# Meritev elementne sestave kovinskih zlitin z metodo PIXE

Navodilo za eksperimentalno vajo v okviru predmeta Praktikum IV

Matjaž Kavčič

Februar 2008

# KAZALO

UVOD	3
NALOGA	4
OSNOVE METODE PIXE	5
MERITVE	9
EKSPERIMENTALNA OPREMA	9
ZAJEMANJE PIXE SPEKTROV 1	10
OBDELAVA SPEKTROV IN REZULTATI	12
VPRAŠANJA	14
LITERATURA	15

## Uvod

Analitska metoda vzbujanja karakterističnih rentgenskih žarkov pri obsevanju tarče s protoni (angleško – **P**roton Induced **X**-ray Emission PIXE) temelji na detekciji karakterističnih rentgenskih spektralnih črt, ki jih izseva vzorec, ko ga obstreljujemo s protoni z energijo v področju MeV. Proton z energijo MeV pri svojem ustavljanju v snovi vzbuja in ionizira atome snovi. Ob razpadu vzbujenih stanj z vrzelmi v atomskih lupinah se izsevajo karakteristični fotoni, ki v primeru prehodov med notranjimi lupinami atoma ležijo v rentgenskem spektralnem področju. Energija izsevanih rentgenskih žarkov karakterizira atome elementa v snovi in tako omogoča natančno določitev elementne sestave merjenega vzorca.



**Slika 1**:Primer karakterističnega spektra PIXE, izmerjenega pri analizi srebrnega kovanca iz konca 18. stoletja. Pri meritvi smo uporabili protone z energijo 2 MeV, tok protonov na tarči je znašal približno 5-10 nA. V spektru jasno razločimo karakteristične spektralne črte posameznih elementov v vzorcu, ki omogočajo natančno določitev elementne sestave vzorca.

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 števce, ki so se pred tem uporabljali v rentgenski spektroskopiji. V kasnejših letih se je metoda PIXE izpopolnjevala kot analitsko orodje za raziskave na različnih interdisciplinarnih 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)
- $\circ$  možnost analize majhnih µg vzorcev, kar skupaj z občutljivostjo pomeni, da je možno analizirati sledi elementov v vzorcih v količinah pg
- o nedestruktivnost metode, ki omogoča analizo dragocenih objektov
- $\circ\,$  razvoj metode  $\mu PIXE,\,$  ki omogoča določitev porazdelitve elementov v zorcu ter raziskave na območju 1  $\mu m^2$
- protonski curek je mogoče tudi spustiti v zrak (zunanji žarek), kar omogoča analizo materialov in objektov, ki jih ni mogoče vstaviti v vakuumsko komoro

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 2 MeV. Na žarkovni liniji  $-10^0$  je instalirana eksperimentalna postaja za meritve s standardno metodo PIXE, v kateri izvajamo tudi meritve v okviru eksperimentalne vaje. Merilna postaja je opremljena z dvema Si(Li) polvodniškima detektorjema rentgenskih žarkov. Za vzorce pri vaji smo izbrali različne kovinske zlitine ter nekaj kovancev.

### Naloga

Izmeri PIXE spektre vzorcev kovinskih zlitin ter nekaterih kovancev. Spektre energijsko kalibriraj s pomočjo meritev karakterističnih spektrov čistih (monoelementnih) tarč. Z analizo izmerjenih rentgenskih spektrov določi elementno sestavo (masne deleže) merjenih vzorcev.

### 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 spektralnih črt, označimo s  $\sigma_i^X$ . Najenostavnejše so razmere v lupini K. V primeru najizrazitejše spektralne črte K $\alpha$  (sevalni prehod 1s-2p) lahko produkcijski presek zapišemo z naslednjo enačbo

$$\sigma_i^X = \frac{\sigma_i \omega_i}{1 + K_\beta / K_\alpha} \tag{1}$$

V enačbi poleg razmerja intenzitet spektralnih črt K $\alpha$  in K $\beta$ , nastopata še ionizacijski presek  $\sigma_i$  ter fluorescenčni presek  $\alpha_i$ . 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 v notranjih atomskih lupinah lahko pride do izbitja enega izmed elektronov v notranji atomski lupini, to je do procesa ionizacije. Verjetnost za ionizacijo podaja ionizacijski presek  $\sigma_i$ . Presek za ionizacijo lahko izračunamo v okviru različnih modelov, znotraj programov za analizo PIXE spektrov ponavadi uporabljamo ionizacijske preseke, izračunane v modelu ECPSSR, ki temelji na metodi ravnih valov (PWBA) in vključuje popravke zaradi odklona projektila v coulombskem 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.



