

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

**FLÁVIA FERREIRA FERNANDES**

**MEDIDAS DE SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL DE PRODUÇÃO DE RAIOS X  
CARACTERÍSTICOS DA CAMADA K INDUZIDOS POR ÍONS PESADOS**

**PORTO ALEGRE - RS  
2017**

**FLÁVIA FERREIRA FERNANDES**

**MEDIDAS DE SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL DE PRODUÇÃO DE RAIOS X  
CARACTERÍSTICOS DA CAMADA K INDUZIDOS POR ÍONS PESADOS**

**Tese apresentada ao Instituto de Física  
da Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Doutor em  
Ciências pelo programa de Pós-  
Graduação em Física.**

**Orientador: Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias**

**PORTO ALEGRE - RS  
2017**

*Dedico este trabalho a memória dos meus avós (Serafim e Martha) que sempre procuraram me ensinar, orientar e se manter por perto mesmo quando distantes; aos meus pais (Milton e Semara) por me amarem incondicionalmente e me apoiarem em todas as minhas decisões, sempre tentando me mostrar o caminho certo.*

*Amo vocês mais do que seja possível expressar.*

## **AGRADECIMENTOS**

### **À Deus,**

Por ter-me presenteado com tantas coisas boas e ser a minha sustentação em todas as etapas pelas quais passei.

### **Ao Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias,**

Por ter depositado sua confiança em mim e ter-me dado à honra de realizar este trabalho sob sua orientação. Agradeço imensamente por cada ensinamento técnico, profissional, ético e pessoal que a senhor me passou. Meu eterno respeito e admiração.

### **Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica,**

(Agostinho, Paulo, Leandro e Miro) pela paciência e dedicação de todos nos vários dias de medidas. Pela ajuda e fabricação de todos os aparatos experimentais utilizados para a realização deste trabalho. Pelas horas de conversas que me proporcionaram amadurecimento profissional e pessoal. O carinho e dedicação que tratam todos os estudantes que passam pelo laboratório.

Agradecimento em memória do técnico Paulo Roberto Borba. Foi um privilegio conhecer e conviver dois anos e meio com esse grande profissional e amigo.

Agradecimento aos alunos e técnicos Marcelo e Eduardo, que além de auxiliarem nas medidas, ficaram varias vezes até a noite para que eu conseguisse fazer os experimentos.

Agradeço imensamente aos meus colegas de Laboratório e grupo (Tatiele, Deiverti, Liana, Anaí, Mauricio, Claudia e Juliana) pela ajuda nas medidas, paciência e amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Lívio Amaral pela atenção, ensinamento e ajuda na realização desse trabalho.

Agradeço a todos os professores do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que de uma maneira ou outra sempre estiveram presentes na realização deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Pedro Grande e Prof. Dr. Marcos Vasconcellos.

Agradeço ao Fernando Toller, pelo apoio, força, dedicação, carinho e amor.

Agradeço a minha família e amigos que sempre estiveram por perto dando o apoio e amor necessários para que esse trabalho acontecesse.

Ao apoio financeiro: CNPq.

MUITO OBRIGADA.

*“Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso”.*

*(Charles Chaplin)*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO GERAL.....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO E ETAPAS .....</b>	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>25</b>
3.1	<i>Particle Induced X-Ray Emission (PIXE).....</i>	25
3.1.1	<i>Seção de Choque.....</i>	29
3.1.2	<i>Plane Wave Born Approximation (PWBA).....</i>	30
3.1.3	<i>Perturbed Stationary State (ECPSSR) .....</i>	32
3.1.4	<i>PIXE Usando Íons Pesados .....</i>	33
3.1.4.1	<i>Limitações da Análise de PIXE Usando Íons Pesados.....</i>	37
3.1.4.2	<i>Fluorescência Secundária .....</i>	37
3.1.4.3	<i>Efeitos de Carregamento Elétrico da Amostra.....</i>	38
3.1.4.4	<i>Efeitos de Estado de Carga do Íon Incidente .....</i>	38
3.2	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) .....</i>	39
3.2.1	<i>Fator Cinemático .....</i>	41
3.2.2	<i>Seção de Choque Diferencial.....</i>	42
3.2.3	<i>Seção de Choque de Freamento (Stopping Power) .....</i>	43
3.2.4	<i>Alargamento em Energia (Energy Straggling) .....</i>	44
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
4.1	O Sistema de PIXE do LII(IF-UFRGS) .....	46
4.1.1	<i>Medida de Corrente.....</i>	47
4.1.2	<i>Simulação da Eficiência do Detector Si(Li).....</i>	50
4.1.3	<i>GUPIXWIN .....</i>	52
4.2	O Sistema de RBS do LII(IF-UFRGS) .....	54
4.3	Deposição de Filmes Finos .....	55
4.4	Cálculo da Seção de Choque de Produção de Raios X Característicos pelo Método Matemático ISICS14.....	57
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>58</b>
5.1	Calibração do Detector Si(Li).....	59
5.2	Eficiência do Detector de Si(Li) .....	62
5.3	Resultados de RBS .....	68
5.4	Resultados de PIXE .....	71

5.4.1	<i>Filtros</i> .....	72
5.4.2	<i>Radiação de Fundo</i> .....	75
5.4.3	<i>Seção de Choque Total de Produção de Raios X Característicos da Camada K de Elementos como Ti, Cr, Ni e Zn Induzidos por Íons de Cloro</i> .....	77
5.4.4	<i>Seção de Choque Total de Produção de Raios X Induzidos pela Auto-ionização do íon de Cl<sup>5+</sup></i> .....	85
	<b>CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS</b> .....	<b>98</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>102</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>108</b>
	Apêndice A .....	108
	Apêndice B.....	112

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ECPSSR – *Perturbed Stationary State*

IF – Instituto de Física

LII – Laboratório de Implantação Iônica

PIXE – Particle Induced X-Ray Emission

PWBA – *Plane Wave Born Approximation*

RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Níveis de energia e transições eletrônicas por emissão de raios X característicos .....	27
Figura 2: Principais componentes do background em um espectro de PIXE.....	28
Figura 3: Múltiplas ionizações causadas pela interação de diferentes íons com a amostra de Ca.....	36
Figura 4: Esquema simplificado de aquisição do espectro de RBS com feixe de energia $E_0$ incidindo em um filme de composição A+B sobre um substrato C .....	40
Figura 5: Configuração esquemática de colisão elástica onde os ângulos de incidência $\theta_1$ e de saída $\theta_2$ são medidos em relação à normal da amostra .....	42
Figura 6: Esquema do acelerador de partículas Tandem de LII(IF-UFRGS).....	45
Figura 7: Esquema da câmara de reações da técnica PIXE .....	48
Figura 8: Esquema da câmara de reações da técnica PIXE com o copo de Faraday e o porta-amostra isolado.....	48
Figura 9: Foto da câmara de reações com o copo de Faraday .....	49
Figura 10: Foto do porta-amostra com capacidade de 5 amostras utilizado em todas as medidas realizadas neste trabalho .....	49
Figura 11: Foto de dentro da câmara de reações utilizada no programa ImageJ .....	51
Figura 12: Esquema da distância da fonte ao detector e espessuras de parte do detector .....	51
Figura 13: Esquema de deposição de filmes finos por Magnetron Sputtering AJA International ATC ORION 8 UHV .....	56
Figura 14: Ajuste Gaussiano dos picos de $K_\alpha$ e $K_\beta$ do Se medido a partir do padrão Micromatter® de CdSe com feixe de prótons com 2 MeV de energia.....	59
Figura 15: Calibração em energia para os padrões da Micromatter®.....	61
Figura 16: Calibração de largura obtida através dos padrões da Micromatter® .....	61
Figura 17: Simulação da eficiência absoluta do detector de Si(Li) do LII feito pelo programa DETMC .....	63
Figura 18: Simulação da eficiência intrínseca do detector de Si(Li) feito pelo programa DETMC .....	63
Figura 19: Cálculo do ângulo sólido do detector de Si(Li) a partir da Equação 37 ....	66
Figura 20: Gráfico da eficiência intrínseca em função da energia (em keV) da simulação DETMC e valor obtido experimentalmente.....	67

Figura 21: Gráfico da eficiência intrínseca em função da energia (em keV) dos raios X característicos. Os ajustes de dois modelos simples (segundo as equações 41 (linha verde) e 42 (linha azul)) para a eficiência também são mostrados.....	68
Figura 22: Espectro de RBS mostrando o número de íons de He <sup>+</sup> retroespalhados em função do canal para a amostra de titânio (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	69
Figura 23: Espectro de RBS mostrando o número de íons de He <sup>+</sup> retroespalhados em função do canal para a amostra de cromo (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	70
Figura 24: Espectro de RBS mostrando o número de íons de He <sup>+</sup> retroespalhados em função do canal para a amostra de níquel (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	70
Figura 25: Espectro de RBS mostrando o número de íons de He <sup>+</sup> retroespalhados em função do canal para a amostra de zinco (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	71
Figura 26: Esquema visto de cima da câmara de reação da técnica PIXE .....	73
Figura 27: Espectro de raios X da pastilha de carbono vítreo induzidos por íons de Cl <sup>5+</sup> com energia de 6MeV. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante os experimentos. Linha preta: Espectro de PIXE sem a interferência de nenhum filtro entre a amostra e o detector; Linha azul: Espectro de PIXE com o filtro número 3 entre a amostra e o detector; Linha vermelha: Espectro de PIXE com o filtro número 4 entre a amostra e o detector; Linha verde: Espectro de PIXE com o filtro número 6 entre a amostra e o detector.....	75
Figura 28: Espectro de PIXE induzido por íons de Cl <sup>5+</sup> com energia de 8MeV em alvo de carbono vítreo (pontos pretos) e respectivo ajuste utilizando a Equação 44 (linha azul e vermelha utilizando o ajuste descrito pela Equação 45 e Equação 46, respectivamente). Os parâmetros mais relevantes da equação encontram-se marcados no gráfico.....	77
Figura 29: Espectro de raios X do filme fino de Ti sobre substrato de carbono vítreo induzido por íons de Cl <sup>5+</sup> com energia de 10 MeV (círculos pretos). Linha vermelha: ajuste realizado com o auxílio da Equação 44 .....	78
Figura 30: Seção de choque de produção de raios X da camada K do Ti em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; curva preta: cálculo ECPSSR; As unidades da seção de choque e da	

energia do íon incidente são barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente .....79

Figura 31: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Ti em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; Quadrados azuis: Helsinki; Estrelas rosas: Universidade de Madrid; Triângulo laranjas: Tanis et. al.; As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são apresentadas em barn(b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente .....81

Figura 32: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Cr em função da energia do íon incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva verde: cálculo ECPSSR; Curva azul: cálculo ECPSSR com a opção de tratamento relativístico do projétil (RECPSSR); Curva rosa: cálculo ECPSSR com aproximações analíticas para os efeitos de perda de energia (ECPSShsR); Curva laranja: cálculo da ECPSSR usando tratamento relativístico do projétil e aproximações analíticas para efeitos de perda de energia (RECPSShsR). As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são apresentados em barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente .....82

Figura 33: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Ni em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; curva preta: cálculo ECPSSR; As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente. ....83

Figura 34: Seção de choque de produção de raios X da camada K do Zn em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; curva preta: cálculo ECPSSR; As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente .....83

Figura 35: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Zn em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; Quadrados azuis: Helsinki; Estrelas rosas: Universidade de Madrid; As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são apresentadas em barn(b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente .....84

- Figura 36: Espectro da indução de raios X característicos induzidos pelo impacto de feixe de prótons com 2 MeV de energia (linha vermelha) e feixe de  $\text{Cl}^{4+}$  com 4 MeV de energia (linha preta) na amostra de carbono vítreo. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante os experimentos. O espectro de prótons foi multiplicado por 1000 para uma melhor visualização dos resultados .....86
- Figura 37: Espectros de raios X característicos induzidos por feixe de cloro. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante os experimentos. Linha vermelha com pontos quadrados:  $\text{Cl}^{4+}$  com energia de 4 MeV. Linha preta com pontos:  $\text{Cl}^{4+}$  com energia de 6 MeV; Linha azul com triângulos:  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 8 MeV; Linha verde com triângulos:  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV .....87
- Figura 38: Largura dos picos de transições  $K_{\alpha}$  do Cl em função da energia de interação do feixe de cloro. Neste caso, alvos de carbono vítreo foram irradiados com íons de cloro, conforme a Figura 33. Círculos pretos: íons de  $\text{Cl}^{4+}$ ; Quadrados pretos: íons de  $\text{Cl}^{5+}$ ; Linha vermelha: ajuste linear dos resultados experimentais ...88
- Figura 39: Espectros de raios X obtidos para íons de  $\text{Cl}^{4+}$  (linha preta com pontos) e  $\text{Cl}^{5+}$  (linha vermelha com quadrados) de 6 MeV de energia em função da energia das transições. O alvo é carbono vítreo. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante o experimento .....89
- Figura 40: Taxas de transições  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  do cloro induzidas por íons de  $\text{Cl}^{4+}$  (quadrado preto) e por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  (triângulo preto) interagindo com carbono vítreo e íons de  $\text{C}^{+}$  (círculos vermelho) e íons de  $\text{C}^{3+}$  (losango vermelho) interagindo com LiCl. A linha azul representa os cálculos de Scofield para taxas de transições  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  do cloro .....91
- Figura 41: Espectro de raios X característico do filme de Ti sobre carbono vítreo induzido por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (triângulo vermelho); Espectro de raios X característico da pastilha de carbono vítreo induzido por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (círculo azul); Resultado da subtração dos espectros de raios X de Ti e carbono vítreo induzidos por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com 10 MeV de energia (quadrado preto). As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante o experimento.....92
- Figura 42: Espectro de raios X característico do filme de Ni sobre carbono vítreo induzido por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (triângulo vermelho); Espectro de raios X característico da pastilha de carbono vítreo induzido por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (círculo azul); Resultado da subtração dos espectros de raios X

de Ni e carbono vítreo induzidos por feixe de $\text{Cl}^{5+}$ com 10 MeV de energia (quadrado preto). As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante o experimento.....	93
Figura 43: Espectro de raios X do alvo de Ti induzidos por íons de $\text{Cl}^{5+}$ com energia de 10 MeV (círculo preto) e ajuste conforme a Equação 44 (linha vermelha) para a obtenção das áreas das transições K do cloro.....	94
Figura 44: Espectro de raios X do alvo de Ni induzidos por íons de $\text{Cl}^{5+}$ com energia de 10 MeV (círculo preto) e ajuste conforme a Equação 44 (linha vermelha) para a obtenção das áreas das transições K do cloro.....	95
Figura 45: Seção de choque torak de produção de raios X característico da camada K do Cl induzidas por íon de Cl interagindo com um filme fino de Ti depositado sobre carbono vítreo (quadrado preto); Ajuste linear dos resultados experimentais (linha vermelha) .....	96
Figura 46: Seção de choque total de produção de raios X característico da camada K do Cl induzidas por íon de Cl interagindo com um filme fino de Ni depositado sobre carbono vítreo (quadrado preto); Ajuste linear dos resultados experimentais (linha vermelha) .....	96
Figura B1: Espectro de RBS mostrando o número de íons de $\text{He}^+$ retroespalhados em função do canal para a amostra de cromo (linha vermelha). Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	113
Figura B2: Espectro de RBS mostrando o número de íons de $\text{He}^+$ retroespalhados em função do canal para a amostra de titânio (linha vermelha). Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	113
Figura B3: Espectro de RBS mostrando o número de íons de $\text{He}^+$ retroespalhados em função do canal para a amostra de níquel (linha vermelha). Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul) .....	114
Figura B4: Valores de seção de choque de ionização por $\text{C}^{4+}$ , de camada K de Ti obtidos neste trabalho e valores da teoria ECPSSR (linha contínua).....	115
Figura B5: Valores de seção de choque de ionização por $\text{C}^{4+}$ , de camada K de Cr obtidos neste trabalho e valores da teoria ECPSSR (linha contínua).....	115
Figura B6: Valores de seção de choque de ionização por $\text{C}^{4+}$ , de camada K de Ni obtidos neste trabalho e valores da teoria ECPSSR (linha contínua).....	116
Figura B7: (a) Espectro de PIXE de Al e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	117

Figura B8: (a) Espectro de PIXE de SiO e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	117
Figura B9: (a) Espectro de PIXE de Ti e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	118
Figura B10: (a) Espectro de PIXE de Ni e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	118
Figura B11: (a) Espectro de PIXE de SiO e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	119
Figura B12: (a) Espectro de PIXE de Ti e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	120
Figura B13: (a) Espectro de PIXE de Ni e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para camada K de Al e valores teóricos.....	120
Figura B14: Espectro de PIXE para alvo de Ni e feixe de íons de C <sup>+</sup> (linha preta) e moléculas de C <sub>2</sub> <sup>+</sup> (linha vermelha) .....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distância da fonte ao detector e espessuras de partes do detector conforme o esquema apresentado na Figura 12.....	52
Tabela 2: Parâmetros da deposição de filmes finos.....	56
Tabela 3: Relação de canal, energia (keV), largura e o desvio padrão das Gaussianas .....	60
Tabela 4: Valores obtidos na simulação da eficiência absoluta e intrínseca .....	64
Tabela 5: Valores médios e desvio padrão obtidos para H de cada elemento.....	65
Tabela 6: Espessuras dos filmes finos utilizados neste trabalho expressas em átomos/cm <sup>2</sup> , nanômetro e densidades atômicas (átomo/cm <sup>3</sup> ) de cada elemento .....	71
Tabela 7: Espessura média e desvio padrão dos filtros de Mylar .....	74
Tabela 8: Valor de $\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) de cada elemento utilizado .....	74
Tabela 9: Alcance dos íons de Cl e C nas amostras de carbono e cloreto de lítio....	90
Tabela 10: Valores dos parâmetros do ajuste da Equação 46 nos espectros de raios X de Ti e Ni induzidos por íons de Cl, figuras 45 e 46, respectivamente .....	97
Tabela B1: Áreas dos picos K <sub><math>\alpha</math></sub> e K <sub><math>\beta</math></sub> do Ni induzidos com íons de C <sup>+</sup> e moléculas de C <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	121

# Resumo

---

As seções de choque de produção de raios X são fundamentais para espectroscopias que utilizam raios X característicos. O conhecimento prévio de tais seções de choque permite a caracterização elementar de alvos através da técnica PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) que, em geral, utiliza prótons de alguns milhões de elétrons-volt. Seções de choque de produção de raios X induzidas por prótons são bem conhecidas e relativamente bem descritas por modelos teóricos. Em contrapartida, as seções de choque de produção de raios X induzidas por íons pesados são escassas e de difícil interpretação.

A presente tese tem, como objetivo principal, medir as seções de choque de produção de raios X característicos de camada K induzidos por íons de cloro com energia entre 4 e 10 MeV. Para cobrir tal faixa de energia, íons de cloro com estado de carga 4+ e 5+ foram utilizados. Filmes finos de Ti, Cr, Ni e Zn foram depositados sobre carbono vítreo utilizando-se a técnica de *sputtering*. Apenas transições da camada K foram consideradas neste trabalho.

Também foram medidas as taxas de produção de raios X auto induzidos do próprio cloro quando interage com um alvo grosso de carbono. Finalmente, uma medida recíproca foi realizada onde o íon incidente era o carbono e o alvo era o cloro na forma de cloreto de lítio.

No que diz respeito às seções de choque de produção de raios X característicos da camada K induzidas por íons de cloro, as seções de choque aumentam a medida que a energia dos íons de cloro aumenta. Além disso, uma comparação entre as seções de choque obtidas para os diferentes elementos mostra que as seções de choque diminuem à medida que o número atômico dos elementos aumenta. Em geral, a teoria ECPSSR subestima as seções de choque de produção de raios-X por algumas ordens de grandeza. No entanto, conforme o número atômico do alvo aumenta, a diferença entre esse modelo e os dados experimentais tendem a diminuir. O papel da captura eletrônica e possíveis mecanismos responsáveis por esses efeitos são discutidos.

Para a auto-ionização do feixe de cloro quando interagem com um alvo grosso de carbono, os resultados indicam que a produção de raios X do projétil aumenta em

função da energia do feixe para o intervalo de energia estudado. Os efeitos devidos ao estado da carga do projétil parecem ser de menor importância para baixas velocidades do íon. As razões de transição  $K\beta/K\alpha$  do cloro obtidas a partir de cloro atuando como um projétil interagindo com um alvo de carbono são cerca da metade do valor quando comparadas com as razões  $K\beta/K\alpha$  de cloro obtidas quando um alvo de LiCl é bombardeado com íons  $C^+$  e  $C^{3+}$  com energias entre 2 e 6 MeV. Possíveis mecanismos responsáveis por tal diferença são discutidos neste trabalho.

# Abstract

---

X-ray production cross sections are of utmost importance as far as X-ray spectrometry techniques are concerned. Techniques like PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) benefit from these cross sections. Usually, PIXE makes use of MeV protons since X-ray production cross sections induced by protons have been extensively studied in the past. On the other hand, X-ray production cross sections induced by heavy ions are much less known and only a few ion-target combinations have been measured.

The present work deals with the measurement of the X-ray production cross sections induced by chlorine ions interacting with thin Ti, Cr, Ni and Zn films deposited over vitreous carbon through sputtering. The experiments covered the energy range between 4 and 10 MeV. To that end, chlorine ions with charge states of 4+ and 5+ were employed in the experiments. Only K shell transitions were considered in the present study.

Besides, chlorine self-induced X-ray yields were measured during the interaction of chlorine ions with a thick carbon target. Finally, a reciprocal measurement employing carbon ions interacting with lithium chloride was carried out as well.

The K shell X-ray production cross sections of Ti, Cr, Ni and Zn induced by chlorine ions increase as a function of the bombarding energy. Moreover, the cross sections decrease for increasing atomic number. In general, the ECPSSR theory underestimates the experimental cross sections by several orders of magnitude. However, the difference between the calculations and the experimental results tend to decrease as the atomic number increases. The role of the electronic capture and possible mechanisms behind this behaviour are discussed.

Concerning the self-ionization of the chlorine ions interacting with a thick carbon target, the results show that the X-ray yields increase as a function of the chlorine bombarding energy. The results appear to be not sensitive to the charge state of the chlorine ions.

Finally, the  $K\beta/K\alpha$  transition ratios of chlorine when chlorine acts as a projectile interacting with a carbon target are about half the values when compared with the reciprocal situation, namely when a lithium chloride target is bombarded with  $C^+ e C^{3+}$

ions between 2 and 6 MeV. Possible mechanisms responsible for this difference are discussed.

# 1

## Introdução Geral

---

A técnica *Particle Induced X-ray Emission* (PIXE) tem sido amplamente empregada para a caracterização elementar e determinação de impurezas a um nível de partes por milhão em amostras de diversas origens. Conhecer a concentração elementar é de fundamental importância para pesquisas científicas e tecnológicas e vem sendo empregadas em diversas aplicações, tais como a análise de cérebros de ratos com dietas diferentes, o estudo de migração de elementos em alimentos enlatados durante a interação entre a lata e o alimento por ela acondicionado (NIEKRASZEWICZ, 2010), a caracterização de vinhos (SANTOS, 2010) e erva mate (GIULIAN, 2005), e estudos de dosagem de elementos tóxicos (SALEH, 1982) dentre outros. Além disso, seu caráter multielementar, a preparação relativamente simples das amostras na maioria dos casos, o baixo *background*, uma maior profundidade de penetração do feixe, e a possibilidade de realizar medidas em pressão ambiente e em amostras que não podem ser seccionadas (DUPOIS, 2010) são algumas das vantagens que possuem esta técnica.

Na técnica PIXE, a amostra é irradiada com um feixe de íons que interage com a amostra, resultando em vários fenômenos físicos, como a indução de raios X característicos. A emissão de raios X característicos é decorrente da ionização de camadas eletrônicas mais internas dos átomos da amostra causada pela passagem do íon incidente. A intensidade de emissão é proporcional à concentração deste elemento na amostra. Em geral, detectores de Si(Li) permitem a detecção de raios X característicos de elementos com número atômico maior do que 10.

Dentre os vários programas utilizados para a análise de espectros de raios X característico, podemos citar o GUPIXWIN (CAMPBELL, 2000) e o GeoPIXE (RYAN, 1995). Tais programas utilizam as seções de choque de produção de raios X para as

camadas K, L e M induzidos por prótons e partículas alfa para efetuar a quantificação dos elementos presentes na amostra. A exatidão na determinação das seções de choque define a qualidade das análises.

Estudos mais detalhados sobre a ionização de camadas internas induzidas por íons leves iniciaram-se na década de 60 com os trabalhos de Brandt et. al. (BRANDT, 1966). Estes e diversos outros trabalhos subsequentes levaram à criação da teoria *Perturbed Stationary State* (ECPSSR) (BRANDT & LAPICKI, 1981). Essa teoria serve de base para cálculos da seção de choque de ionização de camadas K, L e M induzidas por prótons e íons leves. Dados experimentais de seção de choque de produção de raios X em maior abundância são referentes à ionização de camada K induzidos com prótons. Para esta situação, existem várias compilações de dados, ajustes empíricos e comparações com as teorias *Plane Wave Born Approximation* (PWBA), ECPSSR e suas modificações (KAHOUL, 2012; PAUL, 1989; LAPICKI, 2005). Já para seções de choque de ionização da camada K por partículas alfa existem poucas compilações de dados experimentais (PAUL, 1993). A situação é mais complexa quando tratamos de ionizações das camadas L e M (BERTOL, 2014). Nestes casos, as transições internas entre subcamadas dificultam os trabalhos tanto sob o ponto de vista experimental quanto teórico. Logo, há uma grande necessidade de um maior número de medidas experimentais de seção de choque de ionização.

O cenário se torna mais complexo quando se trata da indução de raios X característicos por íons pesados. Neste caso, diversos efeitos como a captura de elétrons do alvo pelo íon incidente e a ionização múltipla dos átomos do alvo dificultam tanto as medidas experimentais como sua interpretação sob o ponto de vista teórico (MIRANDA, 2006). A teoria ECPSSR tem sido aplicada no caso de íons pesados com sucesso mais limitado, mostrando, em geral, maiores discrepâncias com os resultados experimentais para altas energias de íon incidente (YU, 2004; VERMA, 2007).

Os últimos 10 anos foram marcados pelo surgimento de novas técnicas que utilizam feixes iônicos energéticos. Em particular, a técnica MeV-SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry with MeV Ions*) emprega íons pesados como C, O, Cl e Cu de alguns MeV para produzir o desbastamento do alvo. As espécies ejetadas são

detectadas por um espectrômetro de massa baseado na técnica de tempo de voo. Diferentemente da técnica PIXE, a técnica MeV-SIMS é capaz de detectar aglomerados presentes na amostras permitindo, por exemplo, a identificação de proteínas (B. JONES, 2011.) A utilização dessa técnica simultaneamente com PIXE permite a caracterização elementar e de aglomerados das amostras, levando a pesquisa científica com feixes de íons a um novo patamar. Porém, para que o acoplamento dessas técnicas se torne realidade, faz-se necessário o conhecimento das seções de choque de produção de raios X induzidas por íons pesados. O escopo do presente trabalho concentra-se exatamente neste ponto.

No capítulo 2 são apresentados o objetivo deste trabalho e as etapas necessárias para se atingir tal objetivo, enquanto no capítulo 3 é realizada uma revisão sobre os princípios físicos das técnicas utilizadas neste trabalho. No capítulo 4, serão apresentados os materiais e métodos utilizados e, no capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos das seções de choque total de produção de raios X característico de elementos como Ti, Cr, Ni e Zn induzidos por íons de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$ . Também será apresentado resultados da auto-ionização do feixe de Cl e o método experimental utilizado para o cálculo da eficiência intrínseca do detector de Si(Li). Por fim, serão apresentadas as conclusões finais e as perspectivas para a continuidade deste trabalho.

# 2

## Objetivo e Etapas

---

O objetivo principal deste trabalho é estudar as seções de choque total de produção de raios X das camadas K do Ti, Cr, Ni e Zn induzidas por íons de cloro energéticos. Todas as medidas experimentais envolvidas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Para atingir tal objetivo, as seguintes etapas foram desenvolvidas no presente trabalho:

- Desenvolver um protocolo para a medida da eficiência intrínseca do detector de Si(Li) da linha de PIXE do LII (IF-UFRGS);
- Simulação da eficiência absoluta e intrínseca do detector de Si(Li) utilizando o software DETMC;
- Produção de alvos finos sobre carbono vítreo;
- Caracterização dos alvos produzidos com o auxílio da técnica RBS.
- Medidas das seções de choque totais de produção de raios X induzidas por íons de cloro com estado de carga 4+ e 5+ em elementos como titânio, cromo, níquel e zinco.
- Comparação das seções de choque experimentais com modelos baseados nas teorias PWBA, ECPSSR e suas variações.
- Estimativas de seção de choque da auto-ionização do feixe de cloro.

# 3

## Fundamentos Teóricos e Experimentais

---

Como foi apresentado no capítulo anterior, o objetivo deste trabalho é estudar e medir a seção de choque total de produção de raios X característicos induzidos por íons de cloro. Para tanto, é necessário ter um conhecimento básico sobre as principais técnicas utilizadas neste trabalho: *Particle-Induced X-ray Emission* (PIXE) e *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS).

### 3.1 *Particle Induced X-Ray Emission* (PIXE)

A técnica PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) foi proposta em 1970 por Johansson na Universidade de Lund (Suécia) e, em poucos anos, se disseminou por diversos laboratórios no mundo devido às suas diversas características peculiares. É uma técnica multielementar, não destrutiva e com limite de detecção da ordem de partes por milhão (ppm). Essas características fazem com que a técnica tenha aplicações em biologia, geologia, arqueologia, e mesmo nos estudos de obras de arte dentre outras. Essa técnica é útil, por exemplo, na quantificação de elementos, podendo fornecer respostas a perguntas relacionadas à proveniência e autenticidade da amostra.

Esta técnica baseia-se, essencialmente, na espectroscopia de raios X, em que um feixe de partículas eletricamente carregadas (usualmente prótons de alguns MeV de energia) é usado para ionizar camadas eletrônicas internas (geralmente camadas K ou L) dos átomos da amostra. A ionização pode ocorrer quando um feixe de

partículas eletricamente carregadas é acelerado contra um alvo e, consecutivamente, interage com os átomos deste alvo através de um potencial Coulombiano, perdendo energia. Neste processo de transferência de energia entre o feixe e os átomos do alvo, elétrons das camadas mais internas dos átomos podem ser ejetados, deixando assim uma vacância em seu lugar. O átomo, então, se encontra em um estado excitado que tende a restabelecer seu estado de menor energia reordenando seus elétrons nas diversas camadas. Elétrons que estão nas camadas mais externas tendem a preencher esta vacância, sendo que tal transição pode resultar na emissão de um raio X com energia igual à diferença de energia entre as camadas eletrônicas envolvidas na transição e, portanto, é chamado de raio X característico.

A classificação dos raios X característicos é de acordo com a transição eletrônica que originou o processo, como podemos observar na Figura 1. Por exemplo, se o fóton é proveniente da transição do elétron da camada L para a vacância da camada K, este é chamado de  $K_{\alpha}$ , enquanto que se o fóton é proveniente de uma transição da camada M para a K, é denominado  $K_{\beta}$ . Esta notação é extensível para as transições eletrônicas que envolvem outras camadas.

O espectro de raios X detectados, na técnica PIXE, possui duas componentes principais: o conjunto de picos característicos dos átomos que compõem a amostra e o *background* (ou radiação de fundo). A função resposta do detector, específica de cada equipamento, é que molda a forma final do espectro de radiação eletromagnética.

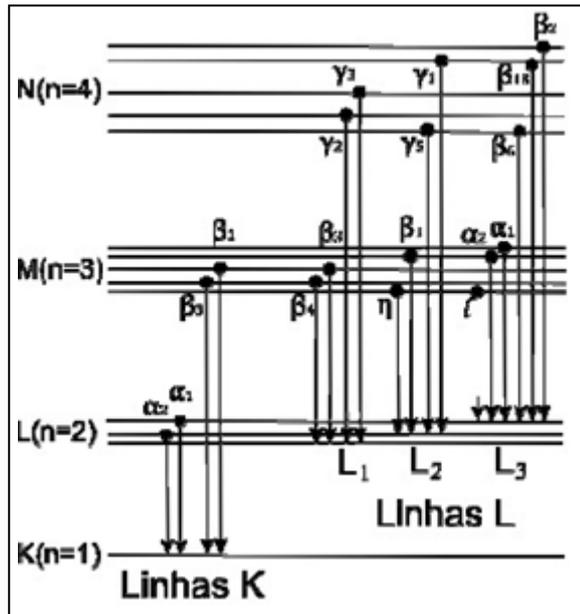


Figura 1: Níveis de energia e transições eletrônicas por emissão de raios X característicos.

