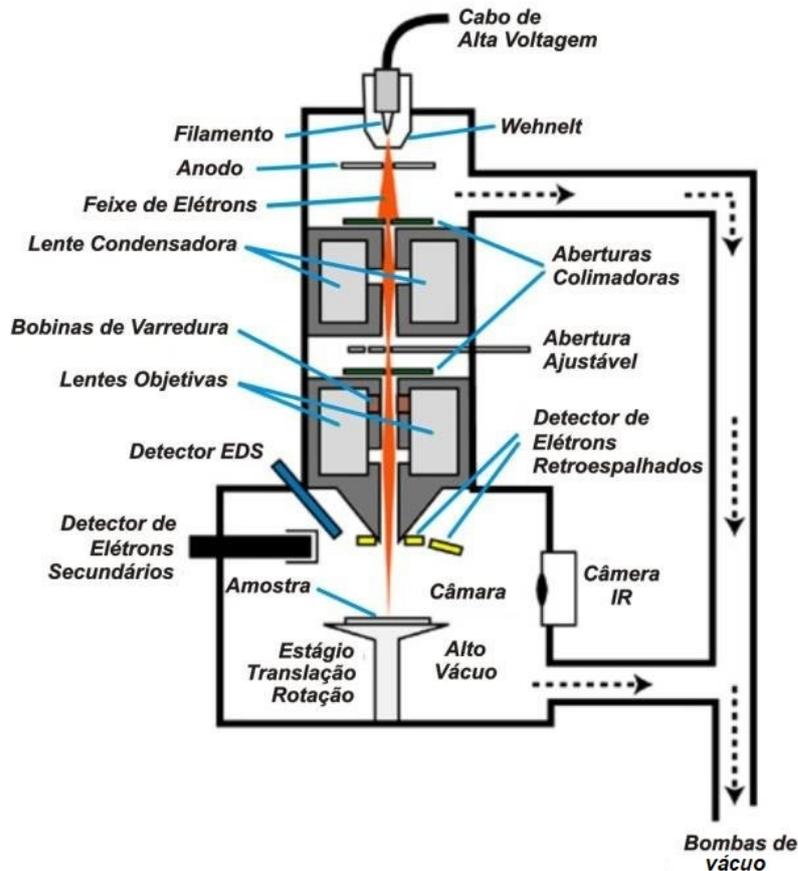


Figura 1 – Representação esquemática da coluna de elétrons principal de um MEV. **Fonte:** Dissertação de Mestrado de Paulo H. Xavier, Universidade Federal de Alfenas - MG, 2018 [1].

1.1.1 Geração e controle do feixe de elétrons

Os elétrons são emitidos termiõnicamente passando uma corrente elétrica através de um filamento de tungstênio. Esses elétrons, então, são acelerados pela diferença de potencial aplicada entre o filamento e o ânodo e focalizados pelo *Wehnelt*, um cilindro

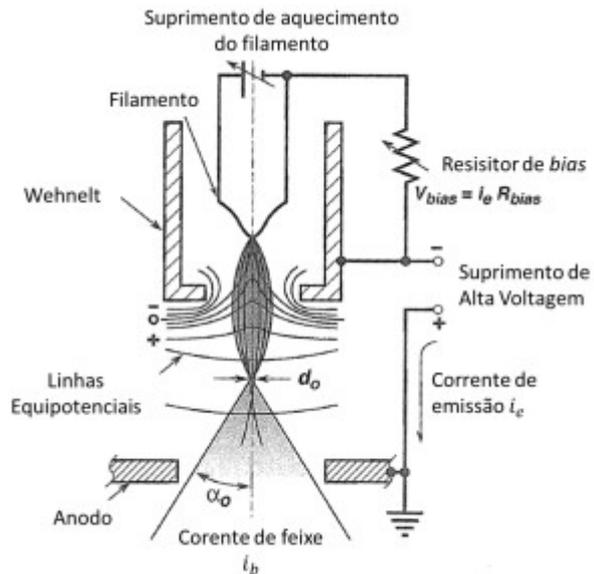


Figura 2 – Representação esquemática do sistema de geração do feixe de elétrons (Adaptado de Goldstein, 2003).

de metal encapsulando o filamento, conforme mostrado na Figura 2. O *Wehnelt* está conectado ao filamento por um resistor variável. A corrente de emissão que sai do filamento é substituída por uma corrente igual que passa através do resistor, deixando o *Wehnelt* com um potencial um pouco mais negativo que o filamento [2]. Essa configuração causa uma grande curvatura nas linhas equipotenciais do campo eletrostático próximo ao furo central do *Wehnelt* causando um efeito de focalização do feixe um pouco à frente do furo para um diâmetro d_0 (um valor típico de $50 \mu m$) no ponto de cruzamento dos elétrons (*beam crossover*).

O feixe de elétrons passa por aberturas circulares e é demagnificado pelas lentes condensadora e objetiva (indicadas na Figura 1) para seu diâmetro final d_p (ao redor de $10 nm$ na amostra). Com as bobinas de varredura é defletido varrendo a superfície da amostra para gerar os sinais de interesse.

1.1.2 Interação do feixe com a amostra e volume de ionização

Quando o feixe penetra na amostra, os elétrons incidentes interagem com os campos dos componentes dos átomos e com os núcleos em espalhamentos elásticos. Simultaneamente ocorrem os espalhamentos inelásticos, responsáveis pela transferência de energia aos átomos da amostra. O efeito dos fenômenos de espalhamento elástico e inelástico é o de gerar um enorme conjunto de trajetórias dos elétrons primários, as quais computadas juntas configuram o que se chama "pera de ionização", devido ao seu formato.

O alcance dos elétrons do feixe, e conseqüentemente o volume de ionização, é dependente da composição da amostra e energia do feixe. Feixes de mesma intensidade irradiados em materiais de densidades diferentes, geram volumes de ionização diferentes. O alcance do volume de ionização R_{KO} pode ser estimado pela fórmula de Kanaya-Okayama

[6]:

$$R_{KO}(nm) = 27,6E^{1,67} \frac{A}{\rho Z^{0,889}}$$

onde E é a energia do feixe incidente (em keV), A a massa atômica da amostra, ρ a densidade amostral (g/cm^3) e Z o número atômico. Nota-se que conforme maior for a energia E do feixe, maior o volume de ionização R_{KO} para uma mesma amostra, como ilustra a Figura 3. Já, para uma mesma energia de feixe, amostras de elementos mais densos geram menores volumes de ionização como mostra a Figura 4.

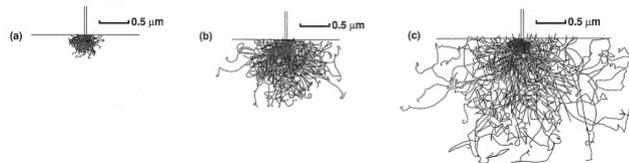


Figura 3 – Simulação de Monte Carlo das trajetórias de elétrons como função do feixe com energia: (a) 10 keV, (b) 20 keV, (c) 30 keV. **Fonte:** Goldstein [2].

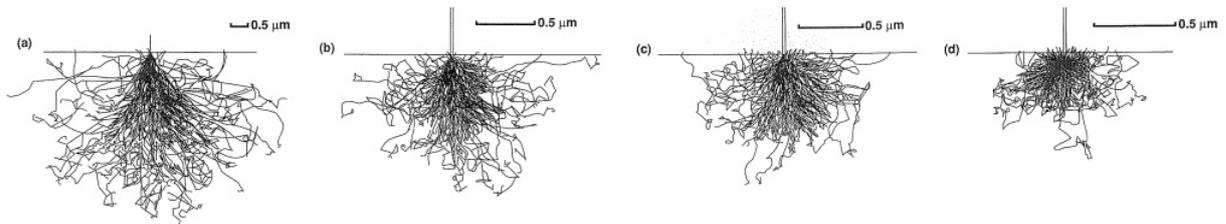


Figura 4 – Simulação de Monte Carlo das trajetórias de elétrons a partir de um feixe de 20 keV em função do elemento da amostra: (a) carbono, (b) ferro, (c) prata, (d) urânio. **Fonte:** Goldstein [2].

Nos processos de espalhamento, elétrons primários do feixe podem ser jogados para fora da amostra com diferentes valores de energia que vão desde o valor da energia dos elétrons primários até zero. Observando-se a distribuição em energia destes elétrons verifica-se que existe um número apreciável de elétrons com energias na faixa de até 50 eV nesta distribuição. Estes são os chamados elétrons secundários (SE, do inglês *secondary electrons*), aqueles elétrons que foram arrancados de seus átomos e que devido à baixa energia de ejeção permite que somente os que estão próximos da superfície (até 10 nm) possam atingir o detector. No outro extremo da distribuição em energia, um pico mais largo da distribuição, são os elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *backscattered electrons*) emitidos da amostra por espalhamento com os núcleos atômicos. Neste caso, sua origem pode ser muito mais profunda (até micrômetros) e sua ejeção está relacionada com o número atômico médio no volume de interação. Estes elétrons geram o contraste composicional. O contraste topográfico é devido ao fato de que o número e trajetórias dos elétrons retroespalhados, bem como o número de elétrons secundários dependem do

ângulo de incidência entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra. As regiões de onde são emitidos estes tipos de elétrons estão mostradas na Figura 5.