*Slika 2*:*Presek za ionizacijo lupine K za atome žvepla in železa v odvisnosti od energije protonov. Preseki so izračunani z modelom ECPSSR.* 

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 življenjski časi teh vzbujenih stanj znašajo približno  $10^{-16}$  s in so precej daljši od časa preleta protona skozi atom  $(10^{-18} s)$ . Tako lahko razpad vrzeli v notranji lupini obravnavamo neodvisno od ionizacije. Razpad vzbujenega stanja z vrzeljo v notranji lupini poteka s prehodom elektrona iz višje ležeče lupine. Energija,

ki se pri tem sprosti, pa se lahko porabi za izsevanje fotona ali pa emisijo elektrona iz ene izmed višje ležečih lupin. Imamo torej dva razpadna kanala: sevalni razpad, pri katerem se emitira karakteristični rentgenski foton, ter Augerjev razpad, pri katerem atom izseva elektron. Fluorescenčni pridelek  $\alpha_i$ , ki nastopa v enačbi (1), podaja verjetnost za sevalni prehod. Fluorescenčni pridelek je odvisen od vrstnega števila in pri nizkih vrstnih številih hitro pada proti nič. Ker tudi energija izsevanih karakterističnih rentgenskih žarkov hitro pada z vrstnim številom elementa, 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  $Z \ge 12$ .



Slika 3: Fluorescenčni pridelek za lupini K in L v odvisnosti od vrstnega atomskega števila.

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). Najmočnejša črta posamezne skupine dobi indeks  $\alpha$ , druga najmočnejša indeks  $\beta$  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. Presek protonskega žarka na vzorcu je A, vzorec v času t zadene  $N_p$  protonov. Gostota protonskega toka na tarči je tako  $j_p = N_p/At$ . Število atomov vzorca znotraj preseka žarka z vzorcem označimo z  $N_i$ . Celotno število izsevanih rentgenskih žarkov, ki ustrezajo atomom *i*, tako zapišemo

$$Y_i^{tot} = \sigma_i^X j_p t N_i \tag{2}$$

Vsi fotoni seveda ne dosežejo detektorja. Delež fotonov, ki jih zaznamo v detektorju, je podan s faktorjem  $(\Delta \Omega/4\pi)\varepsilon_i\eta_i$ , ki vsebuje izkoristek detektorja  $\varepsilon_i$  ter prepustnost absorberjev med kristalom detektorja in tarčo. 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  $N_i = \rho_i N_A A d/(M_i cos \alpha)$  in dobimo

$$Y_{i} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_{p} N_{A} \frac{\varepsilon_{i} \eta_{i} \sigma_{i}^{X}}{M_{i}} \frac{q_{i}}{\cos \alpha}.$$
(3)

Pri tem smo upoštevali, da je produkt  $j_pAt$  enak številu protonov  $N_p$ , ploskovno gostoto atomov  $\rho_i d$  pa smo označili s  $q_i$ .Faktor  $\cos \alpha$  ponazarja dejstvo, da je v splošnem primeru tarča nagnjena proti žarku za kot  $\alpha$ . 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.



Slika 4:Spektroskopske oznake karakterističnih spektralnih črt, ki ustrezajo prehodom med notranjimi lupinami, ter njihove energije v odvisnosti od vrstnega števila. Z vodoravnima črtama je označeno energijsko okno, znotraj katerega običajno zajemamo rentgenske spektre pri metodi PIXE. Za analizo lahkih elementov torej uporabljamo spektralne črteK, za težje elemente pa črte L.

