

UNIVERZA V LJUBLJANI
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO
ODDELEK ZA FIZIKO

Meritev elementne sestave kovinskih zlitin z metodo PIXE

Navodilo za izvedbo vaje v okviru predmeta Fizikalni eksperimenti

Matjaž Kavčič

Ljubljana, 2023

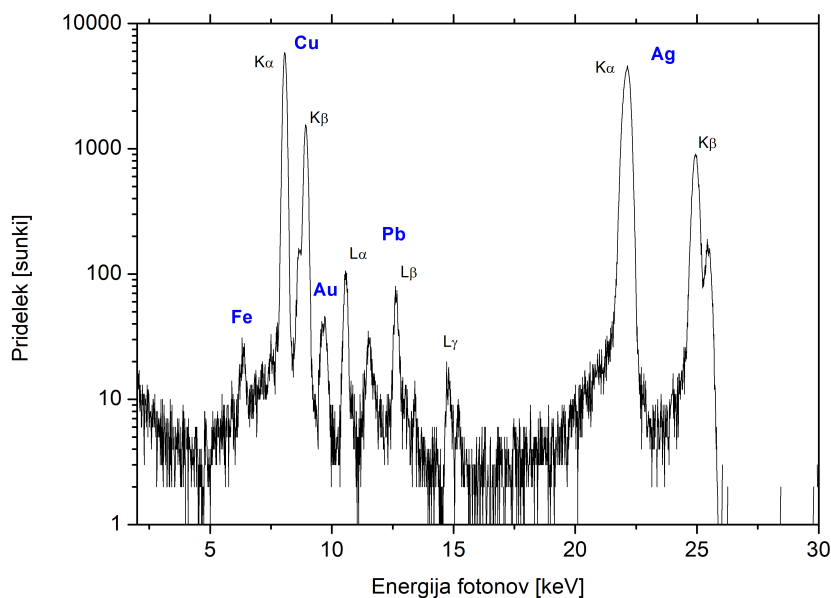
Kazalo

1	Uvod	3
2	Naloga	5
3	Osnove metode PIXE	6
4	Meritve in analiza	11
4.1	Eksperimentalna oprema	11
4.2	Zajemanje PIXE spektrov	14
4.3	Obdelava spektrov in rezultati	15
5	Vprašanja	18
6	Literatura	18

1 Uvod

Analitska metoda vzbujanja karakterističnih rentgenskih žarkov pri obsevanju tarče s protoni (angleško – **P**roton **I**nduced **X**-ray **E**mission - PIXE) temelji na meritvi karakterističnih rentgenskih spektrov, ki jih izseva vzorec, ko ga obstreljujemo s curkom protonov z energijo v področju MeV. Proton z energijo MeV pri svojem ustavljanju na poti skozi vzorec vzbuja in ionizira atome snovi. Ob razpadu vzbujenih stanj z vrzeli v notranjih atomskih lupinah se izsevajo karakteristični fotoni, ki se nahajajo v rentgenskem spektralnem področju. Energija izsevanih rentgenskih žarkov identificira prisotnost določenega elementa v vzorcu, intenziteta karakteristične spektralne črte, ki mu pripada, pa nosi informacijo o njegovi količini. Meritev izsevanih rentgenskih spektrov torej omogoča kvantitativno analizo koncentracije posameznih elementov v vzorcu. V primerjavi z analizo, ki temelji na vzbujanju karakterističnih rentgenskih spektrov pri obsevanju z elektroni in se uporablja v modernih elektronskih mikroskopih (metoda SEM EDS), metoda PIXE zagotavlja bistveno večjo občutljivost (do tisočkrat), ki je posledica manjšega zavornega sevanja, ki predstavlja glavni prispevek k ozadju merjenih spektrov.

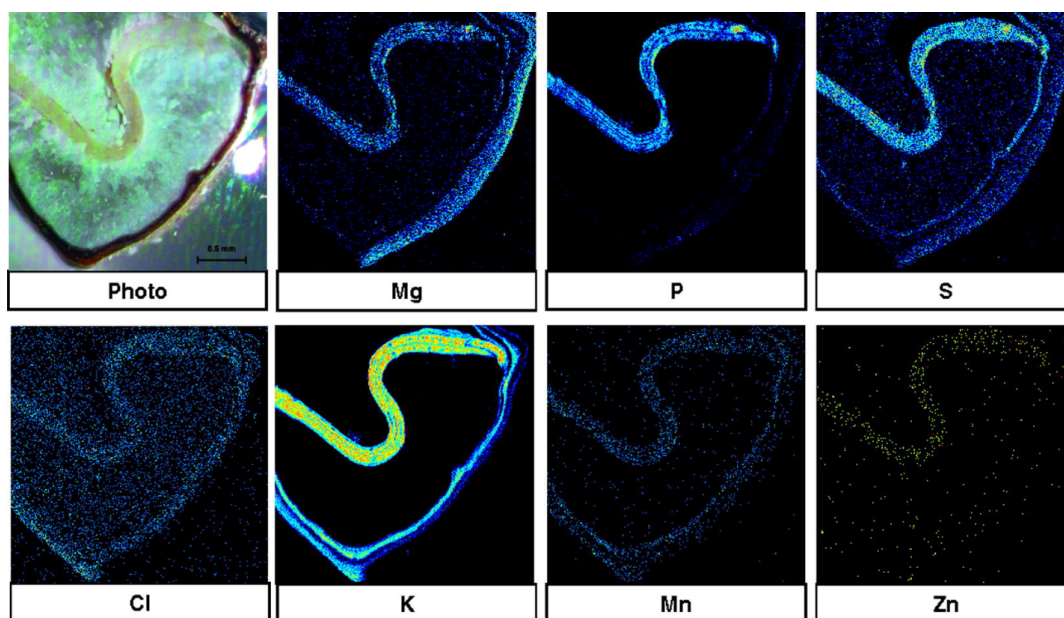
Začetek metode PIXE sega v leto 1970, ko je prišlo do razvoja polvodniških detektorjev rentgenskih žarkov, ki so z energijsko ločljivostjo in izkoristkom bistveno presegli scintilacijske števec, ki so se pred tem uporabljali v rentgenski spektroskopiji. Hkrati je takrat prišlo do zatona problematike nizkoenergijske jedrske fizike, ki se je odvijala na elektrostatskih pospeševalnikih, ki omogočajo pospešitev ionov nekje do 10 MeV. Razvoj analitskih metod z ionskimi žarki (metode IBA - Ion Beam Analysis) in njihova uporaba pri študiju različnih materialov sta zagotovila nadaljnjo uporabo nizkoenergijskih pospeševalnikov in tudi privedla do gradnje novih. Razvoj analitskih metod IBA je zahteval večjo natančnost različnih atomskih parametrov, kar je dodatno vzbudilo tudi osnovne raziskave v atomski fiziki.



Slika 1: Primer karakterističnega spektra PIXE, izmerjenega pri analizi srebrnega kovanca iz konca 18. stoletja. Pri meritvi smo uporabili protone z energijo 3 MeV, tok protonov na tarči je znašal približno 5-10 nA. V spektru jasno razločimo karakteristične spektralne črte posameznih elementov v kovancu, ki omogočajo natančno določitev njihovih masnih deležev.