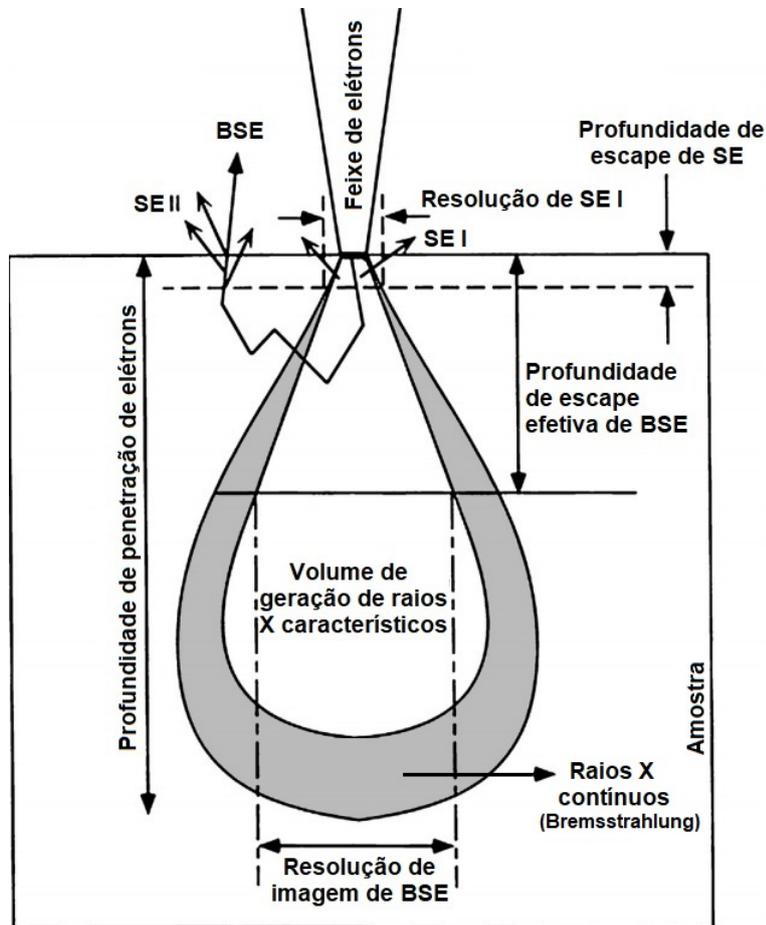


Figura 5 – Esquema mostrando o volume de ionização e as regiões de origem dos elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios X característicos e raios X contínuos. **Fonte:** Wang, 2008 [3].

Existem outros fenômenos que ocorrem devido a interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra. São gerados fótons de raios X característicos que possuem energias específicas de átomos da amostra além de outros fótons sem esta especificidade. Neste último ocorre a emissão da radiação de freamento (raios X contínuos) originária da desaceleração do elétron dentro do campo eletrônico da amostra, denominado *Bremsstrahlung*. Os raios X característicos são gerados quando os elétrons incidentes possuem energia suficiente para ionizar os níveis mais internos de um átomo, criando uma lacuna que precisa ser preenchida pelos elétrons dos níveis mais externos que liberam a diferença de energia entre os níveis em forma de radiação eletromagnética na região de raios X. Essa diferença é característica de cada elemento e o conjunto de linhas de raios X emitidos atua como identificador (“impressão digital”) do átomo, que é de grande interesse para os objetivos deste trabalho. Também, pode ocorrer a emissão de luz de alguns tipos de amostras quando irradiadas com elétrons (fenômeno da catodoluminescência). A irradiação

com elétrons pode induzir o movimento de cargas (fenômeno EBIC, do inglês *Electron Beam Induced Current*).

Estas duas contribuições formam o espectro de raios X emitidos de uma amostra. A radiação contínua é responsável pelo ruído de fundo e os raios X característicos são observados como picos bem definidos neste espectro. A identificação dos elementos é obtida usando a Lei de Moseley que relaciona a energia dos raios X característicos emitidos da amostra com o número atômico do átomo emissor conforme a equação

$$E = A(Z - C)^2$$

onde E é a energia dos raios X, Z é o número atômico e A e C são constantes que diferem para cada série de raios X ($C = 1, 13$ para a série K e aproximadamente 7 para a série L) [2].

Identificados os elementos da amostra, a microanálise quantitativa busca a transformação da intensidade medida dos picos característicos em concentração daquele elemento específico na amostra. Este é um tema bastante extenso e não será abordado aqui, uma vez que foge aos objetivos do presente trabalho.

1.2 Espectrômetro de dispersão em comprimento de onda (WDS)

A Figura 6 mostra de forma geral o processo de medida WDS de uma amostra.

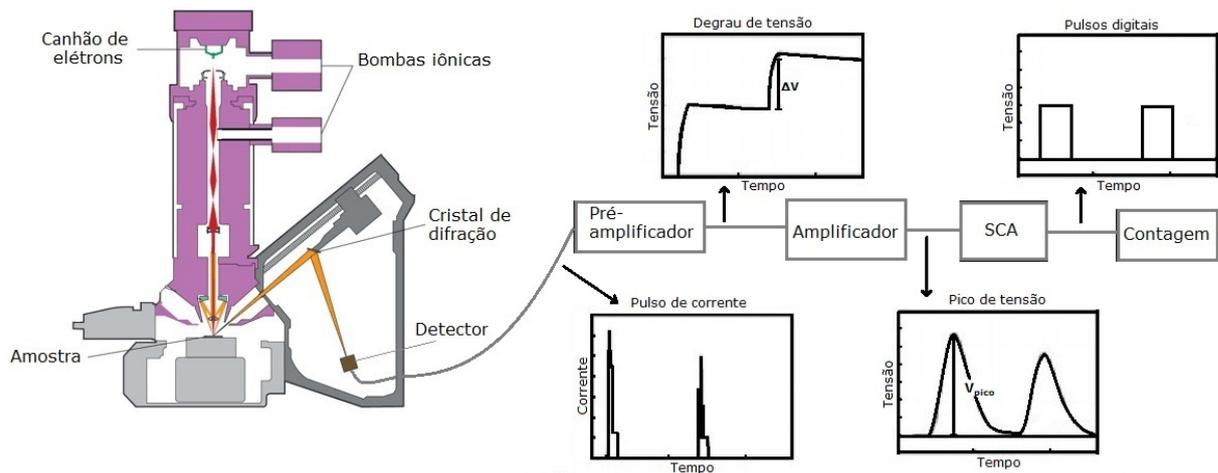


Figura 6 – Esquema com a visão geral do sistema de detecção em um WDS. **Fonte:** adaptado de Knoll, 2010 [4] e <https://www.cameca.com.br/products/epma/technique>. Acesso em 25/02/2021.

Como um dos efeitos da irradiação da amostras com elétrons acelerados, os raios X característicos e o ruído de fundo são gerados em todas as direções a partir da superfície da amostra. Uma pequena porção entra no WDS montado na lateral do MEV através de uma abertura na câmara da amostra, é difratada no cristal analisador e capturada pelo

detector. No detector (contador proporcional, em nosso caso), os fótons são transformados em carga que por sua vez é transformada em pulsos de tensão. Estes pulsos seguem um caminho de pré-amplificação, conformação e amplificação do sinal até o armazenamento das contagens relacionadas a um dado valor de energia para compor o espectro final. Este fluxo é mostrado esquematicamente na [Figura 6](#). Na sequência, cada um dos componentes deste processo de detecção é discutido.

1.2.1 Dispersão de raios X no cristal

O cristal analisador é um monocristal orientado de maneira que um de seus planos cristalográficos esteja paralelo à sua superfície. Com a relação conhecida por Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

ilustrada na [Figura 7](#), para uma distância d entre os planos cristalinos e um comprimento de onda λ da radiação, existe um ângulo θ no qual o caminho ABC percorrido pela radiação difratada no plano cristalino seguinte é um múltiplo n de λ , com $n = 1, 2, 3, \dots$, resultando em uma interferência construtiva com a radiação difratada no plano anterior.

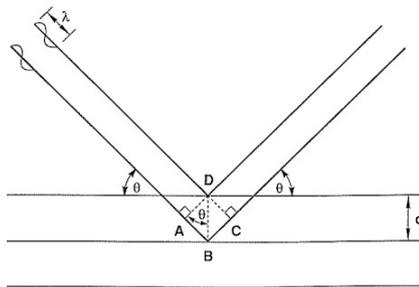


Figura 7 – Lei de Bragg para a difração. Radiação com comprimento de onda λ/n é fortemente difratada apenas no ângulo θ . **Fonte:** Goldstein, 2003 [2].

Logo, a difração sofrida pelos raios X reflete cada λ em um θ específico diferente dos outros. Desta forma, os diversos comprimentos de onda característicos oriundos de átomos da amostra podem ser medidos separadamente apenas variando o ângulo do detector em relação à superfície e orientação do cristal analisador em relação aos raios X de entrada.

1.2.2 Movimento combinado cristal-detector

A intensidade de radiação eletromagnética gerada na amostra é relativamente fraca e, pensando na emissão como uma fonte puntual, é ainda menor a quantidade de radiação que atinge a pequena área do cristal (em torno de 3 cm^2). Por este motivo o cristal analisador é construído em formato côncavo com uma curvatura $2R$ de forma a focalizar a radiação no detector, maximizando o sinal recebido.

