

ANÁLISE DE FILMES FINOS POR PIXE E RBS

Manfredo H. Tabacniks

Instituto de Física, Universidade de São Paulo
CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: tabacniks@if.usp.br

1. Introdução

1.1. A Análise de Materiais por Feixe Iônico, IBA.

Os métodos de análise PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) e RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) fazem parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico, (IBA - Ion Beam Analysis). Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+} ...) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, sendo usados para a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral. A energia dos íons de alguns MeV/u.m.a. limita a profundidade analisada a alguns μm , por isso estas técnicas são também conhecidas como de caracterização de filmes finos. Quando combinados, os métodos PIXE e RBS permitem identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He, com limites de detecção variando de frações de por cento até ppm em amostras espessas e fração de monocamada ($\sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) em filmes finos. Existe abrangente bibliografia sobre os métodos PIXE e RBS. Um texto clássico e obrigatório sobre RBS é o de Chu, Mayer e Nicolet, (1978). O método PIXE foi detalhado em artigo clássico de Johansson e Johansson, (1976). Posteriormente, o conhecimento acumulado em 18 anos de pesquisas foi compilado em livro por Johansson & Campbel, (1988) recentemente revisto e ampliado por Johansson, Campbel e Malmkvist, (1996). Abrangente revisão dos principais métodos de análise de materiais e superfícies em forma de livro texto é o de Feldman e Mayer, (1986). Um completo manual de IBA, com descrição dos principais métodos analíticos e atualmente em sua segunda edição, é o de Mayer & Rimini, (1996). O presente texto é uma composição parcialmente baseada nas referências acima.

2. Fundamentos da análise por RBS

2.1. Introdução

No retro-espalhamento Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retro-espalhadas e detectadas por um detector que lhes mede a energia. Na colisão, energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Identificado o átomo alvo, sua densidade em átomos/ cm^2 pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas, A , para um certo número Q , de partículas incidentes. A conexão entre A e Q é dada pela seção de choque de espalhamento. Finalmente, a distância à superfície do local onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula em seu percurso no interior da amostra. Quando um íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de inúmeras colisões com os elétrons no material. (Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a de interação com os elétrons, podendo porisso ser desprezada numa primeira aproximação.) Sendo a perda de energia diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada ao local em que ocorreu a colisão. O grande sucesso das

análises RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2MeV, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teóricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios apenas supondo um espalhamento clássico em campo de forças central.

2.2. O fator cinemático K_M

No arranjo experimental típico esquematizado na figura 1, um feixe monoenergético de He^+ , colimado por um conjunto de fendas é dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas em ângulo traseiro. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são o ângulo θ , entre o feixe e o detector, também chamado ângulo de espalhamento, e o ângulo sólido de detecção Ω . Na notação a seguir será convencionado o índice “1” para as partículas do feixe e “2” para os átomos alvo.

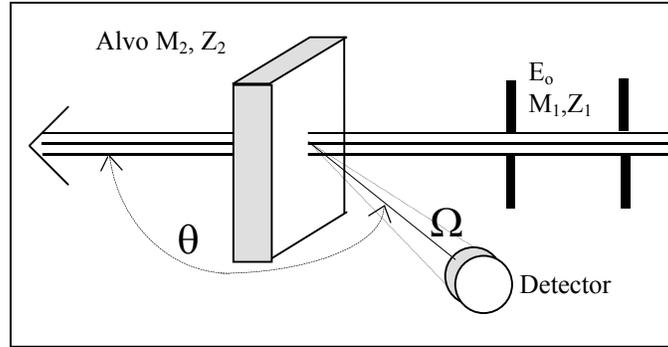


Figura 1: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um ion de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$.

Nas condições das análises por RBS, a colisão entre partículas do feixe e átomos do alvo pode ser descrita como um espalhamento clássico em campo de forças central entre duas massas puntiformes com carga positiva. A cinemática da colisão é independente de ligações eletrônicas e portanto insensível ao estado químico da amostra. Numa colisão elástica, a conservação da energia e do momento linear permitem calcular a razão entre a energia da partícula espalhada, E_1 e sua energia inicial, E_0 denominada fator cinemático K_M , conforme equação (2.1).

$$K_M \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left(1 - (M_1/M_2)^2 \cdot \text{sen}^2\theta\right)^{1/2} + (M_1/M_2) \cdot \text{cos}\theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (2.1)$$

No caso limite onde $\theta = 180^\circ$, a transferência de energia é máxima, e:

$$K_M^{180} = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right]^2 = \left[\frac{1 - x}{1 + x} \right]^2 \quad (2.2)$$

onde $x = M_2/M_1$. A energia transferida ao átomo alvo é dada por:

$$E_2^{180} = E_0 - E_1^{180} = E_0 \left[\frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] \quad (2.3)$$

A colisão frontal, onde $\theta = 180^\circ$, é também a condição de máximo da derivada $\delta K_M / \delta M_2$ onde se tem máxima discriminação para átomos com pequena diferença de massa. Na prática, devido às dimensões físicas do detector, e do feixe $\theta_{\text{max}} \approx 170^\circ$. O poder de discriminar o sinal de dois átomos, numa mesma amostra, com pequena diferença de massa, é determinado pela capacidade do sistema analítico de resolver pequenas diferenças de energia das partículas

espalhadas, ou seja da resolução do detector e da eletrônica de detecção. Supondo um feixe de He⁺ com 2.3MeV de energia e detecção a 170°, num arranjo experimental de RBS típico com detector de barreira de superfície e resolução analítica entre 10 a 20keV, pode-se discriminar uma diferença de massa $\Delta M_2 = 2$ u.m.a. para M₂ respectivamente menor que 76 e 50 u.m.a., que corresponde aproximadamente aos elementos As (Z=33) e Cr (Z=24). Elementos acima deste limite não podem ser univocamente identificados.

2.3. A secção de choque de espalhamento

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

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{\left(\frac{\text{numero de partículas detectadas}}{\text{numero total de partículas incidentes}} \right)}{d\Omega \cdot t \cdot N} = \frac{A}{Q \cdot d\Omega \cdot t \cdot N} \quad (2.4.)$$

onde $t \cdot N$ é o número de átomos de uma determinada espécie, por unidade de área na amostra. Posto de outra forma:

$$\left(\frac{\text{numero de partículas detectadas}}{\text{partículas incidentes}} \right) = \sigma \Omega \left(\frac{\text{numero total de partículas incidentes}}{\text{partículas incidentes}} \right) \cdot \left(\frac{\text{numero de átomos}}{\text{por cm}^2 \text{ na amostra}} \right)$$

dado que em arranjos experimentais convencionais o ângulo sólido Ω é suficientemente pequeno para permitir permite associar $d\sigma/d\Omega$ a uma secção de choque média definida por:

$$\sigma = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega \quad (2.5.)$$

onde $\Omega = a/\ell^2$, com a representando a área efetiva do detector e ℓ a distância do detector à amostra. Combinando (2.5.) com (2.4.) para a geometria da Figura 1 pode-se escrever:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (2.6.)$$

onde A é o número de partículas detectadas, σ é a secção de choque de espalhamento da colisão e $N \cdot t$ é a densidade de átomos na amostra em at/cm². A secção 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 e o átomo alvo estacionário, a seção de choque no centro de massa (ou quando $M_1 \ll M_2$) é dada pela equação (2.7.). Esta é a fórmula clássica de Rutherford, obtida em 1911, que apesar de aproximada, já estabelecia a correta dependência de σ com E^{-2} e $\text{sen}^{-4}(\theta/2)$. A equação (2.7.) foi desenvolvida no sistema CGS. A conversão entre os sistema CGS e SI pode ser feita substituindo respectivamente $e^2 \leftrightarrow q^2/4\pi\epsilon_0$.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 \cdot E_c} \right)^2 \frac{1}{\text{sen}^4(\theta/2)} \quad (2.7.)$$

No espalhamento coulombiano, a distância de máxima aproximação, d ocorre para $\theta = 180^\circ$. Igualando a energia cinética do projétil à energia potencial eletrostática obtém-se, para íons de He⁺ com 2 MeV incidindo em átomos de prata (Z=47), $d = 6,8 \times 10^{-5}$ nm, cerca de 7% do raio da camada eletrônica K do átomo de prata, mas ainda 10 vezes o raio do núcleo. A secção de choque nestas condições vale $\sigma(180^\circ) = 2,9 \times 10^{-10}$ nm² ou 2,9 b (1 barn = 10⁻²⁴cm²). Deve-se ressaltar que a equação (2.7.) é uma aproximação. Em cálculos analíticos devem-se usar fórmulas que consideram a energia de recuo do átomo alvo, o deslocamento do centro de massa, o potencial Coulombiano efetivo quando o parâmetro de impacto for grande, ou interações nucleares no caso de parâmetro de impacto pequeno (conf. Chu, Mayer & Nicolet, 1978; Feldman & Mayer, 1986).

