

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

ANA PAULA LAMBERTI BERTOL

**Determinação Experimental de Seção de Choque de
Produção Eficaz de Raios X com Feixe de Prótons para
Filmes de Alumínio e Al_2O_3**

Porto Alegre

2010

ANA PAULA LAMBERTI BERTOL

**Determinação Experimental de Seção de Choque de
Produção Eficaz de Raios X com Feixe de Prótons para
Filmes de Alumínio e Al_2O_3**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Física para obtenção do título de Bacharel
em Física da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul.

Professor Orientador: Marcos Antonio Zen
Vasconcellos

Porto Alegre

2010

RESUMO

Nas técnicas de microanálise, como espectroscopia de emissão de raios X induzida por partículas (Particle Induced X Ray Emission - PIXE), o valor das intensidades medidas no espectro está relacionado com a concentração dos elementos correspondentes. Os programas que fazem esta transformação usam uma série de parâmetros físicos a fim de corrigir os efeitos da matriz. São algoritmos complexos e que precisam de uma vasta biblioteca de parâmetros, entre os quais a seção de choque de produção eficaz de raios X: uma medida da probabilidade de geração de fótons associados a uma linha característica. O objetivo deste trabalho é obter experimentalmente este parâmetro, a partir de medidas de PIXE em filmes finos, cujas espessuras foram obtidas usando as técnicas de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e a Refletometria de raios X (XRR).

Palavras-Chave: Seção de Choque; PIXE; XRR; RBS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Marcos e Ruth, por terem sido, ao longo destes anos de iniciação científica, meus orientadores no sentido mais completo que a palavra poderia ter. Também pela infinita paciência e compreensão, que me fizeram acreditar que a Ciência que fazemos aqui pode ser muito humana.

Aos meus pais, que por toda a vida me deram mais do que dedicação e suporte: sei que de vocês recebi o impossível, o inimaginável. Com todo amor espero retribuir isso por muitos anos ainda.

Aos amigos que me agüentaram nas horas mais insuportáveis, que me trouxeram cafés, pipocas, abraços, lágrimas, lenços. Francine, Masahiro, Larissa, Frederico e Douglas, vocês são A prova de que vale à pena.

Especial agradecimento ao professor Johnny Ferraz Dias e ao Laboratório de Implantação Iônica pela ajuda ao longo deste trabalho.

Também ao grupo de Espectroscopia Atômica e Nuclear da Universidade Nacional de Córdoba, não só pelo ensino e apoio, mas principalmente pela hospitalidade e carinho. *Muchas Gracias Silvina Limandri y Dr. Jorge Trincavelli.*

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	5
2. METODOLOGIA	
2.1 Técnicas de Caracterização das amostra	
2.1.1 Pixe.....	9
2.1.2 XRR.....	11
2.1.3 RBS.....	13
2.2 Preparação de Amostras.....	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
3.1. Intensidades de raios X característicos.....	17
3.2. Eficiência do detector de raios X característicos.....	21
3.3. Espessuras.....	25
3.4. Resultados de Seção de Choque.....	28
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	31
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

Em diferentes áreas científicas e tecnológicas é de grande interesse saber a concentração de cada elemento em determinados materiais. A identificação de compostos, a análise de toxicidade, e até mesmo características de datação ou origem de minerais podem ser obtidas ao sabermos, com o máximo de precisão possível, a quantidade de cada elemento que compõe a amostra em estudo. Nas técnicas de microanálise, como Microsonda Eletrônica e Microsonda Iônica (*Particle Induced X Ray Emission - PIXE*), o valor da intensidade dos raios X característicos medida no espectro está relacionada com a concentração do elemento correspondente.

De interesse neste trabalho, a técnica de PIXE consiste em acelerar um feixe de partículas, mais usualmente prótons, contra a amostra a fim de promover a ionização dos níveis eletrônicos mais internos dos átomos. No processo de preenchimento da vacância gerada com um elétron de uma camada mais externa, há a emissão de fótons característicos, com energia igual à diferença das energias dos níveis eletrônicos envolvidos no processo. Portanto, as linhas características não só dependem do tipo de átomo ionizado, mas das camadas de onde são provenientes os elétrons. Como exemplo, a transição de interesse neste trabalho é a chamada K_{α} do Alumínio. A emissão deste fóton característico corresponde à ionização da camada eletrônica K e o seu conseqüente preenchimento por um elétron da camada L (Figura 1).

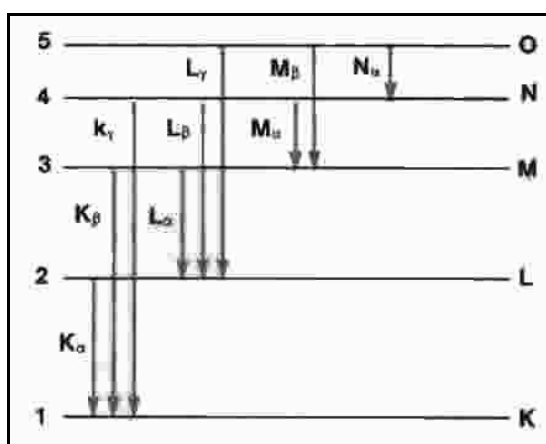


Figura 1: Esquema de preenchimentos de vacância e a conseqüente emissão de fóton, e as respectivas nomenclaturas.

A transformação de intensidade em concentração, de acordo com a equação abaixo, é facilitada com o uso de padrões composicionalmente semelhantes à amostra, mas precisa levar em conta o efeito da matriz. Isto inclui uma série de parâmetros físicos para efetuar o que denominados *correção de matriz*.

$$\frac{C_{amostra}}{C_{padrão}} = [MATRIZ] \frac{I_{amostra}}{I_{padrão}}$$

Porém, na maioria das vezes não se tem conhecimento da composição da amostra e, portanto, não é possível selecionar padrões auxiliares. A solução neste caso é confiar em programas que fazem análise quantitativa sem o uso de padrões (*standardless*), onde todos os parâmetros necessários para prever a relação entre concentração e intensidade devem estar na biblioteca do software ou serem previstos por algum algoritmo. Enfatizamos o grande número de fatores que devem ser levados em consideração: i) a absorção de raios X dentro da própria amostra (o que depende tanto do elemento quanto da concentração); ii) a fluorescência secundária de raios X; iii) a dependência com a corrente que chega à amostra; iv) a energia do feixe; v) a dependência no número atômico médio da amostra; vi) da eficiência do detector; vii) das probabilidades de transição e ionização dos diferentes níveis eletrônicos. Nesta última está o objetivo deste trabalho: a determinação da seção eficaz de produção de raios X, que é uma medida da probabilidade de geração de fótons associados a uma linha característica de emissão.

Observa-se a dependência da intensidade (gerada por um elemento Z) com os parâmetros citados, para o caso de uma transição do tipo K, na equação:

$$Y(Z) = \frac{N_{av} \omega_{K,Z} b_{K,Z} t_{K,Z} \varepsilon^i_Z (\Omega/4\pi)}{A_Z} N_p C_Z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S_M(E)} dE$$

onde N_{av} é o número de Avogadro, E_0 é a energia de incidência, E_f é a energia de saída das partículas, $\omega_{K,Z}$ é a probabilidade de ocorrer fluorescência, $b_{K,Z}$ é a fração de ocorrência da transição em estudo, $t_{K,Z}$ está relacionado com a transmissão da intensidade através de um absorvedor entre a amostra e o detector, ε^i_Z é a eficiência do detector, $\Omega/4\pi$ é o ângulo sólido, A_Z é a massa atômica, N_p é o número de prótons que interagem com a amostra, C_Z é a concentração do elemento

Z, $\sigma_Z(E)$ é a função seção de choque de ionização dependente da energia E do próton, $T_Z(E)$ é o termo referente à absorção dos raios X na amostra e $S_M(E)$ é o *stopping power*: termo relacionado com a perda de energia dos prótons ao longo da profundidade de penetração.

Uma vez que a seção de choque é função da energia do próton incidente, e que ela varia conforme ele penetra na amostra, é necessário usar um filme fino o suficiente para que as interações ao longo dele ocorram com essencialmente a mesma energia. Nessas condições é possível negligenciar os efeitos de absorção, simplificando a expressão anterior para:

$$Y(Z) = \frac{N_{av} N_p \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z t_Z \varepsilon_Z^i (\Omega/4\pi)}{A_Z \cos \alpha} C_Z(\rho t) Y(Z)$$

$$= \frac{N_{av} N_p \sigma_Z(E_0) \omega_Z b_Z t_Z \varepsilon_Z^i (\Omega/4\pi)}{A_Z \cos \alpha} C_Z(\rho t)$$

onde t_Z é a espessura da amostra (Johansson, 1995).

O equivalente desta expressão, para determinação experimental da seção de choque, é:

$$\sigma_X = \frac{N_X}{N_p n \varepsilon_T}$$

onde N_X é o número de fótons gerados, N_p é o número de prótons, ε_T é a eficiência total do detector e n é o número de átomos do elemento em estudo por unidade de área (Ouziane, 2000).

A relação entre seção de choque de produção eficaz de raios X e seção de choque de ionização é do tipo:

$$\sigma_v = \sigma_S \omega_S r_v,$$

onde σ_S é a seção de choque de ionização da camada S (S=K, L, M,...), r_v se refere à probabilidade de ocorrer a transição de interesse e ω_S indica a probabilidade de ocorrer a emissão de fótons e não de elétrons Auger.

