

# Experimentálne metódy

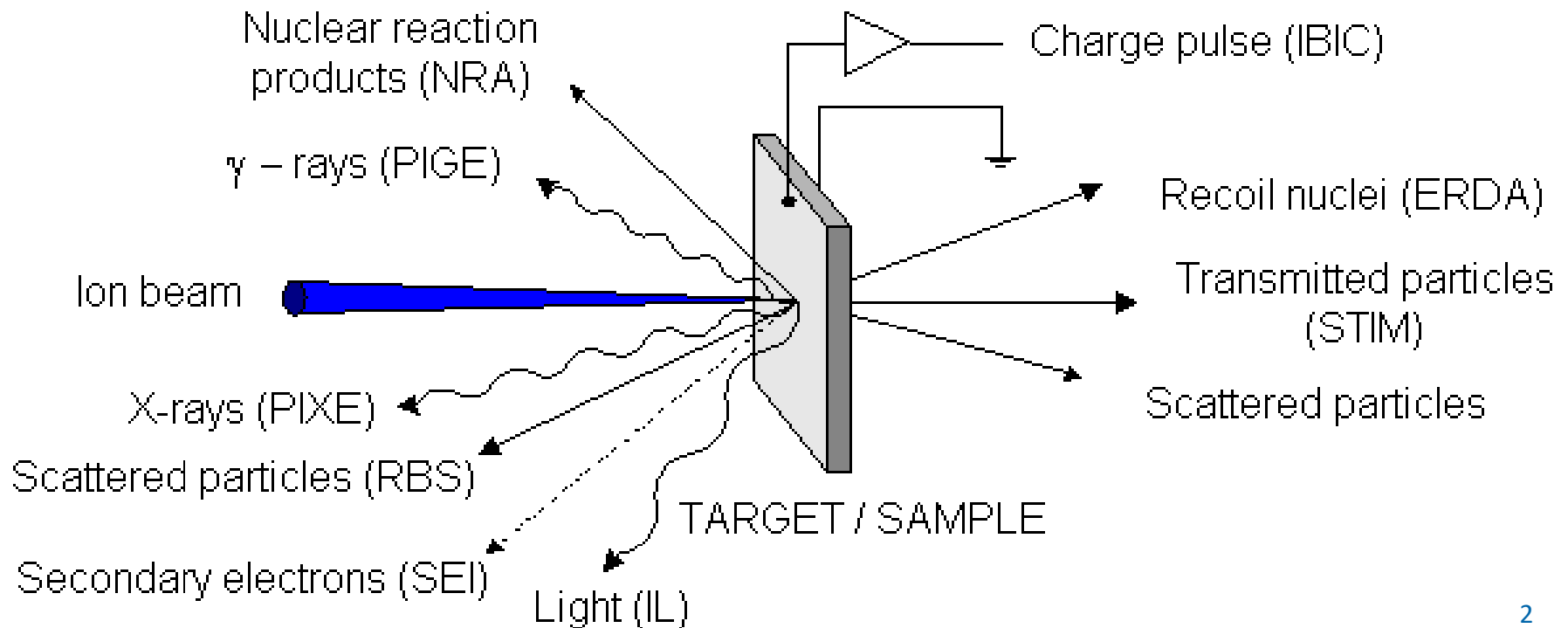
## Marcel MiGLiERiNi

### 11. PIXE, PIGE

- princípy metódy
- kvantitatívna analýza
- experimentálna technika
  - mikrolúč
  - externý lúč
- príklady aplikácií