2.4. O poder de freamento

A perda de energia de uma partícula com alta velocidade num meio material, nas condições e energias de interesse em análises RBS, pode ser descrita como a soma de dois processos dominantes: interações do projétil com elétrons (livres ou não) e colisões atômicas de baixo ângulo, também chamada *perda de energia nuclear*. Esta última só é relevante para energias muito pequenas, bem menores que as usuais em análises RBS, como pode ser observado no gráfico da Figura 2. Ions leves e rápidos tais como He^+ com 2MeV, perdem energia principalmente por meio de colisões inelásticas com átomos da amostra que resultam em excitações e ionizações eletrônicas. Apesar de ser um fenômeno quântico e discreto o grande número de eventos que ocorre no freamento de um íon, permite um tratamento macroscópico como se fosse contínuo. Definindo x como a distância a partir da superfície do material (*profundidade*), a perda de energia costuma ser expressa de várias formas diferentes:

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\text{Å}} \right] \quad (2.8.)$$

$$s = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\mu\text{g}/\text{cm}^2} \right] \quad \text{onde } \rho \text{ é a densidade de massa do meio} \quad (2.9.)$$

$$\varepsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad \left[\frac{\text{eV}}{\text{at}/\text{cm}^2} \right] = [\text{eV cm}^2] \quad \text{onde } N \text{ é a densidade atômica total do meio} \quad (2.10.)$$

Note o sinal negativo nas definições acima, que gera um valor positivo para o poder de freamento uma vez que a energia diminui a medida que x cresce. O desenvolvimento teórico do poder freamento eletrônico foi primeiramente formulado por Bohr em 1913. A formulação completa, também chamada de fórmula de Bethe, contém várias correções, desde a exclusão de elétrons fortemente ligados até correções relativísticas. Em linhas gerais é necessário separar o fenômeno em colisões rápidas e lentas. O critério usado é a velocidade do íon quando comparada com a velocidade média dos elétrons nas camadas ou subcamadas atômicas ou moleculares. Quando a velocidade do projétil é muito maior que a dos elétrons (colisões rápidas) o processo é visto como uma perturbação atômica pequena e repentina. Neste caso tem-se:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{mv^2} NZ_2 \ln \frac{2mv^2}{I} \quad (2.11.)$$

onde v é a velocidade do projétil, m a massa do elétron e I a energia média de excitação eletrônica (da ordem de $10.Z_2$ [eV]).

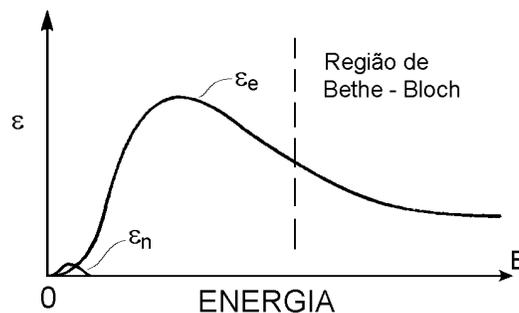


Figura 2. Curva genérica do poder de freamento de íons na matéria.(de Chu, 1976)

Reescrevendo (2.11.) em função da energia do projétil, tem-se:

$$-\frac{dE}{dx} \propto \frac{1}{E} \ln E \quad (2.12.)$$

Quando $v > \bar{v}_e$, aprende-se que o poder de freamento para determinado projétil aumenta à medida que sua energia diminui (o projétil dispende mais tempo na vizinhança de um mesmo átomo) e aumenta linearmente com a densidade eletrônica do meio. Todavia no regime de baixa velocidade, quando $v < \bar{v}_e$ e o projétil já não se encontra mais totalmente ionizado, se observa que o poder de freamento cresce linearmente com a velocidade. O efeito combinado é uma curva como a da Figura 2 cujo máximo separa as duas regiões consideradas. Em análises RBS trabalha-se em geral com energias de feixe perto ou acima do máximo da curva do poder de freamento. Nestas condições, S varia de 30 a 60 eV/Å.

2.5. A aproximação de energia de superfície

Uma vez que o poder de freamento é aproximadamente constante nas condições em que se realizam análises RBS, a perda de energia de um feixe de ions num filme fino com espessura t é dada com boa aproximação por:

$$\Delta E(t) = \int \frac{dE}{dx} dx \cong \left. \frac{dE}{dx} \right|_{in} \cdot t \quad (2.13.)$$

onde $dE/dx|_{in}$ é calculado em alguma energia *intermediária* entre a energia incidente E_o e $E(t) = E_o - t.(dE/dx)_{in}$. A hipótese de invariância de ε ou dE/dx ao longo da trajetória, cria uma escala linear entre ΔE e t . Em filmes finos, com $t \leq 100$ nm, a variação de energia é suficientemente pequena para permitir o uso da “*aproximação da energia de superfície*” onde $dE/dx|_{in}$ é calculado para a energia inicial E_o ou $K.E_o$ (após a colisão com o átomo alvo). Em amostras de espessura *intermediária*, pode-se usar a “*aproximação de energia média*” onde dE/dx é calculado para a energia média em cada percurso. A título de exemplo, num filme de Pt com 500nm de espessura analisado com feixe de He^+ com 2.0MeV, a diferença entre os duas aproximações é inferior a 3%.

2.6. Os fatores de perda de energia [S] e de secção de choque de freamento [ε]

Partículas espalhadas no interior de uma amostra perdem energia tanto no caminho de entrada como no caminho de saída, rumo ao detector. No esquema da Figura 3, partículas de um feixe com energia E_o incidem com ângulo θ_1 , penetram até a profundidade x e emergem com energia E_1 e ângulo θ_2 . (note que θ_2 é o suplemento do ângulo θ definido na Figura 1.) Os ângulos θ_1 e θ_2 são definidos sempre positivos, independentemente do lado que estiverem relativamente ao eixo normal da amostra.