Para feixe de prótons, os valores teóricos da seção de choque para a ionização da camada K (e conseqüentemente das linhas K_α e K_β) de elementos puros estão em bom acordo com os dados experimentais. O mesmo não ocorre para

a camada L, enquanto que para óxidos e compostos há muito pouca informação (Kahoul, 2008).

O grupo de Espectroscopia Atômica e Nuclear da Universidade Nacional de Córdoba – Argentina, com o qual o Laboratório de Microanálise do Instituto de Física da UFRGS (onde foi realizado este trabalho) estabelece cooperação, trabalha na produção de um *software* de quantificação detalhado, chamado POEMA (*Parameter Optimization in Electron Microprobe Analysys*). Consiste em um programa de ajuste por mínimos quadrados de um espectro teórico aos dados experimentais, fornecendo não só valores de quantificação como também parâmetros de caracterização do detector, espessura de recobrimentos metálicos, de camadas de oxidação, entre outros. O grupo tem interesse em estender as funções do programa para abranger excitações por prótons e íons. Como dito, porém, em alguns casos não há acordo entre os dados experimentais e a teoria, ou nem mesmo há estudos, como no caso de óxidos. Criar um programa paralelo ao POEMA, voltado para feixe de prótons, exige um estudo completo dos parâmetros fundamentais, a fim de poder formular algoritmos que simulam os espectros. O objetivo deste trabalho é obter experimentalmente valores para a seção de choque de produção eficaz de raios X para o fóton Al-K_α quando a excitação é induzida por feixe de prótons em amostras metálicas e óxidos, e observar a relação da ligação química com a determinação deste parâmetro.

Para este trabalho foram estudados filmes de alumínio metálico e de óxido de alumínio (Al₂O₃), para determinar a seção de choque de produção eficaz de raios X da transição Al-K_α. Observa-se nas equações acima, a necessidade da determinação da densidade e espessura dos filmes para o cálculo das seções eficazes. Para isto, utilizamos duas técnicas de caracterização independentes. A técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e a refletometria de raios X (XRR). Nesta etapa do trabalho, optamos por não apresentar uma revisão detalhada das teorias propostas para o cálculo das seções eficazes, mas apenas dos procedimentos experimentais realizados durante o TCC. Desta forma, o trabalho está organizado da seguinte maneira: i) no capítulo de metodologia serão descritos os métodos de produção dos filmes e os princípios físicos das diversas técnicas de caracterização: PIXE, RBS e XRR; ii) os resultados das medidas e suas interpretações são apresentadas no Capítulo 3 e iii) no Capítulo 4 são indicadas as conclusões do trabalho e perspectivas futuras de continuidade.

2. METODOLOGIA

2.1. Técnicas de caracterização das amostras

2.1.1. Espectroscopia de emissão de raios X induzida por partículas (PIXE)

A técnica de espectroscopia de emissão de raios X induzida por partículas (do inglês *Particle Induced X ray Emission* – PIXE) é uma técnica analítica não-destrutiva na qual partículas carregadas provenientes de um acelerador interagem com a amostra. O íon incidente, com alta energia (da ordem de Mega elétron-Volts), provoca a ionização das camadas mais internas dos átomos da amostra. Quando a vacância gerada é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, ocorre a emissão de raios X característicos ou de elétrons Auger. Para elementos pesados, a probabilidade de emissão de fótons é próxima de 1, diferentemente do que ocorre para elementos leves (Johansson, 1995).

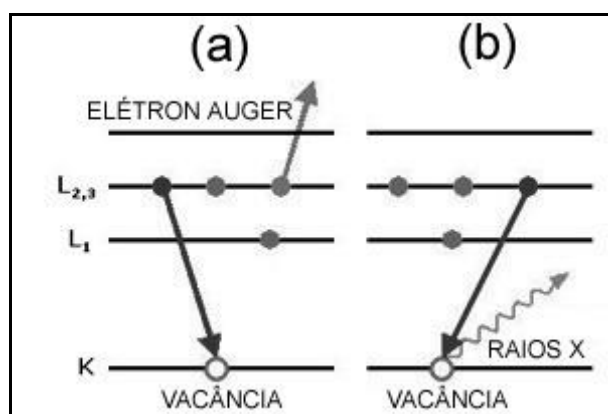


Figura 2: Esquema de formação de vacância com a conseqüente emissão de (a) elétrons Auger ou (b) raios X. (Johansson, 1995)

O espectro de raios X consiste em um *background* contínuo junto das linhas características das transições. O *background* em um espectro de PIXE é formado majoritariamente pelos processos de radiação de frenagem dos elétrons secundários e dos prótons. No primeiro caso, os elétrons arrancados dos átomos da amostra no processo de excitação são desacelerados ao interagir com os demais átomos. Essa desaceleração gera o chamado *bremstrahlung*, a radiação

eletromagnética contínua emitida por qualquer carga acelerada. No PIXE, esse é o tipo predominante de *background* e é mais intenso na região de baixas energias. De intensidade muito menor é o *bremstrahlung* dos prótons, muito mais pesados que os elétrons e por isso de difícil desaceleração (Johansson, 1995).

O reduzido *background* no PIXE em relação a outras técnicas semelhantes (como microsonda eletrônica) é o que o torna uma técnica eficaz para caracterização de elementos traço, característica de interesse principalmente em estudos geológicos e biológicos.

No que tange ao cálculo da seção de choque de ionização, uma vantagem do PIXE em relação à microsonda eletrônica é a grande profundidade de penetração do feixe incidente. Uma vez que praticamente não há íons retroespalhados, não é necessário levar em conta os efeitos de fluorescência e de produção de elétrons secundários que seriam gerados durante o retorno do projétil à superfície da amostra.

Neste trabalho foi usado o acelerador Tandetron do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS. Para que as amostras isolantes não necessitem de recobrimento condutor, dentro da câmara há um sistema composto por um filamento de tungstênio próximo ao suporte de amostras, que funciona como um canhão de elétrons e garante a neutralidade do sistema (Dias, 2002). A contagem da carga incidente na amostra é feita através de um copo de Faraday.

O detector usado foi um Sirius 80, da e2V Scientific Instruments. Consiste em um detector de Si(Li) com uma resolução de 150 eV, área do cristal de 80 mm² e janela de berílio de 12 μm.

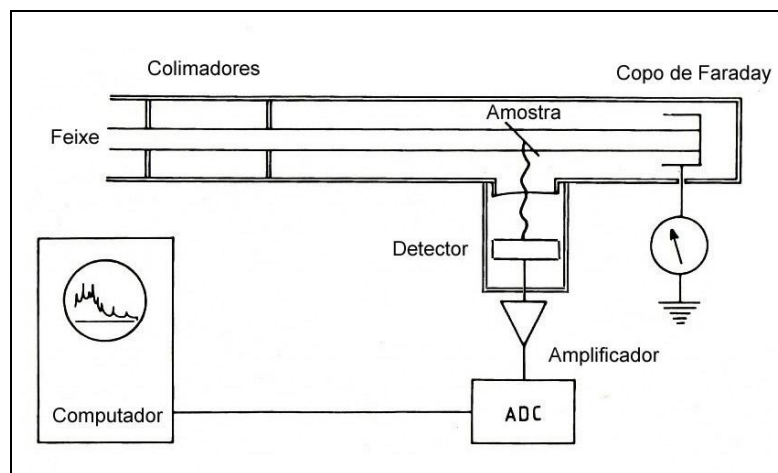


Figura 3: Diagrama de um equipamento de PIXE. (Johansson, 1995)

2.1.2. Refletometria de raios X (XRR)

A Refletometria de raios X é uma técnica versátil de caracterização de multicamadas e filmes finos entre 2 e 200 nm. Unindo conhecimentos de óptica e de matéria condensada, é capaz de dar informações sobre espessura, densidade e rugosidade de uma amostra. Um padrão típico de refletometria contém um ângulo crítico a partir do qual a intensidade começa a cair e a oscilar, formando franjas de interferência dependentes da espessura do filme:

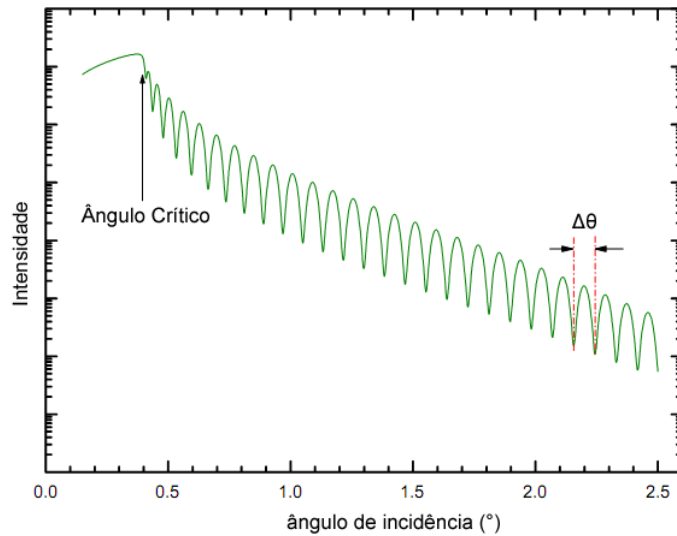


Figura 4: Padrão de XRR calculado para um filme de 50 nm de Cu em substrato de SiO₂. (Huang, 2005)