Pri eksperimentalni vaji v okviru praktikuma imamo opravka z meritvijo kovinskih zlitin. Izmeriti želimo torej masne deleže (koncentracije) posameznih elementov v vzorcu. Masni delež  $x_i$  lahko definiramo z delnimi gostotami  $\rho_i$  kot  $\rho_i / \rho$  kjer je  $\rho$  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. Pridelek posamezne rezine lahko zapišemo z enačbo (3), upoštevati pa moramo še absorpcijsko rentgenskih žarkov posamezne rezine na poti skozi rezine nad njo do površine tarče in naprej do detektorja

$$dY_i = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} N_p N_A \frac{\varepsilon_i \eta_i}{M_i} \sigma_i^X(z) \exp(-\mu_i \xi(z)) \rho_i dz.$$
(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 S(E), 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/ $\mu$ m in so odvisne od vrste in gostote snovi. Z uporabo zavorne sile prevedemo torej globino v energijo protona z uporabo naslednje zveze

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

in tudi izračunamo pot, pri kateri se energija protona zmanjša z vpadne vrednosti  $E_0$  na vrednost E(z)

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

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

$$T_{i} = \int_{0}^{E_{0}} \frac{\sigma_{i}^{X}(E)}{S(E)} \exp(-\mu_{i}\xi(E)) dE .$$
(7)

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

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

Pridelek izmerjene karakteristične črte je sicer na prvi pogled sorazmeren z masnim deležem  $x_i$ , vendar pa je debelotarčni faktor Ti odvisen od deležev vseh elementov v vzorcu, saj vsi vplivajo na zavorno silo ter atenuacijo fotonov v tarči. Pri analizi vzorcev je potrebno torej za določitev masnih deležev uporabljati iterativne postopke. V kolikor se v vzorcu nahajajo zgolj elementi, ki sevajo merljive rentgenske žarke, lahko uporabimo normalizacijski zahtevek

$$\sum_{i} x_i = 1.$$
(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.

# Meritve

### Eksperimentalna oprema

Oprema za izvedbo meritev PIXE spektrov je shematično prikazana na slikah 4 in 5. Izvor protonov z energijo nekaj MeV je 2 MV elektrostatski tandemski pospeševalnik Tandetron (http://www.rcp.ijs.si/mic/general/accelerator.php). V enem izmed dveh ionskih izvorov na začetku pospeševalnika 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 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 z tripletom elektrostatskih kvadrupolnih leč in ga potem s preklopnim magnetom usmerimo v ustrezno žarkovno cev. Merilna postaja PIXE se nahaja na žarkovni cevi  $+10^0$ .



**Slika 5**: Shematska slika tandemskega pospeševalnika Tandetron, s katerim pripravimo curek protonov z energijo 2 MeV, ki jih uporabljamo za vzbujanje vzorcev pri analitski metodi PIXE. Merilna postaja PIXE se nahaja na žarkovni cevi pri  $+10^{\circ}$ .

Merilna postaja PIXE je sestavljena iz vakuumske celice, v katero vstavimo vzorce. S turbomolekularno črpalko, ki se nahaja pod merilno celico, le to evakuriamo na delovni pritisk 10<sup>-6</sup> mbar, ko lahko brez škode odpremo ventil pred merilno celico in jo združimo z vakuumskim sistemom samega pospeševalnika. V celici se nahaja tarčni nosilec, ki omogoča hkratno pritrditev šestnajstih vzorcev in je opremljen s koračnim motorjem, s katerim vrtimo celoten nosilec. Tako lahko izmenično analiziramo vsako izmed pritrjenih tarč, brez da bi vmes odpirali merilno celico. Tarčni nosilec in tudi celotna merilna celica sta električno izolirani od okolice. Ob vstopu protonskega curka v merilno celico se nahaja kolimator, ki definira obliko curka na tarči. Na zadnjem delu celice se nahaja Faradayeva čaša, ki je ozemljena preko tokovnega integratorja in s katero merimo tok protonov, ki vpadajo na tarčo. Merilna celica je opremljena z dvema Si(Li) polvodniškima detektorjema s pripadajočo elektroniko. Pri naši meritvi uporabljamo zgolj detektor A1, ki je namenjen meritvam trših rentgenskih žarkov. Detektor napajamo preko visokonapetostnega usmernika z napetostjo –

400 V. Signale iz detektorja vodimo preko predojačevalnika in ojačevalnika na analognodigitalni pretvornik (ADC), od kođer jih preberemo in obdelamo z večkanalnim analizatorjem, ki je vgrajen v osebni računalnik.