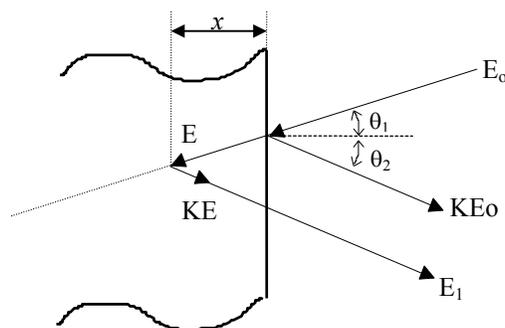


Figura 3. Esquema e coordenadas para definição do fator de perda de energia [S] e fator de secção de choque de freamento [ε]

Supondo constante o poder de freamento nos percursos de entrada (e) e saída (s):

$$E = E_o - \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_e \quad (2.14.)$$

e

$$E_1 = KE - \frac{x}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_s \quad (2.15.)$$

Combinando as equações acima:

$$\Delta E_d = KE_o - E_1 = [S] \cdot x \quad (2.16.)$$

com

$$[S] = - \left[\frac{K}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_e + \frac{1}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_s \right] \quad (2.17.)$$

onde ΔE_d é a diferença de energias das partículas detectadas espalhadas na superfície e na profundidade x da amostra. $[S]$ é denominado *fator de poder de freamento* e estabelece uma escala linear entre a energia E_1 da partícula detectada e a profundidade de espalhamento x . Na aproximação de superfície o poder de freamento $S(e)$ é determinado na energia E_o enquanto que $S(s)$ é calculado para energia KE_o .

$$[S] = \left[\frac{K S(E_o)}{\cos\theta_1} + \frac{S(KE_o)}{\cos\theta_2} \right] \quad (2.18.)$$

Equação similar pode ser escrita para o *fator de secção de choque de freamento* $[\varepsilon]$.

$$[\varepsilon] = \left[\frac{K \varepsilon(E_o)}{\cos\theta_1} + \frac{\varepsilon(KE_o)}{\cos\theta_2} \right] \quad (2.19.)$$

2.7. A regra de Bragg

A perda de energia de uma partícula em sua trajetória por um meio pode ser vista como uma sequência aleatória de encontros independentes entre o projétil e os elétrons de átomos do meio. Para um composto que contém mais de uma espécie atômica, a secção de choque de freamento molecular é dada ponderando-se o poder de freamento pelo número de átomos constituintes, também conhecida como regra de Bragg:

$$\varepsilon(A_m B_n) = m\varepsilon(A) + n\varepsilon(B) \quad (2.20.)$$

2.8. Interpretação e tratamento de um espectro RBS

2.8.1. Escala de energia x espessura

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, da ordem de 5 keV/canal. O espectro de uma análise RBS de um filme fino de SiO_2 com espessura $t = 300\text{nm}$, depositado sobre carbono está na Figura 3. Conforme o diagrama inserido, o feixe de íons que incide na amostra com energia E_o , é espalhado na superfície, com energia $K_o E_o$ ou $K_{\text{Si}} E_o$, (conf. Eq. (2.1.)), dependendo do átomo com que tenha colidido. Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E = E_o - \Delta E$. Em primeira aproximação, ΔE pode ser calculado com a equação (2.13.). Acontece que para determinar dE/dx do filme é necessário saber sua estequiometria a qual em geral, é a incógnita do problema. No caso usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra (Doolittle, 1985; <http://www.genplot.com>). Na interface, as

partículas do feixe são espalhadas com energia $K_C E$ caso colidam com átomos de carbono, $K_O E$ se colidirem com oxigênio e $K_{Si} E$ se colidirem com átomos de silício. As partículas espalhadas, cada qual com sua energia, são, mais uma vez, freadas em seu caminho de saída através do filme, rumo ao detector, emergindo respectivamente com energias:

$$E_1(C) = K_C E_0 - [S].t \quad E_1(O) = K_O E_0 - [S].t \quad E_1(Si) = K_{Si} E_0 - [S].t \quad (2.21.)$$

Num filme fino como o da Figura 3, a largura dos picos elementares no espectro RBS é dada por:

$$\Delta E_O = [S]_O^{meio} .t \quad \Delta E_{Si} = [S]_{Si}^{meio} .t \quad (2.22.)$$

onde $[S]_y^{\text{filme}}$ indica que no cálculo de $[S]$ usa-se o fator cinemático K_y , e o poder de freamento do meio (SiO_2).

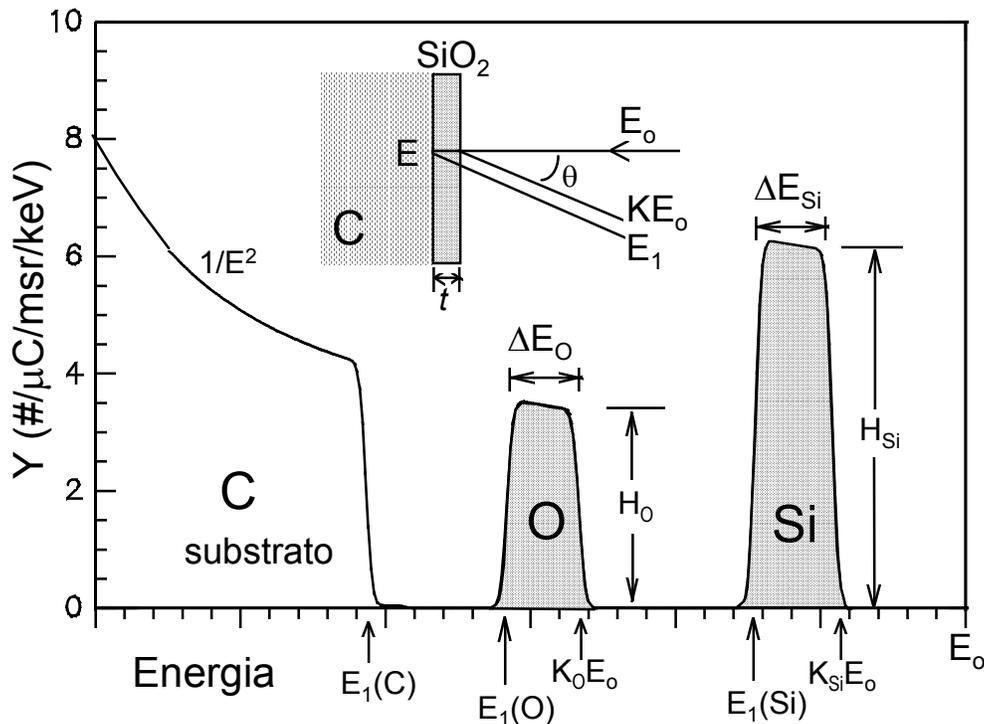


Figura 3. Espectro RBS de um filme fino de SiO_2 com 300nm de espessura sobre substrato de carbono.

2.8.2. Altura de picos e patamares

A altura, Y_k , das contagens no canal k num espectro multicanal, é o número de eventos com energia entre E_k e $E_k - \delta$. A relação (2.16.) e derivação subsequente permite associar a cada canal com largura δ uma “fatia” da amostra com espessura $x = \delta/[S]$. Dessa forma, o número de eventos H_k , coletados num canal, é função da espessura da fatia na amostra e do número de unidades espalhadoras (átomos da espécie i) na “fatia”. A equação (2.6.) permite calcular H_k :

$$H_k = \sigma_i(E_k) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_i \cdot \left(\frac{x_i}{\cos \theta_1} \right) \quad (2.23.)$$

onde a espessura foi corrigida pelo fator $(\cos \theta)^{-1}$ devido ao ângulo de incidência não ser normal à superfície. usando (2.22.), substituindo $[S_0]/N = [\epsilon_0]$ e supondo válida a aproximação de superfície,

$$H = \sigma_i(E_o) \cdot \Omega \cdot Q \cdot n_i \cdot \left(\frac{\delta}{[\epsilon_o]_i^{\text{meio}} \cos \theta_1} \right) \equiv H_o \quad (2.24.)$$

onde o índice “o” explicita a importante condição de espalhamento na superfície e $[\epsilon_o]$ é o fator de seção de choque de freamento calculado conforme (2.19.). A equação acima mostra que a altura de um espectro RBS no canal correspondente ao elemento i na superfície da amostra é diretamente proporcional a:

- Q , o número total de partículas incidentes na amostra;
- $n_i = N_i/N$, a fração atômica do elemento i na amostra (filme) cuja densidade atômica total vale $N = \sum N_i$.
- $\sigma(E_o)$, a secção de choque diferencial média (média sobre o ângulo sólido Ω) calculada para o elemento i e feixe com energia E_o ;
- Ω , o ângulo sólido de detecção;
- δ , a faixa de energia definida por um canal (keV/canal) que é determinada pela eletrônica de detecção;
- $[\epsilon_o]$, o fator de secção de choque de freamento conforme (2.19);
- $(\cos \theta_1)^{-1}$, o inverso do ângulo de incidência do feixe na amostra medida em relação à normal.