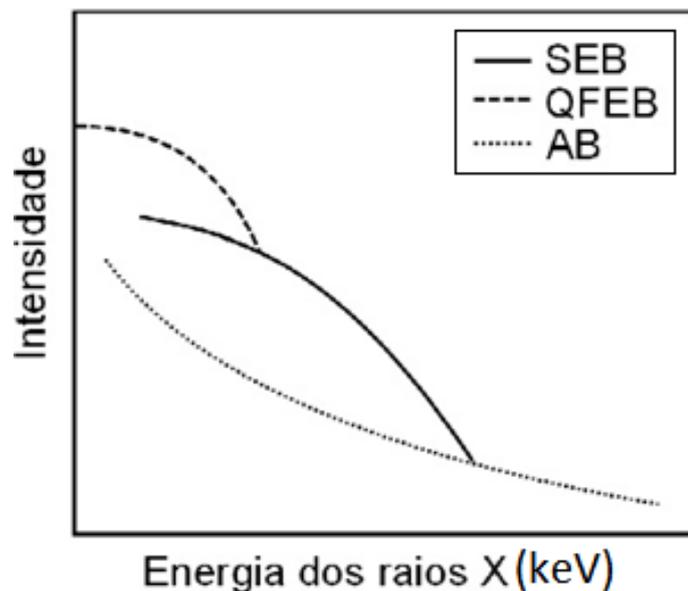
A radiação de fundo devido ao *Bremsstrahlung* (ou radiação de freamento) é um dos principais fatores determinantes do limite de detecção para um elemento pertencente a uma amostra. Em um espectro de raios X induzidos por prótons, ele é muito menor quando comparado ao induzido por feixes de elétrons. Esta região do espectro é atribuída a diversos fatores, tais como:

- *Secondary Electron Bremsstrahlung* (SEB): no processo de interação íon-matéria, o íon perde energia ao longo de sua trajetória no material, sendo freado constantemente. Ao mesmo tempo, elétrons secundários são emitidos dos átomos que constituem o alvo. A contribuição devida ao íon incidente pode ser considerada desprezível, mas a radiação de freamento obtida pelos elétrons secundários pode constituir uma fração apreciável da intensidade do espectro observado para energias de emissão abaixo de 10 keV. Em geral, todo espectro PIXE apresenta raios X sobrepostos com o fundo gerado por elétrons secundários. A razão entre a intensidade desses raios X característicos com as respectivas radiações de fundo está diretamente relacionada com a sensibilidade da técnica.
- *Quase-free Electron Bremsstrahlung* (QFEB): proveniente do espalhamento de elétrons atômicos pelo campo Coulombiano do projétil. Neste caso, a velocidade dos elétrons do alvo deve ser muito menor que a

do projétil, de tal forma que eles podem ser considerados livres e em repouso.

- *Atomic Bremsstrahlung (AB)*: ocorre quando o elétron de uma camada mais interna do átomo é excitado até o estado contínuo, e então retorna ao seu estado original.

A Figura 2 apresenta em uma forma esquemática da contribuição destes efeitos.



**Figura 2: Principais componentes do background em um espectro de PIXE (ISHII, 1987).**

Em princípio, a técnica PIXE pode utilizar prótons com energias mais baixas (da ordem de 1 MeV ou menos) (MIRANDA, 1996) do que o usual. As duas principais vantagens da técnica PIXE utilizando prótons de mais baixa energia são (VERMA, 2007):

- Os limites mínimos detectáveis são deslocados em direção a elementos mais leves;
- A razão de radiação secundária para primária diminui.

A limitação de baixa energia para a técnica PIXE diminui a sensibilidade (uma ou duas ordens de grandeza) devida à baixa seção de choque de produção de raios X (VERMA, 2007). Além disso, quando utilizamos feixes de baixa energia, necessitamos de tempos mais longos de medida. Desta maneira, há a possibilidade de geração de danos aos alvos devido à maior quantidade de carga acumulada (MIRANDA, 1996).

Nas próximas seções será descrito o modo de obtenção das concentrações elementares através dos espectros de PIXE, as duas principais teorias que prevêm o comportamento da seção de choque de produção de raios X característico dependendo do íon e do alvo a ser analisados e a utilização de íons pesados para esta técnica.

### 3.1.1 Seção de Choque

A colisão ou interação de duas partículas é geralmente descrita em termos de seção de choque. Essa quantidade informa, essencialmente, a probabilidade de ocorrência de uma reação para um determinado conjunto de parâmetros experimentais. Por este motivo, a unidade de seção de choque é barn (b), sendo que  $1\text{b} = 10^{-24}\text{ cm}^2$ . Finalmente, a seção de choque pode ser obtida teoricamente se a forma de interação básica entre as partículas é conhecida.

Alguns íons com energias da ordem de MeV percorrem uma trajetória aproximadamente retilínea dentro de um sólido de densidade  $\rho$ , gerando uma região de ionização cilíndrica ao longo da trajetória. O perfil de energia ao longo desse cilindro é expresso através do poder de freamento  $S_M$  da matriz como:

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

Desta forma, o número de ionizações da camada  $K$  ( $dN_K$ ) de um determinado elemento  $Z$  em uma amostra com espessura infinitesimal  $dx$  pode ser escrita segundo a equação abaixo,

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

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

O número de raios X da camada K de uma linha espectral pode ser obtido através da fluorescência  $\omega_{K,Z}$  e da fração de intensidade de transição  $b_{K,Z}$ . O fóton emitido é detectado em um ângulo sólido  $\Omega/4\pi$  correspondente à área do detector que é irradiada. A intensidade ou taxa final de produção de raios X prevista  $Y_Z$  para uma transição K induzida por um próton de energia  $E$  é descrita pela expressão matemática 3.

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

onde  $T_Z(E)$  é o termo de transmissão dos raios X característicos ao passarem pela matéria até o detector (JOHANSSON & CAMPBELL, 1988; TABACNIKS, 1983).

A Equação 3 pode ser reescrita de uma forma mais prática sob o ponto de vista experimental (JOHANSSON, CAMPBELL & MALMQVIST, 1995). Se  $Y_I(Z)$  é a taxa teórica de produção de raios X por unidade de ângulo sólido por unidade de carga dos prótons ( $\mu\text{C}$ ) e por unidade de concentração, então a taxa de produção de raios X experimental  $Y(Z)$  é dada por:

$$Y(Z) = Q f_Q \Omega \varepsilon_Z^i T_Z C_Z Y_I(Z) \quad (4)$$

onde  $Q$  é a medida experimental da carga do feixe, e  $f_Q$  é um fator de conversão da carga absoluta. A obtenção das concentrações elementares através dos espectros de PIXE é baseada nas equações 3 e 4.

### 3.1.2 Plane Wave Born Approximation (PWBA)

Em 1958, Merzbacher e Lewis publicaram cálculos que obtinham a seção de choque de ionização da camada interna de um átomo usando a aproximação de Born de primeira ordem em teoria de espalhamento (MERZBACHER, 1958). Essa teoria foi chamada de *Plane Wave Born Approximation* (PWBA) e é aplicável quando o número atômico do alvo é muito maior que o do íon incidente, e para velocidade do íon muito maior que a velocidade de Bohr.

A seção de choque ( $\sigma_s^{PWBA}$ ) no centro de massa do sistema projétil-átomo é dada por:

$$\sigma_s^{PWBA} = \sigma_{os} \theta_s^{-1} F_s \left( \frac{n_s}{\theta_s^2}, \theta_s \right) \quad (5)$$

onde:

$$\sigma_{os} = 8\pi a_0^2 \left( \frac{Z_1^2}{Z_{2s}^4} \right) \quad (6)$$

$$\theta_s = 2n^2 \frac{U_{2s}}{Z_{2s}^2} \quad (7)$$

$$n_s = 2 \frac{E_1}{M_1 Z_{2s}^2} \quad (8)$$

onde  $Z_1$ ,  $E_1$  e  $M_1$ , são o número atômico, a energia e a massa do projétil, respectivamente.  $Z_{2s}$  é o número atômico efetivo do átomo conforme visto pelo elétron em uma camada interna  $s$ ,  $a_0$  é o raio de Bohr,  $\theta_s$  é a energia de ligação reduzida,  $U_{2s}$  é a energia de ligação observada e  $n_s$  é a energia reduzida do íon.

A função  $F_s$  é chamada seção de choque universal reduzida e pode ser escrita segundo a Equação 9.

$$F_s \left( \frac{n_s}{\theta_s^2}, \theta_s \right) = \left( \frac{n_s}{\theta_s^2} \right) f_s(n_s, \theta_s) \quad (9)$$

onde:

$$f_s(n_s, \theta_s) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{dQ}{Q^2} |F_{W,s}(Q)|^2 \quad (10)$$

$$W = 2 \frac{\Delta E}{Z_{2s}^2} = k^2 + \frac{1}{n^2} \quad (11)$$

$$Q = \frac{q^2}{Z_{2s}^2} \quad (12)$$

onde  $\Delta E$  é a energia transferida e  $F_{W,s}(Q)$  é o fator de forma da transição entre o estado inicial do elétron ligado ( $\psi_s$ ) e o estado final contínuo ( $\psi_W$ ).

$$F_{W,s}(Q) = \int e^{iq \cdot r} \psi_s(\mathbf{r}) \psi_W^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

Sob condições específicas, a Equação 13 pode ser resolvida analiticamente (BENKA, 1978; CHOI, 1973).

### 3.1.3 Perturbed Stationary State (ECPSSR)

Em 1981, Brandt e Lapicki (BRANDT & LAPICKI, 1981) publicaram seu trabalho sobre a influência da perda de energia dos íons em colisões lentas, uma vez que a teoria PWBA se aplica quando  $Z_1 \ll Z_2$  e  $v_1 \gg v_2$ , onde  $v_2$  é a velocidade de Bohr. A teoria, inicialmente denominada como CPSSR, leva em consideração o efeito de deflexão e mudança de velocidade do projétil devido ao campo Coulombiano do núcleo do alvo (C), descreve a órbita do elétron sob influência do projétil como um estado estacionário perturbado (PSS) e considera efeitos relativísticos (R). Mais tarde, Brandt e Lapicki acrescentaram a influência da perda de energia do projétil (E) na expressão do mínimo momentum transferido durante a interação, dando forma à conhecida teoria ECPSSR.

Logo, a seção de choque de ionização prevista pela teoria ECPSSR em termos da prevista pela teoria PWBA pode ser apresentada como:

$$\sigma^{ECPSSR} = C_s^E (dq_{0s} \zeta_s) \sigma_s^{EPWBA} \left( \frac{m_s^R \left( \frac{\xi_s}{\zeta_s} \right) \eta_s}{(\zeta_s \theta_s)^2}, \zeta_s \theta_s \right) \quad (14)$$

onde  $C_s^E$  é 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,  $\zeta_s$  é um fator de correção devido à mudança na energia de ligação e aos efeitos da polarização,  $m_s^R$  é a correção relativística, e  $\sigma_s^{EPWBA}$  é a seção de choque de ionização da teoria PWBA corrigida pela perda de energia do projétil (BRANDT, 1981; COHEN, 1985; LIU, 1996). Portanto, a seção de choque de ionização não tem dependência com a energia do projétil, mas sim, com a relação entre as velocidades do elétron do alvo e do projétil. Tal relação é descrita pela variável  $\xi_s$  (PAUL, 1989; ROMO-KRÖGER, 1998).

Algumas modificações na teoria ECPSSR foram realizadas na proporção que outros efeitos foram agregados à teoria. Por exemplo, a ECPSSR-EC (*Electron*

*Capture*), que considera a captura de elétrons pelo íon incidente, 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.

A correção mais significativa da teoria ECPSSR é a United Atom (ECPSSR-UA) que, no limite de colisão muito lenta,  $\xi_s \rightarrow 0$ , a energia de ligação,  $\theta_s$ , derivada com o tratamento *Separated Atom* (SA), deve ser substituída pela obtida com a ECPSSR-UA, como:

$$\zeta_s^{UA} = \left(1 + \frac{Z_1}{Z_{2s}}\right)^2 \frac{\theta_s^{UA}}{\theta_s} \quad (15)$$

Lapicki, em 2005, publicou uma análise comparativa sobre a teoria ECPSSR e suas modificações com os dados experimentais disponíveis. A teoria prediz adequadamente os valores experimentais para elementos de médio número atômico ionizados por feixe de prótons com energia superior a 1 MeV (LAPICKI, 2005).

### 3.1.4 PIXE Usando Íons Pesados

Como mencionado anteriormente, a técnica PIXE é tipicamente realizada com prótons de 2 ou 3 MeV de energia. Essa técnica é baseada em duas quantidades fundamentais, ou seja, a interação da partícula carregada com o material da amostra (*stopping*) e a seção de choque de produção de raios X característico.

Quando usamos íons pesados como projétil o cenário se torna mais complexo (MIRANDA, 2007), uma vez que o projétil (com número atômico  $Z_p$  e velocidade  $v_p$ ) e o átomo do alvo (com número atômico  $Z_t$  e velocidade do elétron da camada mais interna  $v_e$ ) apresentam uma estrutura multieletrônica, os átomos, tanto o projétil quanto do alvo, podem fluorescer simultaneamente. Durante a interação do projétil com os átomos do alvo, os níveis de energia de ambas as espécies se misturam à medida que a distância internuclear diminui do limite de átomos separados ( $R=\infty$ ) para o limite de átomos unidos ( $R=0$ ). Uma situação intermediária leva à formação de uma molécula do tipo diatômica e todos os elétrons são rearranjados de forma

adequada. Este modelo é conhecido como modelo orbital molecular (MORITA, 1977). Uma consequência deste modelo é que os níveis de energia de alguns orbitais moleculares são maiores para o limite de átomos unidos do que para limites de átomos separados (BARAT, 1972). Este fato permite a promoção de elétrons de níveis mais próximos do núcleo do átomo para níveis mais distantes, à medida que a distância internuclear dos átomos envolvidos diminui. Quando a distância mínima internuclear for alcançada,  $R$  começa a aumentar novamente e alguns elétrons podem não retornar para seus estados originais, deixando vacâncias nas camadas internas do átomo que, eventualmente, contribuem para o processo de ionização. Tal processo é chamado de modelo de promoção eletrônica e faz parte do modelo de orbital molecular, constituindo um importante mecanismo de ionização. Tal modelo foi inicialmente proposto por Barat e Lichten para colisões simétricas (BARAT & LICHTEN, 1972). Este mecanismo é importante quando o parâmetro de assimetria  $\alpha=Z_p/Z_t$  se aproxima da unidade e quando o parâmetro adiabático  $\eta=(v_p/v_e)^2$  é muito menor que 1 (VERMA, 2007). Por exemplo, se considerarmos íons de cloro com energia de 10 MeV que interagem com átomos de titânio, então temos que  $\alpha \approx 0,77$  e  $\eta \approx 0,032$ , indicando que esse efeito pode ser importante para o estudo deste trabalho.

Outros efeitos também devem ser considerados quando utilizamos íons pesados na técnica PIXE (MIRANDA, 2007) como, por exemplo, a captura eletrônica e a ionização múltipla. Durante as colisões, os elétrons do alvo podem ser capturados pelo átomo do feixe, levando a um acréscimo na seção de choque de ionização do alvo. Nikolaev (NIKOLAEV, 1967) realizou os primeiros cálculos de seção de choque de captura eletrônica envolvendo átomos multieletrônicos com base em estudos da troca de carga de prótons com diferentes alvos. No início da década de oitenta, estimativas simples da seção de choque de captura eletrônica foram realizadas por Knudsen et. al. (KNUDSEN, 1981) e Schlachter et. al. (SCHLACHTER, 1983). Tais estimativas foram obtidas a partir do estudo de diferentes alvos de gás bombardeados por projéteis altamente carregados. Apesar da abordagem dada por Schlachter (SCHLACHTER, 1983) não se aplicar a baixas velocidades como as empregadas nesta tese, ele produz valores semelhantes se comparada com as estimativas de Knudsen. Por exemplo, se considerarmos íons de cloro de 171,58 keV/amu interagindo com alvo de titânio e levando-se em conta que o estado de carga médio é 6,731 (GRANDE & SCHIWETZ, 1998), as seções de choque de

captura eletrônica serão de  $1,35E^{-17} \text{ cm}^2$  e  $9,72E^{-17} \text{ cm}^2$  para os modelos de Knudsen e Schlachter, respectivamente. Tais resultados indicam que a captura eletrônica pode desempenhar um papel importante nas seções de choque de produção de raios X característicos induzidos por íons altamente carregados.

A ionização múltipla dos átomos do alvo é pequena na interação com íons leves, mas pode levar a uma contribuição substancial para a seção de choque de ionização induzida por íons pesados (MORITA, 1977). À medida que o íon pesado penetra na matéria, ele perde os elétrons das camadas mais externas com velocidades inferiores ao íon através da excitação Coulombiana. Se levarmos em consideração que os elétrons orbitais com velocidades similares à velocidade do íon poderão excitar o meio (SELLIN, 1978), tais efeitos levam a um alto estado de carga do projétil. Um efeito semelhante ocorre com os átomos do alvo, ou seja, a perda dos elétrons das camadas mais externas. Os elétrons das camadas internas podem ser excitados, levando a um estado onde há várias vacâncias em um determinado momento. Esse efeito é chamado como ionização múltipla. Uma consequência importante da ionização múltipla é a mudança no equilíbrio entre os mecanismos de desexcitação radioativa e não radioativa, expressada pela fluorescência (SELLIN, 1978).

Outra consequência da múltipla ionização é a ocorrência de linhas satélites e hiper-satélites no espectro de raios X induzidos por íons pesados. As primeiras surgem devido à desexcitação de um átomo multi-ionizado com uma única vacância na camada K, enquanto as linhas hiper-satélites estão associadas ao processo de desexcitação de um átomo multi-ionizado com duas vacâncias na camada K (MCWHERTER, 1973).

Devido à aparência deste novo conjunto de linhas (satélites e hiper-satélites), as linhas de raios X característicos principais sofrem um alargamento e deslocamento para o lado de maior energia quando observadas por um detector de resolução da ordem de 150 eV em 5,9 keV. No entanto, a complexidade do espectro se torna muito maior quando observado por um espectrômetro de alta resolução (resolução em energia de 1 – 2 eV), como podemos verificar na Figura 3.

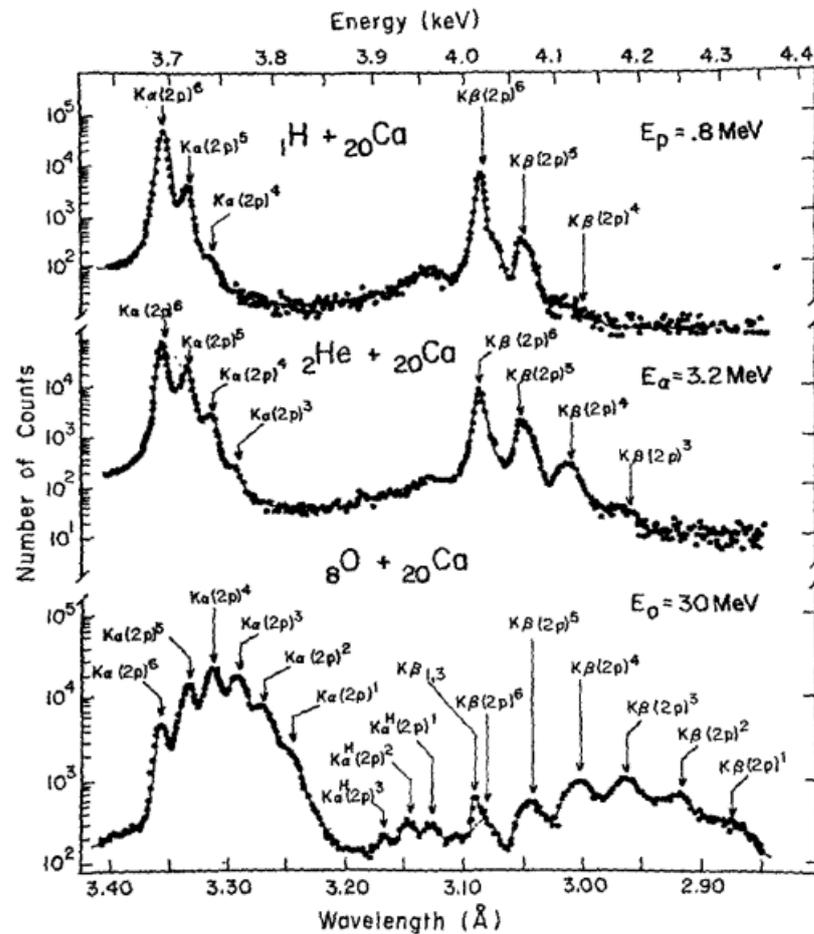


Figura 3: Múltiplas ionizações causadas pela interação de diferentes íons com a amostra de Ca (MCWHERTER, 1973).

Segundo Verma (VERMA, 2007), íons pesados (como  $C^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$  e  $Ne^+$ ) não são adequados para estudos com a técnica PIXE pois, as seções de choque de produção de raios X característicos são demasiadamente pequenas para produzir rendimentos aceitáveis e, somente é possível para poucas combinações íon-alvo uma vez que há poucas medidas de seção de choque de produção de raios X característicos da camada K e L. Além disso, valores experimentais para seção de choque de produção de raios X característicos se mostram consideravelmente mais altos do que o previsto pela teoria ECPSSR (VERMA, 2007). Este acréscimo nas seções de choque de produção de raios X pode ser devido às múltiplas ionizações dos átomos do alvo e do próprio projétil.

A variação da seção de choque de ionização para íons pesados em relação a prótons é dada pela Expressão 17 (VERMA, 2007).

$$\sigma_{Z_1 M_1}(E_1) = Z_1^2 \times \sigma_{1,1} \left( \frac{E_1}{M} \right) \exp \left[ \sum_{i=0}^4 a_i Z_1^i \right] \quad (17)$$

#### *3.1.4.1 Limitações da Análise de PIXE Usando Íons Pesados*

O uso de íons pesados em experimentos PIXE possui algumas desvantagens, tais como:

- O projétil tem uma massa e carga maior e, portanto, exerce um maior efeito perturbativo nos átomos do alvo levando, por exemplo, à produção de ionizações múltiplas;
- Degradação do alvo pela interação das partículas pesadas carregadas com o mesmo;
- Auto-ionização do projétil, que pode interferir ou se sobrepor com os raios X característicos gerado pelo alvo;
- Momentânea formação de Orbitais Moleculares (MO) para  $Z_1 \sim Z_2$ , o que dificulta a interpretação dos resultados.

#### *3.1.4.2 Fluorescência Secundária*

Durante uma análise PIXE, pode-se encontrar uma situação em que os raios X característicos emitidos por alguns átomos do alvo provoquem a fluorescência secundária de outros átomos alterando, portanto, o espectro de raios X obtido. A fluorescência secundária pode ser particularmente importante quando a matriz da amostra é composta de elementos de número atômico semelhante ao de interesse.

A negligência da fluorescência secundária no processamento dos dados espectrais leva a concentrações errôneas de elementos da matriz e, por sua vez, gera erros nas concentrações elementares (CAMPBELL, 1989). Da mesma forma, qualquer elemento pode absorver ou dispersar a fluorescência do elemento de interesse.

#### *3.1.4.3 Efeitos de Carregamento Elétrico da Amostra*

Uma das principais dificuldades na análise PIXE é a coleção de carga de alvos isolantes. Os efeitos de coleção de carga podem ser responsáveis pelo potencial elétrico local produzido pela aceleração de elétrons secundários emitidos durante a

interação íon-alvo, resultando em um aumento da radiação de freamento (*Bremsstrahlung*) no espectro. Este efeito pode ser reduzido adicionando ao alvo uma fina camada de material condutor como, por exemplo, carbono ou, cobrindo a amostra com uma grade de metal.

Um problema adicional na análise PIXE de amostras espessas não condutoras é o acúmulo de cargas na amostra que podem causar distorções no espectro de raios X, aumentando a radiação de fundo dos espectros. Este problema pode ser resolvido utilizando um canhão de elétrons direcionado à amostra, causando o descarregamento da mesma (DIAS, 2002; SHUBEITA, 2005).

Alguns artigos discutiram o problema do acúmulo de carga em amostras isolantes na análise PIXE (GOCLOWSKI, 1983; PILLAY, 1994). Pillay e Peisach em seus trabalhos com íons de  $^3\text{He}^+$ ,  $^3\text{He}^{2+}$ ,  $^{14}\text{N}^+$ ,  $^{16}\text{O}^+$  e  $^{20}\text{Ne}^+$  de baixa energia (600 a 1500 keV) mostraram que uma descarga de alto potencial resultante de um acúmulo de carga na superfície do alvo isolante com a produção de um fluxo de elétrons teriam energia suficiente para excitar os átomos do alvo.

#### 3.1.4.4 Efeito de Estado de Carga do Íon Incidente

Na colisão do projétil com o átomo do alvo, as interações elétron-elétron desempenham um papel importante devido à excitação ou ionização adicional dos átomos-alvo (*Dynamic Screening*). Também ocorre o espalhamento elástico, causando o fenômeno conhecido como blindagem estática (*Static Screening*). Isto indica que a ionização direta de Coulomb deve reger o estado de carga (configuração eletrônica) do projétil (HOCK, 1985).

As frações de estado de carga para íons pesados após a passagem através de um filme fino dependem da espessura deste filme. Esta dependência é devida as vacâncias da camada K resultantes após a interação do íon com os átomos do alvo. Assim, cada fração de estado de carga pode contribuir para o processo de transferência de elétrons entre as camadas internas do alvo e do projétil enquanto o íon está se movendo através do alvo, modificando assim, a sua configuração eletrônica.

De acordo com Frey et al. (FREY, 1996), a carga efetiva do íon depende do seu estado de carga e da forma como o estado de carga é rastreado. De acordo com

Hock et. al. (HOCK, 1985), a carga efetiva na colisão deve aproximar-se da carga iônica do projétil em limites de alta velocidade. Schiewitz e Grande (SCHIEWITZ & GRANDE, 2001) apresentaram duas formulas adequadas para o estado médio de carga de equilíbrio das projeções que variam de prótons a urânio em gases e alvos sólidos.

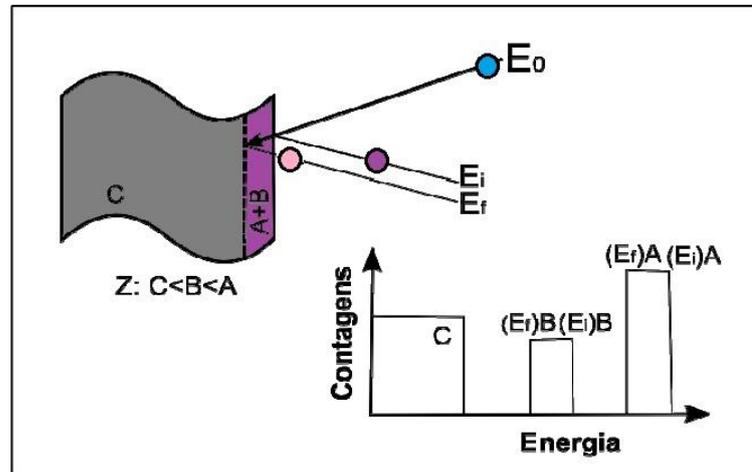
Com base na carga efetiva, valores teóricos da seção de choque podem ser calculados usando as teorias de primeira ordem. Teoricamente, a PWBA não é precisa para reproduzir seções de choque de ionização de camadas internas experimentais em sistemas com  $Z_1/Z_2 > 0,1$  e velocidade  $v_1$  (velocidade do projétil)  $< v_2$  (velocidade orbital do elétron). Segundo Verma (VERMA, 2007), os dados experimentais podem ser reproduzidos em melhor concordância com a teoria perturbativa ECPSSR que utiliza o cálculo da carga efetiva. No entanto, ainda não foi desenvolvido um modelo teórico que represente adequadamente a estrutura de carga do projétil e sua devida parametrização (VERMA, 2007).

### **3.2 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)**

A espectrometria de retroespalhamento Rutherford utiliza íons (com energia da ordem de MeV) para a determinação da composição de materiais, distribuição de impurezas e determinação de espessura de filmes. Nesta técnica, um feixe colimado de partículas  $\alpha$  incide perpendicularmente na amostra. As partículas do feixe interagem com os elétrons disponíveis no meio material e podem colidir, também, frontalmente com os núcleos dos átomos da amostra. No entanto, este processo tem baixa probabilidade devido à dimensão dos núcleos atômicos serem pequena.

Considerando um alvo fino, praticamente todas as partículas incidentes atravessam o alvo, sofrendo apenas uma pequena perda de energia. As poucas partículas que colidem com os átomos da amostra sofrem grandes mudanças em sua energia e direção. Entretanto, se a amostra for espessa, somente as partículas espalhadas em ângulos maiores que  $90^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe podem ser detectadas. A pequena fração de partículas retroespalhadas atinge a área definida pelo ângulo sólido do detector e pode ser analisada em energia. Em geral, são utilizados detectores de estado sólido que produzem um pulso de tensão

proporcional à energia do íon incidente. Ao final da aquisição de dados obtemos um espectro relacionando o número de partículas retroespalhadas em função de suas respectivas energias, como podemos analisar no esquema simplificado da Figura 4.



**Figura 4:** Esquema simplificado de aquisição do espectro de RBS com feixe de energia inicial  $E_0$  incidindo em um filme fino de composição A+B sobre um substrato C.

A interpretação dos sinais presentes no espectro de retroespalhamento tem como base princípios físicos básicos, que serão discutidos na sequência.

A interação fundamental entre uma partícula eletricamente carregada e um meio material consiste na interação eletromagnética da partícula com os átomos que constituem o meio. A interação eletromagnética resultante da penetração do íon na matéria pode produzir a excitação e/ou ionização do átomo alvo. No entanto, a interação com os átomos do alvo pode, também, excitar ou ionizar o íon incidente bem como fazer com que o mesmo capture elétrons do meio. A interação íon-matéria resulta na perda de energia e, conseqüentemente, no freamento progressivo do íon. Outro efeito que contribui para o freamento do projétil é a transferência de energia cinética para os átomos do alvo como um todo, colocando-os em movimento.

A taxa de perda de energia por unidade de comprimento percorrido pelo íon é denominada poder de freamento. A parcela do poder de freamento que corresponde aos processos relacionados aos elétrons do meio (levando à excitação e ionização dos átomos-alvos) é denominada poder de freamento eletrônico. Já a parcela devido

à transferência de energia aos núcleos atômicos do alvo é denominada poder de freamento nuclear.

### 3.2.1 Fator Cinemático

Fator cinemático é a transferência de energia de uma partícula de massa  $M_1$ , com velocidade constante, que colide com uma partícula de massa  $M_2$ , estacionária, em um processo de colisão elástica. Desta maneira, o fator cinemático ( $K$ ), é definido como a razão entre a energia do projétil depois da colisão ( $E_{out}$ ) e a energia antes da colisão ( $E_{in}$ ).

$$K = \frac{E_{out}}{E_{in}} \quad (18)$$

Supondo uma colisão elástica (a condição necessária para tal é que a energia do feixe seja muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo) entre duas partículas isoladas e considerando a conservação de energia e de momentum, pode-se mostrar que:

$$K(M_1, M_2, \phi) = \left\{ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \phi]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \phi}{1 + (M_1/M_2)} \right\}^2 \quad (19)$$

Onde  $M_1$  e  $M_2$  são as massas atômicas do projétil e do átomo do alvo, respectivamente, e  $\phi$  o ângulo de espalhamento como podemos observar na Figura 5.

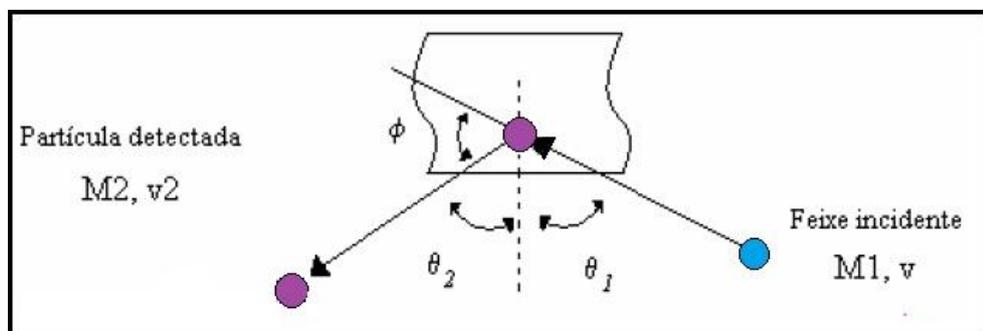


Figura 5: Configuração esquemática de colisão elástica onde os ângulos de incidência  $\theta_1$  e de saída  $\theta_2$  são medidos em relação à normal da amostra.