V kasnejših letih se je metoda PIXE izpopolnjevala kot analitsko orodje za interdisciplinarne raziskave na različnih področjih, kot so biologija, okolje, medicina, geologija, arheometrija, raziskave materialov. K takšnemu razmahu so pripomogle predvsem naslednje lastnosti metode:

- izredno velika občutljivost (meja detekcije pod 1 ppm),
- metoda je kvantitativna in absolutna,
- možnost analize majhnih vzorcev (μg), kar skupaj z občutljivostjo pomeni, da je možno analizirati sledi elementov v količinah na nivoju pg,
- nedestruktivnost metode, kar omogoča analizo dragocenih objektov,
- razvoj metode mikro-PIXE (μPIXE), ki omogoča meritev ploskovne porazdelitve elementov v vzorcu z ločljivostjo v območju $1\text{ }\mu\text{m}^2$,
- protonski curek je mogoče tudi spustiti v zrak (zunanji žarek), kar omogoča analizo vzorcev v zunanji atmosferi.



Slika 2: Izmerjena porazdelitev elementov po površini prereza ajdovega semena z metodo μPIXE . Prečna dimenzija fokusiranega protonskega curka je znašala $1\text{ }\mu\text{m}^2$, izmerjena površina na sliki je velika $2.5 \times 2.5\text{ mm}^2$.

V Mikroanalitskem centru odseka F2 na Institutu Jožef Stefan izvajamo številne meritve z metodo PIXE. Vir protonov z energijo v področju MeV je tandemski elektrostatični pospeševalnik Tandetron. Pri eksperimentalni vaji bomo uporabljali protone z energijo 3 MeV. Meritve bomo opravljali na eksperimentalni postaji z zunanjim žarkom, ki se nahaja na žarkovni liniji -30° . Eksperimentalna postaja je opremljena z različnimi detektorskimi sklopi, pri vaji bomo uporabljali Si(Li) polvodniški detektor rentgenskih žarkov, ki se nahaja nad izhodom žarkovne linije in je nagnjen pod kotom 45° glede na smer protonskega žarka, ki vpada pravokotno na vzorec. Meritev v zraku omogoča enostavno menjavo vzorcev, ki jih pritrdimo na tarčni nosilec, ki se nahaja na motoriziranem gonioemtru, ki omogoča natančno premikanje vzorca. Za vzorce pri vaji smo izbrali različne kovinske zlitine ter nekaj kovancev.

2 Naloga

Izmeri rentgenske spektre nekaterih čistih (monoelementnih) tarč, opazuj strukturo karakterističnih črt v odvisnosti od vrstnega števila elementa in preveri energijsko kalibracijo. Meritve uporabi za nastavitve ustreznih eksperimentalnih parametrov, predvsem toka protonov na tarči in absorberjev pred detektorjem. Po nastavitvi parametrov izmeri PIXE spektre vzorcev kovinskih zlitin ter nekaterih kovancev, opravi analizo izmerjenih rentgenskih spektrov ter določi elementno sestavo merjenih vzorcev (masne deleže posameznih elementov v vzorcu).

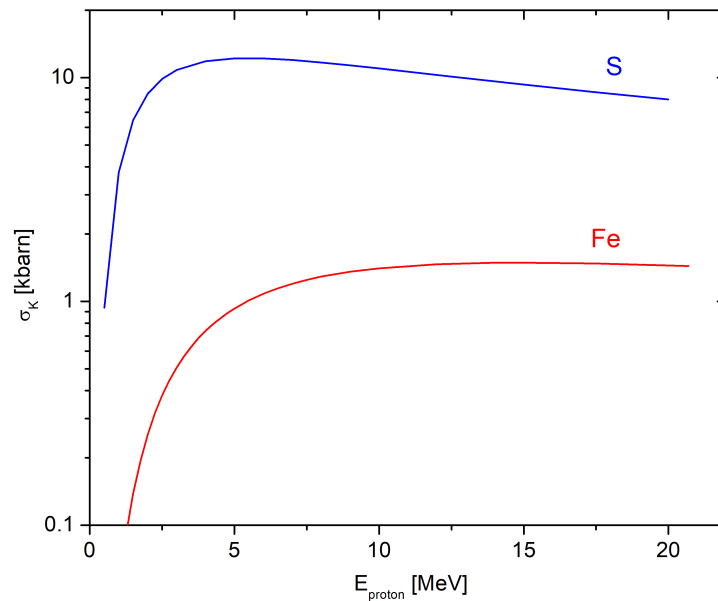
3 Osnove metode PIXE

Metoda PIXE temelji na detekciji izsevane rentgenske svetlobe pri vzbujanju vzorca z MeV protoni. Presek za produkcijo rentgenskih žarkov, ki tvorijo eno izmed karakterističnih spektralnih črt, označimo s σ_i^X , kjer indeks i označuje posamezno elektronsko lupino v atomu. Pri metodi PIXE običajno analiziramo ionizaciji lupin K in L. Najenostavnejše so razmere v lupini K, v primeru najizrazitejše spektralne črte $K\alpha$ (sevalni prehod $1s \rightarrow 2p$) lahko produkcijski presek zapišemo z naslednjo enačbo

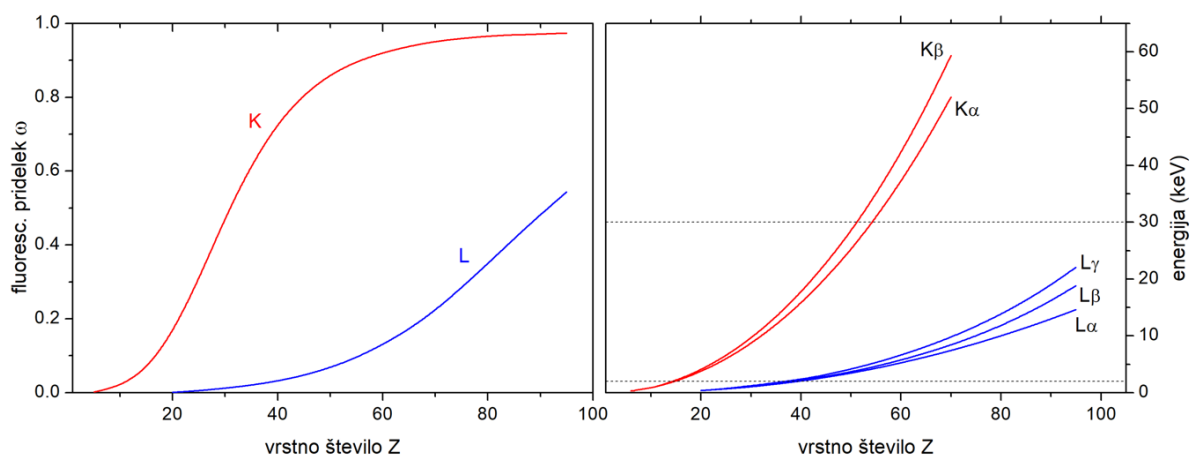
$$\sigma_K^X = \frac{\sigma_K \omega_K}{1 + K\beta/K\alpha} \quad (1)$$

V enačbi poleg razmerja intenzitet spektralnih črt $K\alpha$ in $K\beta$, nastopata ionizacijski presek σ_K ter fluorescenčni pridelek ω_K za lupino K. Enačba tako vsebuje količini, ki podajata oba temeljna procesa, ki privedeta do emisije rentgenskih fotonov. Osnovni proces je ionizacija notranjih atomskih lupin pri trku atoma s protonom. Zaradi coulombske interakcije med protonom in vezanimi elektroni, pride do izbitja enega izmed elektronov v notranji atomski lupini, to je do procesa ionizacije. Verjetnost za ionizacijo podaja ionizacijski presek σ_i . Ionizacijski presek lahko izračunamo v okviru različnih modelov, znotraj programov za analizo spektrov PIXE ponavadi uporabljamo preseke, izračunane v modelu ECPSSR, ki temelji na metodi ravnih valov (PWBA) in vključuje popravke zaradi odklona projektila v coulombnem polju jedra (C), popravke vezavne energije zaradi prisotnosti projektila (PSS), relativistični popravek (R) ter popravek zaradi izgube energije projektila (E). Teorija ECPSSR torej upošteva številne popravke, ki izboljšujejo ujemanje z eksperimentalnimi preseki, seveda pa številni modelski parametri zmanjšujejo preglednost fizikalne vsebine, vendar ostajajo uporabno orodje pri analitskem delu.

