



Luís de Souto Martins

Licenciatura em Ciências da Engenharia Física

**Programa para análise em profundidade
por técnicas nucleares**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Física

Orientadora: Maria Adelaide Pedro de Jesus, Professora
Doutora, FCT/UNL

Co-orientadora: Maria Micaela Leal da Fonseca,
Doutora, FCT/UNL

Presidente: Prof. Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro

Arguente: Prof. Doutor Nuno Pessoa Barradas

Vogais: Prof. Doutora Maria Adelaide Pedro de Jesus
Doutora Maria Micaela Leal da Fonseca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro de 2013

Programa para análise em profundidade por técnicas nucleares

‘Copyright’ em nome de Luís de Souto Martins, estudante do mestrado de Engenharia Física, da Faculdade de Ciência e Tecnologia da 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.

Agradecimentos

Os meus primeiros agradecimentos vão para a Professora Doutora Adelaide Jesus pela orientação deste trabalho, pela confiança depositada, por todos os esclarecimentos feitos e conhecimentos partilhados. E para a Doutora Micaela Fonseca pela coorientação deste trabalho, pela partilha de conhecimentos, o apoio em todas as fases do trabalho e na introdução num novo ambiente.

Ao Professor Doutor Rui Silva pela esclarecimento de dúvidas, pela ajuda na pesquisa da literatura e pela discussão de vários temas relevantes a este trabalho.

Ao Doutor Rodrigo Mateus pela apoio na análise de resultados experimentais e pelos ensinamentos sobre implantação iónica.

Ao Doutor Nuno Franco pela ajuda na programação da interface da rotina e pelos ensinamentos de programação em LabVIEW.

À Técnica Filomena Batista pelo apoio e companhia.

Ao Doutor Nuno Barradas por fornecer literatura, partilhar conhecimentos e contactos essenciais à conclusão da tese.

Ao professor Doutor João Cruz e a todos os membros do grupo de trabalho pelo apoio e introdução num novo ambiente.

Ao Doutor Ian Vickridge pelo esclarecimento de dúvidas e pela partilha de conhecimentos. Agradeço especialmente pela simulação no programa SPACES.

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos por todo o apoio, motivação e ajuda, tanto na revisão incansável da tese como no apoio ao longo de todo o ano. Agradeço ao resto da minha família em geral. Aos meus amigos pelo apoio, em particular ao João pela ajuda a encontrar erros e soluções na programação da rotina. Agradeço à minha segunda família, o Victor, a Miúcha, a Madalena e a Kika, pelo apoio e motivação. Ao Kami, Miska e Flick por me acordarem a meio da noite para ir trabalhar. Agradeço carinhosamente à Cat que foi o meu apoio constante ao longo deste ano.

Resumo

A técnica de PIGE (*Particle Induced Gama-ray Emission*) é hoje em dia uma técnica de referência para a análise de elementos leves mas esta é utilizada normalmente com base na comparação com amostras padrão, numa aproximação que só permite obter bons resultados se a amostra padrão for de composição semelhante à amostra que se pretende analisar.

O programa ERYA (*Emitted Radiation Yield Analysis*) foi desenvolvido em ambiente de programação LabVIEW, pelo grupo de Reacções Nucleares do CFNUL/ITN (Centro de Física Nuclear/Instituto Tecnológico Nuclear) de forma a desenvolver um método PIGE sem recurso a padrões. Contudo, o ERYA apenas permite a análise de amostras com concentrações homogéneas ao longo da profundidade.

Para complementar o ERYA, desenvolveu-se a rotina ERYAProfiling que permite a análise em profundidade (*profiling* ou *depth analysis*) de elementos leves em amostras não homogéneas. A rotina encontra-se implementada em ambiente de programação LabVIEW, possibilitando uma fácil e apelativa interação com o utilizador, e permitindo usufruir da base de dados do ERYA. A principal característica desta rotina é o cálculo da distribuição de energia dos iões do feixe ao longo da amostra. Para efetuar este cálculo, implementou-se a resolução natural do feixe, o alargamento térmico de Doppler e a dispersão de energia do feixe. Esta encontra-se implementada com base em modelos teóricos.

Para a validação da rotina compara-se a curva de rendimento simulada por esta, usando uma amostra com a concentração em profundidade simulada através do programa SRIM (*the Stopping and Range of Ions in Matter*), com a curva de rendimento obtida experimentalmente utilizando o acelerador Tandem 3 MV do CTN/IST.

Espera-se que com o desenvolvimento da rotina se torne possível utilizar o ERYAProfiling como método de referência para análise de elementos leves com concentrações não homogéneas, sendo assim um contributo significativo em áreas como Biomateriais.

Palavras-chave:

Reacções nucleares, Reacções nucleares induzidas por partículas carregadas, PIGE, Secção eficaz, Dispersão inelástica, Dispersão do feixe.

Abstract

The PIGE (Particle Induced Gama-ray Emission) technique is nowadays a reference technique for light element analysis but it is usually performed based on the comparison with standard samples for which this method can only produce good results if the standard sample has very similar composition to the sample to be analyzed.

The ERYA (*Emitted Radiation Yield Analysis*) program was developed in LabVIEW software by the Nuclear Reactions group of CFNUL/ITN (Centro de Física Nuclear/Instituto Tecnológico Nuclear) in order to develop a PIGE standard free method. However, the ERYA is only able to analyze the samples with homogeneous concentrations across the depth.

The ERYAProfiling routine was developed to complement the ERYA, allowing thus depth analysis of light elements in non-homogeneous samples. The routine is implemented in LabVIEW software, allowing an easy and appealing interface with the user, and enabling the use of ERYA's database. The main characteristic of this routine is the calculation of the of ion beam's energy distribution across the sample. To do this calculation, the routine includes the beam's natural resolution, the Doppler's thermal broadening and the beam's energy straggling. The later is implemented based on theoretical models.

To validate this routine a simulated yield curve, of a sample with the concentration along depth simulated with the SRIM (*the Stopping and Range of Ions in Matter*) program, is compared to an experimental yield curve obtained using the Tandem 3 MV accelerator of CTN/IST.

It is expected that with the development of this routine ERYAProfiling can become a method of reference in light element analysis of non-homogenous concentrations, providing a significant contribution to areas like Biomaterials.

Keywords:

Nuclear reactions, Nuclear reactions induced by charged particles, PIGE, Cross section, Inelastic scattering, Beam scattering.

Índice

Introdução	1
1. Fundamentos Teóricos da Análise por Reações Nucleares	5
1.1. Interação da Radiação com a Matéria	5
1.2. Reações Nucleares e Emissão de Radiação- γ	5
1.3. Secção Eficaz de uma Reação Nuclear	6
1.4. Ressonâncias na Secção Eficaz	8
1.5. Poder de Paragem.....	9
1.6. Dispersão de Energia.....	11
2. PIGE.....	13
2.1. História e Formalismos da Técnica PIGE	13
2.2. Análise em Profundidade por PIGE usando Ressonâncias Finas.....	14
2.3. Resolução de Profundidade	16
3. ERYA	21
3.1. Cálculos do ERYA	21
3.2. Utilização do ERYA.....	23
4. Modelos Teóricos da Dispersão de Energia	25
4.1. Distribuição Gaussiana.....	29
4.2. Distribuição de Landau	31
4.3. Distribuição de Vavilov	33
4.3.1 Expansão de Edgeworth	33
4.3.2. Função de Moyal Modificada.....	34
4.3.3. Correções na Distribuição de Vavilov.....	37
5. Rotina para Análise em Profundidade de Amostras com Concentrações não Homogéneas... 47	
5.1. Utilização do ERYAProfiling	49
5.2. Cálculos da Rotina	53
5.2.1. Implementação de Estequiometria não Homogénea	53
5.2.2. Cálculo de Parâmetros para Compostos.....	55
5.2.3 Cálculo dos parâmetros k , β e ξ para a distribuição em energia dos iões.....	55
5.2.4. Cálculo do Poder de Paragem e da Energia Perdida pelo Feixe.....	58
5.2.5. Implementação da Dispersão de Energia	59
5.2.6. Alargamento de Doppler	62

5.2.7. Resolução natural do feixe	62
5.2.8. Distribuição de energia do feixe.....	63
5.2.9. Cálculo do Rendimento	64
6. Análise de Resultados	67
6.1 Efeito de Lewis e Oscilação atípica	67
6.2 Implementação da Resolução do Feixe	69
6.3 Dispersão de Energia do Feixe.....	71
6.4 Amostras não Homogêneas ao Longo da Profundidade.	73
6.5 Função de Excitação Fornecida pela Base de Dados	74
6.6 Implementação da ressonância descrita pela função de Breit-Wigner	75
6.7 Comparação com resultados experimentais	78
7. Conclusões	83
Referências	85
Apêndices	899
Anexos.....	999

Lista de Figuras

Figura 1.1: Esquema simplificado de uma montagem experimental para demonstrar o conceito de ângulo sólido diferencial. Apenas as partículas emitidas dentro do ângulo sólido $d\Omega$ são detetadas

Figura 2.1: Curva de rendimento- γ para uma amostra de um só elemento. Observa-se o efeito da dispersão de energia na subida e na descida do rendimento

Figura 4.1: Curva experimental para a ressonância $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ em Al, onde se observa-se o efeito de Lewis

Figura 4.2: Valores medidos da constante de Bloch

Figura 4.3: Distribuição de Vavilov calculada pela função $f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda)$ para $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_{0,95}$ e pela função $f_{k,\beta}^{(3)}(\lambda)$ para $\lambda_{0,95} \leq \lambda \leq \lambda_{0,995}$. A distribuição é obtida pela rotina ERYAProfiling.

Figura 4.4: Curva de rendimento- γ relativa à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simulada pela rotina ERYAProfiling utilizando uma distribuição de Breit-Wigner para simular a ressonância aos 992 keV. Observa-se uma oscilação invulgar na curva de rendimento utilizando o método descrito por Rotondi & Montagna

Figura 4.5: Distribuições de Vavilov para valores de k fora dos intervalos onde o algoritmo falha. As distribuições são obtidas pela rotina ERYAProfiling.

Figura 4.6: Distribuições de Vavilov para valores de k no intervalo $0,1 \leq k \leq 0,12$. As distribuições são obtidas pela rotina ERYAProfiling.

Figura 4.7: Distribuições de Vavilov para valores de k no intervalo $0,2 \leq k \leq 0,245$. As distribuições são obtidas pela rotina ERYAProfiling.

Figura 4.8: Distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ obtidas para o intervalo $0,1 \leq k \leq 0,12$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling

Figura 4.9: Distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ obtidas para o intervalo $0,2 \leq k \leq 0,249$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling.

Figura 4.10: Comparação entre as curvas de rendimento- γ obtidas sem a implementação da função de correção $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ e com a correção. Os rendimentos são relativos à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simulada pela rotina ERYAProfiling.

Figura 4.11: Distribuições de Vavilov para o intervalo $0,23 \leq k \leq 0,29$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling

Figura 4.12: Distribuições de Vavilov que descrevem a dispersão de energia de um feixe incidente com 1005 keV para valores de k no intervalo $0,2 \leq k \leq 0,3$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling utilizando o valor $k_{sep} = 0,23$.

Figura 4.13: Curvas de rendimento- γ relativas à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling. Comparação para $k_{sep} = 0,29$ e $k_{sep} = 0,23$.

Figura 5.1: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Variáveis de entrada obrigatórias.

Figura 5.2: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Método para definir a amostra como composição de camadas com diferentes estequiometrias (imagem à esquerda). Método para definir a amostra através da importação de um ficheiro de texto (imagem à direita).

Figura 5.3: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Importação da densidade do composto ao longo da amostra.

Figura 5.4: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Opção de definir uma função de Breit-Wigner.

Figura 5.5: Exemplificação da amostra composta por camadas de profundidade Δx

Figura 5.6: Funções $C_e(x)$ para uma amostra composta por três camadas L com profundidades $x_1 = 30 \text{ nm}$, $x_2 = 20 \text{ nm}$ e $x_3 = 50 \text{ nm}$, e dois elementos (Al e Ti) com estequiometrias $C_{\text{Al},L=1} = 0,2$, $C_{\text{Al},L=2} = 0,6$, $C_{\text{Al},L=3} = 1$, $C_{\text{Ti},L=1} = 0,8$, $C_{\text{Ti},L=2} = 0,4$, $C_{\text{Ti},L=3} = 0$.

Figura 5.7: Comparação do cálculo de k através do cálculo direto e do cálculo composto para um feixe de energia incidente de 1000 keV numa amostra de Ti.

Figura 5.8: Comparação do cálculo de k através do cálculo direto e do cálculo composto para um feixe de energia incidente de 300 keV numa amostra de Ti.

Figura 5.9: Comparação do cálculo de $\Omega^2(x)$ pelo cálculo por camadas e pelo cálculo direto para um feixe de 900 keV que incide numa amostra de Ti.

Figura 6.1: Comparação entre as curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling e pela rotina SPACES, usando a ressonância aos 992 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Figura 6.2: Comparação entre as curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para resoluções do feixe de 0, 0,25, 1 e 2 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Figura 6.3: Curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para resoluções do feixe de 1 keV e 2 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV. O rendimento converge para um limiar sem a presença de oscilação.

Figura 6.4: Curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para amostras de $\text{Al}_1\text{Ti}_{20}$ de 200, 400, 600 e 900 nm de profundidade, e um feixe incidente com resolução de 0.1 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Figura 6.5: Curvas de rendimento- γ relativas à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, de amostra composta de Al e Ti, dividida em três camadas, e um feixe incidente com resolução de 0.1 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Figura 6.6: Curva de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, simulada pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para uma amostra composta de Al e Ti, dividida em três camadas, e um feixe incidente com resolução de 0.1 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Figura 6.7: Função de excitação relativa à emissão de 478 keV do ^7Li e respectiva curva de rendimento- γ simulada pela rotina ERYAProfiling usando uma resolução do feixe de 0.1 keV. O rendimento é normalizado apenas para fins de melhorar a representação gráfica.

Figura 6.8: Comparação da função de excitação relativa à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ fornecida pela base de dados e da mesma na qual a ressonância aos 1685 keV é substituída por uma distribuição de Breit-Wigner. A substituição é feita utilizando a opção para esse feito da rotina ERYAProfiling. O gráfico é truncado de forma que apenas se apresente as ressonâncias aos 1666 keV e aos 1685 keV.

Figura 6.9: Comparação das curvas de rendimento- γ relativas à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, usando a função de excitação da base de dados e a função de excitação criada pela rotina. Estas são simulados pela rotina ERYAProfiling, para uma amostra de Al de 100 nm de profundidade, e uma resolução do feixe de 0.2 keV.

Figura 6.10: Simulação do perfil de implantação de uma dose de $5 \times 10^{17} \text{ atm/cm}^2$ de Al numa amostra de Ti através de um feixe de 140 keV. A simulação é obtida pelo SRIM.

Figura 6.11: Comparação da função de excitação relativa à reação $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$, para energias entre 1640 keV e 1700 keV, fornecida pela base de dados e da mesma com as ressonâncias substituídas por funções de Breit-Wigner.

Figura 6.12: Comparação entre a curva de rendimento- γ experimental e as curvas de rendimento- γ simuladas, para a reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{27}\text{Al}$, e uma resolução do feixe de 1 keV. As simulações são obtidas usando a função de excitação original e a função de excitação criada pela rotina ERYAProfiling. O rendimento é normalizado de forma a que as curvas de rendimento tenham o mesmo valor máximo.

Lista de símbolos

(θ, ϕ) - Direção das partículas emitidas

$\Omega^{(Beam)}$ - Resolução de energia do feixe

$\Omega^{(Doppler)}$ - Alargamento de Doppler

$\Omega^{(T)}$ - Resolução total

$\Omega^{(det)}$ - Resolução do sistema de detecção

$\Omega^{(r)}$ - Resolução do sistema experimental

\overline{E}_0 - Energia média do feixe incidente na amostra

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ - Secção eficaz diferencial

$f_{k,\beta}^{(patch)}(E)$ - Distribuição para a correção do algoritmo

$f_{k,\beta}^{(EE)}(E)$ - Expansão de Edgeworth

$f_{k,\beta}^{(MM)}(E)$ - Função de Moyal modificada

μ_n - Momentos da Equação de Transporte

E_f - Energia do feixe após atravessar a amostra

$F^{(stragg)}(E)$ - Distribuição em energia dos iões devido à dispersão de energia

$F^{(T)}(E)$ - Distribuição de energia dos iões do feixe

f_i - Abundância do isotopo i

f_m - Fração mássica

I_a - Número de partículas incidentes a por unidade de tempo

N_{AV} - Número de Avogrado

R_b - Taxa de produção das partículas b

Γ_a - Largura parcial

Γ_b - Largura parcial

Γ_R - Largura da ressonância

$\overline{\Delta E}$ - Energia perdida média

ΔE_0 - Variação de energia do feixe incidente na amostra

$\varepsilon_{abs}(E_\gamma)$ - Eficiência absoluta do sistema de detecção à energia emitida E_γ

Ω_B - Dispersão de energia de Bohr

ϵ_0 - Energia de ligação do eletrão ao átomo

\overline{E} - Energia média do feixe

E_0 - Energia do feixe ao incidir na amostra

E_R - Energia da ressonância

$F_{\overline{E}}(E)$ - Distribuição de energia dos iões do feixe quando o feixe tem uma energia média \overline{E}

$F^{(Beam)}(E)$ - Distribuição de energia dos iões devido à resolução experimental do feixe
 $F^{(Doppler)}(E)$ Distribuição de energia dos iões devido ao alargamento térmico de Doppler
 I_0 - Energia Média de Ionização
 S_N - Poder de paragem nuclear
 S_e - Poder de paragem electrónico
 $f_G(E)$ - Distribuição Gaussiana
 f_L - Distribuição de Landau
 $f_L(E)$ - Distribuição de Landau
 k_B - Constante de Boltzman
 v - Velocidade do projectil
 λ_M - Variável de Landau para a energia perdida média
 μ - Média da Gaussiana
 A - Núcleo da canal de entrada de entrada de uma reação nuclear
 A - Número de massa atómica
 a - Partícula incidente do canal de entrada de uma reação nuclear
 B - Núcleo do canal de saída de entrada de uma reação nuclear
 b - Partícula emitida do canal de saída de uma reação nuclear
 C - Concentração atómica
 C - Núcleo Composto
 c - Velocidade da luz
 D - Largura da amostra
 $d(x)$ - Resolução em profundidade
 $d\Gamma$ - Espessura do filme em unidades de massa por área
 $d\Omega$ - Ângulo sólido diferencial
 e - Carga do electrão
 E - Energia do feixe na amostra
 ε - Secção eficaz do poder de paragem
 J - Número quântico de spin do nível de ressonância
 k - Constante de Bloch
 k - Parâmetro de contribuição das colisões com transferências de energia próximas do máximo valor possível
 M - Massa atómica
 m - Massa do electrão
 N - Densidade atómica
 N - Número de partículas por unidade de área no alvo
 Q - Carga eléctrica

R - Alcance dos iões incidentes
 S - Poder de paragem
 S - *Ressonance strength*
 T - Temperatura absoluta
 W - Distribuição angular
 x - Profundidade
 Y - Rendimento- γ
 Z - Número Atómico
 Γ - Largura a meia altura
 Δ - Flutuação de energia
 ΔE - Perda de energia
 ΔE - Variação de energia do feixe
 Δx - Profundidade percorrida
 λ - Comprimento de onda de Broglie
 ρ - Densidade de massa
 τ - Tempo de vida média de um estado
 Ω - Desvio padrão da distribuição Gaussiana
 ϵ - Energia transferida numa colisão
 $F(E)$ - Distribuição de energia dos iões do feixe incidente
 $L(\chi)$ - Número de paragem
 β - Velocidade em unidades de c
 γ - Fator estatístico que inclui o número de spin
 η - Constante de Euler-Mascheroni
 λ - Variável de Landau
 ξ - Parâmetro de perda de energia
 χ - Variável reduzida de energia

Lista de acrónimos

SRIM -The Stopping and Range of Ions in Matter

PIXE - Proton Induced X-Ray Emission

PIGE - Proton Induced Gama Ray Emission

NRA - Nuclear Reaction Analysis

IBA - Ion Beam Analysis

SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry

RBS - Rutherford backscattering

ERDA - Elastic recoil detection analysis

CTN - Campus Tecnológico e Nuclear

ERYA - Emitted Radiation Yield Analysis

NDF - Nuno's Data Furnace

Introdução

As técnicas analíticas por íons acelerados, habitualmente denominadas por técnicas IBA (*Ion Beam Analysis*), tiveram a sua origem no século XX. Estas têm hoje em dia reconhecimento internacional como técnicas para análise de materiais de várias proveniências, com impacto em áreas que vão desde a Biomedicina à Fusão Nuclear, passando por Arte, Arqueometria, Ambiente, Ciência e Engenharia de Materiais, Geologia, Ciência Forense, etc.

Na década de 30, nasceram as técnicas de Análise por Reações Nucleares, NRA (*Nuclear Reaction Analysis*), quando se começou a usar os produtos de reações nucleares conhecidas para descobrir impurezas nas amostras analisadas.

Na década de 60, demonstrou-se experimentalmente que a partir das emissões gama, era possível determinar a quantidade de Mg, F, O, C e Si. Nessa década os detetores utilizados eram de NaI(Tl). Devido à baixa resolução que estes detetores possuíam só era possível analisar um ou dois elementos por experiência. Na década de 70, com o aparecimento dos detetores de Ge(Li), a técnica de PIGE passou a ser uma técnica para análises multi-elementares (Fonseca, 2010).

A análise por reações nucleares através da emissão gama é menos utilizada que as técnicas RBS (*Rutherford backscattering*), ERDA (*elastic recoil detection analysis*) ou PIXE (*particle-induced X-ray emission*), pois os elementos ou isótopos analisados não aparecem de forma tão previsível e sistemática como nestas técnicas. Contudo, tem sido cada vez mais utilizada. Qualquer técnica de análise por reações nucleares é sensível apenas a isótopos específicos. Para esses isótopos, é uma técnica de grande potencial.

Quando comparada com a técnica SIMS e com outras técnicas de análise em profundidade baseadas em *sputtering*, a análise em profundidade por PIGE é menos destrutiva, normalmente mais rápida, e o número de amostras a analisar não é um fator limitante. (Räisänen, 2009).

Através do uso de ressonâncias finas e isoladas na função de excitação de reações nucleares, esta técnica é usada para determinar com boa resolução o perfil em profundidade de elementos leves.

A técnica de PIGE tem sido principalmente usada como complemento da técnica PIXE. Tanto a instrumentação como o formalismo utilizados nas duas técnicas são similares. A técnica PIXE permite conhecer a composição da amostra sem o uso de padrões, contrariamente ao modo como a técnica PIGE tem sido usada: amostras com composições maioritárias conhecidas para se obter concentração por comparação com um padrão ou detetar alterações no perfil de concentração (Räisänen, 2009).

Na última década, a utilização da técnica PIGE tem sido melhorada com a utilização de feixes externos e da microsonda nuclear, que permite uma microanálise combinada de PIXE e PIGE. Atualmente, devido à utilização dos detetores Ge(HP), esta tornou-se a técnica de referência para análise em profundidade de elementos mais leves do que o Al (Fonseca, 2010).

Embora já existissem nos anos 70 programas para a análise de dados relativos às técnicas de feixe de iões, a importância de *softwares* relacionados com a análise de dados só foi compreendida a meio dos anos 80 quando a crescente indústria de semicondutores reconheceu a necessidade de uma análise mais rápida, não-destrutiva e quantitativa de filmes finos com estruturas mais complicadas. Com o rápido reconhecimento das técnicas IBA para a análise quantitativa em profundidade de elementos residuais, estas técnicas analíticas tornaram-se mais versáteis e os problemas de análise de dados tornaram-se mais complicados. Consequentemente os *softwares* evoluíram em diferentes direções e no final da década de 90 já existiam *softwares* capazes de tratar problemas muito gerais de diversas técnicas IBA e outros capazes de tratar problemas muito específicos com grande exatidão (Barradas & Rauhala, 2009).

Hoje em dia existem vários programas computacionais desenvolvidos de modo a conseguirem obter o perfil em profundidade a partir da curva de rendimento medida. Os métodos mais aplicados são o método de cálculo direto e o método de simulação por iteração sucessiva. No método de cálculo direto o rendimento é dado como variável de entrada e calcula-se o perfil de profundidade através de cálculos analíticos. O método de simulação por iteração sucessiva é o mais aplicado, sendo usado em quase todas as técnicas IBA. Este método assume uma composição inicial da amostra e cálculo para esta o espectro de rendimento, assumindo que os dados física e matemáticos usados no cálculo são válidos e que descrevem adequadamente os processos envolvidos. O espectro de rendimento simulado é comparado com o experimental e são identificadas as diferenças. Através de algoritmos de otimização (como por exemplo o de Levenberg-Marquart) a composição inicial da amostra é alterada sucessivamente até que a curva simulada esteja o mais concordante possível com a experimental (Barradas & Rauhala, 2009). Este método também pode ser manual, neste caso é o utilizador que altera sucessivamente a composição da amostra.

O método de análise com simulação por iteração sucessiva é adequado para todos os perfis, enquanto que o método de cálculo direto é apenas adequado para alguns tipos de perfis em profundidade (como os obtidos por implantação iónica, que podem habitualmente ser descritos por funções fáceis de descrever). Em qualquer dos casos, consegue-se habitualmente obter o perfil em menos de 30 min. O uso destes programas é usado apenas como ajuda à análise e não dispensa o bom julgamento do utilizador (Barradas & Rauhala, 2009).

Dos *softwares* relacionados com técnicas IBA, poucos são os que simulam a análise em profundidade por PIGE. O código NDF (Nuno's Data Furnace), escrito por Nuno Barradas com

Chris Jeynes e Roger Webb (1997) e o código SPACES de Ian Vickridge e Amsel (1990) simulam este tipo de análise.

De forma a desenvolver um método alternativo para a análise por PIGE de elementos leves, o grupo de Reações Nucleares do CFNUL/ITN (Centro de Física Nuclear/Instituto Tecnológico Nuclear) desenvolveu o código ERYA (*Emitted Radiation Yield Analysis*) de forma a possibilitar uma análise de elementos leves sem recurso a padrões. Contudo, este código foi desenvolvido para análise de amostras com composição homogénea ao longo da profundidade.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma rotina para complementar o código ERYA de forma a possibilitar a análise em profundidade de amostras não-homogéneas. Este código usa o método de simulação por iteração sucessiva manual. É um programa de simulação de uso simples e prático por parte do utilizador, com uma interface apelativa, que tem a capacidade de simular o rendimento para uma reação utilizando a sua função de excitação completa.

O desenvolvimento da rotina ERYAProfiling como complemento do programa ERYA poderá ter um grande impacto na área de Biomateriais, pois o tratamento de vários biomateriais (como próteses, por exemplo) implica o tratamento e modificação da sua superfície para se atingir a biocompatibilidade necessária e, o controlo de qualidade destes processos implica a utilização de técnicas que permitam uma análise em profundidade, como a desenvolvida na rotina ERYAProfiling.

Esta dissertação encontra-se estruturada em sete capítulos. O capítulo 1 apresenta os fundamentos teóricos relacionados com as reações nucleares e com a interação de um feixe com a amostra que percorre. Neste capítulo introduz-se o fenómeno de dispersão de energia e a sua importância na análise em profundidade por reações nucleares. Estes são fundamentos necessários para perceber as técnicas de análise por reações nucleares. O capítulo 2 incide na técnica PIGE. É apresentada a história desta técnica e os formalismos. Incide ainda em particular na técnica de análise em profundidade por PIGE usando ressonâncias finas e nos fatores que afetam a resolução de profundidade desta técnica. O capítulo 3 apresenta o procedimento e a execução do código ERYA, desenvolvido pelo grupo de Reações Nucleares do CTN/IST. Apesar de o desenvolvimento do ERYA não fazer parte desta dissertação, este programa é apresentado em detalhe uma vez que a rotina ERYAProfiling foi implementada como complemento deste. A rotina ERYAProfiling apresenta algumas funções e métodos de cálculo do ERYA, sendo por isso essencial este capítulo. O capítulo 4 é referente ao fenómeno de dispersão de energia (já introduzido no capítulo 1) e aos diferentes modelos usados na rotina para a descrever. Neste capítulo é apresentada a teoria por de trás destes modelos e os cálculos essenciais à descrição da distribuição de energia dos iões do feixe. Apresenta-se ainda alterações efetuadas no cálculo das distribuições e, de forma a justificá-las, os resultados obtidos com estas. O capítulo 5 incide na rotina ERYAProfiling e na sua metodologia. Neste são

apresentados os cálculos efetuados e as suas principais subrotinas. Apresenta-se a interface da rotina com o utilizador e as opções que podem ser escolhidas. No capítulo 6 demonstram-se e analisam-se simulações obtidas pela rotina e compara-se estas com resultados experimentais e com simulações obtidas pelo programa SPACES.

1. Fundamentos Teóricos da Análise por Reações Nucleares

Para perceber as técnicas de análise por reações nucleares é necessário compreender os fundamentos teóricos relacionados com esta. Neste capítulo são descritos os conceitos físicos relacionados com reações nucleares e com a interação do feixe na amostra.

1.1. Interação da Radiação com a Matéria

Quando um feixe de partículas carregadas atravessa um alvo, as partículas carregadas podem interagir com os átomos do alvo, nomeadamente com os seus eletrões atômicos ou com os núcleos. A interação com os eletrões atômicos é feita através de forças Coulombianas. Sendo que o núcleo atômico ocupa cerca de 10^{-15} do volume do átomo, é cerca de 10^{15} vezes mais provável que a partícula colida com um eletrão do que com um núcleo, pelo que a maioria das interações será com os eletrões atômicos. A interação de uma partícula carregada com o núcleo atômico pode ser apenas Coulombiana (a partícula sofre uma dispersão de Coulomb ou de Rutherford) ou pode haver intervenção do potencial nuclear (Krane, 1987). Neste último caso, a interação da partícula com o núcleo pode desencadear uma reação nuclear. Pode ainda haver interação individual com nucleões, a probabilidade deste tipo de interação aumenta com o aumento da energia das partículas incidentes e a consequente diminuição dos comprimentos de onda (Krane, 1987).

1.2. Reações Nucleares e Emissão de Radiação- γ

As reações nucleares são reações nas quais uma partícula incidente interage com o núcleo atômico, mudando as características do núcleo. Vários tipos de reações podem ocorrer. A probabilidade de ocorrência depende de fatores como a energia das partículas incidentes e o parâmetro de impacto relativo ao núcleo do alvo. Para que ocorram, a partícula incidente deve ter energia suficiente para se conseguir aproximar do núcleo a uma distância dentro do alcance da força nuclear forte. Neste caso, resulta uma excitação no núcleo que pode levar a um decaimento para um nível mais estável através da emissão de radiação- γ ou através da conversão interna do núcleo (Krane, 1987). No caso da conversão interna, o núcleo passa do estado excitado para o estado fundamental transferindo energia diretamente para um eletrão atômico.

Existem duas nomenclaturas para expressar uma reação nuclear, são estas: $a + A \Rightarrow b + B$ e $A(a, b)B$. Em ambas as nomenclaturas a representa a partícula incidente, que interage no núcleo original A , o que resulta numa transformação para o núcleo B e numa partícula emitida b . Enquanto $a + A$ representa o canal de entrada, $b + B$ representa o canal de saída. Caso haja emissão de radiação- γ esta vem indicada no canal de saída da seguinte forma: $A(a, b\gamma)B$ (Fonseca, 2010).

Quando um núcleo se encontra num estado excitado pode decair para um estado de energia inferior (ou para o estado fundamental) emitindo um fóton de radiação- γ cuja energia é a diferença em energia entre os estados do núcleo menos uma correção, usualmente desprezável, para o recuo do núcleo (Fonseca, 2010).

A emissão gama pode ocorrer em todos os núcleos que têm estados excitados ligados. Os decaimentos α e β deixam frequentemente o núcleo num estado excitado pelo que são habitualmente seguidos pelo decaimento γ . A emissão de radiação- γ numa amostra de elementos leves é muito provável quando o feixe incidente de partículas carregadas tem energias entre 2 e 4 MeV (Fonseca, 2010). Os tipos de reações mais prováveis entre prótons e elementos leves são reações $(p, p'\gamma)$, $(p, \alpha\gamma)$ e (p, γ) . As taxas de reação dos dois primeiros tipos são muito maiores do que do último visto que a interação no caso dos dois primeiros tipos é a interação forte, enquanto que no caso do último é a interação eletromagnética. Algumas das reações mais prováveis para estes tipos são: ${}^7\text{Li}(p, p'\gamma){}^7\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}(p, \alpha\gamma){}^7\text{Be}$, ${}^{19}\text{F}(p, p'\gamma){}^{19}\text{F}$, ${}^{23}\text{Na}(p, p'\gamma){}^{23}\text{Na}$, ${}^{24}\text{Mg}(p, p'\gamma){}^{24}\text{Mg}$, ${}^{25}\text{Mg}(p, p'\gamma){}^{25}\text{Mg}$, ${}^{27}\text{Al}(p, p'\gamma){}^{27}\text{Al}$, ${}^{28}\text{Si}(p, p'\gamma){}^{28}\text{Si}$ e ${}^{31}\text{P}(p, p'\gamma){}^{31}\text{P}$.

1.3. Secção Eficaz de uma Reação Nuclear

A secção eficaz de uma reação nuclear expressa a probabilidade a que esta ocorre para determinadas condições. A teoria nuclear, com recurso à mecânica quântica, é usada para prever esta probabilidade. A medida quantitativa desta grandeza pode ser obtida em laboratório. As medições das secções eficazes representam algumas das mais importantes medições realizadas em experiências de física nuclear. As técnicas PIGE (*Particle Induced Gama-ray Emission*) têm a sua base no conhecimento das secções eficazes das reações estudadas.