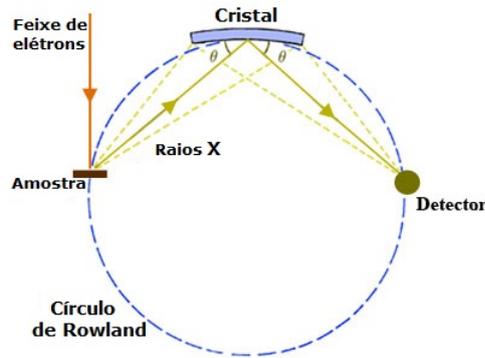


Figura 8 – Exemplo de configuração do círculo de Rowland onde a amostra, o cristal e o detector estão posicionados sobre o mesmo círculo. **Fonte:** Adaptado de https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html. Acesso em 03/03/2021.

Assim, a fonte puntual, cristal e detector devem estar posicionados sobre o mesmo círculo de raio R , chamado círculo de Rowland. Conforme o cristal se move em uma linha reta da amostra e rotaciona buscando a difração de outros comprimentos de onda, o detector realiza um movimento complexo que garante que amostra, cristal e detector sempre estejam sobre um mesmo círculo de focalização.

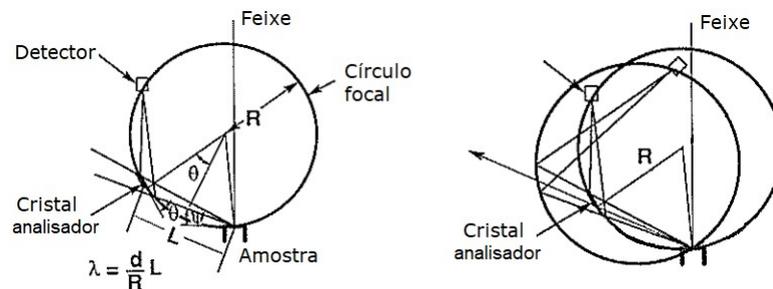


Figura 9 – Ilustração do movimento combinado do cristal analisador e detector. O detector deve acompanhar o posicionamento do cristal sobre o círculo de Rowland. **Fonte:** Adaptado de Goldstein, 2003 [2].

Um ponto interessante desta configuração de detecção é que a distância L entre o cristal e a amostra é diretamente proporcional ao comprimento de onda λ . Isto pode ser mostrado notando que, da Figura 9,

$$\begin{aligned} L/2 &= R \sin \theta \\ \sin \theta &= L/2R \end{aligned} \quad (1.2)$$

Aplicando esta à Lei de Bragg (Equação 1.1), temos

$$n\lambda = 2d \sin \theta = 2dL/2R$$

Que para reflexões de primeira ordem ($n = 1$) fica:

$$\lambda = \frac{d}{R}L \quad (1.3)$$

Nos espectrômetros mais antigos, existe um medidor externo da variação desta distância L para indicar ao operador o posicionamento do cristal no comprimento de onda de interesse. O valor de R é fixo e definido na construção do espectrômetro. O valor de d pode ser modificado utilizando-se cristais com diferentes espaçamentos interplanares, o que permite realizar varreduras em diferentes faixas de energia. Em nosso caso, dispomos de dois cristais que podem ser selecionados, LiF(200) e PET(002) (*pentaerythritol*).

1.2.3 Contador proporcional (fluxo e selado)

No WDS a detecção ocorre por um contador proporcional que consiste, em geral, em um tubo cilíndrico contendo gás e um fio metálico fino (entre $10\ \mu\text{m}$ e $50\ \mu\text{m}$ de diâmetro) percorrendo o eixo central da cavidade cilíndrica como mostrado na Figura 10a. Um potencial elétrico é aplicado entre a parede do tubo (cátodo) e o fio (ânodo) atraindo os elétrons para serem capturados no fio. Uma janela muito fina na lateral do tubo permite a entrada de fótons de raios X. Esta janela deve ser fina o bastante para ter uma menor probabilidade de absorver os raios X, mas resistente o suficiente para resistir à pressão do gás interno no detector, em torno de $1\ \text{atm}$, contra o alto vácuo no interior do WDS. O detector pode ser do tipo selado, onde o gás está contido dentro do tubo, ou do tipo fluxo no qual há entrada e saída de gás no tubo, conforme Figura 10a.

Quando um fóton entra no detector, um átomo do gás absorve o fóton e é ionizado gerando um fotoelétron que sob a ação de um campo elétrico começa a perder energia ionizando átomos em seu caminho que geram mais fotoelétrons e todos são atraídos para o fio central, criando um efeito avalanche simulado na Figura 10b.

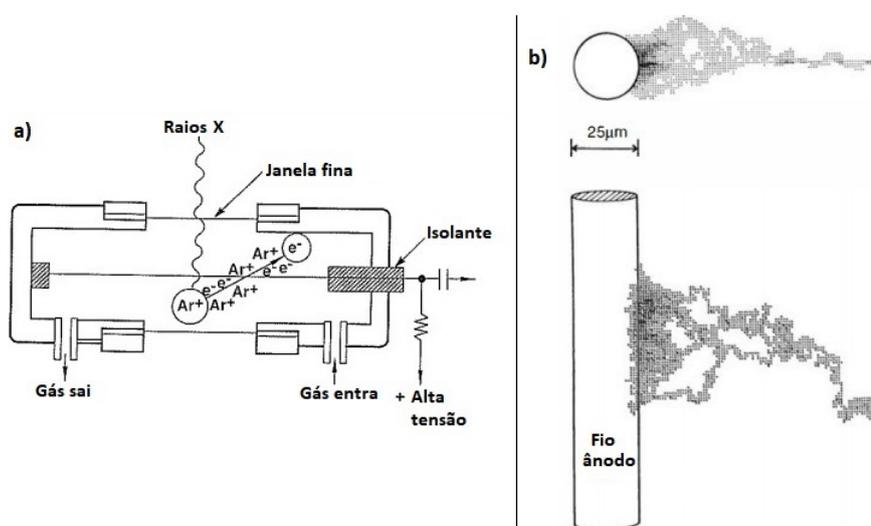


Figura 10 – a) Ilustração de um modelo de contador proporcional com fluxo de gás mostrando a entrada dos raios X e interação com os átomos do gás. Fonte: adaptado de Goldstein. b) Simulação por método de Monte Carlo do efeito avalanche iniciado por um único elétron. Fonte: adaptado de Knoll, 2010 [4].

Por exemplo, se o gás no detector for argônio, aproximadamente 28 eV são absorvidos da energia de cada fóton de raios X para a criação de um par elétron-íon. A emissão $K\alpha$ do manganês tem uma energia de $5,895\text{ keV}$ e sua absorção completa gera aproximadamente 210 elétrons o que é uma carga muito pequena para ser detectável [2]. No entanto, se o potencial positivo aplicado no fio ânodo for suficientemente grande, os elétrons gerados nas primeiras ionizações são acelerados a ponto de poderem ionizar outros átomos, liberando mais elétrons e aumentando a carga total coletada no fio por várias ordens de magnitude. Esta carga é razoavelmente proporcional à energia da radiação incidente, uma vez que utiliza-se uma faixa de voltagem no detector que força seu funcionamento na região proporcional indicada no gráfico de fator de amplificação *versus* voltagem apresentada na Figura 11.

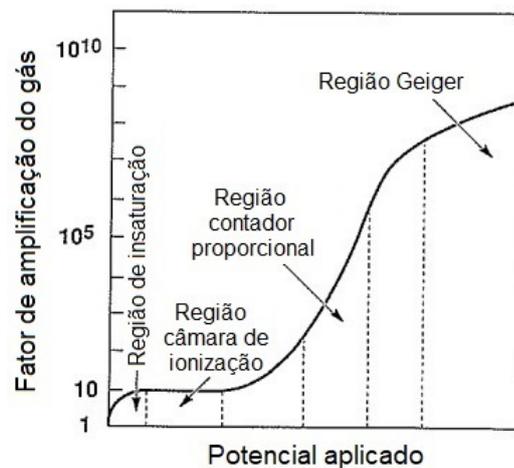


Figura 11 – Efeito do potencial aplicado no fator de multiplicação do gás no detector, que influencia o número de elétrons liberados para cada fóton de raios X capturado. **Fonte:** Goldstein, 2003 [2].

O gás interno pode conter misturas com pequenas concentrações de gases moleculares poliatômicos como metano e CO_2 que funcionam como *quenchers*, freando íons que foram acelerados no momento da ionização pelo fóton, evitando que colidam com as paredes do tubo gerando cintilações por efeito fotoelétrico, que geram ruídos eletrônicos na detecção.