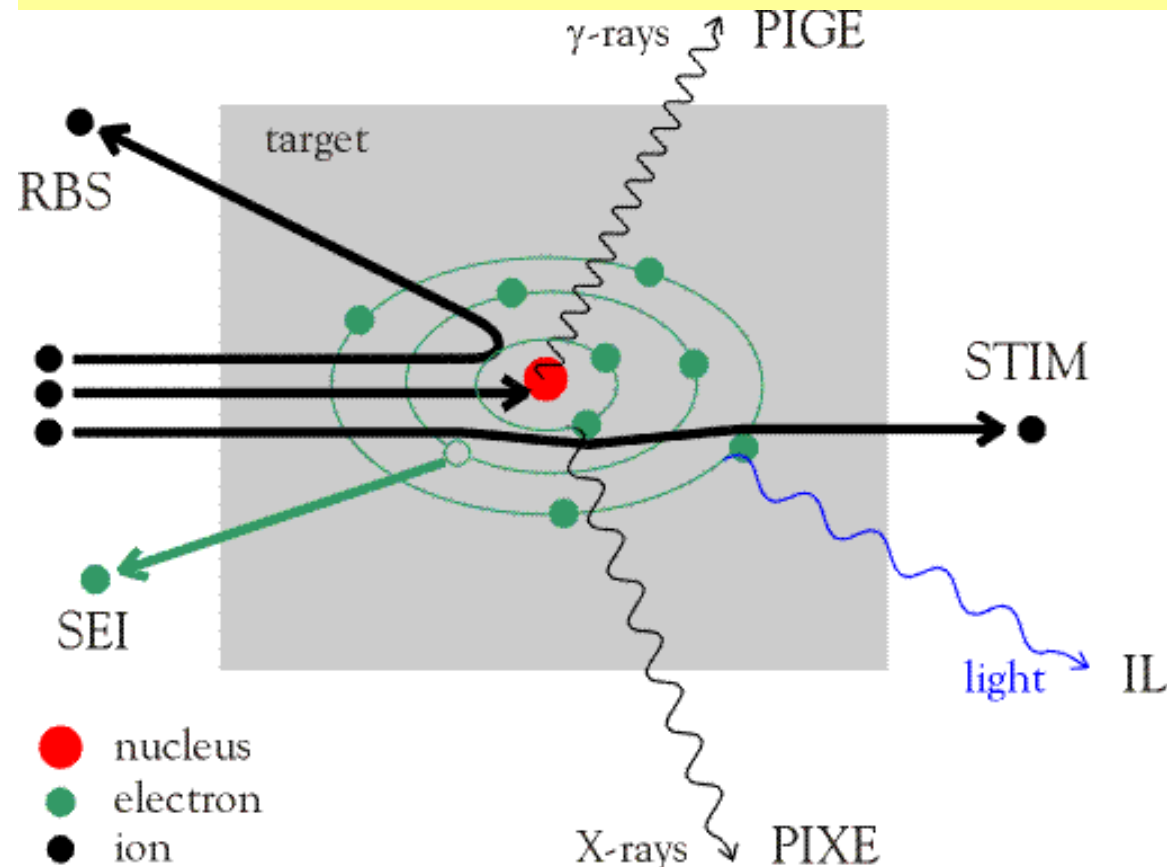
# Iónové zväzky

- bombardujúce častice
  - protóny → ťažké ióny
  - prebiehajúce procesy:



# Analýzy iónovými zväzkami

- Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)
- Nuclear Reaction Analysis (NRA)
- Particle Induced X-ray Emission (PIXE)
- Particle Induced  $\gamma$ -ray Emission (PIGE)



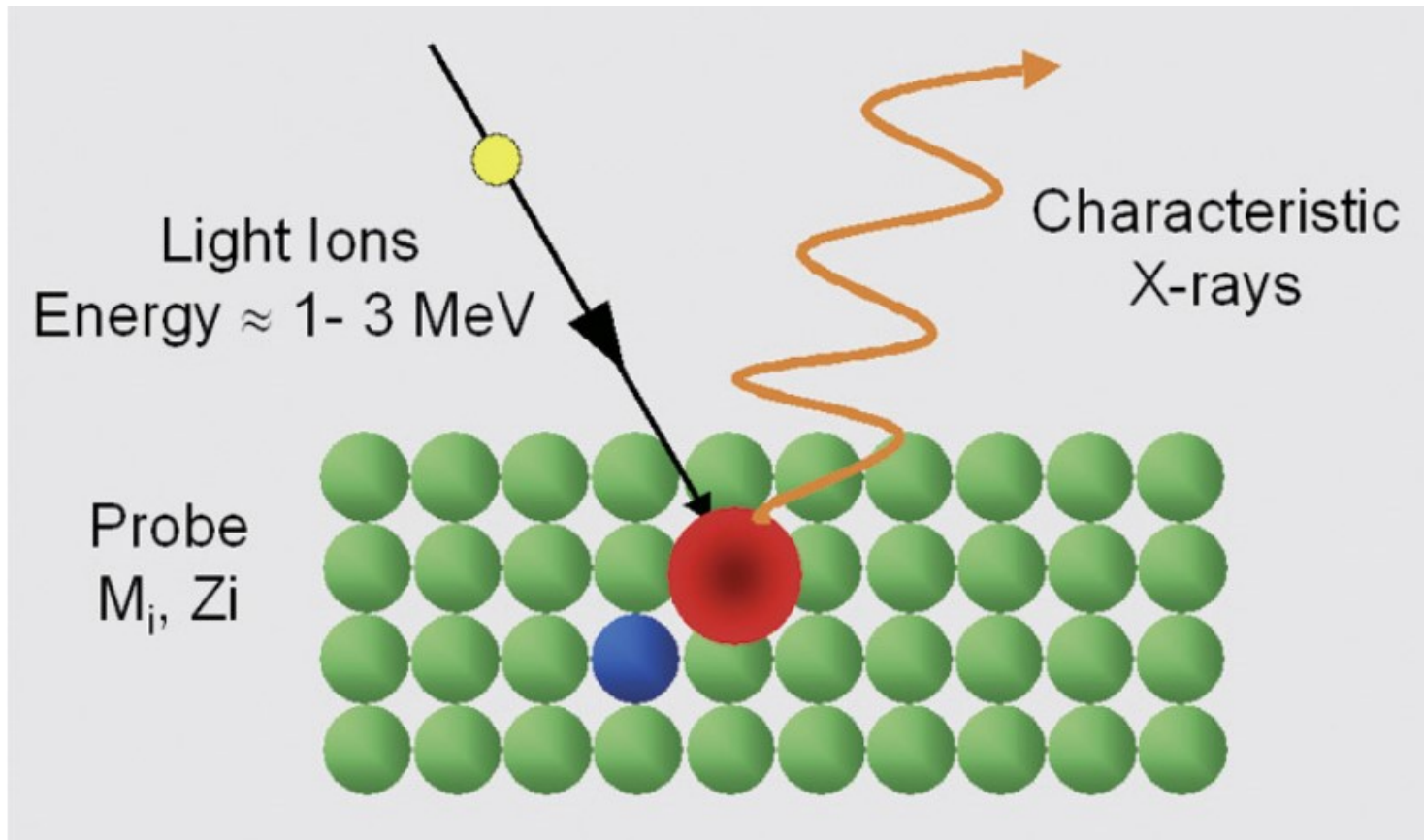
- Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA)
- Ion Beam Induced Current (IBIC)
- Scanning Transmission Ion Microscopy (STIM)
- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)