Po trku atoma s protonom le ta ostane v vzbujenem stanju z vrzeljo v notranji lupini. Takšno stanje atoma seveda ni stabilno in razpade. Tipični življenski časi teh vzbujenih stanj znašajo približno 10^{-16} s in so precej daljši od časa preleta protona skozi atom ($\sim$

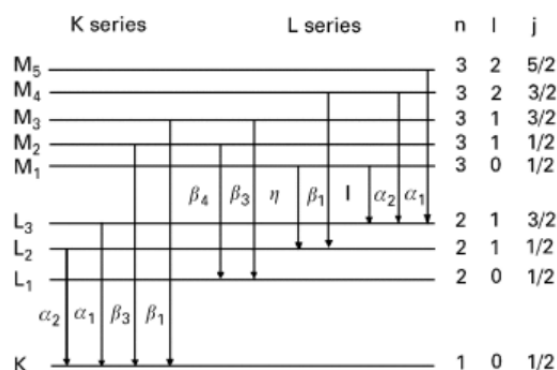


Slika 3: Presek za ionizacijo lupine K za atome žvepla in železa v odvisnosti od energije protonov. Preseki so izračunani z modelom ECPSSR.

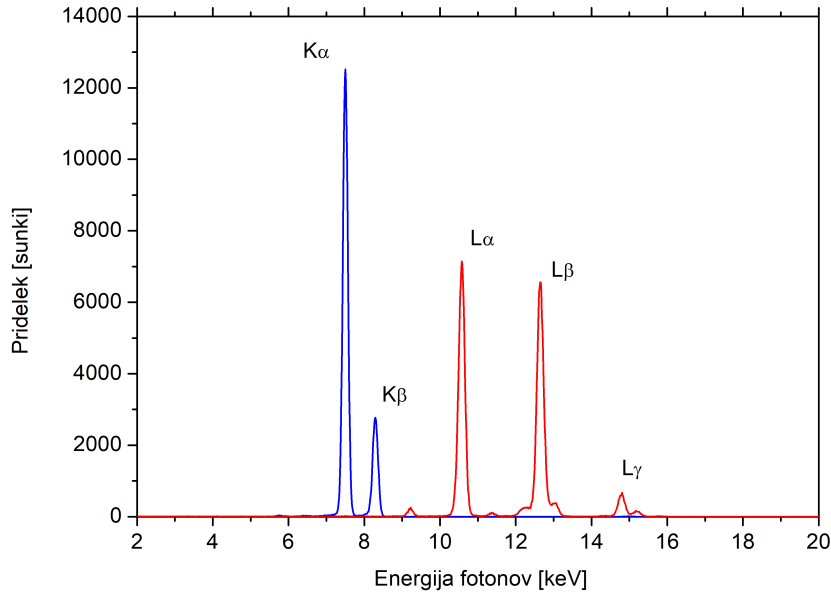


Slika 4: (*levo*) Fluorescenčni pridelek za lupini K in L in energija karaterističnih rentgenskih spektralnih črt (*desno*) v odvisnosti od vrstnega števila. Z vodoravnima črtama je označeno energijsko okno, znotraj katerega običajno zajemamo rentgenske spektre pri metodi PIXE.

10^{-18} s). Tako lahko razpad vrzeli v notranji lupini obravnavamo neodvisno od ionizacije. Razpad vzbujenega stanja z vrzeljo v notranji lupini poteka s preходом elektrona iz višje ležeče lupine. Energijo, ki se pri tem sprosti, lahko prevzameta foton ali elektron iz ene izmed višje ležečih lupin, ki se izsevata pri prehodu. Imamo torej dva razpadna kanala: sevalni razpad pri katerem se emitira karakteristični rentgenski foton ter Augerjev nesevalni razpad, pri katerem atom izseva elektron. Fluorescenčni pridelek ω_i podaja verjetnost za sevalni prehod, odvisen je od vrstnega števila in pri nizkih vrstnih številih hitro pada proti nič (slika 4, levo). Ker tudi energija izsevanih karakterističnih rentgenskih žarkov hitro pada z vrstnim številom elementa (slika 4, desno), močna absorpcija mehkih rentgenskih žarkov skupaj z majhnim fluorescenčnim pridelkom predstavlja ključno omejitev metode PIXE v tem področju. Običajno z metodo PIXE tako lahko analiziramo elemente $Z \geq 12$. Za detekcijo rentgenskih žarkov z energijo pod 1 keV uporabljamo detektorje z ultratankim plastičnim okencem, ki bolj učinkovito prepušča fotone nizkih energij kot okno iz Be debeline nekaj μm , ki je standardna izbira pri detektorjih rentgenske svetlobe. Na ta način lahko območje analize razširimo tudi k lažjim elementom.



Slika 5: Shematski prikaz najpomembnejših karaterističnih rentgenskih spektralnih črt, ki ustrezajo posameznim prehodom med notranjimi lupinami in njihove spektroskopske oznake.



Slika 6: Izmerjena spektra PIXE na čistih tarčah Ni in Pb. Medtem ko Ni spekter K sestavljata karakteristični dublet $K\alpha$, $K\beta$, glavnino spektra L, ki smo ga izmerili na tarči Pb, sestavlja triplet karakterističnih črt $L\alpha$, $L\beta$ in $L\gamma$.

Ker vrzel v notranji atomski lupini lahko zapolni katerikoli izmed višje ležečih elektronov, ki ustrezajo dipolnim izbirnim pravilom: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, imamo v rentgenskem spektru, ki je posledica razpada stanja z vrzeljo v ustrezni notranji lupini, skupino spektralnih črt. Običajno v rentgenski spektroskopiji uporabljamo spektroskopske oznake, pri katerih črto označimo z lego začetne vrzeli (npr. K, L, M, glej sliko 5). Najmočnejša črta posamezne skupine dobi indeks α , druga najmočnejša indeks β in tako naprej. Razmerja jakosti posameznih spektralnih črt so določena z verjetnostmi za ustrezni sevalni prehod. V analizi izmerjenih spektrov uporabljamo izračunane vrednosti razmerij, ki se zelo dobro ujemajo z eksperimentalnimi vrednostmi.

