



INÊS LANÇA DE OLIVEIRA

Licenciada em Engenharia Física

AUTOMATIZAÇÃO DE UM PORTA-AMOSTRAS PARA UMA CÂMARA DE REAÇÕES NUCLEARES

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa
maio, 2023



AUTOMATIZAÇÃO DE UM PORTA-AMOSTRAS PARA UMA CÂMARA DE REAÇÕES NUCLEARES

INÊS LANÇA DE OLIVEIRA

Licenciada em Engenharia Física

Orientadora: Dr.^a Maria Micaela Leal da Fonseca
Professora Auxiliar Convidada, FCT-NOVA

Coorientador: Prof. Dr. João Duarte Neves Cruz
Professor Associado, FCT-NOVA

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Paulo António Martins Ferreira Ribeiro
Professor Associado, FCT-NOVA

Arguente: Name of another rapporteur
Assistant Professor, Another University

Orientadora: Dr.^a Maria Micaela Leal da Fonseca
Professora Auxiliar Convidada, FCT-NOVA

Automatização de um porta-amostras para uma câmara de reações nucleares

Copyright © Inês Lança de Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Esta dissertação é dedicada à minha mãe, que neste momento da sua vida decidiu também voltar a estudar e fazer um mestrado. É a minha inspiração quando penso no que significa ter força, confiança e seguir em frente nos momentos mais difíceis da vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço aos orientadores deste projeto, a Professora Doutora Micaela Fonseca e o Professor Doutor João Cruz, pelo seu acompanhamento ao longo da dissertação e por todo o conhecimento e tempo que disponibilizaram. Foram imprescindíveis para a minha introdução à área da física nuclear aplicada e para que concluísse este trabalho da melhor forma possível.

Estou também grata pela minha integração no LATR do CTN/IST, onde decorreu a maior parte deste trabalho. Desde o pessoal técnico aos investigadores, agradeço a ajuda que me foi prestada sempre que necessitei e, claro, a companhia. Foi uma oportunidade única de ter contacto direto com a investigação em física nuclear aplicada.

Ao Professor Doutor Norberto Catarino agradeço muito a sua disponibilidade e sugestões a nível dos desenhos das peças para os motores e sistema de automatização. Fico ainda especialmente grata por me ter deixado utilizar a impressora 3D do LATR e ter tirado um pouco do seu tempo para me ensinar a trabalhar com várias outras ferramentas, que sempre que necessitei me colocou à disposição.

Ao Jorge Rocha pelo auxílio com todos os aspetos mais técnicos do acelerador, nomeadamente, como pôr o acelerador Tandem a trabalhar e fazer vácuo na câmara de reações nucleares.

Ao Professor Doutor Rodrigo Mateus agradeço os excelentes desenhos técnicos da câmara de reações nucleares e gaiola de Faraday antiga que me disponibilizou, entre outros pormenores técnicos discutidos.

Ao Professor Doutor Rui Coelho da Silva agradeço a sua disponibilidade e sugestões sobre diversas matérias, mas em especial no que respeita aos motores e automatização.

Ao Doutor Vasco Manteigas pela disponibilidade para ensinar o fundamental sobre o programa ERYA.

Ao Eng. Carlos Vítor, colega de curso a quem agradeço muito a sua ajuda com o acelerador e outras questões assim como a companhia nos dias mais longos no CTN/IST.

Na FCT/UNL, não posso deixar de agradecer ao Sr. Faustino, responsável pela oficina do departamento de física. Juntos tentámos chegar à melhor solução para a gaiola de Faraday e sem a sua experiência e conhecimento dos limites de maquinaria não teria

conseguido alcançar um protótipo executável tão bom.

Agradeço também à Dra. Marta Manso pela sua colaboração e pelo fornecimento dos dados de XRF para a análise de azulejos portugueses do séc. XVII, assim como pela divulgação da conferência TECHNART 2023.

Agradeço ainda ao Sr. Afonso e ao Sr. Fábio pelo auxílio com algumas dúvidas sobre a parte da instrumentação digital e por me porem à disposição o laboratório de instrumentação digital do departamento de física.

Agradeço muito a todos os meus colegas e professores que fizeram parte dos meus anos de mestrado integrado.

Em especial, gostava de agradecer aos meus amigos e companheiros de curso: Leonor Gaboleiro, Daniel Santos, Rita Vasco e Diogo Martins. Somos todos muito diferentes, mas de alguma maneira acabámos juntos no nosso “grupinho”, onde sempre nos apoiámos uns aos outros e passámos os melhor momentos. E ainda, gostava de incluir a Teresa Martins e o Nuno Silva que, mesmo não indo até ao fim connosco neste curso, se tornaram grandes amigos e nos incentivaram a viver uma vida mais social (viva os bons jantares e saídas!).

Agradeço também às minhas amigas Inês Ribeiro e Mariana Silva. Fico muito feliz por termos mantido a nossa amizade desde o ensino secundário até hoje, por mais que os nossos projeto de vida sejam diferentes.

Estou para sempre grata à minha família em geral, deixando um agradecimento especial ao meu pai, “boadrasta” Lu e mana Ingrid.

Não posso deixar de terminar com um infinito agradecimento ao meu agregado familiar, que acompanhou todos os momentos altos e baixos do meu percurso académico, e da minha vida em geral: o meu padrasto, a minha mãe, a minha mana Joana e a minha gatinha Vicky.

RESUMO

Neste trabalho é desenvolvido um sistema de automatização de um novo porta-amostras para a câmara de reações nucleares do acelerador Tandem de 3 MV do Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico (CTN/IST). Neste sistema, o novo porta-amostras, com capacidade para 12 alvos igualmente distribuídos por 3 faces, é movimentado verticalmente até 50.8 mm com recurso a um *linear feedthrough* e em 360° com uma plataforma rotacional. Estes componentes são automatizados com recurso a dois motores de passo comandados por um arduino. Uma interface desenvolvida em Python permite ao utilizador controlar a movimentação do porta-amostras remotamente com uma precisão estimada de 0.1 mm na vertical e 0.3° angularmente. Adicionalmente, construiu-se e montou-se na câmara uma gaiola de Faraday para o novo porta-amostras que permitirá coletar os eletrões secundários emitidos pelo alvo.

O sistema desenvolvido será testado na câmara de reações nucleares posteriormente a este projeto devido à necessidade de se fabricar uma nova tampa para a mesma com o *design* adequado para o novo sistema de automatização. Contudo, é proposto um conjunto de amostras que permitirão efetuar testes de carga à nova gaiola de Faraday e verificar a reprodutibilidade de resultados do novo sistema. Foi feito um conjunto de simulações com os programas SIMNRA e ERYA-Bulk tendo em conta as condições experimentais atuais na câmara de reações nucleares. Os resultados esperados são apresentados para uso futuro na testagem da câmara de reações nucleares melhorada.

Os laboratórios de aceleradores de partículas de pequenas e médias dimensões, como o CTN/IST, são espaços de excelência para a aplicação de técnicas analíticas de feixe de iões (técnicas IBA), requisitadas pelas mais diversas áreas do conhecimento como medicina, conservação e restauro, astrofísica, caracterização de materiais, entre outras. A eficiência dos equipamentos disponibilizados aos investigadores é determinante para a disponibilidade de tempo de feixe. Neste contexto, a melhoria das linhas dos aceleradores e a automatização do processo experimental são exploradas sempre que possível.

Palavras-chave: Porta-amostras automatizado, câmara de reações nucleares, medição de carga, gaiola de Faraday, técnicas analíticas de feixe de iões

ABSTRACT

In this work an automatization system for a new sample holder for the nuclear reactions chamber of the 3 MV Tandem accelerator at Campus Tecnológico e Nuclear of Instituto Superior Técnico (CTN/IST) is developed. In this system, the new sample holder, with a maximum capacity of 12 targets equally distributed over 3 sides, is moved vertically, up to 50.8 mm, using a linear feedthrough, and rotated in 360° by a differentially pumped rotatory platform. Both components are automatized with two stepper motors controlled by an Arduino. An interface developed in Python allows the user to remotely control the motion of the sample holder with an estimated accuracy of 0.1 mm vertically and 0.3° angularly. An additional improvement to the chamber was made through the construction and implementation of a new Faraday cup placed around the new sample holder. The new Faraday cup will allow the collection of secondary electrons emitted by the target.

The developed system will be tested in the nuclear reactions chamber after this project since it's necessary to manufacture a new lid for the vacuum chamber with the appropriate design for the automatization system. Nevertheless, in this work a set of samples is proposed in order to execute charge tests with the new Faraday cup and verify the reproducibility of results in the new system. Several simulations of such samples were carried out using SIMNRA and ERYA-Bulk with the current experimental conditions in the nuclear reaction chamber. These results are presented for future use in the testing of the improved chamber.

Small and medium particle accelerator facilities, such as CTN/IST, are landmarks in the application of ion beam analysis (IBA) techniques, frequently requested by the most diverse areas of knowledge such as medicine, art conservation, astrophysics, materials' characterization, among others. The efficiency of the equipment accessible to investigators greatly determines beam time availability. Therefore, the improvement of beam lines and automatization of the experimental process are continuously sought after.

Keywords: Automated sample-holder, nuclear reactions chamber, charge measurement, Faraday cup, ion beam analysis

ÍNDICE

Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xiv
Siglas	xv
Símbolos	xvii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	2
1.2.1 Estrutura da dissertação	3
1.3 Estado da arte	4
1.3.1 Automatização de câmaras de reações nucleares	4
1.3.2 Sistemas de medição da carga	5
2 Técnicas analíticas de feixe de iões	9
2.1 Princípios físicos gerais	9
2.1.1 Poder de paragem	9
2.1.2 Secção eficaz	10
2.2 EBS: Espectrometria de Retrodispersão elástica	11
2.3 NRA: Análise de Reações Nucleares	14
2.4 PIGE: Emissão de Raios- γ Induzida por Partículas	15
3 Instrumentação experimental	20
3.1 <i>Setup</i> no Tandem do CTN/IST	20
3.1.1 Funcionamento de um acelerador tandem de Cockcroft-Walton	20
3.1.2 Produção do feixe de iões	22
3.1.3 Transporte e focagem do feixe de iões	23
3.2 Câmara de Reações Nucleares	25

3.2.1	Constituição geral	25
3.2.2	Eletrónica do sistema de deteção	27
3.2.3	Porta-amostras	28
3.2.4	Gaiola de Faraday	29
4	Sistema de automatização do porta-amostras	35
4.1	Descrição geral	35
4.2	<i>Hardware</i>	37
4.2.1	Fixação do porta-amostras	37
4.2.2	Fixação dos motores	38
4.2.3	Ligações elétricas	40
4.3	<i>Software</i>	41
4.3.1	Interface: código Python	41
4.3.2	Resolução e calibração do sistema	48
5	Validação e aplicação do novo sistema de automatização	50
5.1	Testes da carga	50
5.2	Análise por PIGE de vidrados de azulejos portugueses	53
5.2.1	Motivação e objetivos	53
5.2.2	Constituição geral de um vidro cerâmico	54
5.2.3	Revisão da literatura: composição de vidrados azulejares portugueses	55
5.2.4	Simulações no ERYA-Bulk	56
6	Conclusão	60
	Bibliografia	62
	Apêndices	
A	Esquema de ligações elétricas do sistema de automatização do porta-amostras	69
B	Desenhos técnicos das novas peças	71
C	Peças da gaiola de Faraday fabricada	80
D	Código Python	82
E	Código Arduino	93
F	Registo da análise final do vidro branco de um azulejo português do séc. XVII no ERYA-Bulk	97
	Anexos	

I Abstract do Poster para a conferência TECHNART 2023	101
--	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Esquema das salas de aceleradores do Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação (LATR)/ Campus Tecnológico e Nuclear (CTN).	2
1.2	Câmara da linha de reações nucleares do acelerador Tandem de 3 MV do LATR/CTN.	3
2.1	Esquema de uma dispersão elástica vista como uma colisão binária em 2D para simplificação.	12
2.2	Esquema representativo da sensibilidade da técnica de RBS à profundidade.	13
2.3	Fluxo de trabalho no ERYA.	18
2.4	Janela principal da interface do ERYA-Bulk.	19
3.1	Esquema de um acelerador de Cockcroft-Walton de um estágio.	21
3.2	O acelerador Tandem de 3 MV do CTN/IST.	22
3.3	Esquema de uma fonte duoplasma.	23
3.4	Sistema de transporte do feixe de iões desde a sua geração até à câmara de reações nucleares.	24
3.5	Colimador de tântalo.	25
3.6	Gaiola de Faraday de cobre utilizada para medições de carga na linha de Reações Nucleares [38].	25
3.7	Componentes principais da câmara de reações nucleares.	26
3.8	Esquema de um corte horizontal da câmara de reações nucleares vista de cima.	27
3.9	Esquema do circuito de eletrónica de deteção de radiação gama e de partículas [37].	28
3.10	Porta-amostras anterior.	28
3.11	Novo porta-amostras.	28
3.12	Posicionamento do feixe no centro da primeira amostra.	29
3.13	Gaiola de Faraday concebida por Mateus [37].	30
3.14	Gaiola de Faraday concebida por Silva [6].	30
3.15	Simulação da posição da gaiola de Faraday desenvolvida por Silva [6] na câmara.	31

3.16	Nova gaiola de Faraday idealizada.	32
3.17	Fixação da gaiola na câmara.	32
3.18	Colocação da nova gaiola de Faraday na câmara de reações nucleares.	34
4.1	Sistema de coordenadas adotado.	36
4.2	Ligação do porta-amostras aos componentes de movimentação e da plataforma rotacional e do <i>linear feedthrough</i> à tampa.	37
4.3	Desvio da flange da tampa desenhada previamente por Silva [6].	38
4.4	Acoplamento do motor à plataforma rotacional.	39
4.5	Acoplamento do motor ao <i>linear feedthrough</i>	40
4.6	Fluxograma de ações principais no decorrer do uso da interface.	42
4.7	<i>Frame</i> principal "Samples".	43
4.8	Aviso de preenchimento incompleto/errado das posições.	44
4.9	<i>Frame</i> principal "Move".	44
4.10	Menu "info" que permite visualizar os pontos pré-definidos no <i>frame</i> principal "Samples".	45
4.11	Esquema exemplificativo da compensação da folga mecânica do <i>linear feedthrough</i> durante um movimento automatizado (as escalas estão em unidades arbitrárias).	46
5.1	Simulação no SIMNRA do espectro RBS esperado para o alvo espesso de W para diferentes energias.	52
5.2	Padrão azulejar de um corredor da Casa de Santa Maria, Cascais, Portugal.	53
F.1	Análise do vidrado - Ponto 1	98
F.2	Análise do vidrado - Ponto 2	99
F.3	Análise do vidrado - Ponto 3	100

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Resumo das características das reações possíveis com canal de entrada ${}^A_ZX + p$.	15
4.1	Comunicação da interface Python para o porto série do arduino.	48
4.2	Comunicação do porto série do arduino para a interface Python.	48
5.1	Simulação no ERYA-Bulk das áreas esperadas para as riscas de 478 keV do ${}^7\text{Li}$ e 197 keV do ${}^{19}\text{F}$	52
5.2	Quantificação de vidrados brancos de azulejos portugueses apresentada por vários artigos. São apresentados o valor mínimo e máximo registado para cada componente. As informações sobre as amostras estão na tabela 5.3.	56
5.3	Informações gerais sobre as amostras de vidrados brancos de azulejos portugueses encontrados na literatura. A quantificação é resumida na tabela 5.2.	56
5.4	Frações mássicas de cada óxido determinadas a partir das frações mássicas obtidas por XRF.	57
5.5	Razões entre os rendimentos experimentais e os rendimentos simulados pelo ERYA.	57
5.6	Composição do vidrado branco determinada pelo ERYA.	58

SIGLAS

CSDA	<i>continuous slowing-down approximation</i> (aproximação de desaceleração contínua)
CTN	Campus Tecnológico e Nuclear
EBS	<i>Elastic Backscattering Spectrometry</i> (Espetrometria de Retrodispersão Elástica)
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios-X Dispersiva em Energia)
ERYA	<i>Emitted Radiation Yield Analysis</i>
IBA	<i>Ion Beam Analysis</i> (Técnicas Analíticas de Feixe de Iões)
LATR	Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i> (Análise de Reações Nucleares)
PIGE	<i>Particle Induced Gamma-Ray Emission</i> (Emissão de Raios- γ Induzida por Partículas)
PIPS	<i>Passivated Implanted Planar Silicon</i>
PIXE	<i>Particle Induced X-Ray Emission</i> (Emissão de Raios-X Induzida por Partículas)
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> (Espetrometria de Retrodispersão de Rutherford)
SDD	<i>Silicion Drift Detector</i>
SEM-EDS	<i>Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Microscopia de Varrimento Eletrônico - Espetroscopia Dispersiva em Energia)

SIGLAS

XRF *X-Ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios-X)

SÍMBOLOS

A	Número de massa
$\Delta\Omega$	Ângulo sólido
$d\Gamma$	Espessura mássica
e	Valor absoluto da carga do eletrão
E	Energia
E_c	Energia cinética
E_{exc}	Energia de um estado nuclear excitado
f	Abundância isotópica
f_m	Fração mássica
I	Corrente elétrica
I_a	Taxa de partículas "a" incidentes
K	Fator cinemático
m	massa
M	Massa
N	Densidade volúmica atómica
N_A	Número de Avogadro
ϕ	Coordenada esférica azimutal
q	Estado de carga de um ião
Q	Carga elétrica

SÍMBOLOS

Q	Q da reação
R_{CSDA}	Alcance CSDA
ρ	Densidade volúmica mássica
S	Poder de paragem
S_m	Poder de paragem mássico
S_N	Poder de paragem atómico
σ	Secção eficaz total
σ_R	Secção eficaz diferencial de Rutherford
$d\sigma/d\Omega$	Secção eficaz diferencial ($= \sigma(\theta)$)
t	Espessura
T_b	Taxa de partículas "b" detetadas
θ	Coordenada esférica polar
θ_{lab}	Ângulo de retrodispersão no referencial de laboratório
V	Energia potencial
ϵ_{abs}	Eficiência absoluta do detetor
x	Distância percorrida
Y	Rendimento
Z	Número atómico

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A importância dos laboratórios de aceleradores de partículas de pequenas e médias dimensões é inegável no dia-a-dia da investigação científica por toda a Europa [1]. Estas instalações têm a capacidade de acelerar feixes de iões até energias na gama de poucos MeV cujo um dos usos principais é na aplicação de técnicas de feixe de iões, denominadas na literatura como *Ion Beam Analysis* (Técnicas Analíticas de Feixe de Iões) (IBA), a diversos materiais. As técnicas de IBA são uma ferramenta de rotina na caracterização de materiais em diversas áreas, nas quais se incluem a medicina, o estudo de artefactos históricos, a ciência dos materiais, a astrofísica, entre outras [2]. A sua popularidade tem vindo a consolidar-se por serem consideradas técnicas não destrutivas que podem chegar a sensibilidades de $\mu\text{g/g}$ e com análises até profundidades de dezenas de μm [3]. Atualmente, pode ainda recorrer-se a feixes externos de iões e feixes micrométricos que permitem realizar um mapeamento 2D (e em alguns casos 3D) de composições elementares [3].

O foco principal nos aceleradores de grandes dimensões consiste na física de partículas e no estudo dos princípios fundamentais da física nuclear, sendo as energias de feixe demasiado elevadas para a aplicação de técnicas de IBA. Os laboratórios de menores dimensões são por isso essenciais para garantir que há equipamento disponível para as restantes aplicações de física nuclear, além de também complementarem o trabalho feito nos grandes aceleradores: desenvolvendo e testando instrumentação, realizando experiências complementares que não necessitam de feixes tão energéticos e proporcionando a formação e o desenvolvimento de competências à próxima geração de investigadores na área da física nuclear aplicada. [1]

Neste enquadramento, o Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação (LATR) localizado no Campus Tecnológico e Nuclear (CTN) do Instituto Superior Técnico é uma instalação muito valiosa do ponto de vista do progresso científico em Portugal na área da física nuclear aplicada [2]. No LATR existem 3 aceleradores eletrostáticos lineares, um do tipo Tandem de 3 MV, outro do tipo Van de Graaff de um estágio de 2,5 MV e um implantador iónico de 210 keV. Os dois primeiros têm várias linhas dedicadas a diversas

técnicas de IBA (figura 1.1), por vezes até simultaneamente na mesma câmara de uma dada linha, de modo a tirar partido das sinergias entre técnicas naquilo a que se designa na literatura de *total IBA* e que permite colmatar os pontos fracos de uma técnica com outra complementar [4].

O projeto descrito nesta dissertação visa melhorar a linha de reações nucleares do acelerador Tandem de 3 MV do CTN/IST, automatizando o novo porta-amostras da câmara de reações nucleares, com capacidade para 12 amostras com um diâmetro de 10 mm. Com o novo sistema será reduzido o número de vezes que é necessário colocar ar dentro da câmara para trocar as amostras e será garantido o alinhamento das mesmas em relação ao feixe com maior precisão. Desta forma, as amostras serão analisadas muito mais célere e eficientemente, contribuindo para uma melhor gestão do recurso precioso que é o tempo de feixe.

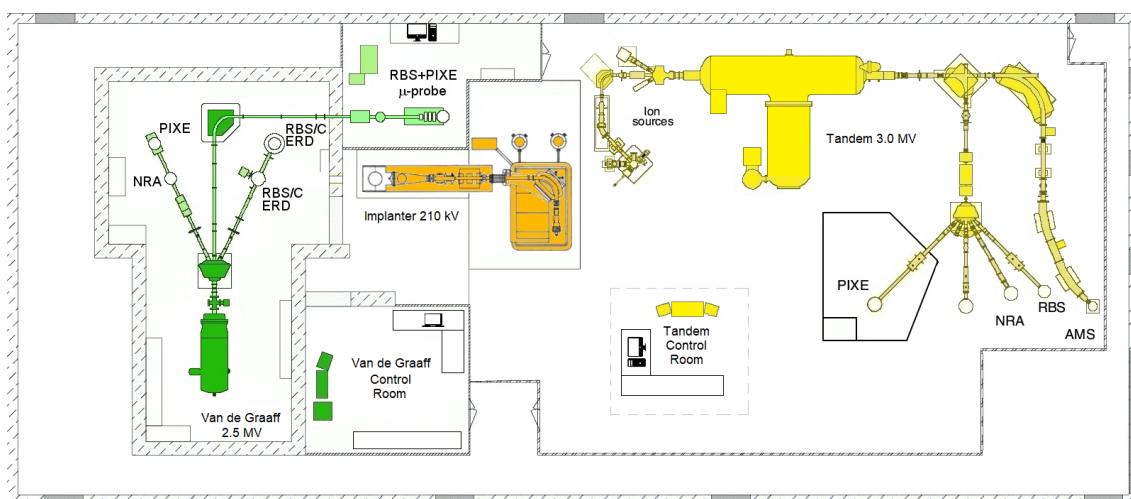


Figura 1.1: Esquema das salas de aceleradores do LATR/ CTN. Esquema de cores: acelerador Van de Graaf (verde), acelerador Tandem (amarelo), implantador iônico (laranja) [5].

1.2 Objetivo

Este projeto tem como objetivo principal automatizar o novo porta-amostras da câmara da linha de reações nucleares do acelerador Tandem de 3 MV do LATR/CTN (figura 1.2). Este será comandado remotamente através de uma interface em Python, que permitirá ao utilizador posicionar a amostra a ser analisada na direção do feixe. O movimento do porta-amostras será executado com recurso a dois motores de passo que acionam um *linear feedthrough* da LewVac e uma plataforma rotacional da Accu-Glass Products Inc. possibilitando, respetivamente, movimentos na vertical e de rotação até 360°. Estes componentes já foram adquiridos, sendo necessário desenvolver peças de acoplamento dos motores e programar um Arduino para os comandar. Importa ainda referir que já tinha sido feita uma primeira tentativa de desenvolver o sistema de automatização por Silva [6], contudo não foi concluída e testada. Este trabalho surge então na

continuação dessa tentativa, procurando aproveitá-la e inová-la.

No projeto anterior [6], Silva tinha desenvolvido uma gaiola de Faraday para o porta-amostras de modo a garantir uma coleta mais completa da carga recebida pela amostra. Verificou-se que esta peça não está operacional, de modo que será complementada ou reconstruída. Contudo, está assente que será necessário adicionar à gaiola um *beam stopper* e uma abertura para um canhão de eletrões.

Após o sistema estar concluído, este deverá ser testado. Planeia-se a verificação da reprodutibilidade das condições experimentais, nomeadamente da consistência de fatores críticos como as medições de carga e o alinhamento do porta-amostras em relação ao feixe. Tal deverá ser averiguado através de uma série de medições experimentais em padrões recorrendo às técnicas de feixe de iões de *Rutherford Backscattering Spectrometry* (Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford) (RBS) e *Particle Induced Gamma-Ray Emission* (Emissão de Raios- γ Induzida por Partículas) (PIGE). A gaiola de Faraday deverá ser incluída na testagem do novo sistema, para se avaliar o seu efeito na precisão da medição de carga.

Por fim, mediante o sucesso das melhorias na câmara, planeia-se a aplicação da técnica de PIGE a azulejos portugueses do séc. XVII em colaboração com a Dra. Marta Manso. Estes azulejos foram analisados previamente por *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* (Fluorescência de Raios-X Dispersiva em Energia) (EDXRF) recorrendo a um micro-feixe, isto é, μ -EDXRF. Deverão agora ser analisados também por PIGE a fim de se detetar elementos leves invisíveis à técnica de μ -EDXRF e testar a complementaridade entre estas duas técnicas.

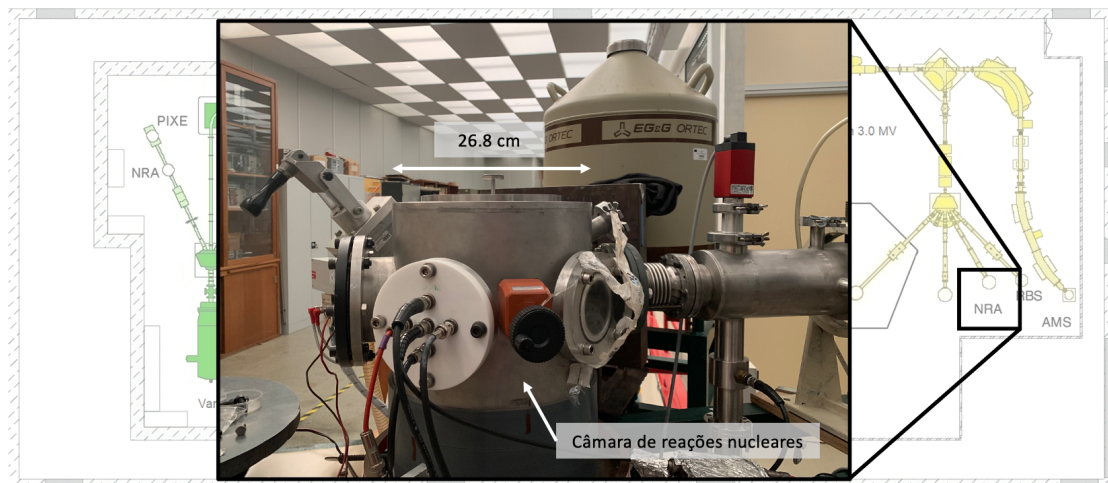


Figura 1.2: Câmara da linha de reações nucleares do acelerador Tandem de 3 MV do LATR/CTN.

1.2.1 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está dividida em 6 capítulos, seguindo-se uma breve descrição do conteúdo dos próximos capítulos.

No capítulo 2 são apresentadas as técnicas de IBA que se podem aplicar na câmara de reações nucleares do acelerador Tandem do CTN/IST e o *software* ERYA-Bulk utilizado na análise de amostras espessas de composição homogénea pela técnica de PIGE sem recurso a padrões.

No capítulo 3 é feita uma descrição do equipamento experimental associado ao acelerador Tandem do CTN/IST, com foco na câmara de reações nucleares. São também descritas detalhadamente as novas peças: a gaiola de Faraday construída durante este trabalho e o novo porta-amostras concebido por Silva [6].

O capítulo 4 centra-se no novo sistema de automatização, apresentando-se todos os componentes que compõem o sistema e o *software* desenvolvido, com foco no funcionamento da interface e na comunicação com o Arduino. Os códigos desenvolvidos, esquemas de ligações e desenhos técnicos de novas peças podem ser consultados nos apêndices A, B, C, D e E.

No capítulo 5 apresentam-se um conjunto de análises e simulações que serão um ponto de partida para a testagem concreta do sistema desenvolvido. Com o objetivo de preparar os testes de carga, são apresentadas simulações dos resultados esperados para diferentes energias de feixe com dois tipos de padrões: um alvo espesso de tungsténio (W), recorrendo à técnica de RBS e utilizando o programa SIMNRA, e um padrão de fluoreto de lítio (LiF) em camada fina sobre cobre, analisados pela técnica de PIGE com recurso ao programa ERYA-Bulk. De seguida, discutem-se os resultados obtidos na análise de um fragmento de vidro branco de um azulejo português do séc. XVII, abordando-se a complementaridade entre as técnicas de μ -EDXRF e PIGE com o programa ERYA-Bulk, sem recurso a padrões.

Por fim, no capítulo 6 são expostas as conclusões e perspetivas futuras relativamente a este trabalho.

1.3 Estado da arte

1.3.1 Automatização de câmaras de reações nucleares

O porta-amostras é um dos elementos frequentemente automatizados, sendo a sua geometria adaptada à câmara e ao tipo de amostras a analisar. Os graus de liberdade de movimento do porta-amostras são definidos de acordo com o espaço disponível, o posicionamento dos detetores e a técnica a aplicar [7]. Cada direção de movimento é automatizada recorrendo a motores de passo devido à sua elevada precisão, que pode ainda ser melhorada com recurso a *micro-stepping*. Diferentes laboratórios optam por diferentes soluções de acordo com as suas necessidades. Kakuee *et. al.* [8] e Norman *et. al.* [9] recorrem a um porta-amostras com geometria circular com capacidade para quase uma dezena de amostras em conjunto com um sistema de engrenagens para fazer movimentar o porta-amostras em 360° e chegar a todos os alvos. Podem ser adicionados mais graus

de movimento, como incorporaram Kakuee *et al.* com a introdução de rotação do porta-amostras em torno de um eixo perpendicular ao feixe para definir diferentes ângulos em relação aos detetores e a adição de um movimento de translação até 10 mm que permite compensar erros devido à variação de espessura das amostras. Outras opções incluem porta-amostras com superfícies retangulares, com uma ou mais faces, que recorrem a movimentos de rotação e translação para trocar de amostras [7], sendo esta a tipologia do novo porta-amostras a adotar no acelerador Tandem do CTN/IST. Já Duerden *et al.* [10] desenvolveram um porta-amostras para análises em larga escala (até 60 amostras simultaneamente) que é deslocado por um rolamento de modo a posicionar uma amostra no centro da câmara. Outra solução possível consiste no uso de estágios de movimento comandados por goniómetros por serem instrumentos compactos e poderem reunir numa mesma peça vários graus de liberdade de movimentação [7].

O processo de automatização pode estender-se além do porta-amostras. Os próprios detetores também podem ser automatizados de forma a permitir vários ângulos de incidência do feixe em relação à amostra, algo bastante útil para o estudo de secções nucleares eficazes de reações nucleares em diferentes ângulos. Esta automatização foi feita com sucesso por Kakuee *et al.* [8] e State *et al.* [11] com recurso a um rolamento nas quais se montam plataformas, comandadas por motores, onde se colocam os detetores, permitindo assim uma deslocação em 360°. State *et al.* [11] reportam adicionalmente a monitorização do vácuo em detetores $\Delta E - E$ telescópico. Já Frost *et al.* [12] desenvolveram um sistema automático de medição de carga pré-incidência do feixe na amostra. A medição da carga é efetuada antes da amostra com uma gaiola de Faraday que recebe o feixe desviado por pratos defletores intermitentemente. Com o sistema desenvolvido é possível, em tempo real, monitorizar a carga coletada e ajustar a tensão de deflexão conforme necessário, nomeadamente quando se troca de feixe ou se muda a energia do mesmo. A lista de automatizações não está esgotada, havendo outras para as quais não são aqui referidos exemplos concretos, como a monitorização da qualidade do vácuo na câmara, o controlo do início e término do bombardeamento do alvo e a correção de parâmetros dos componentes eletrónicos com um circuito de *feedback* no decorrer do ensaio, assim como, a implementação de avisos ou a paragem automática da experiência se necessário [7]. Um único microprocessador tem capacidade para fazer todas estas operações e o controlo remoto destas funções pode ser desempenhado numa interface em LabVIEW, C++ ou Python, que posteriormente poderá fazer uma transferência de dados para o programa de análise de espetros.

1.3.2 Sistemas de medição da carga

A medição da carga coletada pela amostra é fundamental para o cálculo de concentrações a partir das técnicas IBA e de especial relevância quando se recorre a rotinas de programação que dispensam a utilização de padrões, como é o caso do programa

ERYA [13–15], utilizado com a técnica de PIGE na câmara de reações nucleares do acelerador Tandem do CTN/IST [16] e cujo funcionamento será descrito resumidamente na secção ??.

São adotadas diferentes formas de medição de carga em câmaras de vácuo para IBA, nas quais se privilegia a medição precisa de correntes na gama dos pA a μA e de feixes na gama de energia de alguns MeV. O método mais tradicional é a gaiola de Faraday. Esta consiste numa cavidade condutora com uma abertura que permite a passagem dos iões do feixe, quando este é intercetado pela gaiola. Os iões que embatem na gaiola provocam uma movimentação de eletrões na parede da gaiola em igual número, isto é, geram uma corrente elétrica equivalente à corrente de feixe. Esta corrente elétrica pode ser medida diretamente, algo frequente em gaiolas de Faraday retráteis colocadas ao longo da linha do feixe para monitorização esporádica da corrente do mesmo. No entanto, nas câmaras de IBA a corrente coletada pela gaiola é direcionada por um cabo elétrico para um integrador de corrente que permite obter uma medida da carga total acumulada na gaiola. Desta forma evitam-se erros devido a flutuações de corrente ao longo da experiência. Nas câmaras de IBA é prática geral colocar uma gaiola de Faraday no final da linha do feixe, após a amostra, de modo a recolher a carga que atravessa completamente uma amostra fina.

Uma gaiola de Faraday bem dimensionada que intercete o feixe de iões deve garantir a supressão dos eletrões secundários emitidos pela interação do feixe com as paredes da gaiola ou efetuar a coleta desses mesmos eletrões para que possam ser contabilizados no valor da medida de carga. Sem esta otimização a leitura do valor da corrente será sobrestimada pois fluxo de eletrões secundários negativos viaja em sentido contrário ao feixe que é de iões positivos. A otimização da gaiola de Faraday para lidar com estes eletrões, cujas energias são tipicamente de alguns eV a poucos keV, é feita [17]:

1. Alongando a geometria da gaiola de Faraday na direção do feixe, de modo a que os eletrões emitidos sejam recolhidos pelas paredes antes de escaparem. Kenny recomenda que a dimensão longitudinal da cavidade, na direção do feixe, seja pelo menos 3 vezes superior à sua secção reta [7].
2. Fazendo uma supressão elétrica através da aplicação de uma tensão positiva às paredes da gaiola para atrair os eletrões secundários emitidos. Outra solução possível consiste na utilização de um eléctrodo de supressão antes da abertura da cavidade. Jeynes *et. al.* [18] sugerem uma geometria com duas cavidades sobrepostas e portanto duas aberturas, cada uma com um eléctrodo de supressão.
3. Fazendo uma supressão magnética através da aplicação de um campo magnético uniforme, gerado por magnetos permanentes, de direção vertical em relação à trajetória do feixe. O campo magnético força uma trajetória de ciclotrão sobre os eletrões mantendo-os na cavidade. Redondo *et. al.* [19] reportam a utilização deste tipo de magnetização numa gaiola utilizada num implantador iónico.

De modo a medir a carga acumulada na amostra é bastante comum fazer uma recolha de carga direta a partir do porta-amostras com este isolado do resto da câmara. Desde que a amostra seja condutora, a carga pode ser coletada a partir de um cabo elétrico que faça a ligação entre um integrador de corrente e o porta-amostras que geralmente é de aço inox. Mais uma vez, a emissão de eletrões secundários pode ser bastante relevante, neste caso por interação do feixe com a amostra, devendo por isso proceder-se à sua supressão ou coleta. Vários laboratórios optam por fazê-lo recolhendo a carga das paredes da câmara de IBA além do porta-amostras, sendo nestes casos essencial garantir um bom isolamento das paredes da câmara em relação a todos os componentes que esta suporta. Esta foi a principal forma de medição de carga num exercício descrito no TECDOC 1822, emitido pela Agência Internacional de Energia Atómica em 2016 [14] e executado por 10 laboratórios para avaliar as incertezas em medidas semelhantes de PIGE efetuadas em diferentes equipamentos experimentais. Este é também um método de medição adotado no acelerador Tandem do CTN/IST, sendo que com este projeto se visa alterá-lo com a introdução de uma gaiola de Faraday de cobre isolada de todo o sistema que envolve o porta-amostras. Desta forma é possível coletar os eletrões secundários e evitar o ruído elétrico das paredes da câmara. Apesar desta melhoria ser recomendada em geral, como se verifica no relatório [14], é muitas vezes descartada por ser difícil a colocação de uma gaiola de Faraday na câmara devido ao espaço disponível e a geometrias irregulares dos seus componentes. Os laboratórios acabam por preferir polarizar positivamente o porta-amostras, tal como a gaiola de Faraday [20–24], ou utilizar elétrodos de supressão em frente ao porta-amostras [20] ou em torno do mesmo [25] polarizados negativamente de modo a aprisionar os eletrões junto à amostra.