No caso de haver mais de um elemento na superfície da amostra, cada qual produzirá um sinal de superfície com altura H_{oi} , na respectiva energia $E = K_i E_o$. Para dois elementos, A e B , com densidades atômicas n_A e n_B ,

$$\frac{H_{oA}}{H_{oB}} = \frac{\sigma_A(E_o) n_A [\epsilon_o]_B^{\text{meio}}}{\sigma_B(E_o) n_B [\epsilon_o]_A^{\text{meio}}} \quad (2.25.)$$

que permite obter n_A/n_B , a razão das concentrações atômicas dos elementos A e B na amostra. Em aproximação de ordem zero, pode-se supor $[\epsilon]_B/[\epsilon]_A=1$ e calcular $(n_A/n_B)_o$. Com esse valor é possível estimar $[\epsilon]_B/[\epsilon]_A$ e refinar o cálculo de n_A/n_B . Uma única iteração produz, em geral resultados bastante satisfatórios. Note que a razão H_A/H_B independe da largura x_i (diferente para cada elemento) e da densidade atômica do meio. Depende apenas da razão das frações atômicas que compõe o filme.

2.8.3. A área do pico de um filme fino

O número de eventos de espalhamento ocorridos num filme com espessura t pode ser calculado diretamente pela equação (2.23.) onde se substituiu x por t . Na aproximação de superfície:

$$A_o = \sigma_i(E_o) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N_i \cdot \left(\frac{t}{\cos \theta_1} \right) \quad (2.26.)$$

Essa fórmula permite determinar N_i , sem a introdução do poder de freamento, em geral desconhecido e fonte de considerável incerteza. Conhecidos os parâmetros experimentais Ω , Q e θ_1 , pode-se determinar N_i de forma absoluta. A precisão pode ser aumentada consideravelmente na determinação de razões de frações atômicas em amostras multielementares:

$$\frac{A_{oA}}{A_{oB}} = \frac{\sigma_{iA}(E_o)}{\sigma_{iB}(E_o)} \cdot \frac{N_A}{N_B} = \left(\frac{Z_A}{Z_B} \right)^2 \frac{N_A}{N_B} \quad (2.27.)$$

que depende apenas da incerteza estatística de A_{oA} e A_{oB} .

3. O método PIXE

O método PIXE foi proposto em 1970 por Johansson e Johansson (1970). No método PIXE, induz-se a emissão de raios-X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de íons (prótons ou alfas) com alguns MeV de energia. Os raios-X são detectados com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido e o sinal armazenado em um analisador multicanal. Como na análise por Fluorescência de Raios-X, XRF, a posterior "redução" dos espectros de raios-X identifica e quantifica os elementos constituintes. Limitado pela absorção na janela do detector, o método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com $Z > 10$, com limite de detecção de 10^{-6} g/g (ppm), ou 10^{14} at/cm² no caso de filmes finos, e precisão absoluta de 5 a 30%. As amostras podem ser pequenas, até o limite inferior de aproximadamente 1 ng.cm⁻² de massa.

3.1. Fundamentos físicos

O método PIXE baseia-se essencialmente na espectroscopia de raios-X em que o feixe de íons incidente é usado para ionizar camadas eletrônicas internas (K ou L) dos átomos na amostra. Quando as vacâncias resultantes são preenchidas espontaneamente por elétrons mais periféricos ocorre a emissão de raios-X característicos. Transições para a camada mais interna, a camada K, são denominados raios-X K. Transições para a camada L são os raios-X L e assim por diante. A **figura 3.1** mostra um diagrama de níveis atômicos em que as principais transições estão assinaladas com linhas em negrito. A **figura 3.2** mostra extratos de espectros de raios-X para alguns elementos tomados com detector de Si(Li) com 145 eV de resolução (@MnK α). A **figura 3.2** pode ser usada para identificar linhas e espectros de elementos desconhecidos, dada a similaridade dos espectros de elementos próximos na tabela periódica. Devido a presença de subcamadas na camada L, a estrutura das transições L é mais complicada que a das transições K. Superposições de linhas e espectros podem ser resolvidas com ajuda de programas de computador e bancos de dados contendo informações sobre a energia e intensidade das linhas tais como o programa AXIL (Van Espen et al. s/d.) e GUPIX (Maxwell et al., 1989). Uma útil tabela com linhas e transições de raios-X foi publicada por Bearden, (1967) e pode ser encontrada em qualquer manual da CRC (por exemplo Weast, 1986). Existem excelentes artigos de revisão sobre o método PIXE (Johansson & Johansson, 1976; Khan & Crumpton, 1981; Mitchel & Barfoot, 1981 e Pinho et al., 1979) e dois livros que contêm todo o conhecimento acumulado em quase duas décadas de pesquisas (Johansson & Johansson, 1988; Johansson et al., 1995).

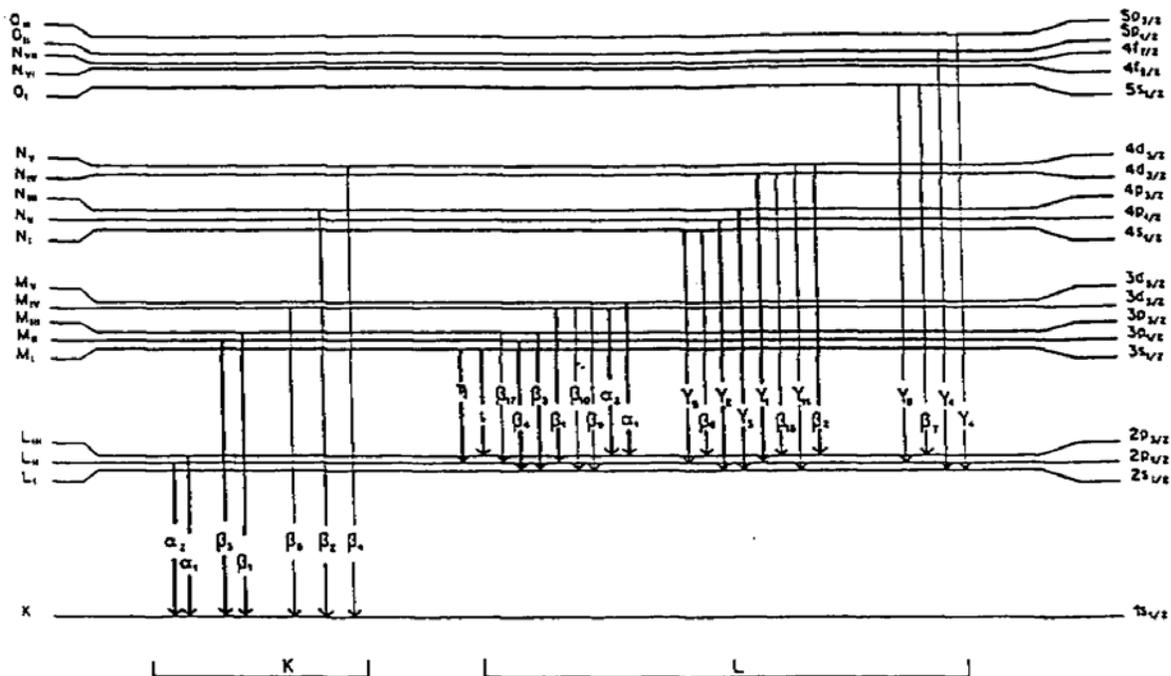


Figura 3.1. Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios-X. A notação à esquerda é a de Siegbahn. Linhas finas indicam transições de fraca intensidade.