Quando matéria condensada é irradiada com raios X monocromáticos de comprimento de onda λ conhecido, seu índice de refração depende da densidade eletrônica e pode ser escrito como:

$$n = 1 - \delta - i\beta ,$$

onde os termos δ e β estão associados, respectivamente, com a dispersão e a absorção (e a conseqüente diminuição da amplitude) dos raios X na matéria. Suas magnitudes dependem da densidade eletrônica do material, e estão na ordem 10^{-4} a 10^{-8} . Há um ângulo crítico de incidência abaixo do qual ocorre reflexão total. Para a situação ideal em que a absorção pode ser ignorada, o termo de dispersão está relacionado com o ângulo crítico θ_c (definido entre o feixe incidente e a superfície), a partir da Lei de Snell, por:

$$\frac{n}{n_{ar}} = \cos \theta_c ; \quad 1 - \delta \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2}$$

$$e \quad \theta_c \approx \sqrt{2\delta}$$

Para incidência a partir do ângulo crítico, o que ocorre é a interferência entre os raios X refletidos pela superfície e os refletidos pela interface entre o filme e o substrato. Podemos fazer uma rápida estimativa da espessura do filme aplicando, para ângulos de incidência muito maiores que o ângulo crítico ($\geq 4\theta_c$), a seguinte relação de interferência:

$$t \approx \frac{\lambda}{2\Delta \sin \theta}$$

onde t é a espessura, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes e $\Delta \sin \theta$ é a diferença entre os senos de dois ângulos correspondentes a dois vales consecutivos.

Ainda assim, resultados mais precisos só são obtidos com o auxílio de programas de ajuste e simulação. Com programas deste tipo é possível obter não só a espessura e a densidade, mas também estimativas das rugosidades tanto da interface substrato/filme, quanto da superfície do filme (Huang, 2005; Stoev, 1997).

Neste trabalho, o equipamento usado foi um difratômetro Shimadzu XRD 6000, equipado com acessório para a medida de filmes finos na geometria $\theta - 2\theta$. Nesta geometria, a amostra gira um ângulo de θ em relação ao feixe incidente, enquanto que o detector gira 2θ . A fim de observar os efeitos de refração e reflexão, e não os de difração, as medidas foram realizadas variando o ângulo de incidência entre 0,1 e 3°.

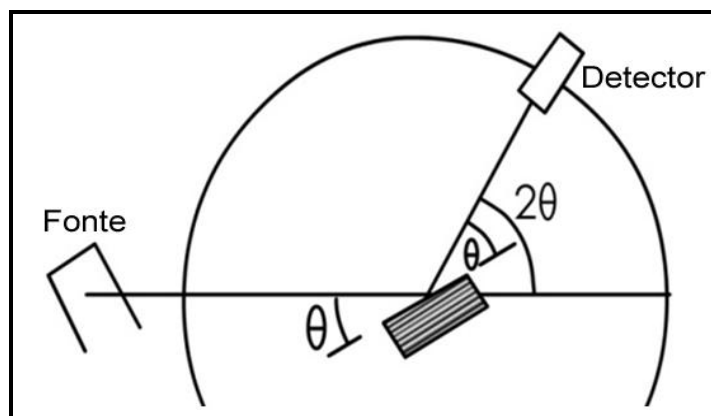


Figura 5: Esquema de um difratômetro na geometria $\theta - 2\theta$.

2.1.3. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Técnica em que a amostra sob estudo é bombardeada com um feixe monoenergético de íons de hélio ($^4\text{He}^+$) e as partículas retroespalhadas são detectadas a um ângulo conhecido e de acordo com sua energia. A partir deste espectro gerado é possível obter informações sobre a espessura de filmes finos maiores que 10 nm, assim como a natureza dos elementos presentes.

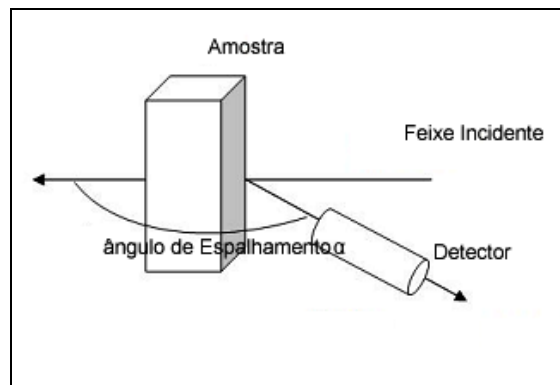


Figura 6: Esquema de configuração experimental para análise RBS. (Saha, 2009)

Durante a colisão, o processo de transferência de energia dos íons incidentes para os átomos da amostra depende das massas dos dois objetos. As energias antes (E_0) e depois da colisão (E) estão relacionadas por:

$$k = \frac{E}{E_0},$$
$$k = \left[\frac{M_1 \cos \alpha + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \alpha}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

onde M_1 é a massa do íon incidente, M_2 é a massa do átomo-alvo e α é o ângulo de espalhamento.

Por essa relação é possível obter a natureza dos átomos da amostra, uma vez que a geometria do sistema é conhecida e a única incógnita é a massa dos átomos-alvos.

A técnica pode ser usada para análise quantitativa se considerarmos a a probabilidade de ocorrer espalhamento em uma dada direção, ao longo de determinado ângulo sólido:

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \alpha} \right) \frac{\left[\cos \alpha + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \alpha \right)^2} \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \alpha \right)^2}}$$

onde Z_1 é o número atômico do íon e Z_2 é o número atômico do alvo, e e é a carga fundamental.

Os íons retroespalhados, no entanto, não voltam apenas com uma série de energias singulares, correspondentes a $k_i E_0$ para os i elementos: ocorre que, ao longo do caminho do projétil dentro da amostra até o retroespalhamento, há uma perda de energia proporcional à espessura em que os átomos estão distribuídos, e também dependente do caminho até que seja detectada, como mostra a figura 6.

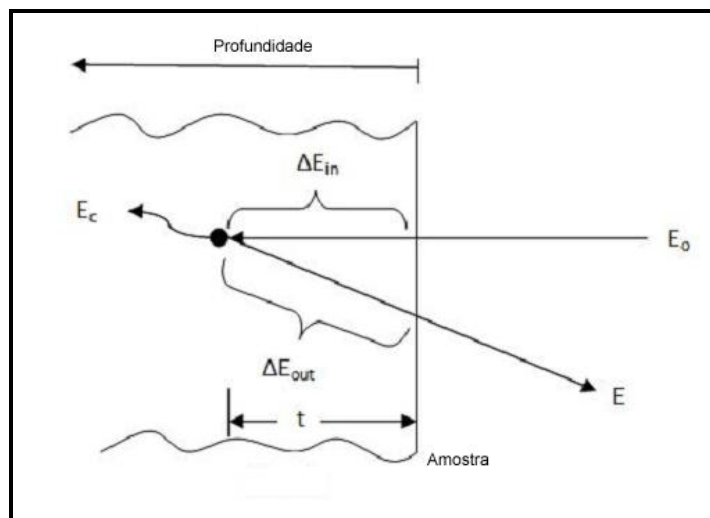


Figura 7: Componentes da perda de energia dos íons incidentes com energia E ao longo da profundidade da amostra. (Saha, 2009)

$$\Delta E = k\Delta t \left(\frac{dE}{dx_{in}} + \frac{1}{\cos \alpha} \frac{dE}{dx_{out}} \right)$$

A partir desta última expressão é que é possível obter informações de espessura de filmes quando fazemos uma medida de RBS (do inglês, *Rutherford Backscattering Spectrometry*) (Saha, 2009).

2.2. Preparação de amostras

As primeiras amostras foram produzidas por evaporação induzida por feixe de elétrons (*electron gun*). Neste tipo de deposição, o substrato é colocado em uma câmara junto do material a ser evaporado. Um feixe de elétrons é gerado e direcionado ao material, para que este evapore. Uma vez que a câmara está em vácuo, as moléculas evaporadas estão livres para condensar em todas as superfícies.

A espessura do filme é controlada por um cristal de quartzo oscilante durante a evaporação. Para conhecer a relação entre a variação da frequência (voltagem) de ressonância do cristal com a espessura do filme depositado (uma vez que a deposição ocorre sobre todas as superfícies dentro da câmara, incluindo o substrato e o cristal), foram produzidos três filmes com espessuras desconhecidas, caracterizados pela tensão de ressonância do cristal de quartzo. Definindo suas espessuras com a técnica de RBS, é possível gerar a relação de calibração para o material a ser depositado, e definir a tensão necessária para produzir a espessura desejada (figura 8) (Campos, 2002).

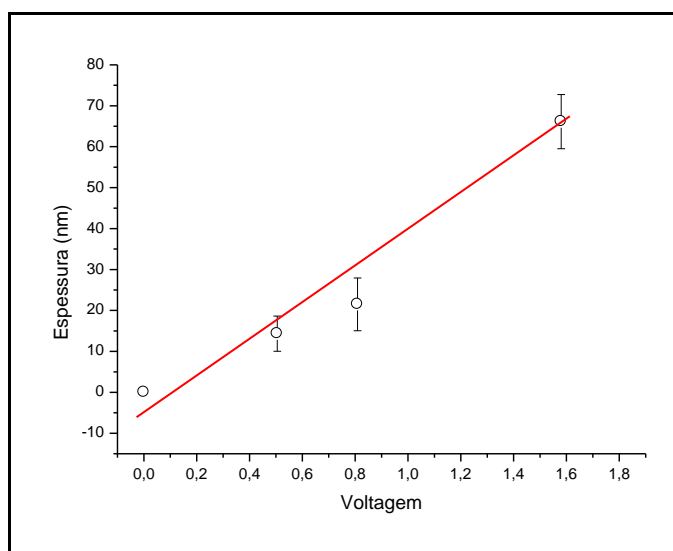


Figura 8: calibração do cristal de quartzo do equipamento de *electron gun*.