Poskusimo zdaj izračunati zvezo med pridelkom rentgenskih žarkov, ki jih izsevajo atomi določenega elementa v vzorcu in koncentracijo elementa v vzorcu. Najbolj enostaven je opis v primeru tanke tarče, kjer je debelina dovolj majhna, da lahko v prvem približku predpostavimo, da se energija protonov ob prehodu skozi tarčo ne spremeni. Presek protonskega žarka na vzorcu označimo s S , vzorec v času t zadene N_p protonov. Gostota protonskega toka na tarči je tako $j_p = N_p/(St)$. Število atomov vzorca znotraj preseka žarka z vzorcem označimo z N_i . Celotno število izsevanih rentgenskih žarkov, ki ustrezajo atomom i , tako zapišemo

$$Y_i^{tot} = \sigma_i^X j_p t N_i. \quad (2)$$

Vsi fotoni seveda ne dosežejo detektorja. Delež fotonov, ki jih zaznamo v detektorju, je podan s faktorjem $(\Delta\Omega/4\pi)\epsilon_i\eta_i$, ki vsebuje prostorski kot detektorja $\Delta\Omega$, njegov izkoristek ϵ_i ter prepustnost absorberjev med kristalom detektorja in tarčo η_i . Število atomov vzorca znotraj preseka žarka N_i je sorazmerno z maso: $N_i = m_i N_A / M_i$, kjer je M_i molska masa atomov i . Maso m_i lahko izrazimo z masno gostoto in volumnom obsevanega dela vzorca $N_i = (\rho_i N_A S d) / (M_i \cos\phi)$ in dobimo

$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\epsilon_i \eta_i \sigma_i^X}{M_i} \frac{q_i}{\cos\phi}. \quad (3)$$

Pri tem smo upoštevali, da je produkt $j_p St$ enak številu protonov N_p , ploskovno gostoto atomov $\rho_i d$ pa smo označili s q_i . V splošnem primeru je površina tarče lahko nagnjena glede na smer vpadnega žarka, kar upoštevamo s faktorjem $\cos\phi$, kjer ϕ označuje kot med smerjo vpadnih protonov in normalo na površino tarče. Če hočemo torej določiti ploskovno gostoto atomov, moramo natančno poznati število protonov, ki v času meritve zadenejo tarčo, ter prostorski kot detektorja. Ker prostorski kot zelo težko določimo dovolj natančno, pri analizi redko uporabljamo enačbo (3), pač pa bolj običajno uporabljamo umeritev s standardi.

Pri naši eksperimentalni vaji imamo opravka z meritvijo kovinskih zlitin. Izmeriti želimo masne deleže (koncentracije) posameznih elementov v vzorcu. Masni delež x_i lahko definiramo z delnimi gostotami ρ_i kot ρ_i/ρ , kjer je ρ gostota merjenega vzorca. Ker so tarče, ki jih merimo, debele (protoni se v tarči povsem ustavijo), moramo za izračun celotnega pridelka tarčo »razrezati« na tanke rezine, geometrijo postavitve shematsko prikazuje slika 7. Pridelek posamezne rezine lahko zapišemo z enačbo (3), upoštevajmo pravokoten vpad protonov na površino tarče ($\phi = 0$) in še absorpcijo rentgenskih žarkov posamezne rezine na poti skozi rezine nad njo do površine tarče in naprej do detektorja, ki gleda na tarčo pod kotom α

$$dY_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i}{M_i} \sigma_i^X(z) \exp(-\mu_i z / \cos\alpha) \rho_i dz. \quad (4)$$

Celotni pridelek dobimo s seštevanjem prispevkov posameznih rezin, torej z integracijo enačbe (4). Ker se z globino spreminja energija protona in s tem tudi presek za produkcijo, integracijo po globini prevedemo na integracijo po energiji. To dosežemo z vpeljavo zavorne sile, ki podaja izgubo energije protonov na enoto poti. Poznavanje zavorne sile je temeljno za uporabo vseh atomskih spektroskopskih metod, tudi metode PIXE. Pri analizi običajno uporabljamo algoritme, ki bazirajo na povprečju eksperimentalnih vrednosti (npr. program SRIM). Tipične vrednosti zavorne sile za protone so pri energiji 1 MeV nekaj 10 keV/ μm in so odvisne od vrste in gostote snovi. Z uporabo zavorne sile prevedemo torej globino v energijo protona z uporabo naslednje zveze

$$dz = \frac{dz}{dE} dE = dE / (dE/dz) = -\frac{dE}{\rho S(E)}, \quad (5)$$

kjer količina $S(E)$ označuje zavno silo deljeno z gostoto snovi. Zdaj lahko izračunamo pot, pri kateri se energija protona zmanjša z vpadne vrednosti E_0 na vrednost $E(z)$

$$z = \frac{1}{\rho} \int_{E(z)}^{E_0} \frac{dE}{S(E)}. \quad (6)$$

Vse količine v enačbi (4), ki so odvisne od energije protonov, združimo v faktorju debele tarče

$$T_i = \int_0^{E_0} \frac{\sigma_i^X(E)}{S(E)} \exp(-\mu_i z(E) / \cos\alpha) dE. \quad (7)$$

Z uporabo debelotarčnega faktorja lahko izmerjeni pridelek rentgenskih žarkov zapišemo z enačbo

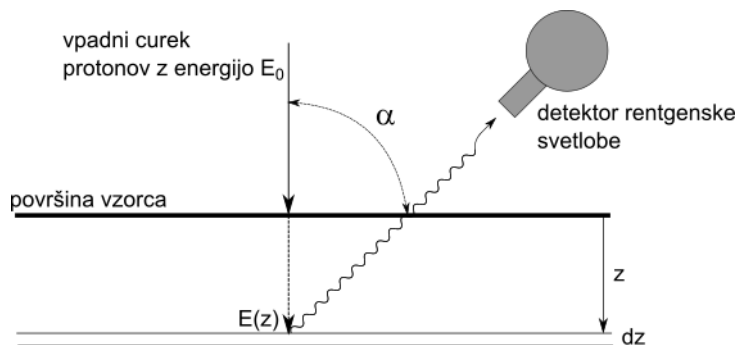
$$Y_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i T_i}{M_i} x_i. \quad (8)$$

Pridelek izmerjene karakteristične črte je sicer na prvi pogled sorazmeren z masnim deležem x_i , vendar pa je debelotarčni faktor T_i odvisen od deležev vseh elementov v vzorcu, saj vsi vplivajo na zavno silo ter absorpcijo fotonov v tarči. Pri analizi vzorcev je potrebno torej za določitev masnih deležev uporabljati iterativne postopke. Če se

v vzorcu nahajajo zgolj elementi, ki sevajo merljive rentgenske žarke, lahko uporabimo normalizacijski zahtevek

$$\sum_i x_i = 1. \quad (9)$$

Takšno normalizacijo s pridom uporabimo pri meritvi kovinskih zlitin. S tem se izognemo meritvi prostorskega kota in števila protonov, ki zadenejo tarčo (enačba 8) in precej poenostavimo meritev. Algoritmi, ki temeljijo na opisanem normalizacijskem postopku, so običajno numerično zelo stabilni in pri analizi izračunane koncentracije hitro (zgolj nekaj korakov) skonvergirajo h končnim vrednostim.