### 3.2.2 Seção de Choque Diferencial

A probabilidade de detectar partículas espalhadas por átomos do alvo é dada pela seção de choque diferencial definida como:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{A}{Q\Delta\Omega t.N} \quad (20)$$

onde  $A$  é o número de partículas detectadas em um determinado ângulo sólido  $\Delta\Omega$ ,  $Q$  é o número de partículas incidentes,  $t$  é a espessura da amostra e  $N$  é a densidade de átomos da amostra.

Se o ângulo sólido ( $\Omega$ ) for suficientemente pequeno, é possível associar  $d\sigma/d\Omega$  a uma seção de choque média definida por:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (21)$$

onde  $\Omega = a/l^2$ ,  $a$  é a área efetiva do detector e  $l$  a distância do detector à amostra.

Logo, podemos escrever:

$$A = \sigma\Omega Q t.N \quad (22)$$

A seção de choque de espalhamento pode ser calculada a partir da força que age nas partículas durante a colisão. Considerando a interação de natureza essencialmente Coulombiana, a seção de choque no sistema de coordenadas do centro de massa é dada pela formulação clássica de Rutherford.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_{CM} \sin^2(\theta_{CM}/2)} \right)^2 \quad (23)$$

Nesta equação,  $E_{CM}$  é a energia no sistema de referência do centro de massa. Já no sistema do laboratório, a seção de choque diferencial é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E \sin^2(\theta_{CM}/2)} \right] \frac{[(1-x^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + x \cos \theta]^2}{(1-x^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (24)$$

onde  $E$  é a energia do sistema de referência do laboratório,  $x = M_1/M_2 \leq 1$ .

Logo, podemos verificar que:

- A seção de choque é diretamente proporcional ao número atômico dos átomos do feixe e do alvo;
- A seção de choque é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe, ou seja, quanto maior a energia do feixe, menor a seção de choque;

### 3.2.3 Seção de Choque de Freamento (*Stopping Power*)

O desenvolvimento teórico do poder de freamento eletrônico foi iniciado por Bohr em 1913. Tal teoria diz, resumidamente, que é necessário separar o fenômeno em colisões rápidas e lentas comparando a velocidade do íon com a velocidade média dos elétrons das camadas atômicas ou moleculares.

Podemos determinar a perda de energia de um feixe de íons em um filme fino com espessura  $t$  através da aproximação:

$$\Delta E(t) = \int^t \frac{dE}{dx} dx \cong \frac{dE}{dx} t \quad (25)$$

onde  $dE/dx$  pode ser calculado utilizando uma energia intermediária entre a energia incidente e a energia final. Em amostras de espessuras intermediárias podemos usar a aproximação de energia média onde  $dE/dx$  é calculado para a energia média em cada percurso.

A seção de choque de freamento é a capacidade de determinar um perfil de profundidade pela perda média de energia de um átomo durante o movimento de um meio denso.

$$\varepsilon = \left( \frac{1}{\rho_N} \right) \left( \frac{dE}{dx} \right) \quad (26)$$

onde  $\rho_N$  é a densidade atômica total do meio. Logo, a perda de energia do feixe durante o seu percurso dentro da amostra depende do tipo de partícula incidente e de sua energia, além da composição e da densidade do alvo.

### 3.2.4 Alargamento em Energia (*Energy Straggling*)

Alargamento ou *Energy Straggling* é o processo de flutuação estatística na perda de energia do átomo durante seu movimento em um meio denso, que corresponde à dispersão de energia durante a sua trajetória. Com relação à técnica RBS, esse fenômeno estabelece um limite na obtenção dos valores de perda de energia obtidos que são utilizadas na determinação da massa e da profundidade dos átomos dos alvos.

Alguns fatores podem contribuir para o alargamento do pico de energia pelo efeito de *Straggling* são:

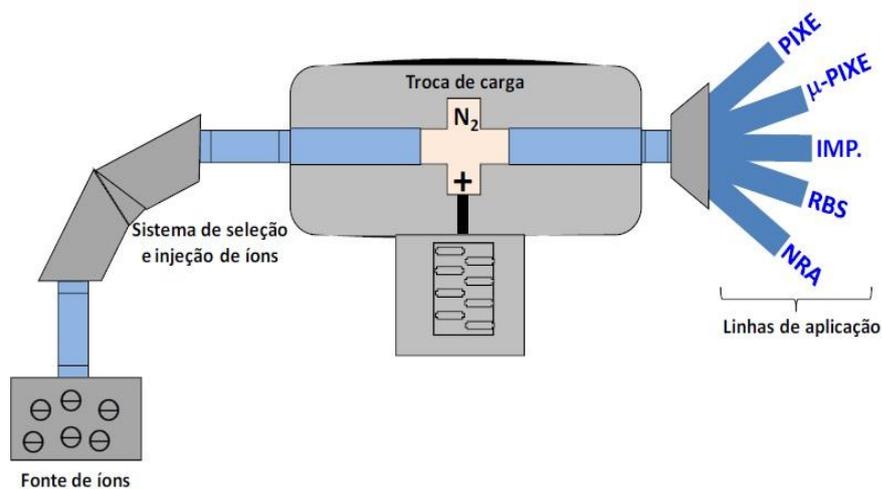
- Flutuação estatística na transferência de energia para os elétrons (*straggling* eletrônico);
- Flutuação estatística na perda de energia para o núcleo atômico, (*straggling* nuclear);
- Tamanho do feixe e ângulo sólido do detector (*straggling* geométrico);
- Multiplicidade dos ângulos de espalhamento;
- Rugosidade e não homogeneidade da amostra.

Os efeitos de maior importância correspondem à perda de energia para os elétrons e para os núcleos. Os demais são efeitos de segunda ordem.

# 4

## Materiais e Métodos

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS) utilizando as linhas de PIXE e RBS do acelerador Tandetron, modelo TN-4130-HC, de tensão terminal de 3 MV, fabricado pela *High Voltage Engineering Europa* (HVEE). Na Figura 6 podemos observar uma ilustração deste acelerador. Este possui dois tipos diferentes de fontes de íons e são usadas de acordo com a técnica escolhida. Uma delas funciona através do desbastamento iônico (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering - SNICS*), enquanto que a outra do tipo plasma-duplo (*Duoplasmatron*).



**Figura 6: Esquema do acelerador de partículas Tandetron do LII (IF-UFRGS) (SANTOS; 2010).**

O sistema de seleção e injeção de íons é composto por eletroímãs e fendas ajustáveis. Íons negativos oriundos da fonte são atraídos em direção ao centro do

acelerador, ganhando energia cinética. Nesse ponto, ocorre a troca de carga do íon junto ao terminal central positivo através de um sistema que arranca os elétrons dos íons negativos (*stripper*). Tal sistema funciona com nitrogênio gasoso que possui alta afinidade eletrônica. Os íons positivos gerados no *stripper* são repelidos pelo terminal positivo, ganhando assim mais energia cinética. Finalmente, os íons são defletidos no ímã-defletor e são direcionados às linhas de aplicação.

#### 4.1 O Sistema de PIXE do LII (IF-UFRGS)

Em 1997 o sistema de PIXE foi implantado no LII e, até hoje, é uma das linhas mais utilizadas do Tandetron. No caso do PIXE, o feixe de íons é dirigido à câmara de reações, que opera em vácuo com pressão da ordem de  $10^{-5}$  milibar gerado por uma bomba de vácuo do tipo turbomolecular. Conectado à câmara de reações, está a pré-câmara, onde o suporte de amostras é montado. Esta pré-câmara é fundamental, pois permite a troca de amostras sem a interrupção do vácuo na câmara principal. A visualização das amostras dentro da câmara de reações é feita através de uma webcam, permitindo o posicionamento correto das amostras no feixe de íons. O posicionamento do suporte de alvos é realizado por um sistema eletromecânico. Finalmente, vale ressaltar que a câmara PIXE está eletricamente isolada de todo o resto do sistema, permitindo que a corrente de íons seja integralizada na própria câmara.

A detecção dos raios X característicos é feita por um detector de silício dopado com lítio (Si(Li)) do tipo *Sirius 80* produzido pela *e2V Scientific Instruments*. Possui resolução de aproximadamente 150 eV em 5,9 keV e pode ser utilizado para a detecção de raios X de elementos com número atômico variando entre  $11 \leq Z \leq 40$  devido à alta eficiência na faixa entre 1 e 20 keV. Esse detector está posicionado a  $135^\circ$  em relação a direção de incidência do feixe de íons. A aquisição dos dados de raios X é feita por um sistema multicanal *Multiport II* e pelo programa *Gamma Acquisition & Analysis (Genie 2000)*, ambas da *Canberra Industries*.

Tipicamente, os experimentos PIXE são realizados utilizando-se prótons de 2 MeV e correntes da ordem de alguns nA. Espetros PIXE são analisados pelo

programa GUPIXWIN (CAMPBELL, 2000) desenvolvido na Universidade de Guelph no Canadá.

#### 4.1.1 Medida de Corrente

O integrador de corrente do sistema PIXE (*Digital Current Integrator 439 - Ortec*), não consegue medir com precisão correntes menores 0,5 nA. Com isso, houve a necessidade de utilizar um amplificador acoplado ao integrador de corrente. Tal amplificador foi desenvolvido na oficina eletrônica do IF-UFRGS.

Efeitos de ruído devido à capacitância da câmara de reações relativamente grande devem ser levados em conta quando se trabalha com correntes baixas. Pela Figura 7 podemos ver que radiação constituída de raios X, partículas retroespalhadas e elétrons secundários são emitidos em todos os ângulos. A corrente é integrada em toda a câmara de reações, e quanto menor for a corrente, maior será a interferência do ruído devido à capacitância do sistema.

Logo, fez-se necessário utilizar um copo metálico (ou copo de Faraday) projetado (na oficina mecânica do LII IF-UFRGS) para suprimir elétrons secundários, como mostra as figuras 8 e 9.

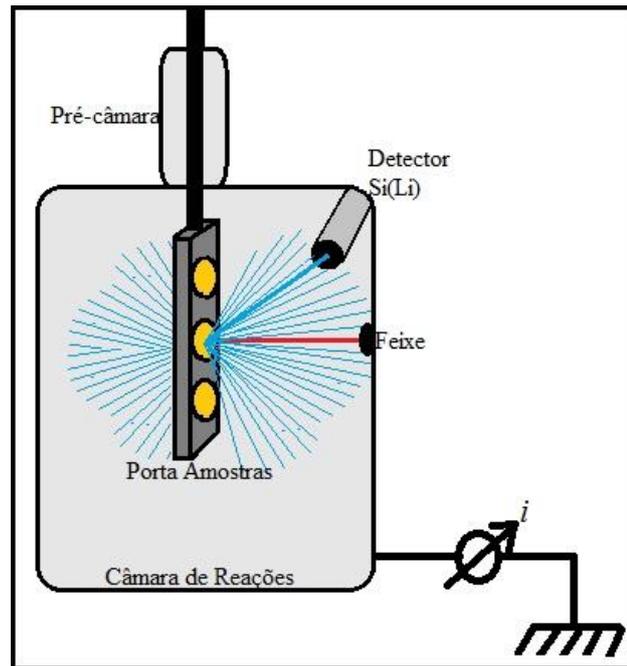


Figura 7: Esquema da câmara de reações da técnica PIXE (a proporção do desenho não é as medidas reais do sistema).

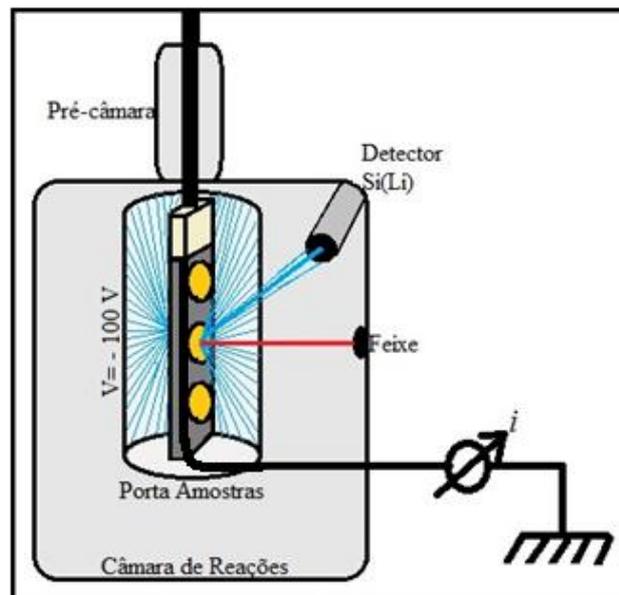


Figura 8: Esquema da câmara de reações da técnica PIXE com o copo de Faraday e o porta amostra isolado (a proporção do desenho não é as medidas reais do sistema).

Esse copo fica em volta da amostra e possui fendas apenas na direção de incidência do feixe e a  $45^\circ$  (para o detector de Si(Li)). É aplicada uma tensão de  $-100\text{V}$  em suas paredes, com o intuito de suprimir a carga elétrica dentro do copo. O

porta-amostra foi isolado (Figura 10) do resto da câmara com um material isolante no seu eixo central. A corrente é integralizada no porta-amostra, fazendo com que possamos utilizar correntes da ordem de pA e, mesmo assim, ter um baixo ruído.

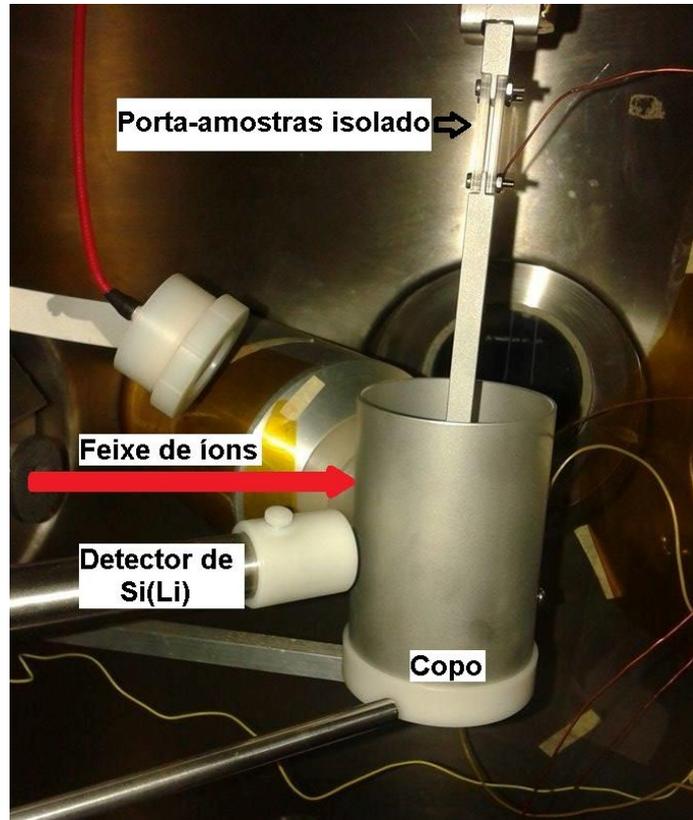


Figura 9: Foto da câmara de reações com o copo.



Figura 10: Foto do porta-amostra com capacidade de 5 amostras utilizado em todas as medidas realizadas neste trabalho.

Este aparato experimental foi utilizado nos primeiros experimentos feitos neste trabalho, onde os resultados são apresentados no Apêndice B. No entanto, para experimentos que utilizam íons de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$ , não houve necessidade de utilizar correntes muito menores que 0,5 nA, fazendo com que o aparato mostrado a cima não fosse utilizado. Vale ressaltar que, mesmo não utilizando o copo de Faraday nos

experimentos com íons de cloro, seguimos utilizando o porta-amostra isolado (que foi fabricado e utilizado apenas nesse projeto de trabalho).

#### 4.1.2 *Simulação da Eficiência do Detector Si(Li)*

O detector utilizado é do tipo Si(Li) cujo cristal de Si tem uma espessura de 4,8 mm  $\pm$  0,2 mm, com uma janela de berílio com espessura de 12,5  $\mu$ m. Para obter a simulação da eficiência intrínseca e absoluta deste detector, utilizamos o software DETMC (*Detector Efficiency Program 8.0*) (TAYLOR, 2010). Este programa foi construído para calcular a eficiência intrínseca e absoluta dos detectores de raios X de Si(Li) e HPGe.

A geometria do detector e do sistema de detecção considerados nos cálculos pode ser visualizada nas figuras 11 e 12. Na Tabela 1 podemos observar os parâmetros geométricos do sistema de detecção utilizado, são mostrados esquematicamente na Figura 12. Para as medidas de algumas dimensões, foi utilizado o paquímetro *Mitutoyo Absolute Digmatic* modelo CD-8"CSX – B com precisão de 0,02 mm e comparamos com as distâncias dadas pelo programa ImageJ o qual foi medido segundo a Figura 11.

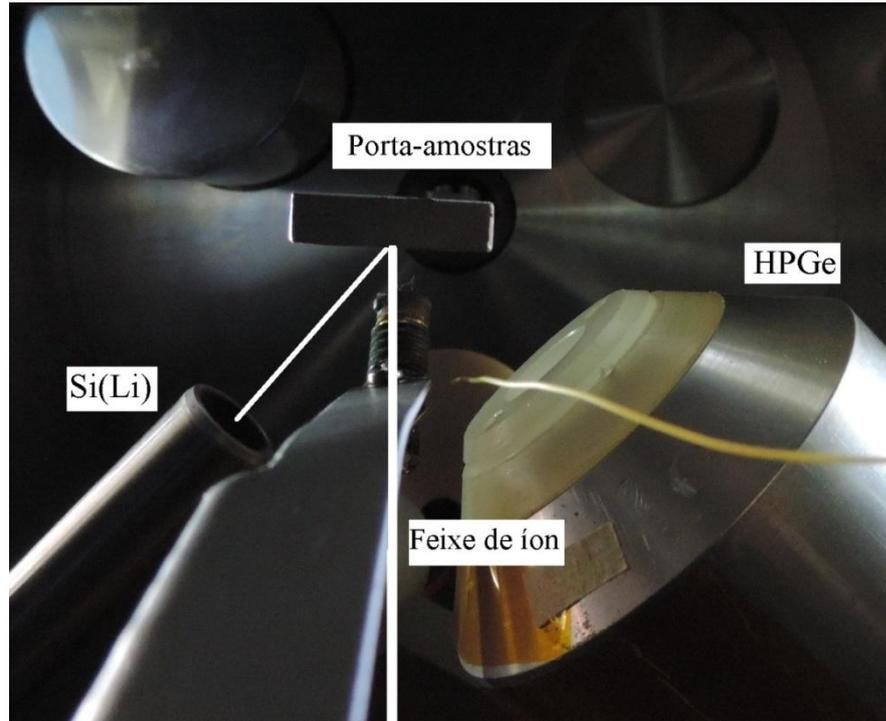


Figura 11: Foto de dentro da câmara de reações utilizada no programa ImageJ.

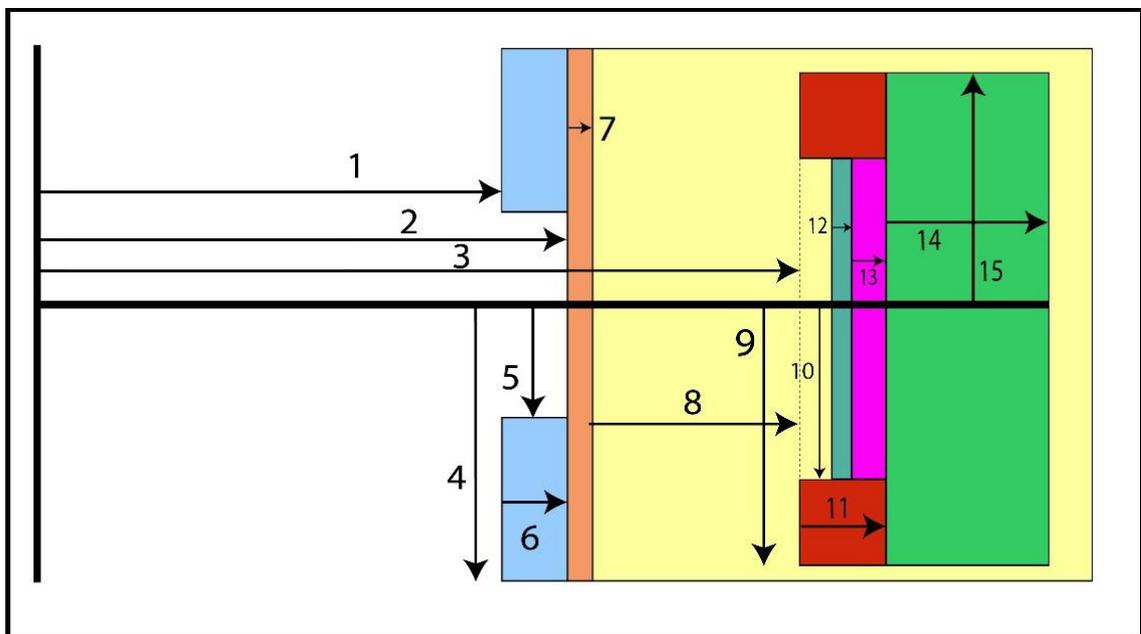


Figura 12: Esquema da distância da fonte ao detector e espessuras de partes do detector (Manual do DETMC).

**Tabela 1: Distância da fonte ao detector e espessuras de partes do detector conforme o esquema apresentado na Figura 12.**

<b>Número</b>	<b>Distância</b>	<b>Espessura</b>
<b>1</b>	Distância entre a fonte e o colimador externo do detector	4,02 cm
<b>2</b>	Distância entre a fonte e a janela do detector	4,83 cm
<b>3</b>	Distância entre a fonte e a face do detector	5,06 cm
<b>4</b>	Raio externo do colimador externo	13,20 $\mu\text{m}$
<b>5</b>	Raio interno do colimador externo	6,52 $\mu\text{m}$
<b>6</b>	Espessura do colimador externo	5,80 $\mu\text{m}$
<b>7</b>	Espessura da janela do detector	14,50 $\mu\text{m}$
<b>8</b>	Distância da janela a face do detector	0,23 cm
<b>9</b>	Raio externo do colimador interno	0,48 cm
<b>10</b>	Raio interno do colimador interno	0,45 cm
<b>11</b>	Espessura do colimador interno	0,10 cm
<b>12</b>	Espessura da camada de gelo sobre a face do detector	0,00 cm
<b>13</b>	Espessura do eletrodo de contato:	0,01 $\mu\text{m}$
<b>14</b>	Espessura do cristal do detector	0,48 cm
<b>15</b>	Raio do cristal do detector	0,50 cm

#### 4.1.3 GUPIXWIN

O programa GUPIXWIN (CAMPBELL, 2000) foi desenvolvido a partir do programa GUPIX comercializado desde a década de 90 para analisar espectros de PIXE. Através de ajuste simultâneo dos picos do espectro pelo método de mínimos quadrados não-linear, obtém-se o cálculo das áreas dos picos referentes aos raios X característicos dos elementos presentes na amostra em estudo. Finalmente, tais áreas são convertidas em concentrações elementares através de uma extensa base de dados que inclui: energias das linhas de raios X e intensidades relativas; seções de choque de ionização; probabilidade de transições Coster-Kronig; larguras das Lorentzianas; poder de freamento; coeficientes de atenuação; densidade e peso

atômico dos elementos; e seção de choque fotoelétrica. Parâmetros experimentais e fatores geométricos também são utilizados para a obtenção das concentrações elementares.

Se  $Y(Z,M)$  é a intensidade obtida experimentalmente referente a um raio X característico de um determinado elemento com número atômico  $Z$  incorporado à uma matriz  $M$ , então pode-se escrever que:

$$Y(Z,M) = Y_t(Z,M)C_z Q \varepsilon_i \Omega T \quad (35)$$

onde,  $Y_t(Z,M)$  é a intensidade de cada linha obtida teoricamente,  $C_z$  é a concentração elementar,  $Q$  é a carga do feixe acumulada durante o experimento,  $\varepsilon_i$  é a eficiência intrínseca do detector,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector e  $T$  é o fator de transição do filtro entre o alvo e o detector.

Se assumirmos que a carga do feixe é medida corretamente em micro-coulombs e a eficiência é calculada através de uma parametrização (O'MEARA; 2004), então todas as quantidades são conhecidas exceto o ângulo sólido. Neste caso, o ângulo sólido passa a ser uma constante chamada de constante instrumental  $H$ . Em princípio, o valor do fator  $H$  deve ser independente da matriz e aproximadamente constante. Porém, pequenas variações podem surgir devido a vários fatores, tais como imperfeições na base de dados e a falta de conhecimento de alguns parâmetros experimentais. Logo, podemos medir o fator  $H$  em função da energia dos raios X característicos de cada elemento.

O GUPIXWIN permite combinar a eficiência intrínseca com o ângulo sólido. Neste caso, podemos então escrever o fator  $H$  como mostra a Equação 36.

$$H = \varepsilon_i \Omega \quad (36)$$

O ângulo sólido pode ser escrito conforme a Equação 37.

$$\Omega = 4\pi \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_i} \quad (37)$$

Através das equações 36 e 37 podemos obter a eficiência intrínseca do detector da linha PIXE. Neste caso, o fator  $H$  é medido experimentalmente para diversos padrões de raios X, enquanto que o ângulo sólido é obtido através de uma simulação tipo Monte-Carlo (TAYLOR, 2010) como descrito no Apêndice A deste trabalho.

## 4.2 O Sistema de RBS do LII (IF-UFRGS)

Nesta técnica ocorre o retroespalhamento dos íons incidentes ( $\text{He}^+$ ,  $\text{He}^{++}$  ou  $\text{H}^+$ ) nos átomos do material a ser estudado.

Durante os experimentos, a câmara de RBS opera em uma pressão de  $10^{-6}$  milibar. Os íons retroespalhados são detectados por dois detectores de barreira de superfície com resolução de 18 keV para partículas alfa. Os detectores estão localizados a  $+15^\circ$  e  $-15^\circ$  em relação à direção incidente do feixe de íons.

O suporte de alvos consiste de uma placa metálica com presilhas capaz de acomodar diversas amostras. O número de amostras depende do tamanho das mesmas. O posicionamento dos alvos no feixe é realizado manualmente com o auxílio de uma régua previamente calibrada e conectada no porta-amostra.

Utilizamos a técnica de RBS para a determinação experimental da densidade areal dos filmes produzidos. As medidas foram realizadas usando feixe de partículas alfa com energia de 0.8 a 1.2 MeV e correntes da ordem de 10 nA.

Para a determinação da composição das amostras, utilizamos o programa SIMNRA (MAYER, 1997) que contém, em sua biblioteca, parâmetros para simular e ajustar os espectros conforme a sua composição, densidade areal e rugosidade. O programa tem múltiplas funções, dentre elas: simulações de espalhamento Rutherford e não-Rutherford; reações nucleares; e análises de átomos por recuo elástico.

A simulação dos espectros leva em consideração os parâmetros experimentais de grande importância, como o tipo e energia do íon incidente, ângulos de entrada, saída e espalhamento, densidade de partículas incidentes, e resolução em energia dos detectores.

### 4.3 Deposição de Filmes Finos

Para a determinação da seção de choque de ionização, o alvo ideal é um filme fino, uniforme e monoelementar depositado sobre um substrato que interfira o mínimo possível no espectro de raios X. Neste trabalho utilizamos substratos de carbono vítreo produzido pela Ted Pella, INC com diâmetro de 12,7mm, espessura de 2mm.

Os raios X característicos do substrato de carbono vítreo encontram-se em uma região energética do espectro que não pode ser detectado pelo detector de Si(Li) (0.2777 keV), não causando interferências para a análise dos dados. No entanto, existem vários contaminantes no carbono vítreo relatado pelo fabricante, tal como: Al (0,270ppm), Ba (0,081ppm), Be (0,044ppm), Bi (0,050ppm), Ca (9,710ppm), Cd (0,044ppm), Co (0,089ppm), Cr (0,091ppm), Cu (0,030ppm), Fe (0,920ppm), K (0,340ppm), Mg (0,052ppm), Mn (0,041ppm), Mo (0,044ppm), Na (0,780ppm), Ni (0,120ppm), Sn (0,440ppm), Si (13,860ppm), Sr (0,061ppm), Ti (0,096ppm), V (0,044ppm), W (0,089ppm), Zn (0,044ppm) e Zr (0,062ppm).

A deposição de filmes finos foi feita no laboratório de Conformação Nanométrica do IF-UFRGS pelo *Magnetron Sputtering* AJA *International* ATC ORION 8 UHV. Neste tipo de deposição, o substrato (cátodo), que pode ser metálico ou cerâmico, encontra-se ligado ao terminal negativo de uma fonte de tensão contínua (DC) ou à saída de um gerador de rádio frequência (RF). O porta-substrato é ligado ao terminal positivo da fonte de tensão DC ou à massa (no caso de utilizar um gerador de rádio frequência). Após a obtenção de uma pressão de base suficientemente baixa, o processo de deposição de filmes inicia-se com a introdução de um gás inerte na câmara de vácuo (Figura 13). Para ionizar este gás, aplica-se uma potência (DC ou RF) para formar plasma que acelera os íons em direção à superfície do alvo, que irá originar dois importantes efeitos:

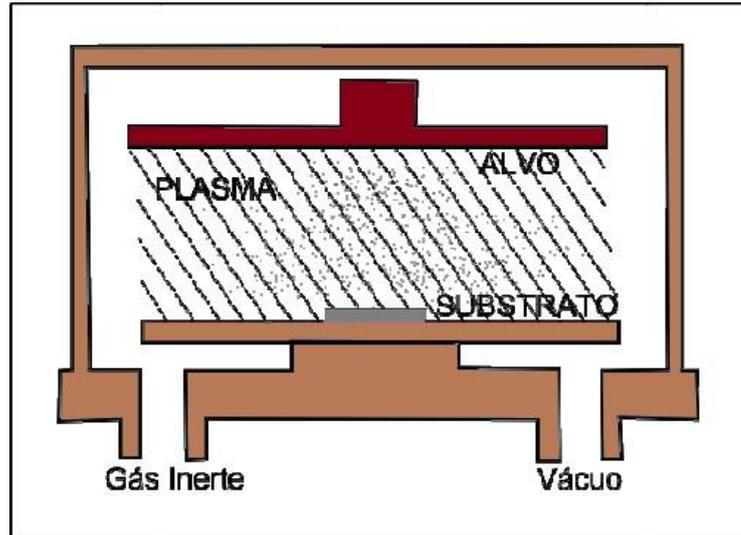


Figura 13: Esquema da deposição de filmes finos por *Magnetron Sputtering* AJA *International* ATC ORION 8 UHV (adaptado de BERTOL, 2014).

- Colisão com os átomos do alvo, originando a ejeção do mesmo, devido à transferência de momento linear, desde que a energia cinética dos íons seja superior à energia potencial dos átomos que constituem o alvo;
- Liberação de elétrons secundários do alvo que sustentarão o plasma, ao longo de todo o processo de deposição através de sucessivos processos de ionização do gás no interior da câmara.

Nesta parte do trabalho foram utilizados filmes de titânio, cromo, níquel e zinco sobre o substrato de carbono vítreo. Os parâmetros da deposição estão representados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros da deposição de filmes finos.

Amostra	Fonte	Base ( $10^{-8}$ Torr)	Deposição	Potência (W)	Voltagem (V)	Tempo (s)	Sccm Ar
TiO <sub>2</sub>	RF	6,1	2 mTorr	150	361	200	20
Cr	DC	3,4	2 mTorr	100	394	100	20
Ni	DCP	3,5	2 mTorr	300	411	85	20
ZnO	RF	6,1	2mTorr	50	168	200	20

Tais filmes foram posteriormente caracterizados pela técnica RBS.

#### 4.4 Cálculo de Seção de Choque de Produção de Raios X Característico pelo Método Matemático ISICS14

Os valores de seção de choque de produção de raios X calculados segundo a teoria ECPSSR foram obtidos com o programa ISICS 14 (LIU, 1996; CIPOLLA, 2014). O programa também calcula seções de choque de ionização pelo método PWBA e ECPSSR-UA, além das seções de choque de produção de raios X utilizando os coeficientes de fluorescência e Coster-Kronig propostos por Krause (KRAUSE, 1979).

O programa usa a quadratura de Gauss-Legendre para calcular os fatores de forma. Tal fato é mencionado por Lapicki (LAPICKI, 2005) como incorreto na previsão de seções de choque de ionização da camada K para baixas energias. Isso ocorre, também, com todos os cálculos usando limites exatos para a transferência de energia e momentum ao invés das aproximações analíticas para os efeitos de perda de energia (COHEN, 1985; BRANDT, 1981). Isso foi corrigido na versão 2011, porém, deve ser adicionado pelo usuário com a opção “*hsR Scaling for K Shell*” durante a utilização do programa. Já a aplicação da correção ECPSSR-UA não é automática, mas pode ser selecionada pelo usuário e, uma vez marcada, o programa a aplica nas situações propostas por Lapicki (LAPICKI, 2002).