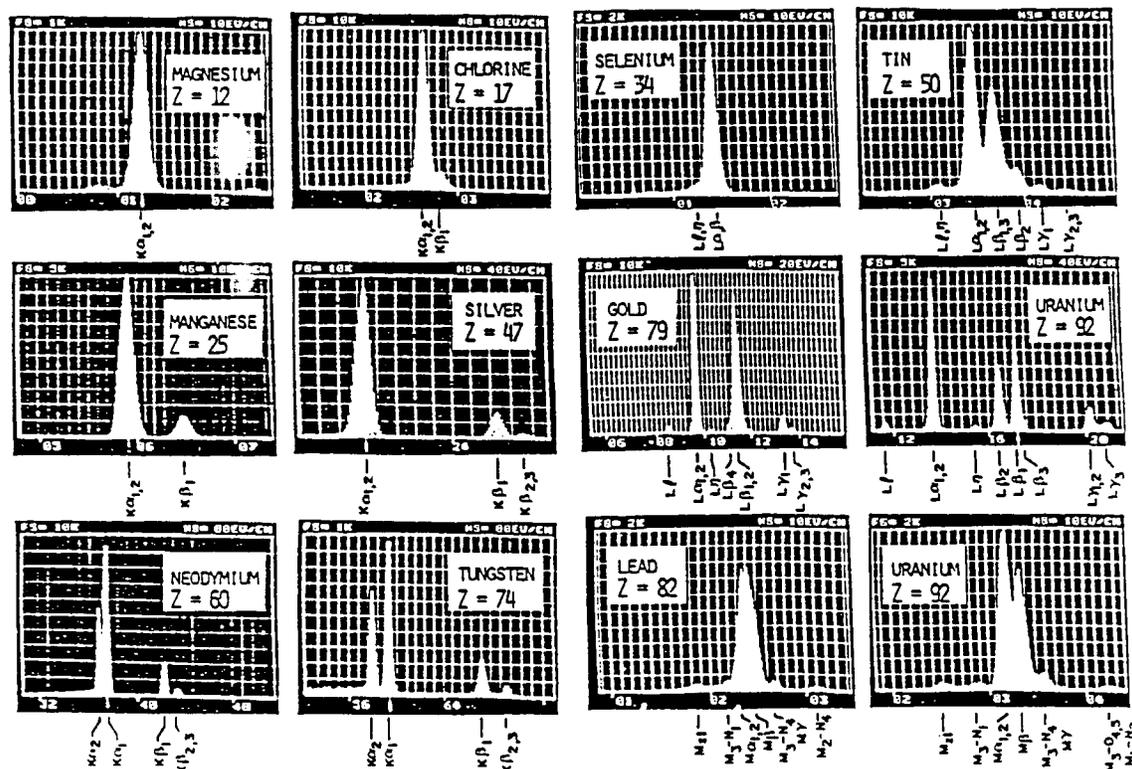


Figura 3.2. Exemplos de espectros de raios-X de elementos selecionados tomados com detector de Si(Li). (Adaptado de Woldseth, 1973)

3.2. Formulação básica do método "PIXE" para filmes finos

O arranjo experimental, **figura 3.3**, usado para análises PIXE é essencialmente o mesmo utilizado em análises RBS, exceto que no lugar do detector de partículas usa-se um detector de Raios-X e geralmente se acrescenta um absorvedor de raios-X entre a amostra e o detector. O absorvedor tem dupla função: evita a entrada no detector de partículas espalhadas na amostra e otimiza as condições experimentais para a amostra em questão.

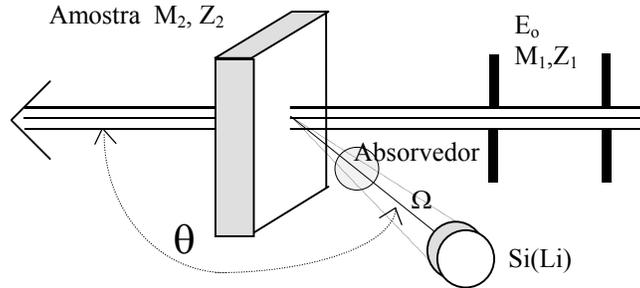


Figura 3.3.: Arranjo experimental básico para uma análise pelo método PIXE. .

Na análise PIXE de um filme fino, o número de raios-X detectados, N_x , é proporcional à quantidade t_z da espécie química com número atômico Z presente na amostra (at/cm^2) e a carga coletada Q (Johansson & Campbell, 1988; Tabacniks, 1983).

$$N_x(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi T t_z \frac{Q}{qe} \quad (3.1)$$

onde Ω é o ângulo sólido subtendido pelo detector, σ_x é a seção de choque de produção de raios-X característicos, ξ é a eficiência do detector, T é a transmitância para raios-X da amostra de absorvedores colocados entre a amostra e o detector, q é o estado de carga da partícula incidente, e é a carga do elétron e t_z o número de átomos da espécie Z por unidade de área.

A equação (3.1) pode ser reescrita definindo-se o rendimento efetivo para raios-X por (at/cm^2) por unidade de carga incidente:

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi T \frac{1}{qe} \quad (3.2)$$

que permite escrever uma relação simples para determinar a concentração elementar na amostra, dados o número de raios-X detectados e a carga incidente utilizada.

$$t_z = \frac{1}{Y_{ef}} \left(\frac{N_x}{Q} \right) \quad (3.3)$$

Conforme definido, Y_{ef} depende apenas de parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais. Na prática, Y_{ef} é determinado por meio de calibração com amostras com espessura conhecida e inversão da equação (3.3). Como exemplo, na **figura 3.4** estão as curvas de calibração dos dois detectores usados no arranjo PIXE instalado no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico, LAMFI-USP. As curvas foram ajustadas sobre pontos experimentais usando uma descrição polinomial da seção de choque de ionização ECPSSR (Maxwell et al., 1989), valores teóricos para a probabilidade de emissão (Scofield, 1974) e coeficientes de absorção de massa para raios-X de Berger e Hubbel (1986). Devido à limitada região sensível dos detectores de raios-X usam-se linhas $K\alpha$

para detecção de elementos com $Z < 45$ enquanto linha $L\alpha$ são usadas quando $Z > 40$. Um exemplo de curvas de rendimento efetivo, simultâneo para linhas $K\alpha$ e linhas $L\alpha$ está na **figura 3.5**. Note a unidade de Y_{ef} utilizada para $Y_{ef} [\mu C^{-1} \cdot (at/cm^2)^{-1}]$, diferente da **figura 3.4** em $[cm^2 \cdot \mu C^{-1} \cdot ng^{-1}]$ que apesar de serem facilmente relacionáveis não são exatamente lineares entre si.

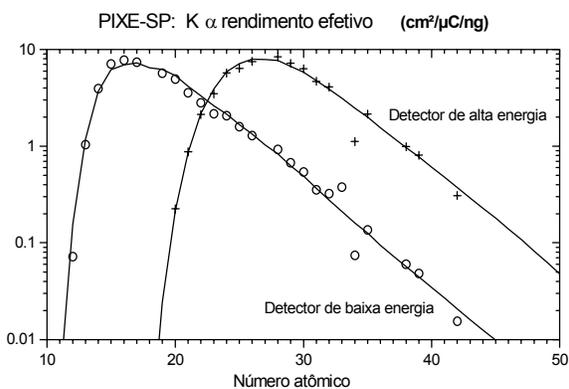


Figura 3.4. Rendimento efetivo dos dois detectores usados no arranjo PIXE, instalado no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico, LAMFI-USP

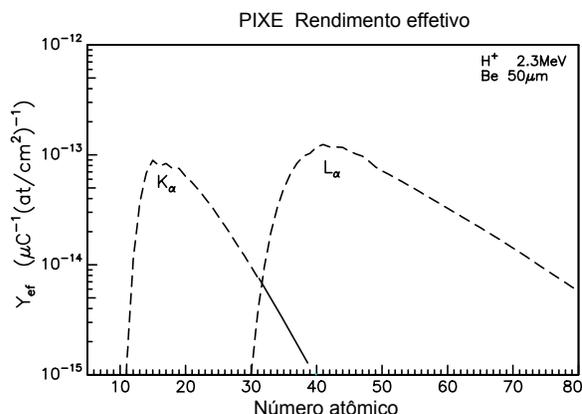


Figura 3.5. Rendimento efetivo para linhas $K\alpha$ e $L\alpha$ em função do número atômico, cujas energias cobrem a janela de energias sensível de um detector de Si(Li).