1.2.4 Amplificação, modelagem e contagem do sinal

1.2.4.1 Pré-amplificador

O sinal gerado pelo detector ao absorver um fóton é um pulso de corrente com duração média de 2 microssegundos, exemplificado no gráfico do pulso de corrente da Figura 12, onde a carga absorvida equivale à área do pulso. Porém, para este tipo de detecção, a corrente gerada é pequena para ser detectada. Assim, é necessária a amplificação e conformação do sinal que é iniciada por um pré-amplificador posicionado

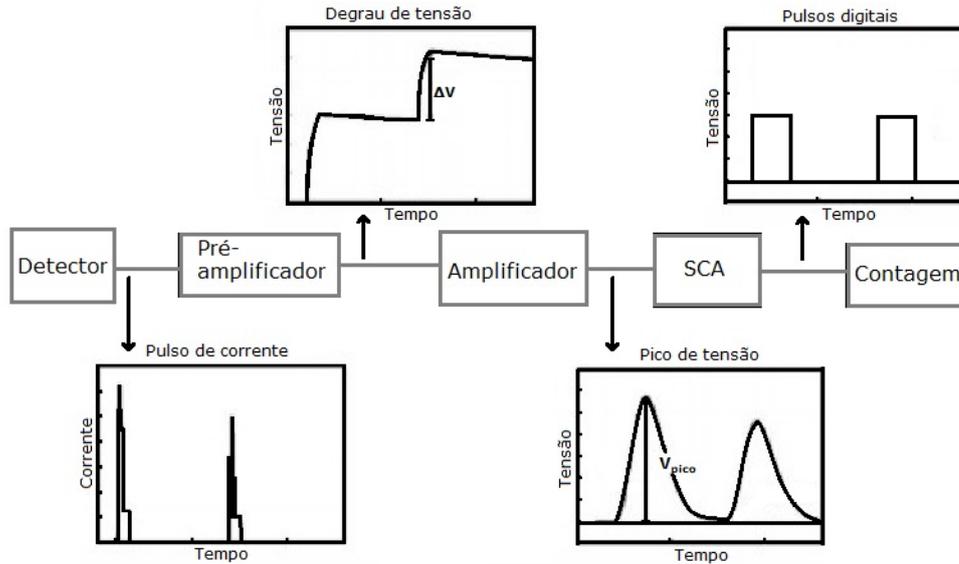


Figura 12 – Diagrama esquemático da eletrônica de amplificação. Na imagem vemos as representações gráficas dos sinais típicos gerados pelo detector, pré-amplificador e amplificador. **Fonte:** Knoll, 2010 [4].

o mais próximo possível do detector de forma que o cabeamento de conexão seja curto, minimizando a impedância do cabo e garantindo que o sinal do pulso não perca intensidade ficando indistinguível do ruído de fundo intrínseco das conexões. O pulso gerado possui amplitude V dada por

$$V = \frac{Q}{C}$$

sendo Q a carga absorvida e C a capacitância de entrada. Neste ponto, V possui tipicamente poucos milivolts.

O pré-amplificador integra o pulso de corrente e gera um aumento de tensão ΔV em formato de degrau proporcional à carga Q absorvida no detector, como no gráfico do degrau de tensão da Figura 12, chamado de pulso de cauda linear. O tempo de crescimento até o topo do degrau deve ser curto, consistente com o tempo de coleta de carga no detector. Um rápido processo de decaimento acontece com frequência tipicamente de $50 \mu s$ ou $100 \mu s$ onde a tensão de saída retorna ao valor base e o pré-amplificador recomeça seu ciclo.

1.2.4.2 Amplificador

Após o pré-amplificador, o sinal é conduzido para um amplificador de modelagem com o papel de aumentar a amplificação, alcançando tipicamente tensões de $5 V$ a $12 V$, e transformar os degraus vindos do pré-amplificador em pulsos de intervalo de tempo reduzido, ilustrados no gráfico da Figura 12 com título "picos de tensão". Já que a informação da medida está na altura do pico de sinal, o amplificador deve modelar os degraus em pulsos que preservem a variação de tensão δV e é importante que retornem



Figura 13 – Representação gráfica de pulsos de onda quadrada.
Fonte: Knoll [4].

rapidamente para o valor base para que se evite a sobreposição dos sinais. Como a interação da radiação no detector se dá em intervalos aleatórios, a partir de uma certa quantidade de contagens há a probabilidade de dois pulsos ocorrerem ao mesmo tempo ou num intervalo curto, de forma que o segundo pulso se sobreponha à cauda do primeiro causando o efeito de empilhamento (ou do inglês *pile-up*). Esta distorção do sinal resulta em uma incorreta contagem de detecções, necessitando uma correção estatística conforme aumenta o número de contagens.

O amplificador também pode funcionar como um filtro de frequências uma vez que um de seus aspectos é limitar sua sensibilidade às frequências de interesse através dos circuitos CR-RC responsáveis pela modelagem, diminuindo os ruídos de baixa e alta frequência, aumentando a razão entre sinal e ruído.

1.2.4.3 Analisador de canal único (SCA - do inglês *Single Channel Analyser*)

Para que os pulsos possam ser contados de maneira eficaz e automatizada, o próximo dispositivo da eletrônica de contagens é o SCA, responsável por filtrar os pulsos analógicos recebidos e convertê-los em digitais permitindo a contagem utilizando computadores.

A filtragem é feita selecionando uma faixa (ou banda) de amplitudes dentre os pulsos recebidos ajustando um limite inferior e outro superior (ΔV), de forma a permitir apenas a contagem de sinais entre esses valores. Aumentar o limite inferior permite uma melhor filtragem do ruído de fundo que possui baixas amplitudes. Já o ajuste do limite superior impede que reflexões de ordens maiores ($n > 1$ na lei de Bragg) vindas do cristal analisador sejam contabilizadas, pois o ângulo θ de detecção pode coincidir com reflexões de primeira ordem de radiações com diferentes valores de λ .

A análise de altura de pulso (PHA, do inglês *pulse height analysis*) usando um SCA consiste em definir uma janela de ΔV fixa e varrer a extensão de amplitudes de sinal emitidas de forma a gerar um espectro de amplitudes, e conseqüentemente de energias, da radiação sendo emitida pela amostra. Com isto, podemos definir a melhor janela ΔV que permita a passagem apenas do sinal com energia tal que $n = 1$. Este processo é usado para calibração do equipamento.

O sinal digital gerado após a filtragem são pulsos de onda quadrada, como ilustrado na Figura 13, com largura típica entre $0,5 \mu s$ e $10 \mu s$ e amplitude V ajustável de $0 V$ a $10 V$.

1.2.4.4 Contagem

Finalmente, os pulsos lógicos são recebidos por um contador digital ou computador que acumula uma contagem para cada pulso. A contagem é realizada dentro de um intervalo fixo de tempo sincronizado com a posição do detector que, a cada variação de ângulo $\Delta\theta$ em relação ao cristal analisador, registra a posição θ atual e realiza a contagem num intervalo de tempo pré-definido.

Desta forma, a contagem representa a intensidade de fótons adquiridos em cada ângulo θ e, sabendo a distância interplanar d do cristal analisador, obtêm-se o comprimento de onda λ (e conseqüentemente a energia) do fóton capturado através da lei de Bragg, produzindo um espectro de emissão de raios X da amostra em estudo.

2 Materiais e Métodos

Para cumprir o objetivo do projeto, inicialmente foi necessário reunir os componentes da eletrônica de contagem e montagem de um *driver* do motor de passo, responsável pela movimentação de cristal e detector, e em uma segunda etapa a recuperação e modificação do detector proporcional. Esta tarefa contou com vários aspectos positivos da infraestrutura do Instituto de Física da UFRGS. A eletrônica de contagem foi montada com partes disponíveis nos Laboratórios de Microanálise e de Espectroscopia Mössbauer, o *driver* de controle do motor de passo foi construído pelo Eng. Mauro Fin do Setor de Eletrônica e as alterações no detector foram realizadas no Laboratório de Microanálise. Na [Tabela 1](#) abaixo, segue uma lista de todas as partes utilizadas nesta tarefa e sua origem.

Tabela 1 – Componentes utilizados neste trabalho e suas origens.

Componentes	Origem
Módulo WDS	Doação da Petrobras/RJ
Driver de controle do motor de passo	Setor de Eletrônica do IF
Rack 401C BIN Ortec para conter os módulos eletrônicos	Lab. de Microanálise
Contador Proporcional selado com gás Kr CO_2	Lab. de Espectroscopia Mössbauer
Contador Proporcional de fluxo	Lab. de Microanálise
Válvula Agulha	Lab. de Microanálise
Cilindro de gás P10	Lab. de Microanálise
Fonte de alta tensão	Setor de Eletrônica do IF
Pré amplificador	Lab. de Espectroscopia Mössbauer
Pré amplificador Jeol	Lab. de Microanálise
Amplificador Ortec modelo 485	Lab. de Microanálise
SCA Ortec modelo 550	Lab. de Microanálise
Controlador National Instruments modelo NI USB-6008	Lab. de Microanálise
Programa Labview (versão para estudantes)	National Instruments
Computador	Lab. de Microanálise

2.1 WDS

A medição do espectro de raios X neste modelo de WDS, mostrado na [Figura 14](#), consiste no movimento do cristal analisador ao longo de um parafuso que gira sob a ação de um motor de passo. O cristal se aproxima ou afasta da amostra numa linha reta mudando sua inclinação, de forma que o detector deve realizar um complexo movimento sobre um trilho para se manter sobre o círculo de Rowland, como ilustrado na [Figura 15](#).