Considere-se uma configuração experimental no qual um feixe incidente de partículas a atinge um alvo, havendo como consequência, emissão de partículas. Sendo I_a o número de partículas incidentes por unidade de tempo, que interagem com N núcleos do alvo por unidade de área e R_b a taxa de produção das partículas b do canal de saída, a secção eficaz será dada por:

$$\sigma = \frac{R_b}{I_a N} \quad (1.1)$$

Esta expressão é proporcional à probabilidade de reação no pressuposto que da área atravessada pelo feixe de partículas incidentes, apenas uma fração é eficaz na produção de reações nucleares. É então designada de secção eficaz, tendo dimensões de área. Colocando um detetor que colete as partículas emitidas numa direção (θ, ϕ) em relação à direção do feixe incidente define-se um ângulo sólido diferencial $d\Omega$. O ângulo sólido do detetor, $d\Omega$, apenas consegue detetar uma pequena fração dR_b das partículas do canal de saída. Assim, apenas uma pequena fração da secção eficaz $d\sigma$ pode ser deduzida (Krane, 1987).

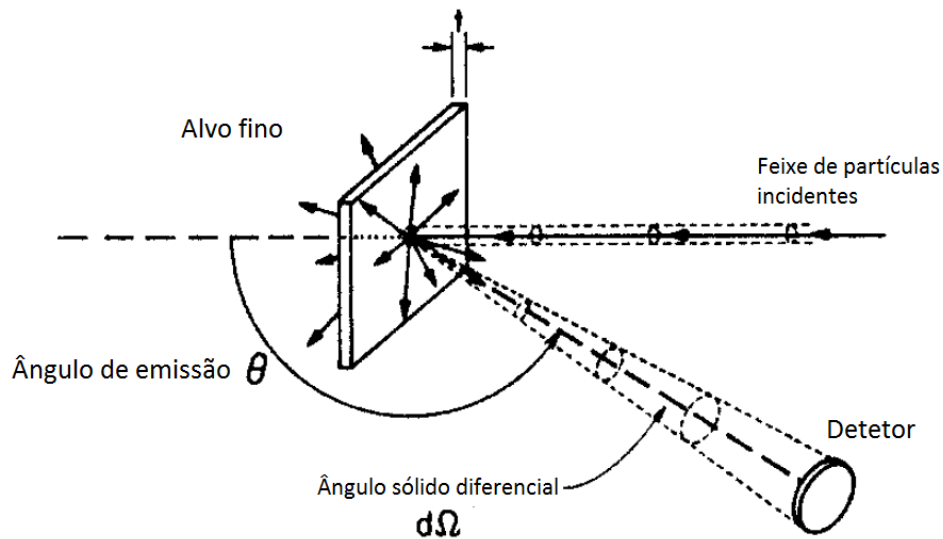


Figura 1.1: Esquema simplificado de uma montagem experimental para demonstrar o conceito de ângulo sólido diferencial. Apenas as partículas emitidas dentro do ângulo sólido $d\Omega$ são detetadas.

É necessário ter ainda em conta que as partículas emitidas podem não ser emitidas isotropicamente. Podem possuir uma distribuição angular que depende de θ e eventualmente de ϕ . Esta distribuição angular, representada por $W(\theta, \phi)$, relaciona-se com dR_b pela seguinte equação:

$$dR_b = W(\theta, \phi) \frac{d\Omega}{4\pi} R_b, \quad (1.2)$$

obtém-se assim:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{W(\theta, \phi)}{4\pi I_a N}, \quad (1.3)$$

onde a quantidade $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ se designa por secção eficaz diferencial. Tendo em conta que:

$$d\Omega = \text{sen}(\theta)d\theta d\phi, \quad (1.4)$$

e integrando a secção eficaz diferencial para todos os ângulos, obtém-se a secção eficaz, dada por:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \text{sen}(\theta)d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (1.5)$$

Como em geral as reações têm geometria axial, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é independente de ϕ , pelo que se obtém:

$$\sigma = \int_0^\pi 2\pi \text{sen}(\theta) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\theta, \quad (1.6)$$

o que conduz, para emissão isotrópica, à expressão:

$$\sigma = 4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (1.7)$$

1.4. Ressonâncias na Secção Eficaz

Quando a partícula incidente interatua com um núcleo podem considerar-se dois casos extremos, o caso em que a partícula apenas interatua periféricamente (reações nucleares diretas) e o caso em que interatua com vários nucleões (reações nucleares de núcleo composto). No caso da reação nuclear direta a partícula incidente apenas transfere energia para poucos nucleões. Neste caso a reação dá-se apenas em dois passos: $a + A \Rightarrow b + B$. No caso da reação nuclear de núcleo composto a energia transferida é partilhada por todos os nucleões e o sistema perde a "memória" do canal de entrada. O modo como o núcleo composto decai é assim independente da sua formação e pode ocorrer através da emissão da partícula incidente, da emissão de outra partícula, ou da emissão de raios- γ . Sendo assim, existe um passo intermédio: $a + A \Rightarrow [C] \Rightarrow b + B$, em que C é o núcleo composto. Numa situação não extrema, existe contudo transitoriamente este estado intermédio, que se forma com grande probabilidade sempre que a energia da partícula incidente é tal que se pode formar um dado estado excitado do núcleo composto. A curva da secção eficaz em função da energia incidente, ou seja a função de excitação, exhibe a essa energia incidente E_R uma ressonância. A componente direta contribui com um fundo contínuo crescente com a energia incidente (Fonseca, 2010).

Um estado excitado decai com uma probabilidade $1/\tau$, onde τ é o tempo de vida médio do estado. Como τ é finito existe, de acordo com o princípio da incerteza, uma imprecisão da energia do estado, denominada por largura natural Γ do estado. Esta incerteza em energia é igual à probabilidade do decaimento multiplicada pela constante de Dirac (Fonseca, 2010).

O conhecimento das ressonâncias finas da secção eficaz em função da energia incidente é fundamental para a análise em profundidade usando a técnica PIGE. No capítulo 2.2 é explicado detalhadamente este processo.

1.5. Poder de Paragem

A definição dos conceitos: perda de energia, poder de paragem, e secção eficaz de paragem varia na literatura. Na dissertação estes conceitos terão a definição descrita neste capítulo.

Quando um feixe de partículas carregadas percorre um alvo as partículas do feixe perdem energia devido à interação com os átomos do alvo. A quantificação desta perda de energia é de extrema importância para a análise por técnicas nucleares, nomeadamente para a determinação da distribuição em profundidade dos elementos do alvo.

Como já foi referido, para feixes de energias entre 2 e 4 MeV, a maioria das interações ocorre com os eletrões atómicos, pelo que estas constituem o principal mecanismo para a perda de energia do feixe. Esta perda de energia (poder de paragem eletrónico, S_e), será assim maior que a perda de energia pela interação com os núcleos (poder de paragem nuclear, S_N). O poder de paragem da partícula incidente é dado pela soma destas duas componentes:

$$S = S_e + S_N, \quad (1.8)$$

e representa a perda de energia por unidade de comprimento:

$$S = -\left(\frac{dE}{dx}\right). \quad (1.9)$$

Sendo $S_e \gg S_N$, é relevante quantificar a energia máxima que uma partícula carregada com massa M pode transferir para um eletrão de massa m (supondo que este está em repouso). Esta perda é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta E = E\left(\frac{4m}{M}\right). \quad (1.10)$$

Conclui-se desta expressão que é necessário a ocorrência de vários milhares de colisões até que a partícula carregada perca toda a sua energia. A massa das partículas carregadas é muito maior do que a dos elétrons, pelo que em cada colisão a partícula carregada é desviada da sua direção original com um ângulo desprezável. Pode-se então assumir que o feixe segue um caminho praticamente linear ao longo do alvo. Visto que a força de Coulomb tem um alcance infinito, a partícula carregada interage simultaneamente com todos os elétrons da amostra perdendo assim energia gradualmente, mas continuamente, ao longo do seu caminho (Krane, 1987). À distância que a partícula atinge até perder toda a sua energia cinética chama-se alcance. Este alcance é determinado pelo tipo de partícula, tipo de material e energia da partícula.

A secção eficaz de paragem ε (também por vezes na literatura denominada por poder de paragem, embora aqui não seja tratada por esse termo) é dada pela razão entre o poder de paragem S e a densidade mássica ρ ou a densidade atómica N do elemento. Na literatura é habitualmente usado o símbolo ε para definir a secção eficaz de paragem independentemente da densidade usada na razão. Nesta dissertação, a secção eficaz do poder de paragem será sempre definida por:

$$\varepsilon(E) = \frac{S}{N}, \quad (1.11)$$

$\varepsilon(E)$ vem convencionalmente em unidades de $[\frac{\text{eV.cm}^2}{10^{15}\text{atm}}]$.

Os valores do poder de paragem para os iões H^+ e He^+ encontram-se tabelados. Alguns programas de simulação, como por exemplo o software SRIM (the *Stopping and Range of Ions in Matter*) desenvolvido por Ziegler e Biersak, usam Métodos de Monte Carlo para determinar a secção eficaz de paragem. Outro método de obter a secção eficaz de paragem é através de fórmulas semi-empíricas (Anderson & Ziegler, 1977 citado por Fonseca, 2010).

A perda de energia associada a compostos é obtida através da Lei de Bragg. Segundo esta lei, se o composto apresentar dois elementos A e B com a proporção $A_m B_n$, então a secção eficaz de paragem do composto $\varepsilon^{A_m B_n}$ é dada pela média ponderada das secções eficazes de paragem parciais ε^A e ε^B através da seguinte fórmula (Chu, Mayer & Nicolet, 1978):

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m\varepsilon^A + n\varepsilon^B. \quad (1.12)$$

Para compostos em que todos os elementos se encontram na forma sólida, os resultados experimentais são concordantes com a fórmula. Em compostos com elementos gasosos os resultados mostram alguma discrepância (Chu, et al., 1978).

1.6. Dispersão de Energia

No capítulo 1.5 foi descrito como um feixe partículas carregadas perde energia ao percorrer um alvo devido às várias interações individuais entre as suas partículas com os átomos do alvo. Este processo é quantizado. É também sujeito a flutuações estatísticas, pelo que os iões do feixe não sofrem todos a mesma perda de energia ΔE para a mesma profundidade percorrida Δx (Chu, et al. 1978). O feixe sofre assim uma dispersão de energia (no inglês, *energy straggling*). Este fenómeno dificulta as técnicas de análise por feixe de iões. Mesmo para pequenas profundidades a dispersão pode rapidamente alargar ao ponto de ser maior que a ressonância usada na análise. Desta forma, diminui a resolução em profundidade, colocando um limite para a precisão com que se pode determinar a perda de energia e, conseqüentemente, a profundidade. Por estes motivos, o conhecimento da dispersão em energia do feixe tem um papel importante no projeto de equipamentos experimentais e experiências (Rauhala & Ziegler, 2009). É assim relevante a quantificação da flutuação de energia e o estudo de modelos que preveem a distribuição dos iões do feixe em função da energia perdida.

A interpretação correta de uma curva de rendimento na análise em profundidade de um alvo requer conhecimento detalhado dos processos de perda de energia dos iões do feixe nesse alvo.

A dispersão de energia é dependente do material do alvo, da energia do feixe, do projétil, da profundidade percorrida pelo feixe no alvo, etc. Os iões de um feixe, ao atravessarem um material, têm uma distribuição em energia causada pela dispersão de energia, que muda gradualmente ao longo da profundidade.

Para qualquer profundidade, a energia média \bar{E} da distribuição é dada pela energia perdida média $\overline{\Delta E}$ do feixe pela seguinte relação:

$$\bar{E} = E_0 - \overline{\Delta E}, \quad (1.13)$$

onde E_0 é a energia com que o feixe incide na amostra. A energia perdida média $\overline{\Delta E}$ pode ser calculada usando a teoria de Ziegler para o poder de paragem. Na literatura é habitualmente definida apenas como energia perdida, contudo, será sempre nesta dissertação referida como energia perdida média $\overline{\Delta E}$ para diferenciar da energia perdida ΔE que um ião pode ter sofrido, que é diferente da energia perdida média $\overline{\Delta E}$ devido às flutuações de perda de energia.

Para profundidades relativamente grandes os iões do feixe terão uma distribuição de densidade de probabilidade $F(E)$ em energia virtualmente simétrica em relação à sua média \bar{E} , sendo o máximo da distribuição na média. Neste caso a distribuição é bem descrita por uma função Gaussiana. Ao contrário do que tradicionalmente seria esperado, a distribuição de

energia não segue uma forma Gaussiana (ou uma forma quase Gaussiana) para todas as profundidades. Para profundidades relativamente baixas, a distribuição dos íons não é simétrica e não atinge o máximo para a energia média do feixe. No capítulo 4 são discutidos os modelos teóricos que fornecem as distribuições de energia relacionadas com este fenómeno.

Em profundidades muito baixas aparecem efeitos peculiares devido à natureza discreta da interação das partículas com os eletrões do alvo, o que leva a uma distribuição de energia altamente assimétrica, enquanto que para grandes profundidades a contribuição da interação com os núcleos torna a contribuição do encontro com os eletrões desprezável. A natureza discreta dos eventos de perda de energia dos íons por interação com os íons do sólido levam a um pico no início da curva de rendimento em amostras grossas, esta característica é referida como o efeito de Lewis (Amsel & Vickridge, 1990). Este é um efeito importante na análise de elementos à superfície da amostra visto que se manifesta quando a ressonância se encontra à superfície. Várias experiências foram realizadas para investigar os detalhes deste efeito. Observou-se que o tamanho do pico de Lewis depende fortemente de fatores como a concentração do elemento a analisar e a dispersão de energia. Experimentalmente o pico de Lewis observado é significativamente mais pequeno que o esperado teoricamente, tal pode dever-se ao crescimento de uma camada de contaminação à superfície da amostra (Langake, Reusch & Rolfs, 1990).

2. PIGE

A análise por reações nucleares é uma técnica que consiste em bombardear um alvo e, sabendo à partida as reações nucleares que vão ocorrer, analisar através dos resultados a composição do alvo. Esta passou a ser uma técnica usual em 1960 quando aceleradores do tipo Van de Graaff de 2 a 3 MV passaram a ser comuns.

2.1. História e Formalismos da Técnica PIGE

A técnica PIGE consiste na análise de amostras bombardeando-as com um feixe de prótons e coletando os raios- γ consequentemente emitidos.

Os prótons acelerados incidem no alvo a analisar. As colisões entre os prótons e os núcleos dos átomos podem resultar em excitações do núcleo, que subsequentemente decaem emitindo, usualmente, raios gama. A deteção dos raios gama permite determinar a concentração dos vários elementos na amostra.

Esta é uma técnica de análise por reação nuclear, isotopicamente sensível, com uma excelente resolução de massa, maioritariamente usada na análise de elementos leves como o H, B, Li, C, O e F. Na última década tem sido considerada como uma técnica de referência na análise destes elementos. Tem assim, juntamente com a técnica PIXE (*Proton Induced X-ray Emission*), utilização em varias áreas, como por exemplo: Materiais, Arqueologia, Geologia e Conservação e Restauro.

Na década de 60, demonstrou-se experimentalmente que a partir das emissões gama, era possível determinar a quantidade de Mg, F, O, C e Si. Nessa década os detetores utilizados eram de NaI(Tl). Devido à baixa resolução que estes detetores possuíam só era possível analisar um ou dois elementos por experiência. Na década de 70, com o aparecimento dos detetores de Ge(Li), a técnica de PIGE passou a ser uma técnica para análises multi-elementares e atualmente, devido à utilização dos detetores Ge(HP), esta tornou-se a técnica de referência para análise de elementos mais leves do que o Al (Fonseca, 2010).

Borderie estabeleceu, em 1980, a metodologia para a utilização de PIGE para amostras espessas, com espessura superior ao alcance das partículas incidentes. Ficou estabelecido que a contabilização do rendimento da emissão gama depende da integração em profundidade da secção eficaz da reação nuclear em estudo. A falta de medidas de secções eficazes nessa altura levou a que se utilizasse amostras padrão com composição e espessuras conhecidas, medidas nas mesmas condições experimentais das amostras a analisar. Irradiando uma amostra e uma amostra padrão sobre as mesmas condições experimentais, o rácio entre a fração mássica f_m de

um elemento leve existente tanto na amostra i e na amostra padrão st é dado pela relação seguinte:

$$\frac{f_m^i}{f_m^{st}} = \frac{S^i \cdot Y^i}{S^{st} \cdot Y^{st}}, \quad (2.3)$$

onde S e Y são respetivamente os poderes de paragem e número de raios gama detetados (Mateus, Jesus & Ribeiro, 2005).

A técnica de PIGE tem sido usada como complemento da técnica PIXE. Tanto a instrumentação como o formalismo utilizados nas duas técnicas são similares. A técnica PIXE permite conhecer a composição da amostra sem o uso de padrões, contrariamente ao modo como a técnica PIGE tem sido usada: amostras com composição maioritária conhecida para se obter concentração por comparação com um padrão ou detetar alterações no perfil de concentração (Räisänen, 2009).

A utilização da técnica PIGE requer o conhecimento das energias de ressonância dos isótopos analisados e das energias dos raios- γ emitidos nas reações. Quando uma amostra é bombardeada por partículas a uma energia fixa, o rendimento- γ total de uma reação conhecida pode ser usado para deduzir a concentração média do elemento correspondente nas camadas superficiais. Pode-se ainda, por variação da energia do feixe incidente, fazer o varrimento em profundidade da amostra utilizando uma ressonância fina da função de excitação. Algumas ressonâncias usadas são, por exemplo, a ressonância aos 992 keV, de largura a meia altura $\Gamma_R = 0.105 \text{ keV}$, na função de excitação da reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, ou a ressonância aos 1797 keV, de largura a meia altura $\Gamma_R = 1.2 \text{ keV}$, na função de excitação da reação $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma_{1,2})^{27}\text{Al}$.

2.2. Análise em Profundidade por PIGE usando Ressonâncias Finas

A maioria dos núcleos leves ($Z < 30$) possuem ressonâncias fortes e finas na secção eficaz $\sigma(E)$ de reações nucleares que resultam em emissão de raios- γ induzidas por iões leves com baixas energias de incidência ($< 3\text{MeV}$). A análise em profundidade é realizada tendo conhecimento sobre estas ressonâncias, como a energia a que ocorrem e a energia da radiação- γ emitida. As ressonâncias nucleares têm sido usadas desde há muitos anos na análise em profundidade de vários elementos leves em sólidos, para profundidades perto da superfície (Amsel & Vickridge, 1990).

Incidindo um feixe de energia correspondente à energia de uma ressonância fina, E_R , numa amostra, a reação de ressonância ocorrerá apenas à superfície desta. Se a energia do feixe for aumentada a reação ocorrerá a uma profundidade maior na amostra pois só ocorrerá quando

o feixe perder a energia suficiente para que fique com energia E_R . O rendimento detetado reflete a concentração à profundidade que ocorre a reação. Assim, aumentando a energia incidente do feixe, E_0 , e detetando o rendimento para cada caso, obtém-se uma curva de rendimento em função da energia incidente $Y(E_0)$ que fornece informação sobre a distribuição da concentração ao longo da profundidade.

Na prática, a largura do perfil de ressonância é alargada devido a fatores como a largura natural da ressonância, a resolução de energia do feixe e a dispersão em energia que o feixe sofre desde que incide na amostra até atingir a energia de ressonância. Na análise por ressonâncias finas (como é o caso da ressonância $^{27}Al(p, \gamma)$ de 105 eV de largura aos 992 keV), o perfil em profundidade é dominado pelos processos de dispersão de energia dos iões na amostra (Amsel & Vickridge, 1990). Todos estes fatores serão discutidos com mais detalhe no capítulo 2.3.

De forma a ser possível deduzir o perfil de concentração em profundidade é necessário ter em conta a forma da secção eficaz de ressonância $\sigma(E)$, e os fatores descritos anteriormente.

A secção eficaz de uma ressonância isolada e fina é dada pela fórmula de Breit-Wigner:

$$\sigma_{ab}(E) = \frac{\pi\gamma\lambda^2\Gamma_a\Gamma_b}{(E-E_R)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (2.1)$$

onde a e b são referentes, respetivamente, à partícula incidente e à partícula de saída, γ é um fator estatístico que inclui o número de spin, λ é o comprimento de onda de Broglie ($\lambda^2 \sim 1/E_0^2$), Γ é a largura da ressonância e Γ_a e Γ_b larguras parciais. As ressonâncias de secção eficaz são habitualmente tabeladas ou como secção eficaz à energia de ressonância [$\sigma(E_R) = \frac{\pi\gamma\lambda^2\Gamma_a\Gamma_b}{\Gamma^2}$ em barns = 10^{-24}cm^2] ou como *resonance strength* [$S = (2J + 1)\Gamma_a\Gamma_b/\Gamma$ em eV, onde J é o número quântico de spin do nível de ressonância. Estes parâmetros estão ambos relacionados com o rendimento- γ . Se a resolução de energia Ω_{beam} for inferior à largura de ressonância ($\Omega_{beam} \ll \Gamma_R$) o rendimento total da ressonância é proporcional ao valor máximo da secção eficaz desta. Por outro lado, se $\Omega_{beam} \gg \Gamma_R$, então o rendimento total da ressonância é proporcional ao integral da secção eficaz ou da *resonance strength* S conforme a perda de energia na camada D . Se $D \ll \Gamma$, o rendimento é proporcional ao máximo da ressonância. Se $D \gg \Gamma$, o rendimento pode ser dado pela seguinte fórmula:

$$Y(E_0) = (\epsilon_{abs}(E_\gamma) \cdot N_p \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1}) \frac{\lambda^2}{2\pi} S \frac{M+m}{M} \frac{1}{\epsilon} \left[\arctan\left(\frac{E-E_R}{\frac{\Gamma}{2}}\right) - \arctan\left(\frac{E-E_R-D}{\frac{\Gamma}{2}}\right) \right]. \quad (2.2)$$

Nesta dissertação incide-se maioritariamente no caso $D \gg \Gamma$.

2.3. Resolução de Profundidade

A resolução de profundidade numa experiência é determinada por vários fatores. Esta é de grande importância na análise de amostras em profundidade. A resolução em profundidade é dada então pela seguinte razão:

$$d(x) = \frac{\Omega^{(T)}}{S(x)}, \quad (2.3)$$

onde $S(x)$ é o poder de paragem à profundidade x do feixe incidente e $\Omega^{(T)}$ é a resolução total, que é dada por:

$$\Omega^{(T)}(x) = \sqrt{\Omega^{(r)^2} + \Omega^{(Doppler)^2} + \Omega^{(Stragg)^2}(x) + \Gamma_R^2}, \quad (2.4)$$

onde $\Omega^{(r)}$ é a resolução do sistema, $\Omega^{(Doppler)}$ é a resolução associada ao efeito de Doppler, $\Omega^{(Stragg)}(x)$ é a resolução associada ao fenómeno de dispersão de energia do feixe à profundidade x e Γ_R a largura da ressonância usada na análise em profundidade. Esta definição de resolução corresponde à largura experimental para uma distribuição infinitamente fina localizada à profundidade x , onde a largura à meia altura da distribuição em energia é $\Omega^{(T)}$.

Na teoria, num caso onde não exista dispersão de energia nem nenhuma outra fonte de flutuação na energia, uma análise por ressonância fina, usando uma ressonância infinitamente fina, a um elemento com uma distribuição de concentração em degrau e homogénea em todo o alvo, resultaria numa curva de rendimento em degrau similar à curva de concentração. Se no caso anterior existisse dispersão de energia, o curva de rendimento teria, ao invés de uma descida em degrau, uma descida mais suavizada, mas manteria a subida em degrau.

Experimentalmente, observa-se numa curva de rendimento uma subida suavizada e uma descida ainda mais suavizada do que a causada pela dispersão de energia. Tal acontece porque cada parâmetro de um sistema experimental tem associado uma flutuação estatística. A resolução do sistema $\Omega^{(r)}$ contabiliza todas estas flutuações.

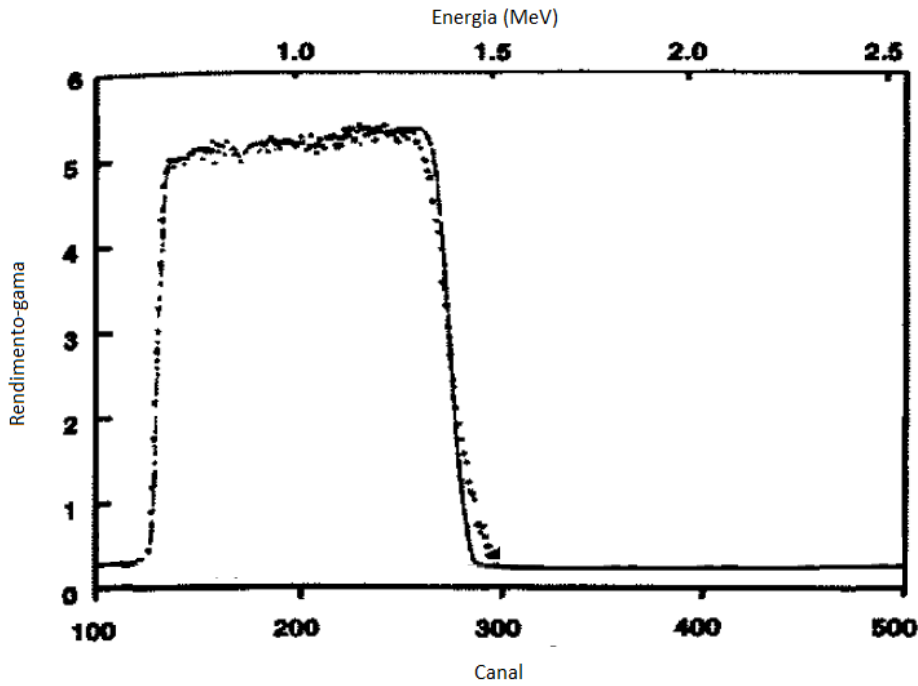


Figura 2.1: Curva de rendimento- γ para uma amostra de um só elemento. Observa-se o efeito da dispersão de energia na subida e na descida do rendimento

É muito conveniente representar formalmente todas as flutuações aleatórias de origem experimental como se proviessem de uma fonte apenas, cuja distribuição de energia é Gaussiana com uma largura a meia altura $\Omega^{(r)}$. Várias causas independentes podem contribuir para $\Omega^{(r)}$, logo em cada caso deve ser investigada a origem de cada uma e como combinam entre si (Hirvonen, 1995). A largura a meia altura $\Omega^{(r)}$ resulta da soma das larguras das contribuições individuais:

$$\Omega^{(r)} = \sqrt{\Omega^{(\text{Beam})^2} + \Omega^{(\text{det})^2} + \dots} \quad (2.5)$$

Mesmo antes de atravessar matéria, um feixe tem uma resolução experimental pois produzir um feixe perfeitamente mono-energético é impossível. Os feixes apresentam à partida distribuições em energia, que habitualmente, são aproximadamente Gaussianas, com largura a meia altura $\Omega^{(\text{Beam})}$.

No caso da técnica de PIGE onde a radiação detetada é radiação- γ , a resolução do sistema não influencia a resolução de profundidade, conseqüentemente pode considerar-se: $\Omega^{(r)} \cong \Omega^{(\text{Beam})}$.

A dispersão de energia encontra-se praticamente ausente na subida na curva de rendimento, sendo esta causada por todas as outras contribuições de flutuação de energia no sistema. Pode-se assim medir pela subida a largura a meia altura $\Omega^{(r)}$ associado à resolução do

sistema, para poder contabilizá-la daí em diante. Não é necessário saber a origem física da resolução do sistema para medi-la e contabilizá-la (Hirvonen, 1995).

Um dos fatores que introduz uma flutuação estatística na energia é o fenómeno do alargamento espectral devido ao efeito de Doppler. A vibração das moléculas do alvo causa um alargamento na distribuição de energia dos iões. Este alargamento segue uma distribuição Gaussiana cuja largura a meia altura pode ser obtida por:

$$\Omega^{(Doppler)} = 2.355 \left(\frac{2M_1 E_b k_B T}{M_2} \right)^{1/2}, \quad (2.6)$$

onde M_1 e M_2 são as massas do ião e do alvo respetivamente, k_B a constante de Boltzman, E_b a energia do feixe, e T a temperatura em Kelvin da amostra. Para um feixe de prótons de 1 MeV que incide numa amostra à temperatura ambiente, $\Omega^{(Doppler)} \sim 100$ eV, que é da mesma ordem de magnitude que as larguras das ressonâncias por prótons mais finas (Hirvonen, 1995). Este efeito pode ser minimizado arrefecendo a amostra.

A dispersão de energia é dependente da profundidade percorrida pelo feixe. Contudo, a resolução do sistema, a largura da ressonância, e o efeito de Doppler são pouco dependentes ou independentes desta. Note-se que tanto a largura de ressonância Γ_R como a contribuição $\Omega^{(Doppler)}$ do efeito de Doppler têm habitualmente valores da ordem das centenas de eV, estes valores são ultrapassados pela dispersão de energia mesmo para profundidades muito pequenas. Assim, para pequenas profundidades, a resolução natural do feixe pode ser suficientemente grande para ser um dos termos dominante da equação (2.3). Neste caso, para profundidades que não sejam suficientemente grandes para que a dispersão de energia não seja o único termo dominante, a equação (2.3) resumir-se-á a:

$$\Omega^{(T)}(x) \cong \sqrt{\Omega^{(Stragg)}(x) + \Omega^{(Beam)}(x)}. \quad (2.7)$$

A grandes profundidades a contribuição da dispersão de energia vai eventualmente tornar-se muito superior às outras contribuições. Assim sendo, a largura a meia altura total será:

$$\Omega^{(T)}(x) \cong \Omega^{(Stragg)}(x). \quad (2.8)$$

Quando é tido em conta que um feixe tem, ainda antes de entrar na amostra, uma flutuação de energia devido à resolução natural, torna-se óbvio que a flutuação de energia do feixe ao longo da amostra é o resultado desta flutuação, da flutuação de energia causada pela

interação do feixe com a amostra (a dispersão de energia) e pela flutuação causada pelo efeito de Doppler. Assim, a distribuição de energia dos iões do feixe é dada pela convolução:

$$F^{(T)}(x) = F^{(stragg)}(x) * F^{(Beam)} * F^{(Doppler)}, \quad (2.9)$$

onde $F^{(T)}(x)$ é a distribuição em energia dos iões à profundidade x , $F^{(stragg)}(x)$ é a distribuição em energia que vem como consequência da dispersão de energia, $F^{(Beam)}$ a distribuição natural do feixe antes de incidir na amostra e $F^{(Doppler)}$ a distribuição que vem como consequência do efeito de Doppler. No caso em que as distribuições convulsionadas são Gaussianas, a distribuição resultante é também uma Gaussiana. A média da Gaussiana resultante é a soma das médias das Gaussianas da convolução e a variância da Gaussiana resultante a soma das variâncias. Desta forma, a Gaussiana resultante tem uma largura à meia altura dada por:

$$\Omega^{(T)}(x) = \sqrt{\Omega^{(r)^2} + \Omega^{(Doppler)^2} + \Omega^{(stragg)^2}}(x). \quad (2.4)$$

3. ERYA

Uma vez que a técnica PIGE é dependente da disponibilidade de amostras padrão e só permite obter bons resultados se a amostra padrão for de composição semelhante à amostra que se pretende analisar. É vantajoso usar uma técnica PIGE através de um método que não necessite de padrões. O programa ERYA, elaborado pelo grupo de Reações Nucleares do CFNUL/ITN (Centro de Física Nuclear/Instituto Tecnológico Nuclear), permite, a partir dos rendimentos das várias emissões de radiação gama dos elementos leves presentes na amostra coletadas a uma determinada energia incidente (E), determinar as frações mássicas desses elementos numa amostra com composição desconhecida, sem recurso a padrões, quer para amostras finas quer para amostras grossas. Inicialmente o código foi desenvolvido em ambiente de programação C mas, posteriormente, o programa foi desenvolvido em Labview (desenvolvido pela National Instruments) com o fim de ser *freeware* e de ter uma utilização mais fácil e um ambiente mais apelativo. Posteriormente, foi ainda alterado de forma a facilitar o uso por utilizadores de outros laboratórios (Fonseca, 2010).

3.1. Cálculos do ERYA

Para calcular o rendimento de cada elemento ao longo da profundidade o ERYA integra a secção eficaz de produção de radiação gama ao longo da profundidade.

No caso de um alvo fino o rendimento diferencial para um determinado isótopo i de um determinado elemento e é dado pela seguinte equação:

$$dY(E) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_{\gamma}) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot \sigma(E) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot d\Gamma, \quad (3.1)$$

onde $\varepsilon_{\text{abs}}(E_{\gamma})$ é a eficiência absoluta do sistema de deteção à energia emitida E_{γ} , $\frac{Q}{e}$ é o número de prótons incidentes (o rácio entre Q coletado e a carga do próton 'e'), f_m é a fração mássica (concentração), A é a massa atómica do elemento 'e' no filme, f_i é a abundância do isótopo 'i', N_{AV} é o número de avogrado, $\sigma(E)$ é a secção eficaz de produção de raios gama do elemento para a energia incidente E , e $d\Gamma$ é a espessura do filme em unidades de massa por área (Mateus, Jesus & Ribeiro, 2005).