Uma outra abordagem reside na utilização de métodos de medição indireta. Um deles, com uma adesão significativa em várias experiências de PIGE [25–27], consiste na utilização de um espectro de RBS para determinar a carga coletada, já que frequentemente as câmaras de IBA reúnem vários tipos de detetores que recolhem diferentes produtos simultaneamente. Através do ajuste do espectro de RBS de uma amostra de composição conhecida é possível determinar a carga recebida pela amostra.

Outro método indireto com alguma relevância consiste na utilização de um *beam chopper*, isto é, um elemento rotatório que interceta intermitentemente o feixe antes de este atingir a amostra [28]. Durante esta interceção, o feixe pode ser recolhido diretamente do *beam chopper* à semelhança do que é feito numa gaiola de Faraday. Em alternativa, pode recorrer-se a um sistema mais sofisticado em que é recolhido um sinal gerado pelas partículas emitidas devido à interação do feixe com o *beam chopper* recorrendo a um *Surface-Barrier Si Detector* [26, 28].

Destacam-se outros métodos menos convencionais mas ainda assim implementados com sucesso. É o caso de Redondo *et. al.* [19] que reportam a construção de um monitor de corrente diferencial para correntes na gama dos μA a mA . Ismail *et. al.* [29] optaram por construir um sistema de medição indireta da corrente em tempo real composto por um *Beam Profile Monitor* ligado a um osciloscópio digital cujo sinal é enviado para

um *software* em C++. Ainda no contexto da monitorização de corrente em tempo real, Redondo-Cubero *et. al.* [30] recorreram a um gaiola de Faraday posicionada antes da câmara colocada na linha do feixe a uma frequência de 10 Hz e Ishikawa *et. al.* [31] utilizaram um multiplicador de elétrons para deteção dos elétrons secundários emitidos por um filme de carbono colocado no porta-amostras, antes da amostra, para posterior correlação da contagem de elétrons secundários com a carga recebida pela amostra. Por fim, Xu *et. al.* [32] baseiam-se na deteção de prótons emitidos por um filme de Kapton numa janela de extração posicionada antes da amostra.

TÉCNICAS ANALÍTICAS DE FEIXE DE IÕES

Neste capítulo segue-se uma introdução das técnicas de IBA que podem ser executadas atualmente na linha de reações nucleares do acelerador Tandem do CTN/IST: *Elastic Backscattering Spectrometry* (Espetrometria de Retrodispersão Elástica) (EBS), *Nuclear Reaction Analysis* (Análise de Reações Nucleares) (NRA) e *Particle Induced Gamma-Ray Emission* (Emissão de Raios- γ Induzida por Partículas) (PIGE), com ênfase na técnica de PIGE e *software* ERYA-Bulk devido à sua utilização no projeto para análise de padrões e azulejos.

Esta secção foi escrita fundamentalmente com base nas aulas da unidade curricular de Física Nuclear Aplicada lecionadas pela Professora Doutora Adelaide Jesus e nos capítulos do livro recomendado para acompanhamento das mesmas [33–35].

2.1 Princípios físicos gerais

Nas técnicas de IBA são detetados os produtos de interações de partículas, tipicamente de um feixe de iões com os átomos de um alvo em repouso no referencial de laboratório. Estes produtos são captados por detetores que, juntamente com o restante sistema eletrónico de deteção, permitem determinar a energia e fazer uma contagem das partículas detetadas. Com esta informação, é possível construir espetros de contagens em função da energia dos produtos. O objetivo consiste em obter uma análise qualitativa e quantitativa da composição do alvo a partir dos espetros recolhidos. Dependendo da técnica, é possível determinar a composição elementar ou isotópica e a nível superficial ou em profundidade.

Para qualquer técnica de IBA são fundamentais os conceitos de poder de paragem e de secção eficaz, apresentados de seguida.

2.1.1 Poder de paragem

Ao longo do percurso de um ião que penetra num dado alvo, a maior parte das colisões com a matéria são dispersões inelásticas com eletrões e elásticas com os núcleos do alvo. Estas interações acumuladas contribuem para uma perda de energia por parte do feixe.

A perda média de energia por unidade de espessura atravessada, denomina-se poder de paragem, S , sendo definido pela equação:

$$S \equiv -\frac{dE}{dx} \quad (2.1)$$

O poder de paragem pode ser apresentado em função da espessura mássica (poder de paragem mássico, S_m) ou da espessura atómica (poder de paragem atómico, S_N). No primeiro caso, é obtido dividindo-se a equação 2.2 pela densidade volúmica mássica do material, ρ , surgindo em unidades de [MeV/(g/cm²)]. No segundo caso, obtém-se dividindo a equação 2.2 pela densidade volúmica atómica do material, N , tendo então unidades de [MeV/(at/cm²)].

Por sua vez, o poder de paragem determina o alcance, isto é, a distância média que uma dada partícula consegue atingir quando penetra um dado material. Por norma, o alcance é determinado através da *continuous slowing-down approximation* (aproximação de desaceleração contínua) (CSDA), que assume que a perda de energia em cada ponto é igual ao poder de paragem total. O alcance CSDA, R_{CSDA} , é então determinado pela equação:

$$R_{\text{CSDA}} \equiv \int dx = \int_{E_i}^{E_f=0} \left(-\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (2.2)$$

onde E_f designa a energia final do feixe atingido o alcance, ou seja, estando os iões em repouso (desprezando-se a agitação térmica) e E_i a energia inicial do feixe.

É importante ter em consideração que a perda de energia de um ião por colisões num dado material é um processo estocástico. Portanto, quando um feixe de iões monoenergético atravessa o material há sempre alguma dispersão em energia em simultâneo com uma perda de energia média do feixe como um todo. Este fenómeno é denominado de *straggling* e é uma fonte de incerteza do valor de energia do feixe.

2.1.2 Secção eficaz

No trajeto do ião através de um material podem ocorrer interações onde o ião perde uma fração significativa da sua energia e/ou sofre um grande desvio de trajetória, embora sejam muito menos frequentes comparativamente a interações que geram pequenas perdas de energia. Estas interações podem ser de vários tipos: uma dispersão elástica que resulte num desvio muito grande do percurso do ião, uma dispersão inelástica onde parte da energia é transferida para o núcleo dos átomos-alvo ou reações nucleares com produção de novas espécies. Estas interações são os eventos que se procuram detetar com as técnicas de IBA apresentadas nesta secção, estando cada tipo de interação associada a uma técnica específica de IBA.

Um só ião interage com incontáveis átomos-alvo ao longo do seu trajeto. A probabilidade de ocorrer um tipo de interação específico entre duas partículas é dada por um

parâmetro denominado de secção eficaz, σ . Experimentalmente, a secção eficaz depende da energia dos iões e da direção de dispersão dos produtos da interação, podendo definir-se pela razão:

$$\sigma \equiv \frac{T_b}{I_a N t} \quad (2.3)$$

onde I_a simboliza a taxa de partículas a incidentes, T_b a taxa de partículas b emitidas pela interação com os núcleos do alvo detetadas e onde t designa a espessura do alvo, de forma que $N \cdot t$ corresponde ao número de núcleos deste por unidade de área.

Geralmente as condições experimentais não permitem detetar todas as partículas que resultam da interação do feixe com o alvo. Detetam-se apenas aquelas que se localizam dentro de um pequeno ângulo sólido, $d\Omega$, definido pela direção (θ, ϕ) da trajetória das partículas emitidas após a interação em relação à direção do feixe incidente. Tal significa que só uma fração da taxa de partículas emitidas, dT_b , pode ser detetada e consequentemente apenas uma fração da secção eficaz, $d\sigma$, pode ser medida. Acrescenta-se ainda que a distribuição espacial das partículas emitidas não é necessariamente isotrópica, o que leva à necessidade de se considerar uma função de distribuição angular, $W(\theta, \phi)$ que relaciona diretamente a fração de partículas detetadas com a fração de ângulo sólido, $d\Omega/4\pi$:

$$dT_b = W(\theta, \phi) \frac{d\Omega}{4\pi} \quad (2.4)$$

A partir das equações 2.3 e 2.4 é possível definir a secção eficaz diferencial, $d\sigma/d\Omega$ (frequentemente designada $\sigma(\theta)$, de modo a distingui-la da secção eficaz total, σ):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{W(\theta, \phi)}{4\pi I_a N t} \quad (2.5)$$

Se tivermos em conta que geralmente as secções eficazes diferenciais são independentes de ϕ e que muitas delas são mesmo de distribuição isotrópica, a secção eficaz total será simplesmente:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = 4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (2.6)$$

É fundamental o estudo das secções eficazes diferenciais das diversas reações para que se possa fazer quantificação em IBA e nesse sentido a literatura está constantemente a renovar e a adicionar secções eficazes às bases de dados, como o [IBANDL](#).

2.2 EBS: Espectrometria de Retrodispersão elástica

Na técnica de EBS o objetivo consiste em detetar iões do feixe retrodispersos por núcleos da amostra a analisar. Um caso especial desta técnica com bastante interesse é o *Rutherford Backscattering Spectrometry* (Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford) (RBS), que estuda as interações em que os iões sofrem uma dispersão elástica puramente

Coulombiana por parte dos núcleos do alvo. Esta interação pode ser interpretada como uma colisão binária, como representado na figura 2.1 com uma geometria simplificada em 2D. Os íons retrodispersos são coletados por detectores de partículas e através dos espectros obtidos é possível retirar informação sobre a composição do alvo e perfil de concentração isotópica em profundidade.

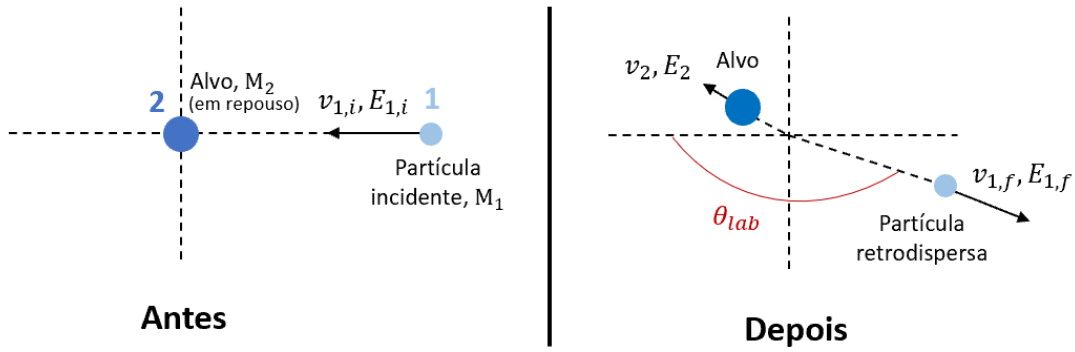


Figura 2.1: Esquema de uma dispersão elástica vista como uma colisão binária em 2D para simplificação. É apresentado o antes e depois da colisão no referencial de laboratório. O alvo, a partícula 2, tem massa M_2 e inicialmente está em repouso, recuando após a colisão com velocidade v_2 e energia E_2 . A partícula incidente do feixe, 1, tem massa M_1 e $v_{1,i}$ e $E_{1,i}$ inicialmente. Após a colisão, a sua trajetória é alterada no ângulo θ_{lab} assim como a sua velocidade e energia para $v_{1,f}$ e $E_{1,f}$.

A energia com que o íon fica após a dispersão de Coulomb depende do isótopo com que interagiu e é determinada pelo fator cinemático, K . Este parâmetro permite realizar a análise qualitativa da amostra visto que associa a massa de um isótopo presente no alvo ao quociente entre a energia do íon após a retrodispersão e antes da interação:

$$K(\theta, M_1, M_2) = \frac{E_{1,f}}{E_{1,i}} = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta \right)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2.7)$$

onde M_1 corresponde à massa do projétil (o íon do feixe), M_2 à massa do núcleo-alvo, θ ao ângulo de retrodispersão do projétil após interagir com o átomo do alvo, $E_{1,i}$ à energia cinética inicial de laboratório do projétil e $E_{1,f}$ à energia do projétil após a interação.

A técnica de RBS tem bastante sensibilidade à perda de energia das partículas no percurso dentro da amostra, contabilizada através do poder de paragem. Esta sensibilidade é o que confere à técnica a capacidade de realizar uma análise em profundidade. Se tivermos a analisar apenas a superfície da amostra, podemos admitir que a energia de um pico correspondente a um dado elemento num espectro de RBS é simplesmente $E_{1,f} = KE_{1,i}$, contudo, como esquematizado na figura 2.2, a uma profundidade $x \neq 0$ há perdas a contabilizar, que vão aumentando quanto maior a profundidade alcançada.

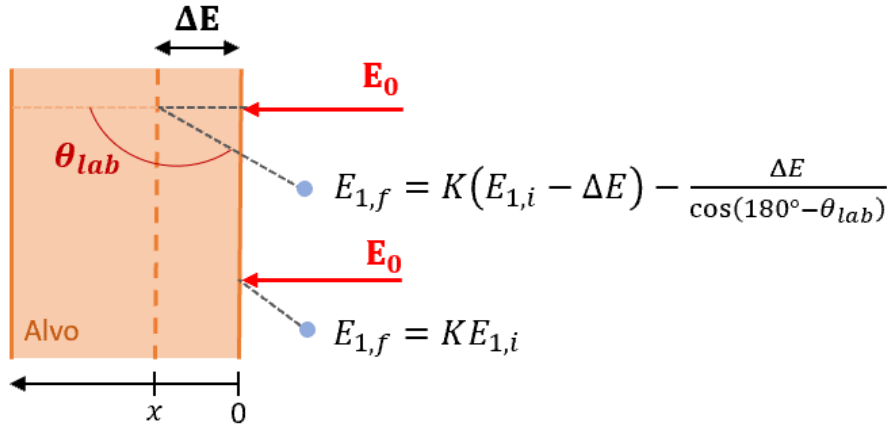


Figura 2.2: Esquema representativo da sensibilidade da técnica de RBS à profundidade. ΔE designa a perda de energia de um íon do feixe (círculo azul) no percurso perpendicular à superfície da amostra até à profundidade x onde o íon interage com um isótopo do alvo. Após a interação, o percurso do íon é desviado num ângulo θ_{lab} em relação ao feixe e no percurso de saída da amostra há uma perda de energia de $\Delta E / \cos(180 - \theta_{lab})$.

A secção eficaz de uma dispersão elástica puramente Coulombiana (ou de Rutherford), σ_R , pode ser calculada com exatidão pela equação (2.8), onde o índice 1 identifica o projétil e o índice 2 o alvo, Z designa o número atómico, M a massa, θ o ângulo de retrodispersão do projétil e E a sua energia inicial. Esta é uma grande vantagem do RBS sobre as outras técnicas, uma vez que a secção eficaz não é uma fonte de incerteza na equação (2.9).

$$\sigma_R(\theta, E) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left(\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2}} \quad (2.8)$$

Após a identificação dos isótopos presentes recorrendo à equação 2.7, é possível determinar a densidade areal [átomos/cm²] de uma espécie i na amostra a uma profundidade x , $N_i(x)t$, através da equação:

$$dY_i[E(x)] = \frac{Q}{qe} \cdot \Delta\Omega \cdot \sigma_R[E(x), \theta] \cdot N_i(x)t dx \quad (2.9)$$

onde dY_i designa o rendimento do isótopo i , isto é, o número de partículas detetadas ou contagens, obtidas a partir do espectro de RBS, Q a carga acumulada na amostra, q o estado de carga do feixe, e o valor absoluto da carga do eletrão, $\Delta\Omega$ o ângulo sólido do detetor de partículas, $\sigma_R[E(x), \theta]$ a secção eficaz diferencial de Rutherford para o ângulo de retrodispersão θ e energia do íon à profundidade x , $E(x)$. Se a amostra for fina, a equação 2.9 pode ser usada diretamente. Tratando-se de uma amostra espessa, é necessário integrar a equação em toda a profundidade e introduzir camadas de composição diferente caso a amostra não seja homogénea em profundidade.

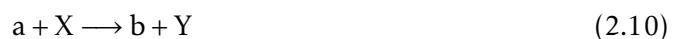
Quando o fenómeno se trata de uma retrodispersão elástica mas envolve o potencial nuclear, a técnica é designada pelo seu nome geral de EBS. Nesta situação lidamos com

uma secção eficaz nuclear que não varia de forma suave e tão previsível, apresentando picos de ressonância. A vantagem desta técnica reside em trabalhar com iões de energia próxima da dos picos da secção eficaz, o que permite acumular uma grande quantidade de contagens. Se pretendermos tirar partido da técnica de RBS, o ideal é utilizar feixes de partículas α , ${}^4\text{He}^+$, com energias de 1-2 MeV. Nestas condições a interação entre as partículas do feixe e átomos do alvo com $Z > 4$ é essencialmente dispersão elástica com secção eficaz de Rutherford. Por outro lado, a técnica de EBS torna-se relevante com o uso de feixes de protões, ${}^1\text{H}^+$, de 1-2 MeV, energias para as quais muitos elementos têm secções eficazes nucleares de dispersão elástica.

2.3 NRA: Análise de Reações Nucleares

Na técnica de NRA são escolhidas energias e espécies para o feixe de modo a que a partícula incidente facilmente ultrapasse a barreira de repulsão eletrostática de Coulomb entre o ião e o núcleo-alvo, propiciando a ocorrência de reações nucleares. É também possível que para energias de feixe menores uma reação nuclear se dê por tunelamento quântico. Recorrendo aos mesmos detetores de partículas utilizados para EBS, na técnica de NRA detetam-se partículas emitidas como produtos de reações nucleares.

Uma reação nuclear consiste numa interação que envolve o potencial nuclear do alvo. Existe sempre um conjunto de partículas inicial que constitui o canal de entrada e um conjunto de partículas pós-reação que constitui o canal de saída. Regra geral, no canal de entrada encontram-se um ião acelerado, a , e um núcleo-alvo em repouso do ponto de vista do referencial de laboratório, X , e no canal de saída encontram-se um núcleo mais pesado, Y , e uma partícula mais leve, b . Este tipo de reações nucleares pode ser representado como:



Ou, alternativamente:



Atente-se que não é obrigatório que existam especificamente 4 partículas envolvidas e que para um mesmo canal de entrada podem haver vários canais de saída, isto é, podem existir vários resultados possíveis para a interação entre as partículas iniciais.

As reações nucleares são caracterizadas pelo parâmetro Q , obtido através de um balanço energético da reação. Este parâmetro permite determinar a viabilidade da reação perante as condições experimentais, nomeadamente a energia inicial do projétil a :

$$\begin{aligned} Q &= E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} \\ &= (M_a + M_X - M_Y - M_b)c^2 \\ &= E_{c_Y} + E_{c_b} - E_{c_X} - E_{c_a} \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde M designa a massa das partículas que participam na reação e E_c a sua energia cinética. Quando $Q < 0$, a reação apenas é viável se a energia do projétil for superior ao valor de Q , ao passo que quando $Q > 0$, a reação é sempre viável.

2.4 PIGE: Emissão de Raios- γ Induzida por Partículas

Na técnica de PIGE são detetados fotões γ provenientes de uma reação nuclear entre um ião e um núcleo da amostra. Os fotões γ emitidos são característicos de uma transição entre níveis de energia nuclear. Cada isótopo apresenta um diagrama de níveis de energia nuclear único, da mesma forma que a estrutura de níveis atômicos é única para cada elemento. Assim sendo, através da energia de um fotão γ registada num espetro de PIGE é possível determinar qual o isótopo que o emitiu.

Quando se pretende recorrer à técnica de PIGE utilizam-se tipicamente feixes de prótons de energias entre 1 e 5 MeV, que propiciam a ocorrência de várias reações nucleares. Tendo como canal de entrada prótons e um núcleo alvo genérico A_ZX podem dar-se as reações descritas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Resumo das características das reações possíveis com canal de entrada ${}^A_ZX + p$. Em termos de nomenclatura, * designa um nuclide num estado excitado, E_{exc} a energia do estado excitado e E_c a energia cinética do próton no referencial de centro de massa, ou seja, dada por $E_{c_{lab}} \cdot m_{{}^A_ZX} / (m_p + m_{{}^A_ZX})$, sendo os valores de energia disponível no canal de saída também relativos ao mesmo referencial.

Reação nuclear	Canal de saída	Q da reação no estado fundamental	E disponível no canal de saída
Dispersão inelástica ($p, p'\gamma$)	${}^A_ZX^* + p'$	$Q = 0$	$E_c - E_{exc} \geq 0$
De transferência ($p, \alpha\gamma$)	${}^{A-3}_{Z-1}X^* + \alpha$	$Q = [m({}^A_ZX) + m(p) - m({}^{A-3}_{Z-1}X) - m(\alpha)]c^2$	$E_c - E_{exc} + Q \geq 0$
Captura radiativa (p, γ)	${}^{A+1}_{Z+1}X + \gamma$	$Q = [m({}^A_ZX) - m(p) - m({}^{A+1}_{Z+1}X)]c^2$	$E_c + Q \geq 0$

As reações de dispersão inelástica e de transferência têm duas fases: uma primeira etapa em que é emitida a partícula de produto da reação, deixando o núcleo num estado excitado devido à conversão de parte da energia do projétil em energia interna do núcleo e uma segunda etapa na qual ocorre a desexcitação do núcleo, resultando na emissão de radiação γ . Com secção eficaz menor e por isso menos provável, pode dar-se uma reação de captura radiativa em que se obtém como produtos, além do núcleo descendente, um fotão γ .

As secções eficazes das reações nucleares são mais altas para elementos leves conferindo à técnica de PIGE sensibilidade máxima para a maioria dos elementos leves na gama de $3 \leq Z \leq 20$. Há algumas exceções notáveis, como o carbono, azoto e oxigénio, que dificilmente se detetam com esta técnica. Para estes elementos o primeiro estado excitado nuclear tem uma energia bastante elevada, acima de 4 MeV, o que dificulta muito, para as energias de feixe disponíveis, a dispersão inelástica e por outro lado, verifica-se que para estes elementos as dispersões ($p, \alpha\gamma$) têm Q negativo. Estas são as únicas tendências a apontar relativamente à sensibilidade da técnica, que varia muito ao longo da tabela

periódica, uma vez que ao contrário do que se verifica em RBS não há uma evolução suave da secção eficaz das reações nucleares. Esta apresenta variações bruscas devido à presença do potencial nuclear. A quantidade de dados disponíveis na literatura de funções de excitação varia muito consoante a reação em estudo e o ângulo de dispersão o que pode dificultar a quantificação acrescentando-se que frequentemente a secção eficaz é o parâmetro com maior incerteza na análise de uma amostra por PIGE, já que as incertezas sistemáticas associadas à medição da secção eficaz por vezes se aproximam ou mesmo ultrapassam os 10% [14].

Após a identificação dos isótopos a partir do espetro, no caso de termos uma amostra fina, a quantificação em PIGE é feita com recurso à equação:

$$dY_i(E) = \frac{Q}{qe} \cdot \varepsilon_{abs}(E_\gamma) \cdot \sigma(E) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_A \cdot A^{-1} \cdot d\Gamma \quad (2.13)$$

onde $dY_i(E)$ é o rendimento do isótopo i no alvo fino, Q a carga de feixe acumulada na amostra, e o valor absoluto da carga do eletrão, q o estado de carga do ião e $\varepsilon_{abs}(E_\gamma)$ a eficiência absoluta do detetor de radiação γ . A eficiência absoluta é dada pelo produto entre a fração de ângulo sólido coberta pelo detetor, $\Delta\Omega/4\pi$, e a eficiência interna do detetor. Esta última depende da energia dos fotões γ que o detetor coleta. A equação 2.13 pode ser apresentada em função da densidade areal do elemento i , N_i , à semelhança da equação 2.9 para RBS. Contudo, muitas vezes o interesse reside em calcular diretamente a fração mássica do elemento, f_m , tendo em conta a abundância do isótopo i na natureza, f_i . Nesse caso surgem o número de Avogadro, N_A , a massa atómica do isótopo, A , e a espessura mássica ou densidade areal mássica do alvo fino, $d\Gamma$, com dimensões de massa/área.

Neste projeto, assim como em muitas análises, são utilizadas amostras espessas. Torna-se imperativo integrar a equação 2.13 ao longo do alcance do feixe na amostra para poder determinar o rendimento total do isótopo i :

$$Y_i(E) = \frac{Q}{qe} \cdot \varepsilon_{abs}(E_\gamma) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_A \cdot A^{-1} \cdot \int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)}{S_m(E)} dE \quad (2.14)$$

Esta integração não é simples dada a complexidade da secção eficaz e do poder de paragem mássico, S_m , em função da distância percorrida, sendo este último descrito por diferentes modelos de acordo com a energia do feixe, estudados exhaustivamente por Ziegler em [36]. Durante muito tempo, a forma de contornar este impasse passou pela utilização de padrões, isto é, amostras de composição conhecida [37]. Os padrões eram incluídos no porta-amostras e submetidos às mesmas condições experimentais que as restantes amostras. A quantificação era feita através da razão:

$$\frac{f_m^a}{f_m^p} = \frac{S_i^a}{S_i^p} \cdot \frac{Y_i^a}{Y_i^p} \quad (2.15)$$

onde o índice p refere-se ao isótopo i no padrão e o índice a ao mesmo isótopo na amostra de composição desconhecida. Tal como anteriormente, f_m , S e Y representam a fração mássica, o poder de paragem e o rendimento, respetivamente. No entanto, o método

comparativo está muito dependente da qualidade dos padrões e requer que estes tenham uma composição próxima das amostras a analisar.

Atualmente, no acelerador Tandem do CTN/IST, a quantificação pela técnica de PIGE é feita com o auxílio do programa *Emitted Radiation Yield Analysis* (ERYA) [15, 38]. No caso deste projeto, é utilizado o ERYA-Bulk, que resolve numericamente o integral da equação 2.14 e permite determinar as frações mássicas dos isótopos numa amostra homogénea, fina ou espessa, sem recurso a padrões. Ao utilizar um método absoluto, a garantia de uma boa incerteza na quantificação está muito dependente de um grande controlo sobre as condições experimentais, nomeadamente [39]:

- Ter uma precisão elevada na medida do valor de energia do feixe, o que acarreta a necessidade de manter o feixe estável durante a experiência;
- Efetuar uma medida precisa da carga acumulada no alvo;
- Fazer uma correção do tempo morto da eletrónica do sistema de deteção associado ao detetor de radiação γ . Há sempre um tempo mínimo de processamento após a receção de um fóton γ em que outros podem escapar se a taxa de fótons a chegar ao detetor for muito elevada;
- Determinar com a maior precisão possível a curva de eficiência absoluta do detetor.

A resolução numérica do integral da equação 2.14 é feita recorrendo a uma simplificação [14]:

$$\int_{E_{\min}}^{E_0} \frac{\sigma(E)}{S(E)} dE = \sum_k \left[\frac{1}{S_k} \int_{E_k}^{E_{k+1}} \sigma(E) dE \right] = \sum_k \left[\frac{1}{S_k} \sigma(E_{k,k+1})(E_{k+1}, E_k) \right] \quad (2.16)$$

onde o intervalo de energias $[E_{\min}, E_0]$ é dividido em k sub-intervalos de energia. A amplitude de cada sub-intervalo deve ser tal que se pode assumir que o poder de paragem, S_k , é constante em cada sub-intervalo. Para facilitar os cálculos, o valor de amplitude deve ser pequeno o suficiente para que se possa assumir que a secção eficaz varia linearmente com a energia em cada sub-intervalo. Desta forma simplifica-se o integral a uma soma onde $\sigma(E_{k,k+1})$ corresponde à média entre $\sigma(E_k)$ e $\sigma(E_{k+1})$. A energia mínima, E_{\min} , corresponde a um valor de energia para o qual o rendimento do alvo espesso é menos de 1% do rendimento medido à energia máxima do feixe, E_0 . Num alvo cujo alcance seja menor que a espessura da amostra tem-se que $E_{\min} = 0$. Ao longo dos anos em que tem sido utilizado o ERYA foram acrescentadas e atualizadas as funções de excitação de diversas reações de modo a criar uma base de dados robusta. A nível do poder de paragem, o ERYA faz uso dos parâmetros dos modelos de Ziegler, mas permite também introduzir funções algébricas personalizadas que descrevam o poder de paragem ou tabelas do SRIM. [16] O algoritmo do ERYA parte de uma tentativa inicial de composição da amostra introduzida pelo utilizador. O código permite ir otimizando esta composição inicial de forma a tentar aproximar os rendimentos calculados com os rendimentos experimentais. Como em

qualquer processo de computação, uma maior precisão no ajuste requer mais iterações do algoritmo, aumentando o tempo de computação e também o risco de divergência dos resultados.

A figura 2.4 apresenta a janela principal da interface do ERYA-Bulk. Antes de iniciar o ajuste, esta deve ser preenchida pelo utilizador, com os dados da amostra e condições experimentais. As instruções detalhadas de utilização da interface pode ser encontradas em [13], sendo representada uma rotina típica de trabalho no fluxograma da figura 2.3.

À medida que o utilizador for realizando ajustes, deverá melhorar a tentativa inicial com base nos rendimentos calculados pelo ERYA. Contudo, é preciso manter sempre uma atitude crítica, visto que dependendo do tipo de amostra e da abundância dos elementos há rendimentos e matrizes de concentrações simulados que podem não fazer sentido.

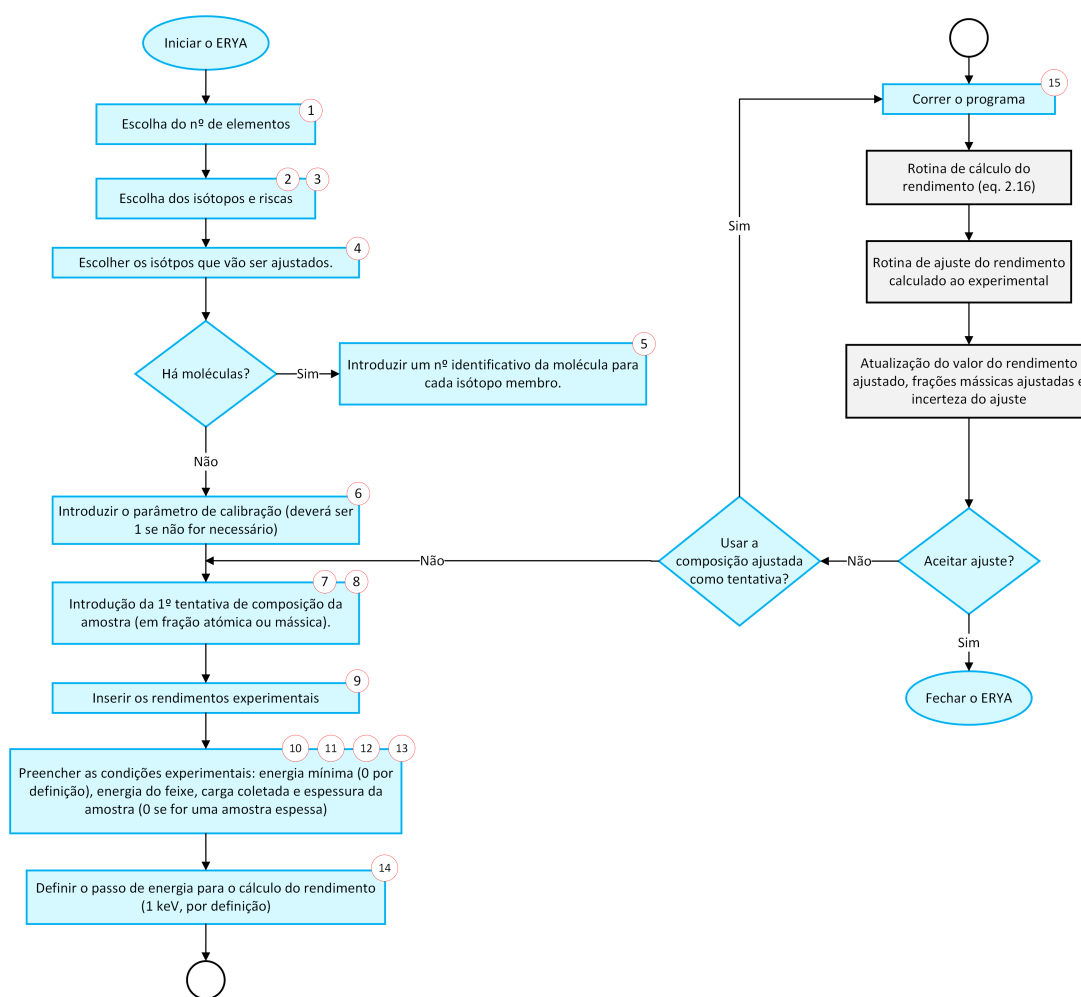


Figura 2.3: Fluxo de trabalho no ERYA. Desenhado com base em [13, 14].

2.4. PIGE: EMISSÃO DE RAIOS- γ INDUZIDA POR PARTÍCULAS

ERYA - Emission Radiation Yield Analysis

Element	Gamma Peak (keV)	Fit	Fixed Ratio Group Number	Cross-Section Calibration Parameter	Mass Composition Initial Guess	Atomic Composition Initial Guess	Theoretical Yield	Experimental Yield	Fitted Yield	Fitted Atomic Composition	Fitted Comp
23Na	440	<input type="checkbox"/> Fit ?		1	0	0.266667	108061.848786		108061.848786	0.266667	0.45288
24Mg	1369	<input type="checkbox"/> Fit ?		1	0	0.133333	17.705943		17.705943	0.133333	0.23622
7Li	478	<input type="checkbox"/> Fit ?		1	0	0.600000	362038.627383		362038.627383	0.600000	0.31094

Number Elements: 3
 Minimum Energy(keV): 0
 Maximum Energy(keV): 2000
 Step Size (keV): 1
 Table Step (keV): 0
 Charge (uC): 1
 Thickness (ug/cm²): 0
 Buttons: Clear All, Check Input, Advanced, Run, Export Table, Quit ERYA

Figura 2.4: Janela principal da interface do ERYA-Bulk. Adaptado de [13].

INSTRUMENTAÇÃO EXPERIMENTAL

O trabalho decorreu no acelerador eletrostático Tandem de Cockcroft-Walton de 3 MV do CTN/IST, nomeadamente na câmara de reações nucleares da linha de reações nucleares. Nesta câmara é possível aplicar as técnicas de EBS, NRA e PIGE. Embora não se realize a técnica de *Particle Induced X-Ray Emission* (Emissão de Raios-X Induzida por Partículas) (PIXE), há uma flange preparada para um detetor de raios-X, que no passado já esteve em uso [40]. Neste capítulo segue-se uma descrição do funcionamento do equipamento experimental, com especial destaque para a câmara de reações nucleares e os componentes a adicionar à mesma: o novo porta-amostras e a gaiola de Faraday.

3.1 Setup no Tandem do CTN/IST

3.1.1 Funcionamento de um acelerador tandem de Cockcroft-Walton

Um acelerador tandem possui mais de um estágio de aceleração (tipicamente 2 estágios, existindo no entanto configurações com 3 e 4 estágios) [41]. A existência de múltiplos estágios permite atingir energias numa gama que vai de apenas alguns MeV a dezenas de MeV com um único acelerador eletrostático.

Numa configuração tandem, o 1º estágio de aceleração consiste na aceleração de iões negativos gerados a partir de uma fonte de iões até um terminal de alta tensão positiva, onde está localizado um *stripper*, que tanto pode ser um meio gasoso (tipicamente árgon, como é o caso no acelerador Tandem do CTN/IST) ou um filme fino de carbono. Ao atravessarem esta região os iões negativos sofrem um processo de *stripping* no qual a interação com o *stripper* origina a perda de eletrões das camadas externas do ião, fazendo-o mudar de polaridade. O ião agora positivo segue para o 2º estágio de aceleração, no qual é acelerado desde o terminal de alta tensão positiva até à câmara de reações nucleares. Esta configuração permite obter um feixe no qual os iões têm uma energia final dada pela equação [41, 42]:

$$E_{\text{out}} = E_{\text{in}} + eV_T + qeV_T \quad (3.1)$$

onde q é o estado de carga do ião após o processo de *stripping*, V_T a tensão do terminal de alta tensão, e o valor absoluto da carga do eletrão, E_{in} a energia com que os iões entram no acelerador, isto é, a tensão do eléctrodo de extração da fonte de iões multiplicada pela carga total do ião, tendo geralmente o valor de 15 keV para um ião com um estado de carga $q = 1$ [43], eV_T a aceleração do feixe de iões negativos no 1º estágio, qeV_T a aceleração do feixe de iões positivos no 2º estágio e E_{out} a energia final dos iões.