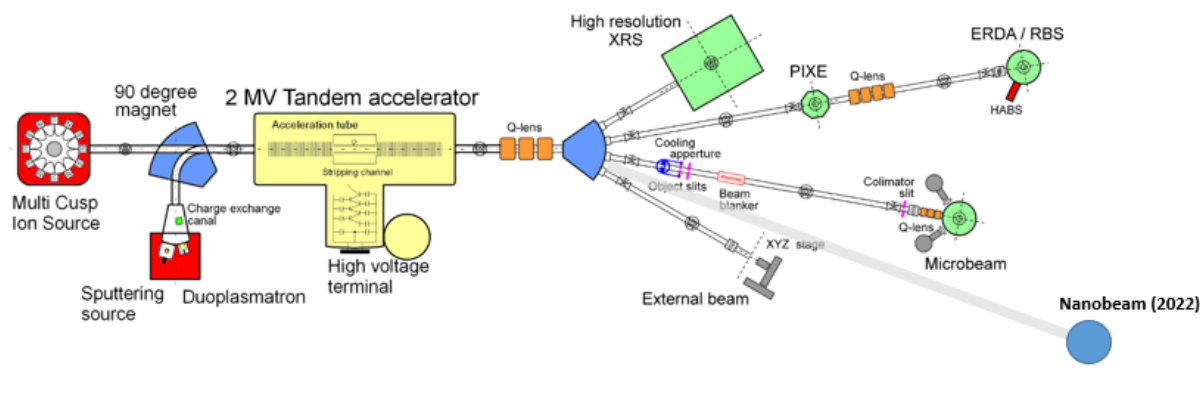
Slika 7: Vzbujanje rentgenske emisije v debeli tarči.

4 Meritve in analiza

4.1 Eksperimentalna oprema

Oprema za izvedbo meritev spektrov PIXE je shematično prikazana na sliki 8 in fotografiji na sliki 9. Vir protonov z energijo nekaj MeV je 2 MV elektrostatski tandemski pospeševalnik **Tandetron**. V enem izmed ionskih izvorov, ki se nahajajo pred pospeševalnikom, pripravimo negativno nabite ione H^- , ki jih z ekstrakcijsko napetostjo približno 20 kV pospešimo proti 90-stopinjskem analizatorskem magnetu, za katerim vstopijo v pospeševalno cev. V prvi stopnji pospeševanja vodikovi ioni pridobijo polovico končne energije, ki jo določa visoka napetost na terminalu (v našem primeru 1,5 MV). Po prehodu skozi tanko cevko napolnjeno z dušikom (slačilni kanal), ki se nahaja v sredini pospeševalne cevi, negativne ione H^- »slečemo« in tako nastale protone še enkrat pospešimo s terminalsko napetostjo do končne energije. V tandemskem pospeševalniku torej visoko napetost izkoristimo v dveh stopnjah in tako pri dani napetosti terminala dosežemo višje energije kot pri enostavnejših elektrostatskih pospeševalnikih tipa Van de Graaff. Protonski žarek po izhodu iz pospeševalne cevi oblikujemo s tripletom elektrostatskih kvadrupolnih leč in ga potem s preklopnim magnetom usmerimo v ustrezno žarkovno cev.

Na začetku žarkovne linije z zunanjim žarkom kmalu za preklopnim magnetom se nahajajo vodno hlajene objektne zaslonke s katerimi ustrezno obrežemo prečni dimenziji protonskega curka. V nadaljevanju linije sledijo dodatne zaslonke s katerimi kolimiramo protonski curek, sledi par magnetnih kvadrupolov s katerimi fokusiramo curek protonov pred izhodom na dimenzijo nekaj $10\ \mu m$. Razdalja med objektnimi zaslonkami in magnetno kvadrupolno lečo znaša 550 cm, razdalja med lečo in zaključkom linije pa 74 cm. Pred samim zaključkom linije je vanjo integrirana še naprava, ki omogoča meritve (normalizacijo) protonske doze. V vakuumskem ohišju je vgrajen poseben propeler, ki ima lameli izdelani iz ogljika in prevlečeni s tanko plastjo zlata, in polvodniški detektor nabitih delec. Propeler periodično seka protonski curek, detektor pa zajema spekter protonov, ki se povratno sipljejo na lamelah propelerja. Površina vrha v spektru, ki ustreza sipanju na tanki plasti zlata, je sorazmerna toku protonov in omogoča natančno določitev protonske doze pri meritvi PIXE.



Slika 8: Shematska slika tandemskega pospeševalnika Tandetron, s katerim pripravimo curek protonov z energijo 3 MeV, ki jih uporabljamo za vzbujanje vzorcev pri analitski metodi PIXE. Merilna postaja z zunanjim žarkom se nahaja na žarkovni cevi pri -30° .

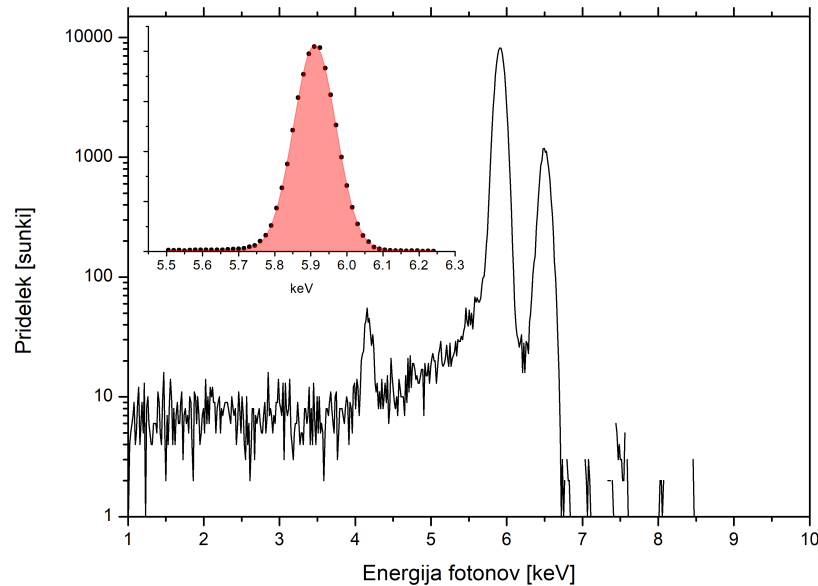


Slika 9: Fotografija eksperimentalne hale s pospeševalnikom in žarkovnimi linijami s posameznimi merilnimi postajami.

Linijo zaključuje tenak izhodni rilec, ki omogoča, da vzorec čimbolj približamo izhodu linije in hkrati s svojimi robovi ne zastira pogleda detektorjem, ki jih želimo čimbolj približati vzorcu. Da zadržimo majhno dimenzijo protonskega curka tudi po prehodu v zrak, je potrebno minimizirati sipanje v izhodnem okencu, ki loči vakuum v žarkovni cevi od zunanje atmosfere. V ta namen je v izhodnem rilcu vgrajeno ultra tanko okence iz silicijevega nitrida. Debelina okenca znaša 200 nm, pritrjeno je na silicijev okvir dimenzije $3 \times 3 \text{ mm}^2$, ki je z vitonsko objemko stisnjen v zadnji del izstopnega rilca. Celotna konstrukcija omogoča, da vzorec približamo izstopnemu rilcu do razdalje zgolj nekaj mm in s tem zmanjšamo tudi sipanje protonov v zračni reži med izhodnim oknom in površino vzorca, kar zagotavlja prečno dimenzijo protonskega curka na tarči $\sim 50 - 100 \text{ }\mu\text{m}$.