Quando a amostra tem espessura maior que o alcance R dos iões incidentes, o rendimento pode ser expresso pela seguinte equação:

$$Y(E) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \int_0^R \sigma(\Gamma) d\Gamma \quad (3.2)$$

Esta equação pode ser expressa na forma:

$$Y(E) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \int_0^{E_0} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon(E)} dE, \quad (3.3)$$

onde E_0 é a energia do feixe incidente e $\varepsilon(E)$ representa a secção eficaz do poder de paragem expresso em unidades de energia por massa, relacionado com a influência da composição da amostra sobre o feixe incidente. De forma a calcular-se o integral, Mateus, Fonseca, Jesus, Luís e Ribeiro (2008) consideram a amostra dividida em n subcamadas, o que significa dividir a energia dos iões incidentes em vários intervalos de energia. A magnitude de cada intervalo é tão pequena que, em cada intervalo, pode-se considerar constante a secção eficaz de paragem. Com esta abordagem, o integral inicial transforma-se em:

$$\sum_k \left[\frac{1}{\varepsilon_k} \cdot \int_{E_k}^{E_{k+1}} \sigma(E) dE \right]. \quad (3.4)$$

De forma a simplificar o cálculo do integral na expressão anterior os intervalos de energia escolhidos são os necessários para definir com precisão a função de excitação usada. Isto quer dizer que os intervalos de energia são suficientemente pequenos para assumir que, entre dois valores consecutivos de energia, a função de excitação tem uma dependência linear com a energia. O número de intervalos é sempre muito grande, validando a abordagem que leva à expressão anterior. Para resolução desta expressão foi escolhido usar uma função a que se denominou integral de secção eficaz: $\sigma_{\text{int}}(E_k) = \int_0^{E_k} \sigma(E) dE$. Embora não seja necessário para o cálculo da expressão (3.4) o integral de secção eficaz é muito útil, uma vez que permite que seja feita uma avaliação prévia da sensibilidade da técnica para a deteção dos elementos leves correspondentes. Considera-se que entre dois valores consecutivos de energia a função de excitação é linearmente dependente da energia, pelo que o integral de secção eficaz pode ser calculado por:

$$\sigma_{\text{int}}(E_k) = \int_0^{E_k} \sigma(E) dE = \sum_k \left[\frac{1}{2} [\sigma(E_{k+1}) + \sigma(E_k)] \cdot (E_{k+1} - E_k) \right]. \quad (3.5)$$

Primeiro, o código calcula os n valores desta função. Subsequentemente, o somatório é calculado de acordo com:

$$\sum_k \left[\frac{1}{\varepsilon_k} \cdot \int_{E_k}^{E_{k+1}} \sigma(E) dE \right] = \sum_k \left[\frac{1}{\varepsilon_k} (\sigma_{\text{int}}(E_{k+1}) - \sigma_{\text{int}}(E_k)) \right], \quad (3.6)$$

O rendimento é então calculado no ERYA pela equação seguinte:

$$Y(E) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e} \right) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \sum_k \left[\frac{1}{\varepsilon_k} \cdot \int_{E_k}^{E_{k+1}} \sigma(E) dE \right]. \quad (3.7)$$

Para o cálculo do rendimento o programa aceita como dados de entrada os parâmetros da expressão (3.7) que estão fora do integral, incluindo a função de eficiência absoluta do sistema de deteção para determinar a eficiência absoluta da emissão gama estudada, $\varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma)$, e o valor da carga coletada, Q . De forma a evitar as incertezas introduzidas por estes dois parâmetros, pode ser introduzido ainda um parâmetro de calibração, obtido experimentalmente para cada elemento. Este parâmetro compensa ainda desvios sistemáticos nos valores das secções eficazes.

3.2. Utilização do ERYA

Para usar o ERYA o utilizador necessita de introduzir determinadas variáveis de entrada de forma a ser possível calcular a fração mássica. São estas:

1. Eficiência do detetor de radiação gama;
2. Secção eficaz da reação nuclear que produz a emissão de radiação gama visível no espectro coletado;
3. Parâmetros de Ziegler que permitem calcular as equações semi-empíricas para o cálculo da secção eficaz de paragem;
4. Composição inicial da amostra, de forma a permitir utilizar a Lei de Bragg e a f_m inicial;
5. E_γ , E_i , A^{-1} , Q ;
6. Γ , no caso de uma amostra fina.

O ERYA possui um ficheiro base de dados, denominado de *database*, onde se encontra a informação da abundância, massa e número de massa de todos os elementos da tabela periódica e, para alguns elementos, possui ainda a secção eficaz da reação nuclear associada à emissão gama que se pretende estudar. O ERYA acede a este ficheiro de forma a que a utilização do programa seja muito mais rápida e fácil para o utilizador, que desta forma apenas tem de escolher os elementos e respetivos isótopos que pretende estudar.

No ERYA estão incluídos ainda ficheiros com a curva de eficiência do detetor e um ficheiro com os parâmetros de Ziegler que permitem calcular a secção eficaz de paragem, permite que o utilizador substitua rapidamente estes ficheiros pelos dados que pretende utilizar e pode escolher que equação semi-empírica usar no cálculo da secção eficaz do poder de paragem escolhendo os respetivos parâmetros como variáveis de entradas (Fonseca, 2010).

As funções de excitação usadas como variáveis de entradas provêm de valores experimentais. Habitualmente, as funções de excitação de reações nucleares que induzem radiação gama não são conhecidas para energias de protão incidente inferiores a 1 MeV. Tal facto não é importante para análises de rotina feitas a energias superiores a 2 MeV pois a contribuição para o rendimento de radiação gama causada por protões de energias inferiores a 1 MeV é desprezável. Contudo, para estudos feitos com energia perto de 1 MeV, pode tornar-se numa fonte de erro. De forma a evitar que tal aconteça, incluiu-se um rendimento Y_0 correspondente à contribuição causada por estes protões. Os valores deste rendimento foram determinados experimentalmente analisando amostras com concentrações conhecidas de elementos leves utilizando protões com a energia equivalente ao valor de energia mais baixo conhecido para cada função de excitação. O valor do rendimento Y_0 a ser usado na análise de uma nova amostra é estimado através da comparação da fração mássica do elemento leve na nova amostra com a fração mássica na amostra previamente analisada (Fonseca, 2010).

Primeiro, o utilizador introduz uma matriz inicial (não havendo nenhuma limitação da quantidade de elementos), que pode ser apenas baseada no conhecimento químico ou a partir da informação fornecida pelos espectros de PIXE. De seguida, o utilizador escolhe o elemento ou o isótopo que pretende estudar e a respetiva emissão de radiação gama. O programa só pede para escolher a emissão de radiação gama caso exista mais que uma. Caso contrário a escolha é automática. Posteriormente é executada uma rotina usando o algoritmo de Levenberg-Marquart, esta rotina ajusta simultaneamente todos os rendimentos calculados para os elementos presentes no espectro e afere iterativamente a composição inicial inserida pelo utilizador (Fonseca, 2010).

Os cálculos executados no programa ERYA têm em conta uma carga coletada de 1 μC pelo que o utilizador deve normalizar os rendimentos experimentais para esta carga coletada.

O código do ERYA é assim adequado para a análise, sem recorrer a amostras padrão, de amostras grossas com composições uniformes ao longo da profundidade, sendo a composição principal da amostra aproximadamente conhecida.

Este método alternativo PIGE sem recurso a padrões foi testado para os elementos: B, Be, Li, F, Na, Mg, com resultados muito próximos dos obtidos experimentalmente pelo que pode ser agora considerado um método de referência para a análise de elementos leves (Fonseca, 2010).

4. Modelos Teóricos da Dispersão de Energia

Existem vários estudos teóricos que fornecem modelos para descrever a distribuição de energia dos iões. Enquanto alguns são bastante simples outros são muito mais complexos. Os modelos habitualmente mais usados descrevem a distribuição de energia dos iões usando funções Gaussianas, de Landau, ou de Vavilov, ou mesmo combinações entre estas funções. Uma vez que nenhum destes modelos tem extrema precisão, não existe grande benefício na discussão das sutilezas das formas destas distribuições.

De forma a distinguir que modelo deve ser usado para descrever a distribuição a uma profundidade x da amostra, é habitualmente usado como parâmetro a razão $\overline{\Delta E}/E_0$, onde E_0 é a energia do feixe incidente na amostra e $\overline{\Delta E}$ é a energia que o feixe perde em média desde o início da amostra até à profundidade x . Como a perda de energia do feixe está relacionada com a profundidade percorrida por este, também se usa a profundidade percorrida x para distinguir que modelo usar. Estes dois parâmetros podem ser usados para uma distinção menos precisa. Para uma distinção mais precisa é usado habitualmente o parâmetro k . O parâmetro k mede a contribuição das colisões com transferências de energia próximas do máximo valor possível (Physicist, 1999). Este é dado pela seguinte expressão:

$$k = \frac{\xi}{\epsilon_{max}}, \quad (4.1)$$

onde ξ é um parâmetro de perda de energia, aproximadamente proporcional à energia perdida média, e ϵ_{max} é o máximo de energia que pode ser transferido numa única colisão. ξ é dado por:

$$\xi = 0,1536 \frac{z^2 Z}{A \beta^2} \rho x [MeV], \quad (4.2)$$

onde z é o número atómico do ião, Z o número atómico do alvo, A o número de massa do alvo, ρ a densidade do alvo em unidades de $\frac{g}{cm^3}$, x a profundidade em unidades de cm e β a velocidade da partícula incidente em unidades de c . ϵ_{max} é dado por:

$$\epsilon_{max} = \frac{2mc^2 \beta^2 \gamma^2}{(1 + \frac{2\gamma m}{M})}, \quad (4.3)$$

no qual M é a massa da partícula do feixe, m a massa do eletrão e $\gamma = 1/(1 - \beta^2)$.

O parâmetro k aumenta com a profundidade x percorrida pelo feixe e com a diminuição de energia do feixe (Physicist, 1999).

Os limites de k para os quais cada modelo é válido não são estritamente tabelados. Por isso, são habitualmente aceites valores dentro de certos intervalos.

Para $0 \leq k \leq 0,01 - 0,05$ a distribuição em energia dos iões pode ser descrita por uma distribuição de Landau.

Para $0,01 - 0,05 \leq k \leq 5 - 20$ a distribuição em energia dos iões pode ser descrita por uma distribuição de Vavilov.

Para $k \geq 5 - 20$ a distribuição em energia dos iões pode ser descrita por uma distribuição Gaussiana.

Os valores de k que separam a distribuição de Vavilov da distribuição Gaussiana e da distribuição Landau não são bem definidos. Jarmie, Pindzola e Bichsel (1978) apresentaram um método para encontrar os limites de validade para a distribuição de Vavilov. Segundo este método os limites dependem de vários fatores, como por exemplo, a energia, a massa e o número atómico dos iões incidentes do tipo de material do alvo.

Foi decidido não abordar este método pois envolve cálculos computacionalmente pesados na rotina e porque não era crucial que estes limites fossem determinados com exatidão. Ao invés deste método, foram escolhidos valores limites de k dentro dos intervalos habitualmente usados, previamente expostos.

Os primeiros cálculos a tratarem a natureza estatística dos processos de perda de energia de um feixe de partículas carregadas que atravessa um alvo fino foram executados por Lev Landau (1944). Estes foram subsequentemente refinados por Vavilov (1957), sendo por isso esta teoria denominada de teoria Landau-Vavilov (Hancock, James, Movchet, Rancoita & VanRossum, 1983).

A distribuição de probabilidade $f(x, \Delta E)d\Delta E$ de uma partícula carregada sofrer uma perda de energia entre ΔE e $\Delta E + d\Delta E$ ao percorrer uma profundidade x foi escrita por Landau. A equação de transporte para esta função de distribuição é da forma:

$$\frac{\partial f(x, \Delta E)}{\partial x} = \int_{\epsilon_{min}}^b w(\epsilon) f(x, \Delta E - \epsilon) d\epsilon - f(x, \Delta E) \int_{\epsilon_{min}}^{\epsilon_{max}} f(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.4)$$

onde se considera $\Delta E = E_0 - E \ll E_0$ para a profundidade x percorrida pelo feixe e se considera $b = \Delta E$ para $\Delta E < \epsilon_{max}$ e $b = \epsilon_{max}$ para $\Delta E > \epsilon_{max}$. $w(\epsilon)$ é a densidade de probabilidade de energia perdida por unidade de comprimento, considerada independente da energia final E devido à condição $\Delta E = E_0 - E \ll E_0$ (Vavilov, 1957). A função densidade de probabilidade $w(\epsilon)$ é dada por:

$$w(\epsilon) = \frac{2\pi N_A e^4 \rho}{mv^2} \left(\frac{Z}{A}\right) \left(\frac{1}{\xi^2}\right), \quad (4.5)$$

onde m é a massa do eletrão, ρ é a densidade do alvo, A é o número de massa atómica do alvo, N_A é o número de Avogrado e ϵ é a energia transferida numa colisão entre o ião incidente e um eletrão atómico, que está compreendida no intervalo: $\epsilon_{min} < \epsilon < \epsilon_{max}$ (Rotondi & Montagna, 1990). Considera-se que $w(\epsilon) = 0$ para $\epsilon > \epsilon_{max}$ e para $\epsilon < \epsilon_{min}$. Por definição, são dadas as seguintes condições: $f(x, \Delta E - \epsilon) = 0$ se $\Delta E - \epsilon = 0$, e $\int_0^{E_0} f(x, \Delta E) d\Delta E = 1$. Observe-se que a notação usada nestes cálculos não é a notação original mas sim a notação usada nesta dissertação.

Na aproximação estocástica, $\Delta E \ll E_0 \approx \infty$, e β , ξ e ϵ_{max} podem ser considerados constantes. Na teoria de Landau-Vavilov, considera-se $\epsilon_{min} = 0$. Inicialmente, foi considerado por Landau $\epsilon_{max} = \infty$, neste caso a solução da equação (4.4) é a aproximação de Landau. Vavilov refinou a teoria definindo um limite máximo para ϵ_{max} , deste modo a solução da equação (4.4) é a função de densidade de Vavilov (Rotondi & Montagna, 1990).

As funções de Vavilov e Landau, por não tratarem estocasticamente a perda de energia, falham no cálculo do efeito de Lewis. Este efeito é observado em curvas de rendimento, para amostras grossas, obtidas por ressonâncias finas, e resulta num máximo do rendimento (habitualmente denominado de pico de Lewis) imediatamente acima da energia de ressonância, seguido de um mínimo do rendimento, antes de atingir um valor constante. Este efeito resulta da natureza discreta da perda de energia dos iões incidentes. Os iões perdem energia em passos discretos que podem ser maiores que a largura da ressonância. É possível que alguns iões com energia inicial E_0 bem superior à energia de ressonância "saltem" por cima da ressonância, resultando no mínimo observado na curva de rendimento. As partículas incidentes com energia $E_0 = E_R$ terão, durante um intervalo de tempo finito, a energia correta para a interação, resultando no máximo observado da curva de rendimento. O efeito de Lewis só é observado se a largura da ressonância e a resolução experimental forem da ordem dos 100 eV, ou inferiores (Räisänen, 2009).

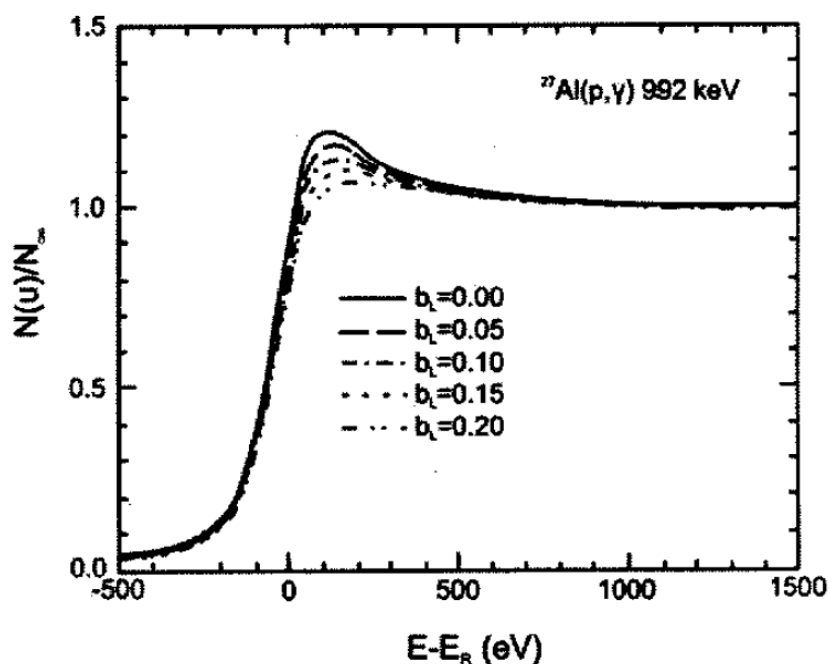


Figura 4.1: Curva experimental para a ressonância $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ em Al, onde se observa o efeito de Lewis (Wang & Nastasi, 2009).

Este efeito só pode ser corretamente calculado usando teoria estocástica. O programa SPACES, desenvolvido por Ian Vickridge e George Amsel, foi desenvolvido para a análise em profundidade através de ressonâncias finas. Este programa foi implementado usando teoria estocástica para descrever a perda de energia das partículas carregadas na matéria (Amsel & Vickridge, 1990). Através deste método, o programa SPACES consegue reproduzir perfeitamente o efeito de Lewis e fornecer distribuições mais corretas que as de Landau e de Vavilov. Através de simulações de Monte Carlo para tratar a perda de energia, Langanke, Reusch e Rolfs (1990) reproduziram perfeitamente o efeito de Lewis.

A implementação destes cálculos é muito pesada computacionalmente quando comparada com a implementação das funções de Landau, Vavilov e Gaussiana. Na análise em profundidade de amostras grossas as ressonâncias "alargam" devido à elevada e crescente dispersão de energia, pelo que neste caso as distribuições de Landau e Vavilov são suficientemente adequadas para descrever a dispersão de energia do feixe. Foi escolhido por isso implementar estas funções na rotina ERYAProfiling, sabendo que em contrapartida a análise superficial da amostra não será tão rigorosa por não ser possível calcular o efeito de Lewis corretamente.

4.1. Distribuição Gaussiana

A maiores profundidades, quando a energia perdida média dos iões $\overline{\Delta E}$ é muito maior que a máxima energia possível de transferir numa colisão E_{max} entre um ião do feixe e um átomo do material, a transferência de energia total é composta por uma imensidão de pequenas perdas de energia (Chu, et al., 1978). O número de colisões tem uma flutuação em relação à média. Considerando que cada colisão é independente das anteriores pode considerar-se que o número de colisões é descrito por uma distribuição de Poisson. A flutuação do número de colisões traduz-se numa flutuação da energia perdida. Sendo o número de colisões muito elevado, a distribuição aproxima-se de uma Gaussiana. Esta distribuição é também aplicável a partículas relativistas. O desvio padrão da Gaussiana pode ser dado, segundo a teoria de Bohr, pela dispersão de energia de Bohr Ω_B . Este é dado pela expressão:

$$\Omega_B = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2 t, \quad (4.6)$$

onde Z_1 é o número atómico dos iões incidentes, Z_2 o número atómico dos átomos do alvo, N a densidade atómica dos átomos do alvo, e t a profundidade do feixe no alvo. A teoria de Bohr prevê que a dispersão em energia do feixe não depende da energia do projétil. Contudo, de forma a ter em conta fatores como a ligação entre os eletrões e os átomos, que são cada vez mais importantes à medida que a energia dos projéteis diminui, Lindhard e Scharff (1953) estenderam a teoria de Bohr derivando um fator de correção para projéteis com médias e baixas energias (Chu, et al., 1978). Foi derivado:

$$\begin{aligned} \Omega^2 &= \Omega_B^2 \left(\frac{1}{2}\right) L(\chi) \text{ para } \chi \leq 3 \\ \Omega^2 &= \Omega_B^2 \text{ para } \chi > 3, \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde $L(\chi)$ é o número de paragem e χ é uma varável reduzida de energia dada por:

$$\chi = \frac{v^2}{Z_2 v_0^2}, \quad (4.8)$$

na qual v é a velocidade do projétil e $v_0 \equiv \frac{2\pi e^2}{h} = 2,2 \times 10^{18}$ cm/sec. De acordo com os cálculos quântico-mecânicos de Bethe (1930), o valor do número de paragem é dado por:

$$L = \ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right), \quad (4.9)$$

onde v é a velocidade do projétil, m_e é a massa do elétron, e I é uma média da energia de excitação e ionização dos elétrons nos átomos do alvo. Este valor de energia é difícil de ser calculado, pelo que I é usualmente considerado como um parâmetro empírico. Bloch, através de uma análise usando mecânica quântica, mostrou que I é aproximadamente proporcional a Z^2 , isto é:

$$I = kZ^2, \quad (4.10)$$

onde k é um parâmetro empírico conhecido como constante de Bloch e é da ordem de aproximadamente 10 eV (Chu, et al., 1978). Na figura 4.2 são apresentados os valores de k .

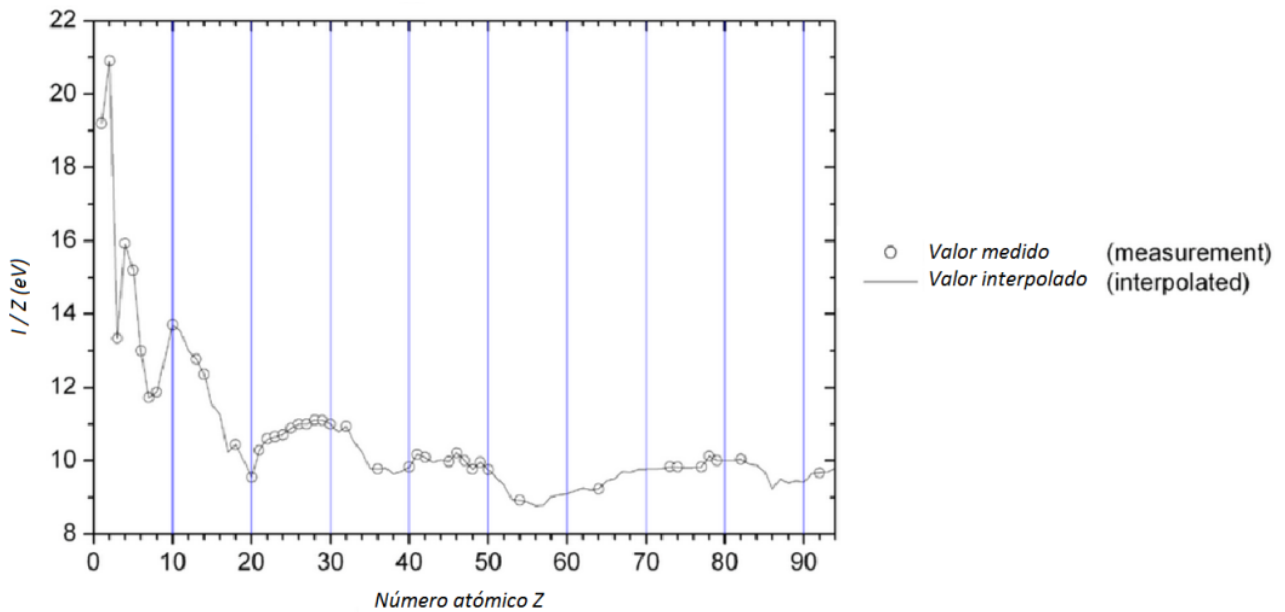


Figura 4.2: Valores medidos da constante de Bloch.

Os valores medidos de k , para elementos cujo número atômico Z se encontra no intervalo $20 < Z < 90$, não diferem muito de 10 eV, por este motivo foi decidido definir $k = 10$ eV nos cálculos da rotina ERYAProfiling. Para os elementos com $Z < 20$ o valor de k foi introduzido para cada um num ficheiro para ser usado na rotina.

A variância Ω_B^2 segue uma evolução linear com a profundidade. Por isso, se a variância da flutuação de energia perdida causada por uma camada de profundidade T for $\Omega_B^2(T)$, dividindo a camada de profundidade T em n subcamadas com profundidades respetivas T_1, T_2, \dots, T_n , tal que $\sum_{i=1}^n T_i = T$, e as respetivas variâncias causadas por cada camada $\Omega_B^2(T_i)$, então:

$$\Omega_B^2(T) = \sum_{i=1}^n \Omega_B^2(T_i). \quad (4.11)$$

É importante notar que tal só se aplica a Ω_B^2 e não a Ω^2 porque, ao contrário de Ω_B^2 , o fator de correção $L(\chi)$ depende da energia dos iões incidentes e esta não é linear com a profundidade percorrida.

Existem poucos dados experimentais sobre a dispersão de feixes de H e He para energias abaixo de 2 MeV e para compostos e misturas não se encontraram dados experimentais na pesquisa da literatura. Sendo assim, a dispersão em compostos e misturas é necessariamente conjectural. A forma mais óbvia de como a dispersão deve ocorrer em compostos e misturas foi apresentada por Chu (1976). Seja N_A e N_C as densidades atômicas dos elementos A e C respetivamente, seja $N^{A_m C_n}$ a densidade atômica do composto ou mistura constituída por A e C, e seja Ω_B^A e Ω_B^C as dispersões de Bohr relativas ao elemento A e C respetivamente, então a dispersão do composto ou mistura, para uma profundidade t é dada por:

$$\frac{(\Omega_B^{A_m C_n})^2}{N^{A_m C_n} t} = m \frac{(\Omega_B^A)^2}{N^A t} + n \frac{(\Omega_B^C)^2}{N^C t}. \quad (4.12)$$

É de notar que a distribuição Gaussiana é não nula em todo o seu domínio, pelo que descrever a distribuição dos iões através desta irá levar a iões com energias superiores à energia inicial do feixe E_0 . Este é um caso mais comum em iões lentos e pesados. Visto que a presença de iões com energia superior a E_0 é fisicamente impossível, conclui-se que uma distribuição mais exata deveria ser assimétrica em relação à sua média. Para se evitar que este problema aconteça em simulações computacionais pode-se aumentar o tamanho do *step* (em energia ou profundidade). Na rotina ERYAProfiling, para emendar os casos de perda de energia negativa é usada uma subrotina descrita no capítulo 5.2.5.5. A função Gaussiana $f_G(E)$ é calculada na rotina através do método descrito neste capítulo para descrever a dispersão de energia. Como a função Gaussiana tem praticamente toda a sua área no intervalo $\mu - 3\Omega < E < \mu + 3\Omega$, onde a média da Gaussiana $\mu = \bar{E}$, apenas se calcula a distribuição para este intervalo de valores.

4.2. Distribuição de Landau

A distribuição de Landau descreve a dispersão em energia do feixe quando a profundidade atravessada por este é pequena o suficiente para que a perda média de energia seja pequena quando comparada com a máxima energia que pode ser transferida numa única colisão: $\xi \ll C_{max}$. Para que a distribuição seja válida, é ainda necessário que a profundidade seja suficientemente grande, para que ξ seja significativamente maior que a energia média de

ionização do material atravessado, isto é: $\frac{\xi}{I_0} \gg 1$. Por exemplo, no pacote de simulações do GEANT (um simulador de passagem de partículas em matéria usado no CERN) foi definido o limite inferior: $\frac{\xi}{I_0} = 50$. É também necessário satisfazer a condição: $\xi \gg C_0$, onde C_0 é a energia de ligação do elétron ao átomo. Para valores abaixo deste limite são usados modelos especiais que têm em conta a estrutura atômica do material usado (Physicist, 1999). [mph]. Devido à sua complexidade, e porque não é essencial para a rotina, não são implementados na rotina ERYAProfiling.

Uma característica importante da distribuição de Landau é a sua natureza universal: a distribuição pode ser descrita por uma só função $f_L(\lambda)$ de uma só variável λ (Wilkinson, 1996). Esta é denominada de variável de Landau e é descrita por:

$$\lambda = \frac{\Delta E - \overline{\Delta E}}{\xi} + \lambda_M, \quad (4.13)$$

sendo $\overline{\Delta E}$ a perda média de energia, ΔE a perda de energia, e λ_M , o valor de λ para a energia perdida média $\overline{\Delta E}$, é dado por:

$$\lambda_M = -1 + \eta - \beta^2 - \ln(k), \quad (4.14)$$

onde η é a constante de Euler–Mascheroni.

A distribuição de Landau descreve uma flutuação assimétrica de perda de energia em relação à perda média de energia. Esta não atinge o máximo para a perda média de energia. A função de Landau $f_L(\lambda)$ pode ser descrita, através de parametrizações, por diferentes expressões para diferentes intervalos de λ (Wilkinson, 1996). As expressões usadas para o cálculo desta função na rotina são apresentadas no Apêndice A.

Esta distribuição pode levar a perdas negativas de energia, o que não é fisicamente possível. Para se aceitar um risco de 10^{-3} de se gerar perdas negativas de energia é necessário assegurar a condição:

$$\frac{\overline{\Delta E}}{\xi} + \beta^2 + \ln(k) > 2 + C. \quad (4.15)$$

Este requerimento não é fácil de satisfazer no domínio de baixas profundidades em que a distribuição de Landau é aplicável. Na rotina ERYAProfiling é usada uma subrotina para emendar os casos de perda de energia negativa, descrita no capítulo 5.2.5.5.

4.3. Distribuição de Vavilov

A distribuição de Vavilov (Vavilov, 1957) é uma variante da distribuição de Landau, obtida introduzindo um valor limite para C_{max} , ao invés de considerar $C_{max} = \infty$. Tem como objetivo uma melhor descrição da distribuição para os casos em que a energia perdida média $\overline{\Delta E}$ se aproxima da energia máxima que pode ser transferida numa única colisão C_{max} (Rotondi & Montagna, 1990).

Tal como a distribuição de Landau, a distribuição de Vavilov também descreve uma flutuação assimétrica da perda de energia em torno da perda média de energia, e também esta não atinge o seu máximo na perda média de energia.

A complexidade da solução analítica de Vavilov leva a cálculos computacionais demasiado morosos. Como tal, o pacote de simulações GEANT 3 opta por usar distribuições de Landau ou Gaussianas ao invés de usar a distribuição de Vavilov. Para casos em que é necessário um conhecimento preciso da energia das partículas esta opção pode levar a erros não desprezáveis. Rotinas como COEDIS e DISVAV, da biblioteca do CERN, usam algoritmos sofisticados e têm uma boa precisão no cálculo da distribuição de Vavilov. Contudo, uma vez que não eram rápidas o suficiente, Alberto Rotondi e Paolo Montagna (1990) apresentaram um algoritmo para o cálculo da distribuição de Vavilov cerca de 6 vezes mais rápido que os algoritmos existentes até à data. Apesar deste não ser tão preciso, possui a precisão necessária para aplicações de Monte Carlo. Este algoritmo foi introduzido no pacote GEANT para ser usado na experiência OBELIX do CERN (Rotondi & Montagna, 1990).

Esta técnica usa dois algoritmos diferentes. Para $0,02 < k < 0,29$ a função de densidade é descrita pela Função de Moyal modificada, para $k \geq 0,29$ é descrita pela expansão de Edgeworth. O cálculo da distribuição de Vavilov na rotina ERYAProfiling é efetuado com base neste método.

4.3.1 Expansão de Edgeworth

Para valores não muito pequenos de k a distribuição de densidade é bem descrita por funções Gaussianas. A expansão de Edgeworth descreve bem pequenos desvios da forma Gaussianas e é por isso usada para a descrição da distribuição de Vavilov para $k > 0,29$.

O cálculo da distribuição de Vavilov $f_{k,\beta}^{(EE)}(x, \Delta)$ usando a expansão de Edgeworth é apresentado no Apêndice B.

4.3.2. Função de Moyal Modificada

Para $0,02 < k < 0,3$ a função densidade é descrita pela Função de Moyal modificada, dada por (Rotondi & Montagna, 1990):

$$f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda) = a_1 \exp\{-a_2(\lambda + a_5\lambda^2) - a_3 \exp[-a_4(\lambda + a_6\lambda^2)]\}. \quad (4.16)$$

Os coeficientes a_i dependem de k e de β pela seguinte expressão:

$$a_i(k, \beta) = \sum_{m,n=0}^3 c_{m,n}^i T_m(\bar{k}) T_n(\bar{\beta}), \quad m + n \leq 4, \quad (4.17)$$

onde $T_m(\bar{k})$ e $T_n(\bar{\beta})$ são os polinômios de Chebyshev de ordem m e n respectivamente, e \bar{k} e $\bar{\beta}$ são, respectivamente, médias de k e β para intervalos estipulados, e são dados por:

$$\bar{k} = 1 + 2 \frac{(k - k_{\max})}{(k_{\max} - k_{\min})}, \quad \bar{\beta} = 1 + 2 \frac{(\beta - \beta_{\max})}{(\beta_{\max} - \beta_{\min})}, \quad (4.18)$$

nos quais:

$$\begin{aligned} k_{\min} &= 0,02; & k_{\max} &= 0,10 & \text{para } 0,02 \leq k \leq 0,12; \\ k_{\min} &= 0,12; & k_{\max} &= 0,20 & \text{para } 0,12 \leq k \leq 0,22; \\ k_{\min} &= 0,22; & k_{\max} &= 0,30 & \text{para } 0,22 \leq k \leq 0,29; \\ \beta_{\min} &= 0,05; & \beta_{\max} &= 1 & \text{para } 0 \leq \beta \leq 1; \end{aligned} \quad (4.14)$$

Os limites superiores dos intervalos de k não coincidem com os valores correspondentes de k_{\max} porque, para a construção da rotina, os valores de k_{\max} foram fixados por Rotondi e Montagna primeiro e só depois foi procurado o melhor ponto correspondente entre a extrapolação entre um certo intervalo e o próximo.

Os coeficientes $c_{m,n}^i$ encontram-se em três diferentes tabelas, para $0,02 \leq k \leq 0,12$, para $0,12 \leq k \leq 0,22$, e para $0,22 \leq k \leq 0,29$. As tabelas encontram-se no Anexo A.

Este método apresenta excelentes resultados para $0,22 \leq k \leq 0,29$ no intervalo $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_{0,995}$, onde λ_0 e $\lambda_{0,995}$ correspondem, respectivamente, aos valores 0 e 0,995 da função de área acumulativa da distribuição de Vavilov. Sendo o limite de área coberta de 99,5% é geralmente considerado bom o suficiente para qualquer amostragem de Monte Carlo fiável. Contudo, para $0,12 \leq k \leq 0,22$, são obtidos bons resultados para $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_{0,95}$ apenas, onde o limite superior significa uma área integral de 95%. Por esta razão foi criado um novo

algoritmo válido para $0,02 \leq k \leq 0,22$ e para $\lambda_{0,95} \leq \lambda \leq \lambda_{0,995}$, que fornece uma função de densidade para estas regiões, descrita por (Rotondi & Montagna, 1990):

$$f_{k,\beta}^{(3)}(\lambda) = D \left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{\delta}{\lambda} \right), \quad \lambda_{0,95} \leq \lambda \leq \lambda_{0,995}; \quad 0,02 \leq k \leq 0,22 \quad (4.19)$$

onde os parâmetros D e δ são dados por:

$$D = \lambda_{0,95}^2 \left(f_0 - \frac{aI_0}{\lambda_{0,95}} \right) \frac{1}{1 - \lambda_{0,95}ab},$$

$$\delta = a \left(\frac{I_0}{D} - b \right), \quad (4.20)$$

no qual:

$$a = \frac{1}{\ln \left(\frac{\lambda_{0,995}}{\lambda_{0,95}} \right)},$$

$$b = \frac{\lambda_{0,995} - \lambda_{0,95}}{\lambda_{0,995} \lambda_{0,95}},$$

$$I_0 \equiv 0,045,$$

$$f_0 \equiv f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda_{0,95}). \quad (4.21)$$

A determinação de $\lambda_{0,95}$ e $\lambda_{0,995}$ é análoga à dos coeficientes $a_i(k, \beta)$, sendo:

$$\lambda_a = \sum_{m,n=0}^3 c_{m,n}^{(a)} T_m(\bar{k}) T_n(\bar{\beta}), \quad m + n \leq 4, \quad a = 0,95 \text{ ou } 0,995 \quad (4.22)$$

Para o limite inferior λ_0 da função de densidade são usados os valores:

$$\begin{array}{lll} \lambda_0 = -3.03 & \text{para} & 0.02 \leq k \leq 0.12, \\ \lambda_0 = -3.04 & \text{para} & 0.12 \leq k \leq 0.22, \\ \lambda_0 = -3.05 & \text{para} & 0.22 \leq k \leq 0.29. \end{array} \quad (4.23)$$

Assim, para valores de k no intervalo $0,02 \leq k \leq 0,22$ a distribuição é calculada utilizando as funções $f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda)$ e $f_{k,\beta}^{(3)}(\lambda)$, enquanto que para valores de k no intervalo $0,22 \leq k \leq 0,29$ as distribuições são calculadas apenas pela função $f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda)$.