Os aceleradores tandem podem diferir no mecanismo utilizado para gerar a alta tensão positiva no terminal entre estágios. Os mais antigos e comuns são o gerador de Van de Graaff e o gerador de Cockcroft-Walton desenvolvido por Greinacher em 1921 [44]. Este último consiste num circuito multiplicador de tensão com uma cascata de díodos e condensadores de alta tensão, análogo ao do lado esquerdo da figura 3.1, e foi incorporado na primeira configuração de acelerador tandem, concebida por J.D. Cockcroft e E.T. Walton em 1932 [45], sendo também o mecanismo utilizado no acelerador Tandem do CTN/IST (figura 3.2) [42].

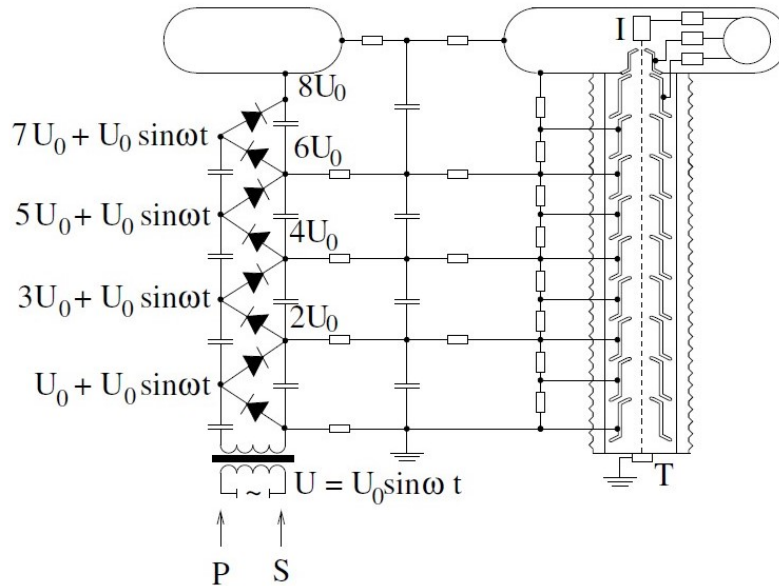


Figura 3.1: Esquema de um acelerador de Cockcroft-Walton de um estágio. Do lado esquerdo observa-se o esquema de circuito multiplicador de tensão composto pelas colunas de condensadores, *pushing column*, P, e *smoothing column*, S. Do lado direito, esquematiza-se o tubo de aceleração, sendo que I designa a fonte de iões (*ion source*) e T o alvo (*target*) [44].

A produção da alta tensão no terminal de Cockcroft-Walton inicia-se gerando um sinal de tensão AC através de um transformador de alta tensão. Este sinal segue para o circuito multiplicador de tensão composto por duas colunas de condensadores: a *pushing column* na qual os condensadores são carregados durante a metade de amplitude negativa de um período de tensão sinusoidal e a *smoothing column* na qual os condensadores

são carregados na outra metade positiva do sinal sinusoidal. Após vários estágios de multiplicação de tensão (4, no caso da figura 3.1), a tensão no diodo final da cascata será idealmente $2nU_0$, onde n é o número de estágios. Contudo, há sempre uma dada queda de tensão média, ΔU , e algum *ripple*, δU , dependentes da corrente DC obtida e que fazem com que na verdade o valor de tensão final seja $2nU_0 - \Delta U \pm \delta U$. Estes fatores podem ser minimizados aumentando a frequência e a capacidade e reduzindo o número de estágios (que tipicamente fica entre 3 e 5) [44]. Para que a aceleração do feixe seja feita da forma mais uniforme possível, o tubo de aceleração é composto por vários elétrodos aos quais a ligação ao circuito de multiplicação de tensão é feita por meio de cadeias de resistências.

Todo o circuito e tubo de aceleração do acelerador Tandem do CTN/IST está enclausurado num tanque de alta pressão (a 6 bar) de gás SF₆. Este gás tem uma tensão de ruptura 3 vezes superior à do ar e por isso permite atingir tensões de 3 MV sem perigo de descargas elétricas [46].

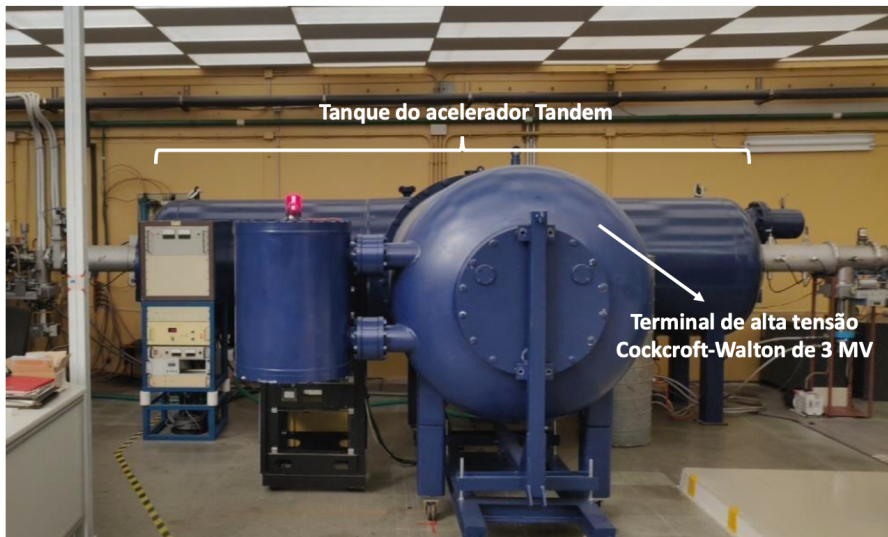


Figura 3.2: O acelerador Tandem de 3 MV do CTN/IST. Tem a forma de um "T" característica de um acelerador tandem de Cockcroft-Walton. Os dois tubos que formam o "T" unem-se na região onde está o *stripper* que consiste num meio gasoso de árgon. Adaptado de [6].

3.1.2 Produção do feixe de iões

Os feixes de iões utilizados na câmara de reações nucleares são produzidos por uma fonte de iões duoplasma. Este tipo de fontes produz feixes de iões através de uma descarga elétrica de dois estágios num meio gasoso. A primeira descarga elétrica dá-se através de emissão termiônica a partir de um filamento, o cátodo, sendo que o eletrodo intermédio da fonte age como ânodo. A forma afunilada do eletrodo intermédio permite concentrar as linhas do campo magnético gerado por um par de solenoides entre a abertura de saída do eletrodo intermédio e o ânodo principal da fonte. Uma segunda descarga dá-se entre o eletrodo intermédio, que agora se comporta como cátodo, e o ânodo principal da fonte.

Devido ao intenso campo magnético, uma grande densidade de plasma fica confinada nesta região de pequeno volume. Daqui os iões que irão constituir o feixe de trabalho no acelerador fluem em direção ao eletrodo de extração [47]. O meio gasoso da fonte é selecionado de acordo com a composição iónica que se pretende para o feixe. É frequente a injeção de H_2 na fonte para gerar feixes de H^- e de CO_2 para gerar feixes de oxigénio, conseguindo-se atingir intensidades de feixe de até $30 \mu A$. A fonte iónica é alimentada por uma fonte de alta tensão (15 kV) e a sua operação é feita controlando a intensidade de corrente no filamento (até 20 A) e nos solenoides ($\approx 0.5 A$), a densidade de gás injetado e monitorizando a corrente de extração (1 mA) e a tensão de disrupção ($\approx 100 V$) [43].

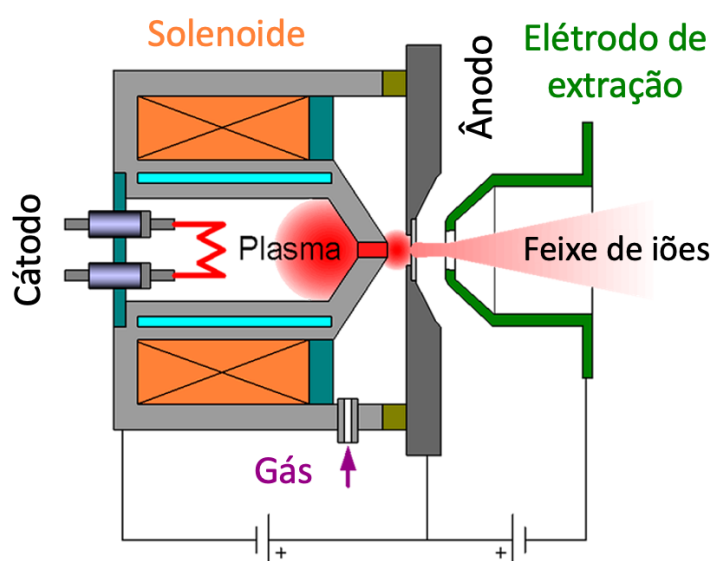


Figura 3.3: Esquema de uma fonte duoplasmão. Adaptado de [47].

3.1.3 Transporte e focagem do feixe de iões

O transporte do feixe da fonte de iões à câmara de reações nucleares processa-se em duas etapas: a etapa de baixa energia (antes do feixe ser acelerado) e a etapa de alta energia (após o feixe ser acelerado). Os componentes principais das duas etapas constam no esquema do sistema de transporte do feixe de iões da figura 3.4.

Na etapa de baixa energia o feixe sai da fonte e passa através dos seguintes componentes: um conjunto de lentes para focar o feixe, um magneto seletor que permite seleccionar as espécies iónicas de razão de massa-carga (m/q) pretendida e defletores XY para controlar a secção reta do feixe. A focagem do feixe é feita no painel de controlo da fonte duoplasmão ao passo que os outros dois componentes são ajustados na consola de controlo do acelerador Tandem.

Na etapa de alta energia, após a saída do acelerador e até à linha de reações encontram-se: um novo conjunto de defletores XY, quadrupólos eletrostáticos de focagem em x e y, um magneto analisador de 90° que faz uma nova seleção de iões de razão m/q desejada,

um triplo de quadrupólos magnéticos de focagem do feixe e um magneto de seleção que permite defletir o feixe 22.5° em direção à linha de reações nucleares. Já na linha de reações nucleares, o feixe começa por atravessar um colimador que consiste numa placa de tântalo com várias aberturas (2, 3 e 5 mm) para definir o tamanho do feixe (figura 3.5), seguindo para um conjunto de defletores XY e depois um duplo de quadrupólos magnéticos, sendo que a entrada na câmara de reações nucleares se efetua por outro colimador. Estes componentes são controlados a partir da consola de controlo do acelerador Tandem.

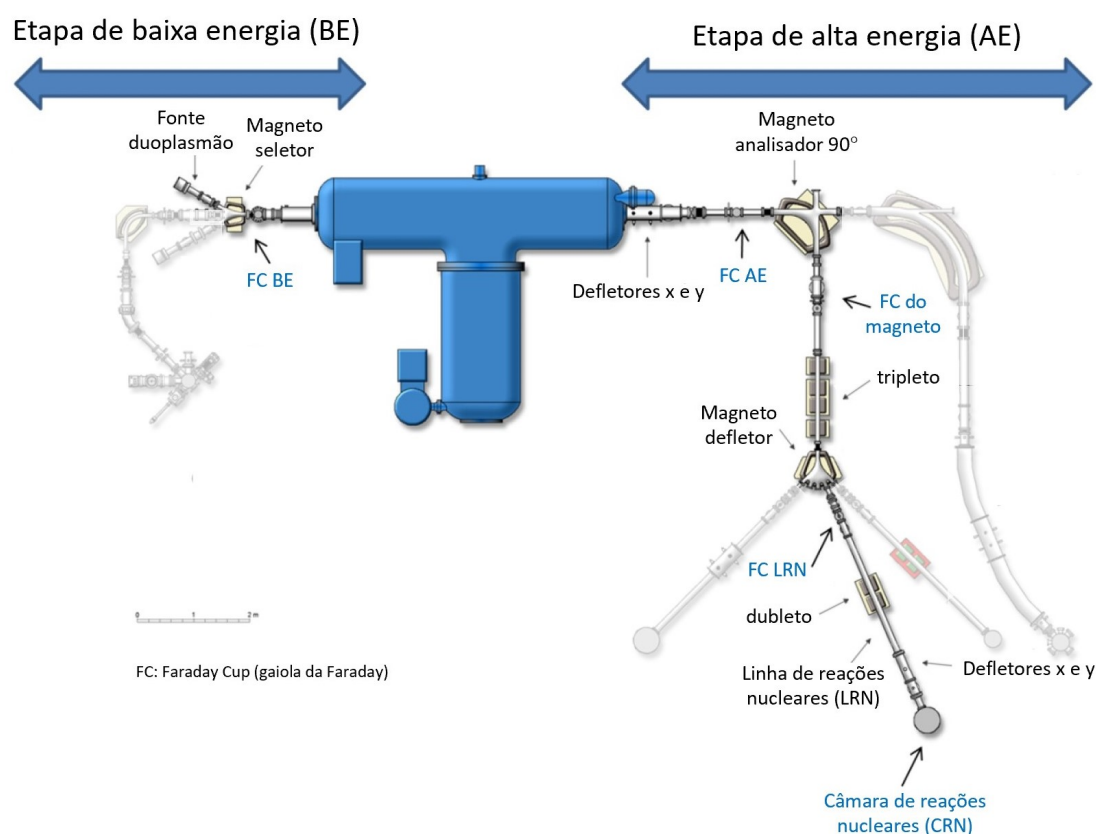


Figura 3.4: Sistema de transporte do feixe de iões desde a sua geração até à câmara de reações nucleares. O sistema de transporte é dividido em duas etapas: a etapa de baixa energia (antes do acelerador) e a etapa de alta energia (após o acelerador). Todas as gaiolas de Faraday (FC) utilizadas para medir a corrente do feixe ao longo do seu percurso estão identificadas no esquema a azul, incluindo-se a própria câmara de reações nucleares que funcionava até este projeto como uma gaiola de Faraday para efeitos de medição da carga. Adaptado de [43].

A medição de carga no *set up* do acelerador Tandem é feita essencialmente através de várias gaiolas de Faraday ao longo do percurso do feixe. Contam-se 4 gaiolas de Faraday ao longo de toda a linha, identificadas no esquema de transporte de feixe do acelerador Tandem da figura 3.4. Na figura 3.6 encontra-se uma gaiola de Faraday de cobre utilizada na linha de reações nucleares.

É possível também ter uma ideia da corrente do feixe utilizando a placa de tântalo

do sistema de colimadores (figura 3.5). Se esta for colocada manualmente de forma a interceptar o feixe na zona sem furos da placa, a corrente coletada é recolhida por um cabo elétrico vermelho ligado à placa (atrás da placa no canto superior esquerdo na figura 3.5) [38].

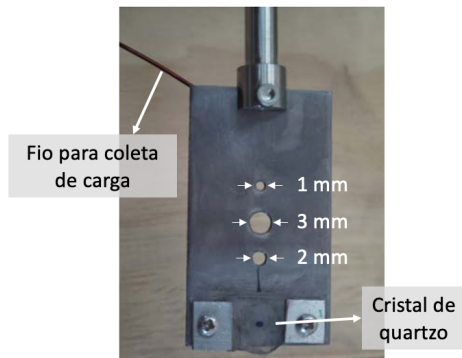


Figura 3.5: Colimador de tântalo. Possui 3 aberturas (de 2, 5 e 3 mm) para passagem do feixe [38].



Figura 3.6: Gaiola de Faraday de cobre utilizada para medições de carga na linha de Reações Nucleares [38].

3.2 Câmara de Reações Nucleares

3.2.1 Constituição geral

A linha de reações nucleares termina numa câmara de vácuo, designada câmara de reações nucleares, onde o feixe encontra o alvo. A câmara tem uma geometria cilíndrica com 268 mm de diâmetro externo e 4 mm de espessura de parede. Pelo esquema da figura 3.8 pode-se perceber que flanges existem na câmara e na figura 3.7 é possível ver o interior da mesma e os componentes principais que atualmente comporta [38]:

- Dois detetores de partículas Canberra *Passivated Implanted Planar Silicon* (PIPS) móveis, um designado de MOVE e outro de MOVD para EBS e NRA. Cada detetor tem uma área ativa de 50 mm^2 e uma espessura efetiva de $100 \mu\text{m}$ e está colocado numa caixa de teflon inserida numa caixa de aço-inox com uma abertura de 6 mm de diâmetro. Os detetores são colocados no interior da câmara montados num braço móvel (figura 3.8 - H) comandado manualmente no exterior da câmara. A mobilidade dos detetores permite uma cobertura de ângulos entre 84° e 165° , sendo que estão sempre a uma distância fixa entre si que corresponde a um ângulo de 21° . A resolução dos detetores foi verificada experimentalmente neste projeto, com uma fonte tripla- α (^{241}Am - ^{239}Pu - ^{244}Cm), concluindo-se que têm uma resolução de 26 keV para partículas α de 5486 keV emitidas pelo isótopo ^{241}Am ;
- Um detetor cilíndrico de cristal de germânio hiper-puro para a deteção de radiação γ , modelo GEM-45190-P HPGe manufaturado pela EG&G Ortec (figura 3.8 - E). Este detetor é arrefecido através de um tanque com azoto líquido. Em termos de

dimensões, o cristal tem um diâmetro de 64.0 mm, comprimento de 62.6 mm e está colocado a uma distância de 55.5 mm do alvo, fazendo um ângulo de 130° com a direção do feixe;

- Um sistema de colimadores de metal com um suporte de PVC por onde o feixe entra na câmara (figura 3.8 - A). É uma peça fundamental que permite efetuar medições da corrente do feixe e saber a largura da secção reta do mesmo;
- Um *beam stopper* composto por um tubo de aço-inox AISI304 que termina numa chapa de tântalo, assentado num sistema de movimentação vertical e horizontal (figura 3.8 - C). É o destino final do feixe após atravessar uma amostra fina (numa amostra espessa, o feixe é travado na própria amostra). É importante que estes iões fiquem aprisionados no *beam stopper*, pois tal impede que estas partículas voltem a atingir novamente os detetores ou as amostras. Adicionalmente, a forma alongada do *beam stopper* suprime também eletrões secundários provenientes da interação do feixe com o mesmo;
- Um canhão de eletrões que emite um feixe de eletrões direcionado ao alvo para facilitar o escoamento de carga em amostras isolantes, ao introduzir eletrões que combinados com os iões do feixe a neutralizam. Quando se utilizam amostras isolantes, mesmo com correntes baixas como da ordem de 10 nA, surgem pequenas faíscas desde a amostra até ao condutor mais próximo. Importa referir que este canhão de eletrões era colocado num suporte de alumínio que ficará sem efeito após este trabalho. O canhão de eletrões deverá ser posicionado na nova gaiola de Faraday.

No respeito do canhão de eletrões, o fluxo de eletrões emitidos poderá afetar a medida de carga, no sentido em que é mais uma corrente a considerar em direção ao porta-amostras. No caso desta influência ser significativa, poderá ser resolvida ligando eletricamente entre si o canhão de eletrões, o porta-amostras e a gaiola de Faraday e isolando o conjunto da câmara, como sugerido em [37].

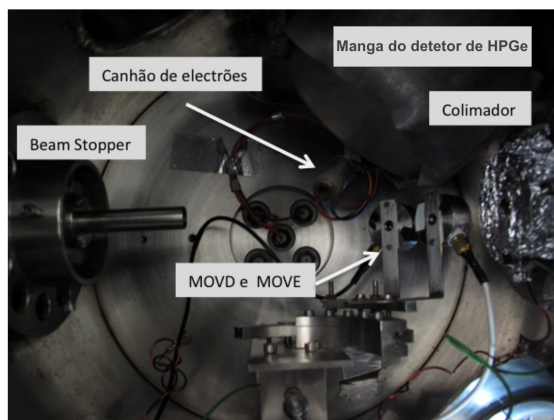


Figura 3.7: Componentes principais da câmara de reações nucleares. Adaptado de [38].

3.2. CÂMARA DE REAÇÕES NUCLEARES

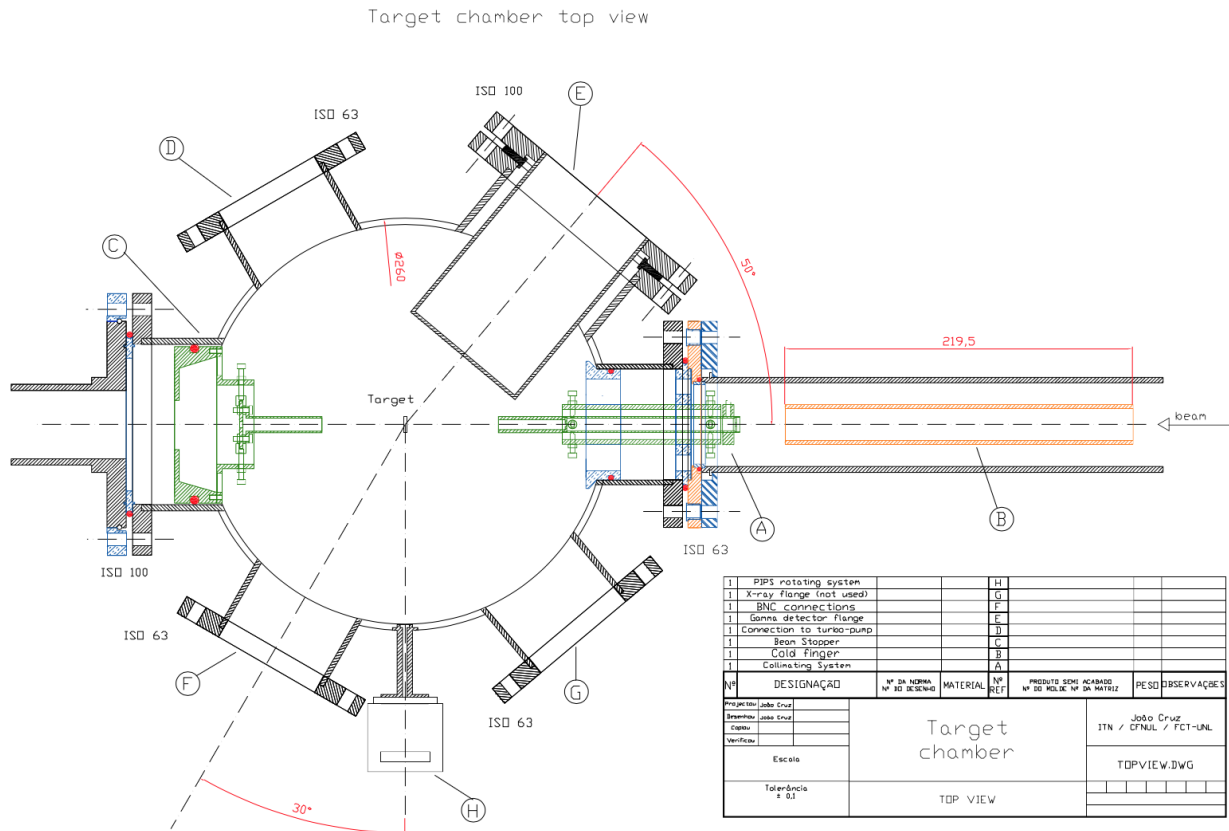


Figura 3.8: Esquema de um corte horizontal da câmara de reações nucleares vista de cima. Esquema de cores: aço-inox AISI304 (verde), outros metais (laranja), isolante (azul), o-rings (vermelho) [48]. Quando foi feito este esquema a câmara pertencia ao acelerador Van de Graaff, tendo sofrido pequenas alterações à entrada, no colimador, quando foi transferida para o acelerador Tandem [38].

É possível fazer vácuo separadamente na câmara e no resto da linha de reações nucleares e em ambas há a opção de fazer apenas vácuo primário até cerca de 10^{-2} mbar com uma bomba rotatória ou alto vácuo de 10^{-7} mbar com recurso a uma combinação de bomba rotatória e bomba turbo molecular [38].

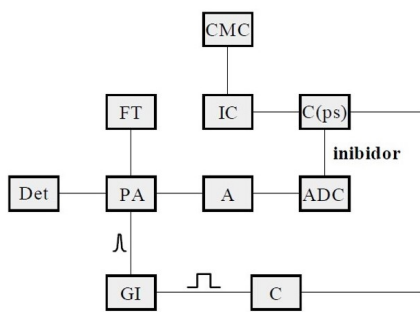
Atualmente a recolha de carga na câmara é feita com recurso a um integrador de corrente. A carga recebida pelo porta-amostras e pela câmara é recolhida através de cabos elétricos e direcionada para o integrador de corrente por um cabo coaxial. Alternativamente, recolhem-se espetros de RBS de amostras conhecidas e determina-se a carga recebida pela amostra a partir do ajuste do espetro.

3.2.2 Eletrónica do sistema de deteção

A nível da eletrónica dos sistemas de deteção, é apresentado um esquema feito por Mateus [37] na figura 3.9. Tanto para os detetores de partículas, como para o de radiação gama, há sempre um segmento do esquema comum que consiste em: detetor (Det) →

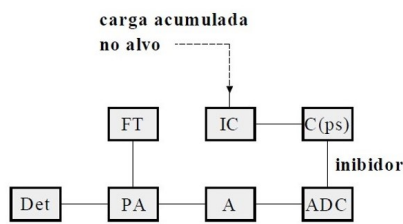
pré-amplificador (PA) → amplificador (Amp) → conversor analógico-digital (ADC). A esta sequência, junta-se a carga integrada que vem do integrador de corrente num segmento em paralelo: integrador de corrente (IC) → contador com pré-seleção C(ps) → amplificador (Amp).

A principal diferença entre os sistemas de detecção reside em alguns componentes adicionais no caso do detetor de radiação gama, que desempenham a função de correção do tempo morto de análise (parâmetro ignorado no caso dos detetores de partículas por ser constante e bastante baixo). Contudo, mesmo aplicando esta compensação continua a ser necessário trabalhar em condições de feixe estável [37].



Eletrónica dos sistemas de detecção de radiação

CMC - circuito de medida de carga
 IC - integrador de corrente
 C(ps) - contador com pré-seleção
 Det - detetor
 FT - fonte de alta tensão
 PA - pré-amplificador
 A - amplificador
 GI - gerador de impulsos
 C - contador
 ADC - conversor analógico digital



Eletrónica dos sistemas de detecção de partículas

IC - integrador de corrente
 C(ps) - contador com pré-seleção
 Det - detetor
 FT - fonte de alta tensão
 PA - pré-amplificador
 A - amplificador
 ADC - conversor analógico digital

Figura 3.9: Esquema do circuito de eletrônica de detecção de radiação gama e de partículas [37].

3.2.3 Porta-amostras



Figura 3.10: Porta-amostras anterior.



Figura 3.11: Novo porta-amostras.

As amostras são colocadas no interior da câmara num porta-amostras. O porta-amostras atual tem capacidade para apenas 4 amostras e é dotado de movimento vertical manual (figura 3.11). No entanto, já foi desenhado e fabricado por Silva [6] um novo porta-amostras (figura 3.10) pensado para ser automatizado. Este novo porta-amostras tem capacidade para 12 amostras quando utilizadas lâminas de $10 \times 30 \text{ mm}^2$ e 6 amostras quando utilizadas lâminas de $16 \times 30 \text{ mm}^2$, visto que é possível inserir 4 amostras ou 2 amostras, respetivamente, em cada uma das 3 faces. Os pequenos espaços laterais entre duas faces de colocação de amostras servem para que o feixe que atravessa uma amostra na face diametralmente oposta possa sair em direção ao *beam stopper*. Cada uma das 3 peças laterais para inserir amostras pode ser desmontada. No topo do novo porta-amostras há uma pequena abertura onde foi aparafusado um varão para o conectar ao sistema de movimentação do novo porta-amostras descrito na secção 4.2.

O feixe irá bombardear uma amostra de cada vez, nomeadamente, aquela que se encontrar no topo da face do porta-amostras direcionada para o feixe, como ilustrado na figura 3.12.

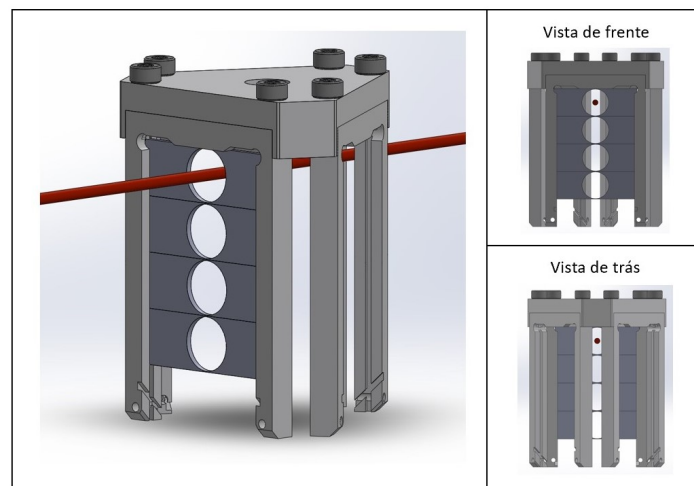


Figura 3.12: Posicionamento do feixe no centro da primeira amostra. O porta-amostras tem 4 lâminas de $10 \times 30 \text{ mm}^2$ inseridas. É apresentada uma vista em perspetiva, de frente e de trás. O feixe de iões está representado por um cilindro vermelho com 2 mm de diâmetro a atravessar o centro da lâmina do topo.

3.2.4 Gaiola de Faraday

Como vimos na secção 1.3, a medição da carga acumulada no alvo deve ser feita com a maior precisão possível.

A implementação de medição direta de carga na câmara de reações nucleares do acelerador Tandem do CTN/IST consistia em utilizar a própria câmara de reações como uma gaiola de Faraday, recolhendo com um cabo coaxial a carga recebida pela câmara e pelo porta-amostras. Ao longo de anos de experiências verificou-se que surgem correntes de fuga, especialmente relevantes quando se utilizam correntes de feixe da ordem dos nA. É

também sabido que é particularmente difícil garantir o isolamento das paredes da câmara ao nível dos nA, especialmente se esta tiver muitos fios e componentes, como é o caso da compacta e bem equipada câmara de reações nucleares. Até a humidade pode provocar condução indesejada em junções isoladas e a eletricidade estática derivada de movimentos dentro da câmara pode acumular carga [7]. Neste contexto, surge a ideia de envolver o porta-amostras numa gaiola de Faraday que recebe os eletrões secundários emitidos. Estes, em conjunto com a carga recolhida do porta-amostras, serão transmitidos pelo cabo coaxial para o integrador de corrente. Garantindo um bom isolamento da gaiola de Faraday em relação ao resto do sistema, espera-se uma minimização do ruído elétrico, um aumento da precisão da leitura da carga que incide numa amostra e, conseqüentemente, da precisão dos cálculos de frações mássicas.

A primeira gaiola de Faraday para a câmara de reações nucleares foi desenvolvida por Mateus [37] quando a câmara de reações nucleares ainda estava no acelerador Van de Graaf. Contudo, a gaiola de Faraday então concebida deixou de ser compatível com a câmara devido à adição do sistema de movimentação dos detetores de partículas [6, 38]. Passados alguns anos a trabalhar sem gaiola de Faraday, Silva [6] desenvolveu na sua dissertação de mestrado o primeiro protótipo de uma gaiola de Faraday para a câmara atual. Este trabalho partiu desse protótipo, começando pela verificação do alinhamento da gaiola na câmara. O porta-amostras tem de ser posicionado de forma a que uma das 3 faces esteja alinhada com o plano perpendicular a um feixe que passe no centro da câmara, visto que o feixe tem de colidir com a amostra precisamente no centro da câmara. Os cálculos efetuados em programas como o ERYA têm como base esta condição para a determinação do ângulo sólido do detetor.

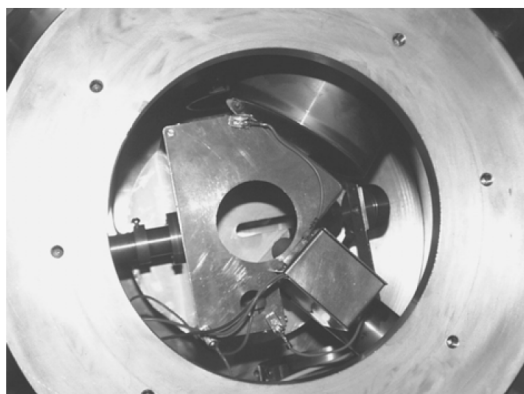


Figura 3.13: Gaiola de Faraday concebida por Mateus [37]. Utilizada quando a câmara ainda fazia parte do acelerador Van de Graaff e não tinha o sistema de movimentação dos detetores de partículas.

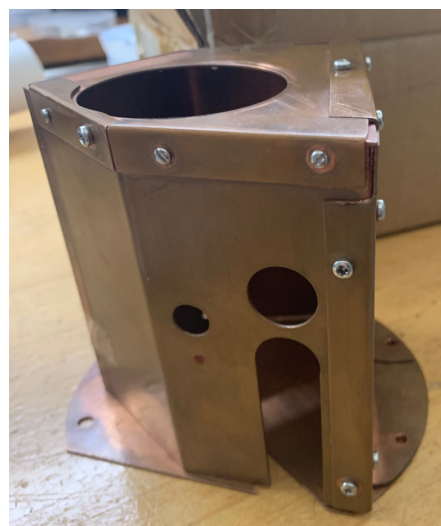
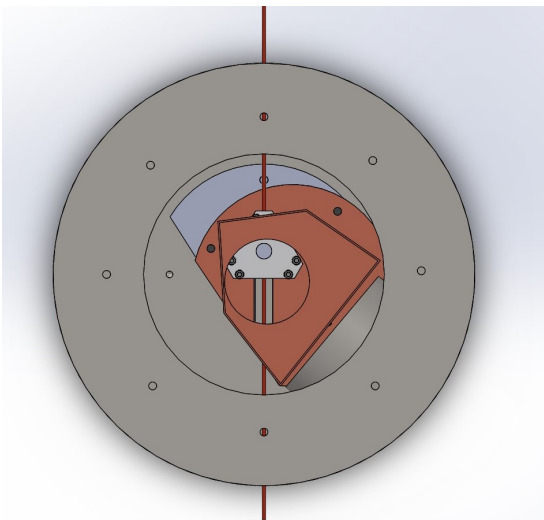
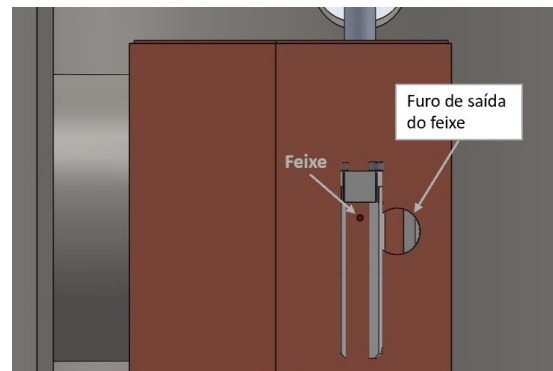


Figura 3.14: Gaiola de Faraday concebida por Silva [6]. Foi desenhada para o sistema de movimentação do novo porta-amostras, embora não tenha chegado a ser utilizada.

Dado a câmara ter dimensões reduzidas e ainda faltarem peças no sistema de automatização do porta-amostras, foram feitas várias simulações 3D em SOLIDWORKS para confirmar o alinhamento da gaiola. Desenhou-se uma versão simplificada da câmara e colocou-se o porta-amostras alinhado com o centro da câmara (isto é, com o topo da primeira amostra no centro da câmara) e a gaiola. A simulação permitiu concluir que haviam erros claros de alinhamento: (1) o furo para a passagem do porta-amostras estava na posição errada como se vê na figura 3.15a e era muito justo, deixando apenas cerca de 0.5 mm de folga; (2) o furo de saída do feixe de iões estava na posição errada como se constata pela figura 3.15b e (3) um furo concebido na eventualidade de uma implementação da técnica de PIXE tinha também a posição incorreta em relação ao centro da flange que poderá levar um detetor de raios-X.



(a) Posicionamento da gaiola antiga. O porta-amostras sai fora da abertura no topo da gaiola e até da própria face de topo.



(b) Furo de saída do feixe descentrado em relação ao feixe (ponto a vermelho).

Figura 3.15: Simulação da posição da gaiola de Faraday desenvolvida por Silva [6] na câmara.

Após várias tentativas de recentramento da gaiola, concluiu-se que as incoerências eram demasiadas para que esta fosse aproveitada, tendo-se idealizado uma nova gaiola que consta na figura 3.16. Neste novo protótipo, foram corrigidas as posições de todos os furos desalinhados e foi aumentada a folga entre o porta-amostras e a abertura da gaiola para a passagem do mesmo para cerca de 2 mm. Foram ainda incluídos novos elementos como um *beam stopper* acoplado à gaiola de Faraday, que deverá terminar numa pequena chapa de tântalo aparafusada e um tubo para colocação de um canhão de eletrões direcionado para o centro da câmara. A precisão ideal para o fabrico desta peça vai além do que é necessário num elemento simples de blindagem e está no extremo das capacidades de uma oficina comum, mas ainda assim considerou-se essencial tentar incorporar estes elementos. Foram discutidas diversas soluções com o Eng. Faustino da oficina do Departamento de Física da FCT/UNL, dentro das possibilidades de maquinaria

e materiais disponíveis. Após várias tentativas sem sucesso no sentido de encontrar uma forma mais regular para a gaiola, satisfazendo as restrições impostas pela geometria da câmara, decidiu-se manter a forma pentagonal irregular com dimensões ligeiramente diferentes.