4. Análises PIXE e RBS no LAMFI-USP

O LAMFI-USP é um empreendimento inter-unidades da USP para a aplicação e o desenvolvimento de métodos analíticos com feixe iônico. Atualmente estão disponíveis no LAMFI-USP as técnicas PIXE e RBS e também as de "Channeling" e NRA (Nuclear Reaction Analysis). Criado em 1992, participaram de sua proposição docentes do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica (LSI-EPUSP), do Grupo de Estudos de Poluição do Ar do Departamento de Física Experimental (GEP-DFE-IFUSP), do Departamento de Física Nuclear (DFN-IFUSP) e do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica (DFMM-IFUSP). O LAMFI é um laboratório aberto, gerido por um comitê científico mas operado por uma equipe técnica própria. Ao comitê gestor, composto por docentes do IFUSP e da EPUSP, cabe avaliar o mérito científico e a relevância tecnológica dos projetos apresentados pelos usuários, relatar e avaliar o desempenho da máquina, programar a distribuição de tempo de máquina e apoiar projetos para o financiamento do laboratório e expansão das linhas de trabalho. O LAMFI é essencialmente composto por um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, fornecido pela NEC, National Electrostatic Corporation, dos EUA, que alcança 1,7MV de tensão máxima no terminal. Acopladas ao acelerador existem duas câmaras de alto vácuo, uma dedicada para análises PIXE, a outra para análises RBS.

A câmara para análises PIXE foi construída no IFUSP (Tabacniks, 1983). Contém um porta amostras linear com capacidade para 18 discos de 25mm de diâmetro, com controles-XY manuais e externos. Contém dois detectores de raios-X tipo Si(Li) ajustados respectivamente para detectar raios-X com energia $E_x < 6keV$ e $E_x > 4keV$, que tem por objetivo otimizar o limite de detecção para amostras de aerossóis atmosféricos. Os espectros são acumulados em buffer-multicanal conectado a um microcomputador pessoal. A redução de espectros de raios-X é realizada por meio do programa AXIL (Van Espen et al., s/d). A calibração experimental quantitativa é feita com padrões elementares evaporados¹. A **figura 4.1** mostra um desenho em perspectiva da câmara para análises PIXE e um corte de seu interior.

A câmara para análises RBS tem 43cm de diâmetro interno e 15cm de altura e permite análises por espalhamento Rutherford (RBS), canalização de feixe (channeling) e reações nucleares (NRA). Pode conter até três detectores de barreira de superfície montados respectivamente com $\theta = 170^\circ$, 110° e 30° (para análises por FRS). O porta amostras está montado num goniômetro com cinco graus de liberdade, controlado por microcomputador. A

¹) Micrommater Co, EUA

aquisição de dados é feita por um buffer-multicanal acoplado a um microcomputador pessoal. Para cálculo e simulação de espectros de RBS utiliza-se o programa RUMP (DooLittle, 1985). O tamanho das amostras, em geral da ordem de 1 a 2 cm, é limitado principalmente pelo tamanho do porta amostras. A área efetivamente analisada é essencialmente definida pelas dimensões do feixe, em geral de 1 a 4 mm² podendo chegar a 10mm². A **figura 4.2** mostra um desenho em corte da câmara RBS.

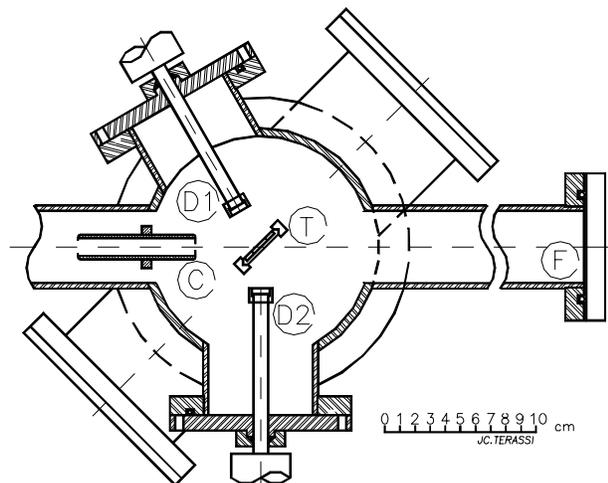


Figura (4.1) Câmara para análises PIXE. (C) Colimador de feixe; (F) Copo de Faraday; (T) Porta amostras; (D1) Detector Si(Li) para $E_x < 6\text{keV}$; (D2) Detector Si(Li) para $E_x > 4\text{ke}$.

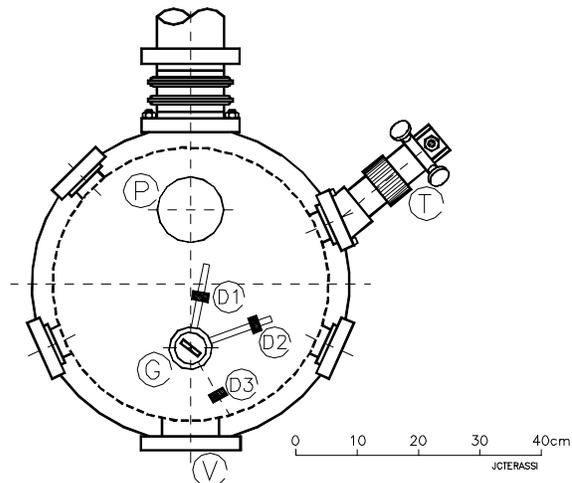


Figura (4.2) Câmara para análises RBS. (D1), (D2), (D3) Detectores de barreira de superfície; (G) Goniômetro e porta amostras; (P) Porta de bombeamento de alto vácuo, (V) Visor; (T) Telescópio para posicionamento de amostras; (B) Porta de entrada do feixe.

5. Análise de filmes magnéticos por PIXE e RBS

Os métodos PIXE e RBS apresentam algumas características similares e outras complementares. Utilizam essencialmente o mesmo arranjo experimental, no que se refere ao acelerador e instrumentação. A energia do feixe de íons também é similar e ambos podem ser operados tanto com feixe de He^+ , He^{++} ou H^+ . O tempo de análise e sensibilidades também são semelhantes. A similaridade e complementaridade desses métodos pode ser melhor observada comparando-se-lhes três importantes características físicas:

- As *secções de choque*, que em última instância indicam a rapidez com que se pode coletar dados até o grau de significância pretendido.
- O *poder de discriminação* elementar que indica a capacidade do método distinguir o sinal de elementos vizinhos na tabela periódica.
- O ruído ou fundo contínuo, que determina os *limite de detecção* do método.

Enquanto que a secção de choque é uma propriedade fundamental de cada método, a resolução e nível de ruído são características específicas de cada arranjo experimental. O arranjo PIXE em particular, pode ser otimizado para um determinado tipo de amostras. A análise a seguir baseia-se num arranjo PIXE e RBS otimizado para a análise de filmes finos magnéticos, depositados em sua maioria sobre substratos de Si ou quartzo (Tabacniks, 1996). A **figura 5.1** compara o rendimento efetivo de um arranjo PIXE operado com feixe de H^+ com 2.3MeV (com um absorvedor de Mylar com 130 μm de espessura), detector de Si(Li) com ângulo sólido de 0.8msr e um arranjo RBS com detector a 170°, 2.3msr de ângulo sólido, operado com feixe de He^+ com 2.3MeV. No método PIXE, a secção de choque de produção de raios-X com prótons de 2.3MeV é uma função aproximada de Z^{-8} , enquanto que a secção de choque RBS cresce com Z^2 . A brusca queda do rendimento efetivo para o arranjo PIXE aqui descrito em baixas energias de raios-X deve-se ao efeito do absorvedor de raios-X influído para bloquear o sinal do Si (do substrato) que poderia mascarar e interferir com o sinal de elementos de interesse com $Z > 14$. O rendimento efetivo do método PIXE só é maior que o do RBS para $Z < 30$. Substituindo o absorvedor por Be com 50 μm de espessura consegue-se um apreciável aumento do rendimento à custa de incluir enorme quantidade de linhas do Si no espectro e conseqüente

sobrecarga do sistema de detecção. De fato, como se verá adiante, o rendimento não é um parâmetro decisivo. É apenas uma indicação da taxa de contagens que se obterá no detector.