Na figura 4.3 apresenta-se uma distribuição calculada pelas funções $f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda)$ e $f_{k,\beta}^{(3)}(\lambda)$.

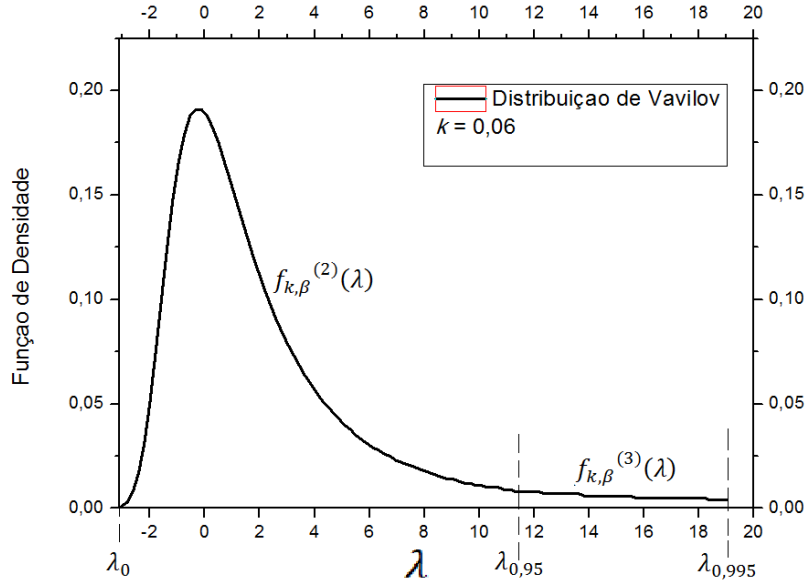


Figura 4.3: Distribuição de Vavilov calculada pela função $f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda)$ para $\lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_{0,95}$ e pela função $f_{k,\beta}^{(3)}(\lambda)$ para $\lambda_{0,95} \leq \lambda \leq \lambda_{0,995}$. A distribuição é obtida pela rotina ERYAProfiling.

Para simplificar a leitura denomina-se por $f_{k,\beta}^{(MM)}(\lambda)$ a função que define a distribuição de Vavilov calculada no intervalo $0,02 \leq k \leq 0,29$. Assim:

$$\begin{aligned}
 0,02 \leq k \leq 0,22: \quad & f_{k,\beta}^{(MM)}(\lambda) = \begin{cases} f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda), & \lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_{0,95} \\ f_{k,\beta}^{(3)}(\lambda), & \lambda_{0,95} \leq \lambda \leq \lambda_{0,995} \end{cases} \\
 0,22 \leq k \leq 0,29: \quad & f_{k,\beta}^{(MM)}(\lambda) = f_{k,\beta}^{(2)}(\lambda), \quad \lambda_0 \leq \lambda \leq \lambda_{0,995} \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

A distribuição de Vavilov pode levar a perdas de energia negativas, as razões e condições são similares às da distribuição de Landau, com a exceção de que existe uma dependência com k e com β . Para lidar com este problema pode-se ajustar um limiar para λ que depende de k da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \lambda > -2,7 & \quad \text{para} \quad k < 0,1, \\
 \lambda > -3,2 & \quad \text{para} \quad 0,1 < k < 1 \\
 \lambda > -4 & \quad \text{para} \quad 1 < k < 5 \quad (4.25)
 \end{aligned}$$

Estes limiares não são impostos na rotina ERYAProfiling. Para emendar os casos de perda de energia negativa na rotina é usada uma subrotina descrita no capítulo 5.2.5.5.

4.3.3. Correções na Distribuição de Vavilov

O estudo da curva de rendimento- γ em função da energia incidente E_0 , revelou a existência de uma oscilação invulgar na curva de rendimento. Na figura 4.4 é apresentada esta oscilação.

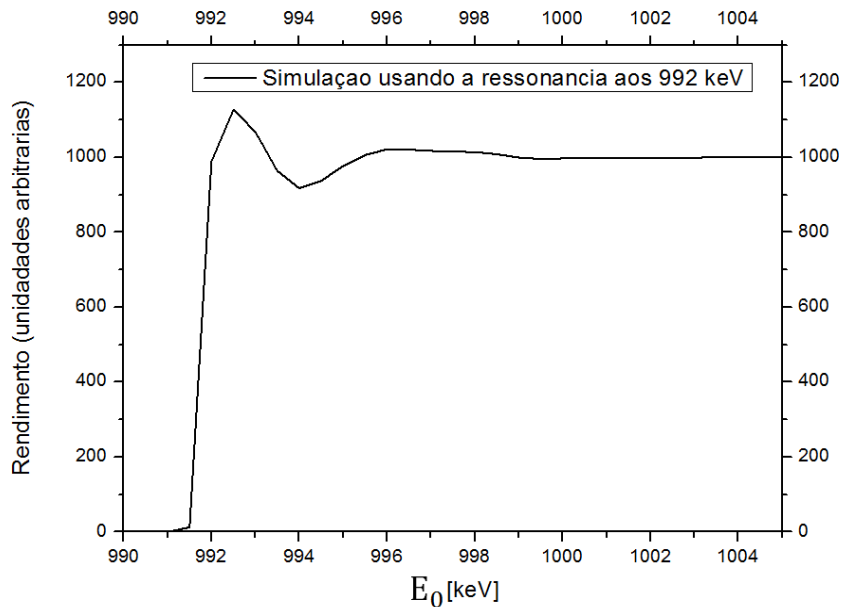


Figura 4.4: Curva de rendimento- γ relativa à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simulada pela rotina ERYAProfiling utilizando uma distribuição de Breit-Wigner para simular a ressonância aos 992 keV. Observa-se uma oscilação invulgar na curva de rendimento utilizando o método descrito por Rotondi & Montagna.

Esta oscilação apenas ocorre usando as funções de Vavilov descritas anteriormente para descrever a dispersão de energia do feixe. Procedeu-se por isso a um estudo detalhado destas funções. Estudou-se a transição entre distribuições para valores de k sucessivos. Observou-se que para valores de k dentro de certos intervalos as distribuições apresentam transições abruptas e formas inesperadas. São estes intervalos: $0,1 \leq k \leq 0,12$ e $0,2 \leq k \leq 0,245$. Para valores de k fora destes intervalos observam-se transições suaves e expectáveis entre as distribuições. Na figura 4.5 apresentam-se distribuições fora destes intervalos.

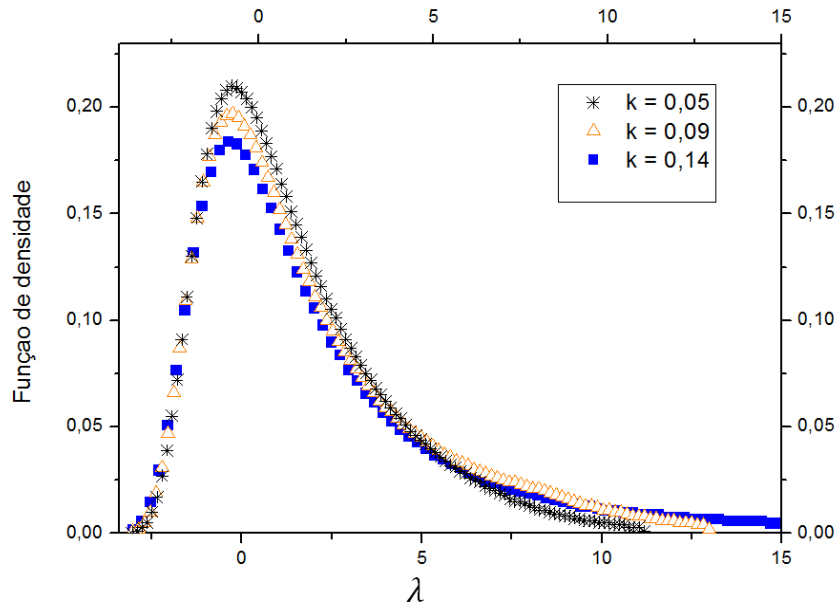


Figura 4.5: Distribuições de Vavilov para valores de k fora dos intervalos onde o algoritmo falha. As distribuições são obtidas pela rotina ERYAProfiling.

Observa-se pela figura 4.5 que tal como seria previsível para valores maiores de k as distribuições apresentam máximos menores e formas mais largas. Esta transição entre distribuições afigura-se suave. Já para valores de k dentro dos intervalos $0,1 \leq k \leq 0,12$ e $0,2 \leq k \leq 0,245$, as distribuições obtidas demonstram que o algoritmo falha no cálculo destas. Na figura 4.6 apresentam-se distribuições obtidas para valores de k dentro do intervalo $0,1 \leq k \leq 0,12$.

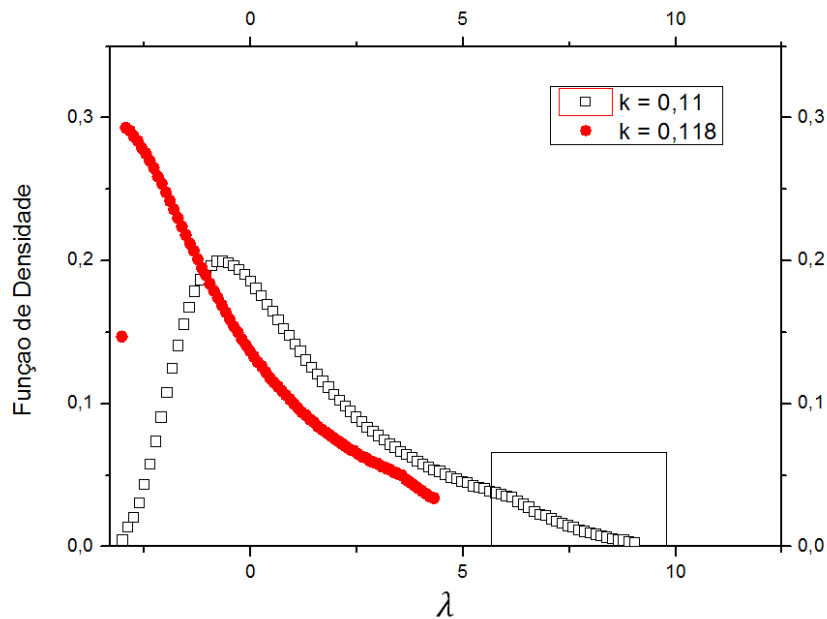


Figura 4.6: Distribuições de Vavilov para valores de k no intervalo $0,1 \leq k \leq 0,12$. As distribuições são obtidas pela rotina ERYAProfiling.

Observando a figura 4.6 percebe-se que a rotina as distribuições não apresentam formas expectáveis. A distribuição obtida para $k = 0,11$ apresenta apenas uma disformidade na cauda (assinalada no gráfico), enquanto que a distribuição obtida para $k = 0,118$ nem se quer se assemelha a uma distribuição de Vavilov, como por exemplo, a distribuição apresentada na figura 4.3. No gráfico 4.7 apresentam-se distribuições obtidas para valores de k dentro do intervalo $0,2 \leq k \leq 0,245$.

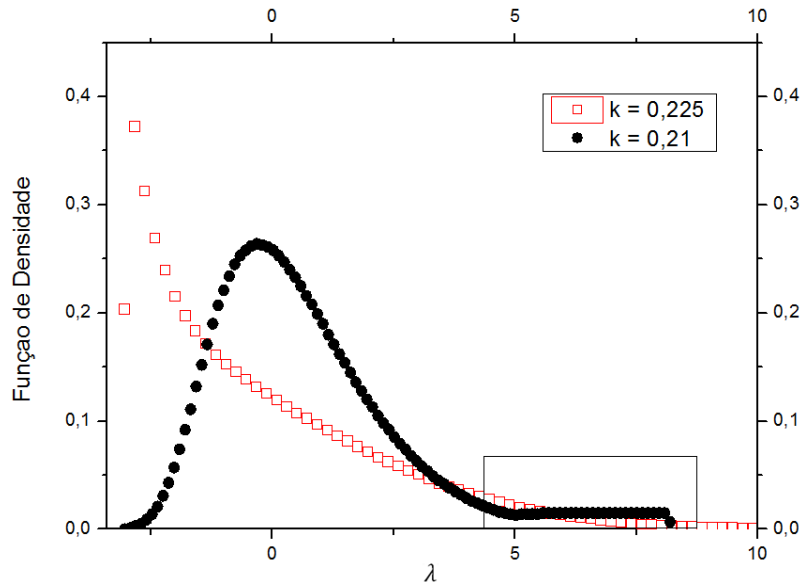


Figura 4.7: Distribuições de Vavilov para valores de k no intervalo $0,2 \leq k \leq 0,245$. As distribuições são obtidas pela rotina ERYAProfiling.

Observam-se na figura 4.7 resultados semelhantes aos observados na figura 4.6. A distribuição obtida para $k = 0,21$ apresenta uma disformidade na cauda (assinalada no gráfico) e a distribuição obtida para $k = 0,225$ não apresenta uma forma correta, como por exemplo, a da figura 4.3.

Conclui-se assim que o algoritmo não efetua o cálculo correto das distribuições nos intervalos $0,10 < k < 0,12$ e $0,2 < k < 0,245$.

Decidiu-se por isso usar um método para emendar este problema. Este método consiste em calcular distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ nos intervalos em que o algoritmo falha através das distribuições do limite inferior e superior dos respectivos intervalos, $f_{k_{inf},\beta}(\lambda)$ e $f_{k_{sup},\beta}(\lambda)$. Para tal, considera-se que dentro destes intervalos a distribuição evolui linearmente com k e que β é constante (a variação de β ao longo do intervalo é praticamente nula e a função de distribuição de Vavilov é fracamente dependente de β).

Assim, calculam-se previamente as funções: $f_{k=0.10,\beta}^{(MM)}(\lambda)$, $f_{k=0.12,\beta}^{(MM)}(\lambda)$, $f_{k=0.20,\beta}^{(MM)}(\lambda)$, $f_{k=0.245,\beta}^{(MM)}(\lambda)$. As funções do limite superior e inferior do intervalo são dadas por:

$$0,1 \leq k \leq 0,12: \quad f_{k_{inf},\beta}(\lambda) = f_{k=0.10,\beta}^{(MM)}(\lambda), \quad f_{k_{sup},\beta} = f_{k=0.12,\beta}^{(MM)}(\lambda) \quad (4.26)$$

$$0,2 \leq k \leq 0,245: \quad f_{k_{inf},\beta}(\lambda) = f_{k=0.20,\beta}^{(MM)}(\lambda), \quad f_{k_{sup},\beta} = f_{k=0.245,\beta}^{(MM)}(\lambda) \quad (4.27)$$

As distribuições calculadas são discretas pelo que se apresentam da seguinte forma:

$$f_{k_{sup},\beta_i} = f_{k_{sup},\beta}(\lambda_{sup_i}), \quad i = 0,1, \dots, n \quad (4.28)$$

$$f_{k_{inf},\beta_i} = f_{k_{sup},\beta}(\lambda_{inf_i}), \quad i = 0,1, \dots, n \quad (4.29)$$

O cálculo da função $f_{k,\beta_i}^{(patch)}(\lambda_i)$ é efetuado por:

$$\lambda_i = \frac{C_{inf}\lambda_{inf_i} + C_{sup}\lambda_{sup_i}}{2}, \quad (4.30)$$

$$f_{k,\beta_i}^{(patch)} = \frac{C_{inf}f_{k_{inf},\beta_i} + C_{sup}f_{k_{sup},\beta_i}}{2}, \quad (4.31)$$

onde C_{inf} e C_{sup} são constantes proporcionais ao afastamento entre k da distribuição calculada e k das distribuições limites do intervalo. Estes são dados por:

$$C_{inf} = \frac{k - k_{sup}}{k_{sup} - k_{inf}} \quad (4.32)$$

$$C_{sup} = \frac{k - k_{inf}}{k_{sup} - k_{inf}}. \quad (4.33)$$

Os resultados deste método de correção são apresentados as figuras 4.8 (para o intervalo $0,1 \leq k \leq 0,12$) e na figura 4.9 (para o intervalo $0,2 \leq k \leq 0,245$).

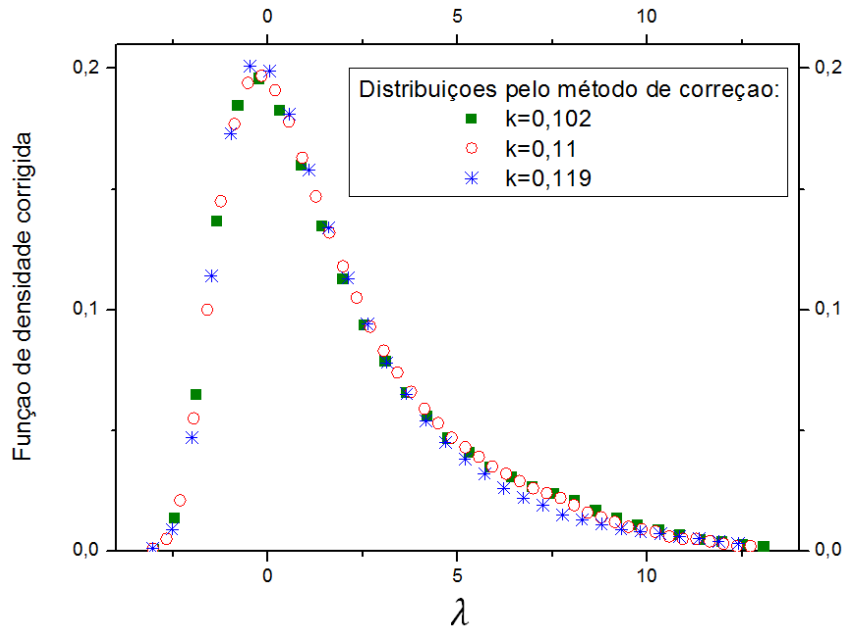


Figura 4.8: Distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ obtidas para o intervalo $0,1 \leq k \leq 0,12$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling.

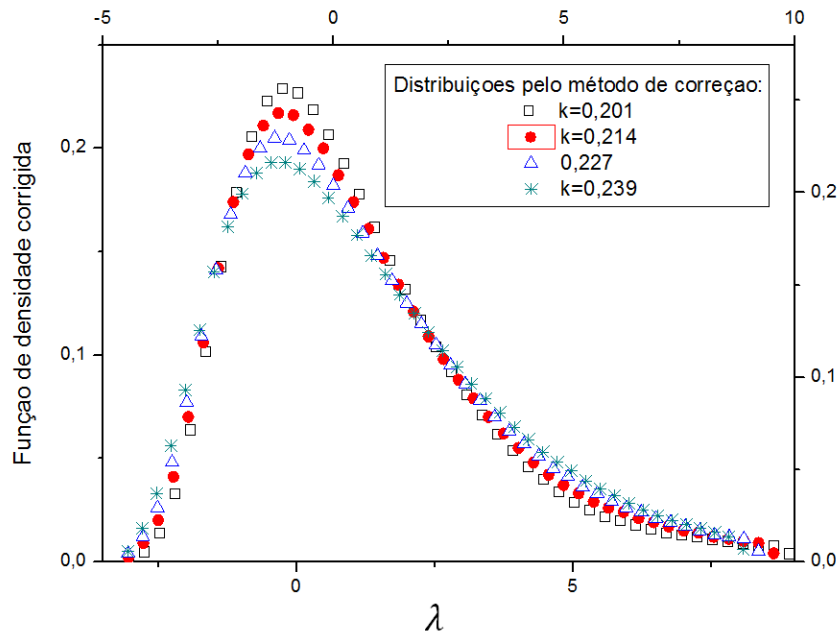


Figura 4.9: Distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ obtidas para o intervalo $0,2 \leq k \leq 0,249$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling.

As figuras 4.8 e 4.9 demonstram que com este método de correção obtêm-se distribuições mais expectáveis para os intervalos onde o algoritmo de Rotondi & Montagna falha. A implementação deste método de correção resulta numa melhoria dos resultados da

rotina ERYAProfiling. Observa-se nos resultados da simulação uma diminuição na oscilação que se verifica na curva de rendimento. Esta é apresentada na figura 4.10.

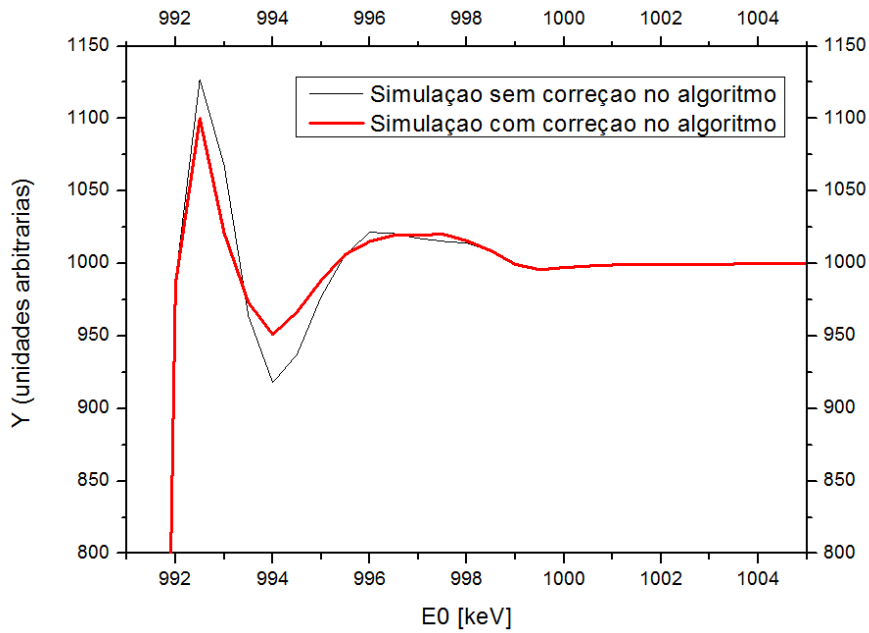


Figura 4.10: Comparação entre as curvas de rendimento- γ obtidas sem a implementação da função de correção $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ e com a correção. Os rendimentos são relativos à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simulada pela rotina ERYAProfiling.

A oscilação, embora atenuada, continua presente na curva de rendimento usando o método de correção anteriormente descrito. Um estudo mais detalhado demonstrou que a oscilação ocorre para energias do feixe incidente para as quais a dispersão de energia dos iões, à profundidade a que ocorre a ressonância, apresenta valores de k no intervalo, ou próximos do intervalo $0,2 \leq k \leq 0,3$. O estudo das distribuições de dispersão de energia do feixe para estes valores de k revela uma evolução não expetável da distribuição. Esta evolução é apresentada na figura 4.11.

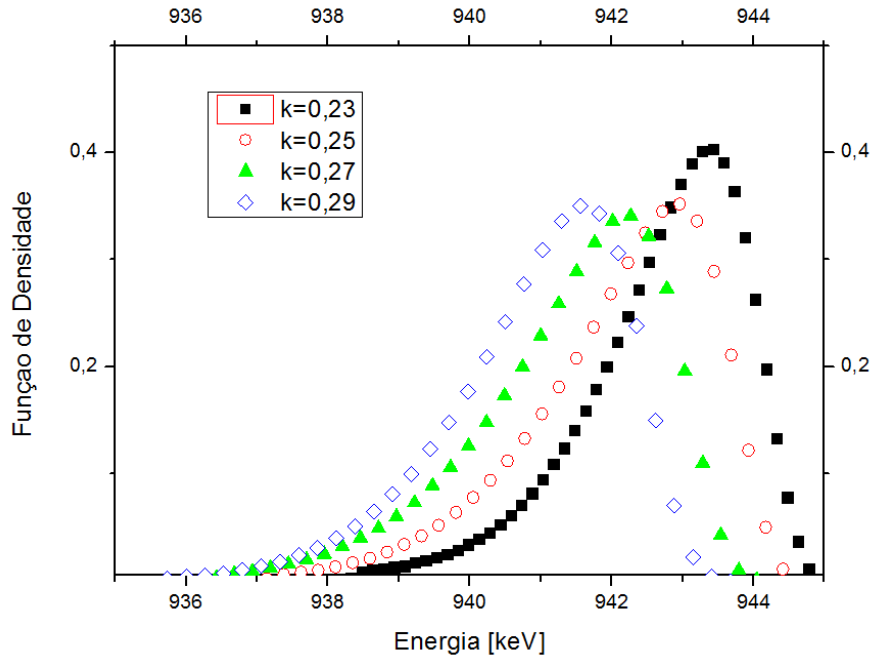


Figura 4.11: Distribuições de Vavilov para o intervalo $0,23 \leq k \leq 0,29$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling

Observa-se pela figura 4.11 que o máximo da distribuição não é sempre decrescente para valores crescentes de k , ao contrário do que seria de esperar. Note-se que tal acontece para valores de k fora do intervalo no qual se usa as funções $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$.

De forma a contornar esta situação diminuiu-se o valor de k estipulado que delimita entre o uso da função Modificada de Moyal e o uso da expansão de Edgeworth para descrever a dispersão de energia. Chamemos a este valor k_{sep} . De entre vários valores experimentados, o que permitiu obter melhores resultados foi $k_{sep} = 0,23$. Como este valor está dentro do intervalo $0,20 \leq k \leq 0,245$ onde se calculam distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ foi por isso necessário redefinir este intervalo bem como o valor da distribuição do limite superior do mesmo. Redefiniu-se o intervalo $0,20 \leq k \leq 0,245$ como o intervalo $0,20 \leq k \leq 0,23$, e a distribuição do limite superior $f_{k=0.245,\beta}^{(MM)}$ foi redefinida como $f_{k=0.23,\beta}^{(EE)}$. Note-se que agora a distribuição do limite superior é calculada pela expansão de Edgeworth e não pela função de Moyal modificada.

Alterando este valor limite de $k_{sep} = 0,29$ para $k_{sep} = 0,23$ observa-se uma evolução das distribuições mais expetável no intervalo $0,2 \leq k \leq 0,3$. Esta evolução é apresentada na figura 4.12.

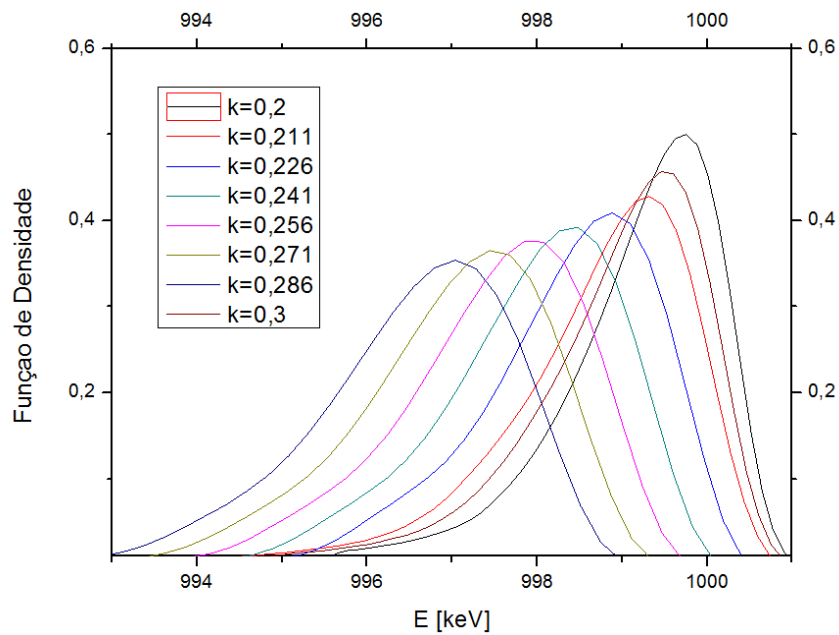


Figura 4.12: Distribuições de Vavilov que descrevem a dispersão de energia de um feixe incidente com 1005 keV para valores de k no intervalo $0.2 \leq k \leq 0.3$. As distribuições são obtidas por simulação usando a rotina ERYAProfiling utilizando o valor $k_{sep} = 0,23$.

Com a mudança do valor k_{sep} observa-se uma atenuação quase total da oscilação na curva de rendimento. Esta atenuação é apresentada na figura 4.13.

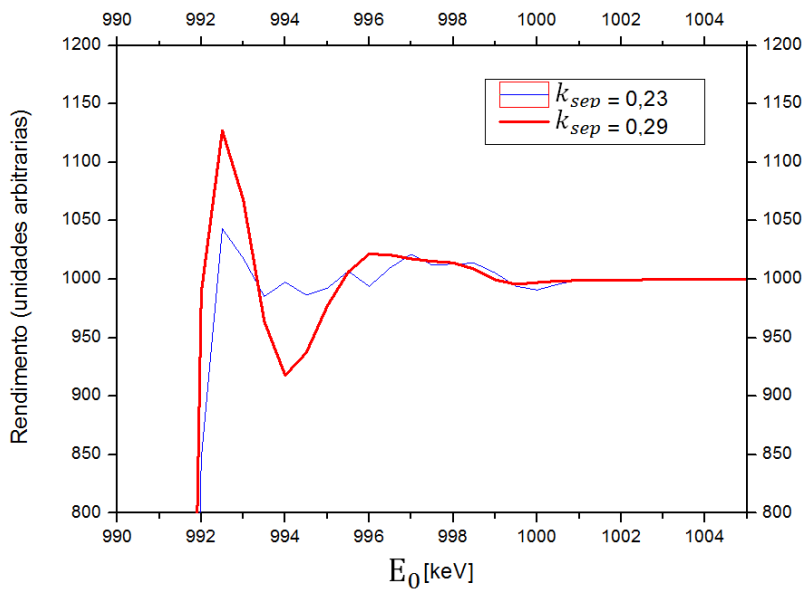


Figura 4.13: Curvas de rendimento- γ relativas à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling. Comparação para $k_{sep} = 0,29$ e $k_{sep} = 0,23$.

Como a implementação do método de correção calculando as distribuições $f_{k,\beta}^{(patch)}(\lambda)$ e redefinição do valor k_{sep} apresentaram uma melhoria bastante significativa nos resultados da rotina ERYAProfiling, decidiu-se usar estas correções.

Concluindo, a dispersão de energia é então descrita na rotina por várias funções, dependendo do valor de k . A tabela seguinte apresenta as funções usadas para os respectivos valores de k :

Tabela 1: Funções utilizadas para descrever a dispersão de energia do feixe na rotina ERYAProfiling.

Intervalos de k	Função utilizada
$0 < k < 0,22$	$f_L(E)$
$0,02 \leq k < 0,1$	$f_{k,\beta}^{(MM)}(E)$
$0,1 \leq k \leq 0,12$	$f_{k,\beta}^{(patch)}(E)$
$0,12 < k \leq 0,2$	$f_{k,\beta}^{(MM)}(E)$
$0,2 \leq k \leq 23$	$f_{k,\beta}^{(patch)}(E)$
$0,23 < k < 5$	$f_{k,\beta}^{(EE)}(E)$
$k > 5$	$f_G(E)$

5. Rotina para Análise em Profundidade de Amostras com Concentrações não Homogêneas

A rotina ERYAProfiling encontra-se implementada de forma a obter a curva de rendimento para uma amostra composta com concentrações atômicas não homogêneas ao longo da profundidade x . Esta rotina usufrui da base de dados do ERYA. Tal como o ERYA, é de fácil utilização, apresentando uma interface apelativa e simples. Parte dos cálculos efetuados pela rotina são semelhantes aos do ERYA. Uma das principais diferenças entre esta rotina e o ERYA é a possibilidade de analisar amostras com concentrações atômicas não homogêneas ao longo da profundidade. A característica principal desta rotina, e a que possibilita esta análise, é o cálculo da distribuição de energia do feixe ao longo da amostra. O cálculo desta distribuição é efetuado tendo em conta a resolução do feixe, o alargamento térmico de Doppler e a dispersão de energia do feixe. A dispersão de energia do feixe é implementada com base nos modelos teóricos referidos no capítulo 4.

O rendimento dY de uma camada fina, para um feixe mono-energético com energia E , é proporcional a $\sigma(E)$. Caso o feixe não seja mono-energético, isto é, tenha uma distribuição de energia $F(E)$, o rendimento dY é proporcional a $\int_{E=0}^{\infty} F(E)\sigma(E) dE$.

O rendimento- γ para um feixe de energia E_0 , numa amostra de estequiometria homogênea, onde não é tida em conta a distribuição de energia do feixe, pode ser expresso na seguinte forma (Mateus, et al., 2005):

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot f_m \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \int_{E=E_f}^{E_0} \frac{\sigma(E)}{\varepsilon(E)} dE, \quad (5.1)$$

sendo E_f a energia do feixe após atravessar a amostra ou, sendo nulo no caso em que o feixe perde toda a energia cinética na amostra.