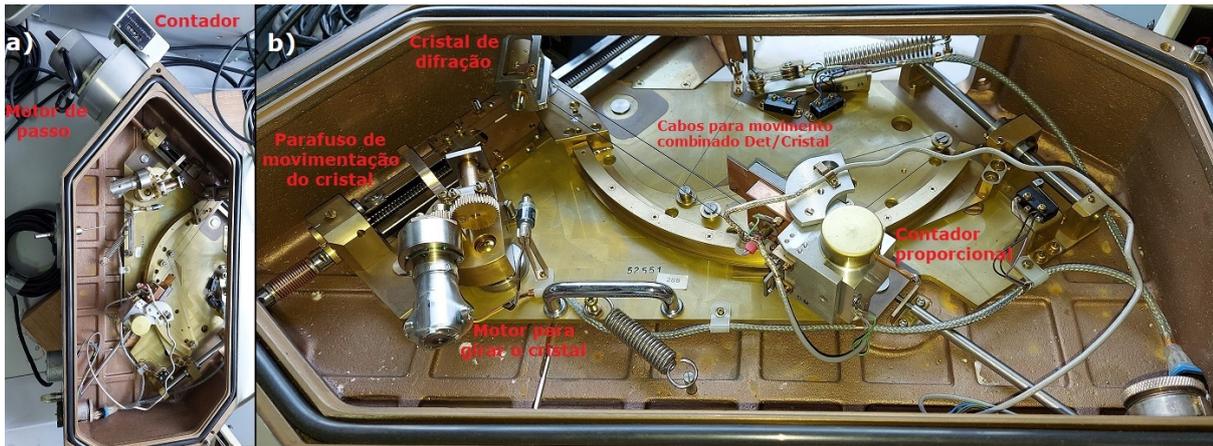


Figura 14 – Fotografia do módulo WDS Jeol doado, indicando os principais componentes. a) Uma visão geral mostrando o motor de passo e contador externos. b) Em detalhe a mobília interna. **Fonte:** do autor.

O acoplamento entre cristal e detector é feito com um cabo que é acionado através de polias. Este WDS tem um raio R do círculo de Rowland de 140 mm, e conta com dois cristais analisadores, LiF(200) com distância interplanar $2d = 4,028 \text{ \AA}$ e PET(002) com $2d = 8,742 \text{ \AA}$.

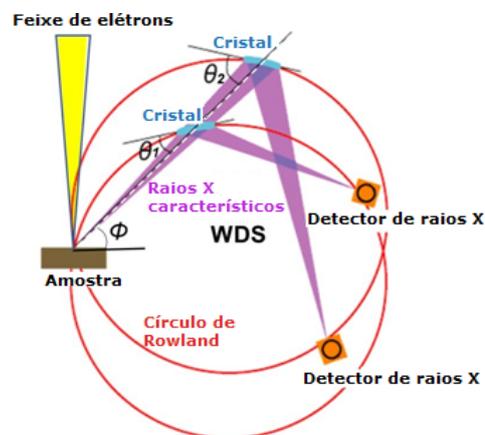


Figura 15 – Exemplo de funcionamento de um WDS da marca Jeol onde o cristal se move em uma linha reta e o detector deve acompanhar o movimento se mantendo no foco do cristal e no círculo de Rowland. **Fonte:** Adaptado de https://www.jeol.co.jp/en/words/semterms/search_result.html?keyword=WDS. Acesso em 03/03/2021.

O motor de passo é um modelo de 12 V de 4 bobinas e 200 passos por revolução, resultando numa movimentação de $1,8^\circ$ por passo. Um driver eletrônico foi construído pelo Setor de Eletrônica do Instituto de Física para controlar o movimento do motor na configuração de *full-step* por possuir maior torque, necessitando apenas indicar o sentido de rotação e emitir um pulso digital para o driver realizar um passo, controlando o número de pulsos para ter o valor de ângulo movimentado.

A carenagem do WDS veio equipado com um detector proporcional selado com gás xenônio e janela de berílio. Entretanto, o mesmo já havia perdido o gás uma vez que foi constatado que a janela de entrada de fótons estava descolada. A janela foi recolada e optamos por trabalhar em duas abordagens para a utilização deste detector. A primeira foi modificar o detector para transformá-lo em um detector proporcional de fluxo utilizando o gás P10. Para isto modificamos o detector para incluir pequenos tubos de cobre para entrada e saída do gás e substituímos o fio central (ânodo), que estava rompido, por um fio de tungstênio recoberto com ouro de $10\ \mu\text{m}$ de diâmetro. O sistema WDS conta em sua construção com passadores para esta alimentação de gás para o interior do tanque. A outra opção é a construção de um novo detector selado com gás criptônio e CO_2 . Para isto, já foi montada uma câmara de vácuo com válvulas e medidores para fazer a inserção da mistura gasosa no interior deste novo detector na proporção de 95% de Kr e 5% de CO_2 , conforme indicado na literatura. Neste caso, estamos usinando as partes necessárias para construir o novo detector, similar ao original. Esta atividade não poderá fazer parte do presente trabalho por restrições inerentes ao momento de pandemia. Mas os testes de PHA do detector de fluxo serão mostrados no Capítulo de resultados, juntamente com os resultados de um detector selado com Kr/CO_2 emprestado do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer.

2.2 Eletrônica de contagem

Para os testes com o detector selado foi utilizado o pré-amplificador PEA-6 marca Wissel ligado ao detector por um cabo coaxial de $20\ \text{cm}$ de comprimento. O detector necessita de alimentação de uma fonte de alta tensão que foi fabricada pelo Setor de Eletrônica do Instituto de Física da UFRGS. Em seguida, um amplificador Ortec modelo 485 capaz de gerar um ganho no sinal de até 64 vezes, formata o sinal resultando em pulsos aproximadamente Gaussianos com pico de amplitude de $10\ \text{V}$ em $1,5\ \mu\text{s}$ [7].

Na sequência, temos um SCA Ortec modelo 550 com modos Integral, Normal e Janela. Este pode variar entre $0\ \text{V}$ e $+10\ \text{V}$ os limites inferior e superior de sua janela de filtragem conforme o modo de funcionamento. Este modelo possui uma entrada para ajustar o limite inferior através de uma tensão de referência de uma fonte externa [8]. Para as aplicações deste trabalho o SCA foi configurado para modo janela onde o valor definido para o limite superior se comporta como uma janela de tamanho fixo que acompanha o limite inferior. Todos estes módulos estão instalados em um rack do tipo BIN da Ortec (responsável pela alimentação) e as conexões são através de cabos coaxiais com conectores BNC. Os sinais de pré-amplificador, amplificador e SCA são monitorados utilizando um osciloscópio. Os equipamentos são mostrados na [Figura 16](#).

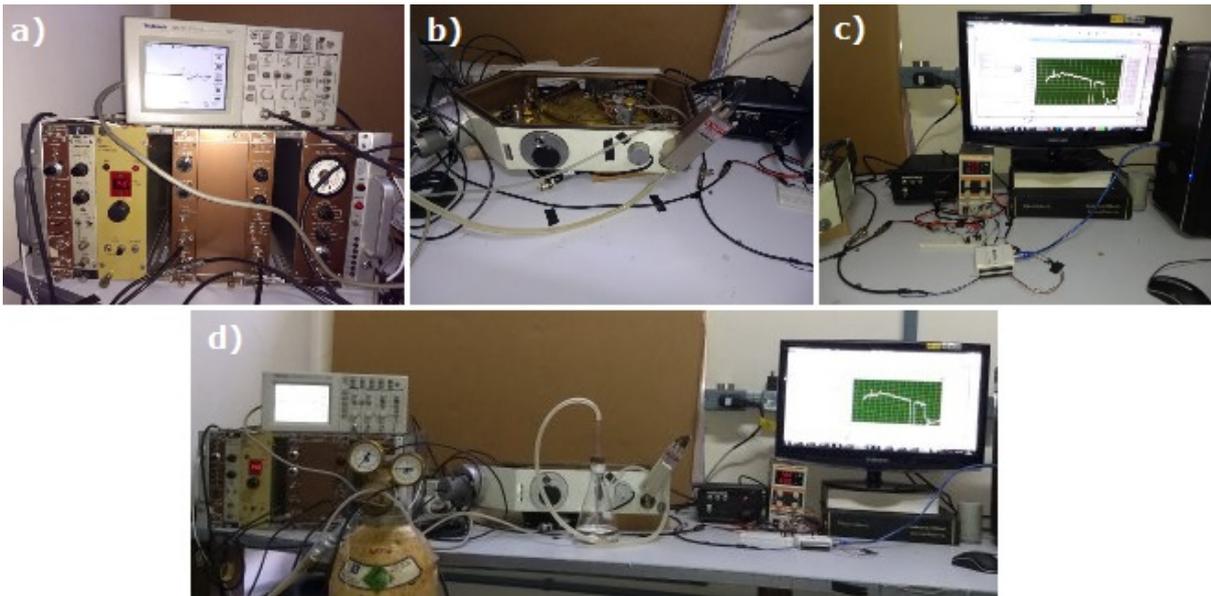


Figura 16 – Imagens dos equipamentos utilizados para os testes de bancada. São eles: a) Eletrônica de contagens e osciloscópio. b) o WDS. c) Módulo NI USB-6008, amplificador operacional, driver do motor de passo, fonte 12V e computador. d) Uma visão geral do sistema montado sobre a bancada com o cilindro de gás P10 e válvula agulha à frente. **Fonte:** do autor.