Za detekcijo spektrov PIXE bomo uporabljali polvodniški detektor Si(Li), ki se nahaja nad žarkovno cevjo pod kotom 45° glede na smer protonskega curka. Po specifikah proizvajalca znaša energijska ločljivost detektorja 138 eV pri energiji 5.9 keV, ki ustreza manganovi karakteristični črti $K\alpha$, ki jo seva radioaktivni vir ^{55}Fe in jo običajno uporabljamo pri karakterizaciji detektorjev. Aktivna površina detektorja znaša 30 mm^2 , vstopno berilijevo okence je debelo $7,5 \text{ }\mu\text{m}$, delovna razdalja detektorja od vzorca pa je približno 4 cm. Detektor napajamo preko visokonapetostnega usmernika z napetostjo -800 V . Signale iz predojačevalnika, ki je sestavni del detektorja, vodimo na vhod enote za digitalno procesiranje signalnih pulzov in njihovo obdelavo z večkanalnim analizatorjem (model DXP-XMAP proizvajalca XiA).

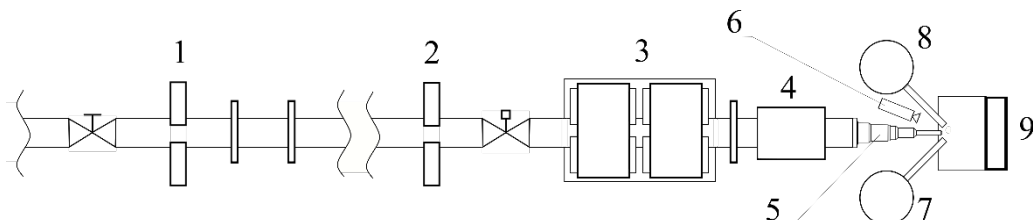
Slika 10 prikazuje spekter radioaktivnega izvora ^{55}Fe posnet z detektorjem, ki ga uporabljamo pri vaji. Posnet spekter predstavlja prenosno funkcijo detektorja. Kot vidimo v levem zgornjem kotu slike lahko najizrazitejšo črto v spektru $K\alpha$ dobro opišemo z Gaussovo funkcijo s širino $138,6 \text{ eV} \pm 0,4 \text{ eV}$, kar se ujema z nominalno ločljivostjo detektorja, ki jo navaja proizvajalec. Pri energiji fotonov, ki je večja od vezavne energije elektronov v silicijevi lupini K, lahko pride do produkcije karakterističnih fotonov v Si, ki v manjšem



Slika 10: Manganovi karakteristični črti $K\alpha$ in $K\beta$, ki ju seva izvor ^{55}Fe , posneti z detektorjem Si(Li), ki ga uporabljamo na zunanjem žarku. Prispevek na nizkoenergijskem repu ustreza vrhu pobega manganove črte $K\alpha$.

deležu lahko pobegnejo iz detektorja. V spektru se tako pojavi dodatni vrh (vrh pobega, ang. "escape peak"), ki je od glavnega vrha premaknjen za 1,74 keV kar ustreza energiji silicijeve karakteristične črte $K\alpha$. Relativna jakost vrhov pobega tipično znaša okoli 1 % primarnega vrha in jih je potrebno vključiti v analizo spektrov. Lahko se zgodi, da vrhovi pobega najmočnejših črt v spektru po svoji energiji sovpadajo z energijo karakterističnih črt drugih elementov in jih zakrijejo ter s tem poslabšajo občutljivost in otežijo njihovo analizo. Takšnih primerov sovpadanja je kar precej, omenimo lahko sovpadanje fosforjeve črte $K\alpha$ pri energiji 2,01 keV z vrhom pobega kalcijeve črte $K\alpha$, ki znaša 3,69 keV - 1,74 keV = 1,95 keV, ki tako omejuje občutljivost detekcije fosforja v vzorcih z visoko vsebnostjo kalcija.

Poleg detektorja Si(Li) je merilna postaja na zunanjem žarku opremljena še s spektrometrom PB-WDS (Parallel Beam Wavelength Dispersive), ki omogoča meritve posamezne spektralne črte s precej višjo energijsko ločljivostjo ($\Delta E/E \sim 10^{-3}$) in pa detektorjem iz zelo čistega germanija, ki je namenjen meritvam sevanja gama, ki dopolnjujejo meritve PIXE in omogočajo določitev koncentracije lahkih elementov v homogenih debelih tarčah, ki jih z metodo PIXE ne zaznamo. Shematski prikaz žarkovne linije prikazuje slika 11.



Slika 11: Shematski prikaz žarkovne linije z zunanjim žarkom. (1) Vodno hlajene objektne zaslonke, (2) kolimatorske zaslonke, (3) kvadrupolna magnetna leča, (4) propeler za merjenje doze, (5) izhodni rilec, (6) mikroskop, (7) detektor rentgenske svetlobe, (8) detektor gama, (9) motorizirani goniometer za nastavitve in premikanje vzorca.

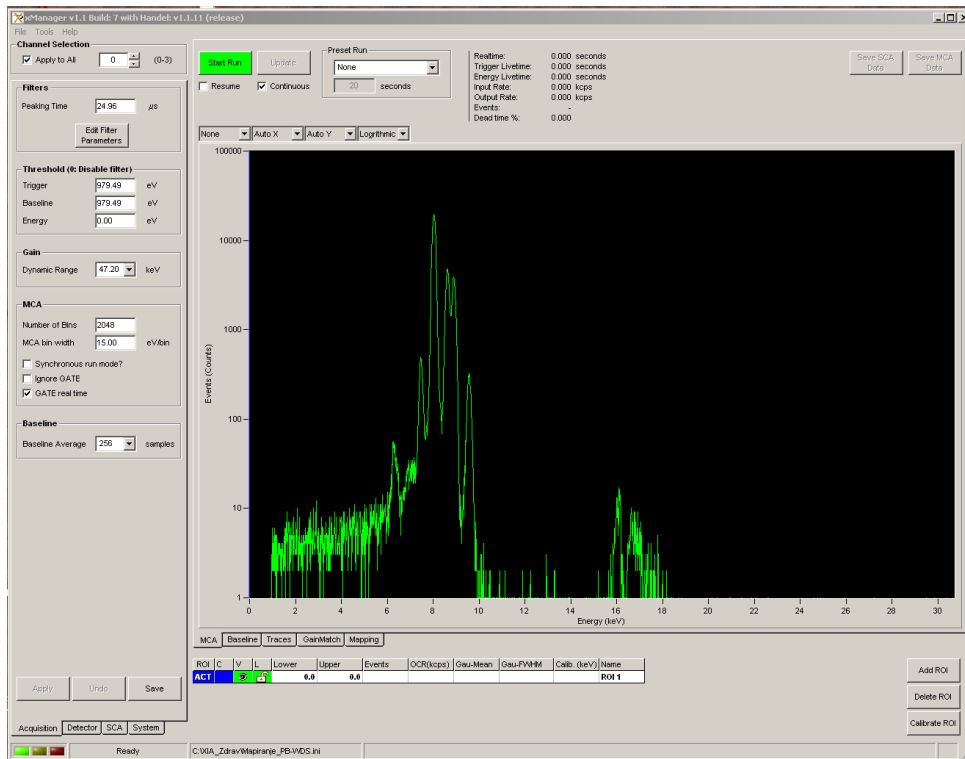
4.2 Zajemanje PIXE spektrov

Izvedba meritev poteka z uporabo programa **xManager** (slika 12), ki skrbi za nastavitve parametrov digitalnega procesorja in večkanalnega analizatorja ter prikazovanje izmerjenih spektrov. Bližnjico do programa najdemo na namizju merilnega računalnika. Detektor Si(Li), ki ga uporabljamo pri vaji, je priključen na kanal 0, tako da v meniju **Channel Selection** izberemo 0, meritev enostavno poženemo z ukazom **Start Run**. Čas zajemanja posameznega spektra je seveda odvisen predvsem od toka na tarči, pa tudi od same sestave vzorca, saj se produkcijski preseki rentgenskih žarkov za različne elemente precej razlikujejo. Tok na tarči omejuje hitrost štetja pri kateri še ne pride do kopičenja sunkov v detektorju (pile-up), ki privede do podvojevanja vrhov in poveča ozadje. Običajno tako pri meritvi kovinskih zlitin tok protonov na tarči omejimo na nekaj nA in s tem preprečimo kopičenje pulzov. Čas meritve posameznega spektra narekuje statistična negotovost. Pri meritvi fotonov ocenimo negotovost izmerjenega pridelka fotonov N iz Poissonove porazdelitve, za katero velja:

$$N = \bar{N} \pm \sqrt{\bar{N}} = \bar{N} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}} \right) \quad (10)$$