Para uma amostra de estequiometria não homogênea ao longo da profundidade, o rendimento- γ pode ser dado por:

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \int_{E=E_f}^{E_0} \frac{f_m(\bar{E}) \cdot \sigma(E)}{\varepsilon(\bar{E})} d\bar{E}, \quad (5.2)$$

Tendo em conta a distribuição de energia do feixe o rendimento- γ passa a ser expresso por:

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot f_i \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \int_{E=E_f}^{E_0} \frac{f_m(\bar{E}) \int_{E=0}^{\infty} F_{\bar{E}}(E) \sigma(E) dE}{\varepsilon(\bar{E})} d\bar{E}, \quad (5.3)$$

onde $F_{\bar{E}}(E)$ é a distribuição de energia dos iões do feixe quando este tem uma energia média \bar{E} . Note-se a mudança da variável E para \bar{E} nos limites de integração. Designe-se $Z_{\bar{E}}$ por:

$$Z_{\bar{E}} = \int_{E=0}^{\infty} F_{\bar{E}}(E) \sigma(E) dE. \quad (5.4)$$

A expressão (5.3) passa a ser escrita por:

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_{\gamma}) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot N_{\text{AV}} \cdot A^{-1} \cdot \int_{\bar{E}=E_f}^{E_0} \frac{f_m(\bar{E}) \cdot f_i \cdot Z_{\bar{E}}}{\varepsilon(\bar{E})} d\bar{E}. \quad (5.5)$$

Considerando uma amostra dividida em n camadas paralelas à fronteira da superfície, e que no início de cada camada l o feixe tem uma energia média \bar{E}_l , pode-se expressar o rendimento $Y(E_0)$ por:

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_{\gamma}) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot N_{\text{AV}} \cdot A^{-1} \cdot \sum_{l=1}^r \left[\int_{\bar{E}=\bar{E}_{l+1}}^{\bar{E}_l} \frac{f_m(\bar{E}) \cdot f_i \cdot Z_{\bar{E}}}{\varepsilon(\bar{E})} d\bar{E} \right], \quad (5.6)$$

onde r é a última camada da amostra na qual o feixe tem energia cinética. Para um feixe que não perde toda a sua energia cinética na amostra, a camada r corresponde à última camada da amostra ($r = n$).

Considerando ainda que cada camada tem um tamanho Δx pequeno o suficiente para que a estequiometria (e consequentemente a fração mássica $f_m(\bar{E})$) e a secção eficaz de paragem $\varepsilon(\bar{E})$ sejam consideradas constantes entre \bar{E}_l e \bar{E}_{l+1} pode-se escrever:

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_{\gamma}) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot N_{\text{AV}} \cdot A^{-1} \cdot \sum_{l=1}^r \left[\frac{f_{m_l} \cdot f_i}{\varepsilon(\bar{E}_l)} \int_{\bar{E}=\bar{E}_{l+1}}^{\bar{E}_l} Z_{\bar{E}} d\bar{E} \right]. \quad (5.7)$$

Considerando que a distribuição $F_{\bar{E}}(E)$ é pouco variante entre \bar{E}_l e \bar{E}_{l+1} , isto é, considerando que $F_{\bar{E}_l}(E) \approx F_{\bar{E}_{l+1}}(E)$, também $Z_{\bar{E}_l}(E) \approx Z_{\bar{E}_{l+1}}(E)$. A expressão (5.7) pode assim ser escrita como:

$$Y(E_0) = \varepsilon_{\text{abs}}(E_{\gamma}) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot N_{\text{AV}} \cdot A^{-1} \cdot \sum_{l=1}^r \left[\frac{f_{m_l} \cdot f_i \cdot Z_{\bar{E}_l} \cdot \Delta \bar{E}_l}{\varepsilon(\bar{E}_l)} \right]. \quad (5.8)$$

5.1. Utilização do ERYAProfiling

O ERYAProfiling apresenta ao utilizador uma interface apelativa e fácil de usar. Para utilizar a rotina, o utilizador deve introduzir algumas variáveis de entrada de acordo com a simulação que deseja efetuar. Podem ainda ser introduzidas variáveis de entrada opcionais caso o utilizador deseje. As variáveis de entrada que o utilizador deve obrigatoriamente escolher são:

1. O número de elementos;
2. Os elementos da amostra;
3. A emissão de radiação gama do elemento (caso haja mais que uma, caso contrário a escolha é automática);
4. A carga coletada C ;
5. A energia incidente mínima E_{0min} do feixe;
6. A energia incidente máxima E_{0max} do feixe;
7. A fração atômica de cada elemento ao longo da profundidade da amostra, $C_e(x)$;
8. A energia da ressonância fina E_R usada na análise;
9. Resolução do feixe;
10. Temperatura da amostra.

The screenshot shows the ERYAProfiling software interface with the following input fields and values:

- Resolução do feixe [keV]: 0,1
- Temperatura [K]: 298,15
- Carga [C]: 1E-6
- E ressonância [keV]: 1683
- Eo step [keV]: 1
- Eo mínimo [keV]: 1680
- Eo máximo [keV]: 1710
- nº elementos: 2
- Elem. list: Al, Ti
- Gm (keV) list: 844, 0
- Z list: 10, 22
- fi list: 1, 0,737
- isomass list: 26,9815, 47,88
- mass list: 26,9815, 47,88
- Densidade [g/cm3] list: 2,698, 4,54

Figura 5.1: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Variáveis de entrada obrigatórias.

A rotina admite automaticamente que a ressonância usada é referente à função de excitação escolhida para o primeiro elemento.

A função $C_e(x)$ pode ser dada de três diferentes formas. O utilizador tem a opção de definir na interface do ERYAProfiling a composição da sua amostra definindo-a como uma composição de camadas com diferentes estequiometrias. O número de camadas e a

concentração atômica dos elementos em cada camada são escolhidos pelo utilizador. Em alternativa, o utilizador pode importar um ficheiro de texto com a estequiometria do composto dada em função da profundidade ou um ficheiro de texto com a estequiometria do composto dada em função da energia incidente do feixe E_0 . O ficheiro importado deve ter uma primeira coluna para a profundidade, em unidades de nm, ou para a energia do feixe incidente, em unidades de keV, (conforme o escolhido pelo utilizador) em ordem crescente. As restantes colunas deverão representar as frações atômicas dos elementos (uma coluna para cada elemento e pela ordem em que são escolhidos na interface) correspondentes em cada linha à profundidade ou energia do feixe incidente. No capítulo 5.2.1 é discutido com mais detalhe a implementação da função $C_e(x)$.

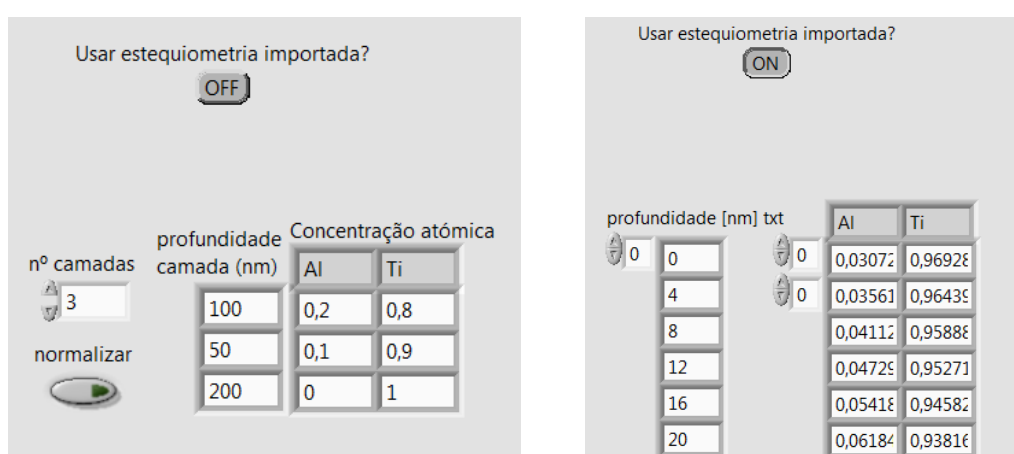


Figura 5.2: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Método para definir a amostra como composição de camadas com diferentes estequiometrias (imagem à esquerda). Método para definir a amostra através da importação de um ficheiro de texto (imagem à direita).

A utilização da base de dados permite uma utilização da rotina mais fácil, rápida e simples por parte do utilizador. A base de dados possui a informação da abundância, massa, número atômico e número de massa de todos os elementos da tabela periódica. Possui ainda as secções eficazes das reacções nucleares associadas à emissão gama de vários elementos, possuindo para alguns casos as secções eficazes para mais do que uma emissão gama, como o caso do ^{27}Al . O utilizador apenas tem de escolher os elementos pretendidos, as respetivas emissões- γ gama (caso haja mais que uma), e toda esta informação para os elementos pretendidos é importada da base de dados para a rotina. Contudo, a base de dados não contém toda a informação dos elementos necessária aos cálculos efetuados na rotina. Para complementar a base de dados são usados dois ficheiros de texto, um com as densidades de massa dos elementos, outro com as constantes de Bloch, k , para os elementos de $Z < 20$.

Para além da base de dados, estão ainda incluídos na rotina um ficheiro com a curva de eficiência do detetor e um ficheiro com os parâmetros de Ziegler que permitem calcular a secção eficaz de paragem. Estes são os ficheiros utilizados no Laboratório de Feixe de Iões do CTN, mas o utilizador pode substituir rapidamente estes ficheiros pelos dados que pretende utilizar.

O cálculo da densidade para compostos efetuado na rotina não é muito preciso. O utilizador tem por isso a possibilidade de importar um ficheiro de texto com a densidade do composto ao longo da profundidade da amostra. Este ficheiro deve possuir duas colunas, a primeira com valores de profundidade, em unidades de nm, e a segunda com os valores de densidade do composto, em unidades de g/cm^3 , na qual cada valor corresponde à densidade do composto para a profundidade da linha correspondente.

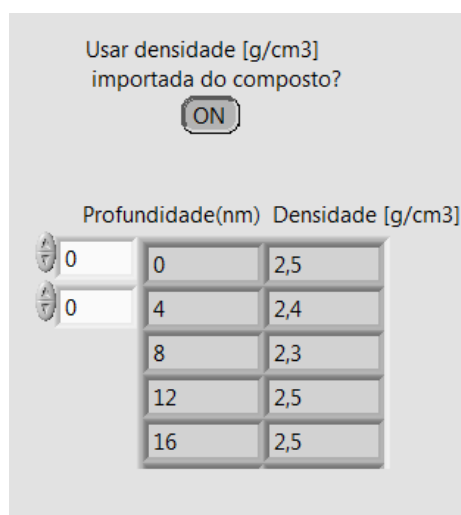


Figura 5.3: Painel de interface com o utilizador do ERYAP Profiling. Importação da densidade do composto ao longo da amostra.

O utilizador tem ainda a possibilidade de ajustar uma função de Breit-Wigner à função de excitação que contem a ressonância utilizada na análise. Caso o utilizador escolha esta opção deve introduzir como variáveis de entrada a largura da ressonância Γ_R e o valor de secção eficaz do máximo da ressonância $\sigma(E_R)$. Através destas variáveis, e da energia da ressonância E_R , a rotina calcula uma distribuição de Breit-Wigner, definida por 400 pontos, cujos limite inferior E_{min} e superior E_{max} de energia podem ser definidos pelo utilizador. Caso o utilizador não defina estes limites, são calculados respetivamente por: $E_{min} = E_R - 5\Gamma_R$ e $E_{max} = E_R + 5\Gamma_R$. Para valores de energia entre os limites, esta função substitui os valores da secção eficaz da base de dados pelos da função de Breit-Wigner. O objetivo desta função é definir a ressonância usada na análise com um número de pontos superior ao daquele em que a ressonância é definida na base de dados. Pode também ser usada para redefinir ressonâncias na função de excitação. O funcionamento correto da rotina usando esta opção requer a previsão por parte do utilizador em

como ficará definida a função de excitação usando esta opção. Os resultados do uso desta opção são discutidos no capítulo 6.

The image shows a software interface for defining a resonance function. It consists of several sections:

- Definir Ressonância como Lorentziana?**: A toggle switch set to **ON**.
- Largura da Ress [keV]**: A text input field containing the value **0,5**.
- Valor máximo da Ress BW [barn]**: A text input field containing the value **0,03**.
- Definir E max e E min da Ress BW?**: A toggle switch set to **ON**.
- E min BW**: A text input field containing the value **1675**.
- E max BW**: A text input field containing the value **1695**.

Figura 5.4: Painel de interface com o utilizador do ERYAProfiling. Opção de definir uma função de Breit-Wigner.

O utilizador tem a possibilidade de importar a sua curva de rendimento obtida experimentalmente. Esta é feita através de um ficheiro de texto com duas colunas, a primeira com os valores de energia do feixe incidente E_0 por ordem crescente, a segunda com os respetivos valores de rendimento Y .

Depois de simuladas as curvas de rendimento para os elementos pretendidos, o utilizador pode comparar com a curva de rendimento experimental e se desejar, pode facilmente mudar as concentrações dos elementos usando as opções fornecidas pela rotina, de modo a tentar aproximar o rendimento simulado do experimental.

No apêndice C apresenta-se o fluxograma do código da rotina ERYAProfiling.

5.2. Cálculos da Rotina

A concentração atômica é considerada homogénea transversalmente ao eixo de profundidade x .

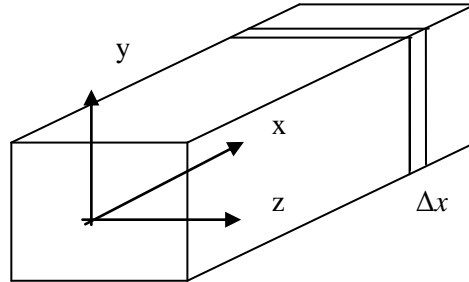


Figura 5.5: Exemplificação da amostra composta por camadas de profundidade Δx .

Para efeitos de cálculo, a rotina divide a amostra em n camadas. Cada camada tem uma profundidade Δx suficientemente pequena para que se considere que a estequiometria nesta é constante. A energia média do feixe numa camada é considerada a energia média com que o feixe atinge o início da camada. Assim, a energia média do feixe numa camada é dada por:

$$\bar{E} = \bar{E}_0 - \overline{\Delta E}, \quad (5.9)$$

onde $\overline{\Delta E}$ é energia perdida média desde o início da amostra até ao início da camada e \bar{E}_0 é a energia média com que o feixe incide na amostra. Devido a fatores como a dispersão de energia, a dispersão natural do feixe e o efeito de Doppler, a energia tem uma flutuação Δ . O cálculo da flutuação Δ de uma camada é efetuado apenas tendo em conta os fatores das camadas anteriores. A distribuição de energia do feixe numa camada é escrita então como $F(E) = F(\bar{E} + \Delta)$ e é independente da própria camada.

5.2.1. Implementação de Estequiometria não Homogénea

A rotina implementada permite importar um ficheiro de texto com a estequiometria da amostra em função da profundidade, $C(x)$, ou com a estequiometria em função da energia incidente do feixe E_0 , $C(E_0)$. No último caso a estequiometria $C(E_0)$ corresponde à

estequiometria à profundidade x à qual ocorre a ressonância para um feixe que incide na amostra com energia E_0 . Neste caso a função $C(E_0)$ é convertida numa função $C(x)$ usando a subrotina “ $E0$ para Prof”, implementada utilizando as expressões de Ziegler que calculam o poder de paragem para os diversos elementos.

A rotina permite ainda a definição da estequiometria da amostra em função da profundidade através da interface com utilizador. Para tal, o utilizador define a amostra como uma composição de camadas com profundidades e estequiometrias a definir. Este método admite que a estequiometria não varia na camada não sendo por isso o melhor método para fazer a importação de estequiometrias muito variantes ao longo da profundidade. Este método é, contudo, prático e rápido para o teste da rotina, e para a importação de concentrações em profundidade bem definidas por poucas camadas homogêneas. O utilizador define a amostra como tendo N camadas e y elementos à sua escolha. Cada camada L ($L=1,2,\dots,N$) tem uma profundidade x_L escolhida pelo utilizador. Em cada camada o utilizador define a estequiometria C de cada elemento e presente. Para uma camada L um elemento e tem uma estequiometria $C_{e,L}$. A partir desta informação é criada, para cada elemento, a função da estequiometria em função da profundidade $C_e(x)$.

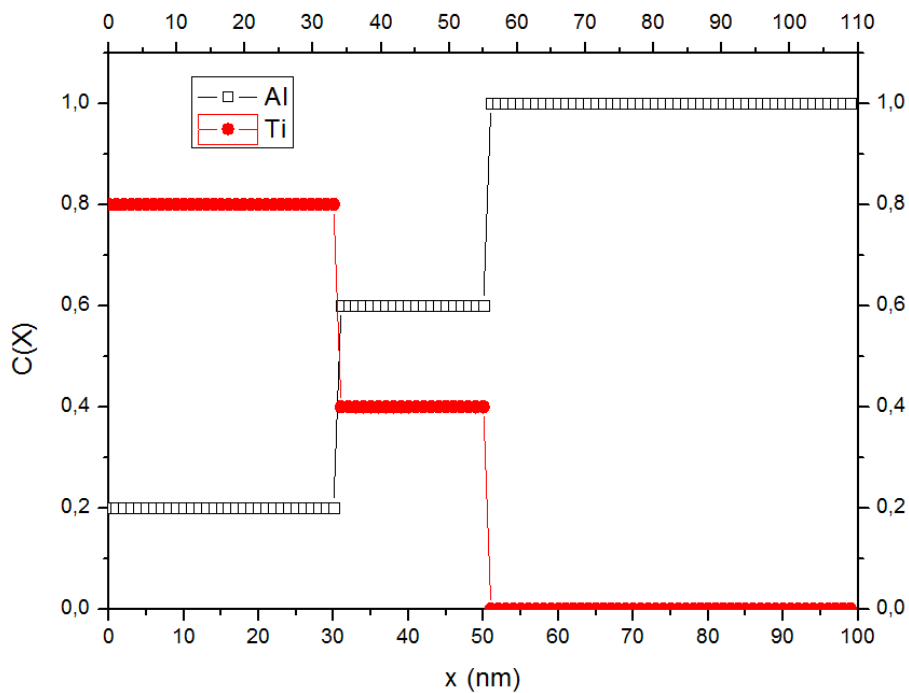


Figura 5.6: Funções $C_e(x)$ para uma amostra composta por três camadas L com profundidades $x_1 = 30 \text{ nm}$, $x_2 = 20 \text{ nm}$ e $x_3 = 50 \text{ nm}$, e dois elementos (Al e Ti) com estequiometrias $C_{Al,L=1} = 0,2$, $C_{Al,L=2} = 0,6$, $C_{Al,L=3} = 1$, $C_{Ti,L=1} = 0,8$, $C_{Ti,L=2} = 0,4$, $C_{Ti,L=3} = 0$.

5.2.2. Cálculo de Parâmetros para Compostos

De forma a preparar a rotina para uma amostra composta por vários elementos, a subrotina "Compound" calcula, para cada camada l , a densidade, o número atômico, a massa atômica e o número de massa atômico para o composto que constitui a camada. Estes são calculados por uma média ponderada com a estequiometria de cada composto. Assim, para uma camada l composta por y elementos com estequiometrias $C_{e,l}$, a densidade, o número atômico, a massa atômica e o número de massa atômico para o composto são dados respectivamente por:

$$\begin{aligned}\rho_{Comp,l} &= \sum_{e=1}^y \rho_e C_{e,l} \\ Z_{2Comp,l} &= \sum_{e=1}^y Z_{2e} C_{e,l} \\ M_{Comp,l} &= \sum_{e=1}^y M_e C_{e,l} \\ A_{Comp,l} &= \sum_{e=1}^y A_e C_{e,l},\end{aligned}\tag{5.10}$$

onde $\rho_{e,l}$, $Z_{2e,l}$, $M_{e,l}$ e $A_{e,l}$ são respectivamente a densidade, o número atômico, a massa atômica e o número de massa atômico para um elemento e na camada l . Os parâmetros $Z_{2Comp,l}$, $M_{Comp,l}$ e $A_{Comp,l}$ não correspondem a variáveis físicas com significado real, são apenas calculados com a finalidade de se calcular, posteriormente, o parâmetro k e a perda de energia na camada. Escolheu-se efetuar estes cálculos porque se verificou que o programa SRIM efetua o cálculo de M_{Comp} e de ρ_{Comp} desta mesma forma com a finalidade de converter a secção eficaz de paragem em poder de paragem para o composto.

Caso tenha sido importado um ficheiro de texto com a densidade do composto em função da profundidade $\rho_{Comp}(x)$, não se efetua o cálculo da densidade do composto.

5.2.3 Cálculo dos parâmetros k , β e ξ para a distribuição em energia dos iões

O parâmetro k distingue a distribuição a usar para descrever a dispersão de energia dos iões. Este parâmetro é calculado para todas as camadas da amostra para que, em cada uma, seja obtida uma distribuição em energia dos iões.

O parâmetro é linearmente proporcional à profundidade x , porém, tem uma dependência não linear com a energia do feixe. Também a perda de energia do feixe não é linear com a profundidade percorrida pelo feixe na amostra. O cálculo de k , considerando a energia do feixe

constante, para profundidades da ordem $x \sim 1 \mu\text{m}$, pode levar a erros significativos. Este método de cálculo denomina-se neste capítulo por cálculo direto de k .

De forma a contornar o aparecimento deste erro na rotina, em cada camada l é calculado o parâmetro $k_{parcial,l}$ referente apenas a essa camada. As camadas são suficientemente pequenas para que a energia do feixe seja considerada constante. Para o cálculo de $k_{parcial,l}$ considera-se a energia do feixe na camada E_l (invés da energia do feixe ao incidir na amostra E_0) e a profundidade é considerada a profundidade da camada Δx . Como k é proporcional à profundidade percorrida pelo feixe, o parâmetro k para uma profundidade x , numa camada $l=i$, é calculado somando as contribuições de todas as camadas desde o início da amostra até à camada correspondente à profundidade x , isto é, $k_i = \sum_{l=1}^{i-1} k_{parcial,l}$. Este método de cálculo denomina-se neste capítulo por cálculo composto de k . Nas figura 5.7 e 5.8 compara-se o cálculo direto com o cálculo composto.

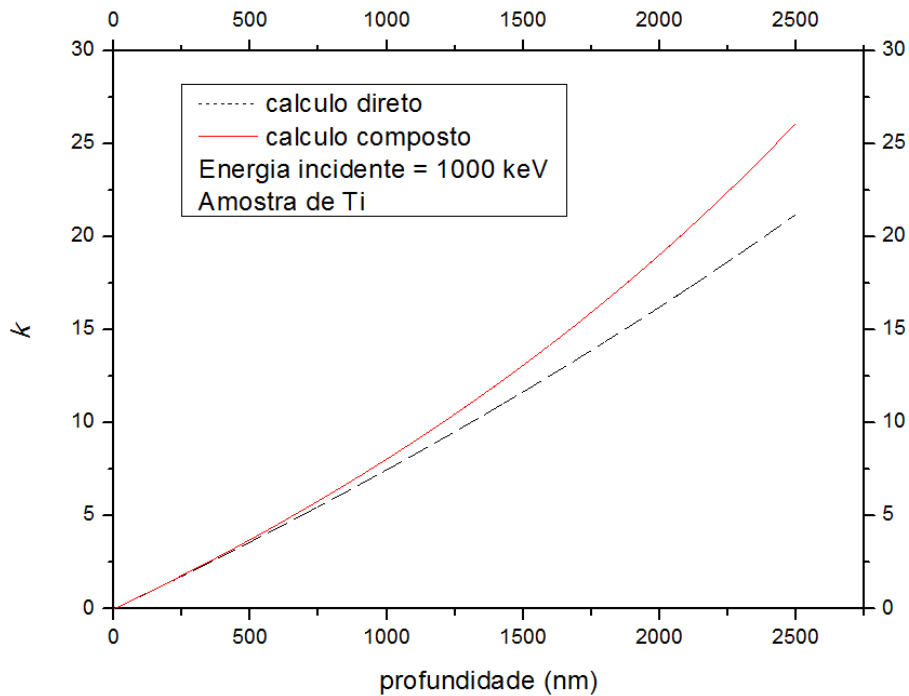


Figura 5.7: Comparação do cálculo de k através do cálculo direto e do cálculo composto para um feixe de energia incidente de 1000 keV numa amostra de Ti.

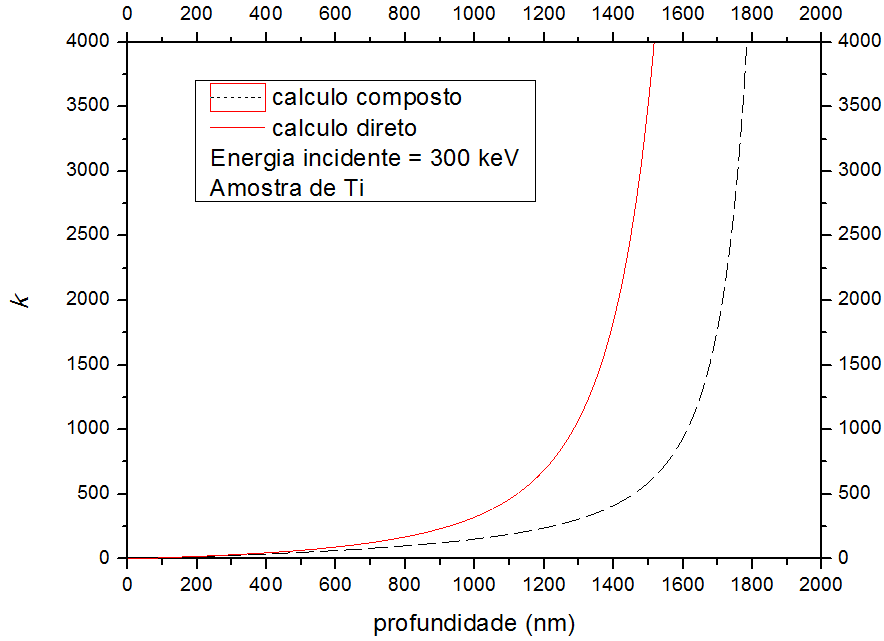


Figura 5.8: Comparação do cálculo de k através do cálculo direto e do cálculo composto para um feixe de energia incidente de 300 keV numa amostra de Ti.

Observa-se pelas figuras 5.7 e 5.8 que a diferença entre k calculado para cada método aumenta com a profundidade. Até profundidades não muito grandes a diferença não é significativa. Contudo, para energia do feixe incidente na amostra E_0 pequena, a diferença entre estes métodos aumenta mais rapidamente. Para $k < 5$, o parâmetro k é utilizado não só para distinguir que distribuição usar na descrição da dispersão de energia dos íons, como também para o cálculo das funções de Landau e Vavilov. Para $k > 5$ a distribuição usada para descrever a dispersão de energia dos íons é Gaussiana e k não é usado na descrição da função. Para $k < 5$ os dois métodos de cálculo de k dão aproximadamente o mesmo resultado, já para $k \geq 5$ o cálculo de k torna-se inútil.

O cálculo de k para compostos é efetuado tendo em conta a estequiometria da amostra. O cálculo de $k_{parcial,l}$ é efetuado, em cada camada l , para o composto cuja densidade $\rho_{Comp,l}$, número atômico $Z_{2Comp,l}$ e número de massa atômico $A_{Comp,l}$ são obtidos, para cada camada, pela subrotina "Compound".

Para o cálculo de k é necessário o cálculo de ξ . O método para o cálculo de ξ na rotina é análogo ao método para k : em cada camada l é calculada $\xi_{parcial,l}$ em função da energia do feixe na camada E_l e do tamanho da camada Δx . Assim, para uma profundidade x , numa camada $l=i$, ξ é calculado somando as contribuições ξ_l de todas as camadas desde o início da amostra até à camada i , isto é, $\xi_i = \sum_{l=1}^{i-1} \xi_{parcial,l}$.

5.2.4. Cálculo do Poder de Paragem e da Energia Perdida pelo Feixe

A subrotina "*Stopping Power Comp*" calcula, em cada camada l , onde o feixe tem energia E_l , a secção eficaz de paragem de cada elemento $\varepsilon_e(E_l)$ e a perda de energia ΔE_l que o feixe sofre na camada. O cálculo de $\varepsilon_e(E_l)$ é efetuado com recurso às equações semi-empíricas de Ziegler (ref). Utilizando a estequiometria da camada l , calcula-se a secção eficaz de paragem para a camada l composta por y elementos com estequiometrias $C_{e,l}$, usando a lei de Bragg (Chu, et al., 1978):

$$\varepsilon_{Comp,l}(E_l) = \sum_{e=1}^y \varepsilon_e(E_l) C_{e,l} \quad \left[\frac{eV \cdot cm^2}{10^{15} atm} \right] \quad (5.11)$$

O poder de paragem para o composto na camada l é calculado usando a densidade e massa do composto na camada (Rauhala & Ziegler, 2009):

$$S_{Comp}(E_l) = \varepsilon_{Comp,l}(E_l) \cdot \frac{60.22 \rho_{Comp,l}}{M_{Comp,l}}. \quad (5.12)$$

Onde $S_{Comp}(E_l)$ tem unidades $keV/\mu m$, $\varepsilon_{Comp,l}(E_l)$ tem unidades de $eV \cdot cm^2/10^{15} atm$, $\rho_{Comp,l}$ tem unidades g/cm^3 . A camada é pequena o suficiente para que o poder de paragem possa ser considerado constante, por isso, o poder de paragem pode ser dado por:

$$S_{Comp}(E_l) = -\frac{\overline{\Delta E_l}}{\Delta x}, \quad (5.13)$$

onde Δx é o tamanho da camada e $\overline{\Delta E_l}$ a energia perdida média na camada. Devido ao fenómeno de dispersão de energia, há uma flutuação na perda de energia Δ pelo que, ainda que em média os iões tenham uma perda de energia $\overline{\Delta E_l}$, nem todos sofrem esta perda de energia. A energia perdida na camada l é então calculada usando:

$$\overline{\Delta E_l} = -S_{Comp}(E_l) \cdot \Delta x. \quad (5.14)$$

A energia perdida pelo feixe ao longo da amostra obtém-se somando a energia perdida em cada camada. Até uma camada $l = i$ a energia perdida pelo feixe é dada por:

$$\overline{\Delta E_i} = \sum_{l=1}^{i-1} \overline{\Delta E_l}. \quad (5.15)$$

5.2.5. Implementação da Dispersão de Energia

Em cada camada da amostra é calculada a função que descreve a flutuação na perda de energia dos iões do feixe devido ao fenómeno da dispersão de energia. Para tal são usados os modelos teóricos referidos no capítulo 4. Estes modelos apresentam funções $F^{(stragg)}(\Delta)$ que descrevem a distribuição dos iões em função da flutuação da energia perdida pelo feixe. Através da flutuação de energia perdida Δ e da energia perdida média $\overline{\Delta E}$ obtém-se a energia perdida pelo feixe:

$$\Delta E = \overline{\Delta E} + \Delta. \quad (5.16)$$

Pode-se assim obter a distribuição dos iões em função da energia perdida $F^{(stragg)}(\Delta E)$ referente à dispersão de energia. Sendo a energia do feixe dada por $E = E_0 - \Delta E$, obtém-se a distribuição dos iões em função da energia do feixe $F^{(stragg)}(E)$. Estas funções são normalizadas de forma a que $\int_{E=0}^{\infty} F^{(stragg)}(E)dE = 1$. A função de densidade de energia dos iões causada pelo fenómeno de dispersão de energia é assim representada por $F^{(stragg)}(E)$.

5.2.5.1. Distribuição de Landau

O cálculo da distribuição de Landau $f_L(\Delta E)$ na rotina é efetuado usando a subrotina implementada "Landau" usando o método descrito no capítulo 4.2. Este cálculo é efetuado para $k < 0.02$. São usadas como variáveis de entrada da subrotina "Landau" β_i , ξ_i , k_i e $\overline{\Delta E}_i$ referentes à camada i na qual se calcula a distribuição. O fluxograma do código da subrotina "Landau" é apresentado no apêndice C.

5.2.5.2. Distribuição de Vavilov

O cálculo da distribuição de Vavilov é efetuado com recurso a várias subrotinas implementadas. São usadas como variáveis de entrada β_i , ξ_i , k_i e $\overline{\Delta E}_i$ referentes à camada i na qual se calcula a distribuição. Para os intervalos $0,10 \leq k \leq 0,12$ e $0,2 \leq k \leq 0,22$ onde a função de Moyal modificada falha, a distribuição é calculada pela subrotina "VavDistCorr" usando o método descrito no capítulo 4.3.3. Neste caso são também usadas como variáveis de entrada as distribuições $f_{k=0.10,\beta}^{(MM)}(\lambda)$, $f_{k=0.12,\beta}^{(MM)}(\lambda)$, $f_{k=0.20,\beta}^{(MM)}(\lambda)$, $f_{k=0.23,\beta}^{(EE)}(\lambda)$. Nos intervalos $0,2 \leq k < 0,1$ e $0,12 < k < 0,2$ a distribuição é calculada pela subrotina "VavFMM" através da função modificada de Moyal como explicado no capítulo 4.3.2.

Para $0,23 < k < 5$ a distribuição é calculada pela subrotina "VavEE" usando a expansão de Edgeworth descrita no capítulo 4.3.1. No apêndice B são apresentados os fluxogramas dos códigos referentes às subrotinas "VavFMM" e "VavEE".

5.2.5.3. Função Gaussiana

O cálculo da distribuição Gaussiana é executado pela subrotina "Gauss" usando a teoria descrita no capítulo 4.1. O fluxograma do código desta subrotina é apresentado no apêndice C. A subrotina usa como variáveis de entrada $\overline{\Delta E}$ e a variância $\Omega^2(x)$. A distribuição calculada $f_G(\Delta E)$ para um camada i , tem média $\overline{\Delta E}_i$ e variância $\Omega^2(x)$. A variância $\Omega^2(x)$ é calculada usando a subrotina "StraggChu".

5.2.5.4. Variância da Dispersão de Energia do Feixe

O cálculo da variância da dispersão de energia é efetuado pela subrotina implementada "StraggChu" que calcula a contribuição de cada camada para a variância. Os cálculos são executados usando a teoria descrita no capítulo 4.1. A variância de Bohr $\Omega_B^2(x)$ tem uma relação linear com a profundidade, contudo, o fator de correção $L(x)$ é dependente da energia do feixe, que não depende linearmente da profundidade. A variância $\Omega^2(x)$ (que é calculada através de $\Omega_B^2(x)$ e de $L(x)$ nos casos em que é necessário fator de correção) não ter por isso uma dependência linear com a profundidade nos casos em que é necessário aplicar o fator $L(x)$. Por este motivo, o cálculo direto de $\Omega^2(x)$ para grandes profundidades pode levar a erro. Para evitar este erro, calcula-se para cada camada l a contribuição para a variância $\Omega_{parcial,l}^2$. Como as camadas têm espessura Δx suficientemente pequena para que se considere que a energia não varie muito nestas, para uma camada $l = i$, a variância é calculada somando as contribuições de todas as camadas desde o início da amostra até à camada i , isto é: $\Omega_i^2 = \sum_{l=1}^i \Omega_{parcial,l}^2$. Este método de cálculo da variância $\Omega^2(x)$ (designe-se por cálculo por camadas) evita assim o erro que se faria ao calcular $\Omega^2(x)$ diretamente para toda a profundidade x (designe-se este método por cálculo direto). A figura 5.9 apresenta a diferença destes métodos de cálculo.