A relação entre a seção de choque de ionização  $\sigma_{s,Z}(E_0)$  e a seção de choque de produção de raios X característicos  $\sigma_{s,Z}^Y(E_0)$  é através da fluência de raios X.

$$\omega_{s,Z} b_{s,Z} \sigma_{s,Z}(E_0) = \sigma_{s,Z}^Y(E_0) = \frac{Y_Z(E_0)}{\varepsilon_Z^i \frac{\Omega}{4\pi} N_p n_{at}} \quad (38)$$

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

# 5

## Resultados e Discussões

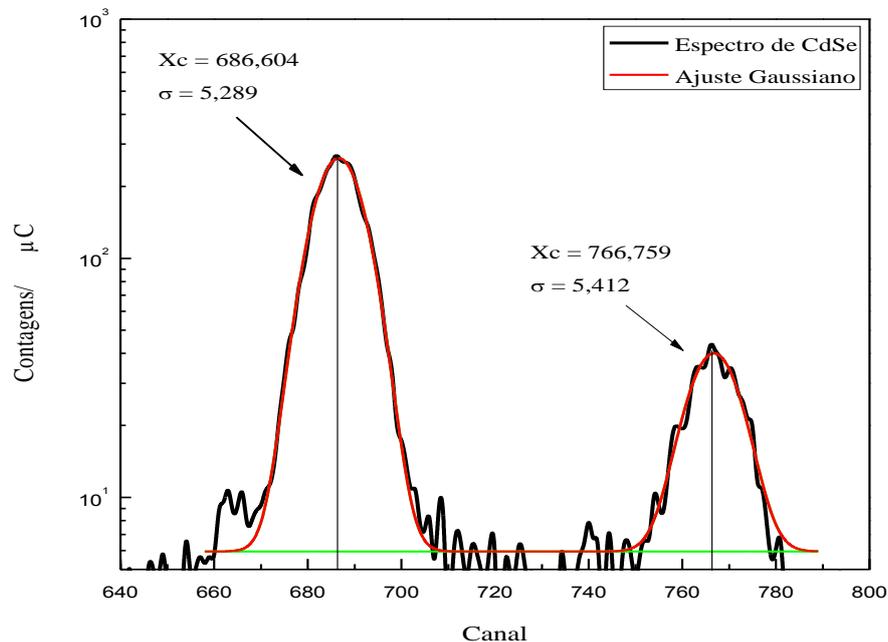
---

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos de seção de choque total de produção de raios X induzidos por íons de Cl interagindo com Ti, Cr, Ni e Zn e resultados sobre a auto-ionização do íon de Cl. Também será feito um estudo comparando os resultados obtidos com as teorias PWBA, ECPSSR e suas correções. Começaremos apresentando os espectros de calibração do sistema utilizado e a eficiência intrínseca e absoluta calculada experimentalmente e simulada pelo software DETMC do detector de Si(Li) utilizado neste trabalho. Em sequência, apresentaremos os espectros de RBS e PIXE das amostras que foram utilizadas para obter a seção de choque total de produção de raios X.

Durante o doutoramento, foram realizados diversos outros experimentos pilotos com a finalidade de aprendizado e ajuste do sistema para medida com íons pesados. Desta forma, foram obtidas seções de choque de produção de raios X induzidos por prótons interagindo com alvos finos comercializados pela *Micromatter*<sup>®</sup> e induzidos por íons de  $C^{4+}$  e  $O^{4+}$  interagindo com filmes finos depositados sobre silício vítreo. Também foram obtidas taxas de produção de raios X induzidos por íons de  $C^{4+}$  e moléculas de  $C_2$ . Tais resultados encontram-se no Apêndice B desta tese.

## 5.1 Calibração do Detector Si(Li)

Cada pulso que o detector de raios X processa, é alocado em um canal proporcional à energia dos raios X incidentes. A energia é linearmente relacionada com o canal. A calibração em energia se faz necessária para podermos identificar os picos nos espectros obtidos. Para realizar a calibração, utilizamos padrões conhecidos e, por simplicidade, ajustamos Gaussianas aos picos para determinar o centro do pico (centróide –  $X_c$ ) como mostrado na Figura 14. Foram medidos diversos alvos comercializados pela *Micromatter®* (Ti, Mn, KCl, AgHg, Cu, Ca, Zn, Al, Rb, CdSe, Ni, MoO<sub>3</sub>, SiO, NaCl, MgF<sub>3</sub>, GaP, Nb e Pb) com prótons de 2 MeV de energia. Gaussianas foram ajustadas nos picos de interesse. Os valores utilizados na calibração de energia e largura são mostrados na Tabela 3.



**Figura 14: Ajuste Gaussiano dos picos  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  do Se medido a partir do padrão *Micromatter®* de CdSe com feixe de prótons com 2 MeV de energia.**

A Figura 15 apresenta a calibração em energia obtida a partir dos padrões da *Micromatter®*. Através da calibração em energia ( $E$ ) em função do canal ( $C$ ) (Equação 39) é possível obter os valores dos parâmetros  $A_1$  e  $A_2$ . O termo  $A_3$  é

fixado em zero, uma vez que, o comportamento de espectrômetros modernos é, em geral, linear.

$$C = A_1 + A_2 * E + A_3 * E^2 \quad (39)$$

Além da relação de energia e canal, há a relação de energia e largura dos picos, que é modelada a partir da Equação 40 que fornece os parâmetros  $A_4$  e  $A_5$  (referentes à largura dos picos), conforme é observado na Figura 16.

$$\sigma = \sqrt{A_4 + A_5 * E} \quad (40)$$

**Tabela 3: Relação de canal, energia (keV), largura e o desvio padrão das Gaussianas**

<b>Amostra</b>	<b>Canal</b>	<b>Energia (keV)</b>	<b><math>\sigma=W/2</math></b>
<b>Al</b>	86,76 ± 0,02	1,49	2,87 ± 0,02
<b>SiO</b>	101,56 ± 0,02	1,74	3,00 ± 0,03
<b>P</b>	118,84 ± 0,04	2,01	3,21 ± 0,05
<b>Cl</b>	156,70 ± 0,05	2,62	3,24 ± 0,06
<b>K</b>	198,69 ± 0,04	3,31	3,22 ± 0,06
<b>Ca (K<sub>α</sub>)</b>	222,37 ± 0,02	3,69	3,55 ± 0,02
<b>Ca (K<sub>β</sub>)</b>	241,92 ± 0,18	4,01	3,53 ± 0,21
<b>Ti (K<sub>α</sub>)</b>	272,51 ± 0,03	4,51	3,79 ± 0,04
<b>Ti (K<sub>β</sub>)</b>	298,26 ± 0,31	4,93	3,97 ± 0,35
<b>Mn (K<sub>α</sub>)</b>	357,76 ± 0,03	5,90	4,07 ± 0,03
<b>Mn (K<sub>β</sub>)</b>	394,54 ± 0,22	6,49	4,07 ± 0,24
<b>Ni (K<sub>α</sub>)</b>	455,85 ± 0,05	7,48	4,40 ± 0,06
<b>Ni (K<sub>β</sub>)</b>	504,31 ± 0,43	8,26	4,50 ± 0,48
<b>Ga (K<sub>α</sub>)</b>	564,78 ± 0,05	9,25	4,78 ± 0,05
<b>Ga (K<sub>β</sub>)</b>	627,77 ± 0,33	10,26	4,76 ± 0,34
<b>Se (K<sub>α</sub>)</b>	686,60 ± 0,04	11,22	5,29 ± 0,05
<b>Se (K<sub>β</sub>)</b>	766,76 ± 0,33	12,50	5,41 ± 0,35
<b>Rb (K<sub>α</sub>)</b>	820,48 ± 0,10	13,39	5,58 ± 0,10
<b>Rb (K<sub>β</sub>)</b>	919,62 ± 0,67	14,96	5,51 ± 0,70

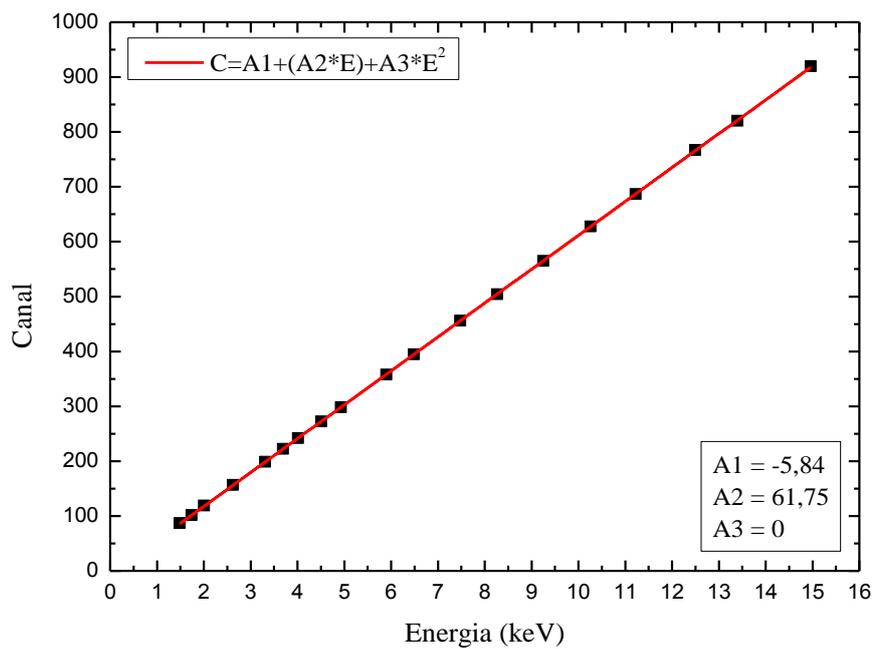


Figura 15: Calibração em energia para os padrões da *Micromatter*®.

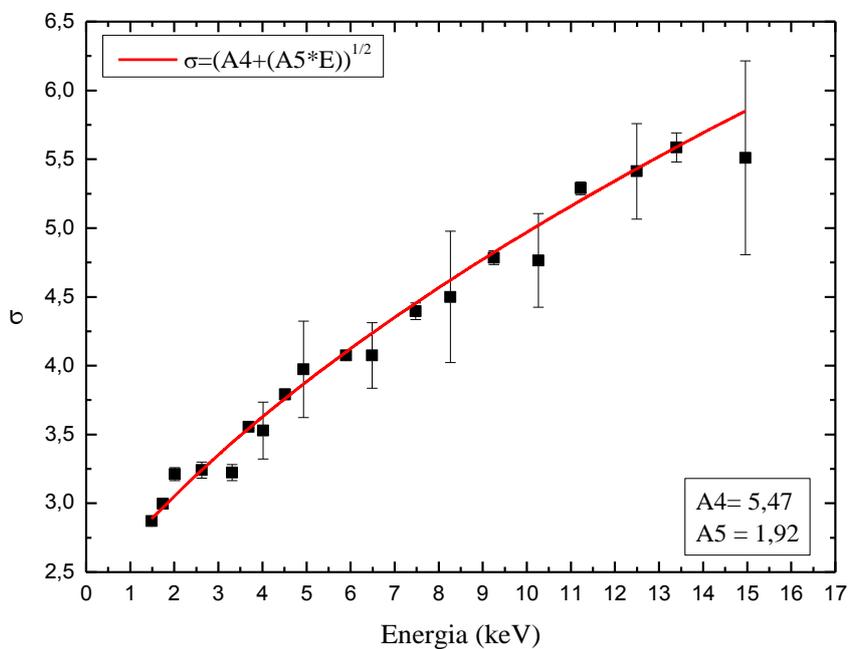


Figura 16: Calibração de largura obtida através dos padrões da *Micromatter*®.

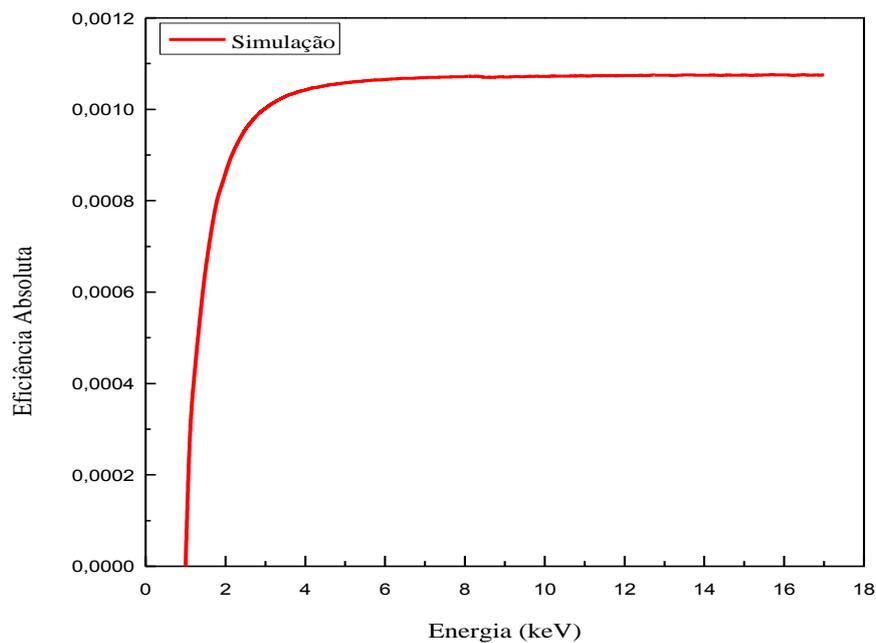
Os parâmetros  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  e  $A_5$  são fundamentais para a determinação das concentrações elementares e cálculos pra os valores da eficiência do detector de Si(Li) utilizado neste trabalho.

## 5.2 Eficiência do Detector de Si(Li)

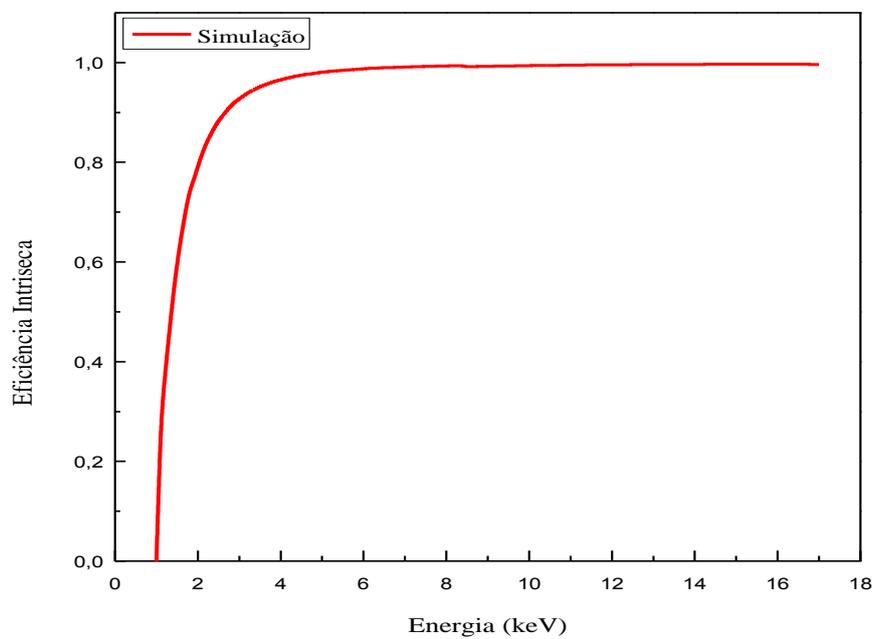
Para o cálculo da eficiência do detector de Si(Li) da linha PIXE do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, utilizamos dois métodos: a simulação Monte Carlo do software DETMC (TAYLOR, 2010) e um método experimental com o auxílio do valor da constante instrumental H obtido através do software GUPIXWIN (CAMPBELL, 2000).

Para a simulação com o programa DETMC (TAYLOR, 2010) levamos vários parâmetros em consideração (descritos no capítulo 4), além do fato da fonte de radiação não ser pontual. As simulações foram feitas para energias de 1 a 17 keV, com intervalos de 0,1 keV.

A Figura 17 apresenta o gráfico da eficiência absoluta simulado para o sistema de detecção que foi utilizado. O gráfico para os valores simulados da eficiência intrínseca do detector de Si(Li) encontra-se na Figura 18.



**Figura 17:** Gráfico da eficiência absoluta do detector de Si(Li) do LII obtido por simulação com o programa DETMC em função da energia (keV).



**Figura 18:** Gráfico da eficiência intrínseca do detector de Si(Li) do LII obtido por simulação com o programa DETMC em função da energia (keV).

Na Tabela 4, podemos observar alguns dos valores obtidos para a simulação da eficiência absoluta e intrínseca pelo programa DETMC.

**Tabela 4: Valores obtidos na simulação da eficiência absoluta e intrínseca.**

<b>Energia (keV)</b>	<b>Eficiência Absoluta</b>	<b>Eficiência Intrínseca</b>
1,0	0	0
1,5	6,4976E-4	0,59621
2,0	8,6144E-4	0,79208
2,5	9,5684E-4	0,88318
3,0	0,001	0,92745
3,5	0,00103	0,95146
4,0	0,00104	0,96548
4,5	0,00105	0,97467
5,0	0,00106	0,98052
5,5	0,00106	0,98474
6,0	0,00107	0,98765
6,5	0,00107	0,98988
7,0	0,00107	0,99107
7,5	0,00107	0,99231
8,0	0,00107	0,99328
8,5	0,00107	0,99153
9,0	0,00107	0,99258
9,5	0,00107	0,99319
10,0	0,00107	0,99389
10,5	0,00107	0,99447
11,0	0,00107	0,99493
11,5	0,00107	0,99529
12,0	0,00107	0,99558
12,5	0,00107	0,9959
13,0	0,00107	0,99606
13,5	0,00108	0,99627
14,0	0,00107	0,99634
14,5	0,00107	0,99653
15,0	0,00108	0,99662
15,5	0,00108	0,9967
16,0	0,00108	0,9967
16,5	0,00108	0,99666
17,0	0,00108	0,99643

O programa DETMC não permite simular a eficiência para energias menores que 1 keV e, para a energia de 0,9 e 1 keV a eficiência foi obtida através de uma extrapolação dos dados.

Para o procedimento experimental da avaliação da eficiência intrínseca do detector de Si (Li) do LII, foi proposto uma inovadora metodologia baseada no

programa GUPIXWIN (FERNANDES, 2017). Para tanto, utilizamos um feixe de prótons de 2 MeV de energia e alguns padrões da *Micromatter®*, tais como NaCl, MgF<sub>3</sub>, Al, SiO, KCl, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, GaP e Rb. As medidas foram em realizadas em triplicata. As concentrações elementares dos padrões fornecidos pela Micromatter® giram em torno de 50 µg/cm<sup>2</sup>.

Os espectros foram analisados pelo software GUPIXWIN. O primeiro passo para a obtenção da eficiência reside na obtenção da constante instrumental H. Neste caso, o procedimento é relativamente simples:

- i) Os espectros são analisados supondo-se um valor de H constante e igual a 1;
- ii) Os resultados das concentrações elementares obtidos através do GUPIXWIN são falsos, uma vez que o valor de H não corresponde à realidade;
- iii) Uma vez que conhecemos as concentrações verdadeiras e levando-se em conta que a concentração é inversamente proporcional ao valor de H (Equação 35), obtém-se a constante instrumental H mostrada na Tabela 5.

**Tabela 5: Valores médios e desvio padrão obtidos para H de cada elemento.**

<b>Elemento</b>	<b>H ± σ (10<sup>-3</sup>)</b>
<b>Na</b>	0,41 ± 0,07
<b>Cl</b>	2,45 ± 0,61
<b>Mg</b>	9,72 ± 1,17
<b>Al</b>	14,06 ± 0,88
<b>Si</b>	17,68 ± 1,01
<b>K</b>	21,89 ± 1,66
<b>Ti</b>	15,59 ± 0,14
<b>Mn</b>	23,64 ± 0,03
<b>Ni</b>	21,37 ± 0,48
<b>Cu</b>	21,55 ± 2,27
<b>Zn</b>	18,11 ± 0,48
<b>Ga</b>	20,86 ± 2,31
<b>P</b>	17,56 ± 1,48
<b>Rb</b>	16,81 ± 1,59

Com o auxílio da Equação 37 podemos calcular o ângulo sólido utilizando os resultados obtidos a partir da simulação DETMC mostrados nas figuras 17 e 18. O resultado obtido para o ângulo sólido pode ser observado na Figura 19.

Sabendo então, o valor do ângulo sólido e da constante instrumental H em função da energia dos raios X característicos, podemos obter a eficiência intrínseca do detector de Si(Li) com o auxílio da Equação 36. Na Figura 20, podemos observar o gráfico da eficiência intrínseca em função da energia dos raios X característicos. Nessa figura, os pontos experimentais são demonstrados por círculos e a simulação da eficiência intrínseca pelo software DETMC é expresso pela linha vermelha.

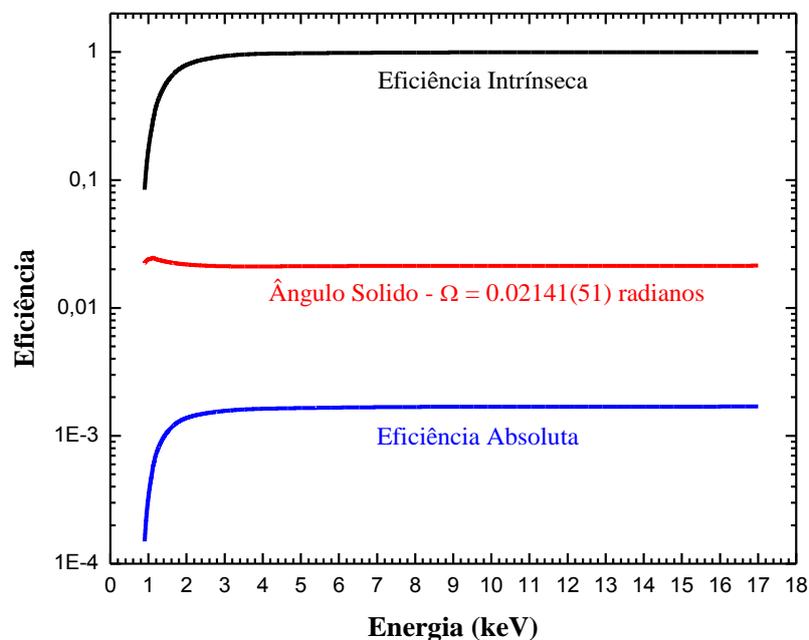
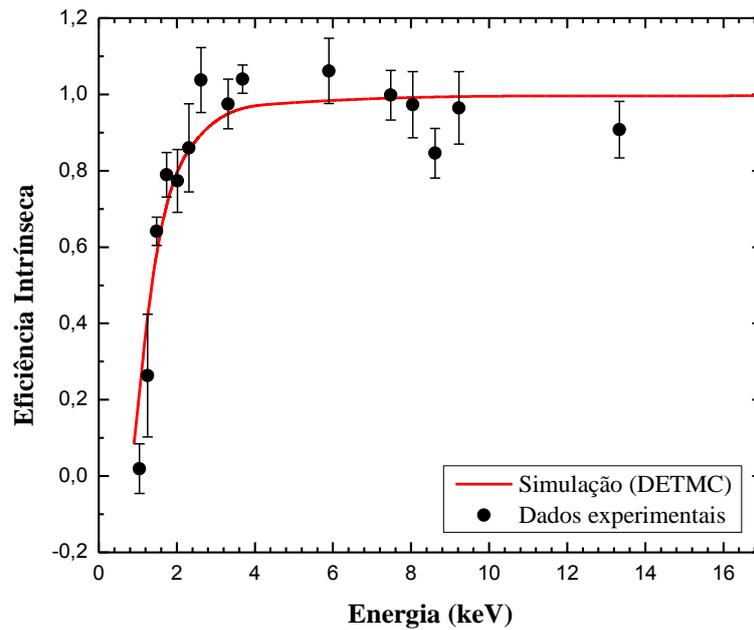


Figura 19: Gráfico do cálculo do ângulo sólido do detector de Si(Li) a partir da Equação 37.



**Figura 20: Gráfico da eficiência intrínseca em função da energia (em keV) da simulação DETMC e valores obtidos experimentalmente.**

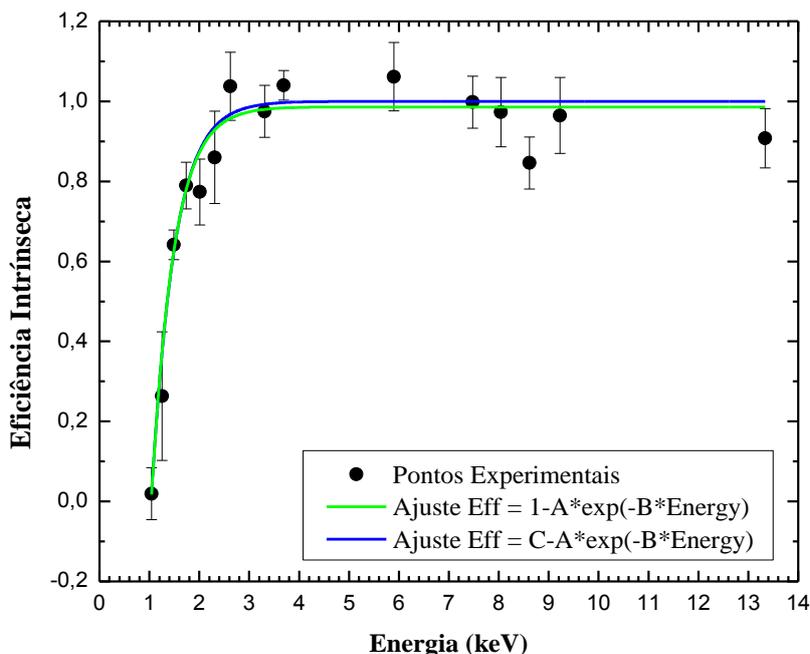
Como podemos observar na Figura 20, os dados experimentais, em sua maioria, estão de acordo com a curva da eficiência intrínseca simulada. Logo, este método experimental desenvolvido para a obtenção da eficiência intrínseca do detector de Si(Li) mostrou-se eficiente, confiável e fácil de ser aplicado.

Na Figura 21, podemos observar os pontos experimentais (círculos pretos) e dois tipos de ajustes simples feito conforme as equações 41 (linha verde) e 42 (linha azul).

$$Y = 1 - Ae^{(-B \cdot X)} \quad (41)$$

$$Y = C - Ae^{(-B \cdot X)} \quad (42)$$

onde, para Equação 41 os valores dos parâmetros A e B são:  $9,3350 \pm 2,5594$  e  $2,1646 \pm 0,2237$ , respectivamente. Já os valores obtidos pelo ajuste da Equação 42 são:  $A = 9,9840 \pm 3,1007$ ,  $B = 2,2388 \pm 0,2700$  e  $C = 0,9861 \pm 0,0023$ .



**Figura 21:** Gráfico da eficiência intrínseca em função da energia (em keV) dos raios X característicos. Os ajustes de dois modelos simples (segundo as equações 41 (linha verde) e 42 (linha azul)) para a eficiência também são mostrados.

Os resultados de eficiência intrínseca serão utilizados para os cálculos da seção de choque total de produção de raios X que serão apresentados nas próximas seções.

### 5.3 Resultados de RBS

A técnica de RBS foi utilizada para a determinação da densidade areal dos alvos finos de titânio, cromo, níquel e zinco depositados sobre substrato de carbono vítreo. A deposição de tais filmes foi feita conforme a seção 4.4. Utilizamos o feixe de  $\text{He}^+$  com energias de 0,8, 1,0 e 1,2 MeV e os resultados foram ajustados com o auxílio do software SIMNRA (versão 6.06).

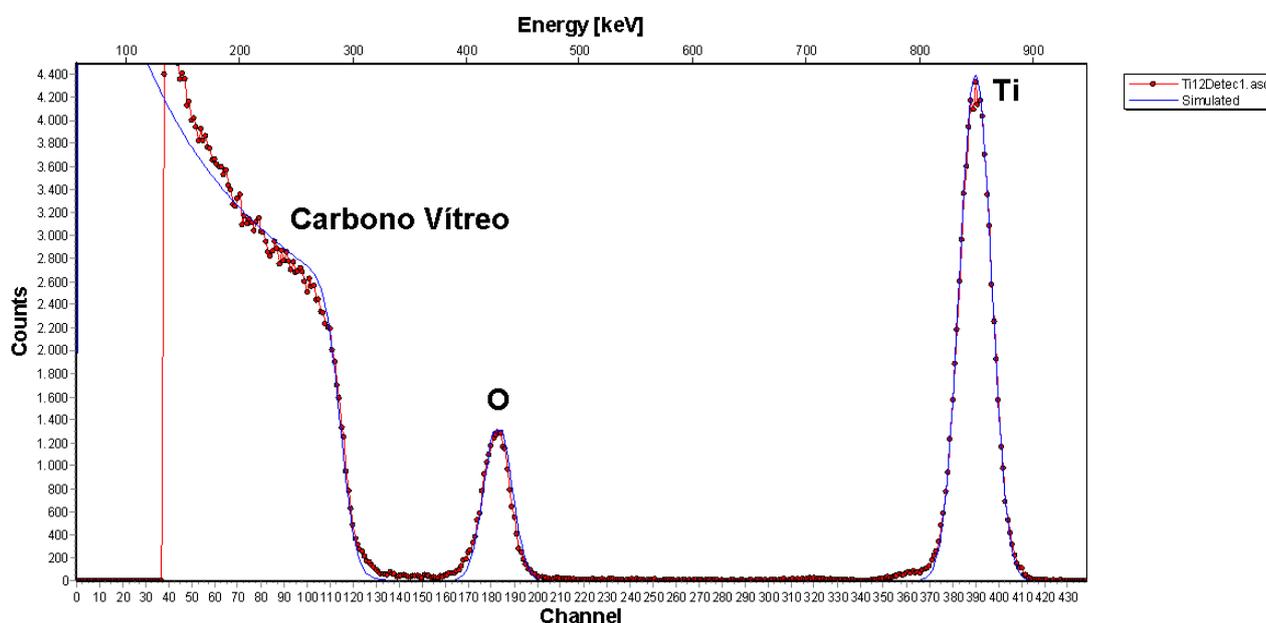
A Figura 22 mostra um espectro de RBS típico de uma amostra de Ti sobre carbono vítreo (linha pontilhada vermelha), juntamente com a simulação realizada com o aplicativo SIMNRA (linha azul). Como podemos verificar na Figura 22, o filme é composto por 30,40% de Ti e 69,60% de O, grande parte dessa camada externa de oxigênio deve-se ao fato de que o alvo utilizado para a deposição do filme fino sobre o substrato de carbono foi o  $\text{TiO}_2$ , pequena

parte pode ser considerada devido a oxidação do filme de Ti. A espessura real do filme de Ti é de  $7,9603E^{16}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

Podemos também verificar a oxidação dos filmes de Cr e Ni (figuras 23 e 24), onde o filme fino de Cr é composto por 83,97% de Cr e 16,03% de oxigênio. De forma semelhante, como podemos visualizar na Figura 24, temos que o filme fino de Ni é composto por 84,98% e 15,02% de Ni e O, respectivamente.

De forma equivalente ao caso do Ti, o alvo utilizado para a deposição do filme fino de Zn foi o Óxido de Zinco (ZnO), fazendo com que a composição deste filme fosse de 95,46% de Zn e 4,54% de oxigênio (Figura 25). Esse filme é o mais fino analisado neste trabalho, contendo apenas  $4,96E^{16}$  átomos/cm<sup>2</sup> de Zn.

As espessuras em átomo/cm<sup>2</sup>, nanômetro e as densidades utilizadas para fazer esta conversão estão na Tabela 6. Vale ressaltar que as densidades atômicas utilizadas para a conversão de átomos/cm<sup>2</sup> para nanômetro foram retiradas do banco de dados do aplicativo SIMNRA (versão 6.06).



