Universidade de São Paulo Instituto de Física

FAP5844 - Técnicas de Raios-X e de feixe iônico aplicados à análise de materiais

> Manfredo H. Tabacniks FI2-2008

PIXE Particle Induced X-ray Emission

ED-XRF Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

WD-XRF Wavelength Dispersive...

- Tabacniks, Manfredo Harri. *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2000.
- Jim Heiji Aburaya, *Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos*, Dissertação de Mestrado, IFUSP 2005
- Virgílio F. Nascimento Filho, *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*, Julho/99

Ionização e de-excitação Princípios Básicos





Adaptado de Govil, I. M., Current Science, Vol. 80, No. 12, 25 June 2001

AILED A DOME.



Equações do PIXE

Equação Geral do PIXE
PIXE de Alvos Finos
PIXE de Alvos Espessos



Geometria experimental: PIXE ou ED-XRF



$$dN_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \,\sigma_{X}(E) \,n(x, y) dx dy T(z) \rho_{n} \,dz$$

Quantidade de raios X detectados

Ângulo sólido de detecção

Eficiência de detecção

Quantidade de partículas incidentes Concentração elementar

Auto absorção de raios X

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \rho_{n}^{E} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E')}{S(E')} e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \int_{E_{0}}^{E'} \frac{dE''}{S(E'')}} dE'$$

Energia inicial das partículas incidentes / Seção de choque de produção de raios X Freamento das partículas incidentes



Ângulo sólido de detecção Eficiência de detecção

Quantidade de partículas incidentes

Concentração elementar

Auto absorção de raios X

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \int_{E_{0}}^{E'} \frac{dE''}{S(E')}}{S(E')} dE'$$

Energia inicial das partículas incidentes / Seção de choque de produção de raios X Freamento das partículas incidentes



Ângulo sólido de detecção Eficiência de detecção

Quantidade de partículas incidentes

Concentração elementar

Auto absorção de raios X

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \frac{E'}{S(E')}}{S(E')}}{S(E')} dE'$$

Energia inicial das partículas incidentes

Seção de choque de produção de raios X Freamento das partículas incidentes



Ângulo sólido de detecção Eficiência de detecção Quantidade de partículas incidentes Concentração elementar Auto absorção de raios X

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \int_{E_{0}}^{E'} \frac{dE''}{S(E')}}{S(E')} dE'$$

Energia inicial das partículas incidentes / Seção de choque de produção de raios X Freamento das partículas incidentes

Equação geral do PIXE: alvo fino

Auto absorção de raios X desprezível

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \int_{E_{0}}^{E'} \frac{dE''}{S(E')}}{S(E')} dE'$$

Equação geral do PIXE: alvo fino

Freamento do feixe incidentes desprezível: $E(z) \rightarrow E_0$

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \underbrace{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot 1}_{S(E')} dE'$$
$$\frac{dz}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{S(E)} \qquad \sigma_{X_{i}}(E_{0}) \cdot \rho \cdot \ell$$

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \int_{E_{0}}^{E'} \frac{dE''}{S(E')}}{S(E')} dE'$$



$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n}}{\rho} \frac{N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho} \int_{E_{0}}^{E'} \frac{dE''}{S(E')}}{S(E')} dE'$$

Equação do PIXE de Alvos Finos

$$n_i = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_i \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{N_0}{A_n} \sigma_{X_i}(E_0) \cdot \rho_n \cdot \ell$$

Equação do PIXE de Alvos Finos



Resumo Gráfico: Calibração e Limites de Detecção



O problema dos elementos "invisíveis"

Análise PIXE não detecta os elementos com Z<11

 $\left[\sum_{m} \frac{\rho_{j}}{\rho}\right]_{\text{detectados}} + \left[\sum_{k} \frac{\rho_{i}}{\rho}\right]_{\text{invisíveis}} = 1$

Uma fração dos elementos não detectados pode ser estimada...