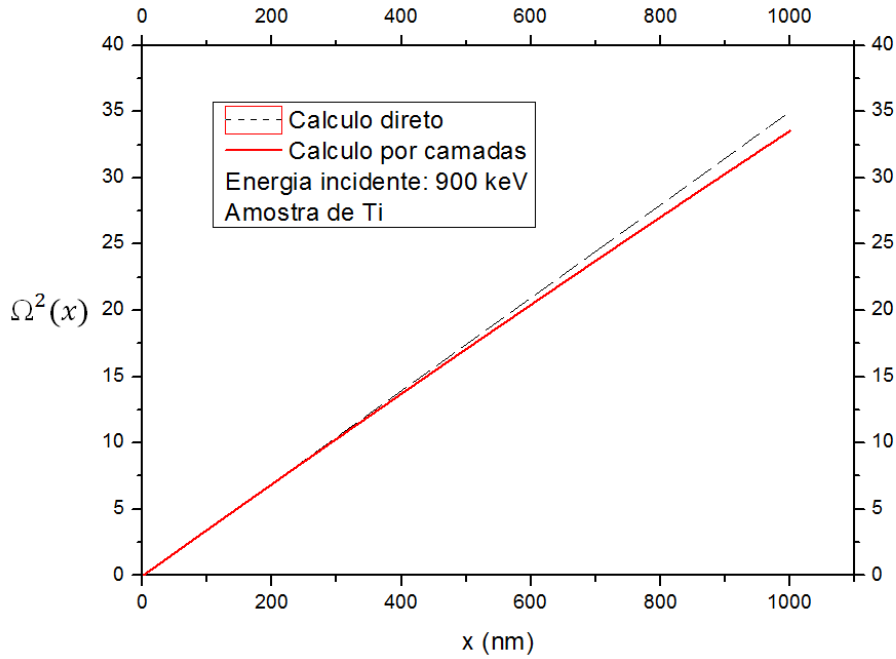


Figura 5.9: Comparação do cálculo de $\Omega^2(x)$ pelo cálculo por camadas e pelo cálculo direto para um feixe de 900 keV que incide numa amostra de Ti.

Observa-se por esta figura que quanto maior a profundidade maior a diferença dos dois métodos. Se a energia do feixe fosse sempre suficientemente grande para que não fosse necessária a correção $L(x)$ os dois métodos de cálculo dariam o mesmo resultado.

O parâmetro $\Omega_{parcial,l}^2$ é calculado tendo em conta, através da energia do feixe na camada E_l , a espessura da camada Δx , as massas atômicas M_e , números atômicos Z_{2e} , densidades ρ_e e estequiometria $C_{e,l}$ dos elementos presentes na camada. Numa camada l com y elementos, para cada elemento e é calculado $\Omega_{parcial,l,e}^2$.

$\Omega_{parcial,l}^2$ da camada é dado então por:

$$\Omega_{parcial,l}^2 = \sum_{e=1}^y \Omega_{parcial,l,e}^2 C_{e,l}. \quad (5.17)$$

5.2.5.5. Remoção de energia perdida negativa

Os modelos teóricos usados para definir a distribuição de perda de energia dos iões do feixe devido à dispersão de energia podem levar à existência de perdas de energia negativa: $\Delta E < 0$. Tal é mais provável de acontecer para distribuições cuja perda média de energia $\overline{\Delta E}$ é pequena.

Para pequenos valores de k , onde a distribuição de perda de energia do feixe é dada pela função de Landau, a perda média de energia $\overline{\Delta E}$ é geralmente pequena o suficiente para que a condição anterior se verifique. No caso em que a distribuição de perda de energia é descrita pela

teoria de Vavilov verifica-se a condição para a perda de energia negativa com menos probabilidade. Já para as distribuições Gaussianas $f_G(\Delta E)$ calculadas nesta rotina é raro verificar-se a condição uma vez que nesta rotina o valor mínimo E da função Gaussiana é $\Delta E = \mu - 3\Omega$, onde $\mu = \overline{\Delta E}$. Nos casos em que a distribuição Gaussiana é calculada, a energia perdida média $\overline{\Delta E}$ é já suficientemente grande para que seja difícil verificar-se a condição: $\Delta E < 0$.

A perda de energia negativa é fisicamente impossível, de forma a emendar estes casos a subrotina "NegEnlossRemove" opera uma truncagem nas distribuições de perda de energia $F^{(stragg)}(\Delta E)$ removendo da distribuição os pontos onde se verifique: $\Delta E < 0$. A distribuição restante é normalizada de forma a que se verifique:

$$\int_{\Delta E=0}^{+\infty} F^{(stragg)}(\Delta E)d\Delta E = 1. \quad (5.18)$$

5.2.6. Alargamento de Doppler

O alargamento de Doppler $\Omega^{(Doppler)}$ na distribuição de energia dos iões é calculado no início da rotina, pela subrotina "Doppler", usando a equação (2.5) do capítulo 2.3. Esta largura a meia altura $\Omega^{(Doppler)}$ é calculada usando como variáveis de entrada a energia do feixe incidente E_0 , a massa atómica do composto na amostra $M_{Comp}^{(Amostra)}$, e a temperatura T da amostra. Caso o utilizador não especifique a temperatura da amostra é considerada a temperatura ambiente. A massa atómica do composto na amostra $M_{Comp}^{(Amostra)}$ é calculada no início da rotina, pela média das massas do composto em cada camada, da seguinte forma:

$$M_{Comp}^{(Amostra)} = \frac{\sum_{l=1}^n M_{Comp,l}}{n} \quad (5.19)$$

Apesar do alargamento de Doppler seguir uma distribuição Gaussiana, não é efetuado o cálculo da Gaussiana por não ser necessário.

5.2.7. Resolução natural do feixe

De forma a ter em conta a resolução natural do feixe, a subrotina "BeamResolGauss" calcula a distribuição $F^{(Beam)}(\Delta E)$ dos iões incidentes na amostra. Note-se que neste caso ΔE não se refere a uma perda de energia do feixe, refere-se a uma variação na energia, que neste caso não é causada pela interação do feixe na amostra mas sim com o processo de produção do

feixe. A distribuição é uma Gaussiana de média nula e largura a meia altura equivalente à resolução do feixe $\Omega^{(Beam)}$. A única variável de entrada é $\Omega^{(Beam)}$, a inserir pelo utilizador. Caso não seja escolhido um valor, considera-se $\Omega^{(Beam)} = 0,1 \text{ keV}$.

Caso $\Omega^{(Beam)} = 0$, o feixe incidente é mono-energético.

5.2.8. Distribuição de energia do feixe

A distribuição em energia dos iões ao longo da amostra $F^{(T)}(E)$ é resultante de vários fenómenos físicos. Tal como já foi referido, esta distribuição provém da contribuição da dispersão de energia, do efeito de Doppler e da resolução natural do feixe. Para uma camada l , a distribuição $F_l^{(T)}(\Delta E)$ é dada pela convolução:

$$F_l^{(T)}(\Delta E) = F_l^{(stragg)}(\Delta E) * F^{(Beam)}(\Delta E) * F^{(Doppler)}(\Delta E), \quad (5.20)$$

em que $F^{(Doppler)}(\Delta E)$ é a distribuição Gaussiana que descreve a distribuição dos iões devido ao efeito de Doppler. Tanto $F^{(Beam)}(\Delta E)$ como $F^{(Doppler)}$ são distribuições Gaussianas pelo que a convolução $F^{(Beam)}(\Delta E) * F^{(Doppler)}(\Delta E)$ é também uma distribuição Gaussiana. Esta é dada por:

$$F^{(Beam+Doppler)}(\Delta E) = F^{(Beam)}(\Delta E) * F^{(Doppler)}(\Delta E), \quad (5.21)$$

cuja média $\mu^{(Beam+Doppler)}$ e largura a meia altura $\Omega_l^{(Beam+Doppler)}$ são dadas respetivamente por:

$$\begin{aligned} \mu^{(Beam+Doppler)} &= \mu^{(Beam)} + \mu^{(Doppler)} \\ \Omega^{(Beam+Doppler)} &= \sqrt{\Omega^{2(Beam)} + \Omega^{2(Doppler)}}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Como foi referido anteriormente, a média $\mu^{(Beam)}$ da distribuição $F^{(Beam)}(\Delta E)$ é nula. Pelas mesmas razões também a média da distribuição $F^{(Doppler)}$ é nula. Conclui-se assim que $\mu^{(Beam+Doppler)} = 0$. A distribuição $F_l^{(T)}(\Delta E)$ é então dada por:

$$F_l^{(T)}(\Delta E) = F_l^{(stragg)}(\Delta E) * F^{(Beam+Doppler)}(\Delta E). \quad (5.23)$$

Para $k \geq 5$ a distribuição $F_l^{(stragg)}(\Delta E)$ é Gaussiana. Neste caso $F_l^{(T)}(\Delta E)$ é também uma distribuição Gaussiana de média $\mu_l^{(T)} = \overline{\Delta E}_l^{(Total)}$ e largura a meia altura $\Omega_l^{(T)}$ dada por:

$$\Omega_l^{(T)} = \sqrt{\Omega_l^{2(stragg)} + \Omega_l^{2(Beam+Doppler)}}, \quad (5.24)$$

onde $\Omega_l^{(stragg)}$ é a largura a meia altura da distribuição $F_l^{(stragg)}(\Delta E)$.

Assim, para $k > 5$, a distribuição $F_l^{(T)}(\Delta E)$ é obtida sem ser preciso recorrer à subrotina implementada "conv" que executa a convolução entre distribuições. Ao invés, $F_l^{(T)}(\Delta E)$ é obtido calculando uma Gaussiana de média $\overline{\Delta E}_l$, e largura a meia altura $\Omega_l^{(T)}$. Para $k < 5$ a distribuição $F_l^{(stragg)}(\Delta E)$ não é Gaussiana pelo que $F_l^{(T)}(\Delta E)$ é obtida através da subrotina "conv" que executa a convolução $F_l^{(stragg)}(\Delta E) * F^{(Beam+Doppler)}(\Delta E)$.

Na primeira camada da amostra ($l = 1$) a distribuição $F_{l=1}^{(T)}(\Delta E) = F^{(Beam)}(\Delta E) * F^{(Doppler)}(\Delta E)$. Tal provém do fato de se considerar que a distribuição de uma camada é dependente de todas as camadas anteriores e não da própria camada. Assim, para a primeira camada, considera-se que o feixe ainda não sofreu dispersão de energia, não havendo portanto $F_l^{(stragg)}(\Delta E)$. Assim, a distribuição em energia do feixe na primeira camada é a distribuição em energia do feixe incidente na amostra afetada pelo alargamento de Doppler, de forma a que na camada ($l = 1$) também não é utilizada a subrotina "conv".

5.2.9. Cálculo do Rendimento

O cálculo do rendimento $Y_e(E_0)$ para um elemento e é feito tendo em conta a equação (5.8). A rotina calcula os rendimentos $Y_{l,e}$ correspondentes à passagem do feixe em cada camada l da amostra. O rendimento $Y(E_0)$ é dado por:

$$Y_e(E_0) = \sum_{l=1}^r Y_{l,e}. \quad (5.25)$$

Em cada camada l da amostra é considerado que a distribuição de energia dos iões do feixe $F_l^{(T)}(E)$ não se altera. Esta consideração provém de se considerar a largura Δx da camada suficientemente pequena para que a variação da distribuição $F_l^{(T)}(E)$ ao longo desta seja desprezável.

De acordo com a equação (5.8), Y_l é dado em cada camada, para cada elemento, por:

$$Y_l = \varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma) \cdot \left(\frac{Q}{e}\right) \cdot N_{AV} \cdot A^{-1} \cdot \frac{f_{m1} \cdot f_i \cdot Z_{\bar{E}_1} \cdot \bar{\Delta E}_1}{\varepsilon(\bar{E}_1)}, \quad (5.26)$$

onde $Z_{\bar{E}_1}$ é dado por:

$$Z_{\bar{E}_1} = \int_{E=0}^{+\infty} F_{\bar{E}_1}(E) \cdot \sigma(E) dE. \quad (5.27)$$

O cálculo de Y_l é executado pela subrotina "YieldLayerCalc" que usa como parâmetros a função $F_{\bar{E}_1}(E)$, a secção eficaz do poder de paragem $\varepsilon(\bar{E}_1)$, a eficiência do detetor $\varepsilon_{\text{abs}}(E_\gamma)$, a energia perdida média $\bar{\Delta E}_1$, e para cada elemento a secção eficaz $\sigma(E)$, a fração mássica f_{m1} e a fração isotópica f_i .

6. Análise de Resultados

Para testar o funcionamento da rotina foram executadas diversas simulações. Neste capítulo apresentam-se as simulações mais relevantes bem como a sua análise.

Inicialmente são apresentadas simulações obtidas usando funções de excitação ideais, isto é, funções de excitação constituídas apenas por uma ressonância fina e de valor nulo fora da ressonância. O objetivo do uso deste tipo de função de excitação é permitir uma melhor comparação dos resultados da rotina com os resultados teóricos. Com exceção das simulações em que é explicitamente referido que não se considera o efeito de Doppler, em todas as simulações considera-se a amostra à temperatura ambiente.

Posteriormente encontram-se apresentadas simulações obtidas usando funções de excitação provenientes da base de dados, permitindo uma simulação mais realista. Estas simulações são comparadas com resultados experimentais.

6.1 Efeito de Lewis e Oscilação atípica

Para estudar o efeito de Lewis comparou-se uma simulação obtida pelo ERYAProfiling com uma simulação nas mesmas condições executada pelo software SPACES. Foi simulada a curva de rendimento para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, assumindo a função de excitação exclusivamente composta pela ressonância aos 992 keV, e assumindo que esta ressonância é descrita por uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 105 eV. A flutuação de energia devido à resolução natural do feixe e o efeito térmico de Doppler descrevem em conjunto uma Gaussiana de 250 eV de largura a meia altura. Ambas as curvas de rendimento são normalizados para um limiar de 1000. Na figura 6.1 são comparados os rendimentos obtidos por ambas as simulações.

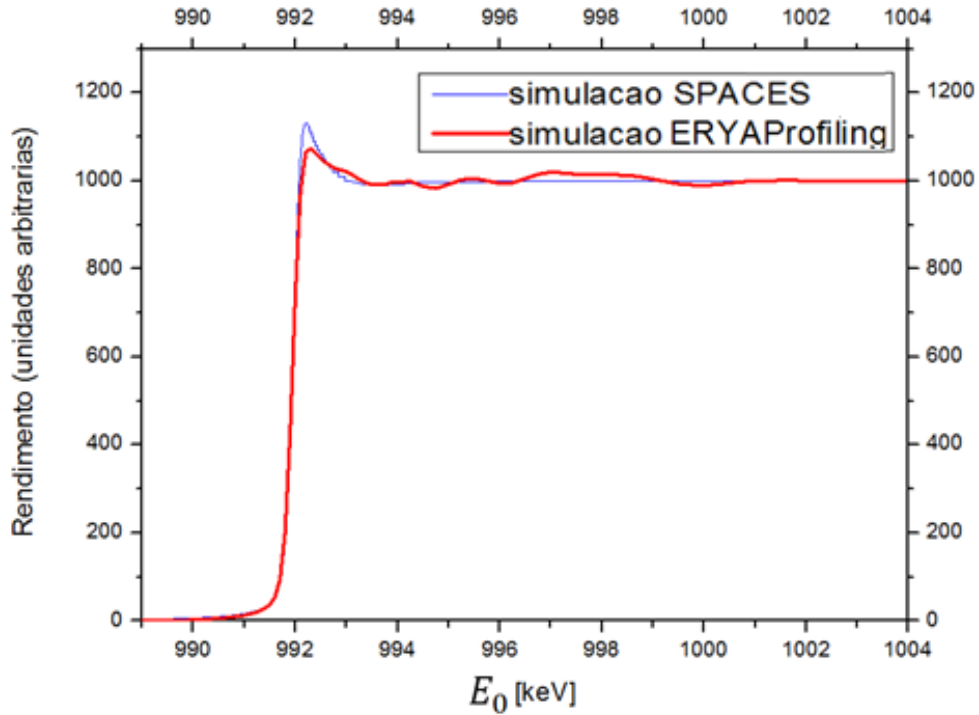


Figura 6.1: Comparação entre as curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling e pela rotina SPACES, usando a ressonância aos 992 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Pela comparação apresentada na figura 6.1 várias conclusões podem ser retiradas. A subida do rendimento é idêntico entre as duas simulações. Em ambas as simulações observa-se, após a subida de rendimento, o pico de Lewis. Este efeito é corretamente calculado pelo SPACES devido ao uso de teoria estocástica. Usando as funções de Landau e Vavilov não é possível calcular corretamente este efeito. Na curva de rendimento obtida pelo SPACES, após o pico de Lewis, o rendimento atinge um patamar.

Na simulação do ERYAProfiling verifica-se, após o pico de Lewis, alguma oscilação em torno deste patamar. Esta oscilação ocorre para valores de energia incidente E_0 nos quais a dispersão de energia do feixe, em profundidades em que há contribuição para o rendimento, é dada para valores aproximados do intervalo $0 \leq k \leq 0,29$. Neste intervalo a dispersão do feixe é descrita por várias funções. A transição entre estas funções (e em alguns casos a transição dentro da própria função) não descreve transições suaves entre as distribuições ao longo de k . Tal reflete-se na oscilação presente na curva de rendimento obtida.

Após a oscilação o rendimento atinge um patamar. Este patamar corresponde aos valores de energia incidente E_0 nos quais a dispersão de energia do feixe, nas profundidades em que há contribuição para o rendimento, é sempre descrita pela distribuição de Vavilov, dada pela expansão de Edgeworth, $f_{k,\beta}^{(EE)}(E)$. Verifica-se a continuação deste patamar para energias incidentes E_0 maiores do que aquelas apresentadas na figura 6.1, mas por razões de representação não se apresentam na figura.

A oscilação no início do rendimento toma pequenas proporções (o erro relativo é sempre inferior a 2,5%) pelo que afeta significativamente os resultados obtidos pela rotina ERYAProfiling.

6.2 Implementação da Resolução do Feixe

A correta implementação da resolução do feixe incidente na rotina é verificada através da comparação de curvas de rendimento simuladas usando diferentes resoluções para o feixe. Simularam-se curvas de rendimento para a emissão- γ de 1779 keV relativa à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ assumindo a função de excitação da reação exclusivamente composta pela ressonância aos 992 keV, e assumindo que esta ressonância é descrita por uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 105 eV. As simulações foram efetuadas para valores de resolução do feixe incidente de 0,25 keV, 1 keV e 2 keV. Considera-se que em todas estas não existe alargamento de Doppler. A comparação destas simulações é apresentada na figura 6.2

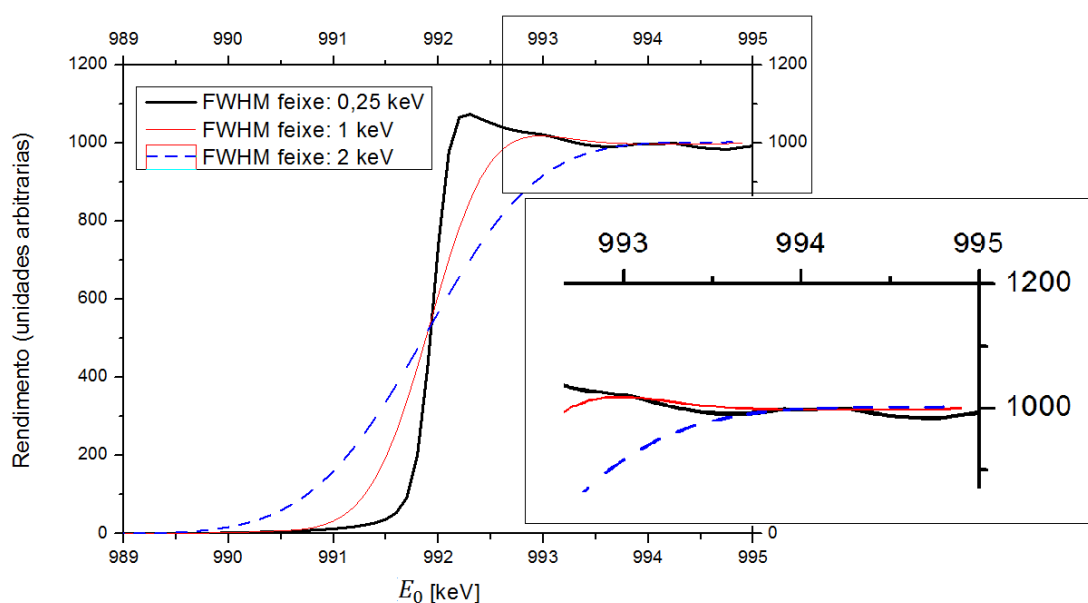


Figura 6.2: Comparação entre as curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para resoluções do feixe de 0,25 keV, 1 keV e 2 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Observa-se pela figura 6.2 que, tal como esperado, quanto maior a resolução do feixe mais lenta é a subida do rendimento. Observa-se ainda que quanto maior a resolução do feixe menor a presença do pico de Lewis. O *zoom* apresentado na figura 6.2 (à direita na imagem) facilita a visualização das curvas rendimento ao atingir o limiar. Observa-se que quanto maior a resolução do feixe menor é a oscilação em torno do limiar, verifica-se que para as resoluções do feixe de 1 e 2 keV a oscilação é pequena ou inexistente.

A figura 6.3 apresenta as mesmas curvas de rendimento apresentadas na figura 6.2, com a exceção da curva calculada para a resolução do feixe de 0,25 keV, que foi retirada por motivos de representação gráfica.

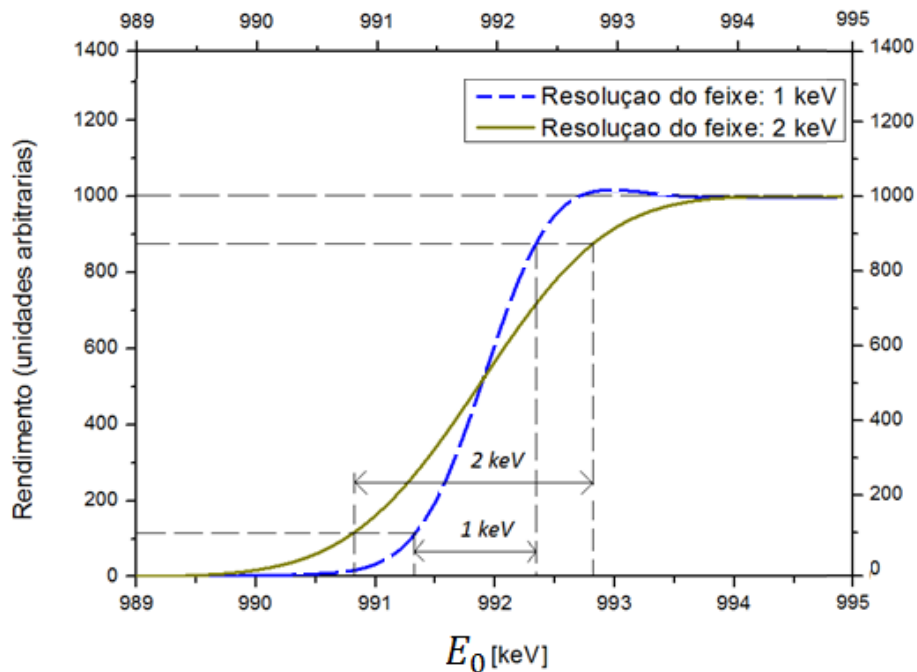


Figura 6.3: Curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para resoluções do feixe de 1 keV e 2 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV. O rendimento converge para um limiar sem a presença de oscilação.

Observa-se pela figura 6.3 que os rendimentos apresentam uma subida dos 12% aos 88%, relativamente ao rendimento máximo, que se verifica para variações da energia incidente ΔE_0 de valor muito aproximado aos da resolução do feixe, tal como previsto teoricamente. A dispersão de energia tem um efeito desprezável na subida do rendimento. Para uma resolução do feixe de 2 keV já não se verifica o pico de Lewis.

As figuras 6.2 e 6.3 mostram que para resoluções do feixe de 1 keV e 2 keV, a oscilação em torno do limiar é quase inexistente. Para estas resoluções, a função de distribuição de energia do feixe $F_l^{(T)}(E)$, que é dada neste caso pela convolução $F_l^{(T)}(E) = F_l^{(stragg)}(E) *$

$F^{(Beam)}(E)$, é maioritariamente dominada pela função Gaussiana $F^{(Beam)}(E)$ que descreve a resolução do feixe pois esta é consideravelmente mais ampla que a distribuição $F_l^{(stragg)}(E)$. Desta forma, os problemas que provém das funções que definem a dispersão do feixe, anteriormente discutidas no capítulo 4.3, deixam de ter tanta influência na descrição da distribuição de energia do feixe. Assim, os resultados da rotina implementada são mais precisos para maiores resoluções de energia. Verifica-se que para uma resolução de 1 keV (resolução de alguns aceleradores como o Tandem 3MV do CTN/IST), a oscilação é praticamente inexistente.

6.3 Dispersão de Energia do Feixe

A influência da dispersão de energia do feixe na curva de rendimento é observada principalmente na descida do patamar de rendimento de uma amostra de concentração homogénea. A dispersão do feixe aumenta ao longo da amostra, pelo que quanto maior é a amostra, mais acentuado é o efeito da dispersão de energia na descida da curva de rendimento. Na subida do rendimento a dispersão do feixe é praticamente nula. Na figura 6.4 são comparadas as descidas no rendimento de simulações obtidas na rotina ERYAProfiling, usando em cada simulação as mesmas condições, para amostras de diferentes profundidades. São simuladas as curvas de rendimento de uma amostra composta por Al e Ti, com concentrações atómicas, respetivamente, de 0,05 e 0,95, homogéneas ao longo da profundidade. O feixe incidente tem uma resolução de 0,1 keV.

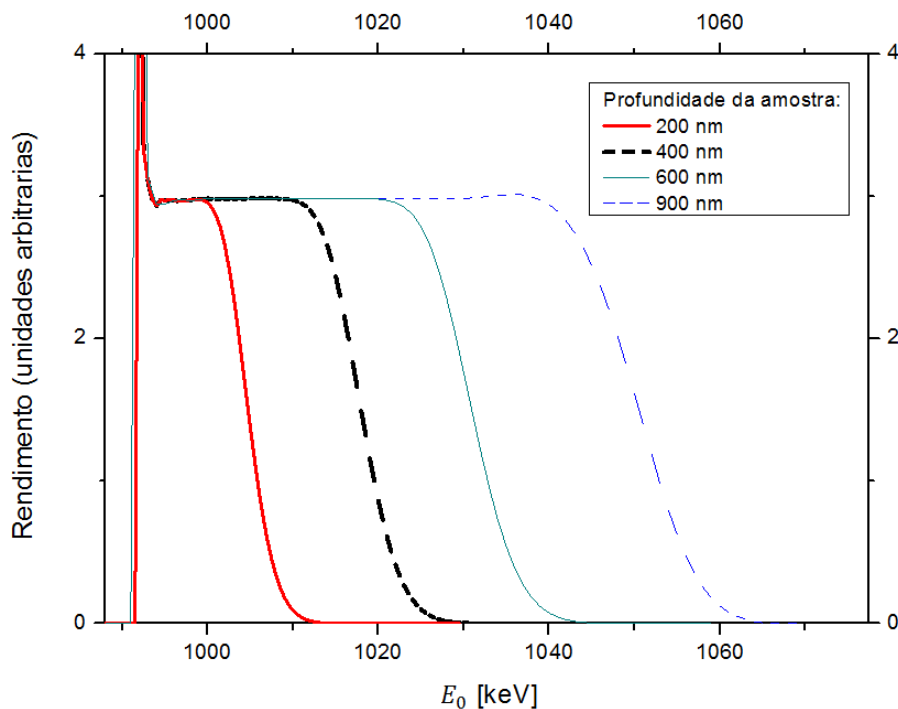


Figura 6.4: Curvas de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para amostras de $\text{Al}_1\text{Ti}_{20}$ de 200, 400, 600 e 900 nm de profundidade, e um feixe incidente com resolução de 0.1 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Pela figura 6.4 verifica-se, como esperado, que o rendimento decresce mais lentamente para amostras de profundidade maior.

O efeito da dispersão de energia é observável no rendimento de amostras não homogêneas ao longo da profundidade. Na figura 6.5 é apresentada a simulação usando a rotina ERYAProfiling para uma amostra de 500nm de profundidade, composta por Al e Ti de forma não homogênea. A amostra é composta por três camadas, nas quais o Al apenas está presente na segunda (a camada compreendida entre os 100 aos 300 nm da amostra).

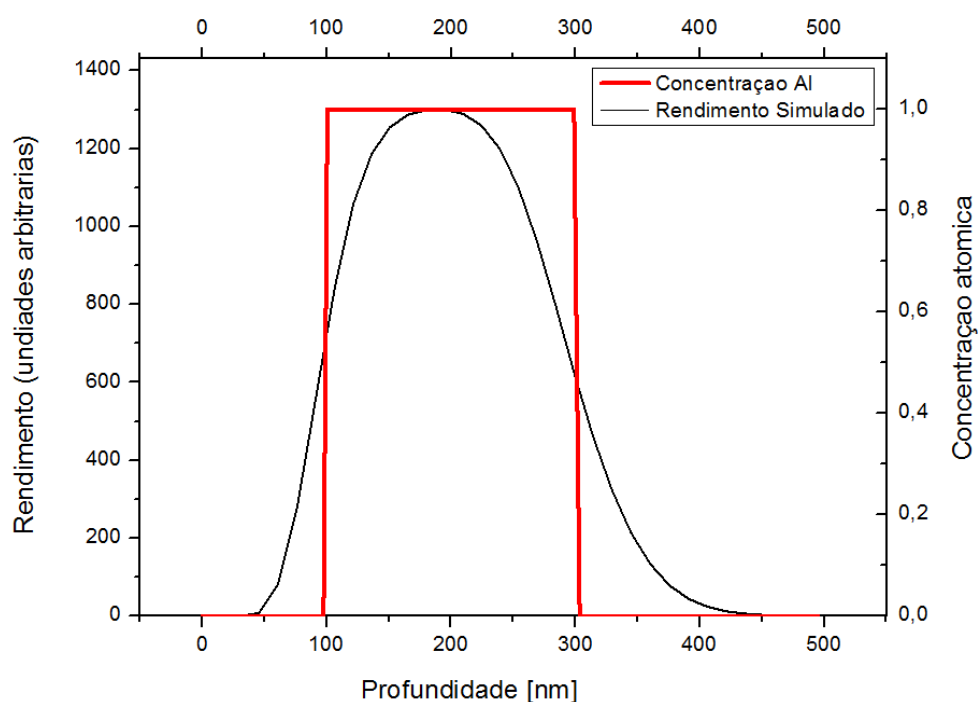


Figura 6.5: Curvas de rendimento- γ relativas à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simuladas pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, de amostra composta de Al e Ti, dividida em três camadas, e um feixe incidente com resolução de 0.1 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

Observa-se, como esperado, uma subida de rendimento mais rápida que a descida de rendimento, pois a dispersão de energia do feixe aumenta ao longo da amostra, sendo maior no fim da segunda camada do que no início desta.

6.4 Amostras não Homogêneas ao Longo da Profundidade.

Na figura 6.6 é apresentada a simulação, obtida pela rotina ERYAProfiling, para uma amostra não homogênea de Al e Ti. A amostra é constituída por três camadas L , usando a função da rotina ERYAProfiling para esse efeito. As concentrações atômicas de Al para a primeira, segunda e terceira camada são, respectivamente, $C_{Al,L=1} = 0$, $C_{Al,L=2} = 0.5$ e $C_{Al,L=3} = 1$. Pela simulação apresentada nesta figura observa-se que o rendimento- γ relativo à reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ segue o que seria esperado para estas concentrações, atingindo um patamar em cada camada relativo à concentração atômica do Al nessa camada.

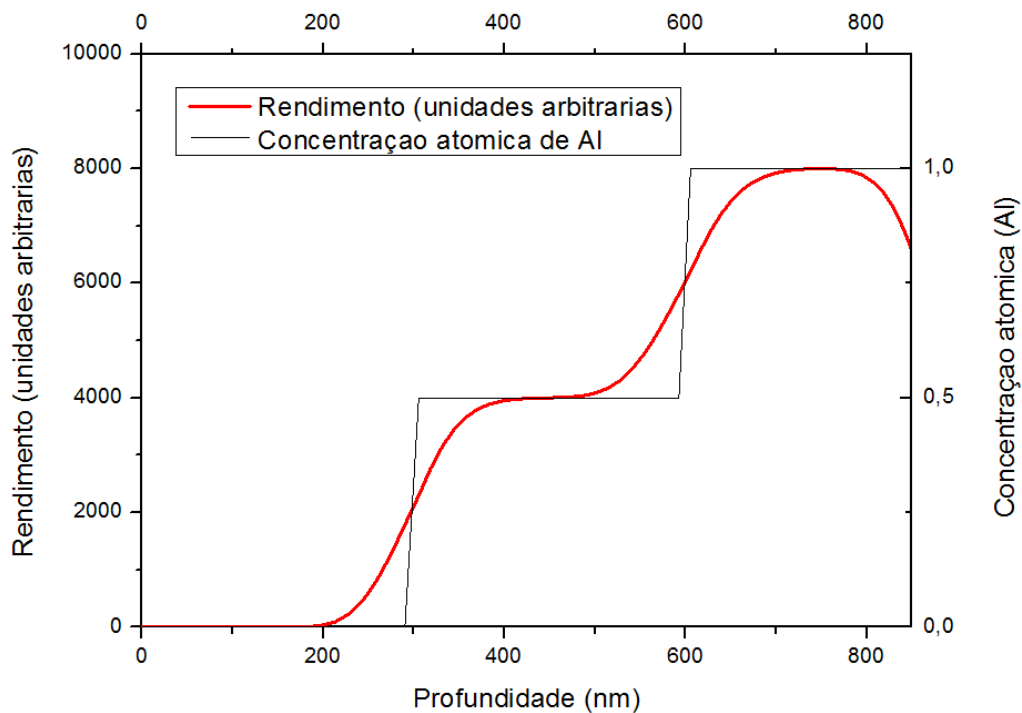


Figura 6.6: Curva de rendimento- γ para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, simulada pela rotina ERYAProfiling usando a ressonância aos 992 keV, para uma amostra composta de Al e Ti, dividida em três camadas, e um feixe incidente com resolução de 0.1 keV. A ressonância é simulada usando uma distribuição de Breit-Wigner de largura a meia altura de 0.105 keV.