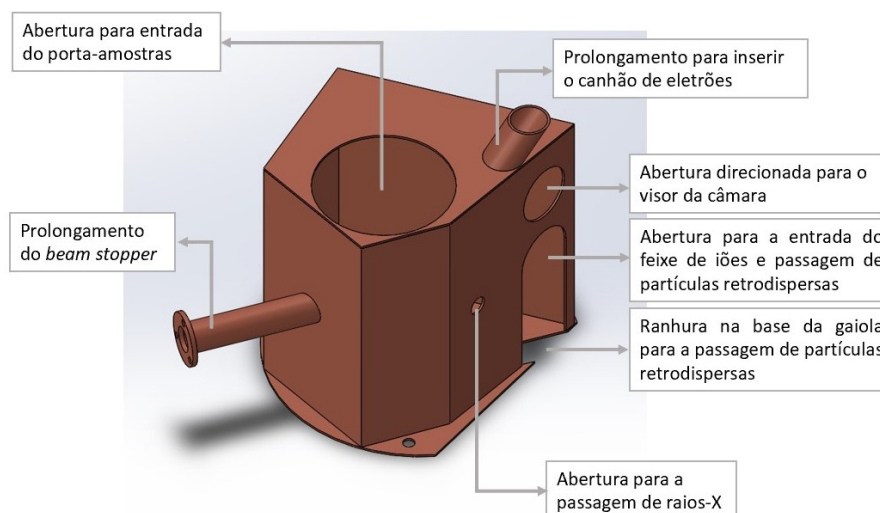


Figura 3.16: Nova gaiola de Faraday idealizada. A legenda indica a funcionalidade de cada abertura e prolongamento.

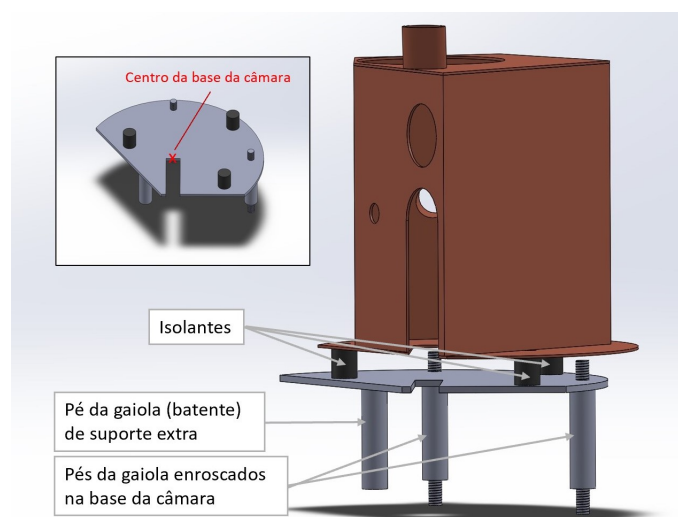


Figura 3.17: Fixação da gaiola na câmara. Aproveitou-se a base de aço inox já existente e com três furos coincidentes com a base de cobre. Entre estes três furos colocaram-se pequenas peças de plástico para isolamento da gaiola. São utilizados três "pés" para suportar a gaiola: dois que se encaixam na base de aço inox e enroscam na base da câmara fazendo 90° entre si e um batente para garantir suporte extra.

A gaiola não pode tocar em nenhum componente e deve ficar com uma face paralela à secção reta do detetor gama e de forma a que cubra totalmente a área da mesma, visto que

a constituição do espaço atravessado pela radiação γ antes de atingir este detetor contribui para o cálculo da perda de energia da radiação e é tida em conta na determinação da eficiência do detetor.

Para acoplar a gaiola à câmara, manteve-se a solução de duas bases, explorada por Silva [6], mas não concretizada e com peças em falta. Como se vê na figura 3.17, utilizou-se uma base de aço, inicialmente concebida por Mateus [37] para a sua gaiola, para fazer a ligação à base da câmara com 2 parafusos de rosca M5 e um bastão para suporte extra. Por cima da base de aço, foi colocada a base de cobre concebida por Silva [6] para o seu protótipo, fixa por 3 isolantes, de forma a isolar eletricamente a gaiola de Faraday da câmara. A gaiola por sua vez deverá assentar na base de cobre por meio de um mecanismo de encaixe (não representado na simulação da figura 3.17), para que possa ser facilmente colocada e removida.

Com base no desenho final, mandou-se construir a gaiola na oficina do Departamento de Física da FCT/UNL. Face à precisão necessária, decidiu-se primeiro construir a nova gaiola com todas as aberturas necessárias (figura 3.16). Só depois foram adicionados os tubos para o *beam stopper* e canhão de eletrões, visto que a inclinação destes elementos em relação às faces que os deverão comportar dificulta a sua execução. A posteriori, fizeram-se recortes extra na face que recebe o feixe e na face do detetor gama devido à sua possível interceção com o percurso angular dos detetores de partículas móveis.

A ligação da gaiola à câmara, com isolamento, é feita através dos seguintes elementos: 3 parafusos (os "pés" da gaiola), a base de aço da gaiola antiga concebida por Mateus, 3 peças isolantes e a base de cobre concebida por Silva para a sua gaiola. A ligação destas peças é representada na figura 3.18 e foram seguidos os seguintes passos na conceção do sistema:

- Foram concebidas nas oficinas as peças isolantes posicionadas entre as duas bases;
- Os "pés" da gaiola foram concebidos adaptando 3 parafusos com roscas M5 em ambos os lados. A altura dos parafusos foi ajustada de acordo com a espessura das bases e dos isolantes, de forma a que o furo de saída do feixe e o colimador por onde o feixe entra na câmara ficassem centrados;
- Os 3 "pés", que fazem a ligação da câmara à base de aço, são diferentes devido às restrições da câmara: o "pé" próximo da peça de movimentação dos detetores de partículas tem um lado liso que apoia na câmara e outro com rosca M5 para prender à base de cobre, o "pé" que fica por baixo do detetor gama tem uma rosca M5 para aparafusar à câmara e na outra face uma saliência não roscada que encaixa na base de aço e, por fim, o outro "pé" tem os dois lados roscados e é aparafusado à câmara e à base de aço;
- Foi concebido o mecanismo de encaixe da gaiola na base de cobre. Este consiste em duas barras metálicas, com 1 mm de espessura entre si, soldadas na base, visíveis na figura 3.18a;

- Por fim, foram feitos alguns cortes na base de cobre para garantir que esta não interferia com o percurso dos detetores de partículas.

Todas as peças que compõem a gaiola podem ser consultadas no apêndice C, assim como os desenhos técnicos da mesma no apêndice B.

A montagem da gaiola de Faraday e sua colação na câmara de reações nucleares deve seguir os seguintes passos:

1. Aparafusar o "pé" que ficará do lado do manípulo de movimentação dos detetores de partículas à base de aço;
2. Fixar as 3 peças isolantes entre as duas bases;
3. Aparafusar os restantes dois "pés" à câmara;
4. Desviar os detetores de partículas para cima;
5. Colocar cuidadosamente na câmara o conjunto bases+isolantes+"pé" previamente montado;
6. Fixar com uma anilha e uma porca o "pé" visível na base de aço;
7. Encaixar a gaiola de Faraday na base de cobre.



(a) Posicionamento das bases.



(b) Posicionamento da gaiola (por encaixe).

Figura 3.18: Colocação da nova gaiola de Faraday na câmara de reações nucleares.

SISTEMA DE AUTOMATIZAÇÃO DO PORTA-AMOSTRAS

Este capítulo é dedicado inteiramente ao desenvolvimento e funcionamento do sistema de automatização do novo porta-amstras. Iniciar-se-á por uma descrição geral do sistema, seguindo-se uma apresentação mais detalhada de todo o *hardware* e *software* que o compõe e terminando-se com uma breve discussão de algumas questões de resolução e calibração do sistema. O leitor pode alternativamente aceder ao *software* no [GitHub](#).

4.1 Descrição geral

O objetivo do sistema de automatização do porta-amstras é controlar o movimento do porta-amstras remotamente através de uma interface intuitiva. O sistema de automatização do porta-amstras é constituído por 8 componentes principais:

- A interface de comando do porta-amstras;
- Dois motores de passo híbridos de íman permanente de 2.8 V, 0.44 N de torque, 1.8° por passo e veio de 5 mm da RS PRO, referência N° 535-0489;
- Um controlador de motores de passo, modelo G540 4-Axis Drive System da Gecko Drive Motor Controls. Este equipamento tem capacidade para controlar até 4 motores de passo, mas neste sistema serão utilizados apenas os eixos X e Y. Entre as características do controlador destaca-se o facto de converter cada passo do motor em 10 micro passos, garantindo alta precisão de movimento;
- Uma fonte de tensão da RS PRO de 48 V DC, 6.7 A e 300 W para alimentar o controlador, que por sua vez alimenta os motores;
- Um arduino Mega 2560;
- Uma plataforma rotacional de bombeamento diferencial de 2 estágios com flange DN40CF da LewVac. A plataforma rotacional vem com uma escala de Vernier que

permite obter uma resolução de 0.1° manualmente. Quando operada por um motor, a plataforma rotacional tem uma resolução de aproximadamente 0.3° ;

- Um *linear feedthrough* montado numa flange CF275, modelo N° HTL-275-2 da Accu-Glass Products, Inc. O *linear feedthrough* tem uma amplitude de movimento de 2 in (50.8 mm) e capacidade máxima para uma carga axial e lateral a 50.8 mm da flange de 5 lb (cerca de 2.27 kg). O *linear feedthrough* tem duas escalas: uma escala fixa com uma resolução de 0.025 in (0.635 mm) e uma escala rotacional que permite atingir uma resolução de 0.001 in (0.0254 mm);
- O novo porta-amostras com capacidade para 12 amostras descrito na secção 3.2.3.

O controlo do porta-amostras inicia-se com a introdução de uma posição (z, θ) por parte do utilizador na interface Python, de acordo com o sistema de coordenadas da figura 3.12. O programa calcula a distância a percorrer para atingir esta posição tanto na vertical como angularmente e posteriormente converte-a numa sequência de passos do motor a enviar para o arduino. Esta sequência de passos é interpretada pelo arduino e são enviados um conjunto de impulsos para o controlador dos motores que por sua vez envia impulsos de corrente para cada uma das 4 fases dos dois motores. Os motores, um acoplado à plataforma rotacional e outro ao *linear feedthrough*, fazem mover o respetivo componente e por sua vez o porta-amostras.

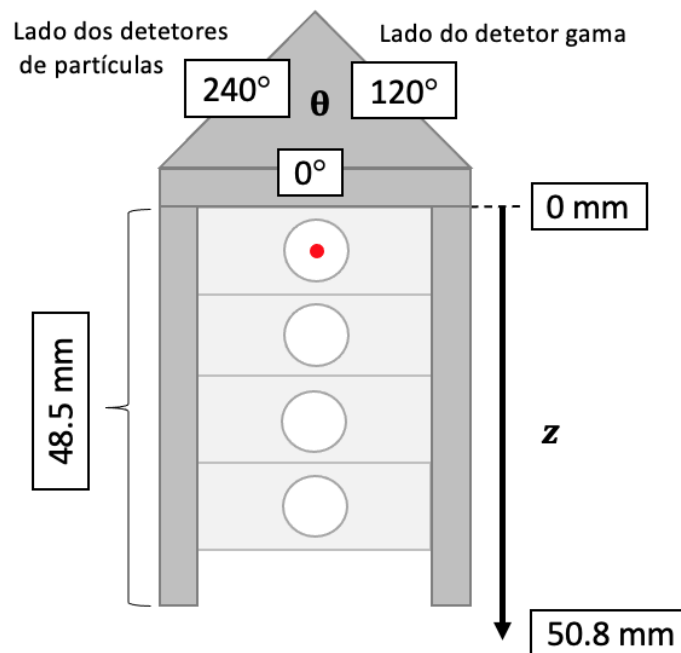


Figura 4.1: Sistema de coordenadas adotado. A vermelho está representada a secção reta do feixe, de modo que a face esquematizada do porta-amostras é perpendicular ao feixe.

4.2 Hardware

4.2.1 Fixação do porta-amostras

O porta-amostras entra na câmara de reações nucleares acoplado à tampa, como é possível observar na figura 4.2. A plataforma rotacional é aparafusada à tampa e por sua vez o *linear feedthrough* é aparafusado à plataforma rotacional. O porta-amostras é conectado à extremidade do *linear feedthrough* por intermédio de uma peça de plástico (a branco na figura 4.2) que garante o isolamento do porta-amostras em relação ao resto do sistema e à câmara.

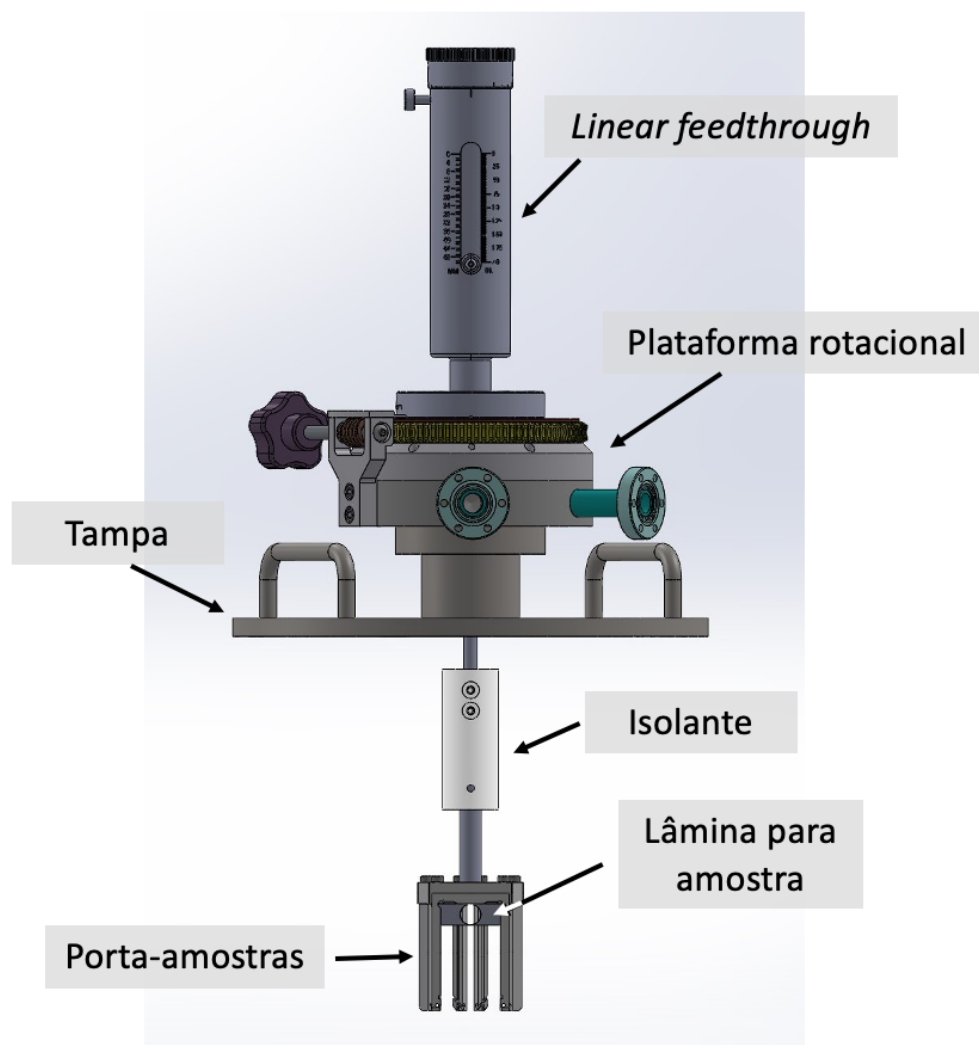
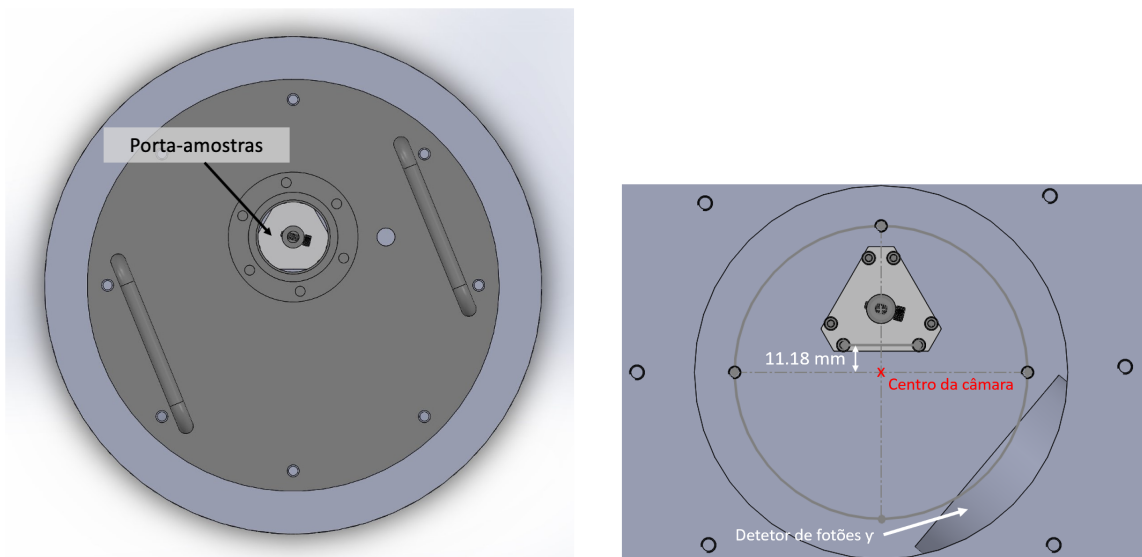


Figura 4.2: Ligação do porta-amostras aos componentes de movimentação e da plataforma rotacional e do *linear feedthrough* à tampa.

Ao contrário do porta-amostras antigo cujo seu centro entrava na câmara alinhado com o centro desta, o novo porta-amostras trifacial deve entrar na câmara com um desvio em relação ao centro da mesma, tal que uma das faces do porta-amostras fique perfeitamente

centrada na câmara. Tendo em conta esta restrição, Silva [6] mandou fabricar uma nova tampa cuja flange tivesse o desvio necessário em relação ao centro da câmara. No entanto, a tampa fabricada não tem o desvio certo em relação ao centro da câmara, como é visível na simulação da figura 4.3b. Existe um desvio de 11.18 mm do porta-amostras em relação ao centro da câmara. Esta situação impossibilita a testagem do sistema de automatização, visto que o alinhamento do sistema é crucial para cálculos críticos como a eficiência dos detetores. No apêndice B é possível consultar o desenho da nova tampa com o desvio corrigido. Esta deverá ser fabricada de futuro, sendo a única peça em falta para pôr o sistema a funcionar na câmara.



(a) Vista de cima da câmara com a tampa desenhada por Silva.

(b) Vista de cima do interior da câmara com o porta-amostras posicionado de acordo com a tampa desenhada por Silva.

Figura 4.3: Desvio da flange da tampa desenhada previamente por Silva [6].

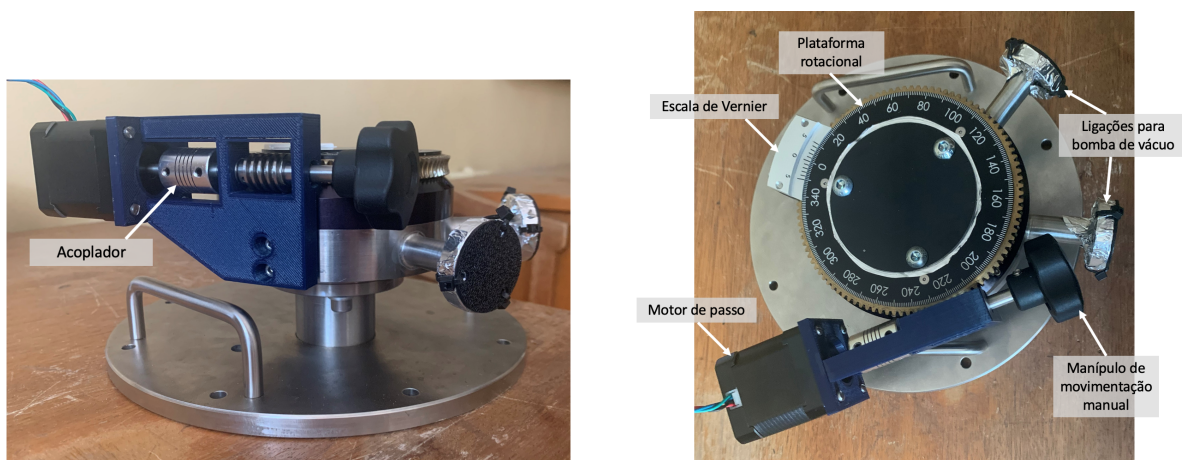
4.2.2 Fixação dos motores

A ligação dos motores ao *linear feedthrough* e à plataforma rotacional foi feita recorrendo a acopladores de baixo custo monetário, muito utilizados em impressoras 3D para conectar varões a motores de passo semelhantes aos utilizados neste sistema. Estes acopladores têm ranhuras laterais que lhes conferem uma certa flexibilidade de modo a contrariar as vibrações laterais do motor quando em funcionamento. Foram adquiridos 2 acopladores com 19 mm de diâmetro maior, 25 mm de altura, um furo numa das bases com 5 mm de diâmetro e outro na base oposta de 6 mm de diâmetro. O furo de 5 mm coincide com o diâmetro do veio do motor, ao passo que o furo de 6 mm num dos acopladores teve de ser alargado para cerca de 6.5 mm para encaixar no veio da plataforma rotacional e no outro acoplador para cerca de 9.5 mm para encaixar no veio do *linear feedthrough*.

Foram desenhadas e imprimidas duas peças 3D para fixar os motores com aberturas para a passagem dos veios e dos acopladores, cujos desenhos técnicos detalhados podem

ser consultados no apêndice B. A principal função destas peças é sustentar os motores, num caso o que liga ao *linear feedthrough* e no outro o que liga à plataforma rotacional. Perante a possibilidade de se poderem construir estes componentes com material de baixo custo, tendo sido disponibilizada uma impressora 3D no CTN/IST, ainda que tenha sido gasto algum tempo e material extra a testar protótipos na impressora 3D, tal não justificou a aquisição de componentes especializados para a fixação dos motores aos componentes em causa desenvolvidos pelos fabricantes Accu-Glass Products, Inc. e LewVac. O uso dos componentes desenvolvidos no CTN/IST tem boas perspetivas para uma solução a médio prazo, contudo o ideal seria o fabrico das peças num material mais resistente e que suportasse melhor as vibrações do motor.

Foram testados alguns protótipos na impressora 3D, para ter uma noção do tamanho ideal dos furos e da capacidade de suporte do ácido poliláctico (PLA), o material utilizado para impressão. A solução final para a ligação ao motor e encaixe na plataforma rotacional consta na figura 4.4 (peça azul) e permite manter a manivela de movimentação manual e simultaneamente a ligação ao motor. A peça desenvolvida para o *linear feedthrough* é apresentada na figura 4.5a (peça azul) e neste caso a solução tem um inconveniente a apontar: só se pode utilizar a manipulação automática e manual do *linear feedthrough* alternadamente. Decidiu-se retirar o manipulador de movimentação manual que continha uma escala de precisão da ordem da centésima de milímetro e aproveitar o veio que permitia o seu encaixe para o acoplar ao motor e os 2 furos ao lado do veio para aparafusar a peça de suporte do motor. Para referência, o manipulador é visível no topo do *linear feedthrough* na figura 4.2 e o interior do topo do *linear feedthrough* sem o manipulador, com o veio e os furos, na figura 4.5b. Se por algum motivo for preciso mexer manualmente no *linear feedthrough*, por exemplo, para calibração, é preciso desligar o motor e rodar o acoplador pelas aberturas laterais da peça de suporte.



(a) Peça de suporte (a azul) montada na plataforma rotacional em vista lateral.

(b) Peça de suporte (a azul) montada na plataforma rotacional vista de cima.

Figura 4.4: Acoplamento do motor à plataforma rotacional.

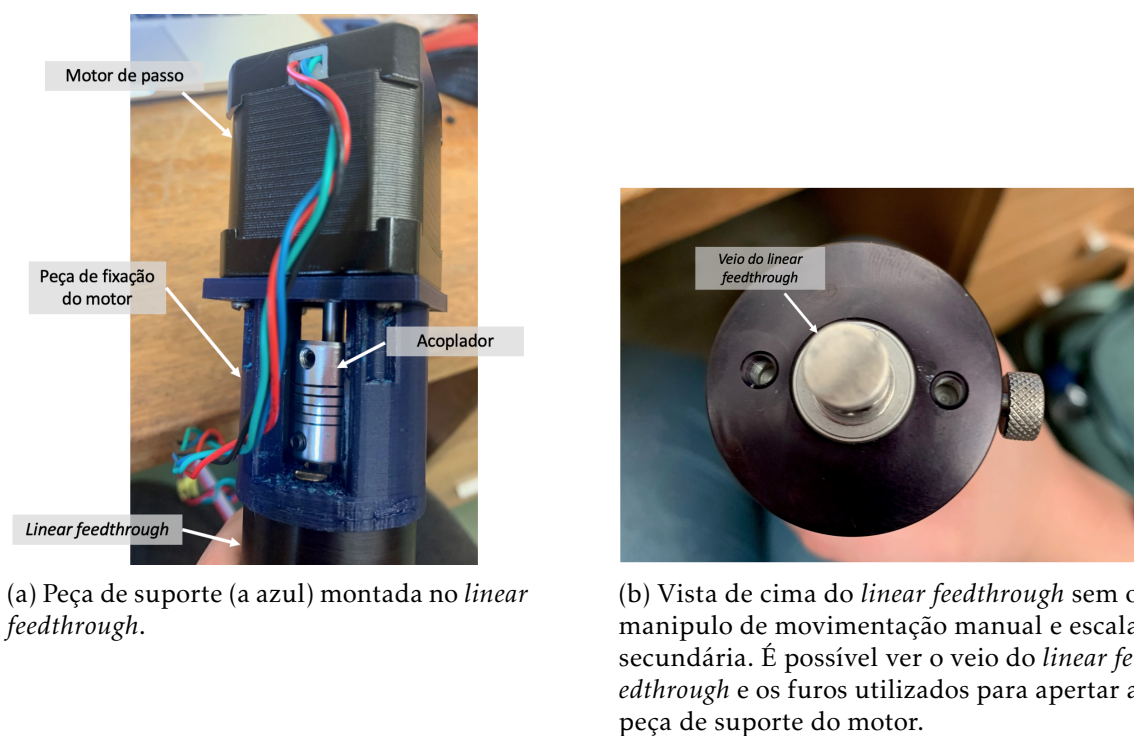


Figura 4.5: Acoplamento do motor ao *linear feedthrough*.

4.2.3 Ligações elétricas

Cada motor é conectado ao controlador através de um cabo DB9, do qual 4 fios estão soldados às 4 fases do motor e ainda dois dos pinos de contacto estão ligados por uma resistência de 1.8 k Ω . Este valor de resistência foi definido com base num requisito do controlador segundo o qual, para todos os motores com corrente nominal até 3.5 A, se deve colocar uma resistência dada por 1000 vezes o valor da corrente nominal em ampères entre os pinos 1 e 5 dos eixos de conexão dos motores ao controlador. Como o motor utilizado tem uma corrente máxima de trabalho de 1.8 A, seleccionou-se uma resistência de 1.8 k Ω .

O arduino é conectado ao controlador através de um cabo DB25. Os fios deste cabo correspondentes a pinos de interesse foram soldados a pequenas peças de encaixe nos pinos do arduino e protegidos devidamente com mangas térmicas nas extremidades.

Por fim, o controlador é alimentado por uma fonte de 47 V DC. Esta fonte foi escolhida de acordo com as especificações do controlador que recomendam a escolha de uma fonte com uma tensão DC mínima, U , tal que $U = 32\sqrt{L}$, onde L é a indutância do motor. Aplicando a equação aos motores de 2 mH utilizados neste projeto, a tensão mínima da fonte terá de ser cerca de 45 V DC. Visto que só se faz uso de 2 motores, embora o controlador tenha capacidade para 4, não se justifica a necessidade de uma fonte de tensão tão elevada, contudo esta já tinha sido adquirida previamente e foi por isso utilizada.

A fonte de tensão é conectada ao controlador no terminal principal e é efetuada uma conexão em curto-circuito entre os pinos 10 e 12, sem a qual o controlador não trabalha

por motivos de segurança. Por outro lado, a fonte de tensão é também conectada à rede e é utilizado um fusível como prevenção a eventuais subidas de corrente que possam danificar o controlador.

O leitor pode encontrar em apêndice um esquema detalhado de todas as ligações efetuadas.

4.3 Software

O *software* é constituído pela interface em Python e pelo código em C++ que comanda o arduino.

4.3.1 Interface: código Python

A nível de ferramentas de programação, a interface foi desenhada recorrendo à biblioteca Tkinter, já utilizada na primeira versão da interface desenvolvida por Silva [6]. Não foi sentida necessidade de mudar de biblioteca, mesmo havendo outras bibliotecas mais avançadas como a PyQt5, visto que a biblioteca Tkinter tinha os objetos necessários para desenhar a nova versão da interface. Simplificadamente, a biblioteca Tkinter permite compôr uma interface gráfica com recurso a *widgets*, objetos como *labels*, *buttons*, *frames*..., que podem ser controlados pelo programador e com os quais o utilizador pode interagir. A estrutura fundamental de qualquer aplicação Tkinter é a seguinte: (1) importam-se os módulos Tkinter necessários; (2) cria-se a janela principal da aplicação; (3) adicionam-se *widgets* à aplicação e (4) executa-se o *main event loop* que percorre o código desde a definição da janela principal e vai dispondo os *widgets* criados.

Foram impostas grandes alterações à estrutura geral do código em relação à primeira versão Silva [6], visto que esta nova versão é desenvolvida com recurso base em programação orientada a objetos. A interface gráfica é criada e comandada a partir de 4 classes. A primeira classe e principal designada “Interface” é responsável por criar a janela da aplicação na qual serão depois inseridos *frames* “principais” que ocupam toda a janela. Cada *frame* principal tem também a sua própria classe onde serão criados todos os *widgets* a inserir no respetivo *frame*, incluindo outros *frames* para agrupar e posicionar certos *widgets*. A aplicação desenvolvida tem 2 *frames* principais: o *frame* “Samples”, no qual o utilizador define a posição dos pontos das amostras a analisar e ainda opcionalmente um nome para cada ponto, e o *frame* “Move”, no qual o utilizador comanda o movimento do porta-amostras entre os pontos definidos.

No *frame* “Samples” pode encontrar-se vários botões e uma área para inserir a informação relativa à posição dos pontos das amostras a analisar.

Podem ser adicionados tantos pontos quantos se queira. Os campos para o preenchimento do primeiro ponto são adicionados automaticamente com o iniciar da aplicação. Para adicionar campos para mais pontos basta clicar no **botão “+”**. É possível apagar pontos utilizando o **botão “-”**, que permite apagar os campos relativos ao último ponto.

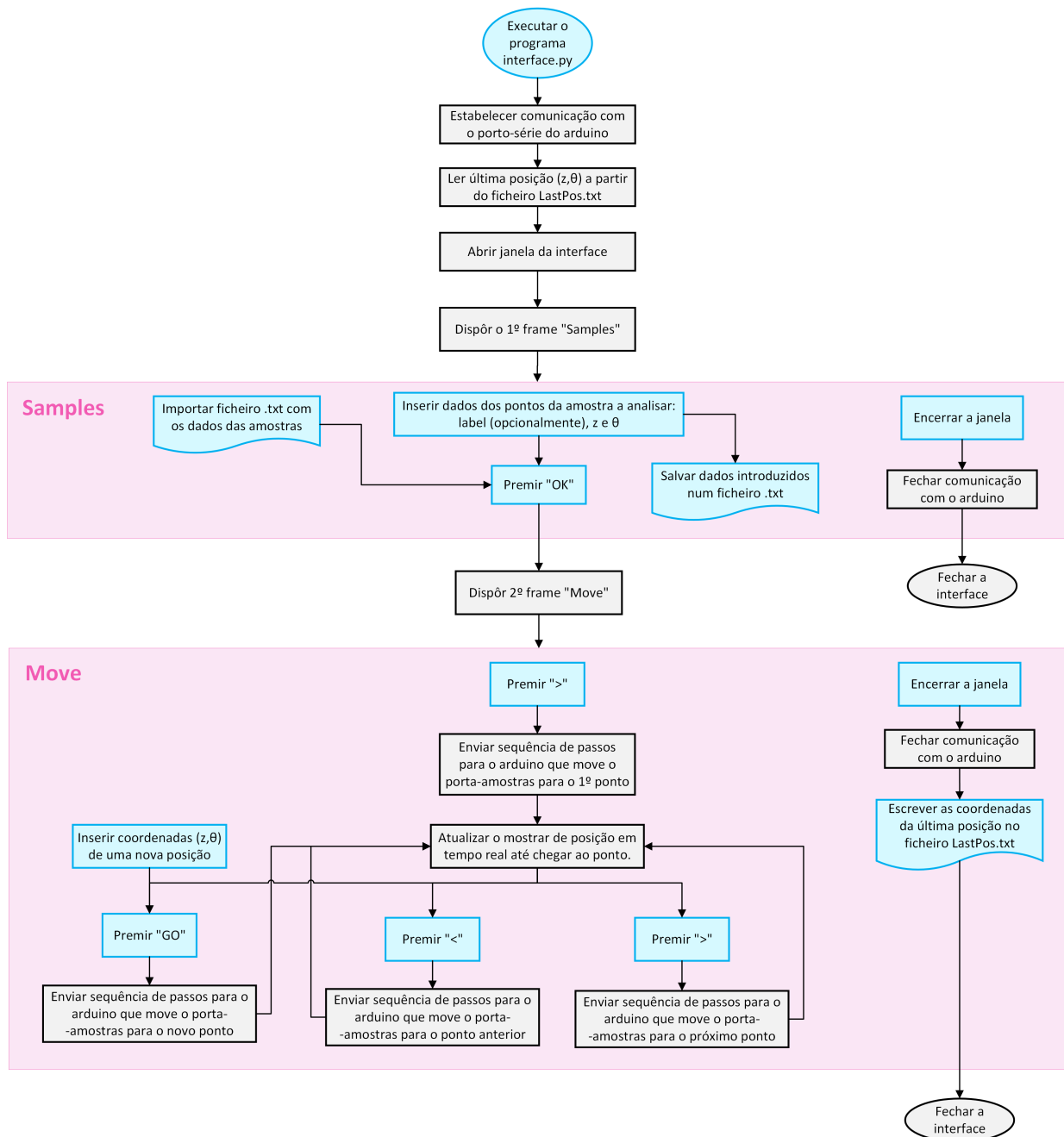


Figura 4.6: Fluxograma de ações principais no decorrer do uso da interface. As ações realizadas pelo utilizador estão sinalizadas a azul.

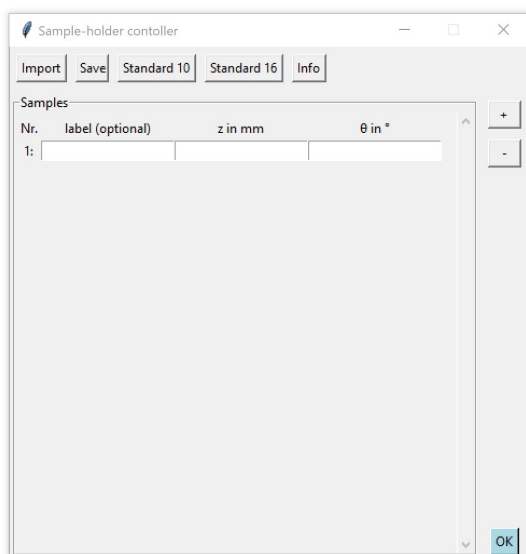
A posição (z, θ) a indicar é uma posição absoluta. Para esclarecer possíveis dúvidas quando às escalas usadas no sistema, ao clicar no botão “Info” é possível visualizar a imagem da figura 4.1 que contém a informação dos limites e direções de movimento rotacional e vertical. As coordenadas z e θ devem ser indicadas em mm e graus respetivamente e podem ser números inteiros ou decimais. Apesar de permitido, não se recomenda ao utilizador inserir números com mais de uma casa decimal porque o sistema só tem precisão decimal tanto em z como em θ . O utilizador tem ainda a opção de dar uma *label*

a cada ponto para facilitar a sua identificação. Se não der qualquer *label* o ponto será automaticamente identificado com "-" no *frame* "Move".