**Figura 22: Espectro de RBS mostrando o número de íons de He<sup>+</sup> retroespalhados em função do canal para a amostra de titânio (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).**

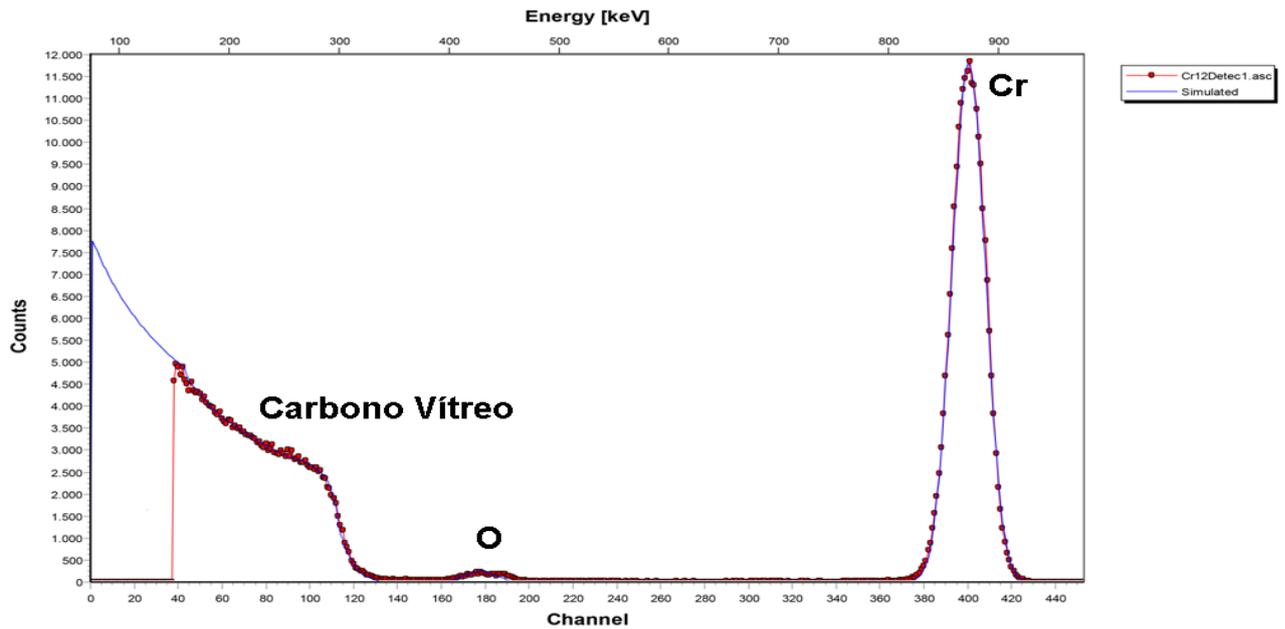


Figura 23: Espectro de RBS mostrando o número de íons de  $\text{He}^+$  retroespalhados em função do canal para a amostra de cromo (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).

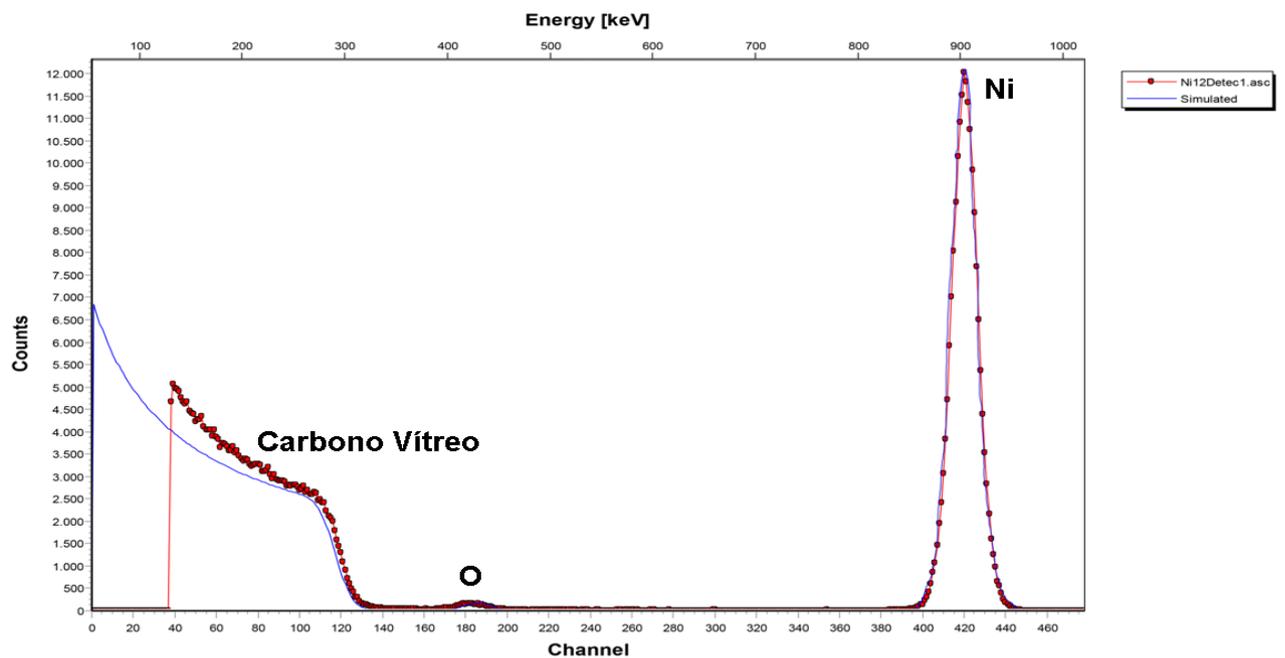


Figura 24: Espectro de RBS mostrando o número de íons de  $\text{He}^+$  retroespalhados em função do canal para a amostra de níquel (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).

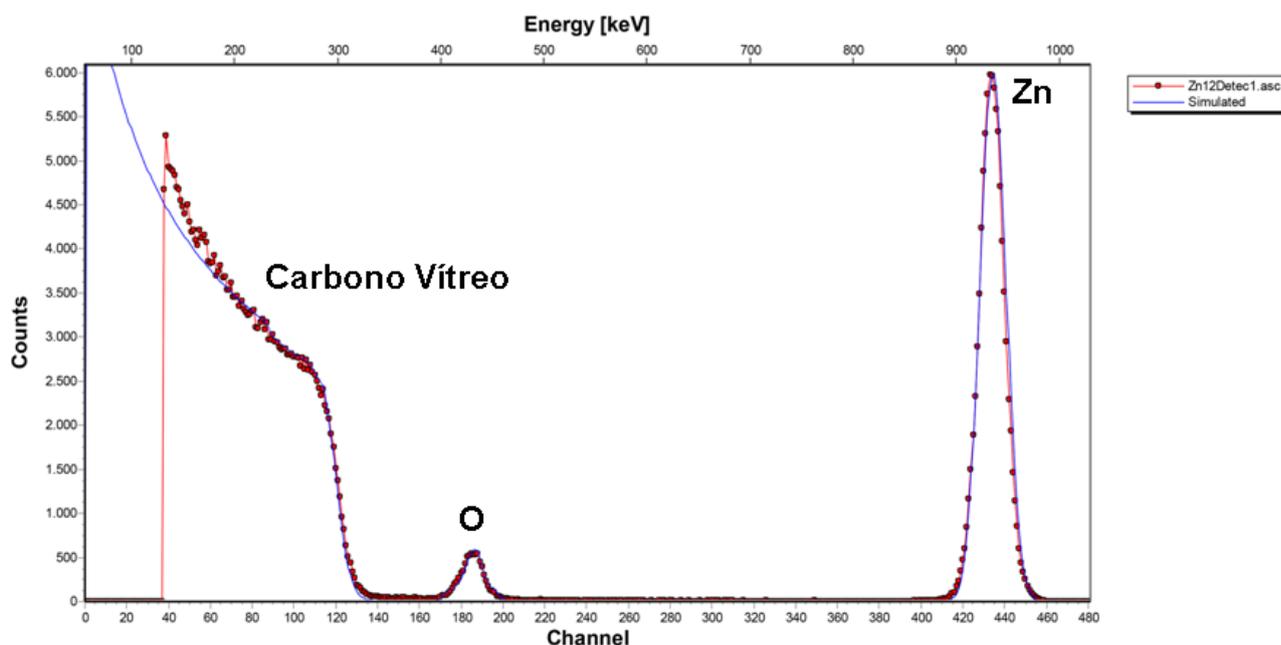


Figura 25: Espectro de RBS mostrando o número de íons de  $\text{He}^+$  retroespalhados em função do canal para a amostra de zinco (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).

Tabela 6: Espessuras dos filmes finos utilizadas neste trabalho expressas em átomos/cm<sup>2</sup> e nanômetro e densidades atômicas (átomo/cm<sup>3</sup>) de cada elemento.

Elemento	Espessura (átomos/cm <sup>2</sup> )	Espessura (nm)	Densidade atômica superficial (átomos/cm <sup>3</sup> )
Ti	$7,96 \times 10^{16}$	14,00	$5,67 \times 10^{22}$
Cr	$1,46 \times 10^{17}$	17,55	$8,33 \times 10^{22}$
Ni	$1,37 \times 10^{17}$	15,01	$9,13 \times 10^{22}$
Zn	$4,89 \times 10^{16}$	7,47	$6,55 \times 10^{22}$

É muito importante medir corretamente a espessura dos filmes utilizados no procedimento experimental, pois as mesmas são utilizadas no cálculo da seção de choque de produção de raios X (Equação 38).

## 5.4 Resultados de PIXE

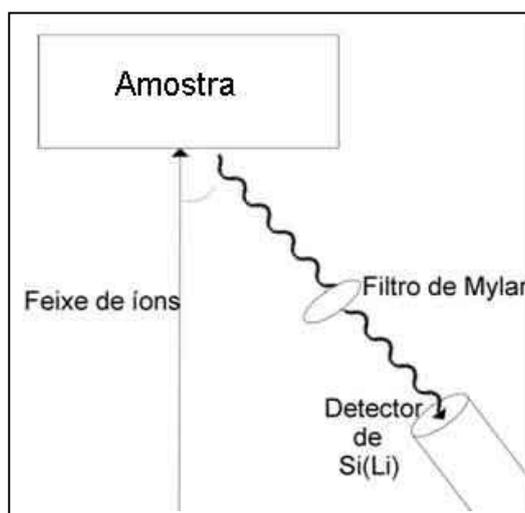
Os experimentos foram realizados na linha de PIXE do acelerador Tandatron de 3MV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS com íons de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$  com energia entre 4 e 10 MeV e corrente em torno de 1 a 2

nA. O tamanho do feixe foi de aproximadamente  $9 \text{ mm}^2$  na posição do alvo. A câmara de reações estava completamente isolada do acelerador e todos os dispositivos elétricos foram desconectados, incluindo os sensores de vácuo. Desta forma, a câmara de reações da técnica PIXE atuou como um copo de Faraday e coletou toda a carga durante os experimentos. Periodicamente, um pequeno copo de Faraday interceptou o feixe para verificar o desempenho do sistema de coleta de carga na câmara de reações. Os raios X característicos foram detectados por um detector de Si(Li) colocado a  $-135^\circ$  em relação à direção do feixe, como já descrito no cap. 4. Foram utilizados alvos finos de Ti, Cr, Ni e Zn sobre substrato de carbono vítreo, mencionados na seção 5.4. Também foi feita uma análise sobre a auto-ionização do íon de  $\text{Cl}^{5+}$  quando este interage com filmes de Ti e Ni.

#### 5.4.1 Filtros

Para a determinação da seção de choque total de produção de raios X induzidos por íons de cloro, utilizamos feixes de  $\text{Cl}^{4+}$  com energia de 4 MeV e de  $\text{Cl}^{5+}$  com energias de 6, 8 e 10 MeV.

Como a seção de choque da auto-ionização do íon de Cl é muito maior que a seção de choque dos filmes finos, foram utilizados filtros de Mylar entre a amostra e o detector de Si(Li), como mostrado esquematicamente na Figura 26.



**Figura 26: Esquema visto de cima da câmara de reação da técnica PIXE.**

Dentro da câmara de reações da linha PIXE foi anexado um suporte que contém três diferentes espessuras de folhas de Mylar. Essas espessuras foram determinadas da seguinte forma:

- Foram feitas irradiações dos padrões da *Micromatter*<sup>®</sup> de Mn, Cu, Ca e KCl com feixe de prótons 2 MeV por 200 segundos sem nenhum filtro entre os alvos e o detector de Si(Li);
- Em seguida, as mesmas medidas foram repetidas nas mesmas condições experimentais adicionando-se, porém, um particular filtro de Mylar de determinada espessura;
- As áreas dos fotopicos de todas as amostras foram obtidas através do ajuste de gaussianas. Um exemplo pode ser visto na Figura 27.

Para a análise da espessura dos filtros utilizamos, então, a equação de Beer-Lambert (Equação 43):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (43)$$

onde  $I_0$  é a intensidade do pico de interesse obtido sem nenhum filtro entre a amostra e o detector,  $I$  é a intensidade do pico com um filtro entre a amostra e o detector,  $\mu$  e  $x$  são o coeficiente de absorção do material e a espessura do filtro entre a amostra e o detector respectivamente. Tais medidas foram realizadas em triplicata. Na Tabela 7 podemos observar os valores obtidos para cada filtro.

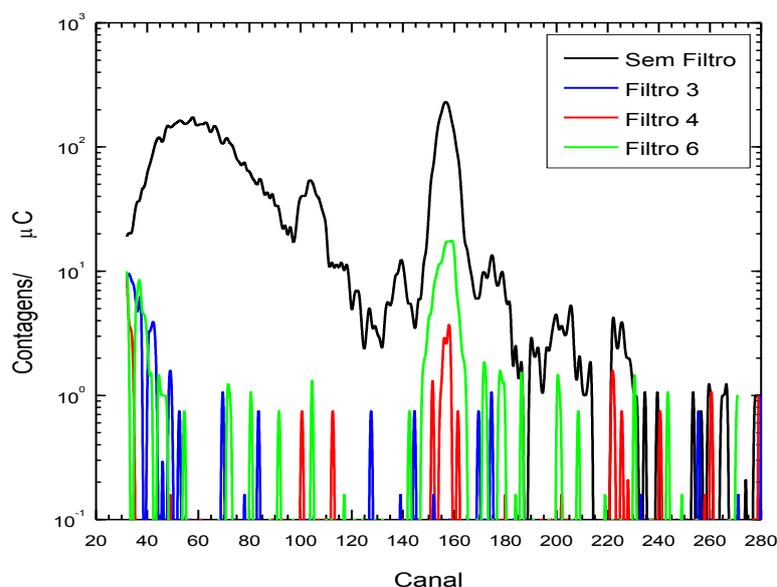
Tabela 7: Espessura media e desvio padrão dos filtros de Mylar.

Numeração do filtro	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
3	$321,9 \pm 11,4$
4	$169,3 \pm 16,0$
6	$50,4 \pm 10,3$

Tabela 8: Valor de  $\mu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de cada elemento utilizado (SELTZER, 1993).

Elemento	$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Mn	23,54
Cu	9,16
Ca	98,21
K	137,07

Para verificar qual filtro teria um melhor resultado nos espectros de PIXE onde a presença das transições K do cloro são intensas, foi feito um experimento com feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 6 MeV interagindo com uma pastilha de carbono vítreo virgem. Em cada experimento, um filtro diferente foi utilizado para absorver os raios X produzidos. Os resultados são mostrados na Figura 27. A linha preta mostra um espectro sem nenhum filtro entre o alvo e o detector de Si(Li). Conforme as espessuras dos filtros vão aumentando, há uma diminuição na intensidade dos picos no espectro. Como o objetivo deste trabalho é estudar as linhas K de elementos como Ti, Cr, Ni e Zn optamos por usar o filtro 3 (linha azul) entre a amostra e o detector, pois a espessura deste filtro permite que a interferência dos picos das transições de camada K do Cl sejam minimizadas sem perdas significativas para os fotopicos de interesse.



**Figura 27: Espectro de raios X da pastilha de carbono vítreo induzidos por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 6 MeV. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante os experimentos. Linha preta: Espectro de PIXE sem a interferência de nenhum filtro entre a amostra e o detector; Linha azul: Espectro de PIXE com o filtro número 3 entre a amostra e o detector; Linha vermelha: Espectro de PIXE com o filtro número 4 entre a amostra e o detector; Linha verde: Espectro de PIXE com o filtro número 6 entre a amostra e o detector.**

Todas as medidas de seção de choque realizadas neste trabalho foram corrigidas para a absorção no filtro utilizado. Para essa correção utilizamos a Equação 43. Vale ressaltar que, para o cálculo da seção de choque total de produção de raios X característicos, as áreas dos picos  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  foram analisadas e corrigidas separadamente. Após esse passo, houve o somatório das áreas das transições K dos elementos estudados.

#### 5.4.2 Radiação de Fundo

Outro aspecto importante para o cálculo da seção de choque de produção de raios X característicos da camada K foi à obtenção das áreas dos picos de interesse e a subtração da radiação de fundo desses picos. Para isso,

construímos uma função que ajustasse perfeitamente os espectros de PIXE adquiridos (FERNANDES, 2017), baseando-se em alguns trabalhos teóricos (MUROZONO, 1999) e abordagens experimentais (COHEN, 2008).

$$\text{Área Experimental} = B(E) + G(E) \quad (44)$$

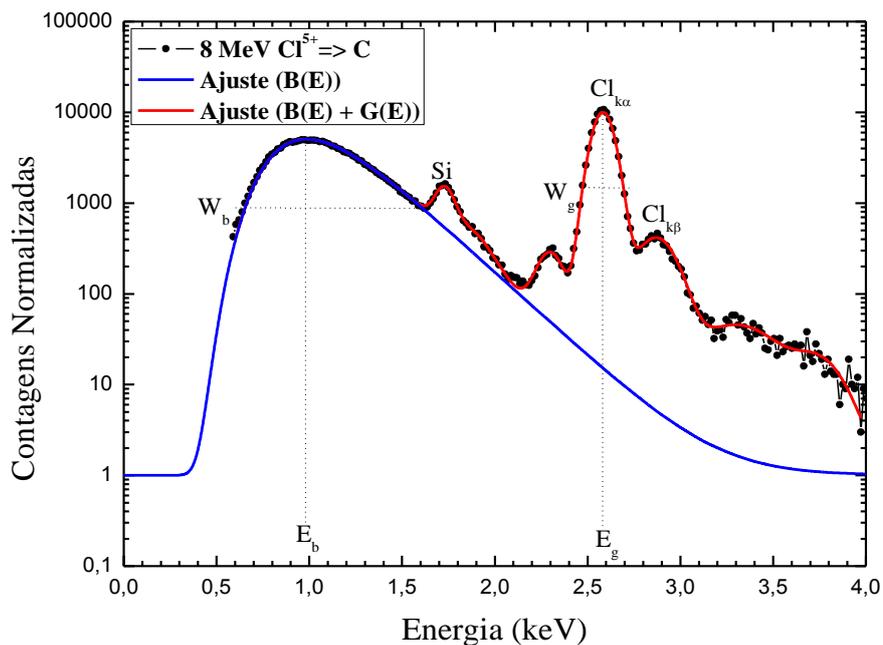
onde

$$B(E) = Y_0 + A_b * \exp\left(-\exp\left(-\frac{E-E_b}{W_b}\right) - \left(\frac{E-E_b}{W_b}\right) + 1\right) \quad (45)$$

e a radiação de fundo é descrita por:

$$G(E) = \sum_{i=1}^n \frac{A_{gi}}{W_{gi}\sqrt{2\pi}} * \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E-E_{gi}}{W_{gi}}\right)^2\right) \quad (46)$$

onde  $G(E)$  representa a função Gaussiana dos  $n$  picos. Nessas equações,  $Y_0$  é a constante relacionada com o comportamento assintótico da radiação de fundo,  $A_b$  é a área do pico com energia  $E_b$  e largura  $W_b$ . Em contrapartida,  $A_{gi}$ ,  $W_{gi}$  e  $E_{gi}$  são a área, largura e a posição do pico das Gaussianas. Um exemplo de espectro de raios X e o ajuste utilizando a Equação 44 podem ser visualizados na Figura 28.



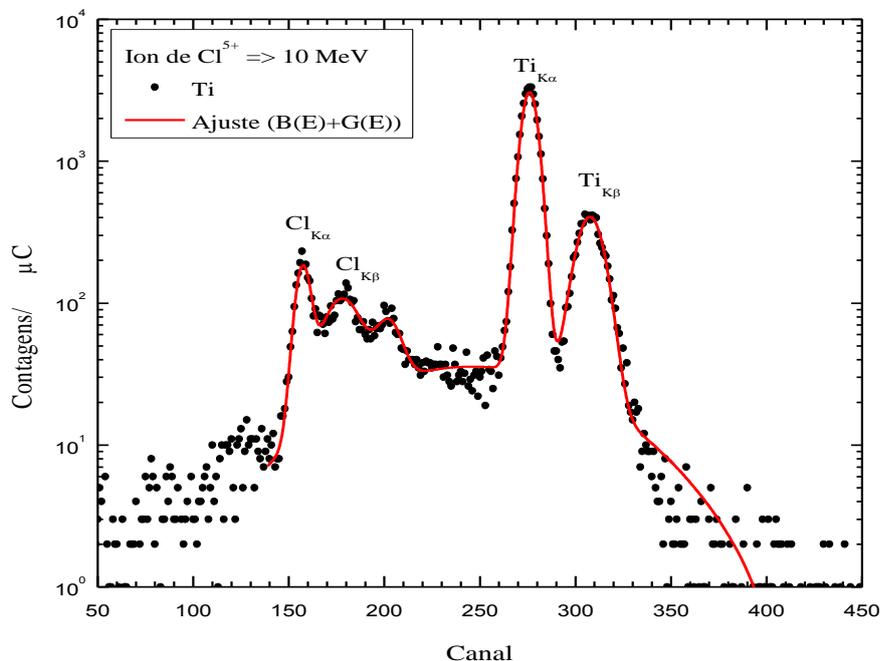
**Figura 28:** Espectro de PIXE induzido por íons de  $Cl^{5+}$  com energia de 8 MeV em alvo de carbono vítreo (pontos pretos) e o respectivo ajuste utilizando a Equação 44 (linhas azul e vermelha utilizando o ajuste descrito pela Equação 45 e Equação 46, respectivamente). Os parâmetros mais relevantes da equação encontram-se marcados no gráfico.

Essa equação foi utilizada para ajustar todos os espectros analisados neste trabalho.

#### 5.4.3 Seção de Choque Total de Produção de Raios X Característicos da Camada K de Elementos como Ti, Cr, Ni e Zn Induzidos por Íons de Cloro

Na Figura 29 mostramos um espectro típico de raios X induzidos por um feixe de  $Cl^{5+}$  com energia de 10 MeV interagindo com um filme fino de Ti depositado sobre carbono vítreo, conforme descrito no cap. 4. Vale ressaltar que a obtenção dos espectros de raios X desta parte do trabalho foram realizados utilizando o filtro 3, com espessura de 321,9  $\mu m$ , entre a amostra e o detector (Seção 5.5.1) para reduzir a intensidade dos fotopicos do íon

incidente. Realizamos o ajuste, segundo a Equação 44, do espectro para obter o valor das áreas dos picos das transições  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do filme fino de Ti.

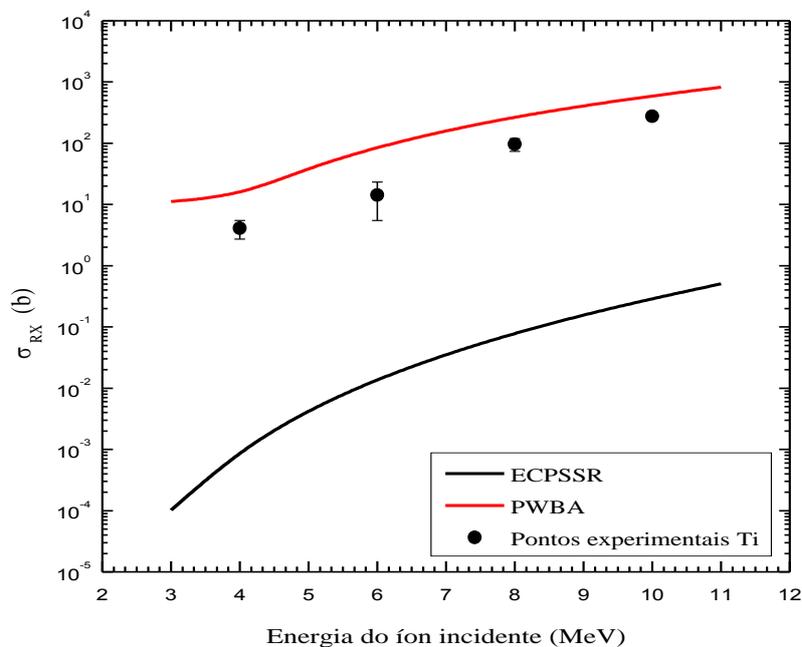


**Figura 29: Espectro de raios X do filme fino de Ti sobre substrato de carbono vítreo induzido por íons de  $Cl^{5+}$  com energia de 10 MeV (círculos pretos). Linha vermelha: ajuste realizado com o auxílio da Equação 44.**

Finalmente, com o auxílio da Equação 38, obtivemos os resultados experimentais de seção de choque totais de produção de raios X da camada K induzidos por íons de Cl. Os resultados são mostrados na Figura 30. Os cálculos das seções de choque foram realizados na aproximação de alvo fino. De fato, os íons de Cl com 10 MeV de energia que interagem com o alvo de Ti com espessura de 14 nm perdem apenas 0,82% de sua energia inicial (ZIEGLER, 2008). Portanto, a perda de energia por unidade de comprimento pode ser considerada constante e desprezível para o presente estudo. Além disso, a auto-absorção de raios X da camada K do Ti é inferior a 0,097% (SELTZER, 1993). Desta forma, estes e outros efeitos como a fluorescência secundária também foram desprezados.

Na Figura 30, os círculos (pretos) são os resultados experimentais de seção de choque total de produção de raios X induzidos por íons de  $Cl^{4+}$  e  $Cl^{5+}$  com

energias de 4, 6, 8 e 10 MeV no filme fino de titânio depositado sobre carbono vítreo. A linha preta representa os valores da teoria ECPSSR, enquanto que a linha vermelha representa os valores da teoria PWBA.



**Figura 30: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Ti em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente.**

Em princípio, os resultados teóricos mostrados na Figura 30 representam as seções de choque totais de ionização da camada K do Ti induzidas por íons de Cl. Essas seções de choque foram convertidas para seção de choque de produção de raios X através da taxa de fluorescência do Ti ( $\omega = 0,218$ ) obtidos a partir da tabela de Hubbell e colaboradores (HUBBELL, 1994). A tendência geral da seção de choque experimental em função da energia do feixe é reproduzida por ambas as teorias (ECPSSR e PWBA). No entanto, a magnitude prevista por elas não correspondem aos resultados experimentais. A teoria ECPSSR subestima as seções de choque experimentais por três ordens de grandeza, enquanto que a PWBA superestima os resultados por aproximadamente um fator 6.

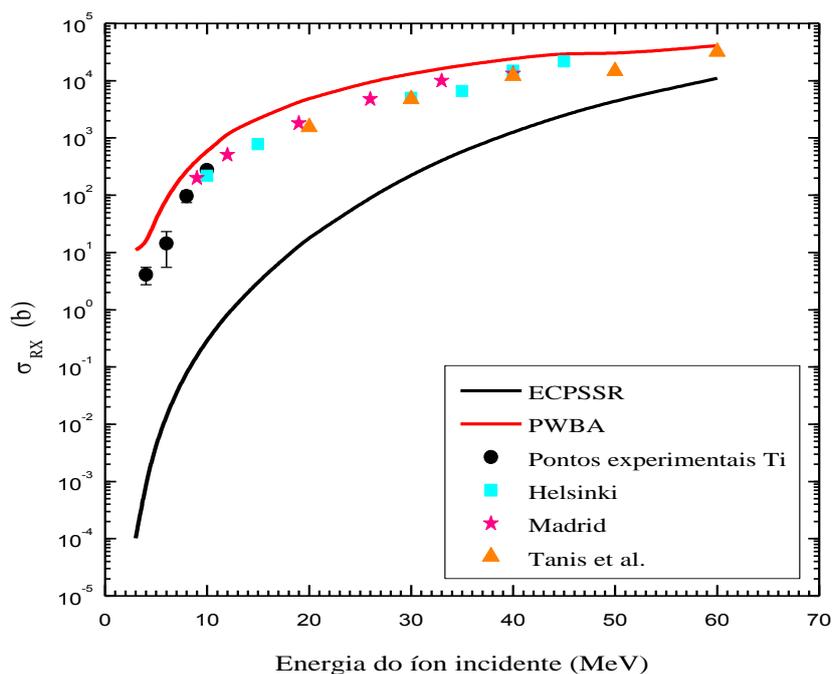
Segundo Verma (2007), as seções de choque de produção de raios X induzidos por íons pesados obtidos pela teoria ECPSSR tendem a subestimar

os resultados experimentais. Porém, a teoria PWBA prevê que as probabilidades de ionização aumentam aproximadamente com o quadrado do número atômico alvo e, portanto, pode não ser adequados para átomos médios e pesados (GRANDE, 1996).

O mesmo experimento foi realizado por outros laboratórios com diferentes energias. Na Figura 31 podemos observar um gráfico de seção de choque total de produção de raios X em função da energia do íon de Cl (MeV) incidente com os valores obtidos neste trabalho e valores obtidos pelos grupos experimentais de Helsinki e Madri (IAEA, 2017), e por Tanis e colaboradores (TANIS, 1985).

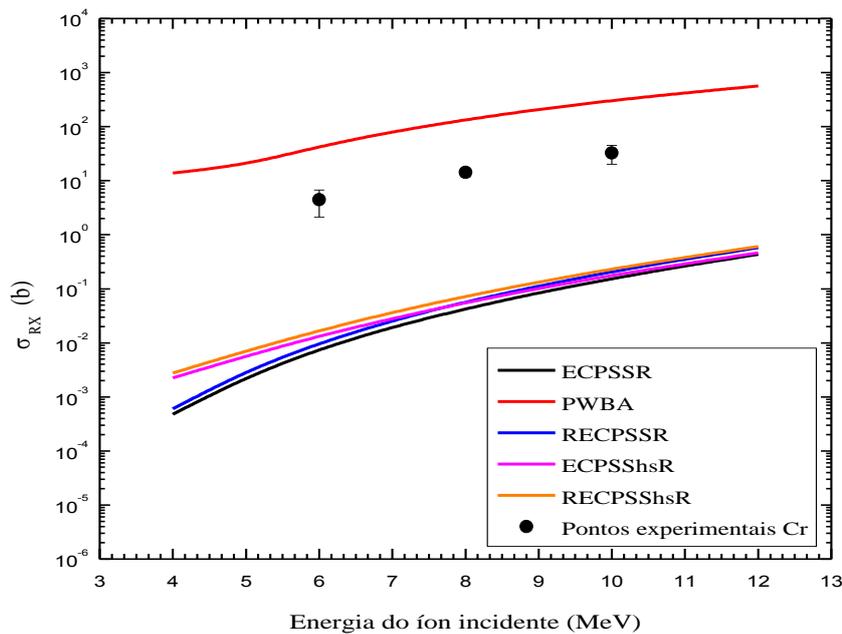
Os círculos pretos são os resultados obtidos neste trabalho, os quadrados de cor azul são os resultados obtidos por Helsinki (IAEA, 2017) com energias do íon incidente de 10, 15, 30, 35, 40 e 45 MeV, as estrelas de cor rosa são valores medidos com energias de 9, 12, 20, 25, 34 3 40 MeV pela Universidade de Madrid (IAEA, 2017) e os triângulos de cor laranja foram medidos por Tanis et al. (TANIS, 1985) com energia do íon de Cl de 20, 30, 40, 50 e 60 MeV. Podemos observar que os diversos valores medidos seguem o mesmo comportamento, se aproximando da teoria PWBA e sendo subestimados pela teoria ECPSSR. Vale ressaltar que os valores de seção de choque de produção de raios X da camada K induzidos por íons de Cl com energias de 9 a 10 MeV, apresentam valores muito próximos entre si.

A Figura 32 mostra resultados de seção de choque total de produção de raios X da camada K do Cr induzidas por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 6, 8 e 10 MeV. Neste caso, podemos verificar que os pontos experimentais (círculos pretos) ainda são melhores representados pela teoria PWBA (linha vermelha), que superestima os dados experimentais por aproximadamente um fator 9. Além disso, calculamos todas as correções possíveis da teoria ECPSSR pelo método ISICS14 (descrito no cap. 4). Tais correções foram calculadas para todos os filmes finos utilizados neste trabalho e, não mostraram diferenças significativas entre si, além de continuarem subestimando os valores experimentais.