A qualidade da calibração é adequada para estimar as espessuras desejadas. Para o primeiro grupo de amostras de alumina foram produzidos filmes em seis espessuras, em dois tipos de substratos: de carbono, para as amostras destinadas às medidas PIXE, e substrato de silício cristalino para medidas de XRR

(tabela 1). As amostras produzidas têm entre si uma razão de espessuras condizente com a razão das voltagens, e este é um dos parâmetros de avaliação das caracterizações que serão realizadas com outras técnicas ao longo do trabalho.

Tabela 1: esquema de amostras produzidas para o primeiro grupo, de acordo com o tipo de substrato e a espessura estimada.

Espessura (nm)	Substrato Si	Substrato C
5	X	X
10	X	X
20	X	
40	X	
60	X	X
80	X	

Com a aquisição do sistema de deposição de filmes finos por *sputtering* da *AJA International*, foi produzido um segundo grupo de amostras: um filme de alumina e um de alumínio, ambos com espessura aproximada de 10 nm, que foram analisados com PIXE, RBS e XRR. Na deposição por *sputtering*, o substrato é colocado em uma câmara junto do material a ser depositado, chamado de alvo, onde se introduz um gás inerte a baixa pressão. Este gás é ionizado e então acelerado em direção a superfície do alvo, arrancando átomos na forma de vapor, que se depositam em todas as superfícies. A figura 9 exemplifica os dois equipamentos de deposição usados neste trabalho.

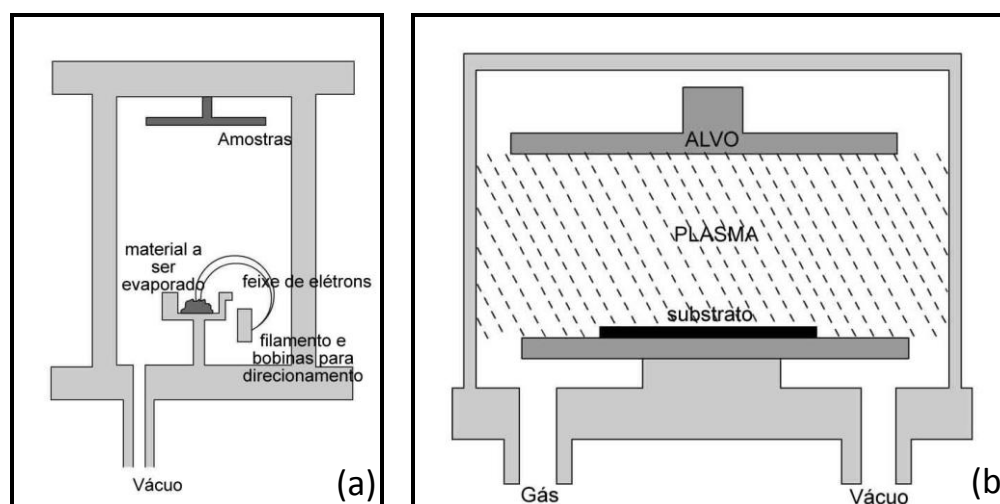


Figura 9: sistema de deposição (a) induzida por feixe de elétrons e (b) por *sputtering*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Intensidades de raios X característicos

As medidas de PIXE foram realizadas em diversas energias de aceleração dos prótons incidentes, a fim de obter o comportamento da seção de choque de ionização como função deste parâmetro. Foram adquiridos espectros de raios X característicos induzidos por feixe de prótons nas energias de 700, 800, 900, 1000, 1200 e 1500 keV, de cada uma das amostras. A relação entre seção de choque e intensidade é direta e na sequência serão apresentados os resultados das medidas e os procedimentos para obtenção dos valores de intensidade gerada na amostra a partir das intensidades medidas.

Na primeira etapa do projeto, dois filmes de alumina de aproximadamente 5 e 10 nm passaram pelo conjunto de medidas indicadas acima para verificar o comportamento qualitativo das intensidades em função da energia de incidência do feixe. Para a obtenção dos espectros PIXE foi utilizada a corrente de feixe de 0,5 nA: este valor mostrou-se adequado para não produzir danos nos filmes, que são muito finos (Streib, 2006). Para que os espectros possam ser comparados é necessário que se normalize as intensidades pelos valores de carga integrada. O conjunto de resultados normalizados é apresentado na Figura 10.

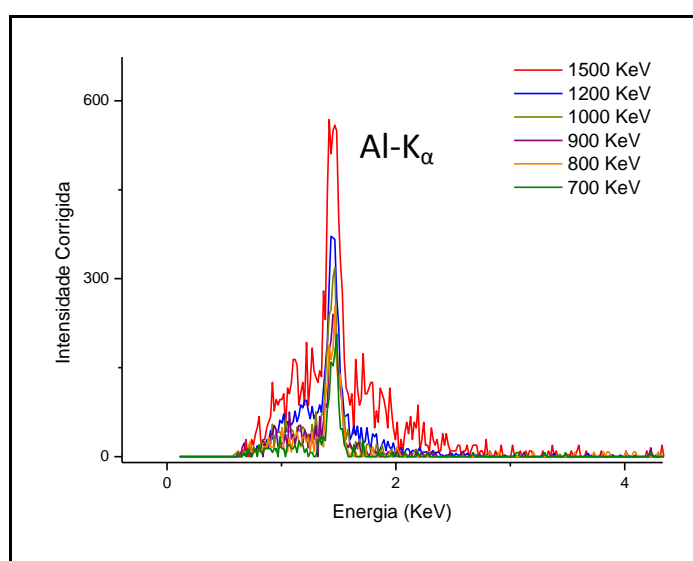


Figura 10: Espectros de um filme de Al₂O₃ de aproximadamente 10 nm, para energias de incidência do feixe de prótons entre 700 e 1500 keV.

Observa-se o aumento da intensidade máxima do pico de Al-K α em função da energia incidente e da espessura da amostra, indicando a escolha correta das espessuras das amostras e parâmetros de medida e o comportamento qualitativo da seção de choque de produção eficaz de raios X. Entretanto, este conjunto de medidas não pôde ser utilizado para a determinação quantitativa da seção de choque devido a presença de um filtro de Mylar junto ao detector. A Figura 11 mostra um diagrama esquemático da configuração do sistema de medida.

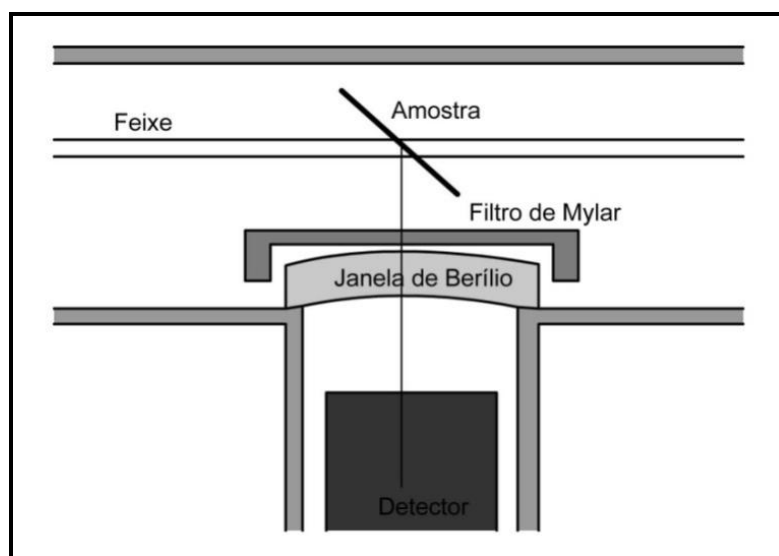


Figura 11: Detalhe do diagrama do equipamento PIXE, onde aparecem a janela de berílio e o filtro extra de Mylar.

O objetivo da colocação do filtro era o de poder usar altas correntes e não prejudicar o detector. Sua remoção não acarreta em dano para a determinação da seção de choque de produção eficaz de raios X. Apesar de conhecermos o coeficiente de absorção do Mylar, o filtro possui um orifício central (denominado *funny filter*) que dificulta a quantificação da intensidade medida separando o que entra diretamente no detector e o que atravessa o filtro de Mylar. Mantê-lo traria uma dificuldade adicional, uma vez que seria necessário também aumentar consideravelmente o tempo de medida e a corrente, podendo tornar inviável o processo e danificar a amostra.

Na sequência do trabalho, para a realização das medidas definitivas, foi produzido um novo conjunto de amostras no sistema de deposição de filmes finos da *AJA International*, recentemente adquirido pelo IF-UFRGS. Nesse sistema foram depositados filmes sobre substratos de carbono pelo método de *sputtering*. Foram

produzidos um filme de alumina (Al_2O_3) e outro de Alumínio, ambos com aproximadamente 10 nm. A aquisição dos espectros utilizou os mesmos parâmetros do primeiro grupo de amostras, mas neste caso foi retirado o filtro de Mylar. A Figura 12 mostra o conjunto de espectros normalizados para o filme de alumina.