Če hočemo izmeriti pridelok posamezne spektralne črte s statistično negotovostjo 0.1%, mora torej izmerjeni pridelok znašati 10^6 sunkov. Običajni čas zajemanja posameznega spektra pri naših meritvah kovinskih zlitin znaša nekaj minut.

Po oceni in nastavitvi osnovnih parametrov meritve bomo začeli s spektri čistih (monoelementnih) tarč, preden se lotimo meritev vzorcev kovinskih zlitin in kovancev, katerih sestavo bomo določali v okviru vaje. Izmerjeni spektri čistih tarč nam lahko služijo za energijsko kalibracijo, v našem primeru jih bomo uporabili predvsem za nastavitve eks-

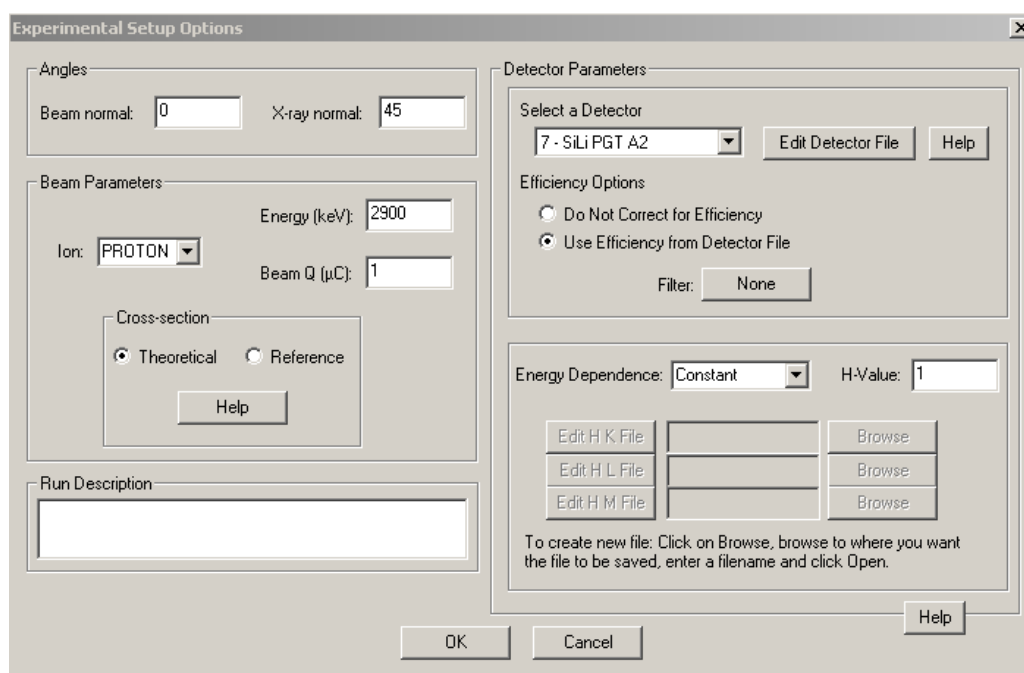


Slika 12: PIXE spekter slovenskega tolarkega kovanca pri vzbujanju s curkom protonov z energijo 3 MeV, kot ga prikaže večkanalni analizator. V spektru so vidni vrhovi, ki ustrezajo karakterističnim spektralnim črtam posameznih elementov v kovancu.

perimentalnih parametrov (tok protonov na tarči, absorberji pred detektorjem). Hkrati bomo z izmenično meritvijo tarč lahkih in težkih elementov lahko opazovali tipično multipletno strukturo karakterističnih spektralnih črt K in L (slika 6).

4.3 Obdelava spektrov in rezultati

Obdelava izmerjenih spektrov, ki privede do končnih koncentracij posameznih elementov v merjenem vzorcu, poteka s programskim paketom **GUPIXWIN**, ki je bil razvit posebej za potrebe analize in obdelave spektrov PIXE <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/>. Program ima vgrajene številne knjižnice z atomskimi parametri in omogoča relativno enostavno uporabo. V orodni vrstici v meniju **File** najprej v program naložimo enega izmed izmerjenih spektrov. Ker je potrebno tudi pri obdelavi spektrov najprej definirati pretvorbo iz kanalske v energijsko skalo, najprej naložimo kalibracijski spekter izmerjen z uporabo čistih tarč in z vnosom lege karakterističnih vrhov ter njihovih referenčnih energij opravimo energijsko kalibracijo. Po opravljeni kalibraciji v orodni vrstici odpremo meni **Setup** in med ponujenima opcijama izberemo **Iterative matrix element solution**. Zatem odpremo uporabniško okno **Experimental Setup Options** (slika 13) v katerem definiramo vse ključne parametre naše eksperimentalne postavitve. Pri izbiri produkcijskih presekov odključamo opcijo **Theoretical**. Programski paket GupixWin uporablja teoretične ionizacijske preseke izračunane z modelom ECPSSR. V ponujenem naboru detektorjev izberemo detektor z oznako Si(Li) PGT A2 PIXE, ki ga uporabljamo pri naših meritvah. Potrebno je aktivirati opcijo **Filter** in vnesti ustrezno debelino zračne reže (razdalja med vzorcem in detektorjem) ter morebitne dodatne absorberje, ki smo jih dodali pred detektor. Pri protonski dozi na tarči (**Beam Q**) vnesemo poljubno od nič različno vrednost, podobno velja tudi za instrumentalno konstanto detektorja **H**. Slednja vsebuje podatke o prostorskem kotu detektorja in jo običajno umerimo z uporabo standardov. Ker pri naših meritvah kovinskih zlitin uporabljamo normalizacijski zahtevek (enačba 9), izračunane koncentracije niso odvisne od vrednosti parametra H in doze protonov, saj se v računu