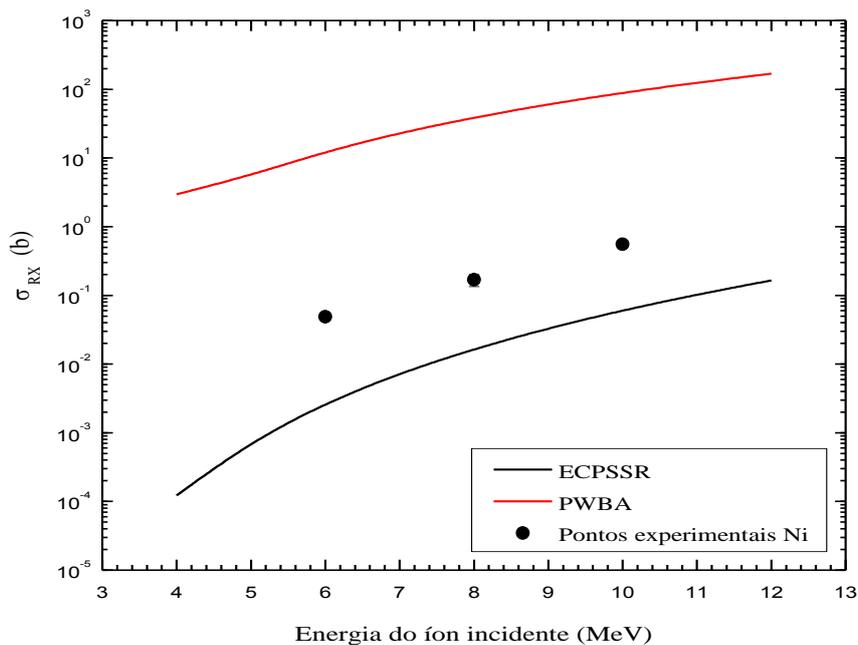
**Figura 31: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Ti em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; Quadrados azuis: Helsinki; Estrelas rosas: Universidade de Madrid; Triângulos laranjas: Tanis et. al.; as unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são apresentadas em barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente.**

No entanto, quando o alvo se trata de elementos com número atômico mais distante do número atômico do íon do feixe, os valores de seção de choque de produção de raios X da camada K começam a se aproximar dos valores da teoria ECPSSR e, ao mesmo tempo, se distanciam dos valores da teoria PWBA. Esse efeito pode ser visto na Figura 33, onde podemos observar os dados obtidos para seção de choque de produção total de raios X do filme de Ni (círculos pretos). Neste caso, os resultados obtidos ainda seguem apresentando o mesmo comportamento das teorias PWBA e ECPSSR, no entanto, a teoria ECPSSR subestima as seções de choque experimentais por aproximadamente um fator 10, enquanto que a PWBA superestima os resultados por mais de uma ordem de grandeza.

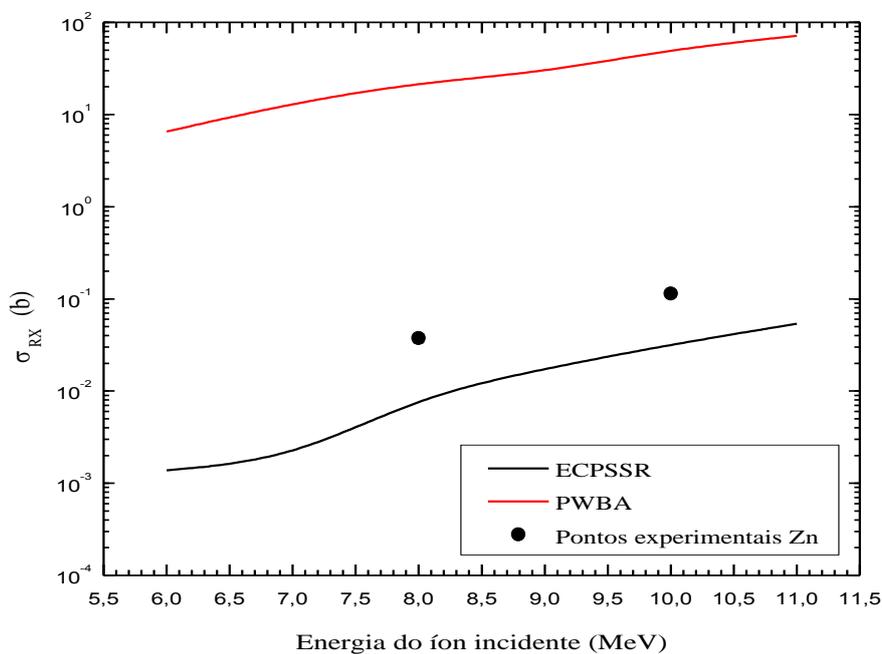


**Figura 32: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Cr em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva verde: cálculo ECPSSR; Curva azul: cálculo ECPSSR com a opção de tratamento relativístico do projétil (RECPSSR); Curva rosa: cálculo ECPSSR com aproximações analíticas para os efeitos de perda de energia (ECPSShsR); Curva laranja: cálculo da ECPSSR usando tratamento relativístico do projétil e aproximações analíticas para efeitos de perda de energia (RECPSShsR). As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são apresentadas em barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente.**

Para o alvo de Zn, essa situação se torna ainda mais clara com relação aos resultados da teoria ECPSSR (Figura 34). Como pode ser visto, a teoria ECPSSR subestima dos dados experimentais com aproximadamente um fator 5, enquanto a teoria PWBA superestima os mais de duas ordens de grandeza. Como a seção de choque de Zn é muito menor comparada com os outros casos estudados neste trabalho, não foi possível realizar o experimento com energias de 4 e 6 MeV, pois a aquisição de dados se tornaria muito extensa.

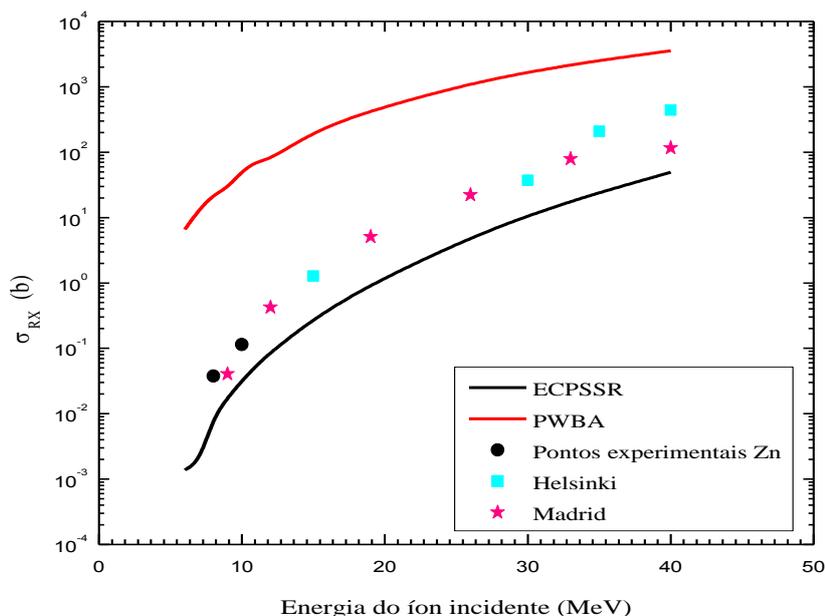


**Figura 33:** Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Ni em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; as unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente.



**Figura 34:** Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Zn em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; as unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente.

Para o caso do Zn, assim como para o Ti, também contamos com outros pontos experimentais obtidos pelos grupos de Helsinki (pontos azul) e Madrid (pontos rosa) (IAEA, 2017), Figura 35. Tais resultados seguem mostrando que as medidas experimentais de seção de choque total de produção de raios X são compatíveis entre si e variam suavemente em função da energia do íon incidente.



**Figura 35: Seção de choque total de produção de raios X da camada K do Zn em função da energia do íon de Cl incidente. Círculos pretos: este trabalho; Curva vermelha: cálculo PWBA; Curva preta: cálculo ECPSSR; Quadrados azuis: Helsinki; Estrelas rosas: Universidade de Madrid; As unidades da seção de choque e da energia do íon incidente são apresentadas em barn (b) e milhões de elétron-volt (MeV) respectivamente.**

Também pode ser visto, pela Figura 35, que a teoria ECPSSR subestima os dados experimentais aproximadamente 23% em relação aos mesmos, enquanto que a teoria PWBA prevê valores muito maiores dos valores de seção de choque total de produção de raios X característicos experimentais.

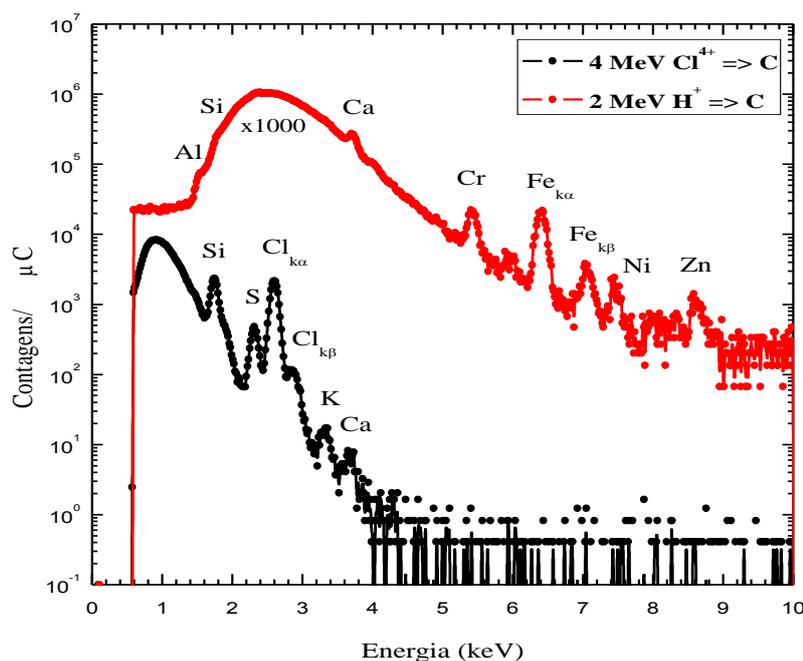
#### 5.4.4 *Seção de Choque Total de Produção de Raios X Induzidos pela Auto-ionização do Íon de Cloro*

Como descrito no capítulo 3 desta tese, umas das dificuldades de realizar PIXE com feixes de íons pesados é a auto-ionização do feixe. Esse caso foi observado quando realizamos os experimentos com íon de Cl. Para explorar os efeitos de auto-ionização, utilizamos íons de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$  com energias entre 4 e 10 MeV interagindo com amostras de Ti e Ni depositados sobre carbono vítreo e, também, com amostras de carbono vítreo de 2 mm de espessura.

##### Comparação entre prótons e íons de cloro:

Na Figura 36 temos um espectro de raios X gerado por íon de  $\text{Cl}^{4+}$  com energia de 4 MeV e prótons com energia de 2 MeV interagindo com uma pastilha de carbono vítreo. O espectro de prótons foi multiplicado por 1000 para uma melhor avaliação dos resultados. Esse espectro apresenta alta radiação de fundo entre 1 e 4 keV. Além disso, contaminantes do carbono vítreo que tem raios X característicos em altas energias aparecem no espectro como o cálcio, cromo, ferro, níquel e zinco. O alumínio e o silício, em contrapartida, aparecem como pequenas ondulações na radiação de fundo do espectro.

Por outro lado, observa-se que o espectro gerado pelo íon de cloro contém as transições  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do cloro, além de mostrar alguns contaminantes com baixo número atômico. No entanto, é importante ressaltar que o cloro não é relatado como contaminante pelo fabricante. De acordo com os cálculos da teoria ECPSSR realizados através do software ISICS 14 (CIPOLLA, 2013), as seções de choque de produção de raios X da camada K do silício induzidas por prótons de 2 MeV são cerca de  $3 \times 10^4$  vezes maiores que as induzidas por Cl com energia de 4 MeV. Logo, a ionização da camada K do silício pelo íon de Cl deveria ser insignificante e, portanto, não é compatível com o proeminente pico de Si mostrado no espectro. Esses resultados poderiam sugerir que as seções de choque de produção de raios X induzidas por íons de Cl com alguns MeV de energia seriam maiores do que os resultados previstos na teoria ECPSSR.

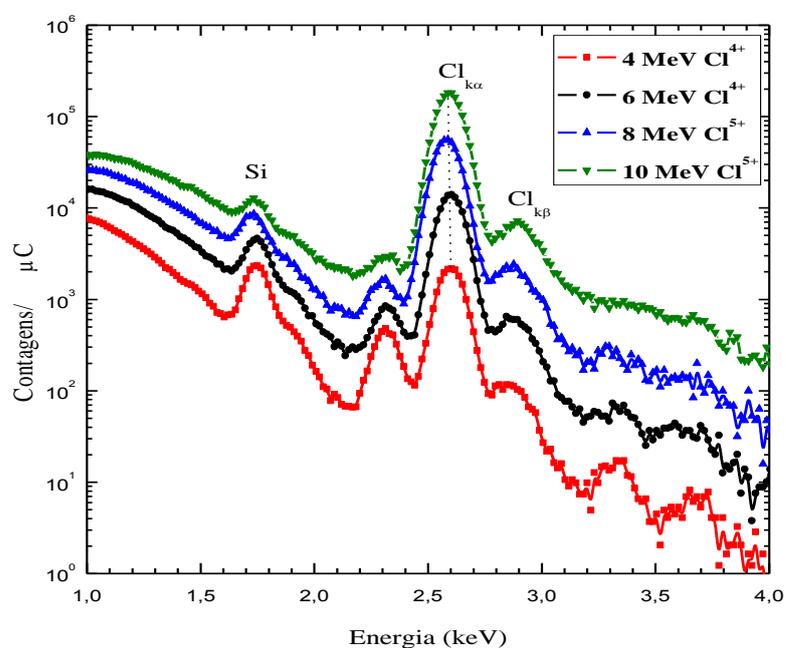


**Figura 36: Espectro da indução de raios X característicos induzidos pelo impacto de feixe de prótons com 2 MeV de energia (linha vermelha) e feixe de  $\text{Cl}^{4+}$  com 4 MeV de energia (linha preta) na amostra de carbono vítreo. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante os experimentos. O espectro de próton foi multiplicado por 1000 para uma melhor visualização dos resultados.**

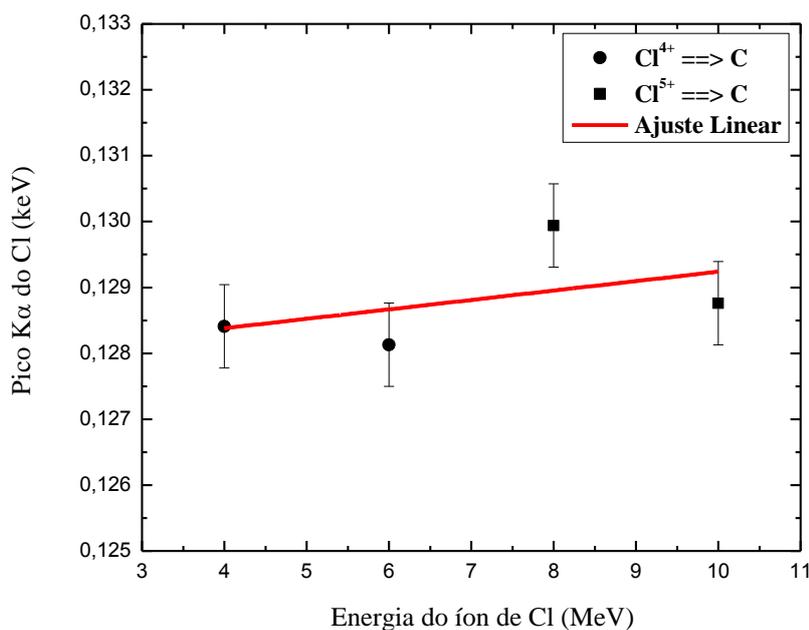
Outra característica interessante observada na Figura 36 é a radiação de fundo gerada por prótons e íons de Cl quando interagem com uma amostra de carbono vítreo. A radiação de fundo gerada pelo feixe de prótons é mais larga em termos de energia e seu máximo é alcançado em energias mais altas quando comparado com a radiação de fundo gerada por íons de cloro. De fato, a radiação de fundo induzido por prótons de 2 MeV atinge seu máximo ao redor de 2,4 keV e seu FWHM é cerca de 1,2 keV. Por outro lado, a radiação de fundo induzida pelos íons de cloro com 4 MeV de energia atinge seu máximo em aproximadamente 0,9 keV e seu FWHM é cerca de 0,5 keV. Finalmente, vale ressaltar que os espectros de raios X obtidos neste trabalho foram parametrizados segundo a Equação 44, como foi apresentado na Figura 28.

### Íons de cloro em diferentes energias:

A Figura 37 mostra os espectros de raios X induzidos por íons de Cl entre 4 e 10 MeV que interagem com uma amostra de carbono vítreo. Podemos observar que os picos das transições K do cloro aumentam em função da energia do feixe e não há mudança significativa na posição dos picos (linha tracejada na Figura 37) nem nas larguras dos mesmos (Figura 38) para as faixas de energias estudadas. De fato, apesar de um ligeiro aumento da largura em função da energia do feixe de Cl, o ajuste linear aos dados mostrados na Figura 38 produz uma inclinação compatível com zero.



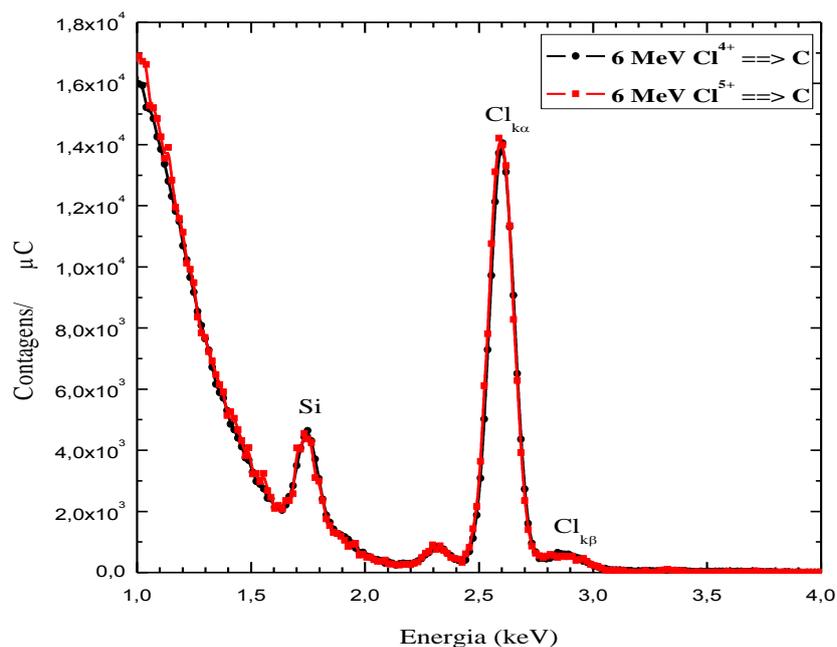
**Figura 37: Espectros de raios X característicos induzidos por feixe de cloro. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante os experimentos. Linha vermelha com pontos quadrados:  $\text{Cl}^{4+}$  com energia de 4 MeV; Linha preta com pontos:  $\text{Cl}^{4+}$  com energia de 6MeV; Linha azul com triângulos:  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 8MeV; Linha verde com triângulos:  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10MeV.**



**Figura 38:** Larguras dos picos de transições  $K_{\alpha}$  do Cl em função da energia de interação do feixe de cloro. Neste caso, alvos de carbono vítreo foram irradiados com íons de cloro, conforme a Figura 33. Círculos pretos: íons de  $Cl^{4+}$ ; Quadrados pretos: íons de  $Cl^{5+}$ , Linha vermelha: ajuste linear dos resultados experimentais.

#### Efeitos devido ao estado de carga:

Devido a algumas limitações impostas pela configuração experimental, os experimentos foram realizados com estado de carga diferentes. Para verificar qualquer possível influência do estado de carga nos resultados apresentados, foram coletados espectros de raios X induzidos por íons de Cl com energia de 6 MeV com diferentes estados de carga (4+ e 5+) durante sua interação com um alvo de carbono vítreo. Como pode ser observado na Figura 39, os espectros são sobrepostos um ao outro, sugerindo que qualquer contribuição devido ao estado de carga diferente do Cl é insignificante. De fato, os rendimentos obtidos para as transições K do cloro com estados de carga 4+ e 5+ diferem em menos de 3%, o que não é estatisticamente significativo.



**Figura 39: Espectros de raios X obtidos para íons de  $\text{Cl}^{4+}$  (linha preta com pontos) e  $\text{Cl}^{5+}$  (linha vermelha com quadrados) de 6 MeV de energia em função da energia das transições. O alvo é carbono vítreo. As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante o experimento.**

### Efeitos íon-alvo:

A emissão de raios X da camada K do cloro foi verificada em duas situações distintas:

- O Cloro atuando como projétil bombardeando o alvo de carbono vítreo;
- O carbono atuando como projétil bombardeando um alvo de cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ).

Os rendimentos para as transições  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do cloro foram corrigidas para a absorção do carbono vítreo e  $\text{LiCl}$  usando o fator de atenuação  $F$ , expresso na Equação 47.

$$F = \frac{-\frac{1}{\mu\rho\cos\theta}[\exp(-\mu\rho R\cos\theta)-1]}{R} \quad (47)$$

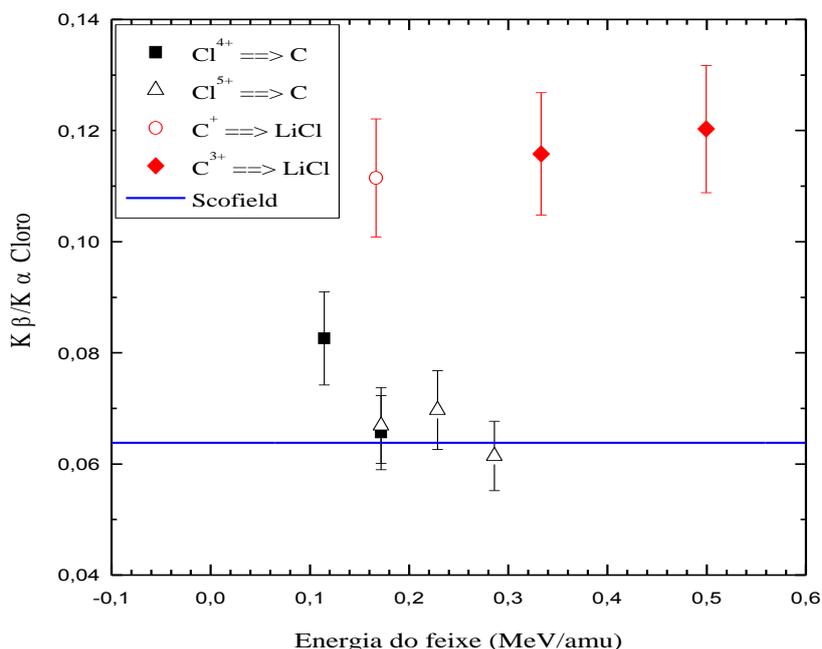
onde,  $\mu$  são os coeficientes de atenuação para as transições  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  no carbono (135,3 cm<sup>2</sup>/g e 109,4 cm<sup>2</sup>/g respectivamente) e no cloreto de lítio (183,1 cm<sup>2</sup>/g e 151,0 cm<sup>2</sup>/g respectivamente) (SELTZER, 1993). A densidade ( $\rho$ ) do carbono vítreo e do LiCl são 1,42 g/cm<sup>3</sup> e 1,22 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.  $R$  representa o alcance dos íons de Cl no carbono vítreo e dos íons de carbono no LiCl (ZIEGLER, 2008). Esses valores podem ser observados na Tabela 9. Além disso,  $\theta = 45^\circ$  é o ângulo entre a normal do alvo e o detector de raios X e foi assumido como constante ao longo da trajetória dos íons. As taxas de produção de raios X também foram corrigidas para a atenuação de raios X causada pela janela de berílio do detector de Si(Li). Finalmente, as correções para absorção no contato de níquel do detector e fluorescência secundária foram desprezadas nesta análise.

**Tabela 9: Alcance dos íons de Cl e C nas amostras de carbono e cloreto de lítio (LEE, 2013).**

Íon	Energia (MeV)	Energia (MeV/amu)	Alcance em C ( $\mu\text{m}$ )	Alcance em LiCl ( $\mu\text{m}$ )
Cl	4	0,12	1,97	6,50
Cl	6	0,17	2,54	7,85
Cl	8	0,23	3,02	8,96
Cl	10	0,29	3,46	9,95
C	2	0,17	1,91	6,19
C	4	0,33	3,13	8,96
C	6	0,50	4,34	11,74

Os resultados das razões  $K_\beta/K_\alpha$  do cloro encontram-se na Figura 40. Quando o cloro atua como projétil interagindo com o carbono vítreo, as razões  $K_\beta/K_\alpha$  do cloro (círculos pretos) são compatíveis com os calculados por Scofield (SCOFIELD, 1974) (linha azul). No entanto, os resultados das razões  $K_\beta/K_\alpha$  das transições do cloro quando bombardeado por íons de carbono são maiores por um fator dois. Como o modelo de promoção eletrônica da camada K é predominante para o átomo mais leve da combinação íon-alvo em colisões

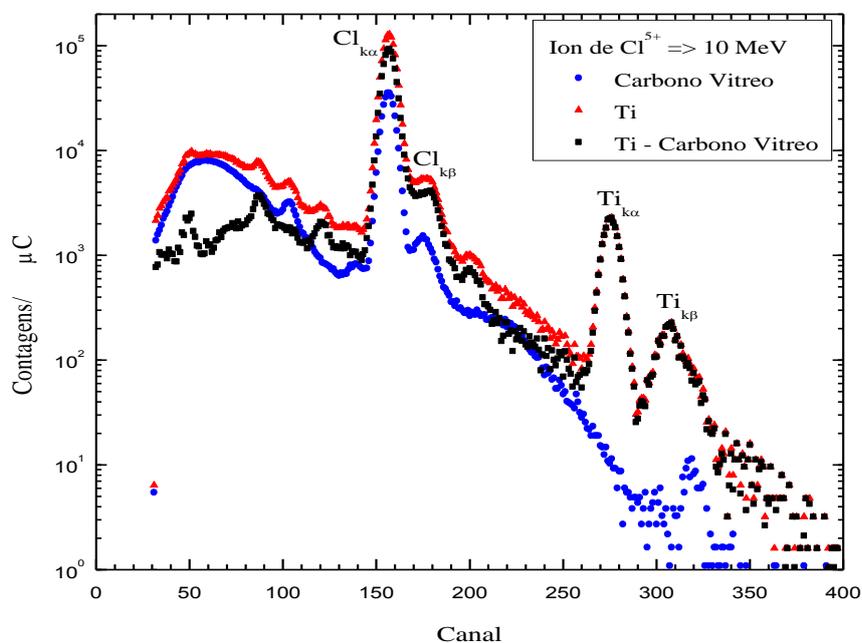
assimétricas, o resultado atual pode sugerir que outros mecanismos podem ser responsáveis pelas diferenças observadas na Figura 40. Certamente, esses resultados estão relacionados com a configuração eletrônica dos átomos do projétil e do alvo durante a colisão. De fato, na mesma velocidade (cerca de 0,17 MeV/amu), os íons de Cl com 6 MeV de energia que interagem com o carbono vítreo tem estado de carga médio de 7,5 (GRANDE, 1998), enquanto os íons de carbono que interagem com o cloreto de lítio tem estado de carga médio de 3,8 (GRANDE, 1998). Desta forma, os íons de cloro e carbono têm elétrons removidos das camadas M e L, respectivamente, quando atuam como projéteis que interagem com os átomos do alvo, o que certamente influenciará na produção de vacâncias na camada K do cloro. Finalmente, vale a pena mencionar que os resultados para íons de cloro com 6 MeV de energia que interagem com carbono vítreo são equivalentes para íons de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$ , isto é, independentemente do estado de carga inicial do feixe.



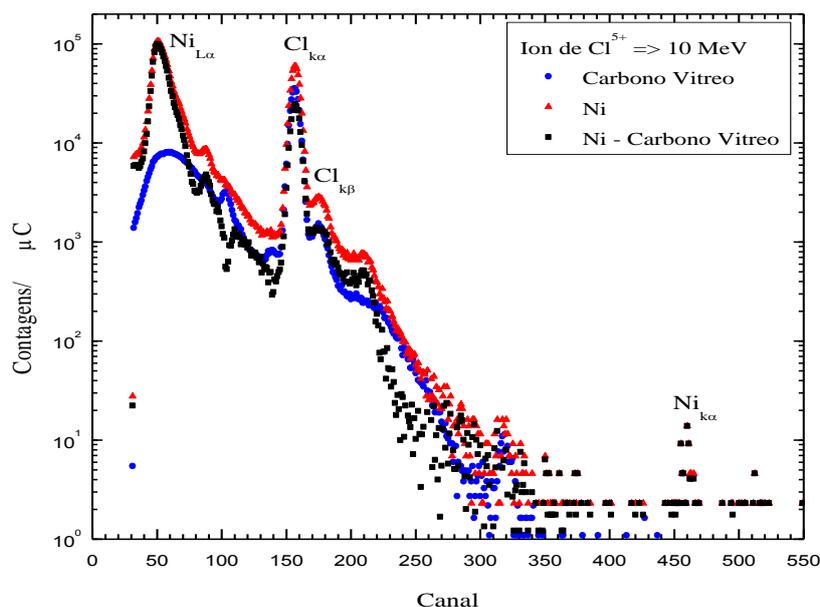
**Figura 40:** Taxas de transições  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  do cloro induzidas por íons de  $\text{Cl}^{4+}$  (quadrado preto) e por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  (triângulo preto) interagindo com carbono vítreo e íons de  $\text{C}^{+}$  (círculo vermelho) e íons  $\text{C}^{3+}$  (losango vermelho) interagindo com LiCl. A linha azul representa os cálculos de Scofield (SCOFIELD, 1974) para taxa de transição  $K_{\beta}/K_{\alpha}$  de cloro.

### Seção de choque de auto-ionização:

Experimentos feitos com alvos de titânio e níquel (descritos na Seção 5.3) depositados sobre pastilhas de carbono vítreo também foram realizados. Para isso, foram realizadas medidas de 20 minutos em cada alvo com feixe de íons de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 4, 6, 8 e 10 MeV e correntes de 1 nA. Após a obtenção dos espectros de raios X, foi feita uma subtração dos espectros de carbono vítreo dos espectros de Ti e Ni, como pode ser observado nas figuras 41 e 42, respectivamente. Essa subtração foi feita com o intuito de obter apenas a contribuição do alvo (Ti ou Ni) na auto-ionização do íon de Cl.



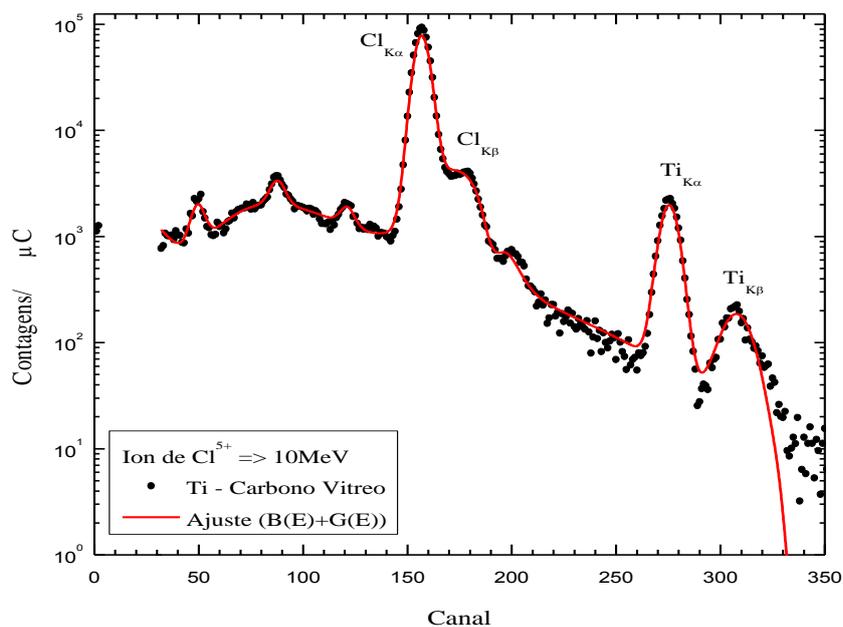
**Figura 41: Espectro de raios X característico do filme fino de Ti sobre carbono vítreo induzido por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (triângulos vermelhos); Espectro de raios X característicos da pastilha de carbono vítreo induzido por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (círculos azuis); Resultado da subtração dos espectros de raios X de Ti e carbono vítreo induzido por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com 10 MeV de energia (quadrados pretos). As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante o experimento.**



**Figura 42: Espectro de raios X característico do filme fino de Ni sobre carbono vítreo induzido por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (triângulos vermelhos); Espectro de raios X característicos da pastilha de carbono vítreo induzido por íons de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV (círculos azuis); Resultado da subtração dos espectros de raios X de Ni e carbono vítreo induzido por feixe de  $\text{Cl}^{5+}$  com 10 MeV de energia (quadrados pretos). As contagens foram normalizadas pela carga acumulada durante o experimento.**

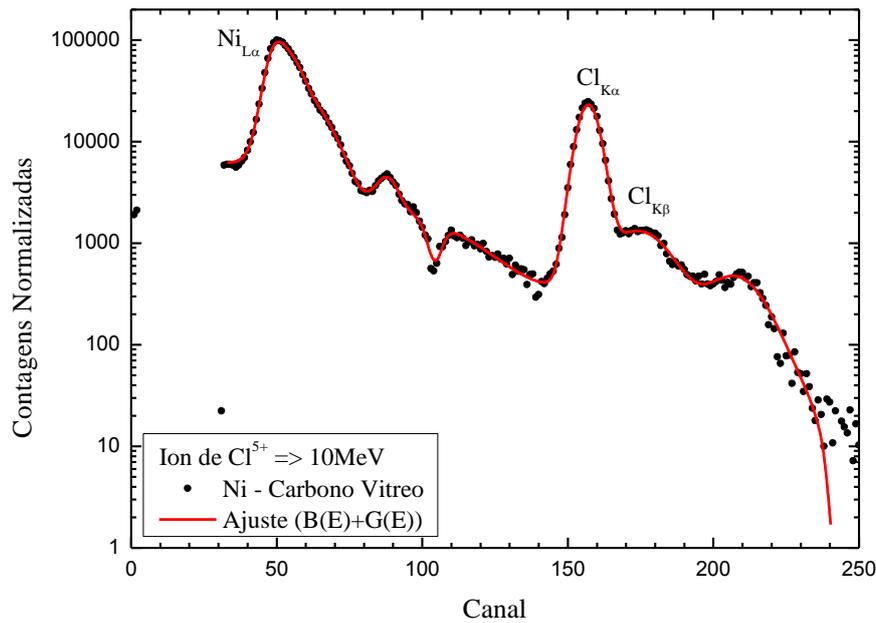
Vale ressaltar que, as subtrações dos espectros foram realizadas com espectros de raios X característicos induzidos por íons de Cl normalizados pela carga acumulada dos experimentos e de mesma energia do íon incidente. Nestes espectros, foram realizados ajustes conforme a Equação 44. No entanto, o interesse neste momento concentra-se nas áreas dos picos relativos às transições K do Cl.