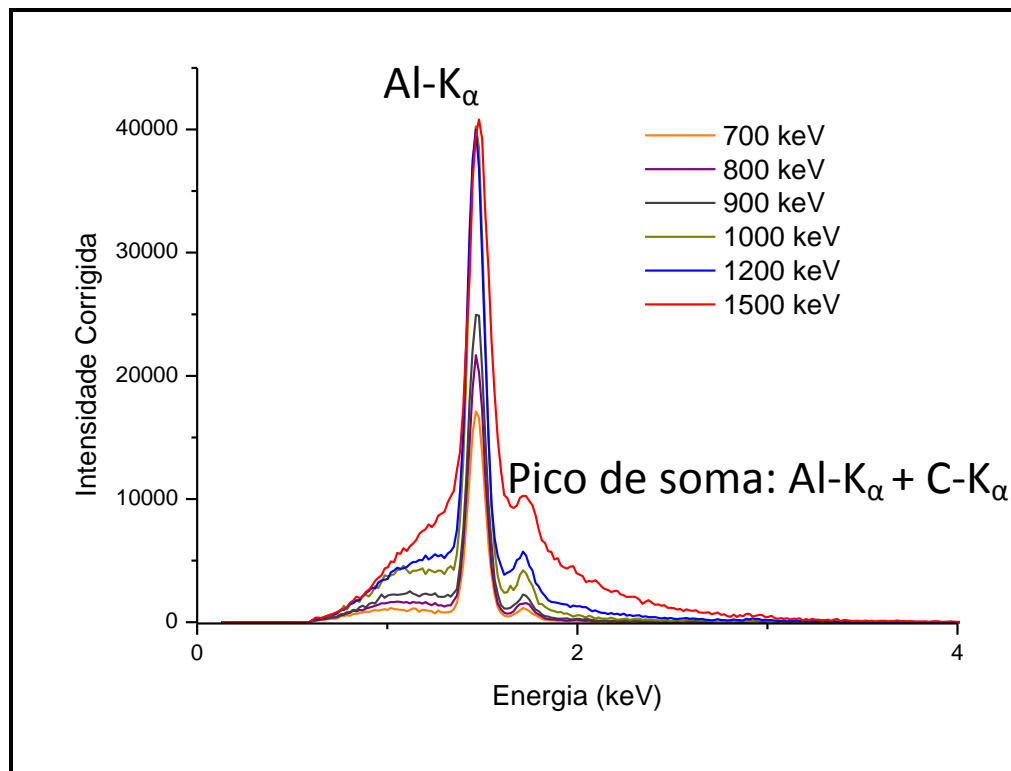


Figura 12: Espectros de um filme de Al_2O_3 de aproximadamente 10 nm, para energias de incidência do feixe de prótons entre 700 e 1500 keV.

Observa-se o aumento drástico de intensidade quando comparado com os espectros do primeiro grupo, o que chama atenção para a influência dos absorvedores no cálculo de seção de choque.

As integrais dos picos de cada espectro foram obtidas usando o programa PeakFit. Neste programa o usuário escolhe, entre as funções oferecidas, aquela que melhor se ajusta ao *background* do espectro. Após retirá-lo, pode-se escolher uma função analítica a ser ajustada nos picos selecionados. Assim, obtém-se a área total do pico, que corresponde ao número total de fótons característicos detectados, e também dos picos de soma (quando dois átomos entram simultaneamente no detector e este os considera como um único fóton com energia igual à soma das energias individuais), cuja área deve ser somada à integral do pico Al-K_α . A Figura 13 mostra o ajuste feito para a medida PIXE a 900 keV de energia de aceleração do feixe, no filme de alumina.

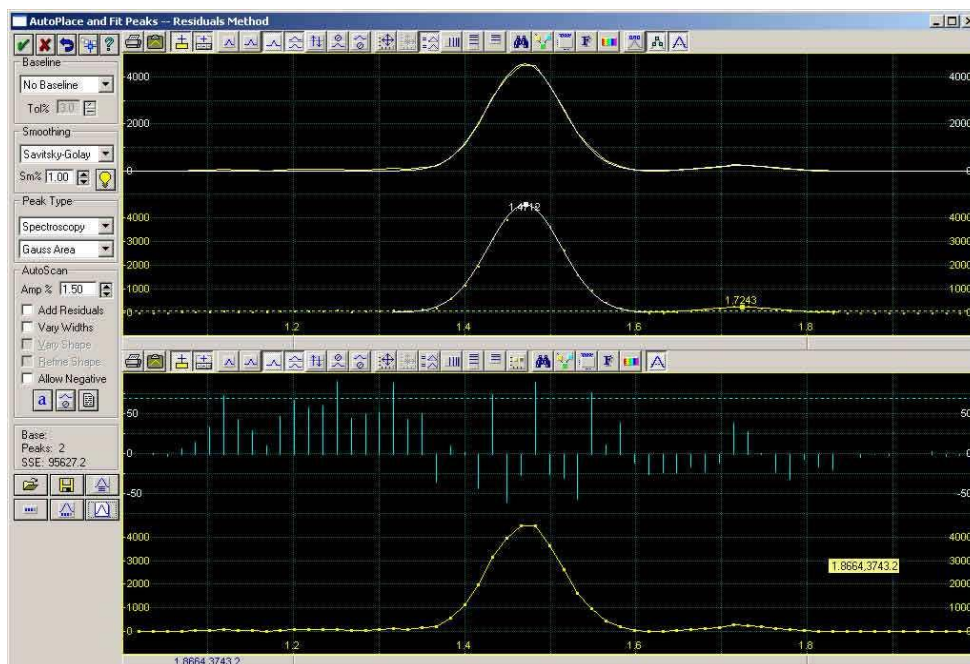


Figura 13: Ajuste no programa PeakFit do espectro de 900 keV do filme de alumina.

Apesar de o programa fornecer um erro para cada pico, de acordo com a qualidade do ajuste, é mais usual utilizar o valor de \sqrt{n} para o erro, sendo n o número total de contagens. Os dados para ambas as amostras, e os erros, estão na tabela abaixo:

Tabela 2: valores da área total para cada espectro PIXE medido.

Amostra	Intensidade Máxima		Área Total	Erro pelo Programa (%)	Erro \sqrt{n} (%)
Al 700	8880		57057	0,23	0,42
Al 800	11372		72758	0,15	0,37
Al 900	8527		55009	0,15	0,43
Al 1000	7005		44457	0,17	0,47
Al 1200	16132		104817	0,11	0,31
Al 1500	6093		45905	0,41	0,47
Al ₂ O ₃ 700	5614	242	37577	0,19	0,52
Al ₂ O ₃ 800	6996	354	46906	0,25	0,46
Al ₂ O ₃ 900	4555	249	30892	0,64	0,57
Al ₂ O ₃ 1000	3902	211	26664	0,41	0,61
Al ₂ O ₃ 1200	8434	626	59985	0,27	0,41
Al ₂ O ₃ 1500	4495	697	44009	4,61	0,48
		Pico de Soma			

3.2. Eficiência do detector

A eficiência do detector é o produto da eficiência geométrica e da eficiência intrínseca do cristal:

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_i \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} ,$$

onde a eficiência intrínseca ε_i é definida como a razão entre a intensidade final detectada e aquela que incide inicialmente no detector.

Rigorosamente, o ângulo sólido é função da energia do fóton detectado. Isso porque a profundidade em que ocorre o processo de detecção dentro do cristal de silício aumenta com a energia do fóton incidente, consequentemente aumentando a distância amostra-detector. Para o cálculo, porém, restringimos a dependência com a energia ao fator de eficiência intrínseca, e calculamos o ângulo sólido a partir do esquema:

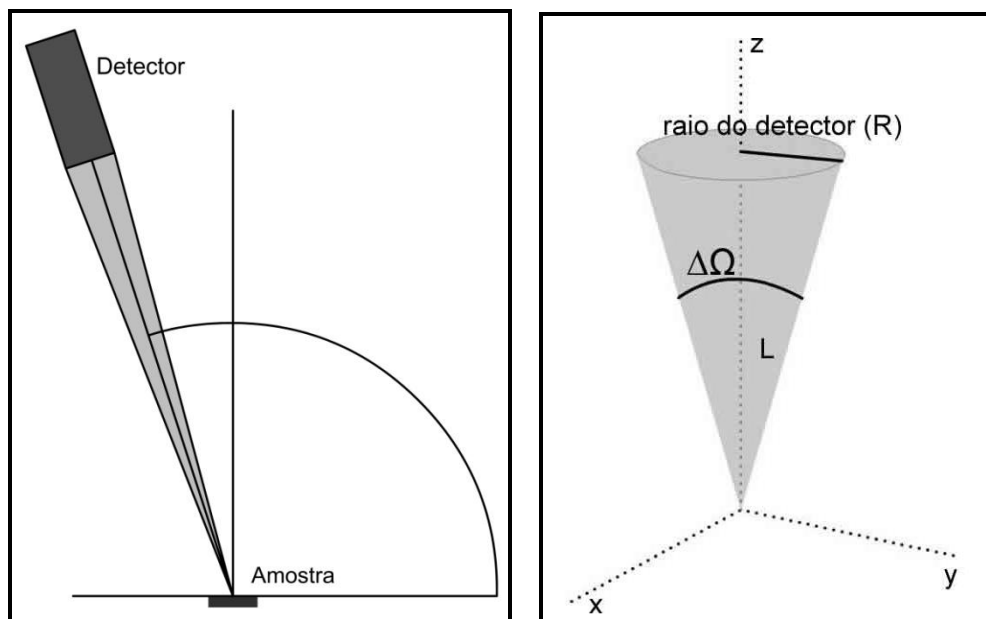


Figura 14: Disposição geométrica detector-amostra e ângulo sólido.