**Slika 6**: Shematska slika in fotografija eksperimentalne postaje PIXE. Skozi vstopni kolimator pravokotno na tarčo vstopi curek protonov z energijo 2 MeV. Tipičen tok protonov na tarči znaša 10 nA. Izsevane rentgenske žarke detektiramo pod kotom  $45^{\circ}$  s polvodniškim Si(Li) detektorjem. Pred detektorjem se nahaja 530  $\mu$ m kaptona, ki absorbira mehke rentgenske žarke in zniža ozadje v merjenih spektrih. Ojačene signale iz detektorja preberemo in obdelamo z večkanalnim analizatorjem.

#### Zajemanje PIXE spektrov

Izvedba meritev poteka z uporabo programa GENIE2kK, ki skrbi za nastavitve večkanalnega analizatorja ter prikazovanje izmerjenih spektrov. V meniju *File* izberemo *OpenDatasource* in med ponujenimi opcijami izberemo *Detector* ter med različnimi detektorji izberemo detektor <u>MILOSA1</u>, ki ga bomo uporabljali pri naših meritvah. 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 zgolj 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:

$$N = \overline{N} \pm \sqrt{\overline{N}} = \overline{N} \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{\overline{N}}} \right). \tag{10}$$

Če hočemo izmeriti pridelek posamezne spektralne črte s statistično negotovostjo 0.1%, mora torej izmerjeni pridelek znašati 10<sup>6</sup> sunkov. Običajni čas meritve posameznega spektra znaša 10-15 minut.



**Slika** 7: Karakteristični spektri čistih tarč Ni, Au in Ag, ki jih uporabimo za energijsko kalibracijo. Medtem ko spektre K, ki jih izmerimo na tarčah Ni in Ag, sestavljata karakteristični dublet K $\alpha$ , K $\beta$ , pa spekter L, ki smo ga izmerili na tarči Au, sestavlja triplet karakterističnih črt L $\alpha$ , L $\beta$  in L $\gamma$ . Med lego posameznega vrha v spektru večkanalnega analizatorja in njegovo energijo precej natančno velja linearna zveza. Koeficiente energijske kalibracije dobimo z uporabo tabeliranih energij karakterističnih črt.

Po oceni in nastavitvi osnovnih parametrov meritve bomo začeli z spektri čistih (monoelementnih) tarč, ki smo jih v ta namen že na začetku pritrdili na tarčni nosilec poleg vzorcev kovinskih zlitin in kovancev, katerih sestavo določamo v okviru vaje. Izmerjeni spektri čistih tarč nam bodo služili za energijsko kalibracijo, hkrati pa bomo lahko opazovali tipično multipletno strukturo karakterističnih črt, ki se razlikuje za spektralne črte K in L. Za energijsko kalibracijo bomo uporabili karakteristične črte K, izmerjene na tarčah titana, niklja in srebra, ter karakteristične črte L, izmerjene na tarči iz zlata, lahko pa seveda uporabimo tudi druge tarče.



**Slika 8**: Energijski spekter rentgenskih žarkov, izmerjenih pri vzbujanju tolarskega kovanca s protoni z energijo 2 MeV, kot ga prikaže večkanalni analizator. V spektru so vidni vrhovi, ki ustrezajo karakterističnim spektralnim črtam elementov v vzorcu.