$$\left[\sum_{k} \frac{\rho_{i}}{\rho}\right]_{invisive is} = \left[\sum_{r} \frac{\rho_{i}}{\rho}\right]_{conhecidos} + \left[\sum_{s} \frac{\rho_{i}}{\rho}\right]_{desconhecidos}$$

...mas isso não basta para uma solução única da integral:

$$N_{i} = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{i} \frac{Q}{q \cdot e \cdot \cos \alpha} \frac{\rho_{n} N_{0}}{A_{n}} \int_{E_{0}}^{E} \frac{\sigma_{X_{i}}(E') \cdot e^{-\frac{\mu_{i} \cos \alpha}{\rho \sin \theta} \int_{E_{0}}^{E} \frac{dE''}{S(E')}}{\rho \cdot S(E')} dE'$$

PIXE de Alvos Espessos











Matriz da amostra

Bases de Dados

• Seção de choque de produção de raios-X

- Razão de intensidades $K\beta/K\alpha$
- Rendimento de Fluorescência
- Seção de Choque de Ionização
- Poder de Freamento
- Absorção de Raios X

Seção de Choque de Produção de Raios X

Correspondente à emissão de K α

Razão de intensidades K β /K α

Rendimento de Fluorescência

$$\sigma_{X_i}(E) = b_i^{\alpha} \cdot \overline{\sigma}_i^K \cdot \overline{\sigma}_i^K(E)$$

JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L. (1988).

Seção de Choque de Ionização

Razão de Intensidades K β /K α

- SCOFIELD, J. H. Exchange corrections of K x-ray emission rates, **Phys. Ver. A**, 9, 1041, 1974.
- PERUJO, J. A. et al. Deviation of K β /K α intensity ratio from theory observed in proton-induced x-ray spectra in the 22 \leq Z \leq 32 region, **J. Phys. B**, 20, 4973, 1987.

Rendimento fluorescente
$$\left(\frac{\omega_{K}}{1-\omega_{K}}\right)^{1/4} = \sum_{n=0}^{3} b_{n} Z^{n}$$

• BAMBYNECK, W. in Johanssen & Campbell, PIXE a novel Technique for Elemental Analysis, John Wiley and Sons, 1988.

Seção de choque de ionização

- BRANDT, W.; LAPICKI G. Phys. Rev. A, 20, 465, 1979.
- BRANDT, W.; LAPICKI G. **Phys. Rev. A**, 23, 1717, 1981.
- JOHANSSON, S. A. E.; JOHANSSON, T. B. Nucl. Instr. And Meth., 137,476, 1976.

Absorção de raios-X

BERGER, M. J.; HUBBELL, J. H. XCOM Photon Cross Sections on a Personal Computer, Gaithersburg: Center for Radiation Research NBS (National Bureau of Standards), 1988.

http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html

XRF - Formulação básica Excitação monocromática

<u>A probabilidade \mathbf{P}_1 da radiação de excitação atingir a camada dx a uma profundidade x e</u> ângulo de incidência θ_0 :

<u>A probabilidade P_2 da radiação de excitação</u> produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contidos na camada **dx**, com consequente produção de raios X característicos:



Jump Ratio (Razão de salto)



$$j_{K} = \frac{\iota_{K,L,M...}}{\tau_{L,M...}}$$
$$\tau_{K} = 1 - \frac{1}{i}$$

Probabilidade de ionizar elétron das camadas **K**, L,M,N...

Probabilidade de ionizar elétron das camadas L,M,N...