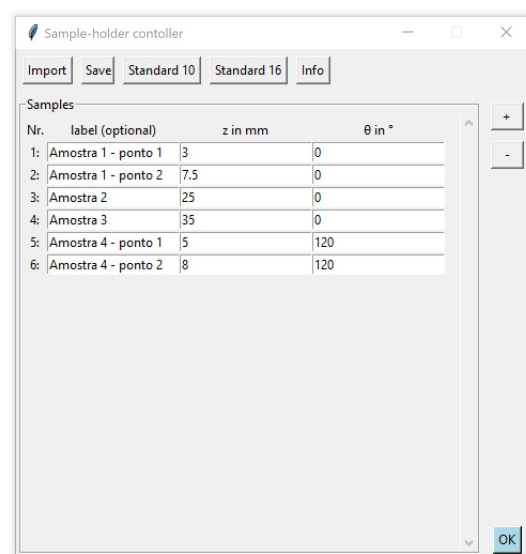
Alternativamente ao preenchimento manual, o utilizador pode recorrer ao **botão "Import"** que permite importar um ficheiro de texto com uma estrutura semelhante ao ficheiro DataExample.txt e com as *labels* e posições dos pontos a analisar. É também possível salvar as posições introduzidas manualmente no programa num ficheiro semelhante ao DataExample.txt, para uso ou referência futura, clicando no **botão "Save"**.

O porta-amostras do sistema foi construído com vista a utilizar lâminas *standard* de $10 \times 30 \text{ mm}^2$ e de $16 \times 30 \text{ mm}^2$ para inserir as amostras. Se o utilizador fizer uso de um destes conjuntos de lâminas, para facilitar pode recorrer ao **botão "Standard 10"** ou ao **botão "Standard 16"**. Estes botões preenchem automaticamente os campos das posições z e θ com os valores que garantem que o feixe passa pelo centro de cada amostra. Por exemplo, querendo analisar 6 pontos e utilizando lâminas *standard* de $10 \times 30 \text{ mm}^2$, com o botão "Standard 10" as coordenadas, do primeiro para o último ponto, serão: $(z, \theta) = [(5, 0), (15, 0), (25, 0), (35, 0), (5, 120), (15, 120)]$.

Quando o utilizador estiver satisfeito com os dados introduzidos pode clicar no **botão "OK"** para prosseguir para o *frame* "Move". Os campos das coordenadas são campos de preenchimento obrigatório com um número o que significa que o utilizador é impedido de prosseguir caso não estejam devidamente preenchidos, sendo emitido um aviso como o da figura 4.8. Consequentemente, se houverem pontos que não foram precisos preencher, o utilizador deve apagá-los.



(a) *Frame* "Samples" vazio, que surge quando se inicia a aplicação.



(b) Exemplo de preenchimento do *frame*.

Figura 4.7: *Frame* principal "Samples".

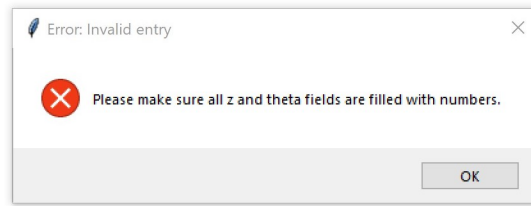
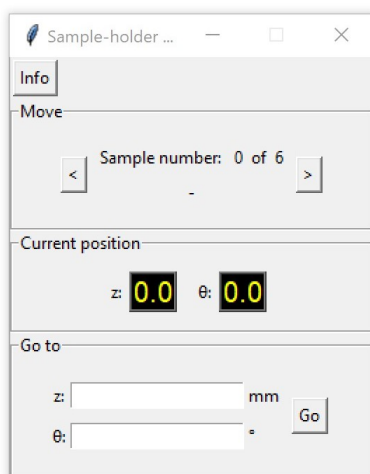


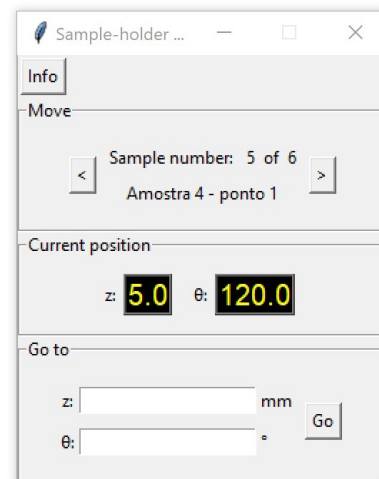
Figura 4.8: Aviso de preenchimento incompleto/errado das posições.

No frame “Move” o utilizador pode movimentar o porta-amstras de modo a ir para um dado ponto a analisar ou ainda ir para uma outra posição.

O *frame* "Move" está dividido em 3 secções: (1) a secção homónima "Move" onde se pode andar para o próximo ponto a analisar ou para o ponto anterior de acordo com a lista de pontos inserida em "Samples" através do **botão ">"** e do **botão "<"**, respetivamente; (2) a secção "Current position" onde se encontra um mostrador da posição z e θ atual e (3) a secção "Go To" onde é possível inserir uma nova posição que não tenha sido especificada na lista de pontos a analisar.



(a) Frame "Move" antes de se iniciar a movimentação. Neste caso a movimentação inicia-se com o sistema na posição (0,0).



(b) Exemplo numa rotina de trabalho onde se utilizam 6 amostras.

Figura 4.9: *Frame* principal "Move".

Durante a experiência, o utilizador pode decidir movimentar o porta-amstras entre posições pré-definidas ou alternativamente introduzir uma posição na secção "Go To" e pressionar o **botão "GO"** para que esse ponto seja colocado na linha do feixe. Quando um dos botões ">", "<" ou "GO" é premido, todos estes botões ficam inativos até que a posição desejada seja atingida. Enquanto se processa o movimento, as coordenadas são atualizadas no mostrador em tempo real. Intuitivamente, o botão "<" não tem efeito antes de se ter passado pelo 1º ponto e o botão ">" não tem efeito quando se está no último

ponto. Há ainda um botão "Info" que permite consultar a lista de pontos inserida em "Samples" caso seja necessário.

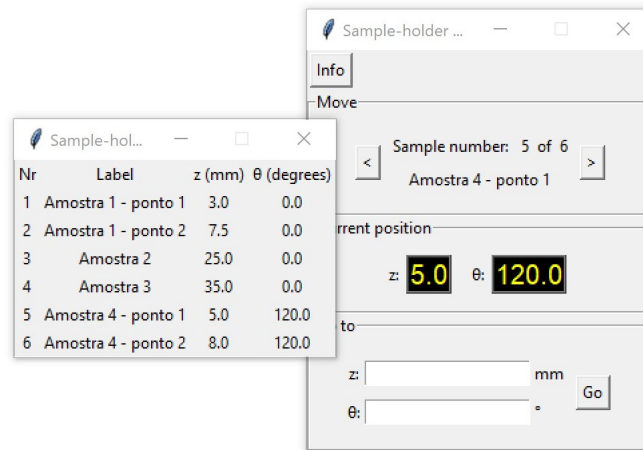


Figura 4.10: Menu "info" que permite visualizar os pontos pré-definidos no *frame* principal "Samples".

4.3.1.1 Arduino: código C++

O código C++ do arduino estabelece a comunicação entre o arduino e o computador. Este código está permanentemente à espera de receber uma sequência de caracteres do tipo: DIR X/STEPS X/DIR Y/STEPS Y/*. As fases do motor acoplado ao *linear feedthrough* estão conectadas ao eixo X do controlador e as do motor acoplado à plataforma rotacional ao eixo Y. A instrução "STEPS" corresponde ao número de passos que o motor tem de efetuar e a instrução "DIR" à direção em que o veio do motor vai rodar. Relativamente às instruções "STEPS X" e "STEPS Y", estas podem ser qualquer número inteiro constituído por até 6 caracteres. No que respeita às instruções "DIR X" e "DIR Y", convencionou-se que podem ter o valor 0 ou 1, sendo que correspondem respetivamente a uma rotação do veio do motor no sentido horário e anti-horário. No caso do motor acoplado ao *linear feedthrough*, o valor 1 faz o *linear feedthrough* deslocar-se para baixo e o valor 0 mover-se para cima. No caso do motor acoplado à plataforma rotacional o valor 1 faz a escala da mesma movimentar-se no sentido positivo (de 0° para 360°) e o valor 0 no sentido negativo (de 360° para 0°).

A transmissão dos sinais correspondentes ao movimento a executar para o controlador é iniciada após uma sequência completa de 4 instruções ter sido recebida, ou seja, após ter sido recebido o caracter "*". Primeiro é sempre executado o movimento na vertical e de seguida o angular, visto que os sinais a transmitir seguem a seguinte ordem:

- Um sinal constante que define a direção do movimento vertical para a porta "DIR X" do controlador;

- Um conjunto de impulsos de $400 \mu\text{m}$ proporcional ao número de passos do *linear feedthrough* para a porta “STEPS X” do controlador;
- Um sinal constante que define a direção do movimento rotacional para a porta “DIR Y” do controlador;
- Um conjunto de impulsos de $400 \mu\text{m}$ proporcional ao número de passos da plataforma rotacional para a porta “STEPS Y” do controlador.

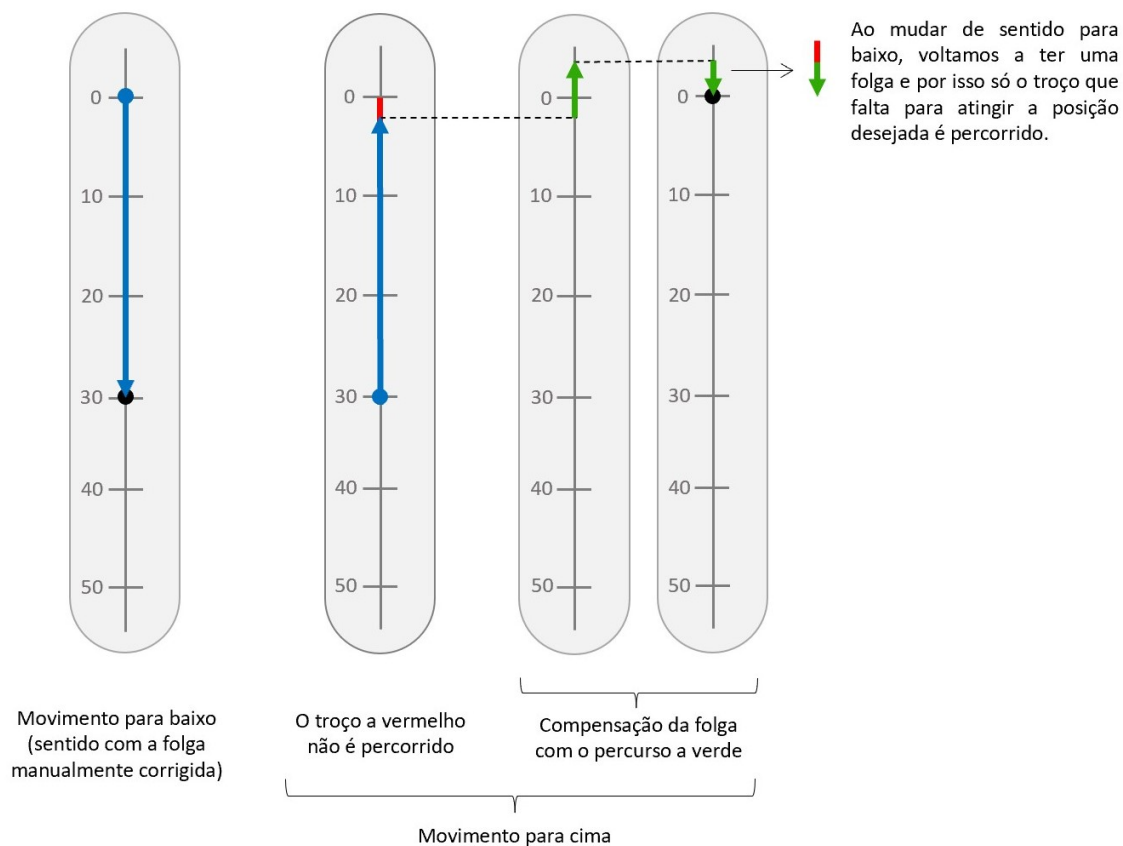


Figura 4.11: Esquema exemplificativo da compensação da folga mecânica do *linear feedthrough* durante um movimento automatizado (as escalas estão em unidades arbitrárias). O ponto azul indica a posição de partida e o preto a posição que se pretende alcançar. As setas indicam a distância percorrida e o sentido, sendo que as setas azuis representam percursos feitos sem compensação da folga pelo código e as setas verdes o percurso extra implementado no código que permite compensar a folga. A vermelho está representada a folga, não correspondendo a qualquer movimento real do veio.

O número de impulsos enviados é proporcional ao número de passos definidos na sequência enviada pelo programa Python, mas nem sempre é exatamente igual. É comum os componentes terem folgas mecânicas nos manípulos de movimentação manual dos mesmos, algo que é facilmente perceptível ao movimentar manualmente o *linear feedthrough* e a plataforma rotacional: ao rodar o manípulo num dado sentido, uma parte da

primeira volta que é dada não produz qualquer movimento do veio. Este fenómeno vai portanto existir sempre que se muda o sentido de movimento. Assim sendo, convencionou-se em cada componente um sentido no qual se compensa manualmente a folga aquando da calibração do componente para que à partida nessa direção a folga esteja compensada e apenas tenha de ser eliminada sistematicamente pelo programa quando nos movemos no sentido contrário. Em ambos os componentes verificou-se que a folga mecânica não chega a meia volta do veio que acopla ao motor. Sabendo que o motor dá uma volta completa em 2000 passos, para compensar a folga mecânica num dado sentido são enviados 1000 impulsos extra quando é executado um movimento nesse sentido e de seguida mais 1000 impulsos no sentido contrário que não tem folga. Este processo está esquematizado com medidas arbitrárias para a escala do *linear feedthrough* na figura 4.11, tendo-se convencionado que para baixo se compensa a folga manualmente aquando da calibração e para cima o código C++ compensa a folga em cada movimentação nesse sentido. No caso da plataforma rotacional, a folga é compensada manualmente no sentido positivo e pelo programa no sentido negativo.

4.3.1.2 Comunicação entre a interface e o arduino

A comunicação entre a interface em Python e o arduino é bidirecional. O arduino necessita de receber a sequência de passos determinada pelo programa Python quando o utilizador indica que se quer mover para um dado ponto e o programa Python necessita de ter informação sobre o movimento em tempo real para poder atualizar a posição atual nos mostradores de coordenadas z e θ do frame "Move". As tabelas 4.1 e 4.2 resumem os comandos enviados entre os dois programas e as ações que permitem executar.

A escolha da *baud rate* a adotar na comunicação entre o monitor série do arduino e o código Python esteve dependente da velocidade desejável para os motores e da velocidade de processamento do código Python. Os motores dão um passo a cada 400 μ s, que corresponde ao tempo de um impulso enviado para o motor. Sendo assim, a posição no mostrador da interface deveria ser atualizada a cada 400 μ s. Com uma *baud rate* de 2 milhões tal é impossível, devido ao tempo de processamento do programa da própria interface Python. Mais acrescenta-se que uma *baud rate* de 115200, valor que se decidiu utilizar, produz o mesmo resultado. O melhor que se consegue é atualizar a posição a cada 4 ms que corresponde a serem enviados 10 impulsos ao motor. O utilizador não tem qualquer perceção da falta destes pontos ao observar o mostrador e em condições normais não haverá qualquer problema e é possível manter uma boa velocidade no sistema: o *linear feedthrough* demora 1min34s a percorrer a escala toda de 50.8 mm e a plataforma rotacional demora 1min36s a percorrer 360°. Contudo, adverte-se que podem haver algumas implicações a nível da posição guardada no ficheiro "LastPos.txt" se a interface for fechada muitas vezes a meio da execução de um movimento. O código da interface está preparado para guardar a posição em que ficou o sistema, mas como descrito anteriormente só recebe valores de 4 ms em 4 ms, de modo que pode ir-se acumulando um

pequeno erro que eventualmente poderá fazer diferença ao ponto de ser necessário recalibrar o sistema. É recomendado que se deixe o movimento do porta-amostras terminar antes de fechar a interface.

Tabela 4.1: Comunicação da interface Python para o porto série do arduino.

Comunicação Python → Porto série		
Comando	Código ASCII	Ação a executar
/	47	Fim de uma instrução da sequência de passos. Os caracteres recebidos são convertidos num número.
*	42	Fim de uma sequência de passos (4 instruções). Podem começar a ser enviados impulsos de acordo com a sequência de passos.
X1	48-57	Caráter correspondente a um número inteiro de 0 a 9. Estes caracteres são concatenados e formam um número até ser recebido o comando "/".
s	115	“stop”: Sair dos ciclos <i>for</i> que enviam impulsos digitais dos passos para os motores, no caso da interface ser desligada durante o movimento.

Tabela 4.2: Comunicação do porto série do arduino para a interface Python.

Comunicação Porto série → Python	
Comando	Ação a executar
u	"up": Indica que a direção do <i>linear feedthrough</i> é para cima.
d	"down": Indica que a direção do <i>linear feedthrough</i> é para baixo.
p	"positive": Indica que a direção da plataforma rotacional é no sentido positivo ($0^\circ \rightarrow 360^\circ$).
n	"negative": Indica que a direção da plataforma rotacional é no sentido negativo ($360^\circ \rightarrow 0^\circ$).
f	“finished”: Indica que uma sequência de passos foi completamente transmitida para os motores.
v	"vertical": Indica o início do envio da sequência de impulsos para fazer mover o <i>linear feedthrough</i> .
r	"rotational": Indica o início do envio da sequência de impulsos para fazer mover a plataforma rotacional.
X2	Corresponde à variável “i”, o contador de passos (ou impulsos enviados) dentro dos ciclos <i>for</i> . Este valor é comunicado em tempo real de 4 ms em 4 ms para o mostrador de posição na interface.

4.3.2 Resolução e calibração do sistema

O sistema tem uma resolução de 0.1 mm em z (que era a resolução do sistema antigo de movimentação manual) e 0.3° em θ . Esta resolução é adequada para o sistema em causa pois a secção reta do feixe tem, no mínimo, de 1-2 mm de diâmetro. A plataforma

rotacional só permite ter resolução até 0.3° quando motorizada, embora tenha uma resolução de 0.1° quando operada manualmente. Estas resoluções foram confirmadas numa série de testes feitos ao sistema todo montado na tampa, fora da câmara. Foram feitos percursos ao longo de toda a escala de cada componente: 5 percursos de 0° a 360° e 360° a 0° no caso da plataforma rotatória e de 0 a 50.8 mm e de 50.8 a 0 mm no caso do *linear feedthrough*. Além disso, foram executadas várias rotinas de trabalho normais, passando por várias posições possíveis para as amostras.

É importante notar que o sistema apenas trabalha com posições relativas tanto no movimento vertical como no rotacional, requerendo-se uma calibração manual do sistema, pelo menos da primeira vez que for utilizado. Essa calibração é feita colocando a plataforma rotacional e o *linear feedthrough* no 0 das respetivas escalas e editando o ficheiro intitulado "LastPos.txt", nomeadamente, mudando as coordenadas para (0,0). Desta forma o utilizador sabe que o programa considera esta posição como a posição atual do sistema. A posição 0 nas escalas do *linear feedthrough* e plataforma rotacional em simultâneo correspondem ao zero do sistema de coordenadas (figura 4.1), o que equivale a ter uma das faces do porta-amostras perpendicular ao feixe e o topo da primeira amostra no centro da câmara. Alerta-se o utilizador que é preciso corrigir a folga mecânica quando se calibra o sistema. Tal é muito simples. No caso do *linear feedthrough* basta movimentar ligeiramente para cima para além dos 0 mm até se sentir resistência (indicativa de movimento útil) e só depois movimentar para baixo em direção aos 0 mm. Relativamente à plataforma rotacional, movimenta-se ligeiramente para além dos 0° no sentido negativo (sentido $360^\circ \rightarrow 0^\circ$) e depois em direção aos 0° no sentido positivo. Naturalmente, a calibração pode ser feita manualmente para qualquer outra posição, desde que se retire a folga mecânica da forma indicada.

VALIDAÇÃO E APLICAÇÃO DO NOVO SISTEMA DE AUTOMATIZAÇÃO

Considerando o objetivo de validação do novo sistema de automatização, planeou-se a realização de testes de carga com um alvo fino de fluoreto de lítio (LiF) sobre cobre e um alvo espesso de tungstênio. Como primeira aplicação do novo sistema, planeou-se a medição de azulejos do século XVII em vários pontos, dada a falta de homogeneidade do vidrado azulejar.

Devido ao facto da tampa disponível para uso no novo sistema de automatização do porta-amostras não ter as dimensões adequadas, como explicado na secção 4.2, não foi possível testar o novo sistema como planeado. Contudo, é de realçar que todo o restante sistema de automatização está operacional, e o desenho técnico para o fabrico da nova tampa da câmara de reações nucleares, o qual pode ser consultado no apêndice B, foi objeto de estudo da corrente dissertação. A esta situação acrescenta-se que por motivos de avarias técnicas de alguns componentes do acelerador Tandem do CTN/IST, nomeadamente, problemas na fonte de alimentação da fonte de iões Duoplasma e nas fontes dos defletores XY na linha de alta energia, os tempos de máquina planeados e marcados no acelerador ficaram sem efeito, impossibilitando a realização das experiências planeadas.

Sendo assim, a validação do sistema de automatização e da gaiola de Faraday terá de ser feita postumamente a este projeto, reforçando-se que é imprescindível para que o sistema possa ser utilizado. Este capítulo apresentará as amostras escolhidas, incluindo os azulejos que se pretendiam analisar para aplicação do novo sistema, o procedimento a seguir e simulações dos resultados esperados, de modo a facilitar as análises futuras e acelerar o trabalho de testagem do sistema.

5.1 Testes da carga

Para verificar a reprodutibilidade das medidas, nomeadamente a consistência da medição de carga, sugere-se a utilização de um padrão de LiF (camada fina) sobre Cu (camada espessa) com a técnica de PIGE e um alvo espesso de tungstênio com a técnica de RBS. O

padrão de LiF não poderia ser aplicado para RBS, visto que a interação de prótons com o lítio e o flúor envolve geralmente o potencial nuclear no processo de dispersão elástica.

O procedimento a seguir consiste em recolher a carga no porta-amostras e nas paredes da câmara para diferentes valores de corrente de feixe, esperando o tempo necessário para que seja acumulado o mesmo valor de carga em cada ensaio. Se os rendimentos experimentais de uma risca nos espectros de PIGE forem iguais aos rendimentos simulados pelo ERYA para essa risca, dentro de um valor de incerteza pré-estabelecido, pode-se validar a reprodutibilidade das medidas. Escolheu-se a risca de 478 keV do ^7Li pois esta risca está muito bem definida numa região do espectro de LiF com um rendimento de radiação de fundo baixo, sendo por isso ideal para obter um valor fiável de área. Além disso, a secção eficaz desta risca não apresenta ressonâncias para as energias de feixe utilizadas. Intervalos típicos de valores de corrente de feixe para testes de carga vão de 10 nA a 300 nA [38], sugerindo-se que se efetuem vários ensaios neste intervalo.

Com o alvo de tungsténio, pretende-se determinar o valor de carga acumulada na amostra a partir do ajuste do espectro de RBS. O tungsténio tem uma massa elevada (183 u.m.a.) o que implica que a secção eficaz de dispersão elástica é praticamente em exclusivo de Rutherford. Acrescenta-se que a amostra é composta apenas por um elemento, o que facilita o ajuste. A medição de carga a partir do ajuste de espectros RBS é um método também frequentemente utilizado no Tandem, daí ser importante assegurar a sua concordância com a medida direta de carga a partir do porta-amostras e da gaiola de Faraday.

É aconselhável que se repita o mesmo conjunto de medidas com o novo sistema automatizado, com e sem a gaiola de Faraday, de modo a verificar a reprodutibilidade do novo sistema e o efeito da gaiola de Faraday.

Com base em medidas de espectros de PIGE com padrões de LiF sobre Cu utilizados por Fonseca [38] para testes de carga, simulou-se no ERYA as contagens esperadas para várias energias de feixe fora das ressonâncias do ^{19}F para as riscas 110 keV e 197 keV que surgem num espectro PIGE de LiF. Antes de efetuar estas simulações, contudo, determinou-se a espessura exata da amostra em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, visto que o processo de evaporação do LiF pode dar origem a amostras com alguns $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de diferença. Para tal ajustou-se no ERYA a risca de 478 keV do ^7Li ao seu rendimento experimental, fazendo variar apenas o parâmetro da espessura da amostra e mantendo os outros parâmetros constantes. Não foram necessárias muitas iterações visto esta ser uma amostra simples e de composição bem definida. Concluiu-se que a amostra escolhida tinha uma espessura de $38 \pm 1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Portanto, para as simulações a várias energias partiu-se de uma medição a 1600 keV, corrente de 16 nA, carga acumulada de 3 μC e espessura de 38,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ que está dentro do intervalo de valores proposto para a espessura e permite obter a melhor concordância entre o rendimento simulado e esperado da risca de 478 keV para 1600 keV de energia de feixe. Os rendimentos esperados são apresentados na tabela 5.1. A incerteza absoluta do rendimento simulado face ao experimental da risca de 478 keV do ^7Li é de 3%.

Para o alvo de tungsténio, utilizando o SIMNRA, fez-se uma simulação simples do

CAPÍTULO 5. VALIDAÇÃO E APLICAÇÃO DO NOVO SISTEMA DE AUTOMATIZAÇÃO

espectro de RBS de uma amostra espessa pura de tungstênio para as várias energias usadas para as simulações do LiF. Os resultados são apresentados no gráfico de figura 5.1. Considerou-se a nível de condições experimentais um ângulo de dispersão de 150°, uma carga de 1 μC e um ângulo sólido de 3,65 msr e uma resolução de detetor de partículas de 26 keV, calculada a partir de uma reta de calibração estabelecida com recurso a uma fonte radioativa de ^{241}Am - ^{239}Pu - ^{244}Cm . A reta de calibração obtida, utilizada também no SIMNRA, é dada pela equação:

$$E(\text{keV}) = (13.1 \pm 0.2) \times \text{canal} - (42 \pm 85) \quad (5.1)$$

Tabela 5.1: Simulação no ERYA-Bulk das áreas esperadas para as riscas de 478 keV do ^7Li e 197 keV do ^{19}F . Na simulação considerou-se numa carga acumulada de 3 μC e uma espessura de LiF de 38.8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Energia do feixe (keV)	^7Li - 478 keV	^{19}F - 197 keV
1600	6867	689
2100	10491	6025
2500	12799	11259
3100	16556	18988
3600	17112	44035

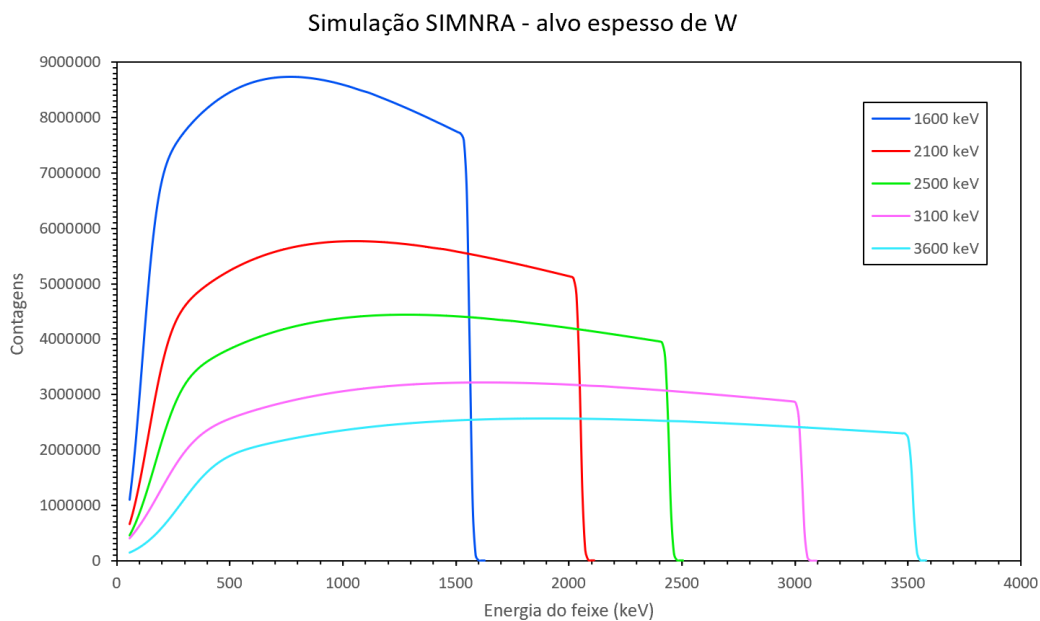


Figura 5.1: Simulação no SIMNRA do espectro RBS esperado para o alvo espesso de W para diferentes energias.

5.2 Análise por PIGE de vidrados de azulejos portugueses

5.2.1 Motivação e objetivos

A análise quantitativa de vidrados decorativos contribui para o estudo da tecnologia de produção de azulejos, entre outras peças de cerâmica, ao longo de séculos, assim como, para a determinação do local de origem dos artefactos. Trata-se de informação de grande utilidade para os historiadores de arte e para o desenvolvimento de estratégias de preservação e conservação de vidrados históricos.

Nesta secção o foco serão análises efetuadas no ERYA-Bulk de espectros de PIGE coletados no acelerador Tandem do CTN/IST de uma amostra de um fragmento de vidrado branco de um azulejo português do séc. XVII proveniente da Casa de Santa Maria, em Cascais.



Figura 5.2: Padrão azulejar de um corredor da Casa de Santa Maria, Cascais, Portugal. Fotografia tirada por Camila Mortari.

Para ter uma visão completa, os vidrados são estudados com recurso a mais do que uma técnica, sendo frequente a combinação de μ -XRF ou μ -PIXE, μ -Raman e SEM-EDS, por vezes completada ainda por algum tipo de microscopia ótica [49–53]. Os feixes micrométricos são ideais em conjunto com um equipamento de varrimento para fazer um mapa de porções de amostras não-homogéneas como é o caso dos vidrados azulejares.

A preferência do μ -PIXE em relação ao μ -XRF em vários casos resume-se ao facto de apenas a primeira técnica permitir a deteção do sódio, dado que nos vidrados portugueses a presença de Na_2O é quase sempre assinalada [54]. O XRF destaca-se pela sua

portabilidade [55] e facilidade de operação em comparação com o PIXE. O μ -Raman é a técnica de eleição para a identificação dos diferentes minerais existentes no vidro, nomeadamente, aqueles associados aos diferentes pigmentos, por comparação dos espectros de Raman obtidos para os pigmentos na amostra em estudo e com os do mineral puro. A técnica de microscopia SEM-EDS é utilizada para estudar a heterogeneidade do vidro e da interface entre o vidro e o corpo cerâmico, permitindo detetar inclusões minerais e bolhas de gás [49]. A microscopia ótica também surge como complemento para avaliar a dispersão dos diferentes pigmentos no vidro [49].

A análise efetuada neste trabalho tem por base medições de 3 pontos feitas por *micro Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* (μ -EDXRF) e um espectro PIGE coletados previamente a este projeto no âmbito da investigação de vidros de azulejos. As técnicas de XRF têm por base a deteção de raios-X emitidos na desexcitação de um átomo do qual foi ejetado um eletrão de uma camada interna. Sendo assim, esta técnica permite fazer uma quantificação elementar, tal como o PIXE, ao passo que a técnica de PIGE distingue entre isótopos.

A técnica de μ -EDXRF foi aplicada recorrendo a um espectrómetro Tornado M4 da Bruker, equipado com uma lente policapilar à saída do tubo de raios-X que permite focar o feixe até uma secção reta de 25 μ m de diâmetro. O tubo de raios-X de janela lateral é composto por um ânodo de ródio, um cátodo percorrido por uma corrente até 600 μ A e uma tensão aplicada entre ambos de 50 kV. É utilizando um *silicon drift detector* (SDD) dispersivo de energia com uma área eficaz de 30 mm² e uma resolução em energia de 142 eV para a linha Mn-K α [56].

O objetivo principal neste trabalho será utilizar a técnica de PIGE para a determinação da fração mássica de Na₂O. Contudo, com esta aplicação pretende-se também testar a compatibilidade entre as duas técnicas no estudo deste tipo de artefactos, dado que os vidros históricos têm uma certa falta de homogeneidade característica e a técnica de XRF usa um micro-feixe, ao passo que a técnica de PIGE implementada no acelerador Tandem do CTN/IST recorre a um feixe milimétrico (1-2 mm de diâmetro).

Outro tipo de vidros poderão também vir a beneficiar da técnica de PIGE. Embora o caso de estudo deste trabalho seja o vidro azulejar português, os esmaltes (vidro aplicado em metal) surgem como candidatos, tanto na identificação de sódio como de boro, presente em óxido de boro (B₂O₃) [57], outro elemento leve que escapa a técnicas como o XRF e PIXE.

5.2.2 Constituição geral de um vidro cerâmico

O azulejo é constituído por um corpo em cerâmica revestido numa face por um vidro que serve de suporte a pintura decorativa com recurso a pigmentos. O vidro forma-se durante o processo de cozedura do azulejo com a mistura que contém os constituintes do vidro, visto que o vidro se obtém pelo arrefecimento, sem cristalizar, de um ou mais compostos fundidos. Apenas alguns compostos têm a capacidade de formar

uma rede vítrea sem a adição de outros elementos, como é o caso da sílica (SiO_2), embora existam alguns óxidos que formam vidro quando emparelhados com um segundo óxido [58].

Num vidro o SiO_2 é quase sempre o componente maioritário, chegando mesmo a corresponder a mais de metade da composição do mesmo. No entanto, a sílica tem um ponto de fusão muito elevado (mais de 1700°C). Por este motivo são adicionados outros óxidos à mistura, designados de fluxos, cuja função é baixar o ponto de fusão da sílica de modo a reduzir a temperatura de cozedura da mistura. Destacam-se como fluxos o óxido de chumbo (PbO), óxido de sódio (Na_2O) e o óxido de potássio (K_2O). Além destes compostos, outros óxidos encontrados frequentemente incluem o óxido de cálcio (CaO), óxido de estrôncio (SrO), óxido de bário (BaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al_2O_3) e o óxido de Zinco (ZnO). Em vidrados históricos o óxido de estanho (SnO_2) é utilizado como opacificante, sendo o principal responsável pela cor branca opaca dos vidrados. Já em vidro mais atuais, do séc. XX ou XXI, o óxido de Zircónio (ZrO_2) costuma ser o opacificante, devido ao seu custo monetário mais baixo [56, 58].

Importa referir que os vidrados não são obtidos pela junção dos compostos mencionados no seu estado puro mas sim pela fusão e combinação de minerais, entre os quais os mais comuns são a argila para o corpo do azulejo (nomeadamente, em Portugal, o Caulino ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)), e no vidro branco são encontrados, quartzo (SiO_2), feldspatos ((K, Na Ca)(Si, Al) $_4\text{O}_8$) e cassirite (SnO_2). Os pigmentos também correspondem a determinados minerais e a sua cor provém de um dado elemento. [38, 52]

5.2.3 Revisão da literatura: composição de vidrados azulejares portugueses

Foi feita uma revisão da literatura relativa a análise de vidrados brancos de azulejos portugueses históricos, maioritariamente dos séc. XVI e séc. XVII [49–51, 53, 59, 60] com um exemplo do séc. XIX [52]. Resumiram-se os resultados na tabela 5.2 e as respetivas informações gerais sobre as amostras na tabela 5.3.

A composição mássica do vidro (tanto brancos como as outras cores) é dominada pelo SiO_2 e PbO , cuja fração mássica combinada costuma estar entre 70-80%. Verifica-se que a concentração de PbO varia inversamente com a SiO_2 como explicitam Coutinho *et. al.* [52]. Em vidrados de origem hispano-mourisca do séc. XVI-séc. XVII a fração mássica de PbO chega a ser igual ou até superior à de SiO_2 [60].

Em vários vidrados brancos (e também azuis) o terceiro componente que prevalece é o SnO_2 , com valores mais elevados que nas outras cores, chegando aos 10% e com um caso notável de cerca de 18% medido por Ferreira *et. al.* [54]. Este é um traço distintivo da influência de produção azulejar islâmica. Devido à maior concentração de SnO_2 as cores branca e azul são mais opacas. Coentro *et. al.* [49] refere que frações mássicas de SnO_2 superiores a 5% estão associadas a uma cor branca visivelmente mais homogénea, pura e opaca.

Por ordem de fração mássica, seguem-se em o K_2O e, sempre que a técnica permita

CAPÍTULO 5. VALIDAÇÃO E APLICAÇÃO DO NOVO SISTEMA DE AUTOMATIZAÇÃO

detetar, o Na_2O . As análises de Pereira *et. al.* [53] e Coentro *et. al.* [49] destacam-se pela concentração de K_2O ser mais elevada que a de SnO_2 , realçando-se que em ambos os casos não foi possível quantificar o Na_2O .