$$\begin{aligned} \Delta\Omega &= \iint \sin \theta \, d\theta d\varphi , \\ &= 2\pi \int \sin \theta \, d\theta , \end{aligned}$$

usando: $\theta_i = 0$ e $\theta_f \approx \tan \theta_f = R/L$

$$\Delta\Omega = 2\pi[-\cos\theta]_0^{R/L}$$

aproximando $\cos\theta$ por $1 - \frac{1}{2}\theta^2$:

$$\Delta\Omega = 2\pi\left(1 - \left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{R}{L}\right)^2\right)\right) = \pi\left(\frac{R}{L}\right)^2$$

Para o equipamento usado, os valores de R e L, com os respectivos erros estimados, são:

	Comprimento	Erro Estimado
R	5,046mm	0,26 mm (5%)
L	5 cm	0,5 cm (10%)

A intensidade final pode ser escrita como função da inicial quando consideramos a absorção ao longo da passagem dos fótons pelas diversas camadas do detector.

$$\varepsilon_i = \frac{I_o \cdot A_{\text{absorção}}}{I_o} = A_{\text{absorção}}$$

Um detector de Si(Li) pode ser esquematicamente descrito como na figura abaixo:

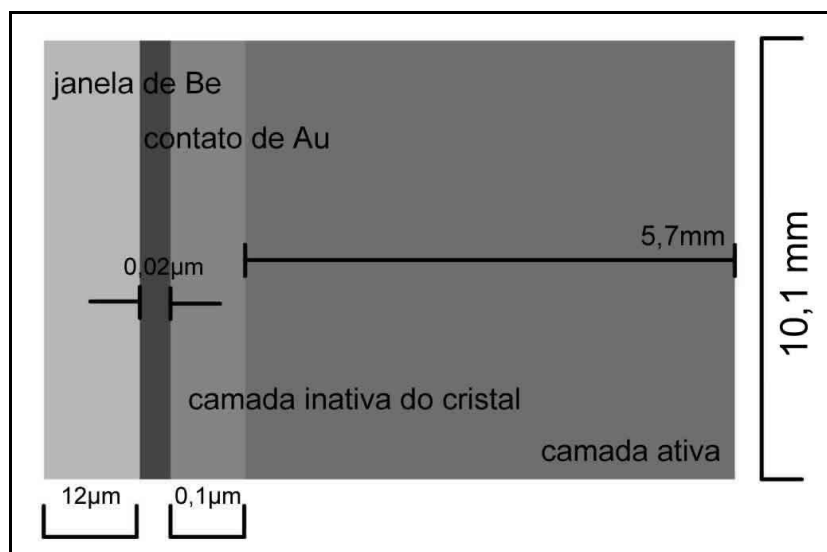


Figura 15: camadas de um detector de Si(Li).

Além dos termos de absorção, precisamos inserir a dependência com a energia da profundidade de interação do fóton com o cristal (como mencionado durante a discussão sobre o ângulo sólido). Dessa forma, a eficiência intrínseca é dada por:

$$\varepsilon_i = \left(\exp \left[- \sum_1^3 \mu_i x_i \right] \right) \frac{[1 - \exp(-\mu_{Si} D)]}{(1 + z/L)^2} ,$$

sendo

$$z = \frac{1 - [\exp(-\mu_{Si} D)(1 + \mu_{Si} D)]}{\mu_{Si} [1 - \exp(-\mu_{Si} D)]} ,$$

onde D é a espessura da camada ativa do cristal, L é a distância detector-amostra e μ_i é o coeficiente de absorção do elemento i que compõe a camada de espessura x_i (espessuras indicadas no manual do detector) (Johansson, 1995).

Os valores de μ_i (e os respectivos erros) são encontrados no site do *National Institute of Standards and Technology* (NIST):

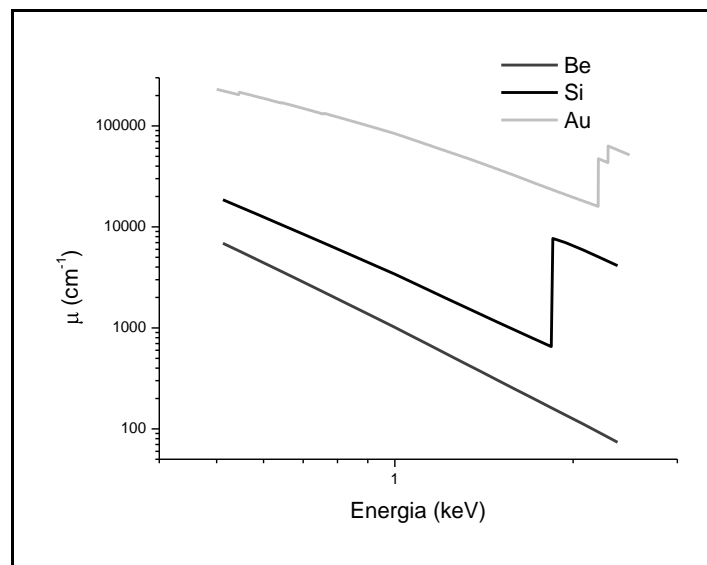


Figura 16: valores de absorção μ para Be, Si e Au, em função da energia.

Aplicando as fórmulas acima é possível gerar um gráfico de eficiência intrínseca característica do detector em estudo (Figura 17). O erro é obtido usando:

$$\sigma_{\varepsilon_i} = \sqrt{\sum_n \left(\frac{d\varepsilon_i}{dx_n} \sigma_{x_n} \right)^2}$$

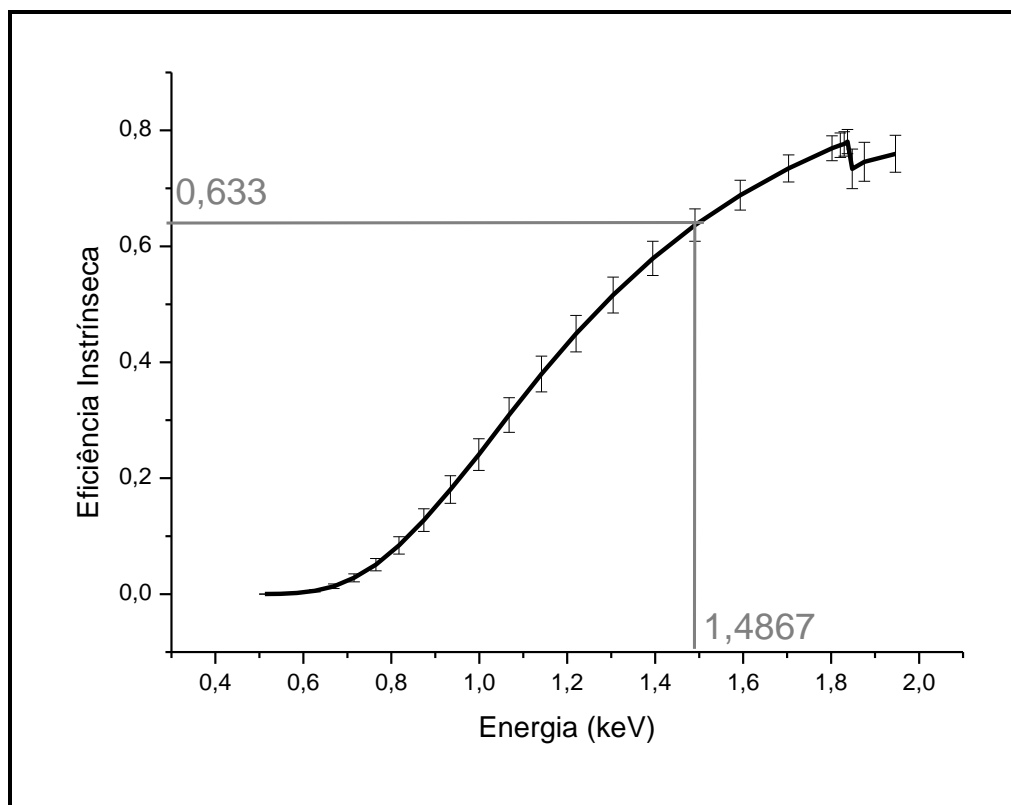


Figura 17: gráfico de eficiência intrínseca do detector de Si(Li) do PIXE-UFRGS.

Tabela 3: valores e erros dos parâmetros usados no cálculo de eficiência, para a energia de 1,49 keV.