Na Figura 43 podemos observar o espectro de raios X gerado pela interação do íon de  $\text{Cl}^{5+}$  com energia de 10 MeV na amostra de Ti (círculos pretos). Foi realizado um ajuste (linha vermelha), conforme descrita pela Equação 44, com o intuito da obtenção do valor das áreas dos picos de transições K do cloro.



**Figura 43: Espectro de raios X do alvo de Ti induzidos por íons de  $Cl^{5+}$  com energia de 10MeV (círculos pretos) e ajuste conforme a Equação 44 (linha vermelha) para a obtenção das áreas das transições K do cloro.**

Na figura 44 observamos o ajuste feito no espectro gerado pela interação do íon de  $Cl^{5+}$  com energia de 10 MeV com o alvo de Ni (círculos pretos). Devido ao curto tempo da medida (20 minutos) não houve contagens suficientemente para a demonstração dos picos das transições K do Ni. No entanto, percebemos que o fotopico da transição  $L_{\alpha}$  do Ni está presente no espectro. Por sua vez, o foco principal deste trabalho é analisar apenas transições K. O ajuste no espectro foi feito segundo a Equação 44 (linha vermelha), para obtenção do valor das áreas das transições K do cloro.

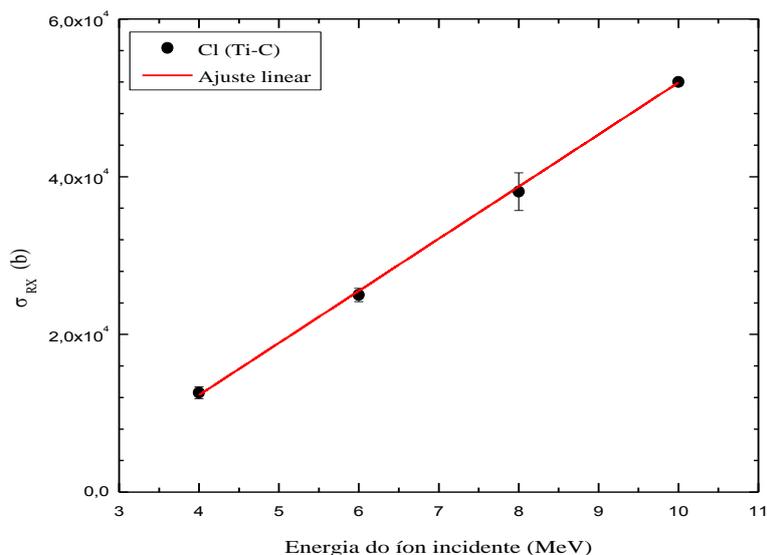


**Figura 44:** Espectro de raios X do alvo de Ni induzidos por íons de  $Cl^{5+}$  com energia de 10MeV (círculos pretos) e ajuste conforme a Equação 44 (linha vermelha) para a obtenção das áreas das transições K do cloro.

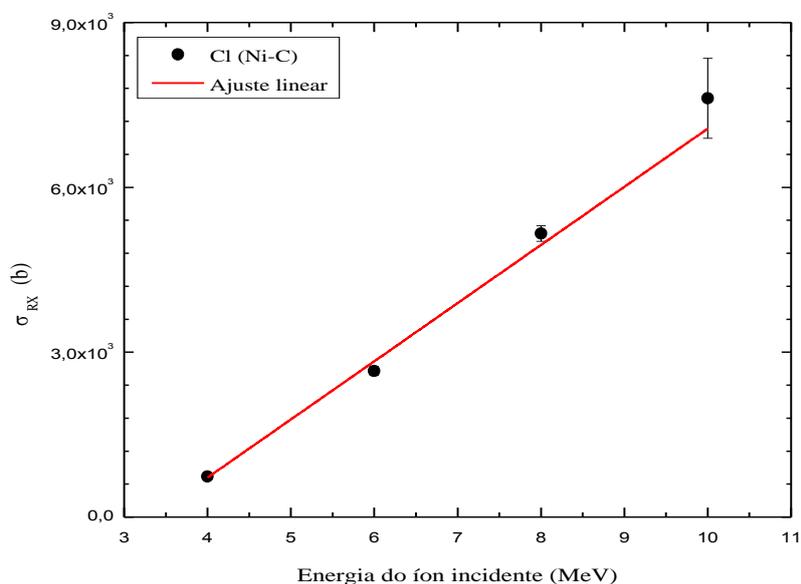
Após a obtenção das taxas de produção das transições K do cloro, foi calculada a seção de choque total de produção de raios X das camadas K do cloro induzidas por íons de Cl conforme a Equação 38 (figuras 45 e 46). Foi realizado um ajuste linear simples nos pontos obtidos experimentalmente segundo a Equação 48.

$$y = A * Bx \quad (48)$$

Na Tabela 10 podemos analisar os valores obtidos com os ajustes (Equação 48) nos pontos experimentais.



**Figura 45: Seção de choque total de produção de raios X característicos da camada K do Cl induzidas por íons de Cl interagindo com um filme fino de Ti depositado sobre carbono vítreo (quadrados pretos); Ajuste linear dos resultados experimentais (linha vermelha).**



**Figura 46: Seção de choque total de produção de raios X característicos da camada K do Cl induzidas por íons de Cl interagindo com um filme fino de Ni depositado sobre carbono vítreo (quadrados pretos); Ajuste linear dos resultados experimentais (linha vermelha).**

**Tabela 10: Valores dos parâmetros do ajuste da Equação 46 nos espectros de raios X de Ti e Ni induzidos por íons de Cl, figuras 45 e 46, respectivamente.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Ti</b>	<b>Ni</b>
<b>A</b>	-14124± 625	-3515± 273
<b>B</b>	6608 ± 72	1058 ± 57

Como podemos observar os resultados de seção de choque total de produção de raios X característicos da camada K do cloro interagindo tanto com alvos de Ti quanto de Ni, apresentam um comportamento muito semelhante. No entanto, valores experimentais de seção de choque total quando induzidas no alvo de Ti são maiores do que as induzidas no alvo de Ni.

# 6

## Conclusão e Perspectivas

---

Este trabalho apresenta vários resultados experimentais e comparações com modelos relacionados com a utilização de íons pesados para a produção de raios X característicos. Foram estudados projéteis de Cl com energia entre 4 e 10 MeV e estado de carga de 4+ e 5+ para bombardear alvos finos de titânio, cromo, níquel e zinco depositados sobre substratos de carbono vítreo. Para os quais mediram-se os valores experimentais das seções de choque totais de produção de raios X de camada K desses elementos induzidas por íons de Cl.

Quanto ao estado de carga do projétil, não foram observadas diferenças substanciais quando empregamos feixes de  $\text{Cl}^{4+}$  e  $\text{Cl}^{5+}$ , mantidos os demais parâmetros em condições semelhantes. No entanto, deve-se ressaltar que as seções de choque de produção de raios X de camada K obtidas a partir de íons de Cl se mostram dependentes do estado de carga do projétil para feixes com energias em torno de 100 MeV (MACDONALD, 1976). Nossos resultados sugerem fortemente que essa dependência deve ser muito menor para baixas energias do projétil e estado de carga moderado.

Os espectros de raios X induzidos por íons de cloro consistem em picos discretos oriundos dos átomos dos alvos e da própria auto-indução dos íons de cloro. Tais picos estão sobrepostos a um fundo que pode ser bem descrito por uma combinação de funções exponenciais e gaussianas propostas de forma inédita neste trabalho. Pode-se ter hipótese que esta inédita formulação para o ajuste do fundo no espectro tenha caráter universal, mas deve-se enfatizar que

serão necessárias muitas outras combinações de íons-alvo com o intuito de verificar sua universalidade.

Observou-se uma grande discrepância entre a teoria ECPSSR e os dados experimentais das seções de choque totais de produção de raios X de camada K dos alvos de Ti, Cr, Ni e Zn induzidas por íons de Cl. Os nossos resultados mostram, claramente, que esta teoria subestima os resultados experimentais por até três ordens de grandeza. A excitação das camadas L e M por íons pesados podem levar a mudanças nos coeficientes de fluorescência (LAPICKI, 1980; OLSEN, 1973) utilizando-se para converter a taxa de produção de raios X em seção de choque de ionização. Mesmo supondo-se uma taxa de fluorescência de 100% na teoria ECPSSR, a mesma não descreveria as grandes discrepâncias relatadas neste trabalho. Além disso, deve-se ressaltar que as teorias de perturbação tendem não descrevem a interação íon-matéria em baixas energias. Com energias mais altas, tais teorias produzem resultados melhores (O'KELLEY, 1984). Também podemos observar que os resultados de seção de choque de produção de raios X característicos da camada K de elementos com menor número atômico se aproximam dos resultados previstos pela teoria PWBA. No entanto, à medida que o número atômico do alvo aumenta, essa teoria aporta valores superestimados quando comparados aos resultados experimentais.

Os espectros de raios X induzidos por íons de Cl interagindo com alvos espessos de carbono vítreo são bastante distintos dos espectros obtidos por prótons. No caso do feixe de Cl, o espectro de raios X é dominado pelas transições da camada K do Cl. Além disso, o fundo gerado pelos íons de Cl é mais estreito e concentrado em energias mais baixas quando comparado ao fundo gerado pelo feixe de prótons. As intensidades das transições  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  do Cl aumentam em função da energia do feixe. No entanto, não foram observadas mudanças substanciais na energia e na largura dos picos das transições K do Cl conforme a energia do feixe aumenta.

As razões  $K_{\alpha}/K_{\beta}$  das transições do Cl produzem valores diferentes dependendo do papel desempenhado pelo Cl. Quando o Cl atua como projétil interagindo com o carbono vítreo, os valores são compatíveis com aqueles

calculados por Scofield (SCOFIELD, 1974). No entanto, essas proporções são maiores por um fator 2 quando o Cl atua como alvo na forma de LiCl e o carbono como projétil. Essa diferença pode estar relacionada às diferentes configurações eletrônicas dos íons do feixe e dos átomos do alvo. Os íons de Cl e carbono têm estados de carga médios bastante diferentes, o que pode ter uma influência importante durante a interação desses íons com os átomos do alvo. Esta questão, baseada nos resultados desta tese, sobre a intensidade na interação íon-alvo do estado de carga do projétil, precisa de muitos mais dados experimentais para diferentes combinações íons-alvo para ser melhor descrita.

Foi proposta uma maneira simples de calcular a eficiência intrínseca do detector de Si(Li) utilizado neste trabalho, para ser usada no pacote de dados do software GUPIWIN. A constante instrumental H é obtida por meio de espectros típicos de PIXE realizados com padrões disponíveis comercialmente. Uma estimativa do ângulo sólido foi obtida através de uma simulação tipo Monte Carlo (programa DETMC).

Os resultados indicam que um bom acordo entre os dados experimentais e a simulação DETMC é obtido para a maior parte do intervalo de energia estudado neste trabalho, o que corresponde à região de energia mais importante no que diz respeito à técnica PIXE. Desta forma, a abordagem utilizada para o cálculo do ângulo sólido pelo DETMC para fontes finitas parece ser apropriada e válida para o cálculo da eficiência intrínseca.

Os dados experimentais são bem descritos até 15 keV por uma simples função exponencial. No entanto, tal função não se mostra adequada para energias mais altas, pois esta função não pode explicar a queda da eficiência. Neste caso, uma função mais complexa (por exemplo, uma função exponencial mais uma função erro) pode descrever a eficiência para uma ampla faixa de energia. É importante mencionar que a abordagem atual depende exclusivamente do pacote GUPIXWIN que inclui o DETMC e não requer qualquer uso de fontes radioativas. O presente trabalho fez uso de padrões comerciais disponíveis no uso comum em experimentos de PIXE. Além disso, apesar de um detector de Si(Li) ser usado no presente trabalho, o protocolo descrito aqui é geral e aplica-se a outros detectores de raios X. Em qualquer

caso, é necessário um conhecimento preciso das características intrínsecas do detector e dos parâmetros experimentais. Vale à pena mencionar que uma medida de eficiência em uma faixa de energia mais ampla também é possível desde que os padrões de raios X de energias mais altas sejam utilizados.

Caso essa temática venha a ser continuada no grupo, poderão ser realizadas medidas de seção de choque total de produção de raios X característicos para outros elementos tais como Si, Al e In. Medir sistematicamente as seções de choque de produção de raios X característicos da auto-ionização do íon incidente também é perspectiva deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. 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.
2. Abramoff, M.D.; Magalhaes, P.J.; Ram, S.J. Image Processing With ImageJ. *Biophotonics International*, v. 11, p. 36-42, 2004.
3. 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.
4. 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*, 2014.
5. Barat, M.; Lichten, W., *Phys. Rev. A* 6, 211, 1972.
6. Brandt, W.R.; Laubert et. al., *Phys. Lett.* 21, 518, 1966.
7. 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.
8. Campebell, J.L.; Wang, J.X.; Maxwell, J.A.; Teesdale, W.J., *Nucl. Instr. Meth. B* 43, 539, 1989.
9. Campebell, J.L.; Hopman, T.L. et. al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000.
10. 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.
11. Cipolla, S.J. ISICS2011, na updated version of ISICS: A Program for Calculation Personal Computer. *Computer Physics Communications*, v. 182, p. 2439-2440, 2011.

12. Cipolla, S.J. *Comput. Phys. Commum.* 184, 2230, 2013.
13. 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.
14. Cohen, D.D.; Stelcer, E.; Siegele, R.; Ionescu, M.; Prior, M., *Nucl. Instr. Meth. B* 266, 1149, 2008.
15. 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.
16. Dupois, T.; Chêne, G.; Mathis, F.; Marchal, A.; Philippe, M.; Gamir, 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.
17. Fernandes, F.F.; Niekraszewicz, L.; Amaral, L.; Dias, J.F., *Nucl. Instr. Meth. B.* Aceito para publicação, 2017.
18. Fernandes, F.F.; Bauer, D.V.; Duarte, A.; Ferrari, T.M; Niekraszewicz, L.; Amaral, L.; Dias, J.F., *Nucl. Instr. Meth. B.* Aceito para publicação, 2017.
19. Frey et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev. B* 107, 31, 1996.
20. Giulian, R.; Dias J.F.; Estudo da Composição Elementar da Erva-Mte (Elex, Paraguriensis). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
21. Gocłowski, M.; Jaskola, M; Zemlo, L., *Nucl. Instr. Meth.* 204, 553, 1983.
22. Grande, P.L.; Schiwietz, G.; Sigaud, G.M.; Montenegro, E.C., *Phys. Rev. A* 54, 2983, 1996.
23. Grande, P.L.; Schiwietz, G., CasP software is available at *Phys. Rev. A* 58, 3796, 1998.
24. Hock, G.; Sulik, B.; Végh, J.; Kádár, I.; Ricz, S.; Varga, D., *Nucle. Instr. Meth. Phys. Res. B* 56-57, 749, 1985.

25. Ishii, K.; Morita, S. Scaling Law for a Continuum of X-ray Produced by Light-ion-atom Collisions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 22, p. 68-71, 1987.
26. Johansson, S.S.E.; Campbell, J.L.; Malqvist, K.G. Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE). [S.I.]: John Wiley & Sons, INC. 1995.
27. Kahoul, A.; Aylikci, V.; Aylikci, A.K; Cengiz, E.; Apaydin, G. Updated Database and New Empirical Values for K-shell Fluorescence Yields. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81. P. 713-727, 2012.
28. Knoll, G.F. *Radiation Detection and Measurement*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
29. Knudsen, H.; Haugen, H.K.; Hvelplund, P., *Phys. Rev. A* 23, 597, 1981.
30. 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.
31. 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.
32. Lapicki, G. The Status of Theoretical K-shell Ionization Cross Sections by Protons. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 269-278, 2005.
33. 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.
34. Lee, J.; Siegele, R.; Pstuvic, Z.; Hackett, M.J.; Hunt, N.H.; Grau, G.E.; Cohen, D.D.; Lay, P.A., *Nucl. Instr. Meth. B*. 306, 129, 2013.
35. McWherter, J.; Bolger, J.; Moore, C.F.;Richard, P., *Z. Angew. Phys.* 263, 283, 1973.
36. Merzbacher, E.; Lewis, H.W. X-Ray Production by Heavy Charged Particles. *Handbuch Physics*, v. 34, p. 166, 1958 em Abdellatif, A.;

- Kahoul, A.; Deghfel, B.; Nekkab, M.; Medjadi, D.E. Analytical Formulas for Calculation of X-ray Production Cross Sections by Alpha Ions. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 499-505, 2012.
37. Miranda, J., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res B* 118, 346, 1996.
  38. Miranda, J.; Romo-Kröger, C.; Lugo-Licona, M. Effect of Atomic Parameters on L-shell X-ray Production Cross-Sections by Proton Impact With Energies Below 1 MeV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.189, p. 21-26, 2002.
  39. Miranda, J.; De Lucio, O.G.; Luho-Licona, M.G., *Rev. Mex. Fis.* 53, 29, 2007.
  40. Morita, S.; Kamiya, M., *Chin. J. Phys.* 15, 199, 1977.
  41. Murozono, K.; Ishii, K.; Yamazaki, H.; Matsuyama, S.; Iwasaki, S., *Nucl. Instr. Meth. B* 150, 76, 1999.
  42. Niekraszewicz, L.A.B.; Dias, J.F. *Embalagens Metálicas e Alimentos: O Caso do Atum Enlatado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
  43. Nikolaev, V.S.; *Sov. Phys. JETP* 24, 847, 1967.
  44. O'Meara, J.M.; Campbell, J.L. *Corrections to the Conventional Approach to Si(Li) Detector Efficiency X-ray Spectrom*, v. 33, p. 146-157, 2004.
  45. 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.
  46. 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.
  47. Pillay, A.E.; Peisach, M., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 94, 545, 1994.
  48. 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.
49. Ryan, J.L.; Jamieson, D.N. et.al. Nucl. Instr. Meth. B. v.104, p. 157, 1995.
  50. Saleh, N,S, Use of PIXE Analysis to Determine Trace Metals in Drinking Water in Jordan. Journal of Radioanalytical Chemistry, v. 74, p. 257-262, 1982.
  51. Santos, C.E.I dos; Silva, L.R.M da; Boufleur, L.A; Debastini, R.;Stefenon, C.A.; Amaral, L.; Yoneama, M.L.; Dias, J.F.; Elemental Characterizations of Cabernet Sauvignon Wines Using Particle-Induced X-ray Emission (PIXE). Food Chemistry, v. 121, p. 244-250, 2010.
  52. Schiwietz, G.; Grande, P.L., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 175-177, 125, 2001.
  53. Schlachter, A.S.; Stearns, J.W.; Graham, W.G.; Berkner, K.H.; Pyle, R.V.; Tanis, J.A., Phys. Ver. A 27, 3372, 1983.
  54. Sellin, I.A., Structure and Collisions of Ions and Atoms, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
  55. Seltzer, S.M., Radiat. Res. 136, 147, 1993. XCOM banco de dados online em [www.physics.nist.gov](http://www.physics.nist.gov).
  56. Scofield, J.H., At. Data Nucl. Data Tables 14, 121, 1974.
  57. Shubeita, S.M.; Dos Santos, C.E.I.; Filho, J.L.R.; Giulian, R.; Meira, L.; Silva, P.R.; Amaral, L.; Dias, J.F.; Yoneama, M.L.; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 240, 297, 2005.
  58. Tanis, J.A.; Shafroth, S.M.; Jacobs, W.W.; McAbee, T.; Lapicki, G., Phys Rev. A 31, 2, 1985.
  59. Taylor, S.M.; Andrushenko, S.M.; O'Meara, J.M.; Campbell, J.L. A Versatile Monte Carlo package for Computation of Efficiencies Of Si(Li), SDD and Ge Detectors. A-Ray Spectrom, v. 39, p. 191-201, 2010.

60. Verma, H.R., Atomic and Nuclear Analytical Methods, Springer-Verlag, Berlin, 2007.
61. Yu, Y.C.; Wang, C.W.; Lin, E.K.; Liu, T.Y.; Sun, H.L.; Chiou, J.W.; Lapicki, G. L X-ray Production In Lanthanide Elements by 1-5 MeV Helium Ions. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v. 30, p. 5791-5804, 1997.
62. Ziegler, J.F.; Biersack, J.P.; Ziegler, M.D., The Stopping and Range of Ions in Solids, 2008. SRIM software online em [www.srim.org](http://www.srim.org).

## APÊNDICE A – Detectores de Radiação e sua Eficiência

Há diferentes tipos de detectores dependendo das características da radiação a ser estudada. O princípio fundamental de todos os detectores são a transferência de parte ou toda a energia da radiação incidente para o detector, onde esta energia é convertida em um sinal que pode ser decodificado (LEO, 1987).

Para que um dispositivo seja classificado como um detector, é necessário que, além de ser adequado para a medição do mensurando, apresente algumas características tais como:

- Repetitividade, definida pelo grau de concordância dos resultados obtidos sob as mesmas condições;
- Reprodutibilidade, grau de concordância dos resultados obtidos em diferentes condições;
- Exatidão, grau de concordância dos resultados como o valor de referência a ser determinado;
- Precisão, grau de concordância dos resultados entre si, normalmente expresso pelo desvio padrão em relação à média;
- Sensibilidade, razão entre a variação da resposta de um instrumento e a correspondente variação do estímulo;
- Eficiência, capacidade de converter em sinais da medição os estímulos recebidos.

### *Detectores de Si(Li)*

Detectores de silício dopados com lítio são apropriados para a detecção de partículas beta e raios X de baixas energias. Para manter as características da dopagem de lítio e melhorar a razão sinal-ruído, o detector de Si(Li) deve ser mantido a baixas temperaturas (LEO, 1987). Este detector é utilizado para a faixa de energia entre 1 e 17 keV, e o processo de interação dos raios X emitidos pela amostra e o cristal do detector se dá majoritariamente pelo efeito

fotoelétrico. Se o campo elétrico no detector é suficientemente alto, a coleção de cargas é completa e a forma do pico pode ser representada aproximadamente por uma Gaussiana. Em geral, essa condição não é atingida devido a coleção incompleta de carga. Esse efeito leva à distorções no espectro de raios X. Os picos, neste caso, não podem ser descritos por simples gaussianas mas sim por funções mais complexas. Por exemplo, o software GUIPIXWIN (CAMPBELL, 2000) permite o ajuste dos picos característicos de raios X por uma combinação de funções voigtianas com funções exponenciais e degrau que afetam a parte de menor energia em relação ao pico (JOHANSSON, 1995).

### *Eficiência do Detector*

A eficiência de um detector de radiação é dependente de vários parâmetros como a energia da radiação e fatores geométricos do aparato experimental e do próprio detector. De forma geral, a eficiência pode ser definida como a razão entre os eventos registrados no detector e os eventos emitidos por uma fonte. Ela pode variar com o tempo, principalmente pela variação da coleção de cargas e mudanças na espessura da camada inativa do sensor, de forma que é necessário a re-calibração do detector de forma periódica.

A eficiência pode ser definida de duas formas: eficiência intrínseca e eficiência absoluta. A eficiência intrínseca do detector pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{int} = \frac{\text{número de sinais registrados}}{\text{número de radiação incidente no detector}} \quad (\text{A1})$$

Número atômico do elemento sensível do detector, estado físico do material, tensão de operação e parâmetros ligados às características físico-químicas dos seus materiais constituintes são fatores intrínsecos que interferem na eficiência do detector.

No entanto, a eficiência absoluta está relacionada não só com as características de construção do detector, mas também com a fonte de

radiação que está sendo medida, o meio e a geometria da medição e pode ser escrita como:

$$\varepsilon_{abs} = \frac{\text{número de sinais registrados}}{\text{número de radiação emitida pela fonte}} \quad (\text{A2})$$

Entre os fatores que influenciam na eficiência absoluta estão a distância entre a fonte e o detector, o tipo de feixe emitido (radial ou colimado) e o meio entre o detector e a fonte emissora.

As duas eficiências são relacionadas como:

$$\varepsilon_{Int} = \varepsilon_{Abs} \left( \frac{4\pi}{\Omega} \right) \quad (\text{A3})$$

onde,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector.

O ângulo sólido para uma fonte pontual e um detector de seção transversal circular é definido como:

$$\Omega = \int_A \frac{\cos \alpha}{r^2} dA \quad (\text{A4})$$

onde  $r$  e  $\alpha$  são mostrados abaixo. Para fontes extensas, cálculos analíticos apropriados ou simulação tipo Monte-Carlo (TAYLOR, 2010) devem ser utilizados para a obtenção do ângulo sólido.

### *Método DETMC do Cálculo da Eficiência Absoluta*

A eficiência do detector de Si(Li) foi simulada de acordo com a expressão matemática (TAYLOR, 2010):

$$\varepsilon(E) = \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) F_{\Omega} [1 - e^{(-\mu_{pe}D)}] F_{esc} F_{CC} \quad (\text{A5})$$

onde  $\varepsilon(E)$  é a eficiência,  $\Omega$  é o ângulo sólido,  $F_{\Omega}$ ,  $F_{esc}$  e  $F_{CC}$  são fatores que representam a geometria do sistema, o pico de escape e a camada de coleção

de carga respectivamente,  $\mu_{pe}$  é a seção de choque fotoelétrica e  $D$  é a espessura do detector. Para explicar as múltiplas interações dentro do detector e para justificar adequadamente a diferença da geometria entre o cristal do detector colimador e não colimado, O'Meara et al. (O'MEARA, 2004) modificaram a equação 5A para:

$$\varepsilon'(E) = \left[ \frac{\varepsilon(E)F_{MI}}{F_{\Omega}} \right] \left[ \frac{f_{pe}}{(1 - e^{(-\mu_{tot}D)})} \right] \quad (A6)$$

Essa expressão trata de fontes pontuais e não assume interferências entre a fonte e o detector.

Para levar em consideração fontes não pontuais e interferências entre a fonte e o detector, este programa calcula a eficiência de um fóton por vez e, em seguida, realiza a soma de todas as contribuições. A eficiência de um único fóton não faz sentido, já que o fóton é detectado ou não. No entanto, o ângulo sólido é único para cada fóton e uma única correção formal não pode ser aplicada no final para todos os fótons simulados. A expressão matemática para a eficiência de um único fóton é:

$$\varepsilon_1 = \frac{(d-e)\Omega_1}{4\pi} \quad (A7)$$

Se o fóton estimular um efeito fotoelétrico no cristal então  $d$  é igual a 1. No caso em que o efeito fotoelétrico não ocorre,  $d$  é igual a 0. Em seguida, se o raios X característico for de fato contado pelo detector e processado adequadamente, então  $e=1$ . Caso contrário,  $e=0$ . Finalmente, a eficiência absoluta total é a soma das eficiências individuais sobre o número de fótons simulados.

$$\varepsilon = \frac{\sum \text{fótons } \varepsilon_1}{n} \quad (A8)$$

## **APÊNDICE B – Estudos preliminares realizados durante o trabalho de doutoramento**

Na primeira parte do presente trabalho de doutoramento, foram realizadas várias medidas de carácter exploratório de vários aspectos relacionados com a produção de raios X induzidos por partículas. Neste caso, foram utilizados filmes finos depositados em silício vítreo. Uma vez que os raios X característico do substrato contribuem significativamente para o espectro como um todo com um pico muito intenso em 1,740 keV, os filmes finos depositados foram de elementos que tem raios X característicos em uma região energética diferente da do substrato, como o titânio (4.511 keV), cromo (5.415 keV) e níquel (7.478 keV).

### *Resultados de RBS*

A técnica de RBS foi utilizada para a determinação da densidade areal dos filmes. A deposição de tais filmes foi feita conforme citado no capítulo 4 e os parâmetros experimentais foram os mesmos já mencionados no capítulo 5. Após, os espectros de RBS foram ajustados com o auxílio do software SIMNRA (versão 6.06).

A Figura B1 mostra um espectro de RBS típico de uma amostra de Cr sobre silício vítreo, juntamente com a simulação realizada com o aplicativo SIMNRA. O resultado da simulação indica que a espessura real do filme de Cr é de 115.9517 nm. Para o filme de Ti sobre silício vítreo (figura B2), a espessura nominal encontrada do filme de Ti é de 74.5145 nm. Finalmente, a análise do espectro de RBS do filme de Ni (Figura B3), mostrou que ele é o mais fino de todos tendo apenas 56,7474 nm.

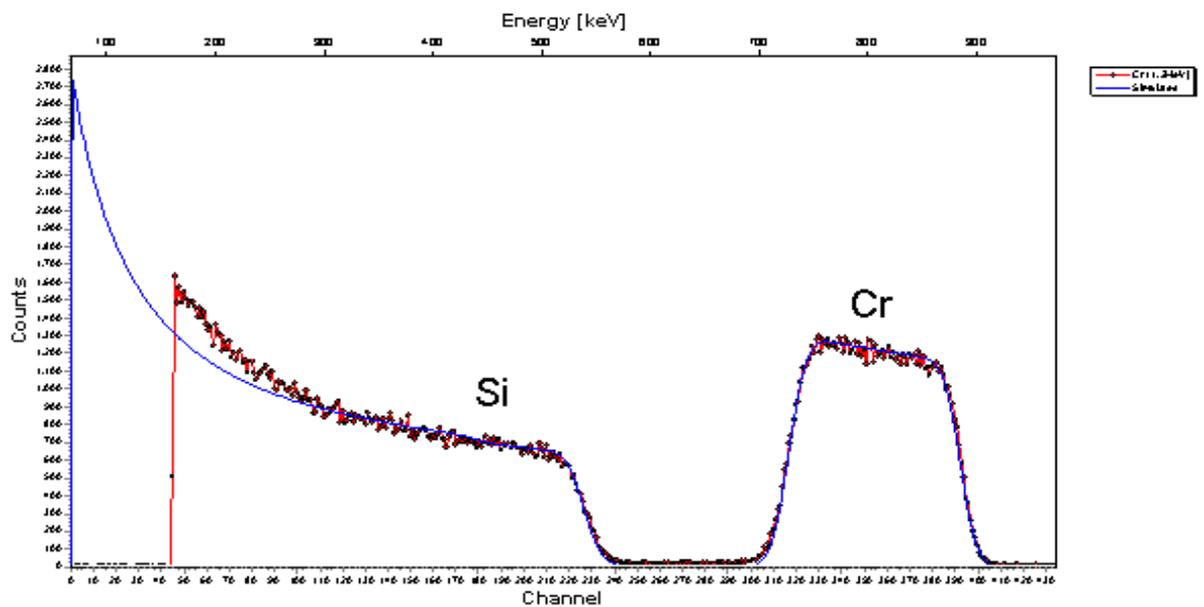


Figura B1: Espectro de RBS mostrando o número de íons de  $\text{He}^+$  retroespalhados em função do canal para a amostra de cromo (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).