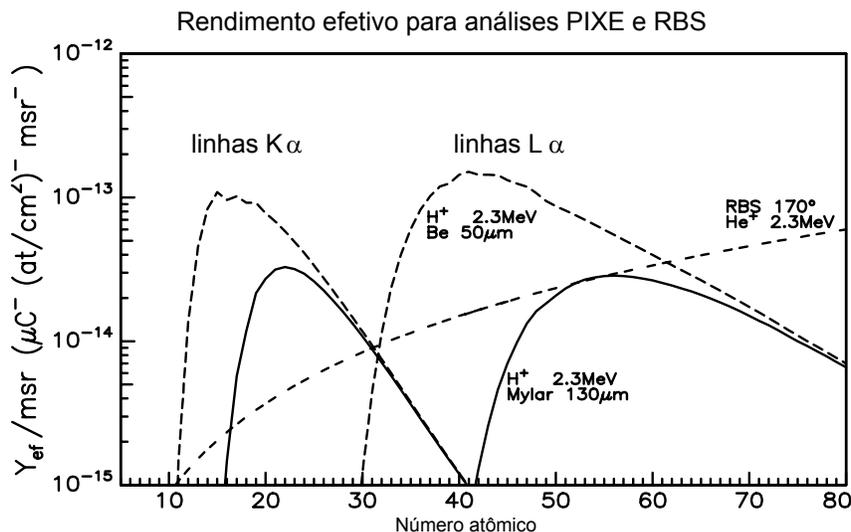


Figura (5.1) Rendimento efetivo de um arranjo PIXE operado com feixe de H^+ com 2.3MeV (com um absorvedor de Mylar com 130 μm de espessura), detector de Si(Li) com ângulo sólido de 0.8msr e um arranjo RBS com detector a 170°, 2.3msr de ângulo sólido, operado com feixe de He^+ com 2.3MeV. Em linha tracejada é mostrado também o rendimento PIXE substituindo-se o absorvedor por uma folha de Be com 50 μm de espessura.

O poder de discriminação de um sistema analítico pode ser calculado a partir da razão da diferença de energias dos sinais de dois elementos vizinhos pela resolução (FWHM) do detector:

$$r(Z) = \frac{E(Z) - E(Z-1)}{FWHM} \quad (5.1)$$

onde Z é o número atômico, $E(Z)$ é a energia do sinal detectado (da partícula retro-espalhada ou do raio-X) para o elemento Z e FWHM é a largura a meia altura do sinal do detector (partícula ou raio-X). Conforme a definição $r > 1$ significa boa discriminação dos sinais enquanto $r < 1$ indica a superposição dos sinais e conseqüentemente a deficiência em discriminar sinais muito próximos. Para RBS a resolução de elementos vizinhos é função do fator cinemático K_M . A 170°, K_M é aproximadamente proporcional com A^{-2} , onde A é a massa elementar. No caso do PIXE a energia das linhas K e L cresce, conforme a lei de Moseley, com Z^2 . A resolução do detector de Si(Li) pode ser calculada como:

$$FWHM_{Si(Li)} = \sqrt{ruído^2 + 2.35Ef} \quad (5.2)$$

onde E é a energia do raio-X e f é o fator de correção “fano factor” (v. por ex. Johansson e Campbell, 1988). Os poderes de discriminação dos métodos PIXE e RBS são comparados na **figura 5.2**.

Finalmente, os limites de detecção PIXE e RBS são comparados na **figura 5.3**. O limite de detecção para o método PIXE foi calculado usando o espectro de um substrato de carbono e um de quartzo adquirido sob feixe de H^+ com 2.3MeV e 30 μC de carga integrada. Nos espectros se integrou o fundo sob a largura à meia altura para cada linha (presente ou não) de raio-X usando a equação (5.3)

$$LD(\text{contagens}) = 3 \left(\sqrt{\sum_{FWHM} BG} \right) \quad (5.3)$$

O resultado da equação (5.3) para cada linha de raio-X foi combinado com a curva de calibração do PIXE, equação (3.4), que forneceu a menor massa detectável, estatisticamente, representada pela curva alisada na **figura 5.3**. Como um espectro RBS não apresenta fundo significativo (exceto o sinal do substrato) que limita seu uso para elementos com $Z < Z(\text{substrato})$, convencionou-se apenas um hipotético limite estatístico de 10 contagens no pico, que corresponde a uma incerteza de 10% na quantificação.

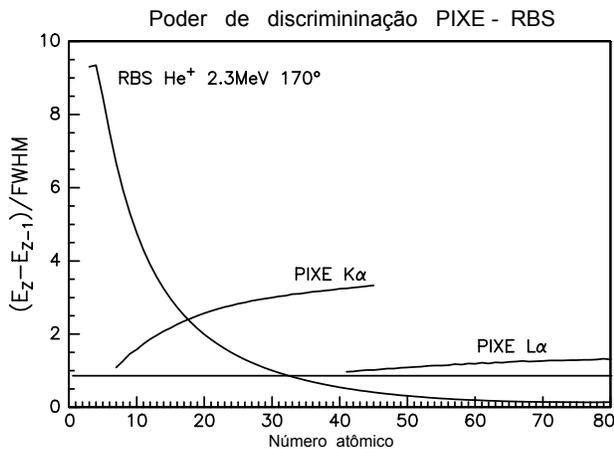


Figura (5.2). Poder de discriminação dos métodos PIXE e RBS.

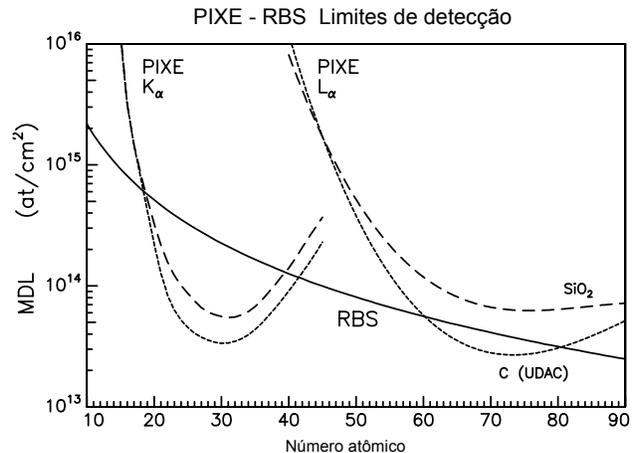


Figura (5.3). Curva alisada do limite de detecção dos métodos PIXE e RBS.

Na **figura 5.3** verifica-se que o método PIXE é mais sensível para elementos com baixo número atômico, $Z < 40$, enquanto RBS é extremamente sensível para elementos com alto número atômico. O poder de discriminação do RBS só é maior que 1 para $Z < 30$, enquanto que para o método PIXE, $r > 1$ para praticamente todos os elementos, mas muito próximo de 1 para as linhas L. Note que o poder de resolução é apenas uma figura de mérito, não uma limitação real. Todavia, o poder de resolução pode ser uma limitação importante quando a amostra é composta por elementos vizinhos na tabela periódica, como é geralmente o caso de filmes magnéticos. A uso dos métodos PIXE e RBS na análise de filmes magnéticos combina o excelente poder de discriminação e quantificação do método PIXE com a sensibilidade e perfil em profundidade do RBS.