2.3 Módulo *National Instruments* e LabVIEW

O sistema de controle do equipamento foi desenvolvido utilizando o programa LabVIEW criado pela *National Instruments*, um ambiente de programação gráfica voltado para automação e medição com aplicações científicas [9, 10, 11]. As vantagens de utilizar este *software* é a flexibilidade, compatibilidade de conexão com instrumentos e rápido tempo de aprendizado e desenvolvimento do sistema através de sua linguagem gráfica. O projeto possui duas partes principais, o painel frontal e o diagrama de blocos. O painel frontal é utilizado para interagir com o sistema, entrar com os parâmetros para medidas como intervalo angular de varredura, tamanho do passo e tempo de medição em cada passo, além de apresentar os resultados graficamente. O diagrama de blocos é a estrutura lógica por trás do painel, montada com a linguagem gráfica do LabVIEW, é responsável pela operação do *hardware* controlador dos dispositivos.

Com o LabVIEW, foi desenvolvido um controlador para o *driver* do motor de passo, uma interface para análise de altura de pico (PHA) mostrada na Figura 18 e uma interface para aquisição de espectros de emissão mostrada na Figura 19. Os diagramas de blocos dessas interfaces podem ser encontradas nos anexos A, B e C.

Como controlador foi escolhido o dispositivo *NI USB-6008* produzido pela *National Instruments* por ter um ótimo desempenho quando utilizado em conjunto com o LabVIEW [12, 13, 14, 15], fácil conexão com um computador através de cabo USB, conta com 8

entradas analógicas, 2 saídas analógicas, 13 entradas e saídas digitais e um contador de pulsos digitais. A saída analógica possui alcance de $0V$ a $+5V$ com resolução de 12 bits resultando em 4069 incrementos de $0,0012V$.

Para que a saída analógica tenha o alcance total para controlar o nível inferior da janela do SCA (até $10V$) foi instalado um circuito Amplificador Operacional como esquematizado na **Figura 17**, alimentado por uma fonte $12V$ e onde os resistores R_1 e R_2 são de $10k\Omega$ de forma que $V_{out} \approx 2V_{in}$, dobrando a tensão de entrada. Isto resulta num incremento da resolução duas vezes maior ($0,0024V$), mas ainda suficiente para sua aplicação já que a precisão significativa do SCA está na casa dos centésimos de Volt.

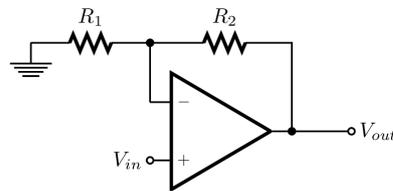


Figura 17 – Circuito amplificador operacional.

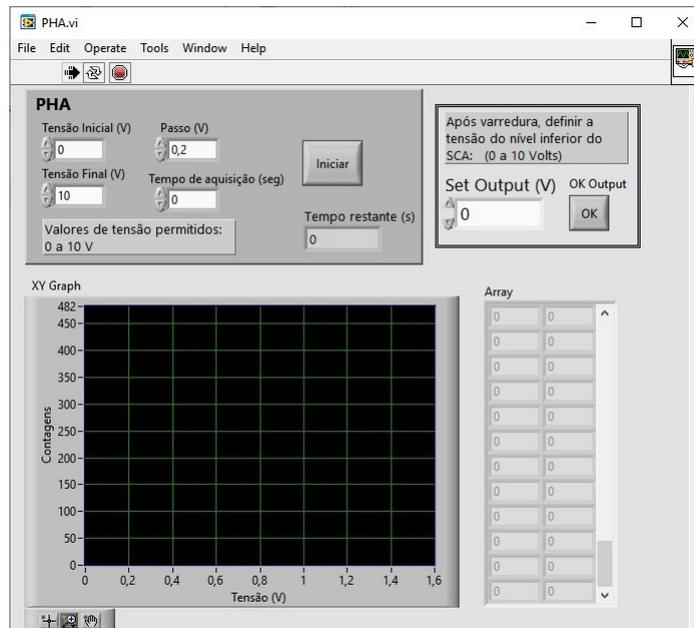


Figura 18 – Imagem do painel frontal da interface de PHA. No topo são definidos os parâmetros de varredura: tensão inicial e final do limite inferior do SCA, o tamanho de cada passo e o tempo de contagem a cada passo. À direita um campo para definir a tensão do limite inferior uma vez que estiver definida a posição da janela para as medidas. Abaixo é gerado o gráfico conforme a medida é realizada e uma tabela informando as coordenadas X e Y de cada ponto do gráfico.

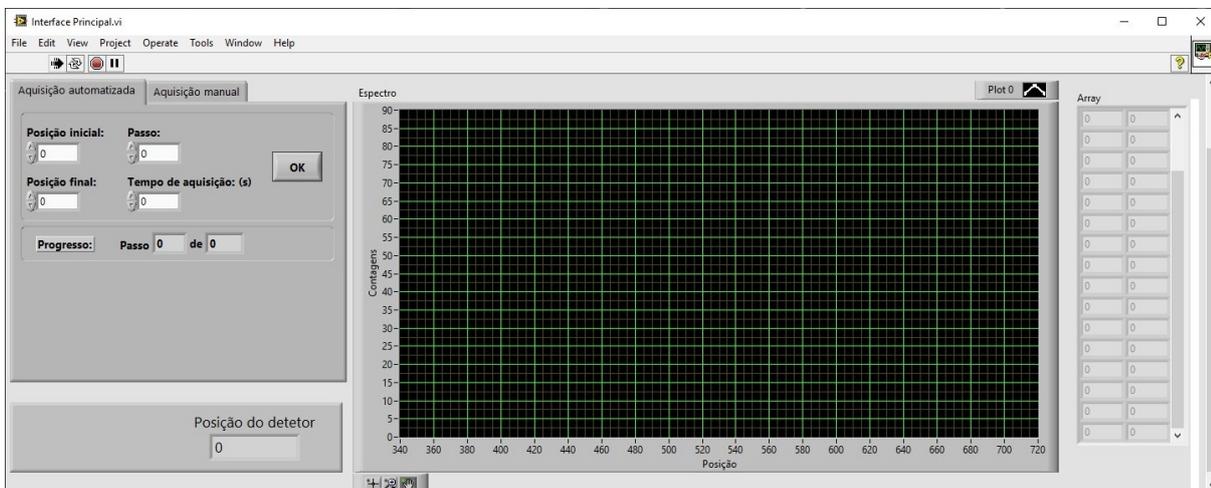


Figura 19 – Imagem do painel frontal da interface de controle para aquisição de espectros WDS criada no LabVIEW. No painel podemos escolher os parâmetros para a aquisição do espectro: posição inicial e final, tamanho do passo e tempo de aquisição de contagens a cada passo. No centro é gerado o gráfico conforme as contagens são realizadas. Na tabela à direita são apresentados os valores das coordenadas X e Y de cada ponto do gráfico.

3 Resultados e Discussão

Nas seções que se seguem serão descritos os testes de bancada da eletrônica de contagem, dos detectores e movimento do conjunto cristal/detector realizados utilizando os programas desenvolvidos para este fim.

3.1 Eletrônica de detecção

Tendo em vista que o WDS não está acoplado a um MEV, enquanto está sendo reconicionado para este uso, os raios X a serem detectados precisam ser gerados de outra forma. Neste caso os testes de bancada foram realizados com uma fonte de cobalto 57 em matriz de ródio ($^{57}\text{Co}/\text{Rh}$) posicionada em frente ao detector. Esta fonte emite raios X de $6,4 \text{ keV}$ e raios γ de $14,4 \text{ keV}$. Utilizando o software de PHA nossas tentativas buscaram encontrar a melhor configuração de medida ajustando o ganho do amplificador, tamanhos da janela e passo do SCA e tempo de detecção.

Primeiramente foram realizadas medidas com o detector do equipamento de espectroscopia Mössbauer para realizar um teste inicial da eletrônica de contagens. Este detector é um contador proporcional selado com uma mistura de gás Kr e CO_2 , alimentado com uma tensão de $1,8 \text{ kV}$.

A configuração que apresentou os melhores resultados foi com ganho de 4 vezes no amplificador e janela de $0,14 \text{ V}$ para varredura no SCA. Para reduzir a contribuição do intenso ruído presente na região de baixas amplitudes do sistema, que gera contagens mais altas que o sinal de interesse, foi feita uma medida com o limite inferior da janela partindo de $0,2 \text{ V}$ e variando até 2 V com passos de $0,01 \text{ V}$ e tempo de aquisição de 20 s . O limite superior de 2 V foi escolhido por já ter observado que o sinal de interesse nas medidas preliminares se encontrava neste intervalo. A medida obteve o resultado apresentado na [Figura 20](#).