#### 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 PIXE spektrov (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 (slika 7), izmerjen z uporabo čistih tarč, in z vnosom lege karaketrističnih 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, v katerem definiramo vse ključne parametre naše eksperimentalne postavitve. Pri izbiri produkcijskih presekov odkljukamo opcijo Theoretical. Programski paket GupixWin uporablja teoretične ionizacijske preseke, izračunane z modelom ECPSSR. V ponujenem naboru detektorjev izberemo detektor 4 z oznako Si(Li) PGT A1 PIXE, ki ga uporabljamo pri naših meritvah. Potrebno je aktivirati opcijo Filter in vnesti 530 µm kaptona, ki se nahaja pred detektorjem. Pri protonski dozi na tarči (Beam Q [µC]) vnesemo poljubno od nič različno vrednost, konstanto detektorja H pa postavimo na konstantno vrednost 0,013. Instrumentalna konstanta H 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 pokrajšajo. To lahko tudi sami preverite s ponovno analizo s spremenjenimi vrednostmi obeh parametrov, ki privede do enakih koncentracij.

Angles	Detector Parameters
Beam normal: 0 X-ray normal: 45	Select a Detector
	4 - SiLi PGT A1 PIXE  Edit Detector File Help
Beam Parameters	Efficiency Options
Energy (keV): 2000	C Do Not Correct for Efficiency
Ion: PROTON -	C Use Efficiency from Detector File
Beam Q (μC): 10	Filter: Active
Cross-section	
Le Lacorotioni ( Motoromoo	
• Theoretical • Heference	Energy Dependence: Constant 💌 H-Value: 0.013
Help	Energy Dependence: Constant 💌 H-Value: 0.013
Help	Energy Dependence: Constant  H-Value: 0.013 Edit H K File Browse
Help	Energy Dependence: Constant  H-Value: 0.013 Edit H K File Edit H L File Browse Browse
Run Description	Energy Dependence: Constant H-Value: 0.013 Edit H K File Edit H L File Edit H L File Edit H M File Browse Browse
Run Description	Energy Dependence: Constant  H-Value: 0.013 Edit H K File Edit H L File Edit H M File Browse Browse To create new file: Click on Browse browse to where you want
Run Description	Energy Dependence: Constant H-Value: 0.013 Edit H K File Edit H L File Edit H M File To create new file: Click on Browse to where you want the file to be saved, enter a filename and click Open.

Slika 9: Uporabniško okno za vnos parametrov energijske postavitve.

V naslednjem koraku v orodni vrstici izberemo meni <u>Sample</u> 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 območje prilagajanja, število vrhov kopičenja (pile-up) in začetne vrednosti parametrov, ki podajajo širino merjenih vrhov. Po končanem prilagajanju dobimo na zaslonu primerjavo izmerjenega spektra z modelskim v tekstovnem oknu, ki ga odpremo z ukazom ViewStats, hkrati pa se izpišejo vsi končni parametri vključno s koncentracijami in napakami. Program poleg koncentracij posameznih elementov vzorcu izračuna tudi detekcijsko limito (LLD) za vsak vnešeni element. Kot lahko vidimo na primeru tolarskega kovanca, le te za našo meritev znašajo tipično nekaj 100 ppm.



**Slika 10**:Končni rezultat analize spektra PIXE, izmerjenega na kovancu za 1 Tolar. V model za prilagajanje smo dodali karakteristične črte elementov Fe, Ni, Cu in Zn. Modelski spekter se lepo ujema z izmerjenim in omogoča natančen izračun koncentracije posameznih elementov v kovancu.

element	konc.	LLD
Fe	$(280 \pm 200) \text{ ppm}$	300 ppm
Ni	(1.39 ± 0.06) %	470 ppm
Cu	(80.28 ± 0.49) %	560 ppm
Zn	(18.31 ± 0.27) %	1050 ppm

**Tabela 1**:Koncentracije posameznih elementov v kovancu za 1 SIT, dobljene z analizi spektra PIXE, izmerjenega pri vzbujanju z 2 MeV protoni. Spodnja meja detekcije elementov v kovancu pri dani meritvi znaša tipično nekaj 100 ppm.

#### 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.

### Literatura

- Ž. Šmit, *Spektroskopske metode s pospešenimi ioni*, Zbirka izbranih poglavij iz fizike, DMFA Slovenije, 2006.
- S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, *PIXE, A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley & Sons, Chicester 1988.
- G. Zschornack, *Atomdaten für die Röntgen-spektralanalyse*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1989).
- W.R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987.