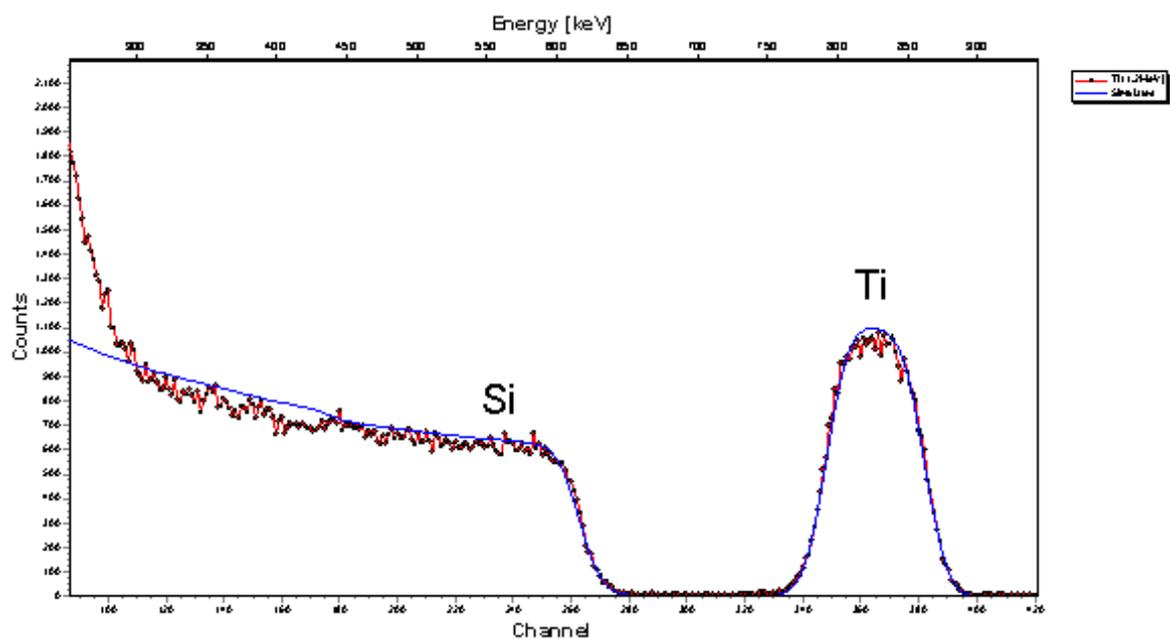
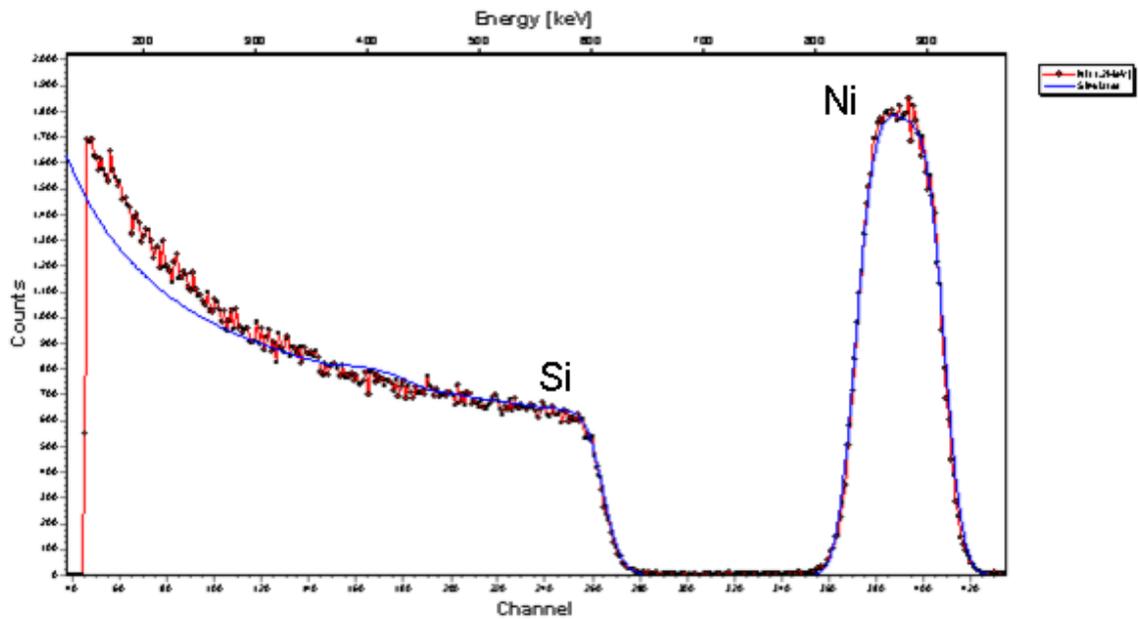


Figura B2: Espectro de RBS mostrando o número de íons de  $\text{He}^+$  retroespalhados em função do canal para a amostra de titânio (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).



**Figura B3: Espectro de RBS mostrando o número de íons de  $\text{He}^+$  retroespalhados em função do canal para a amostra de níquel (linha vermelha); Simulação realizada pelo SIMNRA (linha azul).**

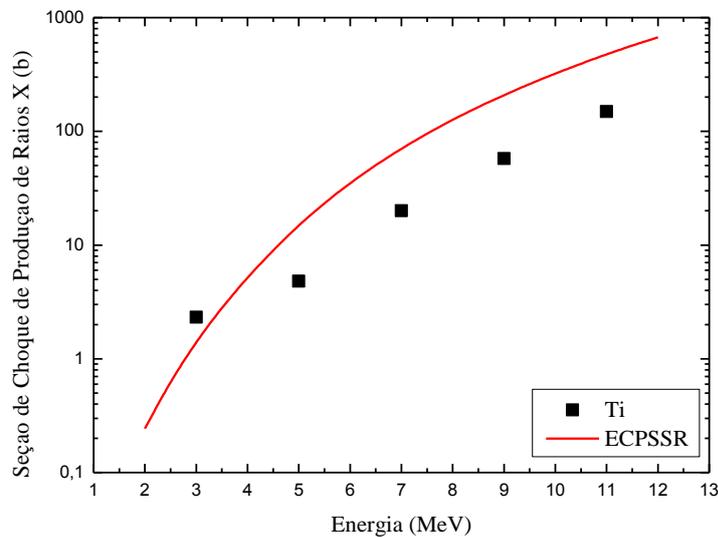
### *Resultados de PIXE*

Os dados experimentais para as seções de choque de produção de raios X das camadas K foram obtidos utilizando íons de  $\text{C}^+$  e  $\text{O}^{4+}$  incidindo em alvos finos de Ti, Cr e Ni depositados sobre substrato de silício vítreo. Alguns experimentos também foram realizados com padrões comerciais da Micrometter ( $\text{SiO}$ , Ti e Ni) utilizando íons de  $\text{H}^+$  para a avaliação dos parâmetros experimentais do sistema de detecção.

- *Seção de Choque de produção de raios X induzida por íons de  $\text{C}^{4+}$*

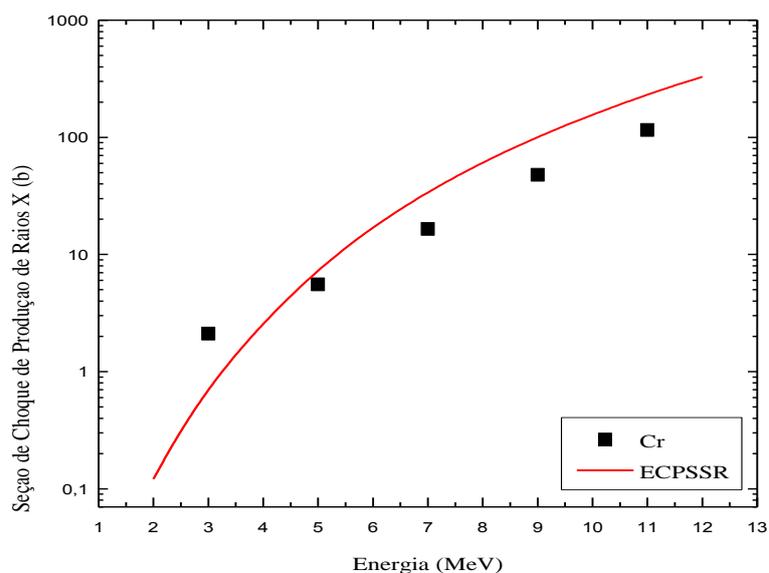
Para a determinação da seção de choque de produção de raios X induzidos por íon de  $\text{C}^{4+}$  com energias de 3, 5, 7, 9 e 11 MeV. Na Figura B4 podemos observar os valores obtidos de seção de choque de ionização para o filme de Ti sobre silício vítreo e valores teóricos de seção de choque (linha vermelha).

Podemos verificar que nossos resultados têm o mesmo comportamento que os resultados teóricos, porém há uma diferença de aproximadamente um fator 4 de intensidade entre eles.

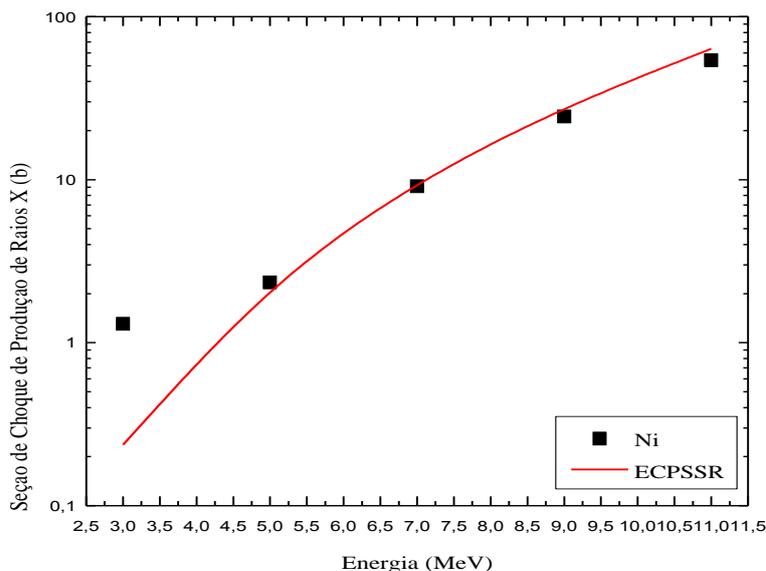


**Figura B4:** Valores de seção de choque de ionização induzida por  $C^{4+}$ , de camada K de Ti obtidos neste trabalho e valores da teoria ECPSSR (linha continua).

Para os valores de seção de choque de ionização da camada K induzida por íons de  $C^{4+}$  na amostra de Ni (Figura B6), observamos que o acordo entre os resultados experimentais e a teoria ECPSSR é relativamente bom.



**Figura B5:** Valores de seção de choque de ionização induzida por  $C^{4+}$ , de camada K de Cr obtidos neste trabalho e valores da teoria ECPSSR (linha continua).

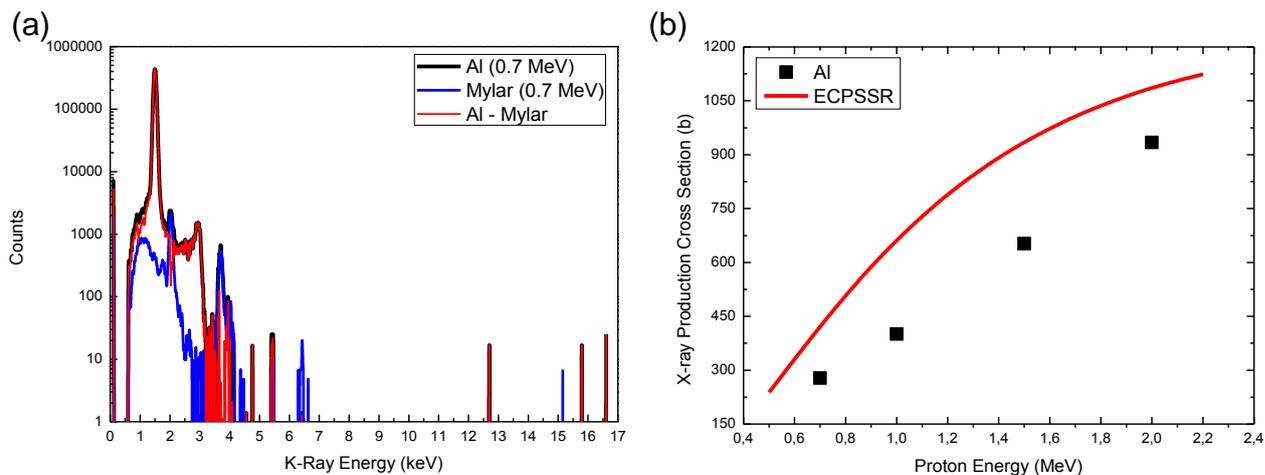


**Figura B6:** Valores de seção de choque de ionização induzida por  $C^{4+}$ , de camada K de Ni obtidos neste trabalho e valores da teoria ECPSSR (linha contínua).

- *Avaliação dos parâmetros experimentais através da medida de produção de raios X característicos nos elementos Al, Si, Ti e Ni.*

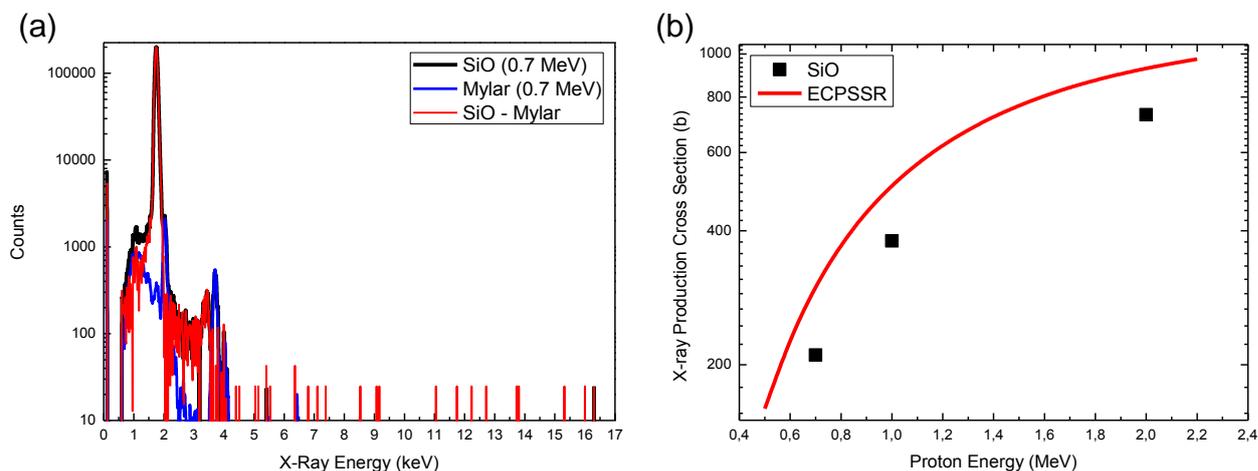
Utilizamos padrões comerciais da Micromatter (Al, Si, Ti e Ni) com o intuito de avaliar os parâmetros experimentais do sistema de detecção. Para isso, utilizou-se íons de  $H^+$  com energia na faixa de 0,7 e 2,0 MeV e mediu-se a seção de choque de produção de raios X da camada K, a qual possui diversos resultados experimentais disponíveis na literatura. Como os alvos comercializados são depositados sobre o Mylar, houve a necessidade de, para cada energia, coletar o espectro deste e assim, subtrair essa interferência dos espectros dos alvos de interesse. A Figura B7 (a) mostra o espectro de PIXE para o alvo de Al (linha contínua preta), do Mylar (linha contínua azul) e a subtração do espectro do Mylar do espectro do Al (linha contínua vermelha). Vale lembrar que os cálculos para a seção de choque (Equação 38) foram feitos utilizando o espectro gerado da subtração do espectro do Mylar. Na Figura B7 (b), temos os valores obtidos para a seção de choque de produção de raios X

da camada K do alvo de Al (pontos pretos) e o valor da seção de choque pelo modelo ECPSSR obtido com o auxílio do programa ISICS14.



**Figura B7: (a) Espectro de PIXE de Al e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para a camada K de Al e valores teóricos**

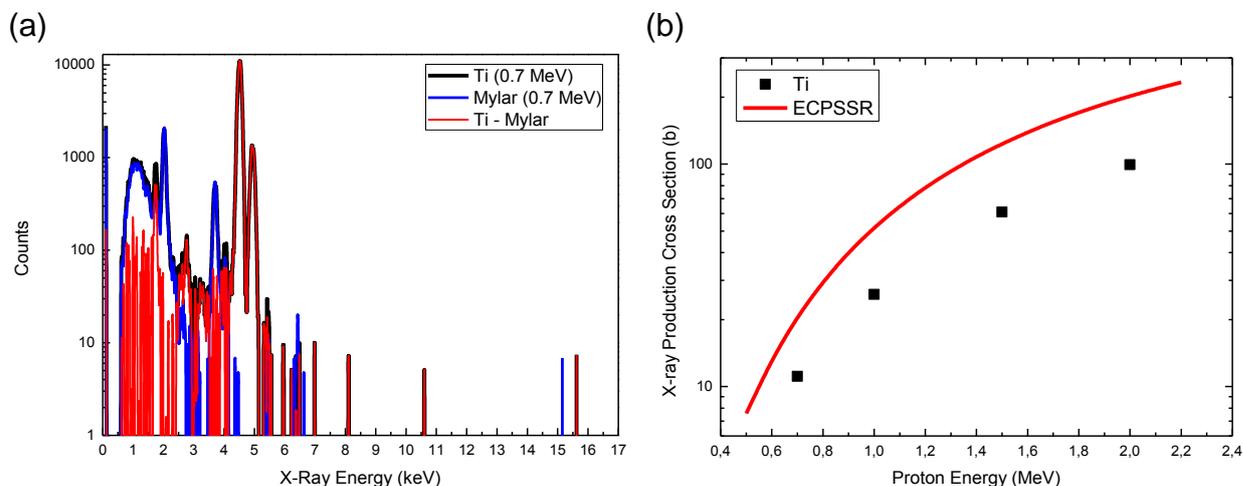
Observamos que os valores medidos têm o mesmo comportamento que os da literatura. As diferenças observadas podem ser atribuídas à eficiência do detector, ao background do Mylar e a espessura do filme e do substrato. Tal efeito também pode ser visto nos resultados obtidos para os filmes de SiO, Figura B8 e Ti, Figura B9.



**Figura B8: (a) Espectro de PIXE de SiO e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para a camada K de SiO e valores teóricos.**

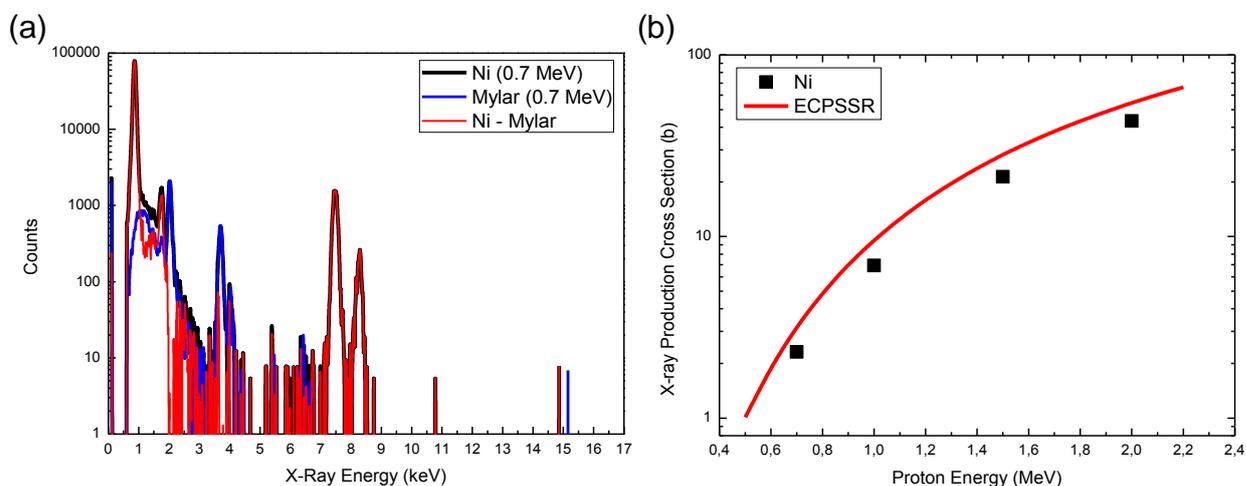
Pela Figura B8 (b), percebemos que, também, a seção de choque de produção de raios X da camada K segue o mesmo comportamento dos valores da teoria. Na Figura B9 (a) percebemos que não se faz necessária à subtração do espectro do Mylar, já que o mesmo não apresenta picos na região de

interesse. Contudo, a fim de seguir o mesmo método para todas as medidas, a subtração foi feita e somente após esse procedimento foram obtidas as áreas das transições  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ .



**Figura B9: (a) Espectro de PIXE de Ti e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para a camada K de Ti e valores teóricos.**

Já os resultados obtidos para o alvo de Ni (Figura B10) se assemelham muito aos resultados da teoria, como podemos analisar na Figura B10 (b).



**Figura B10: (a) Espectro de PIXE de Ni e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para a camada K de Ni e valores teóricos.**

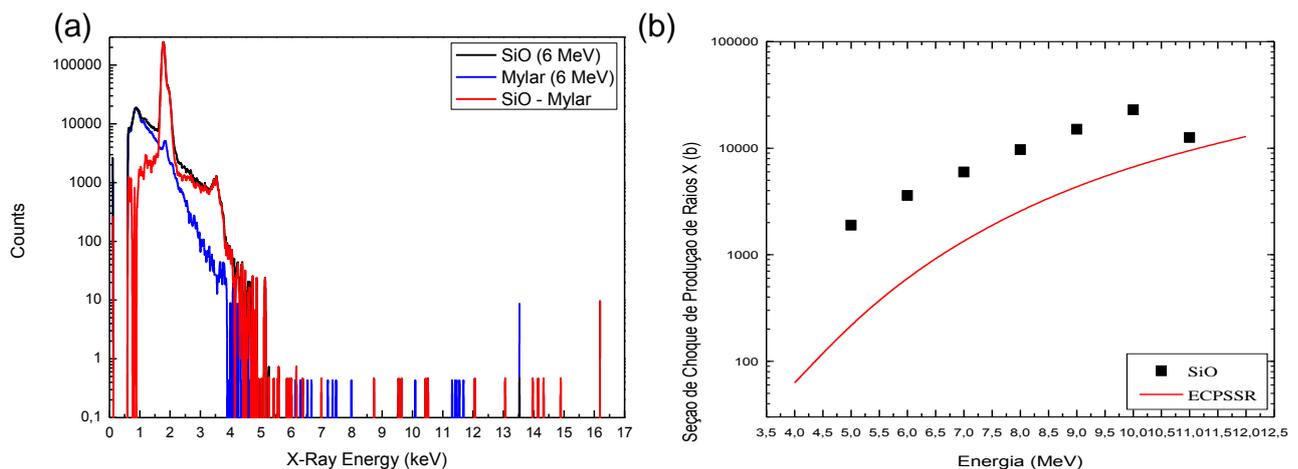
Os resultados das seções de choque tem o comportamento similar aos dos resultados teóricos, os quais tendem a superestimar os resultados experimentais. Os resultados aqui obtidos concordam com outros resultados

experimentais, demonstrando que o sistema de detecção está razoavelmente bem caracterizado.

- *Seção de choque com íons de  $O^{4+}$*

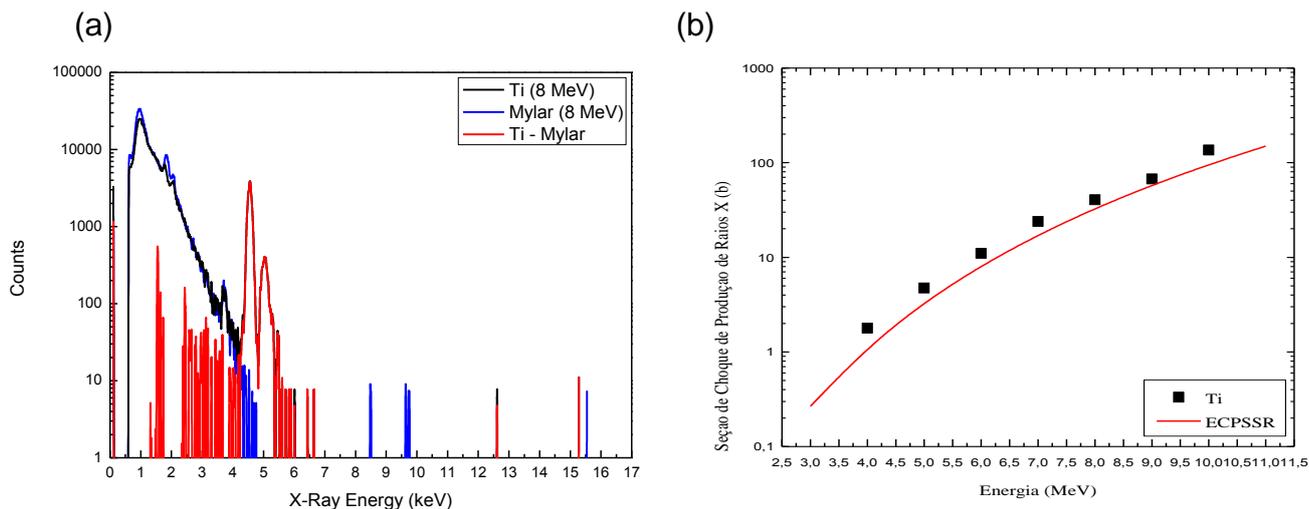
Embora a seção de choque de produção de raios X da camada K seja bem conhecida, há uma enorme falta de resultados quando os íons incidentes não são de  $H^+$  ou  $He$ . Sendo assim, o alvo de pesquisa deste trabalho foi também, verificar como a produção de raios x característico da camada K se comporta quando excitada por íons de  $O^{4+}$ .

Para isso, utilizamos os mesmos filmes da Micromatter, já mencionados, no entanto, os alvos foram submetidos ao feixe de  $O^{4+}$  de 4 a 11 MeV de energia. Na Figura B11 (a), o espectro de PIXE do alvo de SiO (linha preta), Mylar (linha azul) e a subtração do Mylar do espectro de SiO (linha vermelha). Na Figura B11 (b), os valores de seção de choque de produção de raios X da camada K do alvo de SiO, valores da teoria ECPSS. Neste caso, os dados experimentais se comportam do mesmo modo que os dados teóricos, mas, com variação de uma ordem de grandeza para a intensidade.



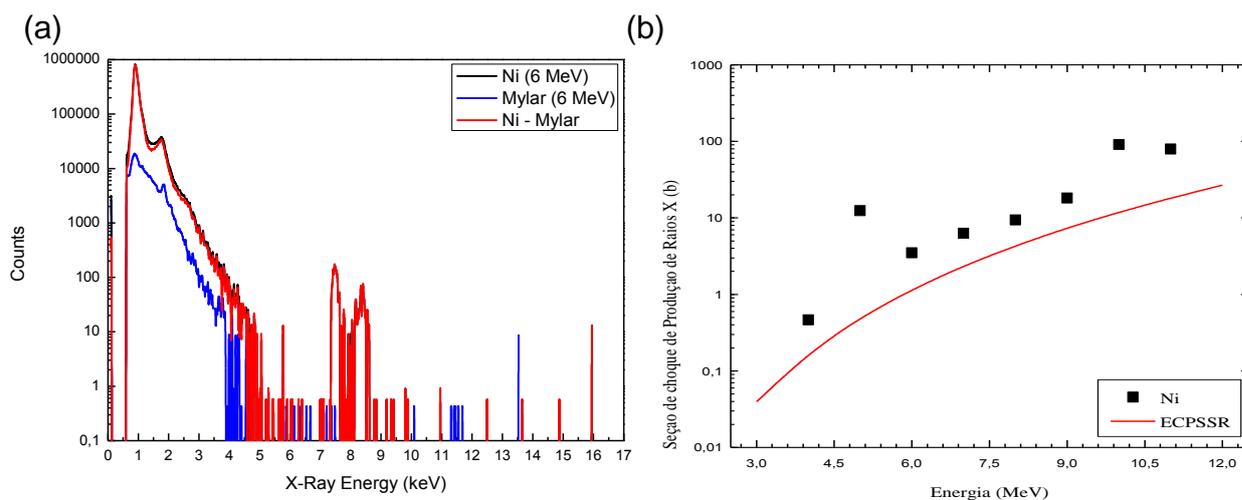
**Figura B11: (a) Espectro de PIXE de SiO e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para a camada K de SiO e valores teóricos.**

Na Figura B12 (a) e (b), estão os resultados obtidos para o alvo de Ti. Podemos notar que, entre os três alvos medidos, o alvo de Ti é o que tem melhor conformidade em relação à teoria ECPSSR.



**Figura B12: (a) Espectro de PIXE de Ti e Mylar. (b) Seção de choque de produção de raios X para a camada K de Ti e valores teóricos.**

A seção de choque experimental de produção de raios X induzida por  $O^{4+}$  no alvo de Ni é subestimada pela teoria ECPSSR.



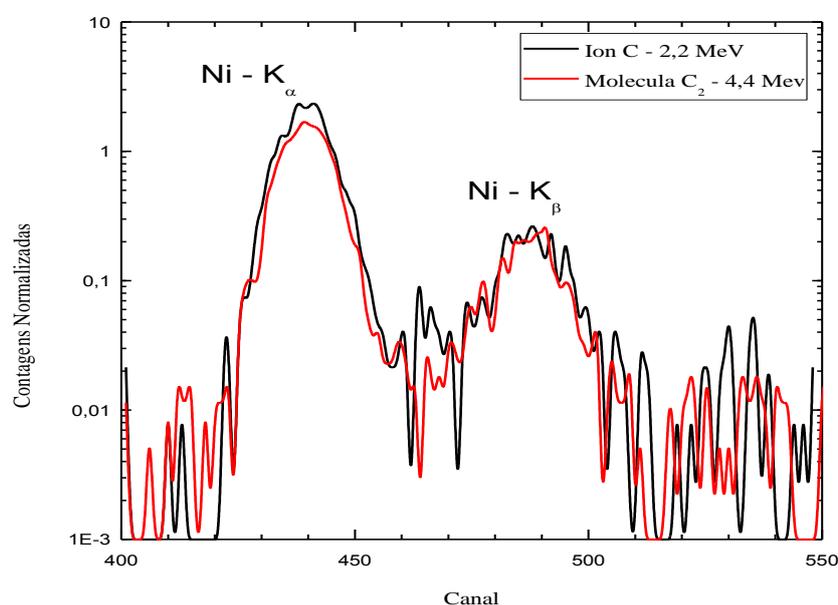
**Figura B13: (a) Espectro de PIXE de Ni e Mylar. (b) Seção de choque total de produção de raios X para a camada K de Ni e valores teóricos.**

- *Seção de choque com íons de  $C^+$  e  $C_2^+$*

Nesta parte do trabalho, o alvo da pesquisa foi saber como se comporta a seção de choque de ionização quando o feixe não for de íons simples mas sim de moléculas. Utilizamos o alvo de níquel sobre silício, já descrito a cima, e o feixe de  $C^+$  e  $C_2^+$  com energia de 2,2 e 4,4 MeV, respectivamente.

Para tanto, foi usado à linha de RBS, logo, não podemos ter certeza que a carga coletada é a real tendo em vista que a câmara de reações do RBS não tem um sistema de medida de corrente tal como à do PIXE.

Pela Figura B14 podemos notar que quando bombardeado por moléculas de  $C_2^+$  a área dos picos de raios X característicos do Ni diminuem, levemente, em relação à área dos picos de raios X característicos do Ni quando bombardeado com íons de  $C^+$ . No entanto, quando comparamos estatisticamente os resultados, percebemos que não há nenhum efeito significativo, conforme mostra a Tabela B1.



**Figura B14: Espectro de PIXE para alvo de Ni e feixe de íons de  $C^+$  (linha preta) e moléculas de  $C_2^+$  (linha vermelha).**

**Tabela B1: Áreas dos picos  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  do Ni induzidas com íons de  $C^+$  e moléculas de  $C_2^+$**

Transição \ Íon	$C^+$	$C_2^+$
Ni - $K_\alpha$	$28 \pm 5$	$20 \pm 5$
Ni - $K_\beta$	$3,8 \pm 2,0$	$3,4 \pm 1,8$

Experimentos de A. Lurio et. al em 1978 com feixe de  $H^+$  e  $H_2^+$  em uma faixa de energia de 1 a 2 MeV em alvos de Co, B, Si e Al, utilizando detector de Si(Li), também não mostrou diferença significativas entre as áreas dos picos de interesse para o experimento.