Parâmetro	Valor	Erro Estimado
Janela de Berílio	0,0012 cm	6%
μ_{Be}	304 cm ⁻¹	1%
Contato de Ouro	0,000002 cm	50%
μ_{Au}	37308 cm ⁻¹	1%
Camada Inativa	0,00001 cm	50%
Camada Ativa	0,57 cm	5%
μ_{Si}	1141 cm ⁻¹	10%

Dessa forma, o valor de eficiência intrínseca do detector de Si(Li) para a energia do Al-K_α é:

$$\varepsilon_i = 0,63 \pm 0,03 \quad (\sim 5\%)$$

Aplicando o cálculo já feito para o ângulo sólido, e verificando o erro, obtemos para a eficiência total do detector:

$$\varepsilon_T = [16,0 \pm 3,5] \times 10^{-4} \quad (\sim 23\%)$$

3.3. Espessuras dos filmes

As quatro amostras mais espessas do primeiro grupo foram estudadas com XRR, a fim de definir as melhores condições de uso da técnica, assim como avaliar os diversos modos de obtenção dos parâmetros fornecidos. As medidas de espessura foram obtidas em quatro formas:

- Estimativa direta usando a fórmula $t = \lambda/2\Delta \sin \theta$;
- Com o *software* X'Pert Reflectivity:
 - Transformada de Fourier;
 - Estimativa pico-a-pico;
 - Simulação completa.

O primeiro método cabe apenas como estimativa da espessura, uma vez que não considera a influência da densidade e só se aproxima do valor esperado para ângulos muito maiores que o ângulo crítico. Com o *software*, temos três métodos à disposição: a determinação direta da espessura, usando a fórmula embutida no programa, a partir dos picos definidos pelo usuário (são obtidos vários valores, analisados estatisticamente); o método da transformada de Fourier, calculado pelo *software*; e a simulação completa, que fornece não só a espessura, mas também a rugosidade.

Na tabela 4, a comparação dos resultados para as quatro amostras.

Tabela 4: espessuras das amostras de alumina, obtidas com quatro métodos distintos.

Amostra	Espessuras (nm)			
	$t = \lambda/2\Delta \sin \theta$	X'Pert Reflectivity		
		Fourier	Pico-a-pico	Simulação
20	16,8 ± 2,2	14,0 ± 1,6	14,1 ± 1,6	14,1 ± 0,5
40	22,8 ± 3,3	28,2 ± 4,5	28,5 ± 0,7	-
60	45,1 ± 5,0	45,1 ± 8,8	48,0 ± 4,4	-
80	69,7 ± 4,5	60,9 ± 2,0	64,7 ± 2,5	60,5 ± 0,6

As amostras do segundo grupo, por sua vez, foram caracterizadas não só por XRR, mas também por RBS. Isso porque, para amostras muito finas (aproximadamente 10 nm), nenhuma das técnicas consegue fornecer, sozinha, os valores de espessura e de estequiometria. Os resultados de XRR, usando os

métodos disponíveis com o uso do *software* (mostrados na Figura 18 para a amostra de Al_2O_3), forneceram:

Tabela 5: valores e erros obtidos com XRR para as amostras do segundo grupo.

Amostra	Fourier	Pico-a-pico	Simulação
Al_2O_3 10	11,2 nm	$10,8 \pm 0,7$ nm	10,4 nm
Al 10	$9,2 \pm 1,3$ nm	$9,5 \pm 1$ nm	-

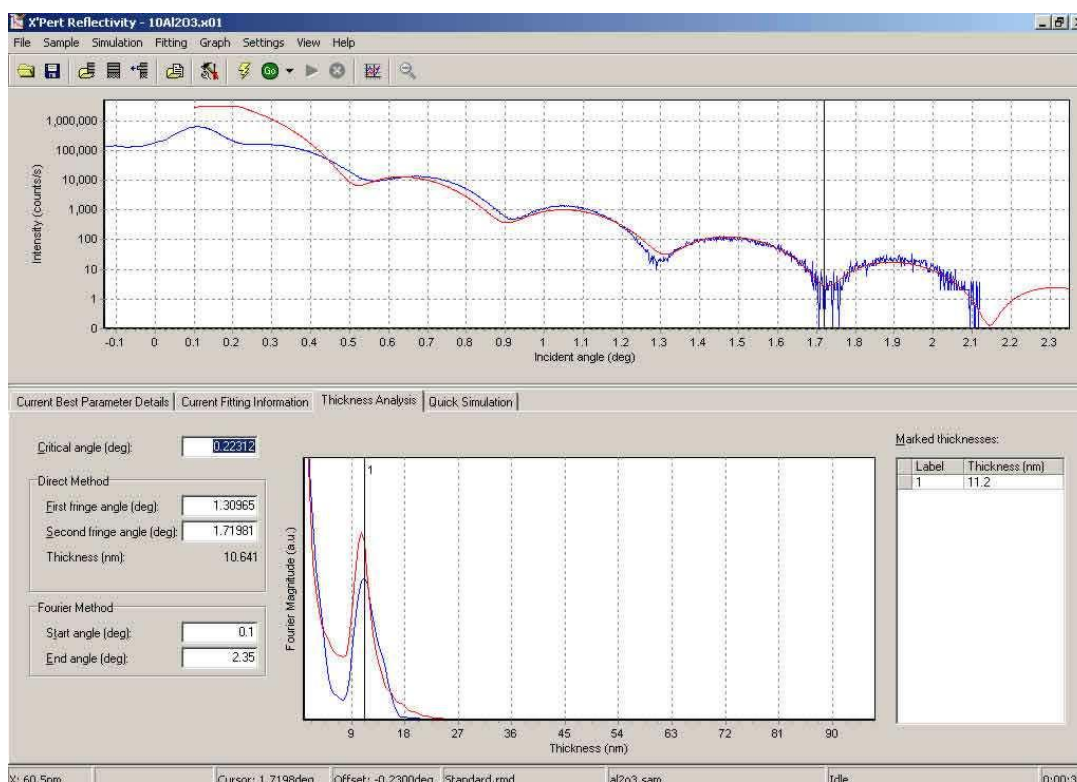


Figura 18: simulação do filme de alumina, usando o programa X'Pert Reflectivity.

O ajuste de RBS é feito usualmente com o programa SIMNRA. Porém, como a técnica é eficaz para identificação de filmes maiores que 20 nm, não foi possível obter um ajuste perfeito do espectro experimental. Como as medidas de XRR foram feitas usando as densidades nominais, que não necessariamente correspondem às densidades reais dos filmes produzidos, o SIMNRA foi usado para aproximar os valores de átomos por unidade de área (n) e de estequiometria, dados muito importantes no estudo de filmes finos. Os resultados estão na tabela 6:

Tabela 6: valores de n obtidos por RBS para as amostras do segundo grupo.

Amostra	$n_{Al} (10^{15})$
Al ₂ O ₃ 10	39 ± 5
Al 10	$55,1 \pm 5$

É importante ressaltar que a obtenção destes valores apenas por RBS consiste na possibilidade de um erro considerável (ver a análise de erros no Capítulo 3.4). Abaixo, as análises com RBS:

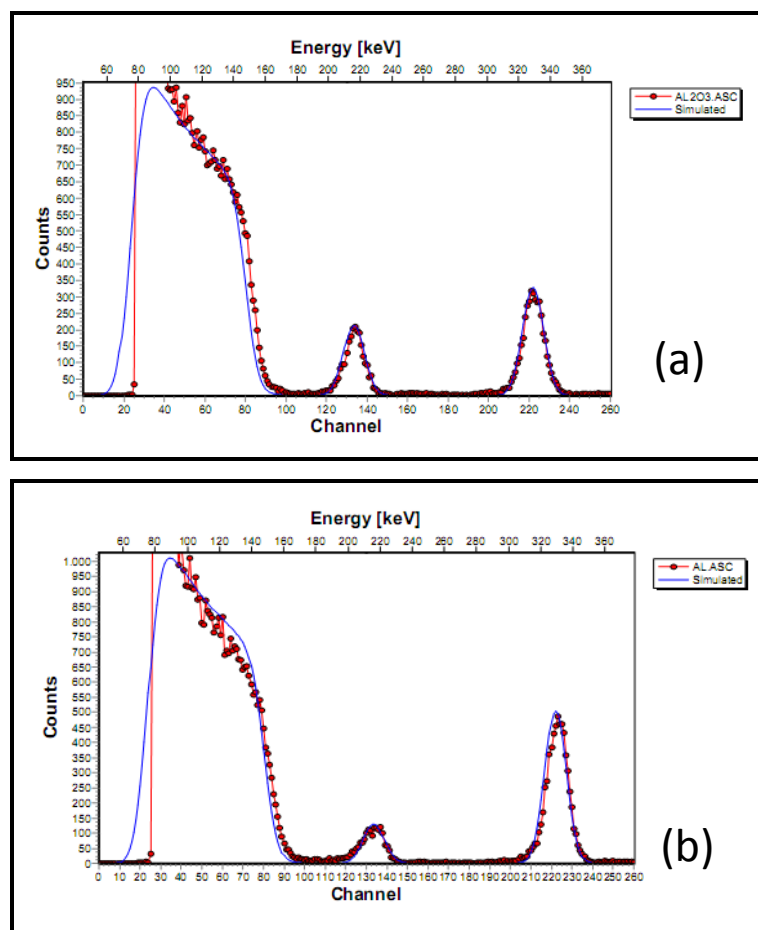


Figura 19: Simulações dos filmes de alumina (a) e alumínio (b) usando o programa SIMNRA.