O Al_2O_3 , CaO e Fe_2O_3 são componentes de presença assídua nos vidrados com frações mássicas que podem chegar ainda acima de 1%. Como componentes de traço (sempre abaixo de 1% na literatura revista), encontram-se frequentemente o TiO_2 , Cl , MgO , MnO e CuO . Coentro *et. al.* [49] e Pereira *et. al.* [53] não registaram a presença de Cl e MgO , e Coentro *et. al.* foi o único artigo que observou alguns traços de CoO em vidrados brancos, o óxido responsável pela cor azul, e ZnO . Também há registos de As_2O_3 , em concentrações de 0.1-0.3% [49] e 1-3% [59] e traços de NiO (<0.2%) [49, 59].

Tabela 5.2: Quantificação de vidrados brancos de azulejos portugueses apresentada por vários artigos. São apresentados o valor mínimo e máximo registado para cada componente. As informações sobre as amostras estão na tabela 5.3.

Composto	Artigo						
	Coentro <i>et. al.</i> [49]	Coentro <i>et. al.</i> [50]	Coentro <i>et. al.</i> [51]	Coutinho <i>et. al.</i> [52]	Ferreira <i>et. al.</i> [59]	Leal <i>et. al.</i> [60]	Pereira <i>et. al.</i> * [53]
SiO_2	58.0-72.0	38.4-50.2	38.7-45.5	38.6-58.1	36.48-37.84	38.5-44.5	62.0-72.3
PbO	13.0-32.2	26.1-40.6	35.3-45.5	13.65-43.38	33.78-39.10	37.9-45.1	15.7-29.5
SnO_2	1.60-7.10	6.49-13.68	5.31-7.69	7.90-12.41	8.29-18.15	4.65-10.63	2.9-3.2
K_2O	3.53-9.97	1.86-4.29	1.96-3.64	3.51-6.21	0.36-0.56	1.16-3.35	3.0-7.5
Na_2O		1.14-3.06	1.89-2.63	1.18-1.86		0.37-3.51	
Al_2O_3	0.35-0.60	1.81-4.77	1.23-2.73	3.34-6.45	6.19-8.31	1.73-2.72	
CaO	0.51-4.50	1.49-4.06	1.23-3.09	0.48-2.53	0.00-0.70	0.69-3.36	0.5-0.6
Fe_2O_3	0.22-0.45	0.48-1.02	0.36-0.74	0.22-0.40	0.36-0.91	0.23-0.66	0.2-0.3
Cl		0.00-0.55	0.36-0.74	0.15-0.28	0.32-0.47	0.10-0.73	
MgO		0.51-1.82	0.31-0.67	0.39-0.90	0.00-3.24	0.10-0.55	
TiO_2	0.08-0.37	0.09-0.20	0.09-0.15	0.10-0.17	0.05-0.25	0.00-0.18	
As_2O_3	0.12-0.29				1.15-3.01		
ZnO	0.02-1.40						
MnO	0.01-0.04	0.00-0.05	0.02-0.08		0.10-0.14	0.00-0.04	
CoO	0.01-0.29				0.00-0.04		
NiO	0.01-0.15						
CuO	0.01-0.13	0.00-0.64	0.06-0.12		0.00-0.20	0.00-0.30	

* Pereira *et. al.* registaram 0.7-1.2% como "outros" compostos.

Tabela 5.3: Informações gerais sobre as amostras de vidrados brancos de azulejos portugueses encontrados na literatura. A quantificação é resumida na tabela 5.2.

Artigo	Local	Datação	Nº amostras
Coentro <i>et. al.</i> [49]	Museu Nacional do Azulejo, Lisboa	séc. XVII	16
Coentro <i>et. al.</i> [50]	Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, Coimbra	séc. XV-séc. XVI	10
Coentro <i>et. al.</i> [51]	Mosteiro de Santa Clara-a-Velha, Coimbra	séc. XVI	2
	Palácio Nacional de Sintra	séc. XV-séc.XVI	1
Coutinho <i>et. al.</i> [52]	Palácio Nacional da Pena, Sintra	séc. XIX	4
Ferreira <i>et. al.</i> [59]	Santo António da Charneca	séc. XVI	2
Leal <i>et. al.</i> [60]	Coleção de azulejos hispano-mouriscos do Museu de Lisboa - Teatro Romano	séc. XVI-séc. XVII	9
Pereira <i>et. al.</i> [53]	Painéis do Mosteiro de Tibães, Braga	séc. XVII	2

5.2.4 Simulações no ERYA-Bulk

A análise do vidrado de azulejo branco foi efetuada no programa ERYA-Bulk de acordo com o fluxo de trabalho apresentado no fluxograma da figura 2.3 na secção 2.4.

Foram analisados em separado os 3 pontos medidos por XRF, construindo-se para cada ponto a tentativa de composição inicial fornecida ao ERYA com base nas medidas de XRF. Na técnica de XRF é detetada a radiação de fluorescência que varia de acordo com a espécie atómica. Foi necessário calcular, dada a $f_{m,XRF}$ obtida por XRF de cada átomo detetado, qual a f_m do óxido a que pertence no vidrado. Este cálculo encontra-se

no apêndice F e foi efetuado através do peso mássico de cada átomo na molécula do tipo A_xO_y . A fração de oxigénio em cada óxido é dada por:

$$f_m(O) = \frac{m(O) \times y}{m(A) \times x} f_m(A) \quad (5.2)$$

Na tentativa de composição inicial incluíram-se todos os óxidos com frações mássicas superiores a 0.5%.

Tabela 5.4: Frações mássicas de cada óxido determinadas a partir das frações mássicas obtidas por XRF.

Elemento	$f_{m,XRF}$ (%)			Óxido associado	$f_m(O)$ calculada (%)			f_m calculada (%)		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Si	31.54	30.64	27.80	SiO ₂	35.93	34.91	31.67	67.5	65.5	59.5
Pb	15.50	16.32	20.11	PbO	1.197	1.260	1.553	16.7	17.6	21.7
K	2.403	2.730	3.034	K ₂ O	0.648	0.736	0.818	3.05	3.47	3.85
Al	2.655	2.735	2.286	Al ₂ O ₃	2.361	2.432	2.034	5.02	5.17	4.32
Sn	5.292	5.784	5.061	SnO ₂	1.083	1.183	1.035	6.38	6.97	6.10
Ca	0.448	0.254	2.648	CaO	0.179	0.101	1.057	0.63	0.36	3.71
Fe	0.418	0.424	0.499	Fe ₂ O ₃	0.180	0.182	0.215	0.60	0.61	0.71
Ti	0.107	0.217	0.121	TiO ₂	0.071	0.145	0.081	0.18	0.36	0.20
Mn	0.009	0.011	0.011	MnO	0.003	0.003	0.003	0.01	0.01	0.01
Ni	0.005	0.005	0.006	NiO	0.001	0.001	0.002	0.01	0.01	0.01
Cu	0.011	0.014	0.015	CuO	0.003	0.003	0.004	0.01	0.02	0.02
Zn	0.194	0.185	0.241	ZnO	0.047	0.045	0.059	0.24	0.23	0.30
O	41.39	40.65	38.13	O*				41.7	41.0	38.5

O espectro de PIGE utilizado na análise foi obtido com um feixe de prótons de 3200.1 keV e foi recolhida uma carga de 0.6 μ C. No espectro foram identificadas 5 riscas: ¹⁹F - 110 keV, ¹⁹F - 197 keV, ²³Na - 440 keV, ³¹P - 1266 keV e uma risca de 1779 keV tipicamente associada ao ²⁸Si mas que pode ter contribuições do ³¹P e ²⁷Al. Para a simulação no ERYA não se utilizou a risca de 110 keV visto que está numa região com muito fundo do espectro. A risca de 1779 keV também foi ignorada, porque o número de contagens é muito baixo além de que também é uma risca gerada pelas reações ²⁷Al(p, γ)²⁸Si e ³¹P(p, $\alpha\gamma$)²⁸Si, não se conseguindo ter a certeza da contribuição do ²⁷Al e ³¹P.

Tentou-se manter as frações de acordo com a análise de XRF nos elementos identificados por esta técnica à medida que se ia fazendo o ajuste da contribuição do Na₂O, P e F de modo a obter uma boa concordância entre os rendimentos de PIGE experimentais e calculados, parâmetro apresentado na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Razões entre os rendimentos experimentais e os rendimentos simulados pelo ERYA.

Isótopo/Risca	Y_{simul}/Y_{exp}		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
¹⁹ F - 197 keV	0.9995	0.9995	0.9985
²³ Na - 440 keV	0.9995	0.9995	0.9987
³¹ P - 1266 keV	0.9997	0.9994	0.9906

Os detalhes da simulação feita pelo ERYA podem ser consultados no apêndice F. As frações mássicas, em percentagem, obtidas na simulação final são apresentados na tabela 5.6. Os valores são apresentados com a incerteza da média e ignorou-se a incerteza do ajuste que anda sempre na ordem de 10^{-6} ou menos. A incerteza estatística associada à área do pico γ é estimada em 2% e a incerteza sistemática associada ao detetor γ em 7% e à coleção de carga em 5%. Obtém-se então uma incerteza experimental total de 9%, dada pela raiz quadrada dos quadrados das diferentes contribuições.

Tabela 5.6: Composição do vidro branco determinada pelo ERYA.

Composto	f_m (%)				
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Média dos 3 pontos	Média dos pontos 1 e 2
SiO ₂	66.6	64.8	58.8	63 ± 5	66 ± 1
PbO	16.5	17.4	21.4	18 ± 3	16.9 ± 0.5
SnO ₂	3.01	3.41	3.80	3.4 ± 0.4	3.2 ± 0.2
Na ₂ O	0.67	0.66	0.64	0.66 ± 0.02	0.67 ± 0.01
Al ₂ O ₃	4.95	5.11	4.27	4.8 ± 0.5	5.03 ± 0.08
K ₂ O	6.29	6.90	6.02	6.4 ± 0.5	6.6 ± 0.3
CaO	0.62	0.35	3.66	2 ± 2	0.5 ± 0.1
Fe ₂ O ₃	0.59	0.60	0.70	0.63 ± 0.07	0.60 ± 0.01
F	0.02	0.02	0.02	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.00
P	0.59	0.58	0.56	0.58 ± 0.02	0.59 ± 0.01
O	0.20	0.15	0.15	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.03

Fazendo a média dos valores determinados pelo ERYA para os 3 pontos verificamos que o CaO tem um valor muito incerto, determinando-se que pode ir de 0% a 2%. Este resultado era esperado visto que na análise de XRF a fração mássica de cálcio é significativamente mais elevada no ponto 3 em relação aos restantes pontos (ponto 1 - 0.45%, ponto 2 - 0.25% e ponto 3 - 2.65%). Para perceber que impacto isso pode ter no ajuste dos elementos medidos por PIGE fez-se a média dos valores obtidos no ERYA para os pontos 1 e 2. Verifica-se que as concentrações determinadas de Na₂O, P e F são compatíveis dentro da incerteza com as concentrações determinadas para a média dos 3 pontos. Sendo assim, admitimos que a variação elevada da concentração de Ca no ponto 3 é absorvida por outras variações nos restantes elementos medidos por XRF. O valor de Na₂O obtido fica abaixo dos 1%, algo também registado por Leal. *et. al.* [60]. Nas outras análises em que foi possível detetar o Na₂O [50–52] obtiveram-se valores acima de 1% e no máximo um pouco superiores a 3%. Os dados de XRF relativos a esta amostra tinham a particularidade da fração mássica de K₂O ser maior que a de SnO₂, algo também verificado por Coentro *et. al.* [Coentro201] e Pereira *et. al.* [53].

O fósforo e o flúor surgem nas análises deste trabalho, embora nunca tenham sido registados na literatura consultada. O P₂O₅ é também um óxido capaz de formar vidro tal como o SiO₂ e pode ser uma eventual fonte de fósforo. O flúor surge em concentrações muito pequenas, podendo ser apenas produto de alguma contaminação, contudo sabe-se

que o flúor pode substituir o oxigénio na rede vítrea de SiO_2 devido à proximidade das massas dos dois elementos [58].

Importa ressaltar que na técnica de μ -XRF se utilizam micro-feixes e na técnica de PIGE um feixe de 1-2 mm. Para ter uma maior certeza no que respeita à compatibilidade das duas técnicas seria aconselhável analisar mais pontos da amostra numa região de 1-2 mm. Acrescenta-se que os azulejos portugueses são caracterizados como amostras irregulares, nas quais as concentrações podem ter variações apreciáveis na escala dos mm, sendo por isso aconselhado fazer medições de várias partes de um mesmo azulejo. Com maior acumulação de carga, espera-se também que seja possível ter riscas relativas ao Silício mais bem definidas. Este elemento é identificável pelas duas técnicas e pode ser importante para corroborar a análise feita no ERYA.

Este estudo sugere que pode haver uma compatibilidade entre as técnicas de XRF e de PIGE, contudo, esta deve ser explorada em maior detalhe.

CONCLUSÃO

Projetou-se e fabricou-se uma gaiola de Faraday para o novo porta-amostras, de modo a que a recolha da carga possa ser feita diretamente pelo porta-amostras e pela gaiola de Faraday, em vez do porta-amostras complementado pelas paredes da câmara de vácuo, sendo esta última sujeita a captar ruído eletrónico e gerar correntes de fuga. A gaiola de Faraday já foi colocada na câmara. De momento ainda não tem o *beam stopper*, encontrando-se operacional para amostras espessas.

Programou-se em Python uma interface que permite controlar remotamente o porta-amostras com uma precisão de movimento vertical de 0.1 mm e de movimento angular de 0.3°. Fabricaram-se ainda dois suportes para os motores de passo de forma a garantir o seu acoplamento à plataforma rotacional e ao *linear feedthrough* que asseguram, respetivamente, a movimentação angular e linear do porta-amostras. A ligação entre a interface e os motores foi feita através de um programa em C++ implementado num Arduino que comunica com o controlador dos motores.

Identificou-se um desvio de 11,2 mm na posição da flange na tampa da câmara de vácuo desenvolvida anteriormente para o novo sistema de automatização. Não sendo possível a reconstrução da tampa em tempo útil, o novo sistema foi apenas testado fora da câmara de reações nucleares para confirmar a precisão e reprodutibilidade do movimento do porta-amostras. De futuro a tampa deverá ser fabricada de acordo com o desenho técnico desenvolvido no âmbito desta dissertação, a ser consultado no apêndice B.

Dada a presente situação, de modo a tentar concluir o máximo possível do plano de trabalhos, propôs-se a realização de testes de carga, com e sem a gaiola de Faraday, utilizando o sistema de movimentação e porta-amostras antigo. De seguida, poderia então proceder-se à análise dos vidrados de azulejos, numa primeira aplicação do novo sistema de movimentação. Não se conseguiu executar esta plano por motivos exteriores ao projeto, incluindo algumas avarias no acelerador, sendo por isso apresentadas várias simulações dos resultados esperados para os testes de carga com base num alvo espesso de tungsténio e num padrão de LiF sobre cobre e simulou-se também a composição prevista dos vidrados brancos de azulejos portugueses do séc. XVII.

O alvo de tungsténio foi simulado com o programa SIMNRA, reconstruindo-se para as

condições experimentais atuais o espectro esperado de RBS. As restantes amostras foram analisadas com o programa ERYA-Bulk.

As simulações com o padrão de LiF basearam-se em valores medidos antes deste projeto, nomeadamente espectros de PIGE para a risca de 478 keV do ^7Li . Apresentaram-se os valores simulados para o rendimento da risca de 478 keV do ^7Li e de 197 keV do ^{19}F , para várias energias fora dos picos de ressonância das riscas do ^{19}F . A risca de 110 keV do ^{19}F não é muito fiável dado estar numa região de difícil remoção do ruído de fundo do espectro de PIGE.

Estas simulações são uma proposta de um ponto de partida para a futura testagem do sistema de movimentação, assim que a tampa da câmara de reações nucleares seja reconstruída.

A análise dos azulejos de vidro branco feita no ERYA-Bulk partiu de uma matriz inicial proposta com base nos dados de XRF e outros isótopos identificados previamente a este trabalho em espectros de PIGE. As concentrações foram determinadas garantindo a concordância com os resultados de XRF para os óxidos maioritários, focando-se no ajuste do Na_2O que não é observável por XRF.

Os valores de Na_2O obtidos foram inferiores a 1%, tendo sido reportado por Leal *et al.* [60] valores desta ordem para o óxido de sódio. No entanto, seriam necessários mais espectros tanto de XRF como de PIGE num maior número de pontos da amostra. Primeiramente, para comprovar a complementaridade entre as duas técnicas e, em segundo lugar, para ter uma noção das variações das concentrações ao longo da amostra, nomeadamente em relação ao valor de Ca que variou significativamente nas análises de XRF.

A análise efetuada a nível das amostras de azulejos portugueses será incorporada num poster para a conferência [TECHNART 2023](#), cujo foco é a aplicação de técnicas analíticas a artefatos históricos e artísticos. O resumo submetido no âmbito do poster pode ser encontrado em anexo.

De futuro, espera-se que o novo sistema de automatização esteja ao dispôr na câmara de reações nucleares após a sua testagem. Reforça-se a importância deste investimento, ao permitir medições mais céleres e com reprodutibilidade comprovada. A gaiola de Faraday adiciona ainda a potencialidade de fazer medidas abaixo dos 10 nA sem problemas de fuga de corrente, garantindo menos danos nas amostras mais sensíveis e contribuindo assim para a qualidade da técnica de PIGE como uma técnica não-destrutiva.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.A. Ramos, J. Gómez-Camacho. “Focus point on small and medium particle accelerator facilities in Europe”. Em: *The European Physical Journal Plus* 136.1219 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-02217-x>.
- [2] E. Alves, K. Lorenz, N. Catarino, M. Peres, M. Dias, R. Mateus, L.C. Alves, V. Corregidor, N.P. Barradas, M. Fonseca, J. Cruz, A. Jesus. “An insider view of the Portuguese ion beam laboratory”. Em: *The European Physical Journal Plus* 136.684 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01629-z>.
- [3] C. Jeynes, J. Colaux. “Thin film depth profiling by ion beam analysis”. Em: *Analyst* 141.21 (2016), pp. 5944–5985. ISSN: 13645528. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c6an01167e>.
- [4] C. Jeynes, M.J. Bailey, N.J. Bright, M.E. Christopher, G.W. Grime, B.N. Jones, V.V. Palitsin, R.P. Webb. ““Total IBA”– Where are we?” Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 271 (2012), pp. 107–118. ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.09.020>.
- [5] Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico. *Infraestrutura: Planta, átrio de experimentação e desenho esquemático do Tandem*. 5 de jan. de 2015. URL: http://www.ctn.tecnico.ulisboa.pt/facilities/lfi/pt_experimental_hall.htm (acedido em 12/02/2021).
- [6] M. Silva. “Optimization and Automation of the Nuclear Reaction Chamber”. Tese de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2020.
- [7] M.J. Kenny. “Techniques and Equipment”. Em: *Ion Beams for Materials Analysis*. Ed. por J. Bird e J. Williams. 1ª ed. San Diego: Academic Press, 1989. Cap. 2. ISBN: 978-0-12-099740-4.
- [8] O. Kakuee, V. Fathollahi, M. Lamehi-Rachti. “Development of a versatile user-friendly IBA experimental chamber”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 371 (2016), pp. 156–160. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.11.002>.

- [9] L. Norman, B. Jensen, S.E. Bauman, P.D. Houmère and J.W. Nelson. “A Bombardment chamber for PIXE Analyses”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 3 (1–3 1984), pp. 122–124. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90347-1](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90347-1).
- [10] P. Duerden, J.R. Bird, E. Clayton, D.D. Cohen, B.F. Leach. “Provenance studies of New Zealand obsidian artefacts”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 3 (1–3 1984), pp. 419–423. DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(84\)90410-5](https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90410-5).
- [11] A.N. Statea, H. Petrascu, D.G. Ghita. “Experimental set-up for high precision nuclear physics measurements at the IFIN-HH 9MV tandem accelerator”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 499 (2021), pp. 53–60. ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.05.002>.
- [12] R.J.W. Frost, N. De La Rose, P.Kristiansson, J.Pallon. “Automating the setup and control of the pre-sample charge measurement system at the Lund Ion-beam Analysis Facility”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 464 (2020), pp. 84–88. ISSN: 0168-583X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.12.004>.
- [13] V. Manteigas, M. Fonseca, A.P. Jesus. *ERYA Bulk User’s Manual*. Inglês. Versão 4.60. LIBPhys-UNL. 47 pp. URL: <https://sites.fct.unl.pt/nuclear/software>. Junho 6, 2019.
- [14] “Development of a Reference Database for Particle Induced Gamma Ray Emission (PIGE) Spectroscopy”. Em: TECDOC Series 1822. Viena: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2017. ISBN: 978-92-0-106317-5. URL: <https://www.iaea.org/publications/12235/development-of-a-reference-database-for-particle-induced-gamma-ray-emission-pige-spectroscopy> (acedido em 06/01/2023).
- [15] V. Manteigas, L. Martins, J.Cruz, M.Fonseca, A.P. Jesus. “ERYA-Bulk and ERYA-Profiling: An application for quantitative PIGE analysis”. Em: *Computer Physics Communications* 275.108307 (2022). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108307>.
- [16] R. Mateus, A.P. Jesus, B. Braizinha, J. Cruz, J.V. Pinto, J.P. Ribeiro. “Proton-induced γ -ray analysis of lithium in thick samples”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 190 (2002), pp. 117–121. ISSN: 0168-583X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)01222-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01222-8).
- [17] P. Frock. *Lecture Notes on Beam Instrumentation and Diagnostics*. 2011. URL: https://www-bd.gsi.de/conf/juas/juas_script.pdf (acedido em 06/01/2023).
- [18] C. Jeynes and N.P. Barradas. “Pitfalls in Ion Beam Analysis”. Em: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Ed. por Y. Wang e M. Nastasi. 2ª ed. Vol. 1. Warrendale: Materials Research Society, 2009. Cap. 15. ISBN: 978-1-60511-215-2.

- [19] L.M. Redondo, J. Rocha, J.C. Soares. “Development of a real-time beam current monitoring system for microbeam scanning-PIXE analysis using a ceramic channel electron multiplier”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 265 (2007), pp. 576–580. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.09.042>.
- [20] M.S. Rihawy, I.M. Ismail, D. Halloum. “Setting up of in-vacuum PIXE system for direct elemental analysis of thick solid environmental samples”. Em: *Applied Radiation and Isotopes* 110 (2016), pp. 164–173. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.01.020>.
- [21] I. Burducea, D.G. Ghiță, T.B. Sava, M. Straticiuc. “Tandem accelerators in Romania: Multi-tools for science, education and technology”. Em: *AIP Conference Proceedings* 1852, 060001. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4984865>.
- [22] H. Petrascu, M. Petrascu, D. Pantelica, F. Negoita, P. Ionescu, M.D. Mihai, T. Acsente, M. Statescu, A.C. Scafes. “ERDA at the 9 MV Tandem and at the 3 MV Tandetron of IFIN-HH”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 406 (2017), pp. 87–92. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.015>.
- [23] M. Chiari, P. Carmine, F. Lucarelli, G. Marcazzan, S. Nava, L. Paperetti, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, A. Zucchiatti. “LABEC, the INFN ion beam laboratory of nuclear techniques for environment and cultural heritage”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220 (2004), pp. 166–170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.047>.
- [24] M. Chiarina, S. Barone, A. Bombini, G. Calzolari, L. Carraresi, L. Castelli, C. Czelusniak, M.E. Fedi, N. Gelli, F. Giambi, F. Giardi, L. Giuntini, S. Lagomarsino, L. Liccioli, F. Lucarelli, M. Manetti, M. Massi, A. Mazzinghi, S. Nava, P. Ottanelli, S. Sciortino, C. Ruberto, L. Sodi, F. Taccetti, P.A. Mandò. “LABEC, the INFN ion beam laboratory of nuclear techniques for environment and cultural heritage”. Em: *The European Physical Journal Plus* 136.472 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01411-1>.
- [25] I. Zamboni, Z. Siketić, M. Jakšić, I. Bogdanović Radović. “Measurements of proton induced γ -ray emission cross sections on MgF_2 target in the energy range 1.95–3.05 MeV”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 342 (2015), pp. 266–270. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.10.022>.
- [26] R. Policroniades, E. Martínez-Quiroz, B. Méndez-Garrido, G. Murillo, E. Moreno, P. Villaseñor. “PIGE technique implementation at ININ”. Em: *AIP Conference Proceedings* 1671, 020007. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4927184>.
- [27] A. Jokar, O. Kakuee, M. Lamahi-Rachti, N. Sharifzadeh, V. Fathollahi. “Differential cross section measurements of $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$ and $^{27}\text{Al}(p, \alpha\gamma)^{24}\text{Mg}$ reactions in the energy range of 1.6–3.0 MeV”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics*

- Research B* 362 (2015), pp. 138–141. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.026>.
- [28] L. Bartha, I. Uzonyi. “Ion beam dose measurement in nuclear microprobe using a compact beam chopper”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 161-163 (2000), pp. 339–343. ISSN: 0168-583X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00924-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00924-6).
- [29] I.M. Ismail, M.S. Rihawy. “Comprehensive method to analyze thick insulating samples using PIXE technique”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 296 (2013), pp. 50–53. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.016>.
- [30] A. Redondo-Cubero, M.J.G. Borge, N. Gordillo, P.C. Gutiérrez, J. Olivares, R. Pérez Casero, M.D. Ynsa. “Current status and future developments of the ion beam facility at the centre of micro-analysis of materials in Madrid”. Em: *The European Physical Journal Plus* 136.175 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-021-01085-9>.
- [31] T. Ishikawa, H. Iso, M. Oikawa, T. Konishi, H. Kitamura, Y. Higuchi, N. Suya, T. Hamano, H. Imaseki. “A low-cost, accurate and non-intercepting continuous method for beam current measurements in a high-current ion implanter”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 267 (2009), pp. 2032–2035. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.03.011>.
- [32] Y. Xu, M. Xu, G. Wang, C. Zheng, M. Qiu, Y. Chu. “Beam charge integration in external beam PIXE–PIGE analysis utilizing proton backscattering with an extraction window”. Em: *Nuclear Science and Techniques* 27.137 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1007/s41365-016-0131-5>.
- [33] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr. “Backscattering Spectrometry”. Em: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Ed. por Y. Wang e M. Nastasi. 2ª ed. Vol. 1. Warrendale: Materials Research Society, 2009. Cap. 4. ISBN: 978-1-60511-215-2.
- [34] J. Räsänen. “Particle-Induced Gamma Emission: PIGE”. Em: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Ed. por Y. Wang e M. Nastasi. 2ª ed. Vol. 1. Warrendale: Materials Research Society, 2009. Cap. 7. ISBN: 978-1-60511-215-2.
- [35] G. Vizkelethy. “Nuclear Reaction Analysis: Particle-Particle Reactions”. Em: *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Ed. por Y. Wang e M. Nastasi. 2ª ed. Vol. 1. Warrendale: Materials Research Society, 2009. Cap. 6. ISBN: 978-1-60511-215-2.
- [36] J.F. Ziegler. “The stopping of energetic light ions in elemental matter”. Em: *Applied Physics Reviews* 85 (1999), pp. 1249–1272. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.369844>.

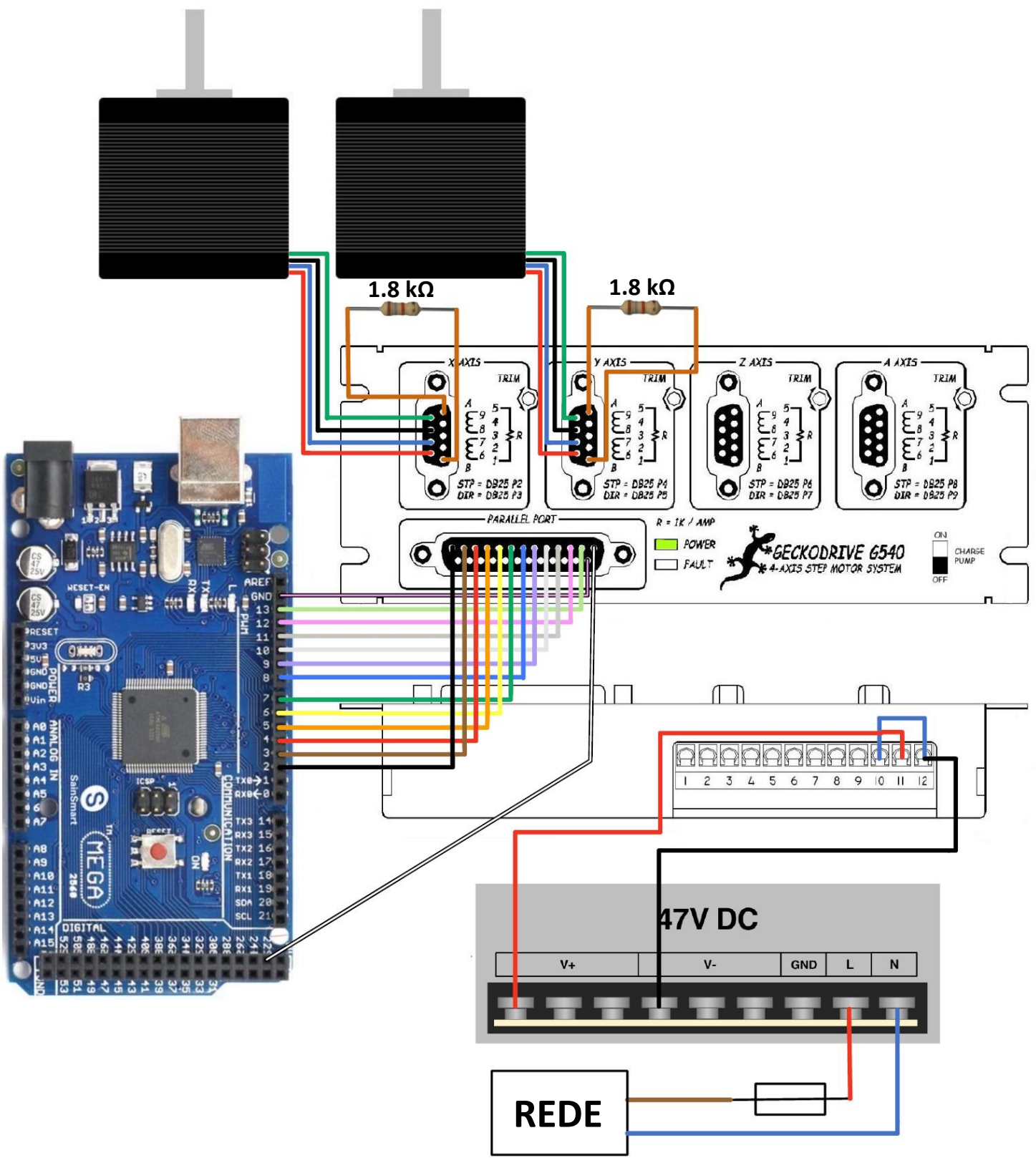
- [37] R. Mateus, A.P. Jesus, J.P. Ribeiro. “A code for quantitative analysis of light elements in thick samples by PIGE”. Em: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 229 (2005), pp. 302–308. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.11.019>.
- [38] M. Fonseca. “Análise de elementos leves por reações nucleares com produção de radiação gama”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [39] R. Mateus. “Recolha automática de aerossóis e sua análise por técnicas analíticas nucleares”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2003.
- [40] C. Silva. “Desenvolvimento de Metodologias para Análise Elementar de Osso com Patologia”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2016.
- [41] R.J. Van De Graaff. “Tandem Electrostatic Accelerators”. Em: *Nuclear Instruments and Methods* 8.2 (1960), pp. 195–202. ISSN: 0029-554X. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0029-554X\(60\)80006-7](https://doi.org/10.1016/S0029-554X(60)80006-7).
- [42] H. Luis. “Study of nuclear reactions relevant for Astrophysics by Micro-AMS”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [43] H. Silva. “Elastic scattering of protons and oxygen ions from light nuclei”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2018.
- [44] F. Hinterberger. “Electrostatic accelerators”. Em: (2006). DOI: [10.5170/CERN-2006-012.95](https://doi.org/10.5170/CERN-2006-012.95). URL: <https://cds.cern.ch/record/1005042>.
- [45] J.D. Cockcroft, E.T.S. Walton. “Experiments with high velocity positive ions. II. - The disintegration of elements by high velocity protons”. Em: *Proceedings of The Royal Society A* 137 (1932), pp. 229–242. DOI: <https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0133>.
- [46] L. Conradie. “Electrostatic Accelerators”. Em: *Joint ICTP-IAEA Workshop on Electrostatic Accelerator Technologies, Basic Instruments and Analytical Techniques* | (smr 3331). 2019.
- [47] Centro de Micro-Análisis de Materiales. *Duoplasmatron Ion Source*. 2022. URL: <https://www.cmam.uam.es/facilities/accelerator/duoplasmatron-ion-source/> (acedido em 02/12/2022).
- [48] J. Cruz. “Experimental study of proton induced nuclear reactions in ${}^6,7\text{Li}$ ”. Tese de doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2006.

- [49] S. Coentro, J.M. Mimoso, A.M. Lima, A.S. Silva, A.N. Pais, V.S.F. Muralha. “Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos”. Em: *Journal of the European Ceramic Society* 32 (1 2012), pp. 37–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.021>.
- [50] S. Coentro, R.A.A. Trindade, J. Mirão, A. Candeias, L.C. Alves, R.M.C. Silva, V.S.F. Muralha. “Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-Velha (Coimbra, Portugal)”. Em: *Journal of Archaeological Science* 41 (2014), pp. 21–28. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2013.07.031>.
- [51] S. Coentro, R.C. Silva, C. Relvas, T. Ferreira, J. Mirão, A. Pleguezuelo, R. Trindade, V.S.F. Muralha. “Mineralogical Characterization of Hispano-Moresque Glazes: A μ -Raman and Scanning Electron Microscopy with X-Ray Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS) Study”. Em: *Microscopy and Microanalysis* 24 (3 2018), pp. 300–309. DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927618000338>.
- [52] M.L. Coutinho, J.P. Veiga, L.C. Alves, J. Mirão, L. Dias, A.M. Lima, V.S. Muralha, M.F. Macedo. “Characterization of the glaze and in-glaze pigments of the nineteenth-century relief tiles from the Pena National Palace, Sintra, Portugal”. Em: *Applied Physics A* 122.696 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0214-5>.
- [53] M. Pereira, T. de Lacerda-Aroso, M.J.M. Gomes, A. Mata, L.C. Alves, Ph. Colomban. “Ancient Portuguese Ceramic Wall Tiles (“Azulejos”): Characterization of the Glaze and Ceramic Pigments”. Em: *Journal of Nano Research* 8 (2009), pp. 79–88. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.8.79>.
- [54] L.F.V. Ferreira, T.M. Casimiro, Ph. Colomban. “Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 1: Pigments and glazes characterization”. Em: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 104 (2013), pp. 437–444. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.11.069>.
- [55] S.A.B. Lins, M. Manso, P.D.B. Lins, A. Brunetti, A. Sodo, G.E. Gigante, A. Fabbri, P. Branchini, L. Tortora, S. Ridolfi. “Modular MA-XRF Scanner Development in the Multi-Analytical Characterisation of a 17th Century Azulejo from Portugal”. Em: *Sensors* 21.1913 (2021). DOI: <https://doi.org/10.3390/s21051913>.
- [56] C. Mortari, A.N. Pais, L. Esteves, A.G. da Câmara, M.L. Carvalho, M. Manso. “Raman and X-ray fluorescence glaze characterisation of Maria Keil’s decorative tile panels”. Em: *Journal of Raman Spectroscopy* 52.1 (2021), pp. 59–70. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.5960>.
- [57] H. Duan, L. Qu, X. Cheng, Y. Su, A. Shen, S. Wang. “Study of Cloisonné enamel glaze of decorative components from Fuwangge in the Forbidden City by means of LA-ICP-MS and micro-Raman Spectroscopy”. Em: *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 1656 (2014), pp. 187–198. DOI: <https://doi.org/10.1557/opl.2014.663>.
- [58] R.A. Eppler, D.R. Eppler. *Glazes and Glass Coatings*. The American Ceramic Society. Westerville, Ohio, USA, 2000.

- [59] L.F.V. Ferreira, D.S. Conceição, D.P. Ferreira, L.F. Santos, T.M. Casimiro, I.F. Machado. “Portuguese 16th century tiles from Santo António da Charneca’s kiln: a spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes”. Em: *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (2013), pp. 838–847. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.4551>.
- [60] A.S. Leal, L.C. Alves, S. Coentro, S. Pereira, C. Relvas, T. Ferreira, J. Mirão, L. Fernandes, V.S. Muralha. “Caracterização química, física e mineralógica da colecção de azulejos hispano-mouriscos do Museu de Lisboa - Teatro Romano”. Em: *Conservar Património* 29 (2018), pp. 25–39. DOI: <https://doi.org/10.14568/cp2017011>.