É possível observar ainda a influência da dispersão do feixe, pois a subida do rendimento do segundo patamar para o terceiro é mais lenta que a subida do primeiro para o segundo patamar.

6.5 Função de Excitação Fornecida pela Base de Dados

Neste capítulo testa-se a rotina para funções de excitação fornecidas pela base de dados. Simula-se, para uma amostra espessa e homogênea de ${}^7\text{Li}$, o rendimento relativo à função de excitação referente à emissão- γ de 478 keV. Esta função de excitação não possui ressonâncias finas e isoladas. A função de excitação é, a partir de aproximadamente 700 keV, sempre não nula, de valor elevado. Elementos como o ${}^7\text{Li}$ e o ${}^{10}\text{B}$ não possuem ressonâncias finas e isoladas como as utilizadas até este subcapítulo. É por isso importante que a rotina ERYAProfile seja capaz de simular corretamente o rendimento para reações com este tipo de funções de excitação, e não só reações com funções de excitação que apresentam ressonâncias finas.

Ao contrário dos casos anteriormente analisados, estamos perante o caso em que o rendimento deverá ter uma forma semelhante ao perfil da ressonância.

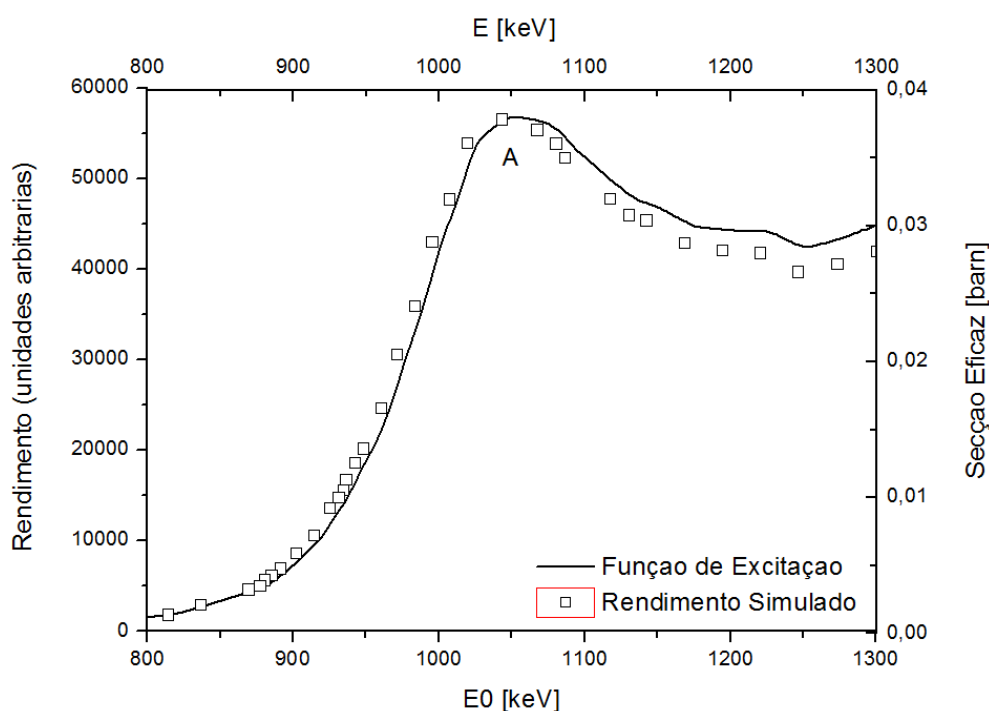


Figura 6.7: Função de excitação relativa à emissão de 478 keV do ${}^7\text{Li}$ e respetiva curva de rendimento- γ simulada pela rotina ERYAProfiling usando uma resolução do feixe de 0.1 keV. O rendimento é normalizado apenas para fins de melhorar a representação gráfica. O eixo de baixo e da esquerda são relativos à curva de rendimento enquanto o eixo de cima e da direita são relativos à função de excitação.

Na figura 6.7 observa-se que a simulação está de acordo com o previsto. Note-se que a curva de rendimento não é proporcional à função de excitação mas apresenta uma forma semelhante.

6.6 Implementação da ressonância descrita pela função de Breit-Wigner

Os resultados dos capítulos anteriores demonstram a implementação correta da rotina para o caso de uma função de excitação idealizada, unicamente composta por uma ressonância que é descrita por uma função de Breit-Wigner, e para o caso em que a função de excitação é fornecida pela base de dados. Neste capítulo o objetivo é demonstrar os resultados da implementação desta função para o caso em que a secção eficaz não é ideal. É analisado o caso em que a função de excitação é fornecida pela base de dados e a ressonância usada na simulação é substituída por uma ressonância obtida usando a função de Breit-Wigner.

A redefinição de ressonâncias através da função de Breit-Wigner pode ser útil nos casos em que a ressonância não é corretamente definida na base de dados. A função de excitação relativa à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, na base de dados, apresenta ressonâncias aos 1666 keV e aos 1685 keV aproximadamente. A última ressonância encontra-se, na função de excitação da base de dados, com um valor central $E_R \approx 1685$ keV, com uma largura a meia altura Γ_R próxima de 2,5 keV e um valor máximo de $\sigma(E_R) = 0,014014$ barn. Contudo, a ressonância só se apresenta com estes valores porque não foi feita a correção de espessura em energia do alvo. A espessura em energia de um alvo influencia a largura experimental das ressonâncias. Quando a espessura é maior que a largura da ressonância mede um valor central E_R maior que o real, uma largura a meia altura Γ_R maior que a real e um valor máximo $\sigma(E_R)$ menor que o real. É assim necessário corrigir os valores tendo em conta a espessura do alvo. Através desta correção, estima-se que na realidade esta ressonância tenha um valor central $E_R = 1683$ keV, uma largura a meia altura $\Gamma_R \approx 0,5$ keV e um valor máximo $\sigma(E_R) = 0,030$ barn. Esta ressonância é utilizada na análise em profundidade pela técnica PIGE. Havendo uma diferença tão grande entre a ressonância presente na base de dados e a ressonância real, torna-se útil a utilização da opção presente na rotina ERYAProfiling que permite simular a ressonância como uma função de Breit-Wigner.

Para testar o correto funcionamento da rotina usando esta opção é primeiro testada a simulação na qual a ressonância usada é construída através da função de Breit-Wigner de forma a ser o mais semelhante possível com a ressonância presente na base de dados. Na figura 6.8 apresenta-se a comparação entre a função de excitação da reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ presente na base de dados e a mesma, substituída por uma função de Breit-Wigner ajustada de forma a ser o mais semelhante possível com a ressonância que substitui. A ressonância presente na base de dados não é bem definida por uma função de Breit-Wigner pelo que esta substituição dificilmente pode resultar numa ressonância parecida. Os limites da função de Breit-Wigner são escolhidos de forma a que a ressonância aos 1666 keV não seja alterada. A ressonância da base de dados possui uma cauda à direita que não é possível obter com a função de Breit-Wigner

usada na rotina. Para compensar a área da ressonância que está mais à direita usou-se um valor central para ressonância simulada $E_R = 1685,5$ keV. A ressonância simulada tem uma largura a meia altura $\Gamma_R = 2,5$ keV e um valor máximo $\sigma(E_R) = 0,014014$ barn.

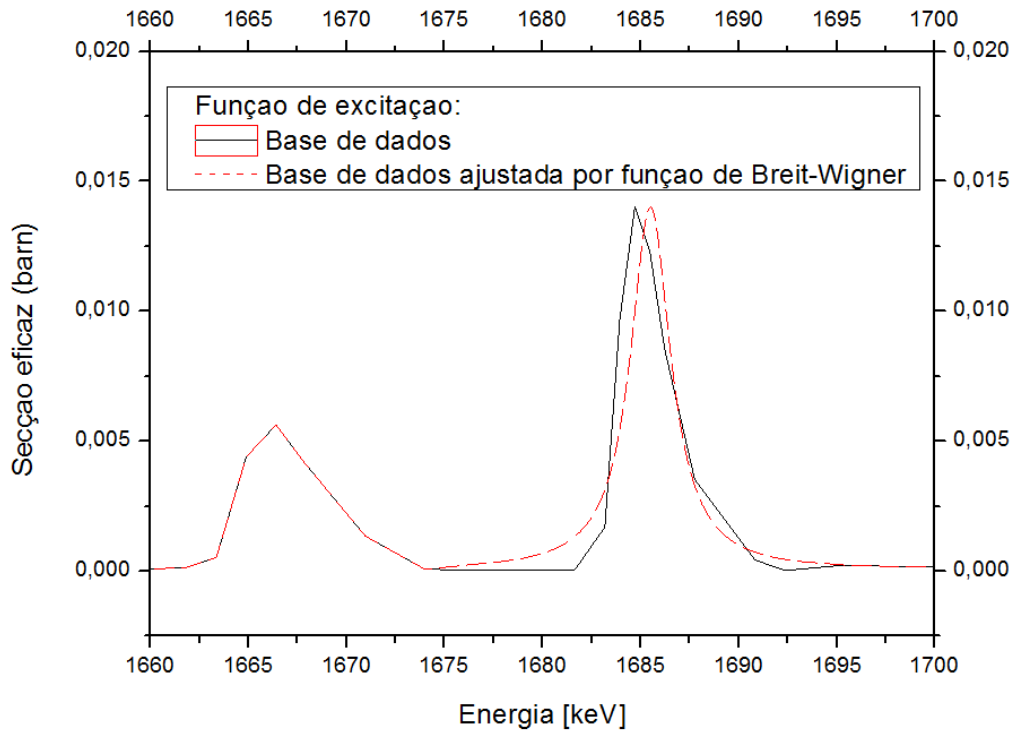


Figura 6.8: Comparação da função de excitação relativa à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ fornecida pela base de dados e da mesma na qual a ressonância aos 1685 keV é substituída por uma distribuição de Breit-Wigner. A substituição é feita utilizando a opção para esse feito da rotina ERYAProfiling. O gráfico é truncado de forma que apenas se apresente as ressonâncias aos 1666 keV e aos 1685 keV.

Para ambas as funções de excitação foram simuladas curvas de rendimento de uma amostra de Al de 100 nm de profundidade, usando a ressonância aos 1685 keV. Os resultados são apresentados na figura 6.9.

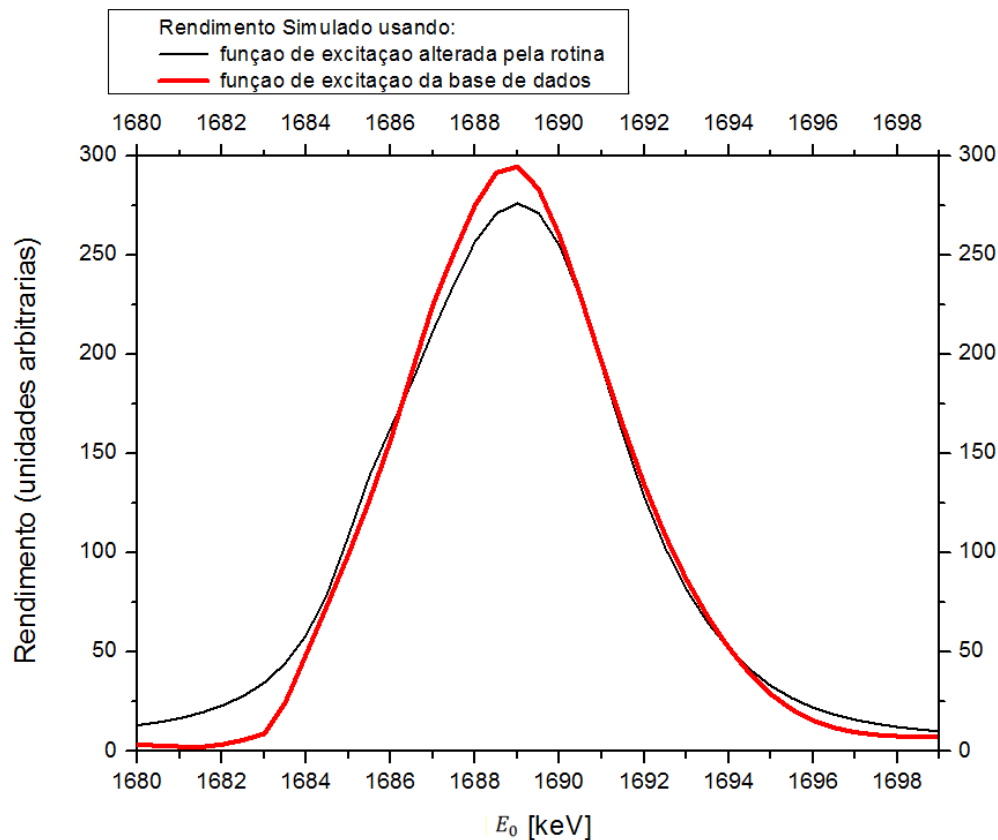


Figura 6.9: Comparação das curvas de rendimento- γ relativas à reação $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$, usando a função de excitação da base de dados e a função de excitação criada pela rotina. Estas são simuladas pela rotina ERYAProfiling, para uma amostra de Al de 100 nm de profundidade, e uma resolução do feixe de 0.2 keV.

Observa-se pela figura que estas simulações apresentam curvas de rendimento semelhantes, cujas diferenças são claramente ditadas pelas diferenças das ressonâncias. A profundidade da amostra é suficientemente pequena e a largura das ressonâncias suficientemente grande para que a curva de rendimento exiba uma forma semelhante à da ressonância. A curva de rendimento, obtida usando a função de excitação, apresenta uma cauda para o lado de maior energia (tal como a própria ressonância apresenta), enquanto que a curva de rendimento obtida usando a função de excitação criada pela rotina apresenta uma forma mais simétrica (tal como a função de Breit-Wigner). A diferença entre o rendimento máximo provém da diferença entre a área das ressonâncias.

6.7 Comparação com resultados experimentais

O funcionamento da rotina é testado através da comparação das suas simulações com resultados experimentais.

Comparam-se os resultados da rotina com o perfil em profundidade obtido por PIGE para uma amostra de Al e Ti. A amostra foi obtida por implantação de uma dose de $5 \times 10^{17} \text{ atm/cm}^2$ de Al num disco grosso de Ti, à energia de 140 keV e corrente de 75 μA , usando o Implantador Danfisk 210 kV do Laboratório de Feixe de Iões do CTN, Sacavém. O perfil em profundidade foi obtido experimentalmente usando a ressonância aos 1683 keV da reação $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$. Incidiu-se um feixe de prótons de energias no intervalo 1.45 – 2.4 MeV e correntes entre 150 e 400 nA, usando o acelerador Van de Graaf 2.5 MV do Laboratório de Feixe de Iões do CTN, Sacavém.

A concentração atômica do Al em função da profundidade é obtida por simulação no SRIM, esta é apresentada na figura 6.10.

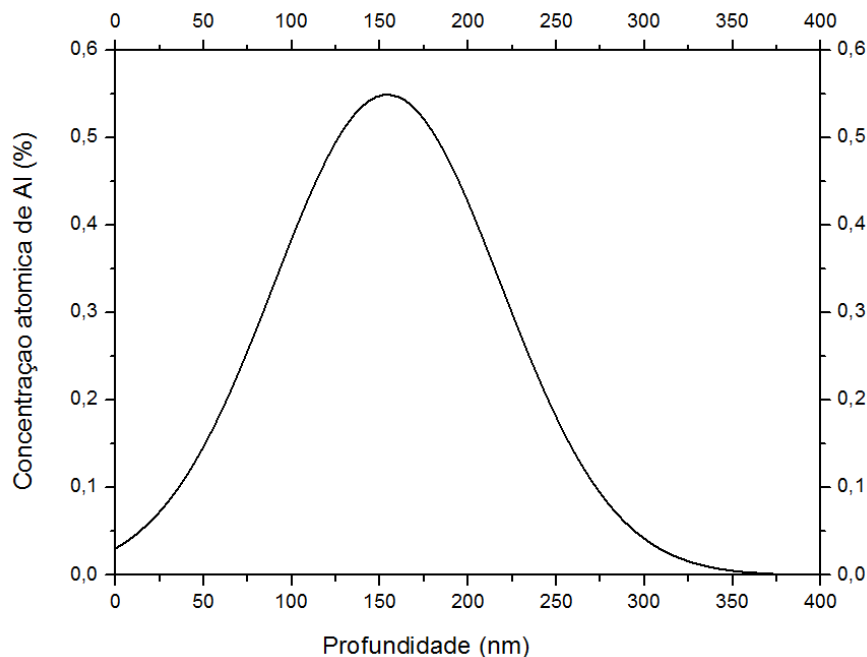


Figura 6.10: Simulação do perfil de implantação de uma dose de $5 \times 10^{17} \text{ atm/cm}^2$ de Al numa amostra de Ti através de um feixe de 140 keV. A simulação é obtida pelo SRIM.

Mateus e colaboradores (2008) concluem, em "PIGE analysis and profiling of aluminium", que a concentração atômica simulada pelo SRIM para esta amostra apresenta um *sputtering yield* demasiado elevado, pelo que se prevê que o máximo da concentração atômica de Al esteja localizado a uma profundidade maior do que a calculada na simulação do SRIM.

A rotina é testada importando a concentração atômica de Al ao longo da profundidade simulada pelo SRIM. Usando a opção para definir ressonâncias pela função de Breit-Wigner,

redefine-se a ressonância aos 1684 keV da função de excitação da reação $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$, fornecida pela base de dados, como uma ressonância de valor central $E_R = 1683$ keV, uma largura a meia altura $\Gamma_R = 0,5$ keV, um valor máximo $\sigma(E_R) = 0,030$ barn. Redefine-se também, na mesma função de excitação, a ressonância aos 1666 keV, pela função de Breit-Wigner, como uma ressonância ao valor central $E_R = 1663$ keV, uma largura a meia altura $\Gamma_R = 1.9$ keV, um valor máximo $\sigma(E_R) = 0,010697$ barn. A função de excitação redefinida é comparada com a original na figura 6.11.

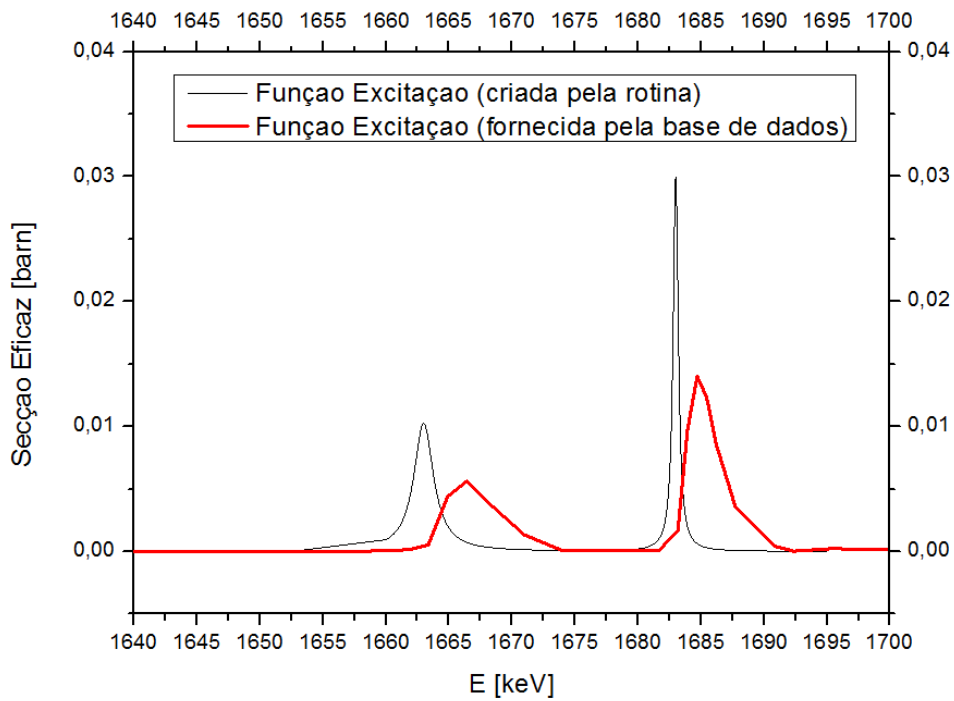


Figura 6.11: Comparação da função de excitação relativa à reação $^{27}\text{Al}(p, p'\gamma)^{27}\text{Al}$, para energias entre 1640 keV e 1700 keV, fornecida pela base de dados e da mesma com as ressonâncias substituídas por funções de Breit-Wigner.

A curva de rendimento é calculada para a função de excitação original e para a função de excitação alterada pela rotina. Ambas são comparadas com a curva de rendimento experimental. A comparação é apresentada na figura 6.12.

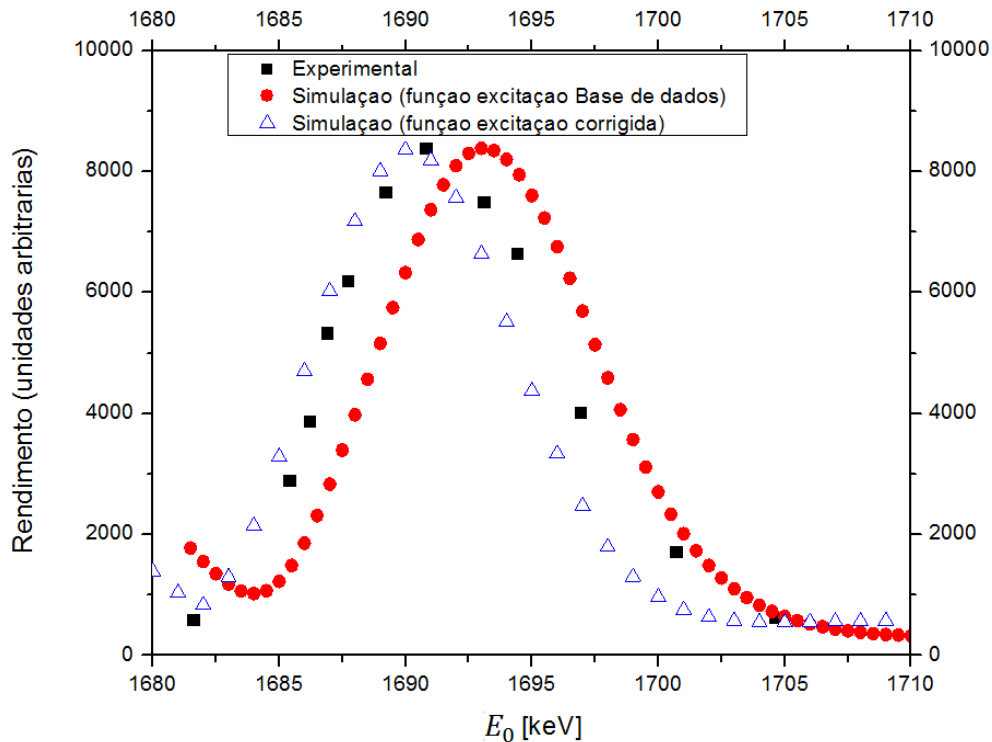


Figura 6.12: Comparação entre a curva de rendimento- γ experimental e as curvas de rendimento- γ simuladas, para a reação $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{27}\text{Al}$, e uma resolução do feixe de 1 keV. As simulações são obtidas usando a função de excitação original e a função de excitação criada pela rotina ERYAProfiling. O rendimento é normalizado de forma a que as curvas de rendimento tenham o mesmo valor máximo.

Observa-se pela figura 6.12 que usando a função de excitação fornecida pela base de dados a curva de rendimento encontra-se deslocada para o lado de maior energia em relação à curva de rendimento experimental. Esta deslocação é previsível visto que as ressonâncias na base de dados se encontram deslocadas para o lado de maior energia em relação ao suposto. A curva de rendimento simulada, usando a função de excitação criada pela rotina, é mais concordante com a experimental.

Pela comparação entre a curva de rendimento simulada pelo ERYAProfiling, com a correção da função de excitação, a curva de rendimento experimental, e a concentração atômica do Al simulada pelo SRIM, observa-se que o resultado da simulação do ERYAProfiling seria mais concordante com o experimental se a concentração atômica do Al fosse de tal forma que atingisse o seu máximo a uma profundidade ligeiramente maior, isto é, se o *sputtering yield* simulado pelo SRIM tivesse um valor menor.

Mateus e colaboradores (2008) em "PIGE analysis and profiling of aluminium" concluem precisamente que o *sputtering yield* simulado pelo SRIM, neste caso, tem um valor mais elevado do que deveria, pelo que a concentração atômica do Al na amostra deve estar de facto mais desviada para a maior profundidade.

Os resultados obtidos pela rotina ERYAProfiling são assim concordantes com os que foram obtidos experimentalmente. A rotina permite que o utilizador compare o resultado experimental com o simulado, permitindo uma simples introdução da concentração atômica, o utilizador facilmente pode mudar a concentração da amostra até que os resultados simulados sejam concordantes com os experimentais.

7. Conclusões

A rotina ERYAProfiling, rotina desenvolvida para complementar o programa de análise existente para amostras homogéneas, baseado em radiação gama, permite simular o perfil de profundidade de uma amostra heterogénea. Neste momento por um método iterativo não automático, baseado no utilizador, este pode alterar as concentrações fornecidas até obter um rendimento simulado em função da profundidade (energia incidente) igual (ou próximo) ao obtido experimentalmente.

Um dos aspetos mais significativos da sua implementação foi a inclusão da dispersão em energia (*energy straggling*) das partículas do feixe incidente, que vai aumentando à medida que estas atravessam a amostra. Para poder incluir a dispersão em camadas muito finas para as quais a perda de energia é pequena e a habitual expressão gaussiana de Bohr não se aplica, foram introduzidas as distribuições de energia de Landau e Vavilov.

Para esta última foram usadas aproximações, com várias funções para intervalos diferentes, causando, as transições entre intervalos, problemas na descrição correta da distribuição. Estes problemas manifestam-se, na análise a profundidades mais superficiais, por uma oscilação presente na curva de rendimento, discutida nos capítulos 4.3.3 e 6.1. Foi feita uma primeira aproximação para redefinir os limites dos intervalos, permitindo uma transição mais suave da distribuição, mas constituiria uma melhoria proceder-se no futuro a um estudo mais detalhado destas funções e dos seus intervalos e limites de validade. Note-se, contudo, que a oscilação referida apresenta uma incerteza relativa inferior a 2,5% pelo que não afeta significativamente a análise.

A análise superficial é prejudicada também por não ser possível com esta rotina calcular corretamente o efeito de Lewis, que só um tratamento estocástico permite descrever corretamente. Note-se que depois de minorados os efeitos oscilatórios referidos acima, uma comparação feita com resultados obtidos pelo software SPACES, estocástico, mostrou uma concordância aceitável. Sendo a finalidade desta rotina complementar o ERYA na análise em profundidade, este impasse na análise superficial não é significativo.

Os testes feitos com a rotina, usando funções de excitação ideais mostram que a rotina está bem implementada e conduz aos resultados expectáveis.

A aplicação a um caso real, mostrou concordância entre os resultados simulados pelo ERYAProfiling com os resultados experimentais, para o caso em que mais do que uma ressonância contribui para o rendimento medido, aspeto inovador (em comparação com outros softwares) desta rotina.

Podemos concluir que o ERYAProfiling está pronto para ser utilizado em análise em profundidade de amostras heterogéneas, apresentando uma interface apelativa e de fácil utilização.

Uma melhoria que faria sentido introduzir no futuro seria uma iteração automática, aproximando em passos sucessivos o rendimento simulado do fornecido pelo utilizador, através da implementação de um algoritmo de otimização, como por exemplo o de Levenberg-Marquart, visto que este já foi implementado no programa ERYA com sucesso.

Referências

AMSEL, Georges & VICKRIDGE, Ian – Analytic Calculation for some useful depth profiles of the linear expansion coefficients used in SPACES. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, ISSN 0168-583X. Vol. 45 (1990) p. 12–15.

AMSEL, Georges & VICKRIDGE, Ian - SPACES: A PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. ISSN 0168-583X. Vol. 45 (1990) p. 6–11.

BARRADAS, N. P. & RAUHALA, E. - DATA ANALYSIS SOFTWARE FOR ION BEAM ANALYSIS. In WANG, Y. & NASTASI, M. – **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. 2.^aed. Pennsylvania: Materials Research Society, 2009. ISBN: 9781605112176. Cap. 14

CHU W.K. – Calculation of energy straggling for protons and helium ions. Physical Review A. Vol.13 (1976) p.2057-2060

CHU, Wei-Kan, MAYER, James, W. & NICOLET, Marc A. – **Backscattering Spectrometry**. 1.^aed. New York: Academic Press. (1978). ISBN 0121738507

FONSECA, Maria Micaela Leal – **Análise de elementos leves por reacções nucleares com produção de radiação gama**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa – Portugal, 2010. Dissertação de Doutoramento.

HANCOCK, S., JAMES, F., MOVCHET, J., RANCOITA, P.G. & VANROSSUM - Energy Loss and Energy Straggling of protons and pions in the momentum range 0.7 to 115 GeV/c- Physical Review A. Vol. 28 (1983) p. 615-620

HIRVONEN, J. P. - NUCLEAR REACTION ANALYSIS: PARTICLE-GAMA REACTIONS. In TESMER, J. R. & NASTASI M. - **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. 1.^aed. Pennsylvania: Materials Research Society, 1995. Cap. 7

JARMIE, Nelson, PINDZOLA, Michael S. & BICHSEL H. – Limits of Validity for the vavilov energy straggling calculation. Computer Physics Communications. ISSN 0010-4655. Vol.13 (1978) p. 317—321

KRANE, Kenneth S. – **Introductory Nuclear Physics**. 1.^aed. New York: John Wiley & Sons, 1987. ISBN 9780471805533

LANGAKE K., REUSCH, H.G. & ROLFS C. – Monte Carlo simulations of the Lewis effect. Physics of Atomic Nuclei. ISSN 0939-7922. Vol.336, (1990). p. 403-410

LINDHARD J. & SCHARFF M. – Energy loss in matter by fast particles of low charge. Matematisk-fysiske Meddelelser. Vol. 27 (1953) p.1-31

MATEUS R., FONSECA, M., JESUS, A. P., LUÍS, H. & RIBEIRO, J. P. – PIGE analysis and profiling of aluminium. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. ISSN 0168-583X. Vol. 266. (2008) p. 1490–1492

MATEUS, R., JESUS, A.P. & RIBEIRO J.P. – A code for quantitative analysis of light elements in thick samples by PIGE. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. ISSN 0168-583X, Vol. 229 (2005) p. 302–308

PHYSICIST Maria – **Simulation of Energy Loss Straggling**. River Valley Technologies (1999) Disponível em: <http://vlado.fmf.uni-lj.si/texceh/kako/tex2pdf/ex/maria.pdf>

RAUHALA, E. & ZIEGLER, J. F. - ENERGY LOSS AND ENERGY STRAGGLING. **In** WANG, Y. & NASTASI, M. – **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. 2.^aed. Pennsylvania: Materials Research Society, 2009. ISBN: 9781605112176. Cap. 2

RÄISÄNEN, J. - Particle Induced Gama Emission: PIGE. **In** WANG, Y. & NASTASI, M. – **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. 2.^aed. Pennsylvania: Materials Research Society, 2009. ISBN: 9781605112176. Cap. 7

ROTONDI, Alberto & MONTAGNA Paolo – Fast Calculation of Vavilov Distribution. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. ISSN 0168-583X, Vol. 47 (1990) p.215-223

VAVILOV P. V. – Ionization Losses of High-Energy Heavy Particles. Journal of Experimental and Theoretical Physics. Vol.5 (1957) p.749-751

WILKINSON D.H. – Ionization energy loss by charged particles. Part I. The Landau distribution. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, ISSN 0168-9002, Vol.383, (1996) p. 513-515

Apêndices

Apêndice A

Cálculo da distribuição de Landau

A distribuição de Landau pode ser obtida por parametrizações (Wilkinson, 1996). Através destas, a distribuição é calculada de diferentes formas para diferentes intervalos.

Para $-3.4 \leq \lambda \leq -1$, a função de Landau $f_L(\lambda)$ é dada por:

$$f_L(\lambda) = f_L(\lambda)_< [1 + 0,01 * \exp(6.7853 + 4.884\lambda + 1.44881\lambda^2 + 0.20802A2\lambda^3 + 0.01205744\lambda^4)], \text{ (A.1)}$$

no qual $f_L(\lambda)_<$ é dado por:

$$f_L(\lambda)_< = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{|\lambda|-1}{2} - \exp(|\lambda|-1) \right]. \text{ (A.2)}$$

Para $-1 \leq \lambda \leq 3$, $f_L(\lambda)$ é dada por:

$$f_L(\lambda) = 0.17885481 - 0.015464468\lambda - 0.030040882\lambda^2 + 0.013781358\lambda^3 - 0.0011491556\lambda^4 - 0.0012835837\lambda^5 + 0.00062395162\lambda^6 - 0.0001262613\lambda^7 + 0.000010108918\lambda^8. \text{ (A.3)}$$

Para $3 \leq \lambda \leq 150$, $f_L(\lambda)$ é dada por:

$$f_L(\lambda) = \exp(-1.5669876 - 1.5811676\Lambda + 1.677088\Lambda^2 - 1.4972908\Lambda^3 + 0.57062974\Lambda^4 - 0.11777036\Lambda^5 + 0.01343737\Lambda^6 - 0.00076315158\Lambda^7 + 0.000014881108\Lambda^8), \text{ (A.4)}$$

onde $\Lambda = \ln(\lambda)$.