5.1. Exemplo de aplicação: Filme multi-camada de sensor magnético tipo “spin valve”

Para ilustrar a potencialidade do uso combinado dos métodos PIXE e RBS apresenta-se a análise de uma estrutura típica de filme fino multi-camada usada na construção de sensor magnético tipo “spin valve” (Tabacniks et al., 1996). A amostra é composta por filme fino multi-camada, sobre um substrato de Al_2O_3 . O objetivo foi determinar a espessura e composição de cada camada. O quadro (5.1) ilustra a estrutura nominal da amostra. Em geral, a análise RBS é a opção preferida quando se estudam filmes finos, pois além da composição elementar, o RBS fornece o perfil elementar em profundidade, informação muito apreciada no desenvolvimento de métodos e processos. A **figura 5.4** mostra o espectro RBS dessa amostra. A **figura 5.5** mostra a correspondente análise PIXE. No espectro de raios-X $K\alpha$, os picos de Mn, Fe, Co e Ni estão totalmente em evidência. A linha $K\alpha$ do Cu está superposta à $L\alpha$ do Ta, mas as linhas $K\beta$ do Cu e $L\beta$ do Ta estão bem definidas, o que habilita seu uso na quantificação destes elementos. Em contraste, no espectro RBS há apenas três picos. O tântalo apresenta dois picos superpostos com pequena diferença de energia indicando as camadas anterior e posterior na amostra. Há um pequeno pico de Cu e o sinal dos elementos Mn, Fe, Co e Ni encontra-se misturado e superposto num único pico. A análise RBS permite determinar a espessura de cada camada de Ta e da camada de Cu. A análise PIXE foi usada para quantificar a massa total dos elementos Mn, Fe, Co e Ni que por sua vez foram introduzidos como parâmetros na simulação RBS. Finalmente os valores de concentrações de cada elemento foram ligeiramente ajustados visando otimizar a simulação do espectro RBS. O ajuste final foi bastante satisfatório indicando uma análise confiável. A tabela (5.1) compara os resultados PIXE e RBS para a amostra analisada.

Quadro (5.1). Estrutura e composição nominal de um sensor de filme fino multi-camada tipo “spin valve”.

Ta 75Å
FeMn 100Å
Co 20Å
Cu 20Å
Ni ₈₀ Fe ₂₀ 100Å
Ta 50Å
substrato Al ₂ O ₃

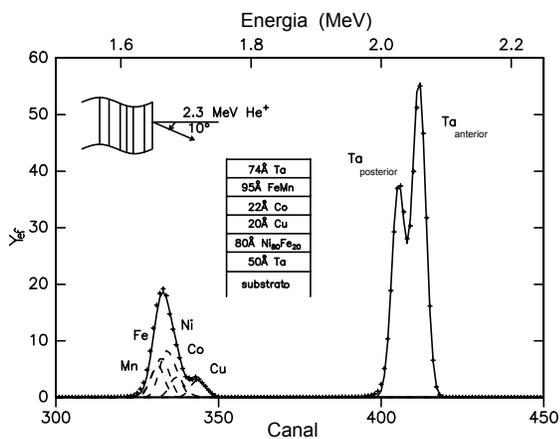


Figura (5.4). Espectro RBS de uma estrutura típica multi-camada de filme fino para sensor magnético tipo “spin valve”

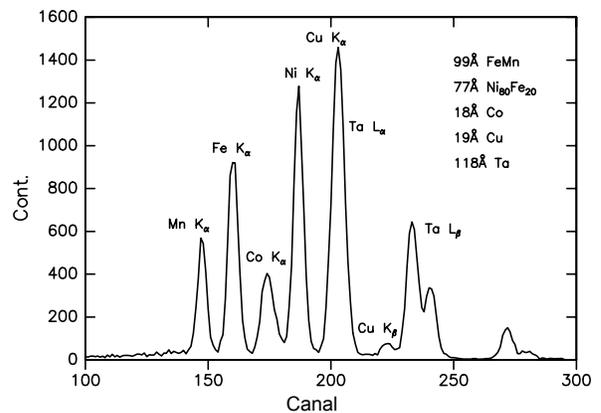


Figura (5.5). Espectro PIXE de uma estrutura típica multi-camada de filme fino para sensor magnético tipo “spin valve”

Tabela (5.1) Comparação dos resultados de análise PIXE e RBS de uma estrutura de filme fino multi-camada para sensores tipo spin-valve.

(Å)	NiFe	FeMn	Co	Cu	Ta
PIXE	77±4	99±4	18±4	19±4	118±4
RBS	80±3	95±3	22±3	20±3	124±3

6. Conclusões

Métodos de análise de feixe iônico são métodos extremamente sensíveis, capazes de detectar fração de mono-camada atômica, com precisão absoluta da ordem de 3% e medir razões elementares limitados apenas pela estatística de aquisição de dados. É comum obter resultados relativos com 0.5% de incerteza. O método PIXE pode e deve ser otimizado para o tipo de análise desejada, selecionando-se o feixes e sua energia e por meio de um absorvedor de raios-X apropriado colocado entre a amostra e o detector. O método PIXE tem alto poder de discriminação para a maioria dos elementos vizinhos na tabela periódica, enquanto que discriminar elementos vizinhos por RBS pode ser feito com segurança apenas quando $Z < 20$. Em contrapartida RBS apresenta a capacidade única de medida de perfil elementar em profundidade. RBS é um método que pode ser modelado com alta acurácia com parâmetros fundamentais e primeiros princípios. É um método absoluto. O uso combinado dos métodos PIXE e RBS permitem que se use o primeiro para a identificação e quantificação elementar cujos dados podem então ser utilizados para melhorar simulações de espectros RBS.

7. Referências

- Baglin, J.E.E. Kellock, A.J., Crockett, M.A. and Shih, A.H., *Nucl. Instr. and Meth.* **B64** (1992) 469
- Berger, M.J. and Hubbell, J.H. *XCOM 1.2.*. National Bureau of Standards Report NBSIR 87-3597, 1986.
- Chu, W.K., Mayer, J.W., and Nicolet, M.A., *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, (1978)
- Doolittle, L.R. *Nucl. Instrum. Meth.* **B9**, 344 (1985)
- Feldman, L.C. & Mayer, J.W. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. North-Holland, (1986).
- Johansson, T.B., Akselsson, K.R. and Johansson, S.A.E., *Nucl. Instr. Meth.*, **84**, (1970) 141
- Johansson, S.A.E. and Johansson, T.B. Analytical Application of Particle Induced X-Ray Emission. *Nucl. Instr. Meth.* **137**, (1976) 473-516.
- Johansson, S.A.E., and Campbell, J.L. *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis*. John Wiley and Sons, 1988.
- Johansson, S.A.E., Campbell, J.L. & Malmqvist, K.G. *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Willey & Sons, Inc. New York, 1995.
- Khan, M.M., and Crumpton, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **11**(1981) p.103 and p.161.
- Maxwell, J.A., Campbell, J.L. and Teesdale, W.J. The Guelph PIXE software package. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B43**, (1989) p. 218-30.
- Pinho, A.G., Montenegro, E.C., Barros Leite, C.V., Baptista, G.B., & Paschoa, A.S. Potencialidades e possíveis aplicações de um novo método analítico (PIXE). *An. Acad. Bras. Cienc.* (1979) **51**, 365-393.
- Scofield, J.H. *Phys Rev.* **A9** (1974) p. 1041.
- Tabacniks, M.H. *Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar*, IFUSP, Abril 1983. [Dissertação de mestrado].
- Tabacniks, M.H., Kellock, A.J. & Baglin, J.E.E. PIXE for thin film analysis. *Materials Science*, RJ10000 (89089). IBM Research Division, San Jose, California, USA. (1996) 17p. [relatório de pesquisa]
- Turos, A. and J. Meyer, J., *Nucl. Instr. and Meth.* **B4** (1984) 92
- Van Espen, P., Janssens, K. & Swenters, I. *AXIL X-Ray Analysis software*. Canberra Packard, Benelux.
- Weast, R.C. Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc. Boca Raton, California, USA. (1986).
- Woldseth, R. *X-Ray Energy Spectrometry*. Kevex Co. Burlingame, CA. 1973.