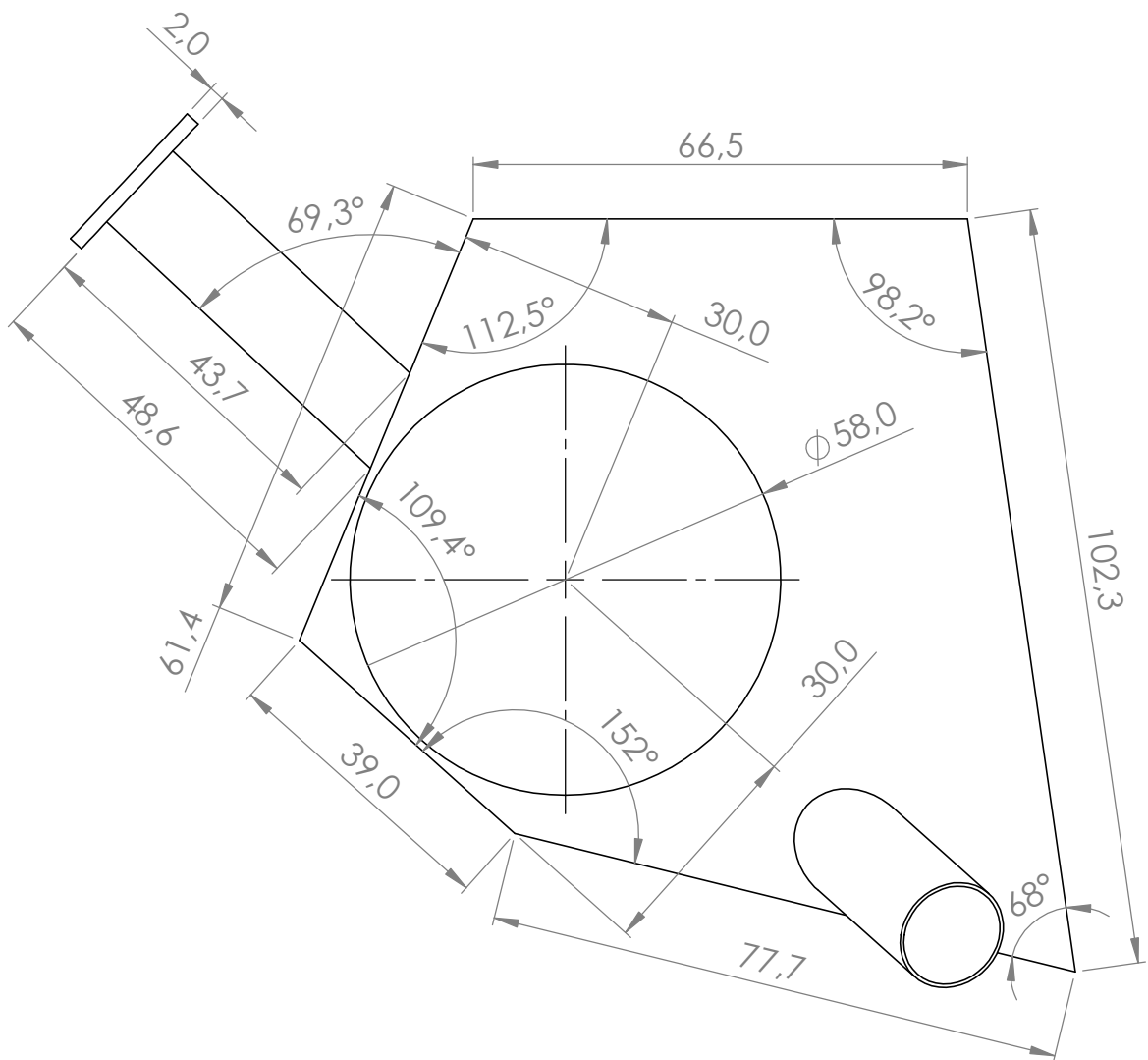
| A

ESQUEMA DE LIGAÇÕES ELÉTRICAS DO
SISTEMA DE AUTOMATIZAÇÃO DO
PORTA-AMOSTRAS



| B

DESENHOS TÉCNICOS DAS NOVAS PEÇAS



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	Inês Oliveira		
CHK'D			
APPV'D			
MFG			
Q.A			

TITLE:
**Gaiola de Faraday:
 vista de cima**

MATERIAL:
Cobre

DWG NO. _____

A4

WEIGHT: _____

SCALE: 1:1

SHEET 1 OF 4

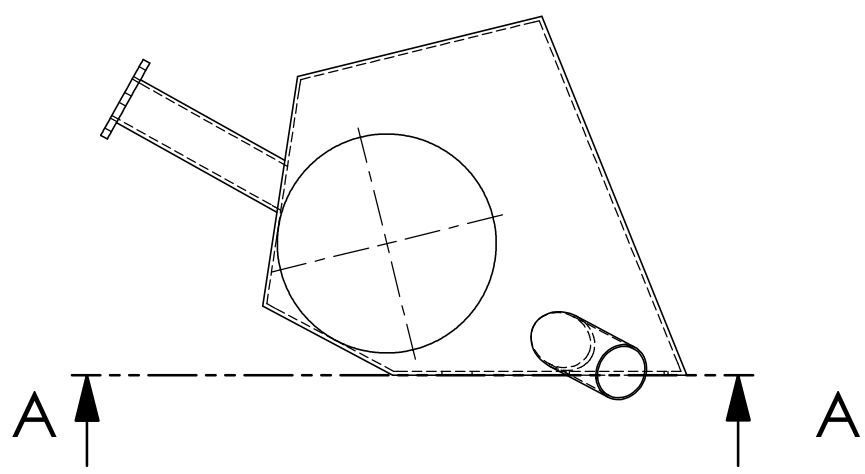
4 3 2 1

F

F

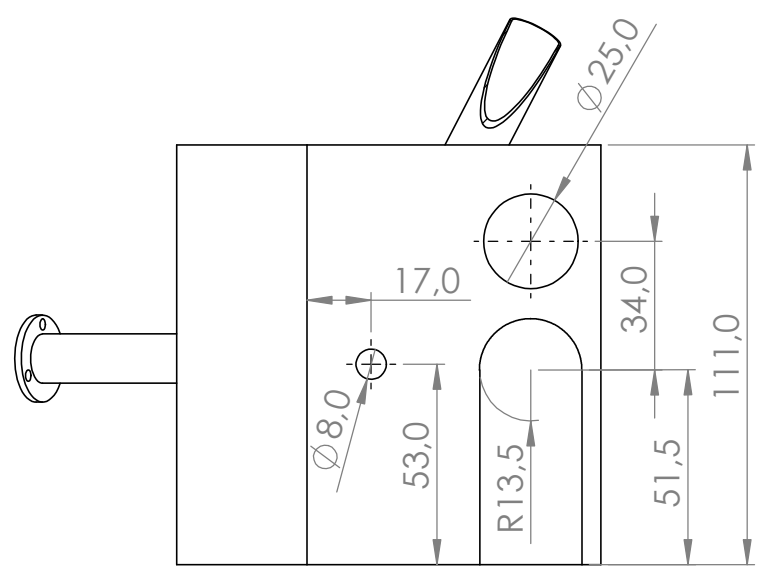
E

E



D

D



C

C

corte A-A

B

B

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:	FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES	DO NOT SCALE DRAWING	REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	Inês Oliveira		
CHK'D			
APPV'D			
MFG			
Q.A			

TITLE:	Gaiola de Faraday: face de entrada do feixe
DWG NO.	
MATERIAL:	Cobre
SCALE: 1:2	
SHEET 2 OF 4	A4

A

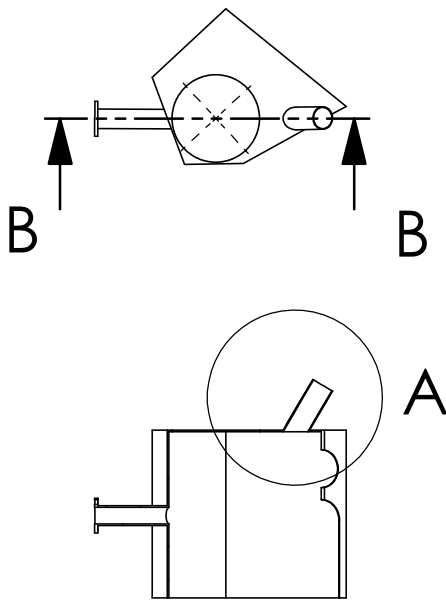
A

4 3 2 1

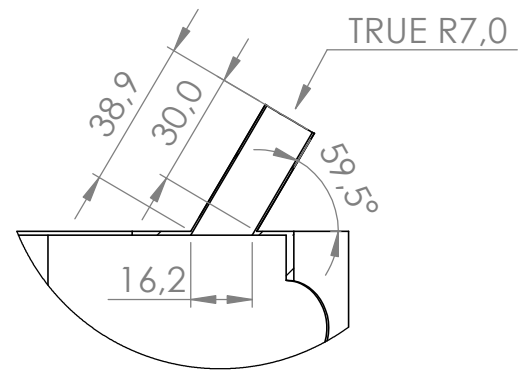
4 3 2 1

F
E
D
C
B

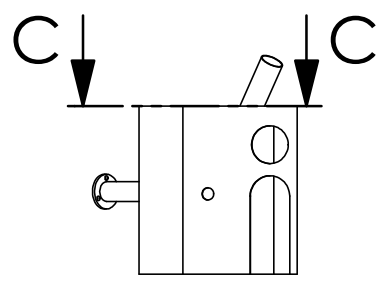
F
E
D
C
B



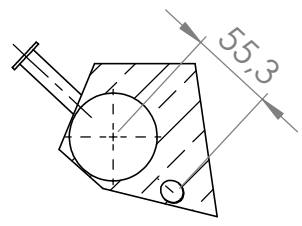
corte B-B



detalhe A
ESCALA 1 : 2

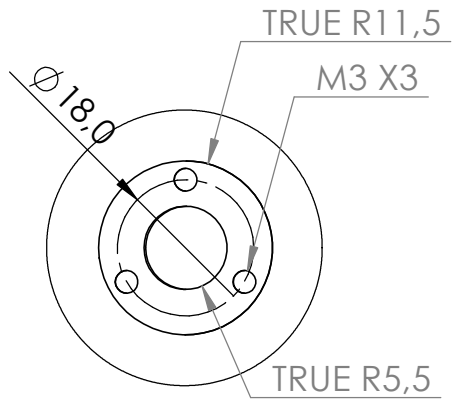
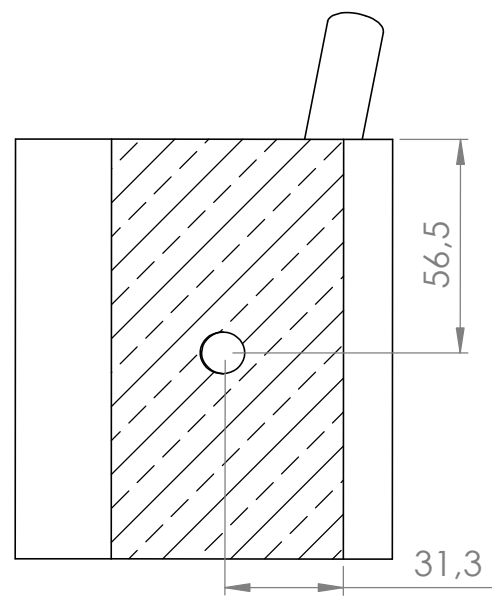
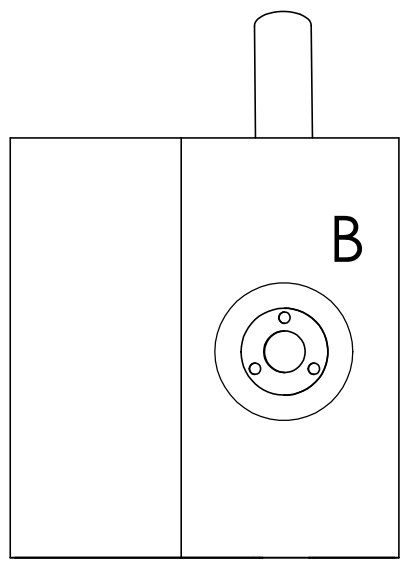
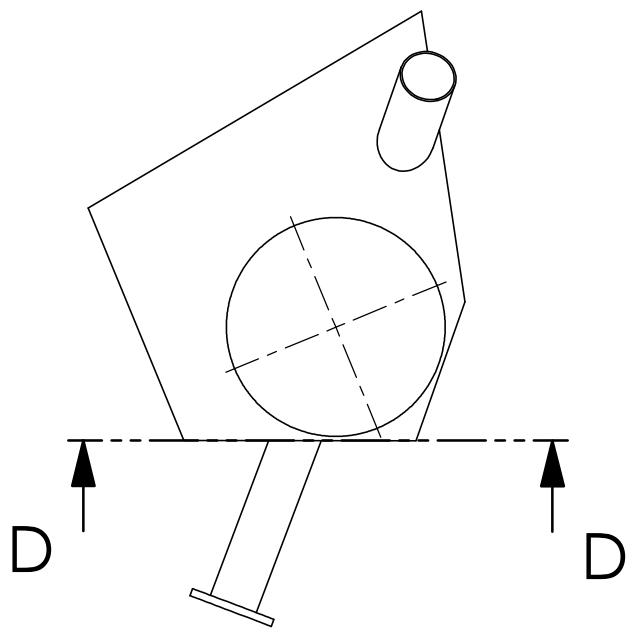


corte C-C



UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
NAME		SIGNATURE		DATE		TITLE:			
DRAWN		Inês Oliveira				Gaiola de Faraday: apoio do canhão de elétrons			
CHK'D						DWG NO.			
APPV'D						A4			
MFG						MATERIAL: Cobre			
Q.A						SCALE: 1:5			
						SHEET 3 OF 4			

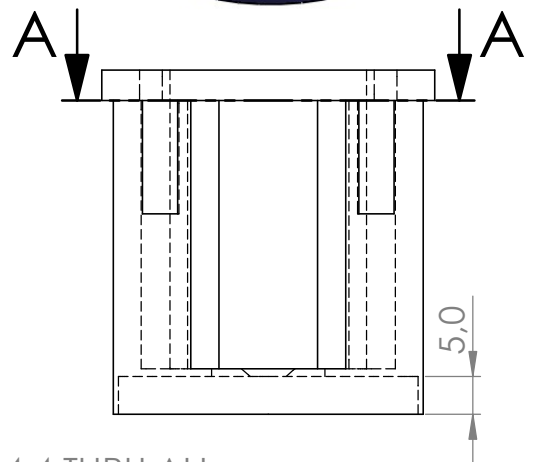
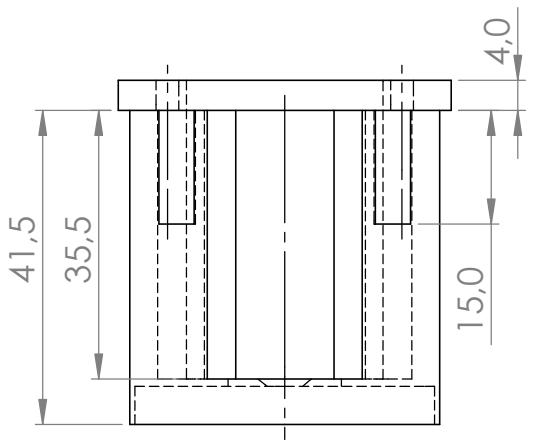
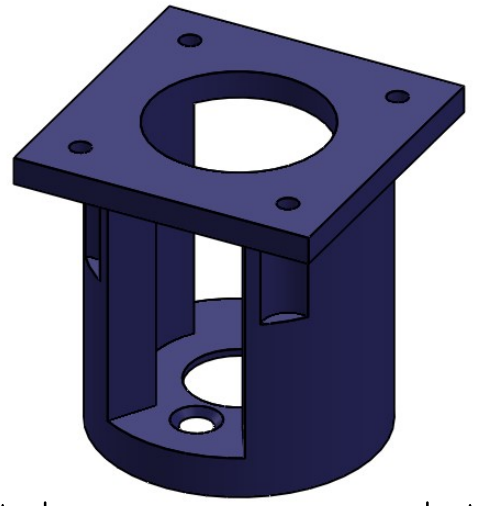
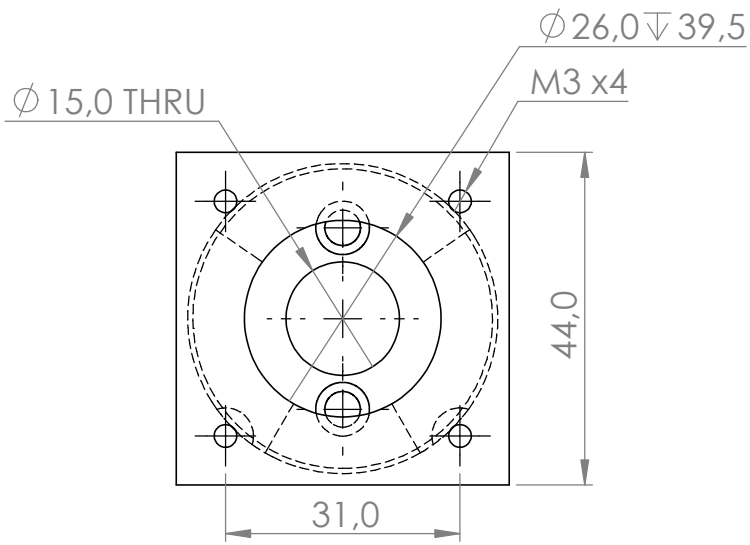
4 3 2 1



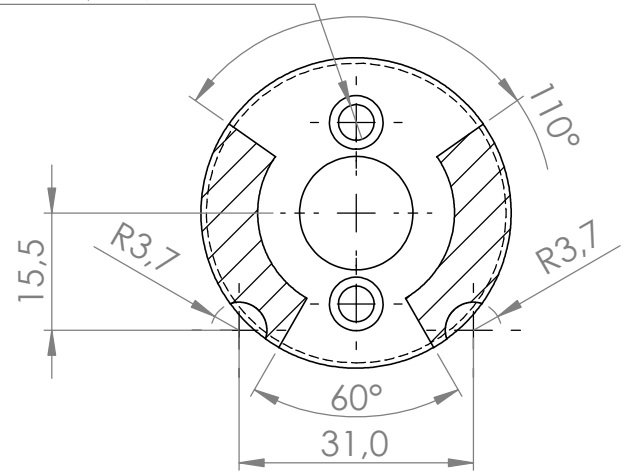
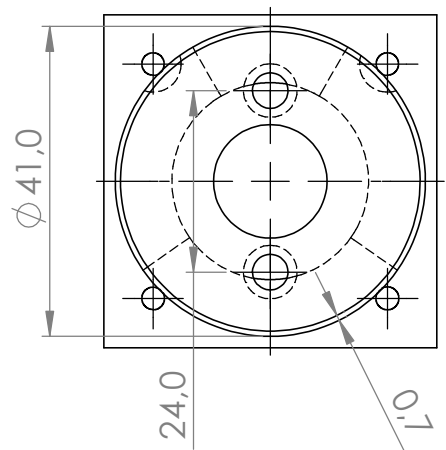
corte D-D

detalhe B
ESCALA 1 : 1

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:			FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION		
DRAWN: Inês Oliveira			SIGNATURE:		DATE:		TITLE: Gaiola de Faraday: beam stopper				
CHK'D:							MATERIAL: Cobre				
APPV'D:											
MFG:							DWG NO.:				
Q.A:							SCALE: 1:2				
							SHEET 4 OF 4				



2 x Ø 4,4 THRU ALL
 ✓ Ø 7,1 X 100°



corte A-A

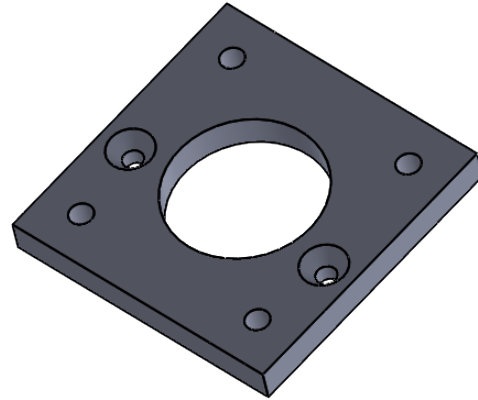
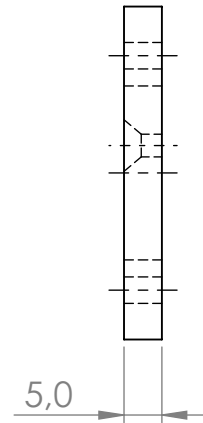
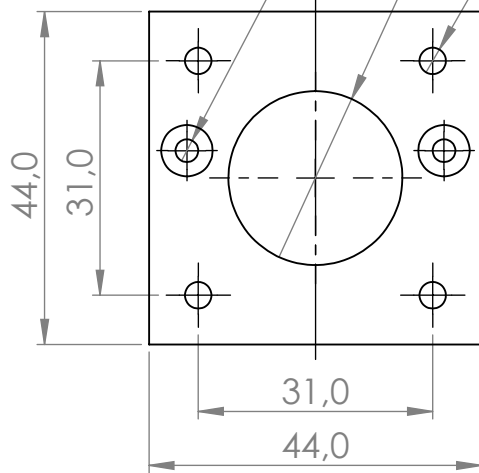
UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:			FINISH:	DEBURR AND BREAK SHARP EDGES	DO NOT SCALE DRAWING	REVISION
DRAWN Inês Oliveira			SIGNATURE	DATE	TITLE: Suporte do motor acoplado ao linear feedthrough	
CHK'D			MATERIAL:			DWG NO.
APPV'D			WEIGHT:			A4
MFG			SCALE:1:1			SHEET 1 OF 3
Q.A						

4 3 2 1

F

F

2X ϕ 3,0 THRU ALL
 \surd ϕ 6,8 X 80°
 ϕ 23,0 THRU
 4X M3



D

D

C

C

B

B

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:
 DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS
 SURFACE FINISH:
 TOLERANCES:
 LINEAR:
 ANGULAR:

FINISH:

DEBURR AND
 BREAK SHARP
 EDGES

DO NOT SCALE DRAWING

REVISION

	NAME	SIGNATURE	DATE
DRAWN	Inês Oliveira		
CHK'D			
APPV'D			
MFG			
Q.A			

TITLE:
 Suporte do motor acoplado
 à plataforma rotacional:
 parte fixa ao motor

MATERIAL:
 WEIGHT:

DWG NO.
 SCALE:1:1

A4
 SHEET 1 OF 1

4 3 2 1

4 3 2 1

F

F

E

E

D

D

C

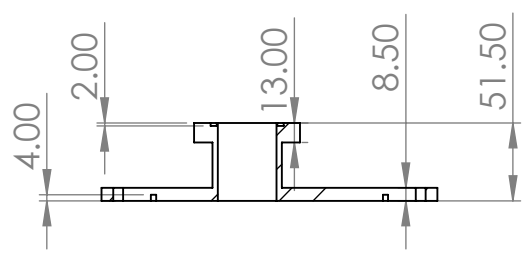
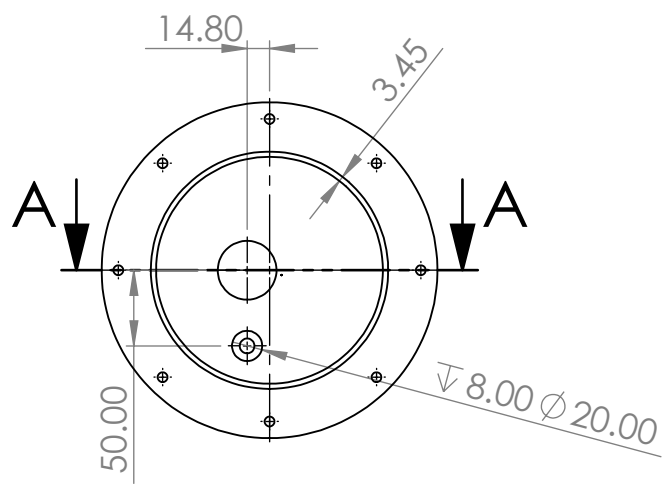
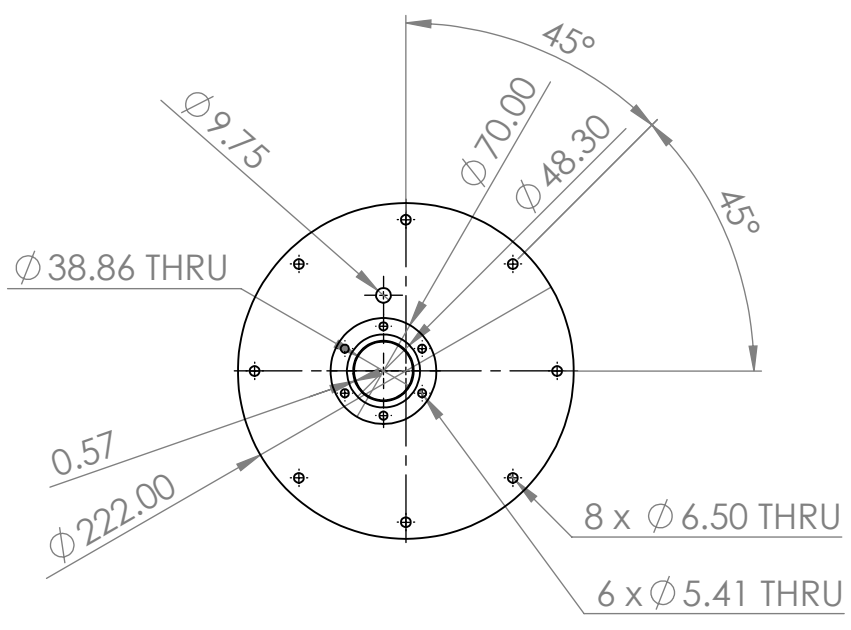
C

B

B

A

A



corte A-A

UNLESS OTHERWISE SPECIFIED: DIMENSIONS ARE IN MILLIMETERS SURFACE FINISH: TOLERANCES: LINEAR: ANGULAR:		FINISH:		DEBURR AND BREAK SHARP EDGES		DO NOT SCALE DRAWING		REVISION	
DRAWN: Inês Oliveira		SIGNATURE		DATE		TITLE: Nova tampa da câmara de vácuo			
CHK'D									
APPV'D									
MFG									
Q.A									
				MATERIAL:		DWG NO.		A4	
				WEIGHT:		SCALE: 1:5		SHEET 1 OF 1	

4 3 2 1

| C

PEÇAS DA GAIOLA DE FARADAY FABRICADA



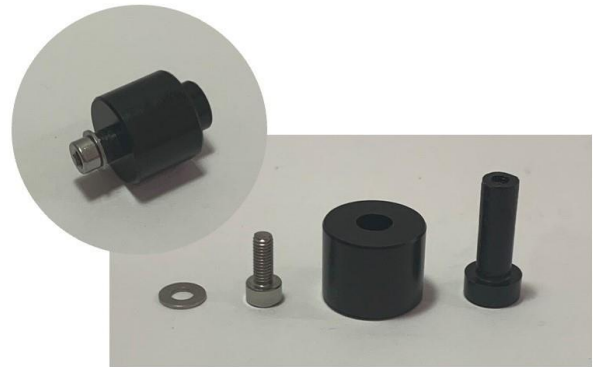
Vista de frente, sendo visíveis os recortes extra na abertura de passagem do feixe e na face voltada para o detetor gama.



Vista de trás, onde consta a abertura para o *beam stopper*.



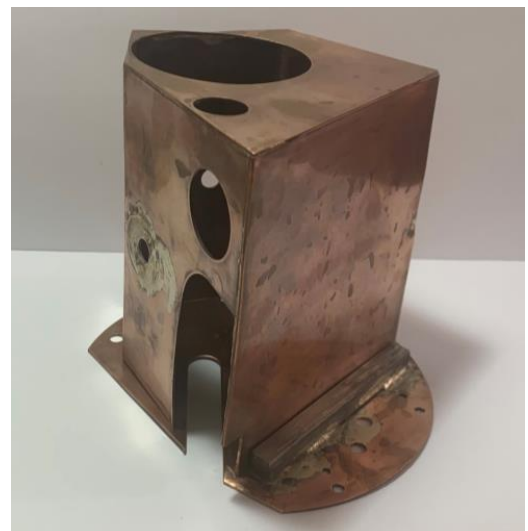
Os 3 pés da gaiola e roscas para fixação na base de aço.



Peças de um dos 3 isolantes da gaiola e exemplo de como se encaixam.



Encaixe soldado na base de cobre.



Gaiola encaixada na base de cobre.

| D

CÓDIGO PYTHON

Nota: O código é acessível através do GitHub: <https://github.com/ines-de-oliveira/Codigo-tese-mestrado.git>

```

import tkinter as tk
from tkinter import ttk
from tkinter import messagebox
from tkinter import filedialog
import serial
import time
import threading
import sys
import tkinter.font as font
from PIL import ImageTk, Image
import numpy as np

##### GLOBAL VARIABLES #####

#Linear feedthrough
mm_per_step = 0.0003175 #steps_per_mm = 3150 (=1.000125 mm)

#Rotatory platform
degrees_per_step = 0.0018008 #steps_per_degree = 555.3

#Other variables
last_position = [0.00, 0.00] # Last position of the system:
                        # last_position[0] = z and last_position[1] = theta

##### ARDUINO #####

arduino = serial.Serial('COM4', 115200) # Connect to arduino

def Steps(steps_x, dir_x, steps_y, dir_y):
    """Transmit step sequence to arduino: dir_x/steps_x/dir_y/steps_y/*"""

    info = [steps_x, dir_x, steps_y, dir_y]

    print(info) # CHECK

    arduino.write((str(dir_x) + "/"
                    + str(steps_x) + "/"
                    + str(dir_y) + "/"
                    + str(steps_y) + "/"
                    + "*").encode())

    return info

##### READ/WRITE LastPos.txt file #####

def read_last_position():
    """Read the information on LastPos.txt file and save it to data."""

    with open('LastPos.txt', "r") as f:
        global data
        data = f.readlines()
        last_position[0] = float(data[1].strip("\n").strip("z: "))
        last_position[1] = float(data[2].strip("\n").strip("theta: "))

def write_last_position():
    """Write the updated last position in LastPos.txt file."""

    with open('LastPos.txt', 'w') as f:
        data[1] = str("z: ") + str(round(last_position[0],6)) + "\n"
        data[2] = str("theta: ") + str(round(last_position[1],6)) + "\n"
        f.writelines(data)

##### INTERFACE #####

class Interface(tk.Tk): # Inherit methods of tk.Tk
    # Create the window "Interface". This window will be the container of all interface frames.

    read_last_position() # From LastPos.txt
    print("Last position: z = %s mm, theta = %s deg." % (last_position[0], last_position[1])) #CHECK

    def __init__(self):
        tk.Tk.__init__(self)

        # Configuration of the interface window

```

```

self.resizable(False, False) # Window size can't be changed
self.title("Sample-holder contoller")

self.frame = None
self.switch_frame(Samples) # Switch to the first frame

def switch_frame(self, frame_class):
    """Destroys the current frame and replaces it with a new one."""

    new_frame = frame_class(self)
    if self.frame is not None:
        self.frame.destroy()
    self.frame = new_frame
    self.frame.pack(fill="both", expand=True)

def on_closing(self):
    """Creates a window to ask the user if he wants to quit.
    It is activated when the user clicks the cancel button."""

    if messagebox.askokcancel("Quit", "Do you want to quit?"):
        arduino.write("s".encode()) # send the char "s" to arduino so it stops the steps loop
        Steps(0,0,0,0) # send 0/0/0/0/* to arduino to set all directions to 0
        write_last_position() # write the last position in the LastPos.txt file
        self.destroy() # Destroy main window, i.e., destroy the app
        arduino.close() # End communication with arduino

class Samples(tk.Frame):
    #Create the frame "Samples". In this frame the user specifies
    #the label and position of the samples to be analyzed.

    #Class variables
    nr_samples = 1 # nr of samples
    label = {} # labels dictionary {sample nr: label}
    z = {} # z coordinates dictionary {sample nr: z}
    theta = {} # theta coordinates dictionary {sample nr: theta}
    samples = [label, z, theta] # list with all info

    def __init__(self, parent):
        tk.Frame.__init__(self, parent) # class Interface is the parent

        #parent.geometry("430x400") # resize Interface window

        ##### SUB FRAMES #####

        # Create top buttons area
        self.buttons_area = tk.Frame(self)
        self.buttons_area.pack(side="top", fill="x", padx=2, pady=4)

        # Define main area
        self.input_area = tk.LabelFrame(self, text="Samples")
        self.input_area.pack(side="left", padx=3, pady=3)

        # Define scrollable area to put samples' info
        self.main_frame = tk.LabelFrame(self.input_area, borderwidth=0, bordercolor=None)
        self.main_frame.pack(side="left", ipadx=3, ipady=3)
        self.my_canvas = tk.Canvas(self.main_frame, height=400, width=400)
        self.my_canvas.pack(side="left", fill="x")
        # Add a scrollbar to the canvas
        self.my_scrollbar = tk.Scrollbar(self.main_frame, orient="vertical",
                                        command=self.my_canvas.yview)
        self.my_scrollbar.pack(side="right", fill="y")
        # Configure the canvas
        self.my_canvas.configure(yscrollcommand=self.my_scrollbar.set)
        self.my_canvas.bind('<Configure>', lambda e:
                            self.my_canvas.configure(scrollregion = self.my_canvas.bbox("all")))
        # Create another frame inside the canvas
        self.second_frame = tk.Frame(self.my_canvas)
        # Add that new frame to a window in the canvas
        self.my_canvas.create_window((0, 0), window=self.second_frame, anchor="nw")

        # Add and delete sample buttons area
        self.side_area = tk.LabelFrame(self, borderwidth=0, bordercolor=None)
        self.side_area.pack(side="right", ipadx=3, ipady=3, fill="both")

```

```
##### BUTTONS #####

#Create Start button
self.btn_start = tk.Button(self.side_area, text = "OK", background="light blue",
                           activebackground="dark green",
                           command = lambda: self.save(parent))
self.btn_start.pack(side="bottom", padx=4, pady=3)

#Create Import button
self.btn_import = tk.Button(self.buttons_area, text = "Import",
                             command = lambda: self.import_from_file())
self.btn_import.pack(side="left", padx=4, pady=3)

#Create Save sample button
self.btn_save = tk.Button(self.buttons_area, text = "Save", width=3,
                           command = lambda: self.save_to_file())
self.btn_save.pack(side="left", padx=4, pady=3)

#Create "Standard 10" button
self.btn_center_position_10 = tk.Button(self.buttons_area, text = "Standard 10", command =
                                         lambda: self.fill_with_center_positions_10())
self.btn_center_position_10.pack(side="left", padx=4, pady=3)

#Create "Standard 16" button
self.btn_center_position_16 = tk.Button(self.buttons_area, text = "Standard 16", command =
                                         lambda: self.fill_with_center_positions_16())
self.btn_center_position_16.pack(side="left", padx=4, pady=3)

#Create "Standard 10" button
self.info = tk.Button(self.buttons_area, text = "Info",
                      command = lambda: self.show_image_with_directions())
self.info.pack(side="left", padx=4, pady=3)

#Create add new sample button
self.btn_add_sample = tk.Button(self.side_area, text = "+", width=3,
                                command = lambda: self.add_sample())
self.btn_add_sample.pack(side="top", padx=4, pady=10)

#Create delete sample button
self.btn_delete = tk.Button(self.side_area, text = "-", width=3,
                             command = lambda: self.erase_sample())
self.btn_delete.pack(side="top", padx=4, pady=0)

##### LABELS #####

#Define labels permanent labels
tk.Label(self.second_frame, text="Nr.").grid(row=0, column=0)
tk.Label(self.second_frame, text="label (optional)").grid(row=0, column=1)
tk.Label(self.second_frame, text="z in mm").grid(row=0, column=2)
tk.Label(self.second_frame, text= u"\u03B8 in \N{DEGREE SIGN}").grid(row=0, column=3)

##### ENTRIES #####

# Define lists to store user entires
self.ent_label = []
self.ent_z = []
self.ent_theta = []
self.ent = [self.ent_label, self.ent_z, self.ent_theta]

# Define list to store the nr of sample
self.lbl_nr = []

# Define the 1st sample fields
self.nr_samples = 1
self.lbl_nr.append(tk.Label(self.second_frame, text="%2d: " % self.nr_samples))
self.lbl_nr[0].grid(row=1, column=0)
self.ent[0].append(tk.Entry(self.second_frame))
self.ent[1].append(tk.Entry(self.second_frame))
self.ent[2].append(tk.Entry(self.second_frame))
self.ent[0][0].grid(row=self.nr_samples, column=1)
self.ent[1][0].grid(row=self.nr_samples, column=2)
self.ent[2][0].grid(row=self.nr_samples, column=3)
```