Para $\lambda \geq 150$, $f_L(\lambda)$ é dada por:

$$f_L(\lambda) = f_L(\lambda)_> / (1 - 0.01 \exp(5.157 - 1.42\Lambda)), \text{ (A.5)}$$

onde $f_L(\lambda)_> = \lambda^{-2} - (3 - 2\gamma - 2\Lambda)\lambda^{-3}$.

Para $\lambda < -3.4$ a distribuição tem pouco valor prático e é praticamente nula. Assim pode considerar-se

$$\lambda < -3.4: f_L(\lambda) = 0 \text{ (A.6)}$$

Apêndice B

Cálculo da distribuição de Vavilov pela expansão de Edgeworth

Para reescrever a equação de transporte (4.4) em termo dos seus momentos, os primeiros cinco momentos são necessários (Rotondi & Montagna, 1990), estes são dados por:

$$\mu_0 = 1, \mu_1 = 0, \mu_2 = \alpha_2, \mu_3 = \alpha_3, \mu_4 = 3\alpha_2^2 + \alpha_4, \mu_5 = 10\alpha_2\alpha_3 + \alpha_5, \quad (\text{B.1})$$

onde α_n é calculado pela seguinte expressão:

$$\alpha_n = \frac{\xi^n}{k^{n-1}} \left(\frac{1}{n-1} - \frac{\beta^2}{n} \right). \quad (\text{B.2})$$

A variância da função é o momento de segunda ordem, pelo que:

$$\mu_2 = \sigma^2. \quad (\text{B.3})$$

Baseada na variável de Landau temos:

$$\lambda = \frac{\Delta}{\xi} - 1 + \gamma - \beta^2 - \ln(k), \quad (\text{B.4})$$

onde $\Delta = \Delta E - \overline{\Delta E}$. Sendo que $\lambda_M = -1 + \gamma - \beta^2 - \ln(k)$, pode-se escrever Δ em função de λ :

$$\Delta = \xi(\lambda - \lambda_M). \quad (\text{B.5})$$

O alcance de valores significativos da função de densidade é definido por λ_0 e λ_1 . Estes podem ser calculados por:

$$\begin{aligned} \lambda_i &= A_i(\beta)k + \frac{B_i(\beta)}{\sqrt{k}} + C_i(\beta), \\ i &= 0, 1 \quad 0,29 \leq k \leq 12, \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

onde:

$$\begin{aligned} A_0(\beta) &= -0,0322\beta^2 - 0,0743, \\ A_1(\beta) &= -0,0135\beta^2 - 0,0488, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_0(\beta) &= -0,2453\beta^2 + 0,0701, \\
B_1(\beta) &= -1,6921\beta^2 + 8,3656, \\
C_0(\beta) &= -0,5561\beta^2 - 3,1579, \\
C_1(\beta) &= -0,7327\beta^2 - 3,5226.
\end{aligned} \tag{B.7}$$

A distribuição de densidade $f_{k,\beta}^{(1)}(\lambda)$ pode ser descrita pela expansão de Edgeworth. Mudando a notação para Δ, σ a função de densidade é escrita em função da variação da energia perdida:

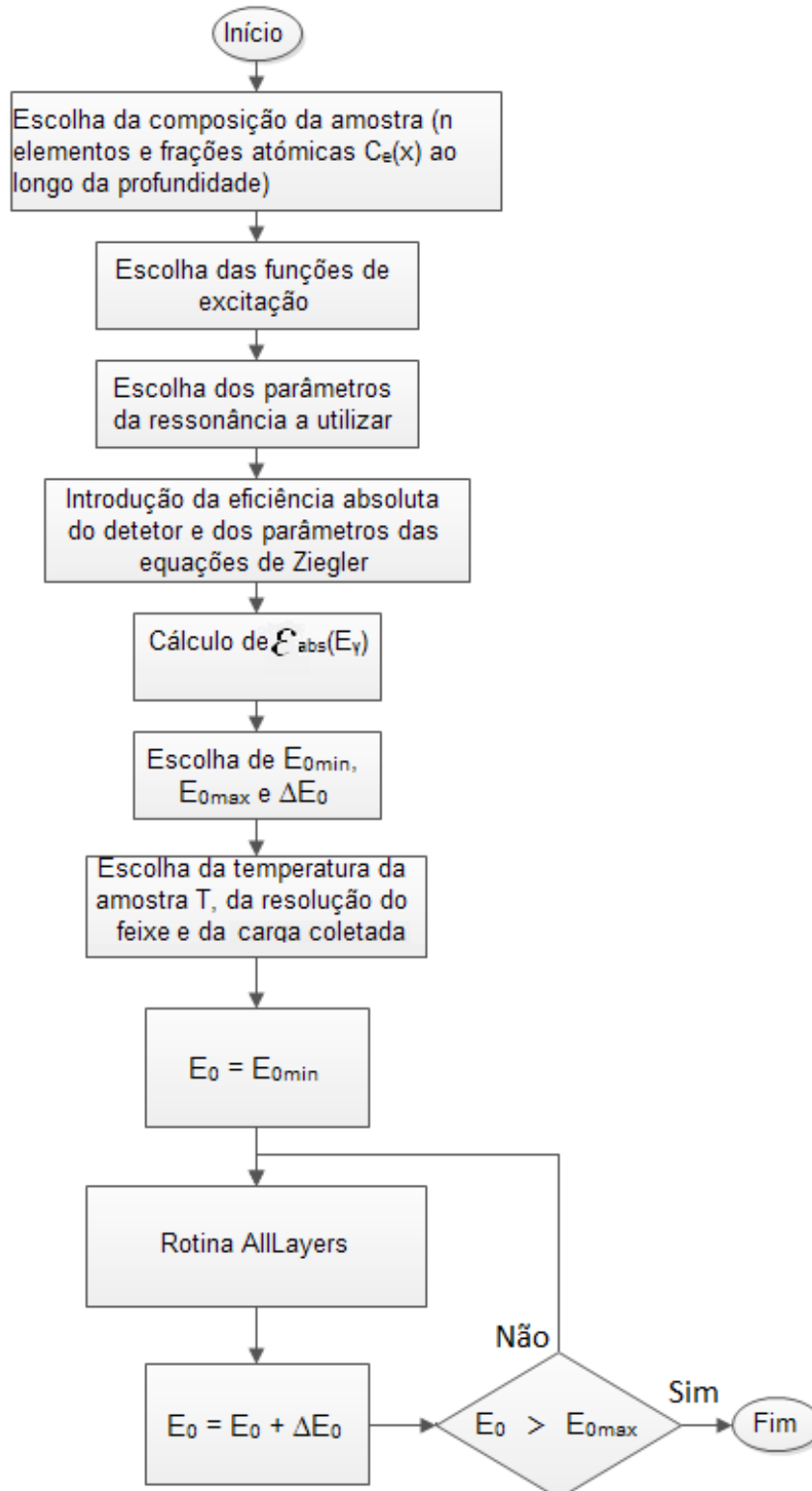
$$\begin{aligned}
f_{k,\beta}^{(1)}(x, \Delta) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\Delta^2}{2\sigma^2}\right) \left[1 + \frac{1}{3!} \frac{\mu_3}{\sigma^3} H_3\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right) + \frac{1}{4!} \left(\frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3\right) H_4\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right) + \frac{1}{5!} \left(\frac{\mu_5}{\sigma^5} - \right. \right. \\
&\left. \left. 10 \frac{\mu_3}{\sigma^3}\right) H_5\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right) + \frac{10}{6!} \left(\frac{\mu_3}{\sigma^3}\right)^2 H_6\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right) + \frac{35}{7!} \frac{\mu_3}{\sigma^3} \left(\frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3\right) H_7\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right) + \frac{280}{9!} \left(\frac{\mu_3}{\sigma^3}\right)^3 H_9\left(\frac{\Delta}{\sigma}\right), \right.
\end{aligned} \tag{B.8}$$

onde μ_i e σ são dados, respetivamente, pelas equações (B.1) e (B.3) e $H_i(t)$ são os polinómios de Hermite.

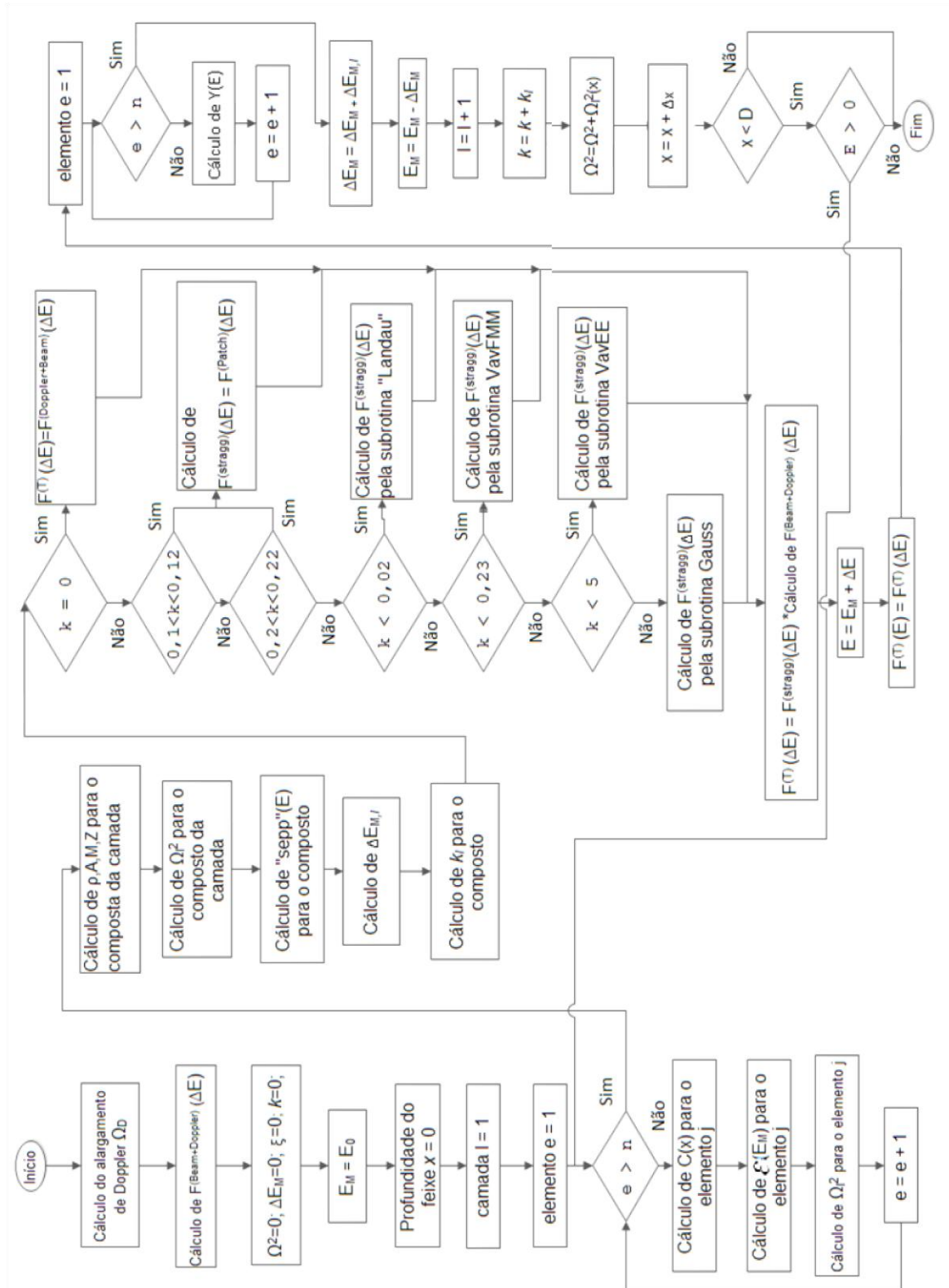
Apêndice C

Fluxogramas do código da rotina ERYAProfiling

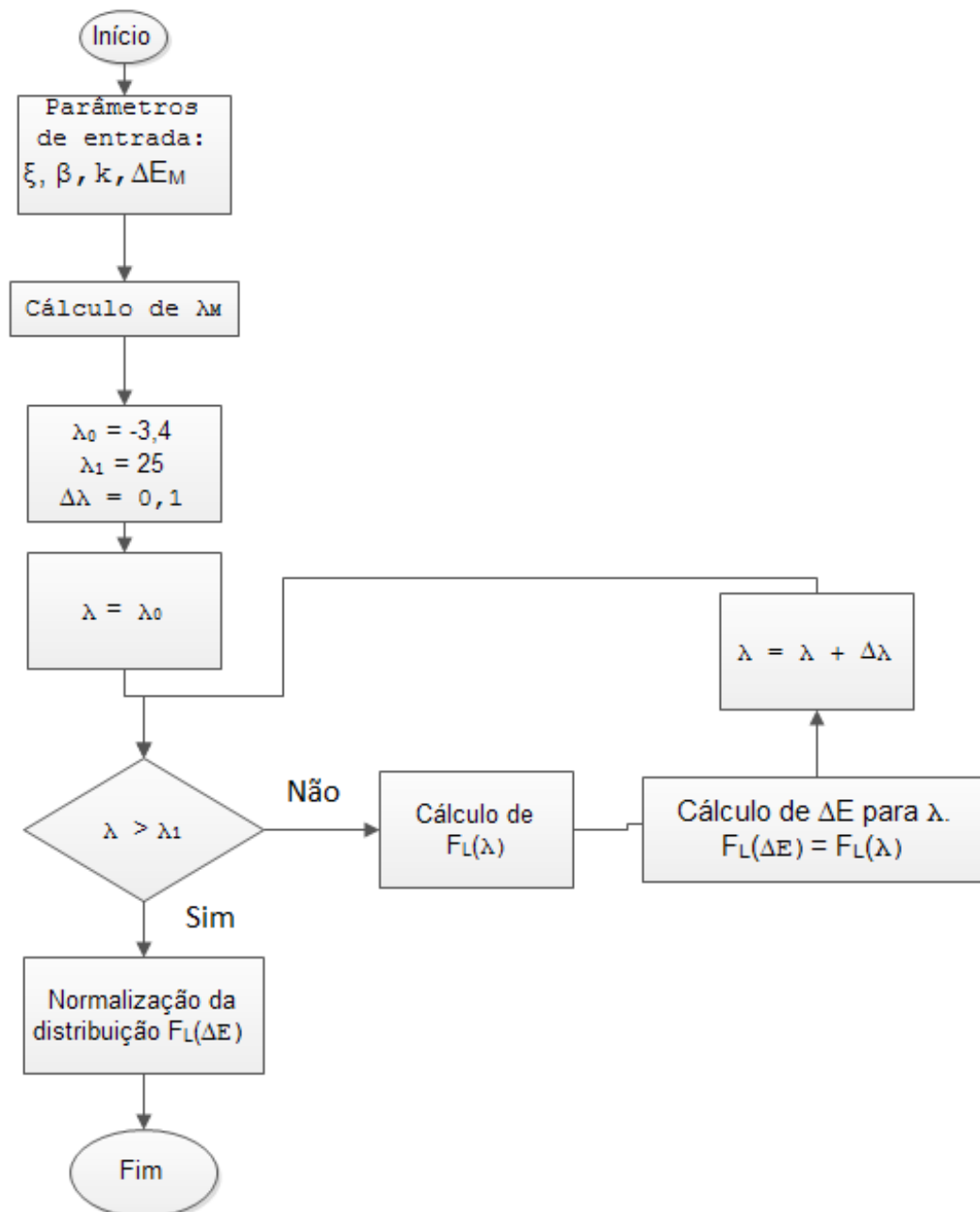
Fluxograma do código da rotina ERYAProfiling



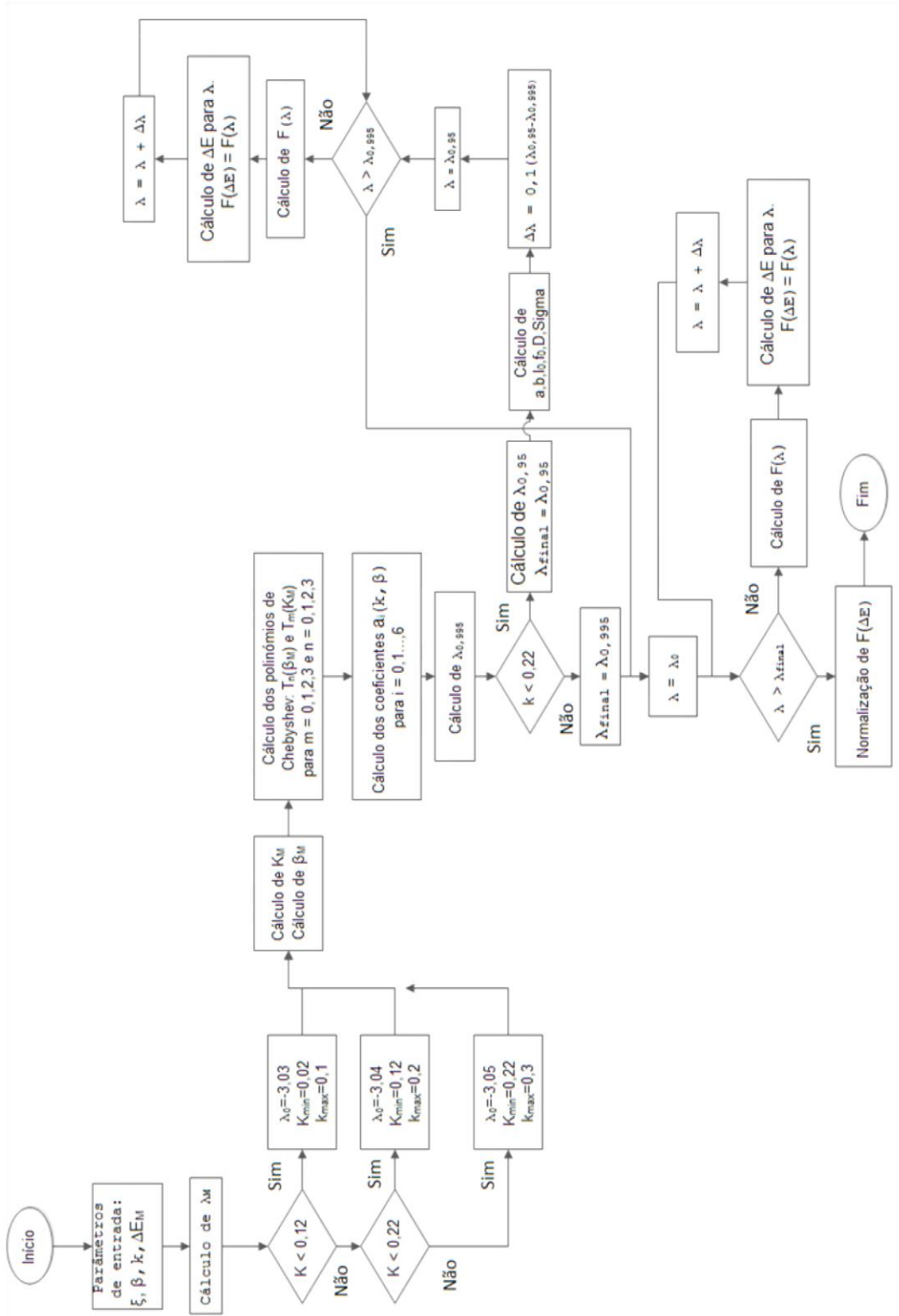
Fluxograma do código da rotina AllLayers



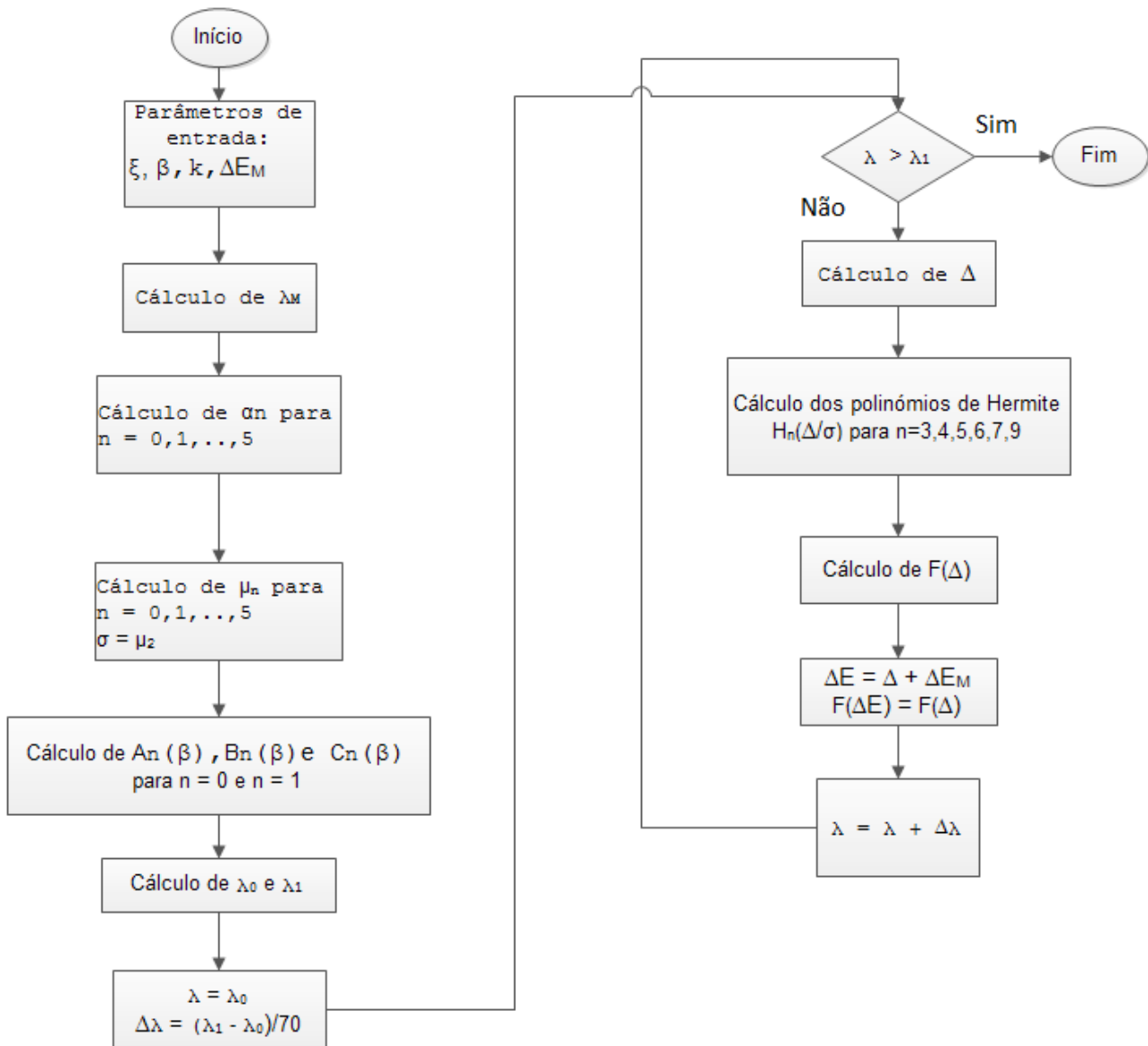
Fluxograma do código da subrotina Landau



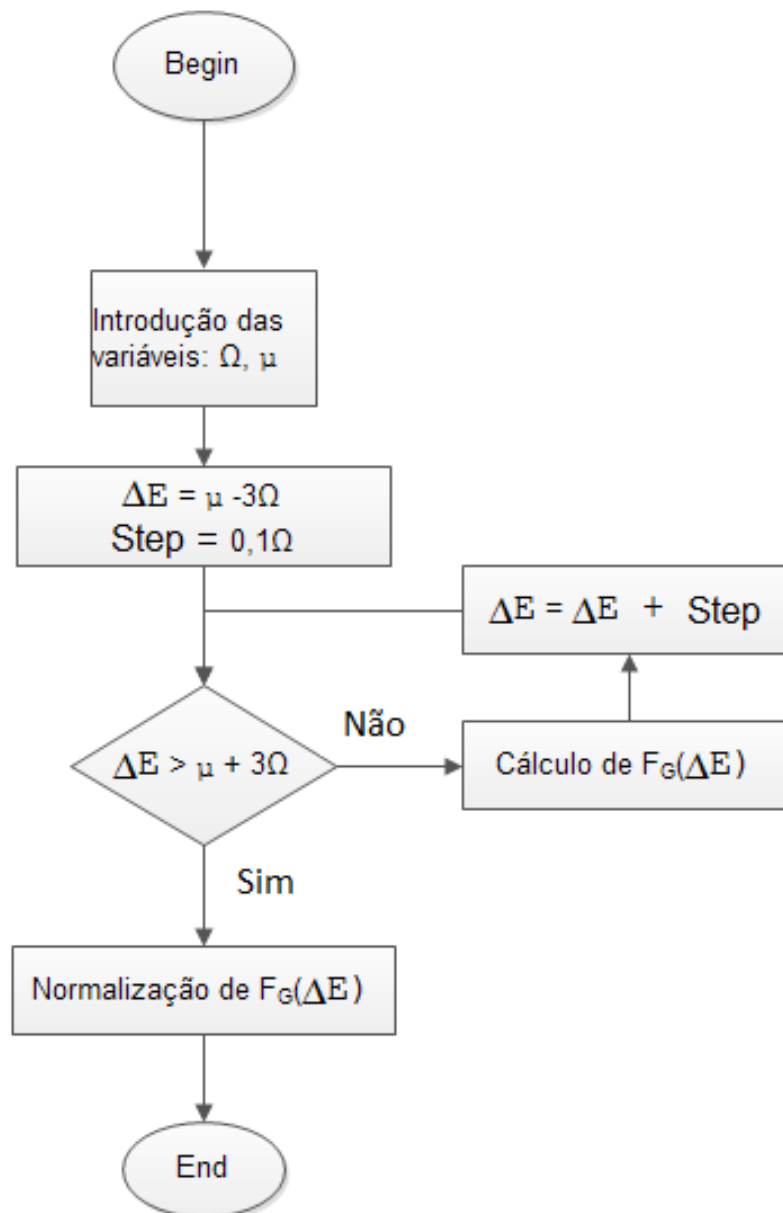
Fluxograma do código da subrotina VavFMM



Fluxograma do código da subrotina VavEE



Fluxograma do código da subrotina Gauss



Anexos

Anexo A

Coeficientes para o cálculo da Função de Moyal Modificada

Chebyshev coefficients of eqs. (18) and (24) for $0.02 \leq \kappa < 0.12$, for the notation see the Appendix

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	0.95	0.995
00	0.25850874 E + 0	0.43142617 E + 0	0.25225964 E + 0	0.12593243 E + 1	-0.24864376 E - 1	0.35855696 E - 1	0.10234692 E + 2	0.21487522 E + 2
10	0.32477982 E - 1	0.40797543 E - 1	0.64820468 E - 1	-0.20374501 E + 0	-0.10368495 E - 2	-0.27542114 E - 1	-0.35619655 E + 1	-0.11825253 E + 2
20	-0.59020496 E - 2	-0.91490215 E - 2	-0.23615759 E - 1	0.95055662 E - 1	0.14330117 E - 2	0.12631023 E - 1	0.69387764 E + 0	0.43133087 E + 1
30	-	-	-	-0.20771531 E - 1	0.20052730 E - 3	-0.30188807 E - 2	-0.14047599 E + 0	-0.14500543 E + 1
01	0.24880692 E - 1	0.42127077 E - 1	0.23834176 E - 1	-0.46865180 E - 1	0.18751903 E - 2	-0.84479939 E - 3	-0.19952390 E + 1	-0.34343169 E + 1
02	0.47404356 E - 2	0.73167928 E - 2	0.21624675 E - 2	-0.77222986 E - 2	0.12668869 E - 2	-	-0.45679694 E + 0	-0.11063164 E + 1
03	-0.74445130 E - 3	-0.14026047 E - 2	-0.26865597 E - 2	0.32241039 E - 2	0.48736023 E - 3	0.45675843 E - 3	-	-0.21000819 E + 0
11	0.73225731 E - 2	0.16195241 E - 1	-0.54891384 E - 2	0.89882920 E - 2	0.34850854 E - 2	-0.69836141 E - 2	0.50505298 E + 0	0.17891643 E + 1
21	-	0.24714789 E - 2	0.39800522 E - 2	-0.67167236 E - 2	-	0.39876546 E - 2	-	-0.89601916 E + 0
31	0.11668284 E - 2	0.20751278 E - 2	0.48447456 E - 2	-0.13049241 E - 1	-0.36597173 E - 3	-0.36055679 E - 2	-	0.39120793 E + 0
12	-	-	-0.89439554 E - 2	0.18786468 E - 1	0.19372124 E - 2	-	-	0.73410606 E + 0
13	-0.15727318 E - 2	-0.25141668 E - 2	-0.62756944 E - 2	0.14484097 E - 1	0.70761825 E - 3	0.15298434 E - 2	-	-
22	-0.11210142 E - 2	-0.14064022 E - 2	-0.24655436 E - 2	-	0.46898375 E - 3	0.19247256 E - 2	-	-0.32454506 E + 0

Chebyshev coefficients of eqs. (18) and (24) for $0.12 \leq \kappa < 0.22$, for the notation see the Appendix

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	0.95	0.995
00	0.27827257 E + 0	0.41421789 E + 0	0.20191059 E + 0	0.13206085 E + 1	0.16435245 E - 1	0.33432409 E - 1	0.54529572 E + 1	0.93841352 E + 1
10	-0.14227603 E - 2	-0.30061649 E - 1	-0.46831422 E - 1	0.10036618 E + 0	0.36051400 E - 1	0.60583916 E - 2	-0.90906096 E + 0	-0.16276904 E + 1
20	0.24848327 E - 2	0.52249697 E - 2	0.96777473 E - 2	-0.22015201 E - 1	0.23036520 E - 2	-0.23381379 E - 2	0.86122438 E - 1	0.16571423 E + 0
30	-	-	-0.17995317 E - 2	0.61667091 E - 2	-0.61666343 E - 3	0.83846081 E - 3	-	-
01	0.45091424 E - 1	0.12693873 E + 0	0.53921588 E - 1	-0.14986093 E + 0	-0.10775802 E - 1	-0.13346861 E - 1	-0.12218009 E + 1	-0.18160479 E + 1
02	0.80559636 E - 2	0.22999801 E - 1	0.35068740 E - 2	-0.12720568 E - 1	0.51476061 E - 2	-0.17402116 E - 2	-0.32324120 E + 0	-0.50919193 E + 0
03	-0.38974523 E - 2	-0.86792801 E - 2	-0.12621494 E - 1	0.24972042 E - 1	0.56856517 E - 2	0.21052496 E - 2	-0.27373591 E - 1	-0.51384654 E - 1
11	-	0.31875584 E - 1	-0.54996531 E - 2	-0.97751962 E - 2	-0.13438433 E - 1	0.15528195 E - 2	0.12173464 E + 0	0.21413992 E + 0
21	-0.30634124 E - 2	-0.61757928 E - 2	-0.90029985 E - 2	0.26087455 E - 1	-	0.21900670 E - 2	-	-
31	0.75633702 E - 3	-	0.34958743 E - 2	-0.11399062 E - 1	-	-0.13202847 E - 2	-	-
12	0.54730726 E - 2	0.19716857 E - 1	0.18513506 E - 1	-0.48282515 E - 1	-0.25421507 E - 2	-0.45124157 E - 2	0.40917471 E - 1	0.66596366 E - 1
13	0.19792507 E - 2	0.32596742 E - 2	0.68332334 E - 2	-0.98552378 E - 2	0.20169108 E - 2	-0.15629454 E - 2	-	-
22	-	-	-0.12940502 E - 2	-	-0.15144931 E - 2	0.22499176 E - 3	-	-

Chebyshev coefficients of eqs. (18) and (24) for $0.22 \leq \kappa < 0.29$, for the notation see the Appendix

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	0.995
00	0.297112948 E + 0	0.40882632 E + 0	0.16861629 E + 0	0.13493897 E + 1	0.10264949 E + 0	0.29568177 E - 1	0.66184654 E + 1
10	0.97572934 E - 2	0.14474912 E - 1	-	-0.26863185 E - 2	0.32738857 E - 1	-0.16300060 E - 2	-0.73866379 E + 0
20	-	0.25023704 E - 2	0.36317285 E - 2	-0.35216040 E - 2	-	-0.21119745 E - 3	0.44693973 E - 1
30	-0.15291686 E - 2	-0.37707379 E - 2	-0.43657818 E - 2	0.24434909 E - 1	0.43608779 E - 2	0.23599053 E - 2	-
01	0.35707399 E - 1	0.18719727 E + 0	0.30144338 E - 1	-0.83447911 E - 1	-0.43097757 E - 1	-0.48515387 E - 2	-0.14540925 E + 1
02	0.96221631 E - 2	0.56954987 E - 1	0.13891826 E - 1	-0.48061360 E - 1	-0.22647176 E - 2	-0.40797531 E - 2	-0.39529833 E + 0
03	-0.18402821 E - 2	-	-0.58030495 E - 2	0.76473951 E - 2	0.94531290 E - 2	0.40403265 E - 3	-0.44293243 E - 1
11	-0.49821585 E - 2	0.23020158 E - 1	-0.38717547 E - 2	0.24494430 E - 1	-0.12442571 E - 1	0.18200105 E - 2	0.88741049 E - 1
21	0.18831112 E - 2	0.50574313 E - 2	0.85359607 E - 2	-0.16209200 E - 1	-0.32283517 E - 2	-0.14346306 E - 2	-
31	0.43541673 E - 2	0.94550140 E - 2	0.14507659 E - 1	-0.37768479 E - 1	-0.75640352 E - 2	-0.39165276 E - 2	-
12	0.20301312 E - 2	0.19300232 E - 1	0.82387775 E - 2	-0.47890063 E - 1	-0.88293329 E - 2	-0.37432073 E - 2	-
13	-0.18723311 E - 2	-	-0.10116105 E - 1	0.17778596 E - 1	0.52537299 E - 2	0.19950380 E - 2	-
22	-0.73403108 E - 3	-	-0.55135670 E - 2	0.13179324 E - 1	0.13340546 E - 2	0.12222675 E - 2	-