Comparando este resultado com o conhecido espectro do ^{57}Co ilustrado na [Figura 21](#), identificamos as linhas $\text{Fe-}K_\alpha$ ($6,4 \text{ keV}$), raios γ nuclear do ^{57}Co ($14,4 \text{ keV}$) e $\text{Rh-}K_\alpha$ ($20,2 \text{ keV}$) [16]. Selecionando os valores dos três picos de emissão medidos e fazendo uma regressão linear com os valores mencionados acima, obtêm-se uma regra de conversão do eixo de tensão para energia conforme [Figura 22](#).

Os testes iniciais para medidas de PHA usando o contador proporcional adaptado com fluxo de gás mostraram uma certa variabilidade no sinal obtido. Na [Figura 23](#) são apresentados alguns dos gráficos obtidos alterando tensão no detector proporcional, fluxo de gás no seu interior e tempo de aquisição.

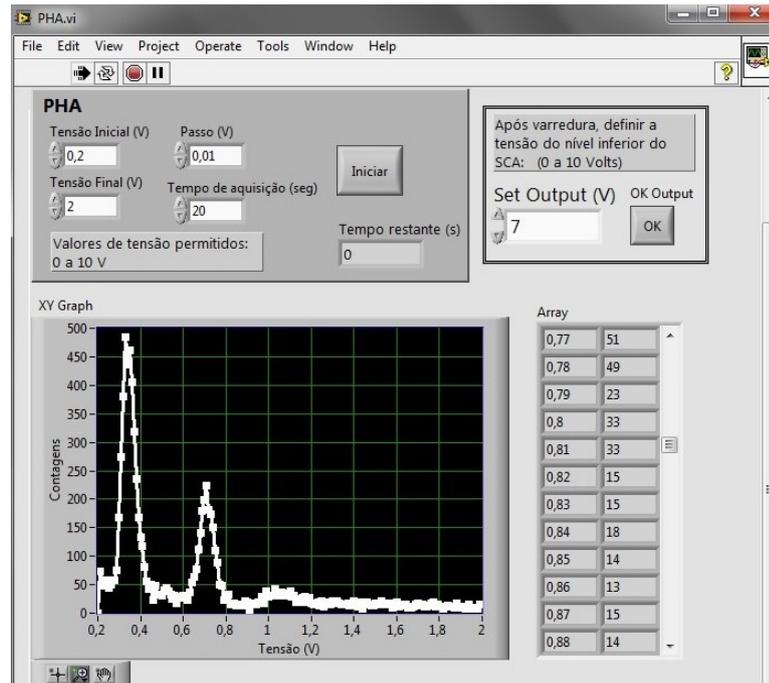


Figura 20 – Imagem da interface de PHA após medida realizada com detector selado de Kr/CO_2 e configurações de 4x de ganho no amplificador, janela de 0,14 V para o SCA, varredura de 0,2 V a 2 V com passos de 0,01 V e aquisição por 20 s.

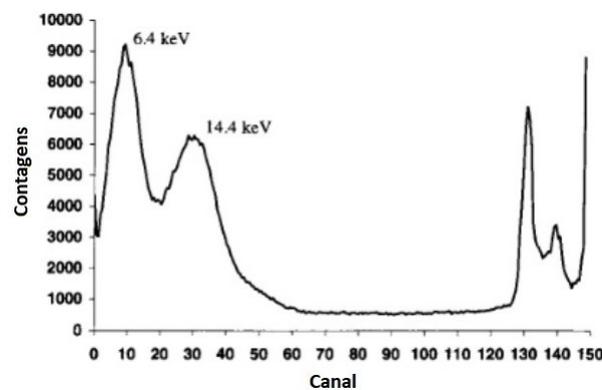


Figura 21 – Ilustração do espectro de emissões do ^{57}Co . **Fonte:** Adaptado de Pechousek [5].

As medições ficaram restritas ao intervalo de altura de pico entre 0,05 V e 0,3 V, na cauda do ruído, comportamento característico de detectores de fluxo que possuem maior eficiência de detecção de fótons de baixa energia, mas aumentam a contribuição do ruído nesta região de energia, dificultando a identificação dos picos [17]. Encontrada uma configuração promissora, buscamos melhorar a estatística de contagens com aquisições mais longas. Foram realizadas medidas com tempo de aquisição de 100 s e 300 s para os parâmetros 1,4 kV de tensão no detector, fluxo de gás de 9 bolhas por minuto, ganho de 36 vezes no amplificador, janela de 0,14 V para o SCA e passos de 0,01 V. O gráfico da

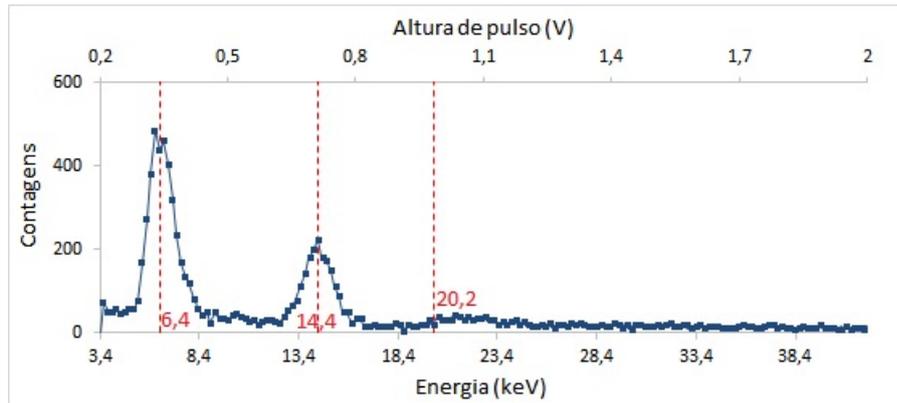


Figura 22 – Medida PHA do detector selado de Kr/CO_2 com escala superior original da medida e a inferior convertida para energia conforme regressão linear dos picos de referência. Estão indicados os valores de referência 6,4 keV, 14,4 keV e 20,2 keV pelas linhas tracejadas.

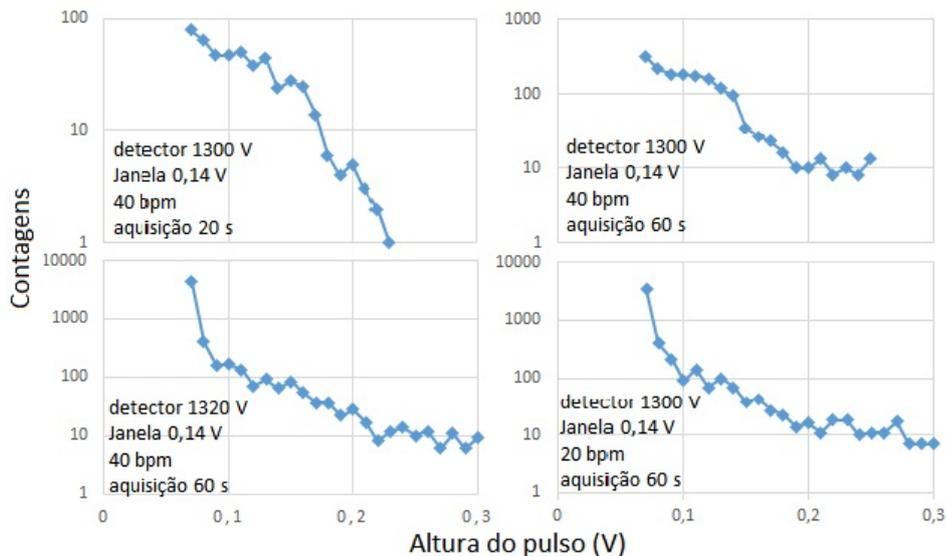


Figura 23 – Medidas PHA do detector de fluxo com eixo de contagens em escala logarítmica. As medidas foram realizadas com ganho de 8 vezes no amplificador e passo de 0,01 V. Demais parâmetros estão explicitados em cada gráfico: tensão no detector, tamanho da janela do SCA, bolhas por minuto (bpm) medida na válvula agulha e tempo de aquisição em cada ponto.

Figura 24 mostra os resultados obtidos.

Neste gráfico, apresentado em escala logarítmica, busca-se chamar a atenção para a região do gráfico entre 0,12 V e 0,20 V. O comportamento da curva sugere elevações que podem ser associadas com os picos principais localizados em 6,4 keV e 14,4 keV. Testes adicionais devem ser realizados para buscar uma melhor resolução nesta região permitindo uma identificação mais precisa. O pico presente no ponto 0,24 V na medida de 300 segundos deve ser desconsiderado pois é originário de uma perturbação momentânea no fluxo de gás, além de não estar presente em nenhuma outra medida.

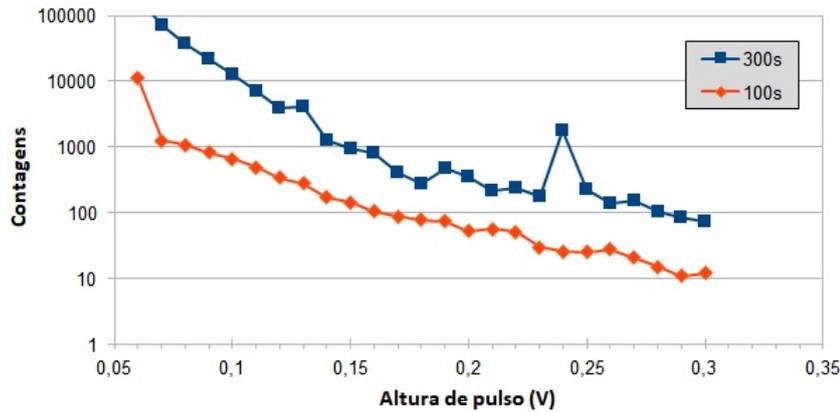


Figura 24 – Medidas PHA com detector de fluxo e tempo de aquisição de 100 segundos em laranja e 300 segundos em azul.