XRF - Formulação básica

<u>A probabilidade P_3 do raio X K α </u> característico produzido na camada **dx** atingir o detector e ser detectado:

$$\mathbf{P}_3 = \mathrm{e}^{-\mu.\rho.\mathrm{x}/\operatorname{sen}\theta}.\varepsilon$$

<u>A intensidade fluoresente</u> dI é dada por :

$$d\mathbf{I} = \mathbf{G}.\mathrm{e}^{-\mu_{0}.\rho.\mathrm{x}/\operatorname{sen}\theta_{o}}.\tau.\mathrm{w}.\left(1-\frac{1}{\mathrm{j}}\right).\mathrm{f}.\rho_{n}.\mathrm{dx}.\mathrm{e}^{-\mu.\rho.\mathrm{x}/\operatorname{sen}\theta}.\varepsilon$$
fator
geométrico
$$\mathbf{K}$$

dx

с (ө

x

Ď

definindo : $\chi = \frac{\mu_0}{sen\theta_0} + \frac{\mu_n}{sen\theta}$ rx incidente rx característico

$$\mathbf{I} = \mathbf{G}.\varepsilon.\mathbf{K}.\boldsymbol{\rho}_n.\frac{1 - e^{-\chi.\boldsymbol{\rho}.\mathbf{D}}}{\chi.\boldsymbol{\rho}}$$

 $dI = G.\varepsilon.K.e^{-\chi.\rho.x}.\rho_n.dx$

Concentração elementar relativa







PIXE x XRF Limites de detecção

PIXE





PIXE x XRF



Geological samples (pellets) Ext. PIXE H⁺, 2.5MeV, 50nA XRF (Fe, Mo, Sm) 1 min, 2000 cps. Malmgwvist, NIM B22 (1987) 386 Instrumentação e parâmetros experimentais





- Tabacniks, Manfredo Harri. *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2000.
- Jim Heiji Aburaya, *Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos*, Dissertação de Mestrado, IFUSP 2005
- Virgílio F. Nascimento Filho, *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*, Julho/99
- International Atomic Energy Agency IAEA, *Instrumentation for PIXE and RBS*. IAEA-TECDOC-1190, Vienna, Austria, December 2000



$$dN_X = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \,\sigma_X(E) \,n(x, y) \rho_n T(z) \,dxdydz$$

Detector de Raios-X, Si(Li)





E = 2500 V/cm

(Jenkins et al, 1981)

Detector de Raios-X, Si(Li)

Curvas de eficiência relativa de um detector de Si(Li) com opção para 3 janelas de berílio e duas espessuras do cristal. Adaptado de Jenkins (1981)





Detector de Raios-X, Si(Li)

Lei de Moseley



Novos detectores de RX



[eV] 200



TEK XR-100CR

X-RAY DETECTOR

Detector de raios-X câmara CCD





Detector "Flash"

Silicon Drift Peltier cooled

até 100 kcps



XFlash[®]4010





Espectrômetro XRF portátil www.metorex.com O "carro laboratório" da Mars Pathfinder (1997)



Espectro PIXE



calibração em energia $E = E_0 + G * canal$

$$FWHM^2 = ruido^2 + 2.35 * Fano * E_x$$

resolução

Limite de detecção



$$N = N_P + N_B$$
$$h_B = \frac{h_L + h_U}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{B_L}{L} + \frac{B_U}{U} \right)$$

$$N_B = h_B * p$$

$$N_P > 3\sigma_B$$

$$N_P > 3\sqrt{N_B}$$
 (p = 99.5%)

Programas para análise de espectros e cálculos auxiliares



Alvo espesso (ou semi-espesso) GUPIX CLARA (www.if.usp.br/lamfi)

Absorção de Raios-X XCOM

Auxiliares Fator de Resposta do PIXE: Planilha Excel Conversor de espectros

Referências

- Tabacniks, Manfredo Harri. *Análise de Filmes Finos por PIXE e RBS*. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2000.
- Jim Heiji Aburaya, *Padronização de Análises PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espessos*, Dissertação de Mestrado, IFUSP 2005
- Virgílio F. Nascimento Filho, *Técnicas Analíticas Nucleares De Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*, Julho/99
- International Atomic Energy Agency IAEA, *Instrumentation for PIXE* and RBS. IAEA-TECDOC-1190, Vienna, Austria, December 2000
- http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html