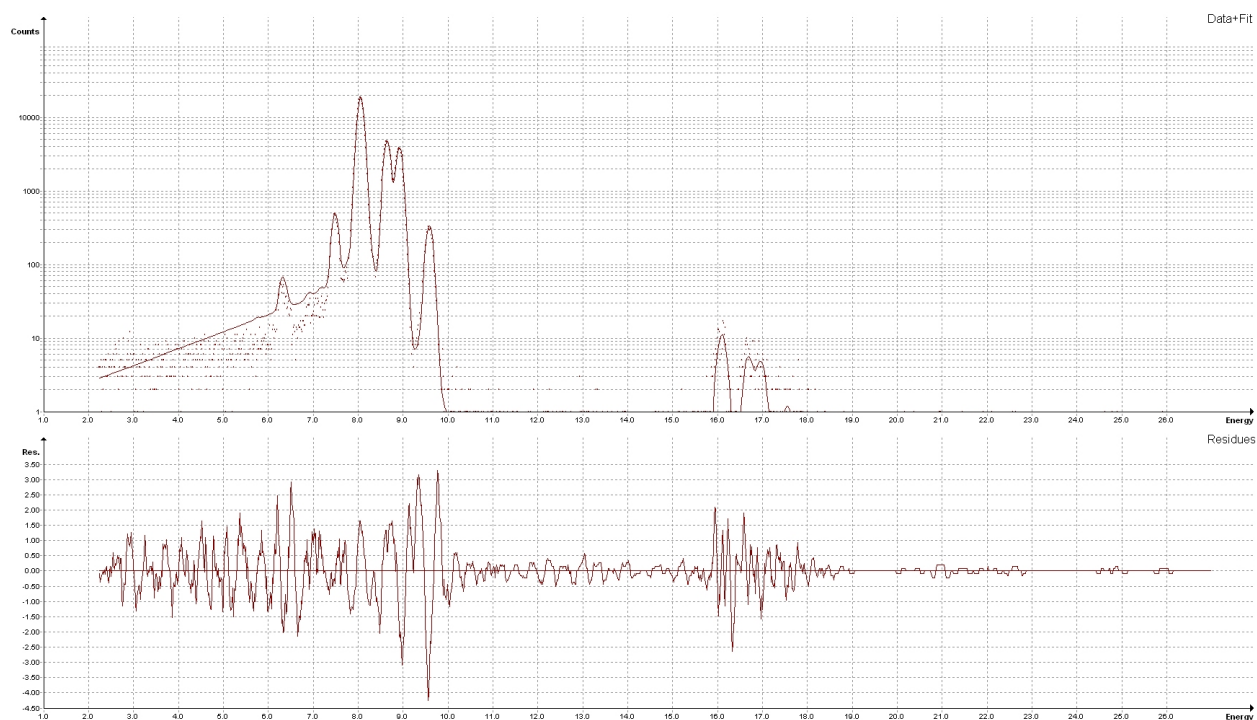


Slika 13: Uporabniško okno za vnos parametrov eksperimentalne postavitve.

pokrajšajo. To lahko tudi sami preverite s ponovno analizo s spremenjenimi vrednostmi obeh parametrov, ki privede do enakih koncentracij.

V naslednjem koraku v orodni vrstici izberemo meni **Sample** in najprej pri opciji **Sample Structure** izberemo debelo tarčo, zatem pa v **Matrix Element Solution** izberemo **Define Fit Elements**, ki omogoča vnos karakterističnih črt posameznih elementov. Nadaljujemo z dodajanjem elementov, katerih prispevke lahko razberemo v izmerjenem spektru in na koncu odkljukamo opcijo **Normalize Concentrations to 100%**. Preden zaženemo postopek prilagajanja in izračuna končnih koncentracij v orodni vrstici izberemo meni **Fit Details** v katerem definiramo energijsko območje prilagajanja, število vrhov nakopičenja (pile-up) in začetne vrednosti parametrov, ki podajata širino merjenih vrhov, ki je odvisna od ločljivosti detektorja. Po končanem prilagajanju dobimo na zaslonu primerjavo izmerjenega spektra z modelskim, v tekstovnem oknu, ki ga odpremo z ukazom **ViewStats**, pa se izpišejo vsi končni parametri vključno z izračunanimi koncentracijami in napakami. Poleg koncentracij posameznih elementov v vzorcu, program izračuna tudi detekcijsko limito (LLD) za vsak vnešeni element.

Na sliki 14 vidimo končni rezultat prilagajanja modelskega spektra izmerjenemu spektru PIXE tolarskega kovanca, ki je prikazan na sliki 12. Modelski spekter se lepo ujema z izmerjenim in omogoča natančen izračun masnih deležev posameznih elementov v kovancu. V tabeli 1 so zbrane koncentracije posameznih elementov, ki smo jih prideli z analizo merjenega spektra. Izračunane koncentracije lahko primerjamo z okvirnimi vrednostmi, ki jih na svoji spletni strani navaja Banka Slovenije (<https://www.bsi.si/bankovci-in-kovanci/slovenski-tolar/kovanci>) in znašajo 78% Cu, 20% Zn in 2% Ni. Poleg navedenih elementov smo v analizo vključili tudi železo, vendar je zaradi delnega prekrivanja morebitne šibke železove črte $K\alpha$ ($E = 6,40$ keV) z vrhom pobega, ki ustreza bakrovi spektralni črti $K\alpha$ ($8,05$ keV - $1,74$ keV = $6,31$ keV), izračunana koncentracije železa nenatančna in primerljiva z detekcijsko limito, tako da prisotnosti železa v vzorcu ne moremo nedvoumno potrditi.



Slika 14: Končni rezultat prilagajanja modelskega spektra izmerjenemu spektru PIXE tolarskega kovanca. V model za prilagajanje smo dodali karakteristične črte elementov Fe, Ni, Cu in Zn.

Tabela 1: Koncentracije posameznih elementov v kovancu za 1 SIT dobljene z analizo spektra PIXE, izmerjenega pri vzburjanju s 3 MeV protoni. Izračunana spodnja meja detekcije elementov v kovancu pri dani meritvi znaša tipično nekaj 100 ppm (ppm = part per million = $\mu\text{g/g} = 10^{-6}$.)

element	konc.	LLD
Fe	$(0.61 \pm 0.36)\%$	654 ppm
Ni	$(1.658 \pm 0.055)\%$	421 ppm
Cu	$(79.20 \pm 0.45)\%$	259 ppm
Zn	$(19.09 \pm 0.21)\%$	626 ppm

5 Vprašanja

- Kateri so možni načini razpada vzbujenega stanja atoma z vrzeljo v notranji lupini? Kaj nam pove fluorescenčni pridelek in kakšna je njegova odvisnost od vrstnega števila atoma? Katere elemente lahko detektiramo z metodo PIXE in kaj omejuje detekcijo lahkih elementov?
- Pojasni izvor karakterističnih črt v rentgenskem spektru, njihove spektroskopske oznake ter karakteristično strukturo rentgenskih spektrov K in spektrov L.
- Opiši osnovne karakteristike tandemskega pospeševalnika, ki ga uporabljamo kot izvor protonov z energijo MeV (delovanje ionskega izvora, optični elementi, ki jih uporabljamo pri transportu nabitih delecev skozi pospeševalnik, vakuumski sistem, . . .) ter princip delovanja polvodniškega Si(Li) števca s katerim detektiramo izsevane rentgenske žarke.

6 Literatura

- [1] Žiga Šmit, *Spektroskopske metode s pospešenimi ioni*, Zbirka izbranih poglavij iz fizike, DMFA Slovenije, 2006.
- [2] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley & Sons, Chicester 1988.
- [3] W.R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experimentss*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987.
- [4] G. Zschornack, *Atomdaten für die Röntgen-spektralanalyse*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1989).
- [5] K. Isaković, M. Petric, Z. Rupnik, Ž. Šmit, P. Pelicon, M. Kelemen, M. Vereš, P. Pongrac, P. Vavpetič and M. Kavčič, Nucl. Instrum. Methods B 510 (2022) 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.11.002>