Com base nestes gráficos, foi escolhida uma janela para o SCA com nível inferior em 0,12 V e nível superior em 0,20 V contemplando a região onde acreditamos estar as emissões de interesse conforme resultados de PHA. Foi realizada, então, uma aquisição de espectro com a fonte de ^{57}Co posicionada em frente ao cristal LiF(200). Utilizando-se o programa desenvolvido para o controle do sistema cristal/detector, foi selecionada uma região de comprimento de onda próxima daquela esperada para a emissão da linha do Fe K_{α} e várias varreduras foram realizadas testando condições diferentes de aquisição. Um resultado é apresentado na [Figura 25](#). Note que neste gráfico, o eixo horizontal (em graus) indica o movimento angular do motor de passo.

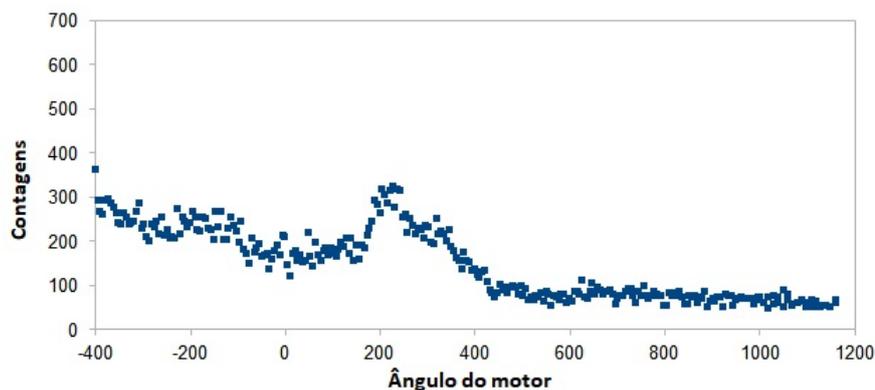


Figura 25 – Medida do espectro de emissões da amostra $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ com passos de $10,8^{\circ}$ e tempo de aquisição de 60 segundos por passo. O eixo Ângulo do motor se refere à rotação do motor de passo em graus.

Medindo a distância L entre o cristal e a amostra com o detector na posição onde foi obtido o pico de emissão, podemos usar a [Equação 1.3](#) para estimar o comprimento de onda da radiação detectada. Utilizando um paquímetro, medimos a distância do cristal até a amostra $L = 134,58 \text{ mm}$. Assim, inserindo os valores de espaçamento interplanar d do LiF(200) e o raio R do círculo de Rowland deste sistema de detecção na equação

abaixo, obtemos

$$\lambda = \frac{d}{R}L = \frac{0,2014 \times 10^{-6} \text{ mm}}{140 \text{ mm}} 134,58 \text{ mm} = 0,19360 \times 10^{-6} \text{ mm}$$

O resultado $0,19360 \text{ nm}$ é compatível com a emissão do $\text{Fe-}K_{\alpha}$ que possui comprimento de onda tabelado de $0,193725 \text{ nm}$ [18]. O valor tabelado do ângulo de incidência 2θ do $\text{Fe-}K_{\alpha}$ para o cristal $\text{LiF}(200)$ é $57,54^{\circ}$. Para comparação, foi realizada também uma medida do ângulo do cristal utilizando um transferidor que resultou em um valor aproximado 2θ de $57,4^{\circ}$.

Estas duas observações evidenciam o sucesso da detecção da emissão da radiação K_{α} do ferro pela fonte de ^{57}Co .

4 Conclusões

Os primeiros passos para a operacionalização sistema WDS envolveram ações de desenvolvimento da eletrônica de controle do motor de passo, responsável pelo movimento combinado cristal/detector, a recuperação do contador proporcional, a reunião e montagem dos módulos da eletrônica de contagens e o desenvolvimento dos programas de aquisição de PHA e movimento do cristal/detector para contagem de fótons em função do comprimento de onda. Estes foram os objetivos deste trabalho. Os resultados obtidos na aquisição dos espectros de PHA e contagens de fótons em função do comprimento de onda utilizando a fonte de ^{57}Co como fonte de fótons demonstram que os objetivos propostos foram atingidos.

4.1 Perspectivas

Será necessário o desenvolvimento contínuo do sistema de controle do equipamento, buscando a correção de eventuais erros de funcionamento e inclusão de funcionalidades que se mostrarem necessárias no uso frequente. Mais testes serão necessários para encontrar a melhor configuração de medida para o contador proporcional adaptado para fluxo, melhorando sua resolução. Para finalizar a operacionalização total do WDS acoplado ao MEV, ainda serão necessárias ações de vedação e controle de vácuo quanto ao encaixe do sistema no microscópio. Esta última etapa envolverá mudanças nas operações de vácuo e ventilação do MEV durante os procedimentos de troca de amostras, necessitando a implementação de um sistema *airlock* tendo em vista o aumento significativo do volume a ser bombeado do interior do tanque de WDS. Toda esta infraestrutura já está produzida necessitando ser instalada no MEV. Somente após esta finalização o sistema poderá ser utilizado para a aquisição de espectros de emissão de raios X induzidos por feixe de elétrons. A detecção de fótons apresenta a possibilidade de explorar outras opções de detectores proporcionais selados que utilizem diferentes misturas de gases, como por exemplo a mistura $\text{Kr}+\text{CO}_2$. Novos tipos de detectores, como semicondutores tipo PIN ou detectores tipo SDD (*Silicon Drift Detector*) podem ser usados para possivelmente trazer maior eficiência na aquisição de espectros.

Referências

- 1 XAVIER, P.; CARVALHO, H. de. *Preparação de cerâmicas nanoestruturadas de Ca₃Co₄O₉ para aplicação em dispositivos termoelétricos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alfnas, 06 2018.
- 2 GOLDSTEIN, J. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd. ed. New York: Springer, 2003.
- 3 WANG, Z. L.; LEE, J. L. Chapter 9 - electron microscopy techniques for imaging and analysis of nanoparticles. In: KOHLI, R.; MITTAL, K. (Ed.). *Developments in Surface Contamination and Cleaning (Second Edition)*. Second edition. Oxford: William Andrew Publishing, 2008. p. 395–443. ISBN 978-0-323-29960-2. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323299602000095>>.
- 4 KNOLL, G. F. *Radiation detection and measurement*. 4th. ed. Michigan: Wiley, 2010.
- 5 PECHOUSEK, J.; MASHLAN, M. Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the pxi/compact pci modular system. *Czechoslovak Journal of Physics*, Springer, v. 55, n. 7, p. 853–863, 2005.
- 6 KANAYA, K.; OKAYAMA, S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 5, p. 43–, 01 1972.
- 7 ORTEC. *Model 485 Amplifier Operating and Service Manual*.
- 8 ORTEC. *Model 550A Single-Channel Analyzer Operating and Service Manual*.
- 9 CORP., N. I. *What is LabVIEW?* 2021. Disponível em: <<https://www.ni.com/pt-br/shop/labview.html>>. Acesso em: 12/04/2021.
- 10 HAMMAD, A.; HAFEZ, A.; ELEWA, M. T. A labview based experimental platform for ultrasonic range measurements. *DSP Journal*, Citeseer, v. 6, n. 2, p. 1–8, 2007.
- 11 BANAS, W. et al. Simulation of the stewart platform carried out using the siemens nx and ni labview programs. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2014. v. 837, p. 537–542.
- 12 CORP., N. I. *User Guide NI USB-6008/6009*. 2015. Disponível em: <<https://www.ni.com/pdf/manuals/371303n.pdf>>. Acesso em: 12/04/2021.
- 13 CORP., N. I. *Specifications USB-6008*. 2017. Disponível em: <<https://www.ni.com/pdf/manuals/375295c.pdf>>. Acesso em: 12/04/2021.
- 14 CORP., N. I. *DAQ Getting Started Guide*. 2013. Disponível em: <<https://www.ni.com/pdf/manuals/373737h.pdf>>. Acesso em: 12/04/2021.
- 15 CORP., N. I. *NI-DAQmx and DAQ Device Installation Guide*. 2016. Disponível em: <<https://www.ni.com/pdf/manuals/373235aa.pdf>>. Acesso em: 12/04/2021.

-
- 16 PITRE, J. et al. *MOS The Mössbauer Effect*. Univerity of Toronto - Advanced Physics Laboratory, 2014. Disponível em: <<https://www.physics.utoronto.ca/~phy326/mos/>>. Acesso em: 03/06/2021.
- 17 HENDEE, C. F.; FINE, S.; BROWN, W. B. Gas-flow proportional counter for soft x-ray detection. *Review of Scientific Instruments*, v. 27, n. 7, p. 531–535, 1956.
- 18 BEARDEN, J. A. X-ray wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 39, n. 1, p. 78, 1967.

Anexos