FUNCTIONS ACTIVATED BY THE BUTTONS

```
def save(self, parent):
    """Save the samples information (label, z and theta) to the Sample class variables.
    This way they can be accessed by other classes such as "Move", the next frame."""

    self.check_entry_filling()

    # Store values of label, z and theta
    for i_list in range(0, 3):
        for i, e in enumerate(self.ent[i_list]):
            if i_list == 1 or i_list == 2:
                Samples.samples[i_list][i+1] = float(e.get())
            else:
                if e.get() == "":
                    Samples.samples[i_list][i+1] = "-" # If no label is given the label is "-"
                else:
                    Samples.samples[i_list][i+1] = e.get()

    print(f"List of samples label: {Samples.samples[0]}") # CHECK
    print(f"List of samples z: {Samples.samples[1]}") # CHECK
    print(f"List of samples theta: {Samples.samples[2]}") # CHECK
    print("Number of samples: %s" % (Samples.nr_samples)) # CHECK

    parent.switch_frame(Move) # Switch to next frame

def import_from_file(self):
    """Import the sample information from a .txt file such as the file "ExampleData.txt.
    The entry fields will be automatically filled with the information from the file."""

    info = []
    file_name = filedialog.askopenfilename()

    if file_name == '':
        return None

    with open(file_name, 'r') as f:
        f.readline()
        for line in f.readlines():
            info.append(line.split(","))
        print(info) # CHECK

    # Clear all current entry fields
    for i in range(0, self.nr_samples):
        self.ent[0][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[1][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[2][i].delete(0, tk.END)

    # Create new entry fields if the file has more samples than current number
    # of samples. Fill the entries with the info in the file.
    if self.nr_samples < len(info):
        print("Sample nr: " + str(self.nr_samples)) # CHECK
        print("Lenght of info: " + str(len(info))) # CHECK
        for i in range(0, len(info) - self.nr_samples):
            self.nr_samples = self.nr_samples + 1
            self.lbl_nr.append(tk.Label(self.second_frame, text="%2d: " % self.nr_samples))
            self.lbl_nr[self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=0)
            self.ent[0].append(tk.Entry(self.second_frame))
            self.ent[1].append(tk.Entry(self.second_frame))
            self.ent[2].append(tk.Entry(self.second_frame))
            self.ent[0][self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=1)
            self.ent[1][self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=2)
            self.ent[2][self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=3)
            print(i) # CHECK

    Samples.nr_samples = self.nr_samples

    for i in range(0, len(info)):
        self.ent[0][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[0][i].insert(0, info[i][1])
        self.ent[1][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[1][i].insert(0, info[i][2])
        self.ent[2][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[2][i].insert(0, info[i][3])
```

```

def save_to_file(self):
    """Save the information in the entry fields to a .txt file. This file will have the same
    structure as the ExampleData.txt file and it can be imported to the program."""

    self.check_entry_filling()

    f = filedialog.asksaveasfile(mode='w', defaultextension=".txt")
    if f != None:

        f.write("Nr\tLabel\tz(mm)\ttheta(degrees)\n")
        for i in range(0, Samples.nr_samples):
            if self.ent[0][i].get() == "":
                self.ent[0][i].insert(0, "-")
            f.write('%s\t%s\t%s\t%s\n' % (i+1, self.ent[0][i].get(), self.ent[1][i].get(),
                self.ent[2][i].get()))
            self.ent[0][i].insert(0, "")

def erase_sample(self):
    """Erase last sample entry fields."""

    if self.nr_samples > 1:
        self.nr_samples = self.nr_samples - 1
        Samples.nr_samples = self.nr_samples
        print(self.nr_samples)

        self.lbl_nr[-1].destroy()
        self.lbl_nr.pop(-1)

        for i_list in range(0, 3):
            self.ent[i_list][-1].destroy()
            self.ent[i_list].pop(-1)

    self.my_canvas.configure(scrollregion=self.my_canvas.bbox("all"))

def add_sample(self):
    """Add a new sample entry fields after the last sample entry fields."""

    self.nr_samples = self.nr_samples + 1
    Samples.nr_samples = self.nr_samples
    print(self.nr_samples)

    self.lbl_nr.append(tk.Label(self.second_frame, text="%2d: " % (self.nr_samples)))
    self.ent[0].append(tk.Entry(self.second_frame))
    self.ent[1].append(tk.Entry(self.second_frame))
    self.ent[2].append(tk.Entry(self.second_frame))

    self.lbl_nr[self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=0)
    self.ent[0][self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=1)
    self.ent[1][self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=2)
    self.ent[2][self.nr_samples-1].grid(row=self.nr_samples, column=3)

    self.my_canvas.configure(scrollregion=self.my_canvas.bbox("all"))

def fill_with_center_positions_10(self):
    """Fill the z and theta fields of the first 15 samples with the coordinates
    of the position of the centers of 30mmx10mm standard sample pieces."""

    if len(self.ent[1]) > 12:
        nr = 12
    else:
        nr = len(self.ent[1])

    for i in range(0, nr):

        if(i == 0):
            z = 5
            theta = 0
        elif(i % 4 == 0):
            z = 5
            theta += 120
        else:
            z += 10

```

```

        self.ent[1][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[1][i].insert(0, str(z))
        self.ent[2][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[2][i].insert(0, str(theta))

def fill_with_center_positions_16(self):
    """Fill the z and theta fields of the first 12 samples with the coordinates
    of the position of the centers of 30mmx16mm standard sample pieces."""

    if len(self.ent[1]) > 6:
        nr = 6
    else:
        nr = len(self.ent[1])

    for i in range(0, nr):

        if(i == 0):
            z = 8
            theta = 0
        elif(i % 2 == 0):
            z = 8
            theta += 120
        else:
            z += 16

        self.ent[1][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[1][i].insert(0, str(z))
        self.ent[2][i].delete(0, tk.END)
        self.ent[2][i].insert(0, str(theta))

def show_image_with_directions(self):
    """Creates a window where it shows an image with the direction of rotation of the
    sample-holder and the scale of vertical movement."""

    self.info_wd = tk.Toplevel(self)
    self.info_wd.lift()

    # Create an object of tkinter ImageTk
    self.img = ImageTk.PhotoImage(Image.open("porta_amostras.jpg").resize((400,400)))
    # Create a label to display the image
    self.label = tk.Label(self.info_wd, image = self.img)
    self.label.pack()

##### AUXILIAR FUNCTIONS #####

def check_entry_filling(self):
    """Check if the values of z and theta are numbers and if so get those entries."""

    for i_list in range(1, 3):
        for i, e in enumerate(self.ent[i_list]):
            try:
                float(e.get()) # z entry
                float(e.get()) # theta entry
            except ValueError:
                messagebox.showerror("Error: Invalid entry",
                                     "Please make sure all z and theta" +
                                     "fields are filled with numbers.")
                return None # Exit the save function

class Move(tk.Frame):
    def __init__(self, parent):
        tk.Frame.__init__(self, parent)

        parent.geometry("260x300")
        parent.protocol("WM_DELETE_WINDOW", parent.on_closing)

        self.top_area = tk.Frame(self)
        self.top_area.pack(side="top", fill="x")

        self.btn_samples_info = tk.Button(self.top_area, text="Info",
                                           command = lambda: self.open_samples_info_window())
        self.btn_samples_info.pack(side="left", padx=2, pady=2)

        self.move_area = tk.LabelFrame(self, text="Move")

```

```

self.move_area.pack(side="top", expand=True, fill="both")

#Define main area
self.sample_area = tk.Frame(self.move_area)
self.sample_area.pack(side="top", expand=True)

self.nr = 0 #sample number

self.btn_previous = tk.Button(self.sample_area, text="<",
                              command = lambda: self.go_to_previous_sample())
self.btn_previous.grid(row=0, column=0, padx=2, rowspan=2)

self.current_sample_area = tk.Frame(self.sample_area)
self.current_sample_area.grid(row=0, column=1, padx=4, pady=2)
tk.Label(self.current_sample_area, text="Sample number: ").grid(row=0, column=0)
self.lbl_nr = tk.Label(self.current_sample_area, text=self.nr)
self.lbl_nr.grid(row=0, column=1)
tk.Label(self.current_sample_area, text="of").grid(row=0, column=2)
tk.Label(self.current_sample_area, text=Samples.nr_samples).grid(row=0, column=3)
self.current_label_area = tk.Frame(self.sample_area)
self.current_label_area.grid(row=1, column=1, padx=4, pady=2)
self.lbl_label = tk.Label(self.current_label_area, text="-")
self.lbl_label.grid(row=0, column=1, rowspan=3)

self.btn_next = tk.Button(self.sample_area, text=">",
                          command = lambda: self.go_to_next_sample())
self.btn_next.grid(row=0, column=2, padx=2, rowspan=2)

#z and theta coordinates monitor area
self.coordinates_area = tk.LabelFrame(self, text="Current position")
self.coordinates_area.pack(fill="both", expand=True, side="top")

self.coordinates = tk.Frame(self.coordinates_area)
self.coordinates.pack(anchor='c', expand=True)

# z coordinate monitor
self.z_coordinate = tk.Frame(self.coordinates)
self.z_coordinate.pack(side='left')
tk.Label(self.z_coordinate, text="z:").grid(row=0, column=0, padx = 2)
self.lbl_z = tk.Label(self.z_coordinate, text="{:.1f}".format(last_position[0]),
                     relief="ridge", bg="black", fg="yellow", font=("Arial", 15))
if(last_position[0] == 0):
    self.lbl_z.config(text="0.0")
self.lbl_z.grid(row=0, column=1)

# theta coordinate monitor
self.theta_coordinate = tk.Frame(self.coordinates)
self.theta_coordinate.pack(side='left', padx=10)
tk.Label(self.theta_coordinate, text="\u03b8:").grid(row=0, column=2, padx = 2)
self.lbl_theta = tk.Label(self.theta_coordinate, text="{:.1f}".format(last_position[1]),
                          relief="ridge", bg="black", fg="yellow", font=("Arial", 15))
if(last_position[1] == 0):
    self.lbl_theta.config(text="0.0")
self.lbl_theta.grid(row=0, column=3)

#go to area
self.coordinates_area_2 = tk.LabelFrame(self, text="Go to")
self.coordinates_area_2.pack(fill="both", expand=True, side="top")

self.coordinates_2 = tk.Frame(self.coordinates_area_2)
self.coordinates_2.pack(expand=True)

tk.Label(self.coordinates_2, text="z:").grid(row=0, column=0, pady=4)
self.ent_z_2 = tk.Entry(self.coordinates_2)
self.ent_z_2.grid(row=0, column=1, pady=4)
tk.Label(self.coordinates_2, text="mm").grid(row=0, column=2, pady=4)

tk.Label(self.coordinates_2, text="\u03b8:").grid(row=1, column=0, pady=4)
self.ent_theta_2 = tk.Entry(self.coordinates_2)
self.ent_theta_2.grid(row=1, column=1, pady=4)
tk.Label(self.coordinates_2, text="\N{DEGREE SIGN}").grid(row=1, column=2,
                                                         pady=4, sticky='w')

self.btn_go = tk.Button(self.coordinates_2, text="Go", command = lambda: self.go_to())

```

```

self.btn_go.grid(row=0, column=3, padx=6, rowspan=2)

self.background(self.receive_from_arduino) # Begin thread

##### FUNCTIONS ACTIVATED BY THE BUTTONS #####

def open_samples_info_window(self):
    """Creates a window with info about each mode."""

    self.info_wd = tk.Toplevel(self)
    self.info_wd.grab_set()
    self.info_wd.lift()
    self.info_wd.resizable(False, False) # Window size can't be changed

    tk.Label(self.info_wd, text="Nr").grid(row=0, column=0)
    tk.Label(self.info_wd, text="Label").grid(row=0, column=1)
    tk.Label(self.info_wd, text="z (mm)").grid(row=0, column=2)
    tk.Label(self.info_wd, text="\u03b8 (degrees)").grid(row=0, column=3)

    for i in range(0, Samples.nr_samples):
        tk.Label(self.info_wd, text=str(i+1)).grid(row=i+1, column=0)
        tk.Label(self.info_wd, text=Samples.samples[0][i+1]).grid(row=i+1, column=1)
        tk.Label(self.info_wd, text=str(Samples.samples[1][i+1])).grid(row=i+1, column=2)
        tk.Label(self.info_wd, text=str(Samples.samples[2][i+1])).grid(row=i+1, column=3)

def go_to_previous_sample(self):
    """Go to previous sample: move the sample-holder so that the previous sample is positioned
    in the beam line and actualize lbl_nr and lbl_label to values of the previous sample."""

    if self.nr > 1:

        # Get sequence of steps and direction to transmit to motors
        self.generate_motor_steps(last_position[0], float(Samples.samples[1][self.nr-1]),
                                  last_position[1], float(Samples.samples[2][self.nr-1]))

        # Actualize fields
        self.nr -= 1
        self.lbl_nr.config(text=self.nr)
        self.lbl_label.config(text=Samples.samples[0][self.nr])

        self.btn_previous.config(state = 'disabled')
        self.btn_next.config(state = 'disabled')
        self.btn_go.config(state = 'disabled')

def go_to_next_sample(self):
    """Go to next sample: move the samples-holder so that the next sample is positioned
    in the beam line and actualize lbl_nr and lbl_label to values of next sample."""

    if self.nr < Samples.nr_samples:

        #Get sequence of steps and direction to transmit to motors
        self.generate_motor_steps(last_position[0], float(Samples.samples[1][self.nr+1]),
                                  last_position[1], float(Samples.samples[2][self.nr+1]))

        #Actualize fields
        self.nr += 1
        self.lbl_nr.config(text=self.nr)
        self.lbl_label.config(text=Samples.samples[0][self.nr])

        self.btn_previous.config(state = 'disabled')
        self.btn_next.config(state = 'disabled')
        self.btn_go.config(state = 'disabled')

def go_to(self):
    """Go to a new position entered by the user."""

    # Store values of z and theta entries
    try:
        next_z = float(self.ent_z_2.get())
        next_theta = float(self.ent_theta_2.get())
    except ValueError:
        messagebox.showerror("Error: Invalid entry")
        return None # Exit the go_to function

```

```

# Get sequence of steps and direction to transmit to motors
self.generate_motor_steps(last_position[0], next_z,
                           last_position[1], next_theta)

if Samples.nr_samples == 1:
    self.nr = 0

self.btn_previous.config(state = 'disabled')
self.btn_next.config(state = 'disabled')
self.btn_go.config(state = 'disabled')

##### AUXILIAR FUNCTIONS #####

def generate_motor_steps(self, current_z, next_z, current_theta, next_theta):
    """Define motor steps to move to next sample"""

    steps_x = round(abs(next_z - current_z) / mm_per_step)
    steps_y = round(abs(next_theta - current_theta) / degrees_per_step)
    print("motor steps y: " + str(steps_y * degrees_per_step))

    if(current_z < next_z):
        dir_x = 1
    else:
        dir_x = 0

    if(current_theta < next_theta):
        dir_y = 0
    else:
        dir_y = 1

    Steps(steps_x, dir_x, steps_y, dir_y)

    print("VERTICAL MOVEMENT -----")
    print("Inicial position: %s" % (current_z))           # CHECK
    print("Final position: %s" % (next_z))             # CHECK
    print("Distance: %s" % (abs(next_z - current_z)))   # CHECK
    print("ROTATIONAL MOVEMENT -----")
    print("Inicial position: %s" % (current_theta))     # CHECK
    print("Final position: %s" % (next_theta))         # CHECK
    print("Distance: %s" % (abs(next_theta - current_theta))) # CHECK

##### POSITION MONITOR FUNCTIONS #####

def background(self, func):
    global th
    th = threading.Thread(target=func)
    th.daemon = True # Daemon threads run in the background and end when the program is exited
    th.start()

def receive_from_arduino(self):
    """Recieves the information sent to arduino's Serial Monitor and controls the z and theta
    position monitors in the interface."""

    rotate = False
    clockwise = False
    down = True

    while(True): # Endless loop activated by Daemon thread

        if(arduino.inWaiting() > 0):

            rc = arduino.readline().decode("utf-8").strip('\n').strip('\r')

            if(rc == 'v'):
                rotate = False
                continue

            if(rc == 'r'):
                rotate = True
                continue

            if(rc == 'd'):
                down = True
                continue

```

```

if(rc == 'u'):
    down = False
    continue

if(rc == 'n'):
    positive = False
    continue

if(rc == 'p'):
    positive = True
    continue

if(rc == 'f'):
    self.btn_previous.config(state = 'normal')
    self.btn_next.config(state = 'normal')
    self.btn_go.config(state = 'normal')
    continue

if(rotate == False):
    if(down):
        last_position[0] = last_position[0] + (mm_per_step * int(rc))
        if(round(last_position[0],1) == 0):
            self.lbl_z.config(text = "0.0")
        else:
            self.lbl_z.config(text = "{:.1f}".format(last_position[0]))

    if(down == False):
        last_position[0] = last_position[0] - (mm_per_step * int(rc))
        if(round(last_position[0],1) == 0):
            self.lbl_z.config(text = "0.0")
        else:
            self.lbl_z.config(text = "{:.1f}".format(last_position[0]))

if(rotate):
    if(positive):
        last_position[1] = last_position[1] + (degrees_per_step * int(rc))
        #print(last_position[1])
        if(round(last_position[1],1) == 0):
            self.lbl_theta.config(text = "0.0")
        elif(round(last_position[1],1) == 360):
            last_position[1] = 0.0
        else:
            self.lbl_theta.config(text = "{:.1f}".format(last_position[1]))

    if(positive == False):
        last_position[1] = last_position[1] - (degrees_per_step * int(rc))
        #print(last_position[1])
        if(round(last_position[1],1) == 0):
            self.lbl_theta.config(text = "0.0")
        elif(round(last_position[1],1) == 360):
            last_position[1] = 0.0
        else:
            self.lbl_theta.config(text = "{:.1f}".format(last_position[1]))

if(round(last_position[0],1) == 0):
    self.lbl_z.config(text = "0.0")
if(round(last_position[1],1) == 0):
    self.lbl_theta.config(text = "0.0")

if __name__ == "__main__":
    app = Interface()
    app.mainloop()

```

| E

CÓDIGO ARDUINO

Nota: O código é acessível através do GitHub: <https://github.com/ines-de-oliveira/Codigo-tese-mestrado.git>

```
/*
```

This program establishes the communication between the arduino and the computer.

It is constantly looking to receive a sequence of movements of the form:

```
'direction_linear_movement/steps_linear_movement/direction_rotation/steps_rotation/*'
```

The first 2 instructions are to be transmitted to the stepper motor connected to the linear feedthrough. The last 2 instructions are to be transmitted to the stepper motor connected to the rotatory platform. The '/' is an end marker that signals an instruction as been received. The '*' is an end marker that signals the end of a group of 4 instructions: the information is only transmitted to the stepper motors once a full sequence of movement (the 4 instructions) has been received.

The direction instructions can only be 1 or 0.
The steps instructions can be any integer.

```
*/
```

```
const int numChars = 6; // max number of chars per sequence of movement
char receivedChars[numChars]; // array to store the chars of the received data

boolean newData = false; // check if full sequence of numbers as been received

const int l = 4; // max number of instructions per sequence of movements
long data[l]; // array to store the received data converted to integers

// Linear feedthrough (motor 1) pins
const int LINEAR_STEPS = 3; // Arduino pin connected to steps of X axis in the gecko motor driver
const int LINEAR_DIR = 4; // Arduino pin connected to dir of X axis in gecko motor driver
// Rotatory platform (motor 2) pins
const int ROTATION_STEPS = 5; // Arduino pin connected to steps of Y axis in gecko motor driver
const int ROTATION_DIR = 6; // Arduino pin connected to dir of Y axis in gecko motor driver

long i;
int j;
bool stopRotation = false;
int t = 200;

void setup() {
  Serial.begin(115200);
  pinMode(LINEAR_STEPS, OUTPUT);
  pinMode(LINEAR_DIR, OUTPUT);
  pinMode(ROTATION_STEPS, OUTPUT);
  pinMode(ROTATION_DIR, OUTPUT);
}

void loop() {
  recvMoveSeq();
  exeMovement();
}

void recvMoveSeq(){

  static byte ndx = 0;
  static byte n = 0;
  char endMarker1 = '/'; // end each steps and dir: /
  char endMarker2 = '*'; // end sequence of movements: *
  char rc;

  if (Serial.available() > 0){

    rc = Serial.read();

    if(rc == endMarker2){
      n = 0;
      newData = true;
    }else if(rc == endMarker1){
      receivedChars[ndx] = '\0'; // terminate the string
      ndx = 0;
      data[n] = atol(receivedChars);
      n++;
    }else{
      receivedChars[ndx] = rc;
      ndx++;
    }
  }
}
```

```

void exeMovement() {
    if (newData == true) {
        Serial.println('v'); // send "v" (of "vertical") to Python code

        // send motors a constant positive signal to indicate the movement is down
        if(data[0] == 1){
            digitalWrite(LINEAR_DIR, HIGH);
            Serial.println('d'); // send "d" (of "down") to Python code
        }

        // send motors a constant positive signal to indicate the movement is up
        if(data[0] == 0){
            digitalWrite(LINEAR_DIR, LOW);
            Serial.println('u'); // send "u" (of "up") to Python code
        }

        if(data[1] > 0){
            // send motors a pulse of 400us for each step
            for(i = 1; i <= data[1]; ++i){
                if(Serial.read() == 's'){stopRotation = true; break;}
                digitalWrite(LINEAR_STEPS, HIGH);
                delayMicroseconds(t);
                digitalWrite(LINEAR_STEPS, LOW);
                delayMicroseconds(t);
                if(i % 10 == 0){Serial.println(10);} // send Python code "10" indicating 10 steps were taken
                if(i == data[1]){Serial.println(i % 10);} // send Python the number of steps from penultimate
                // to last step
            }

            // if the movement is up, erase the mechanical gap by moving half a motor turn up and then down
            if(data[0] == 0){
                for(j = 1; j <= 1000; ++j){
                    digitalWrite(LINEAR_STEPS, HIGH);
                    delayMicroseconds(t);
                    digitalWrite(LINEAR_STEPS, LOW);
                    delayMicroseconds(t);
                    if(j % 10 == 0){Serial.println(10);}
                }

                digitalWrite(LINEAR_DIR, HIGH);
                Serial.println('d');

                for(j = 1; j <= 1000; ++j){
                    digitalWrite(LINEAR_STEPS, HIGH);
                    delayMicroseconds(t);
                    digitalWrite(LINEAR_STEPS, LOW);
                    delayMicroseconds(t);
                    if(j % 10 == 0){Serial.println(10);}
                }
            }
        }

        Serial.println('r'); // send "r" (of "rotation") to Python code

        if(data[2] == 1){
            digitalWrite(ROTATION_DIR, HIGH);
            Serial.println('n'); // send "n" (of "negative direction (360° -> 0°)") to Python code
        }

        if(data[2] == 0){
            digitalWrite(ROTATION_DIR, LOW);
            Serial.println('p'); // send "p" (of "positive direction (0° -> 360°)") to Python code
        }

        if(data[3] > 0){
            for(i = 1; i <= data[3]; ++i){
                if(Serial.read() == 's' or stopRotation == true){break;}
                digitalWrite(ROTATION_STEPS, HIGH);
                delayMicroseconds(t);
                digitalWrite(ROTATION_STEPS, LOW);
                delayMicroseconds(t);
                if(i % 10 == 0){Serial.println(10);}
                if(i == data[3]){Serial.println(i % 10);}
            }

            // if the movement is in the negative direction, erase the mechanical gap by moving half
            // a motor turn in the negative direction and then in the positive direction

```

```
if(data[2] == 1 and stopRotation == false){
  for(j = 1; j <= 1000; ++j){
    digitalWrite(ROTATION_STEPS, HIGH);
    delayMicroseconds(t);
    digitalWrite(ROTATION_STEPS, LOW);
    delayMicroseconds(t);
    if(j % 10 == 0){Serial.println(10);}
  }

  digitalWrite(ROTATION_DIR, LOW);
  Serial.println('p');

  for(j = 1; j <= 1000; ++j){
    digitalWrite(ROTATION_STEPS, HIGH);
    delayMicroseconds(t);
    digitalWrite(ROTATION_STEPS, LOW);
    delayMicroseconds(t);
    if(j % 10 == 0){Serial.println(10);}
  }
}

newData = false;
stopRotation = false;
Serial.println('f'); // send "f" (of "finished") to Python code
}
```

| F

REGISTO DA ANÁLISE FINAL DO VIDRADO
BRANCO DE UM AZULEJO PORTUGUÊS DO
SÉC. XVII NO ERYA-BULK

APÊNDICE F. REGISTO DA ANÁLISE FINAL DO VIDRADO BRANCO DE UM AZULEJO PORTUGUÊS DO SÉC. XVII NO ERYA-BULK

Element	Gamma Peak	Fit	Fixed Ratio Group	Calibration Parameter	Initial Mass	Initial Composition	Yield Guess	Yield Initial	Yield Experimental	Yield Fitted	Composition Atomic	Composition Mass	Composition Error
28Si	1779	FALSE	1	1	0.675	1	17675.15042	0	0	17675.3747	0.271571	0.311288	1.78807E-06
16O	0	FALSE	1	1	0	2	0	0	0	0	0.543141	0.354556	3.57615E-06
Pb	0	FALSE	2	1	0.167	1	0	0	0	0	0.018087	0.152947	1.19087E-07
16O	0	FALSE	2	1	0	1	0	0	0	0	0.018087	0.011807	1.19087E-07
Sn	0	FALSE	3	1	0.0305	1	0	0	0	0	0.004892	0.023702	3.2211E-08
16O	0	FALSE	3	1	0	2	0	0	0	0	0.009784	0.006387	6.4422E-08
23Na	440	TRUE	4	1	0.00675	2	8019.929636	0	8063.4	8059.31568	0.005291	0.004964	3.48379E-08
16O	0	TRUE	4	1	0	1	0	0	0	0	0.002646	0.001727	1.74189E-08
27Al	844	FALSE	5	1	0.0502	2	3425.261478	0	0	3425.30479	0.023804	0.026212	1.56727E-07
16O	0	FALSE	5	1	0	3	0	0	0	0	0.035705	0.023308	2.35091E-07
K	0	FALSE	6	1	0.0638	2	0	0	0	0	0.032745	0.052253	2.15603E-07
16O	0	FALSE	6	1	0	1	0	0	0	0	0.016373	0.010688	1.07801E-07
Ca	0	FALSE	7	1	0.0063	1	0	0	0	0	0.002716	0.004442	1.78812E-08
16O	0	FALSE	7	1	0	1	0	0	0	0	0.002716	0.001773	1.78812E-08
19F	197	TRUE	0	1	0.000185	1	554.051188	0	548	547.723277	0.000233	0.00018	1.53215E-09
31P	1266	TRUE	0	1	0.006	1	592.167164	0	587.8	587.62262	0.004647	0.005874	3.05947E-08
16O	0	FALSE	8	1	0.002	1	0	0	0	0	0.003022	0.001973	1.98965E-08
Fe	0	FALSE	8	1	0.006	2	0	0	0	0	0.001817	0.00414	1.19603E-08
16O	0	FALSE	8	1	0	3	0	0	0	0	0.002725	0.001779	1.79404E-08

Detector: Emax(keV)= 3200.1461
 Fitting: Number Iterations= 2
 Maximum Iterations= 100
 Step(keV)= 1
 Successful Fitting? TRUE
 Table Step(keV) 0
 Initial Damping= 0.001
 Charge(uC)= 0.617
 Yield Precision= 0.001
 Thickness(ug/cm2)= 0
 Stoichiometry Precision= 0.001

Figura F.1: Análise do vidrado - Ponto 1

Element	Gamma Peak	Fit	Fixed Ratio Group	Calibration Parameter	Initial Mass	Initial Composition	Yield Guess	Yield Initial	Yield Experimental	Yield Fitted	Composition Atomic	Composition Mass	Composition Error
28Si	1779	FALSE	1	1	0.655	1	17339.75301	0	0	17339.81748	0.268117	0.302926	1.08069E-06
16O	0	FALSE	1	1	0	2	0	0	0	0	0.536234	0.345032	2.16139E-06
Pb	0	FALSE	2	1	0.176	1	0	0	0	0	0.019394	0.16165	7.81701E-08
16O	0	FALSE	2	1	0	1	0	0	0	0	0.019394	0.012479	7.81701E-08
Sn	0	FALSE	3	1	0.0345	1	0	0	0	0	0.00563	0.026887	2.26936E-08
16O	0	FALSE	3	1	0	2	0	0	0	0	0.01126	0.007245	4.53872E-08
23Na	440	TRUE	4	1	0.0067	2	8049.684944	0	8063.4	8059.013674	0.005324	0.004923	2.14576E-08
16O	0	TRUE	4	1	0	1	0	0	0	0	0.002662	0.001713	1.07288E-08
27Al	844	FALSE	5	1	0.0517	2	3566.77008	0	0	3566.783287	0.024942	0.027072	1.00533E-07
16O	0	FALSE	5	1	0	3	0	0	0	0	0.037413	0.024073	1.508E-07
K	0	FALSE	6	1	0.0697	2	0	0	0	0	0.036397	0.057247	1.46705E-07
16O	0	FALSE	6	1	0	1	0	0	0	0	0.018199	0.01171	7.33527E-08
Ca	0	FALSE	7	1	0.00356	1	0	0	0	0	0.001561	0.002517	6.2934E-09
16O	0	FALSE	7	1	0	1	0	0	0	0	0.001561	0.001005	6.2934E-09
19F	197	TRUE	0	1	0.00018	1	545.10332	0	548	547.702404	0.000234	0.000179	9.43713E-10
31P	1266	TRUE	0	1	0.0059	1	588.726926	0	587.8	587.431716	0.004675	0.005824	1.88417E-08
16O	0	FALSE	0	1	0.0015	2	0	0	0	0	0.002306	0.001484	9.29434E-09
Fe	0	FALSE	8	1	0.0061	2	0	0	0	0	0.001879	0.004221	7.57355E-09
16O	0	FALSE	8	1	0	3	0	0	0	0	0.002818	0.001813	1.13603E-08

Detector: Emin(keV)= 0 Emax(keV)= 3200.1461 Step(keV)= 1 Table Step(keV) 0
 Fitting: Number Iterations= 2 Maximum Iterations= 100 Successful Fitting? TRUE Initial Damping= 0.001 Yield Precision= 0.001 Charge(uC)= 0.617 Thickness(ug/cm2)= 0
 Stoichiometry Precision= 0.001

Figura F.2: Análise do vidrado - Ponto 2

APÊNDICE F. REGISTO DA ANÁLISE FINAL DO VIDRADO BRANCO DE UM AZULEJO PORTUGUÊS DO SÉC. XVII NO ERYA-BULK

Element	Gamma Peak	Fit	Fixed Ratio Group	Calibration Parameter	Initial Mass	Initial Composition	Yield Guess	Yield Initial	Yield Experimental	Yield Fitted	Composition Atomic	Composition Mass	Composition Error
285l	1779	FALSE	1	1	0.595	1	16180.17452	0	0	16180.26641	0.256365	0.274649	2.22656E-06
160	0	FALSE	1	1	0	2	0	0	0	0	0.512729	0.312824	4.45311E-06
Pb	0	FALSE	1	1	0.217	1	0	0	0	0	0.025169	0.198924	2.18596E-07
160	0	FALSE	2	1	0	1	0	0	0	0	0.025169	0.015356	2.18596E-07
Sn	0	FALSE	3	1	0.0385	1	0	0	0	0	0.006613	0.029946	5.74381E-08
160	0	FALSE	3	1	0	2	0	0	0	0	0.013227	0.00807	1.14876E-07
23Na	440	TRUE	4	1	0.0065	2	8028.658931	0	8063.4	8051.395557	0.005445	0.004775	4.72933E-08
160	0	TRUE	4	1	0	1	0	0	0	0	0.002723	0.001661	2.36467E-08
27Al	844	FALSE	5	1	0.0432	2	3062.88469	0	0	3062.902045	0.021937	0.022578	1.90528E-07
160	0	FALSE	5	1	0	3	0	0	0	0	0.032906	0.020076	2.85792E-07
K	0	FALSE	6	1	0.061	2	0	0	0	0	0.033529	0.050006	2.91205E-07
160	0	FALSE	6	1	0	1	0	0	0	0	0.016765	0.010228	1.45602E-07
Ca	0	FALSE	7	1	0.0371	1	0	0	0	0	0.017127	0.026183	1.48753E-07
160	0	FALSE	7	1	0	1	0	0	0	0	0.017127	0.01045	1.48753E-07
19F	197	TRUE	0	1	0.00018	1	560.362782	0	548	547.281321	0.00024	0.000174	2.08051E-09
31P	1266	TRUE	0	1	0.0057	1	584.388615	0	587.8	582.27072	0.004747	0.005608	4.12266E-08
160	0	FALSE	8	1	0.0015	1	0	0	0	0	0.002427	0.001481	2.10802E-08
Fe	0	FALSE	8	1	0.0071	2	0	0	0	0	0.002302	0.004904	1.99932E-08
160	0	FALSE	8	1	0	3	0	0	0	0	0.003453	0.002107	2.99899E-08

Detector: Ermin(keV)= 0
 Fitting: Number Iterations= 34
 Emax(keV)= 3200.1461
 Maximum Iterations= 100
 Step(keV)= 1
 Successful Fitting? TRUE
 Table Step(keV) 0
 Initial Damping= 0.001
 Charge(uC)= 0.617
 Yield Precision= 0.001
 Thickness(ug/cm2)= 0
 Stoichiometry Precision= 0.001

Figura F.3: Análise do vidrado - Ponto 3



ABSTRACT DO POSTER PARA A
CONFERÊNCIA TECHNART 2023

Quantification of 17th century Portuguese tile glazes through a standard free PIGE technique

Inês Oliveira⁽¹⁾, Marta Manso⁽²⁾⁽³⁾, Camila Mortari⁽⁴⁾⁽⁵⁾ and João Cruz⁽¹⁾⁽²⁾ and
Micaela Fonseca⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾

(1) NOVA School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, Campus Caparica, 2829-516, Caparica, Portugal.

(2) LIBPhys-Laboratory of Instrumentation, Biomedical Engineering and Radiation Physics, 2829-516, Caparica, Portugal.

(3) VICARTE, Physics and Conservation & Restoration Departments, NOVA School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, Campus Caparica, 2829-516, Caparica, Portugal.

(4) LIBPhys-UNL, Physics and Conservation, NOVA School of Science and Technology, NOVA University Lisbon, Campus Caparica, 2829-516, Caparica, Portugal.

(5) Faculty of Fine Artes, University of Lisbon, Largo da Academia Nacional de Belas Artes 4, 1249-058 Lisboa.

(6) HEI-Lab: Digital Human-Environment Interaction Lab, Lusófona University, Lisbon, Portugal.

Ion Beam Analysis (IBA) techniques use accelerated light ion beams with energies up to a few MeV and with diameters of micro to a few millimeters to probe samples at its near-surface and accomplish a multi-elemental quantification in a non-destructive way. Proton Induced Gamma Ray Emission (PIGE) is an important IBA technique which allows for the detection of light elements ($Z < 23$), namely Li, B, F, Na, Al, Si and P [1].

Until recently, PIGE had been mainly implemented with standards that needed to have a similar composition to that of the sample under analysis in order to achieve acceptable uncertainties. Such a requirement called for the development of a standardless PIGE analysis method and thus the software Emitted Radiation Yield Analysis (ERYA) was created [2, 3]. Through the integration of the excitation functions of the relevant gamma-ray inducing nuclear reactions registered in a database, the code determines the expected gamma-ray yields and concentrations of each element. The analysis can be enhanced with an improvement of the initial composition given to the program by the user. Therefore, in this work, we present a case study to investigate the potentialities of this standardless PIGE technique allied to micro X-Ray Fluorescence (μ -XRF) for the determination of the surface composition of Portuguese white tile glazes from the 17th century. Although XRF is a powerful and practical tool for the analysis of historic artefacts it does not allow for the detection of light elements. For instance, the presence of Na₂O is expected in the glazes since it was one of the main fluxes used in Portuguese tile production, with μ -PIXE analysis reporting Na₂O mass fractions of up to 3% or more [4, 5]. We focus on the determination of the Na₂O concentration in the white glaze. The PIGE spectrum was acquired at the CTN/IST (Sacavém, Portugal) using a proton beam of 1600 keV produced by a *Duoplasmatron* source and accelerated by a Cockcroft-Walton 3 MeV Tandem accelerator. The μ -XRF data from 3 different points of the same sample was collected using a μ -EDXRF Tornado M4 setup from Bruker. The PIGE data revealed the presence of F, P aside from Na and the ERYA analysis determined for each of these elements average mass fractions of: 0.67 ± 0.01 for Na₂O, 0.59 ± 0.01 for P and 0.02 ± 0.00 for F. The estimated experimental uncertainty is evaluated in 9%.

As future prospects, this study should be amplified to a greater number of points and samples for more reliable conclusions regarding the compatibility of the two techniques. Ultimately, the characterization of these pieces contributes to a more complete study of Portuguese glaze production over time.

[1] M. Chiari, *Applied Sciences*, 13(5), 2023.

[2] V. Manteigas, L. Martins, J. Cruz, M. Fonseca, A.P. Jesus, *Computer Physics Communications*, 275(108307), 2022.

[3] International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-1822, IAEA, Vienna, 2017.

[4] S. Coentro, R. Trindade, J. Mirão, A. Candeias, L. Alves, R. Silva, V. Muralha, *Journal of Archeological Science*, 41, 2014, 21-28.

[5] A.S. Leal, L.C. Alves, S. Coentro, S. Pereira, C. Relvas, T. Ferreira, J. Mirão, L. Fernandes, V.S. Muralha, *Conservar Património*, 29, 2018, 25-39.