Na medida de RBS do filme de alumínio foi possível observar uma quantidade considerável de oxigênio, embora o filme fosse supostamente puro. Este é um indicativo de formação de uma camada de óxido sobre o filme original, e que consiste em fonte de erro para determinação da seção de choque. Também, se torna necessário que a simulação com XRR seja de uma bicamada.

3.4. Resultados de seção de choque de produção eficaz de raios X

A fórmula para obter experimentalmente a seção de choque de produção eficaz de raios X é:

$$\sigma_X = \frac{N_X}{N_p n \varepsilon_T}$$

onde N_X é o número de fótons gerados, N_p é o número de prótons, ε_T é a eficiência total do detector e n é o número de átomos do elemento em estudo por unidade de área.

A partir do valor da carga integrada, corrigida pelo tempo morto de detecção (quando ocorre a entrada de um fóton durante o processo de detecção de outro), é possível obter o número total de prótons incidentes (tabela 7).

Tabela 7: número de prótons incidente em cada medida PIXE.

Amostra	Carga Integrada (μC)	Carga Corrigida (μC)	Nº de Prótons (10^{12})	Amostra	Carga Integrada (μC)	Carga Corrigida (μC)	Nº de Prótons (10^{12})
Al 700	0,34	0,33	2,1	Al ₂ O ₃ 700	0,35	0,34	2,1
Al 800	0,36	0,35	2,2	Al ₂ O ₃ 800	0,35	0,34	2,2
Al 900	0,23	0,22	1,4	Al ₂ O ₃ 900	0,19	0,19	1,2
Al 1000	0,12	0,12	0,8	Al ₂ O ₃ 1000	0,11	0,10	0,7
Al 1200	0,33	0,31	1,9	Al ₂ O ₃ 1200	0,25	0,24	1,5
Al 1500	0,13	0,12	0,7	Al ₂ O ₃ 1500	0,16	0,14	0,9

A obtenção das intensidades de raios X característicos, das espessuras dos filmes e da eficiência do detector foi explorada ao longo do trabalho.

A teoria a se comparar os valores medidos experimentalmente é a ECPSSR. Baseada na teoria PWBA (*Plane-Wave Born Approximation*), acrescenta a esta a repulsão Coulombiana do projétil pelo núcleo e uma aproximação relativística (Brandt, 1979).

Finalmente, os valores de seção de choque de produção eficaz de raios X para a transição Al-K α em função da energia de aceleração dos prótons incidentes, obtidos experimentalmente em dois tipos de amostras (metálico e óxido), se encontram nos gráficos a seguir, junto dos valores teóricos (Ouziane, 2000):

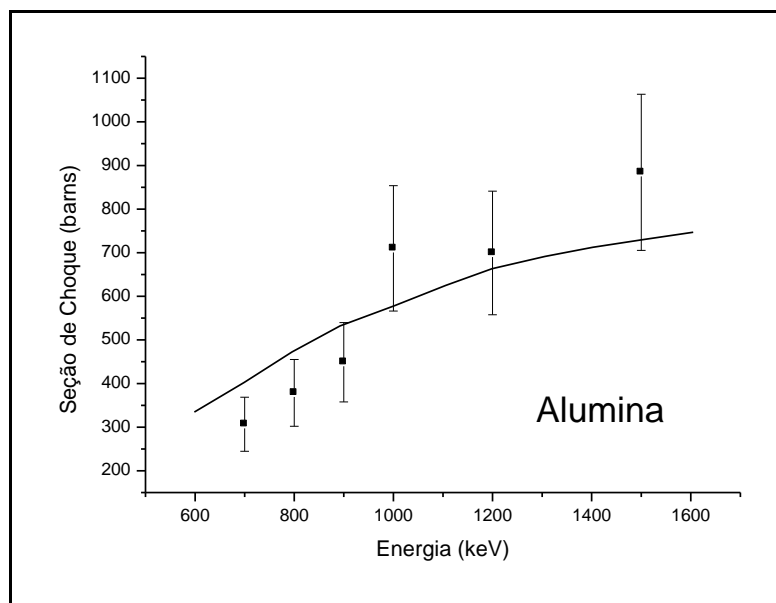


Figura 20: Dados de seção de choque de produção eficaz de raios X obtidos com o filme de alumina.

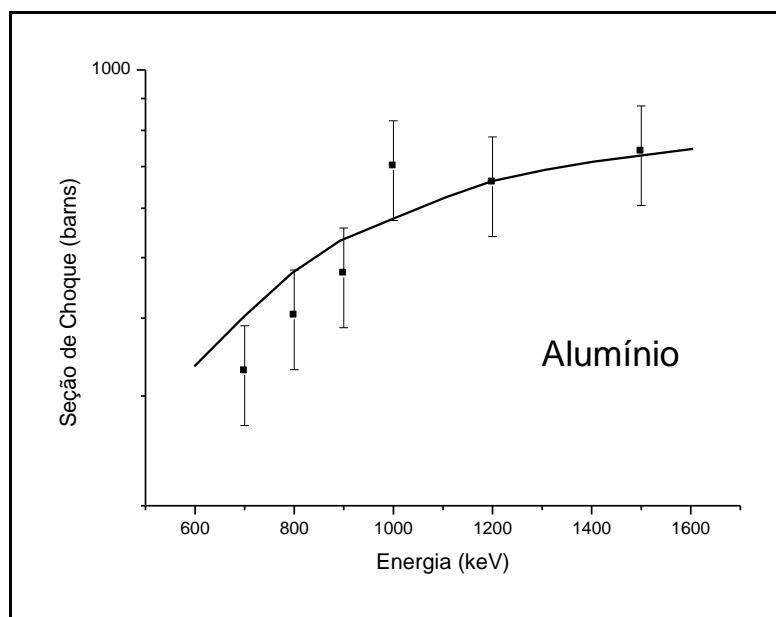


Figura 21: Dados de seção de choque de produção eficaz de raios X obtidos com o filme de alumínio.

Como citado durante a discussão sobre a obtenção de n a partir das medidas de RBS, é provável que esta seja a fonte principal de erro. Dessa forma, é desejável explorar ainda mais as possibilidades da técnica de Refletometria de Raios X, principalmente no que diz respeito à determinação de densidade (que interfere também nas medidas de espessura). Com valores mais precisos, é possível determinar n a partir da densidade. A literatura sugere estudos que podem ser desenvolvidos a fim de garantir máxima precisão nas medidas (Bergese, 2006).

Também seria de grande interesse, e de benefício comum, realizar uma caracterização mais detalhada das características geométricas do detector de Si(Li) em uso no laboratório de Implantação Iônica, pela sua importância no cálculo de ângulo sólido.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As principais conclusões deste trabalho são:

- i) A sequência de trabalho proposta para a determinação da seção de choque de ionização induzida por feixe de prótons mostrou que o comportamento qualitativo desta quantidade em função da energia é compatível com os modelos teóricos;
- ii) As diferenças quantitativas observadas podem ser atribuídas a erros na determinação da densidade dos filmes e a presença de uma camada de óxido sobre a superfície dos filmes de alumínio que deve ser considerada. Enfatizamos que a geração de óxido nativo na superfície de filmes de alumínio é um processo inevitável e que ocorre ainda dentro da câmara de deposição dos filmes;
- iii) A metodologia de medida XRR deve ser otimizada para a determinação adequada dos valores de densidade;
- iv) A metodologia proposta mostrou-se adequada para os objetivos propostos. A partir disto será possível gerar resultados originais para as seções de choque de óxidos;
- v) Para a continuidade do trabalho, propomos a produção de novos filmes finos de Ti, TiO₂, Si e SiO₂ para avaliar as dependências da seção de choque em número atômico;

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERGESE, P., BONTEMPI, E., DEPERO, L. E. A simple solutions to systematic errors in density determination by X-ray reflectivity: The XRR-density evaluation (XRR-DE) method. Applied Surface Science 253, p. 28-32, 2006;

BRANDT, W., LAPICKI, G. L-shell coulomb ionization by heavy charged particles. Physical Review A 20 (2), p. 465, 1979;

CAMPOS, C. S., VASCONCELLOS, M. A. Z., LLOVET, X., SALVAT, F. Measurements of L-shell X-ray production cross sections of W, Pt and Au by 10-30-keV electrons. Physical Review A 66, 2002;

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

<http://www.nist.gov/physlab/data/ffast/index.cfm>;

HUANG, F. X-ray Reflectivity Studies of Thin Film. Center For Materials Technology - Internal Report. 2005;

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

KAHOUL, A., NEKKAB, M., DEGAHFEL, B. Empirical K-shell ionization cross-sections of elements from 4Be to 92U by proton impact. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266, p. 4969-4975, 2008;

OUZIANE, S., AMOKRANE, A., ZILABDI, M. Experimental measurements of X-ray production cross-sections by protons of energies between 1 and 2.3 MeV and

comparison with theoretical predictions of PWBA and ECPSSR models. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 161-163, p. 141-144, 2000;

SAHA, A., BARRON, A. R. Rutherford Backscattering of Thin Films. Version 1.3: Jul 13, 2009. <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>;

STOEV, K., SAKURAI, K. Recent Theoretical Models in Grazing Incidence X-ray Reflectometry. The Rigaku Journal 14 (2) 1997;

STREIB, K. L., ALFORD, T. L., MAYER, J. W. Experimental Verification of Theoretical Cross Section for FIB-PIXE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 249, p. 92-94, 2006;