# PIXE = Particle Induced X-ray Emission

- detekcia charakteristického rtg. žiarenia
- rozvoj: Si(Li) detektory (~ 1970, Švédsko)
- výhody:
  - nedeštruktívna technika (zložené vzorky: tuhá látka, tekutina, aerosol)
  - jednoduché umiestnenie vzorky na vzduchu
  - krátke meracie časy, vysoká citlivosť ( $10^{-12}$  g)
  - multiprvková analýza pre  $Z > 13$  (Al)
- nevýhody:
  - nie je možná analýza organických látok
  - nedeteguje chemické väzby
  - obmedzená hĺbková informácia
  - potrebný urýchľovač

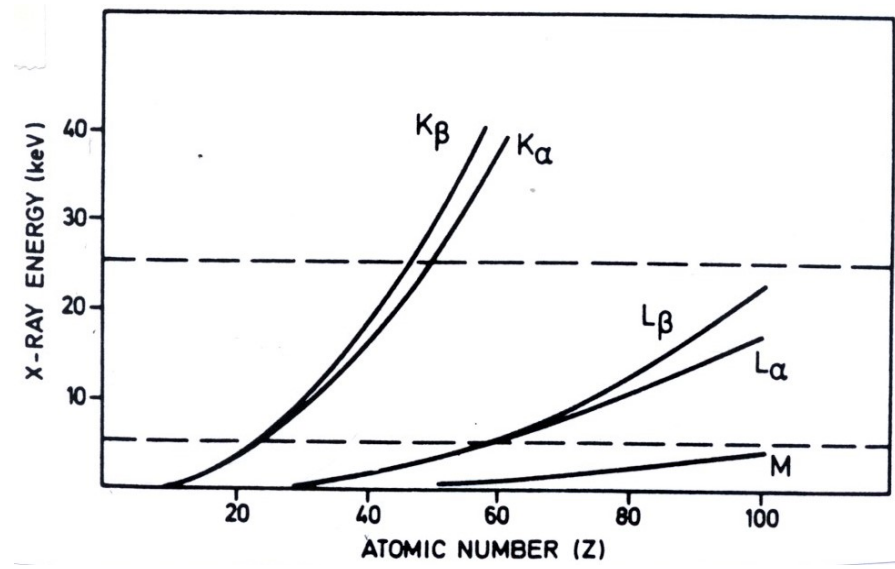
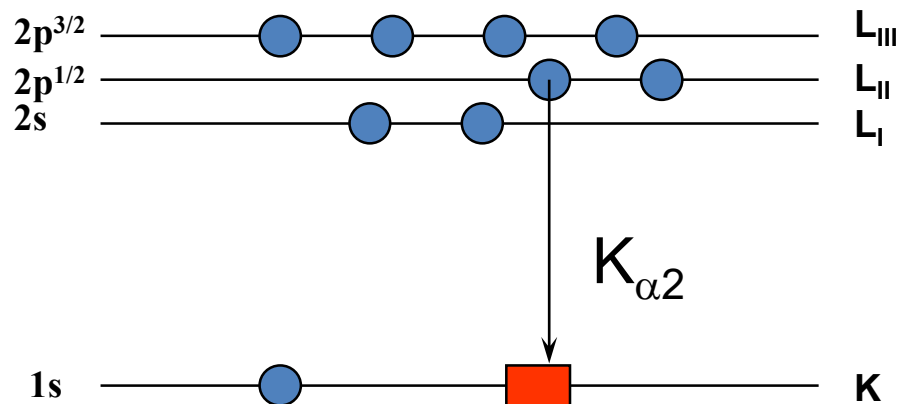
# Princíp metódy

- excitácia atómu iónovým zväzkom (vyrazenie  $e^-$ )
- produkcia charakteristického rtg. žiarenia
- detekcia žiarenia => identifikácia prvku

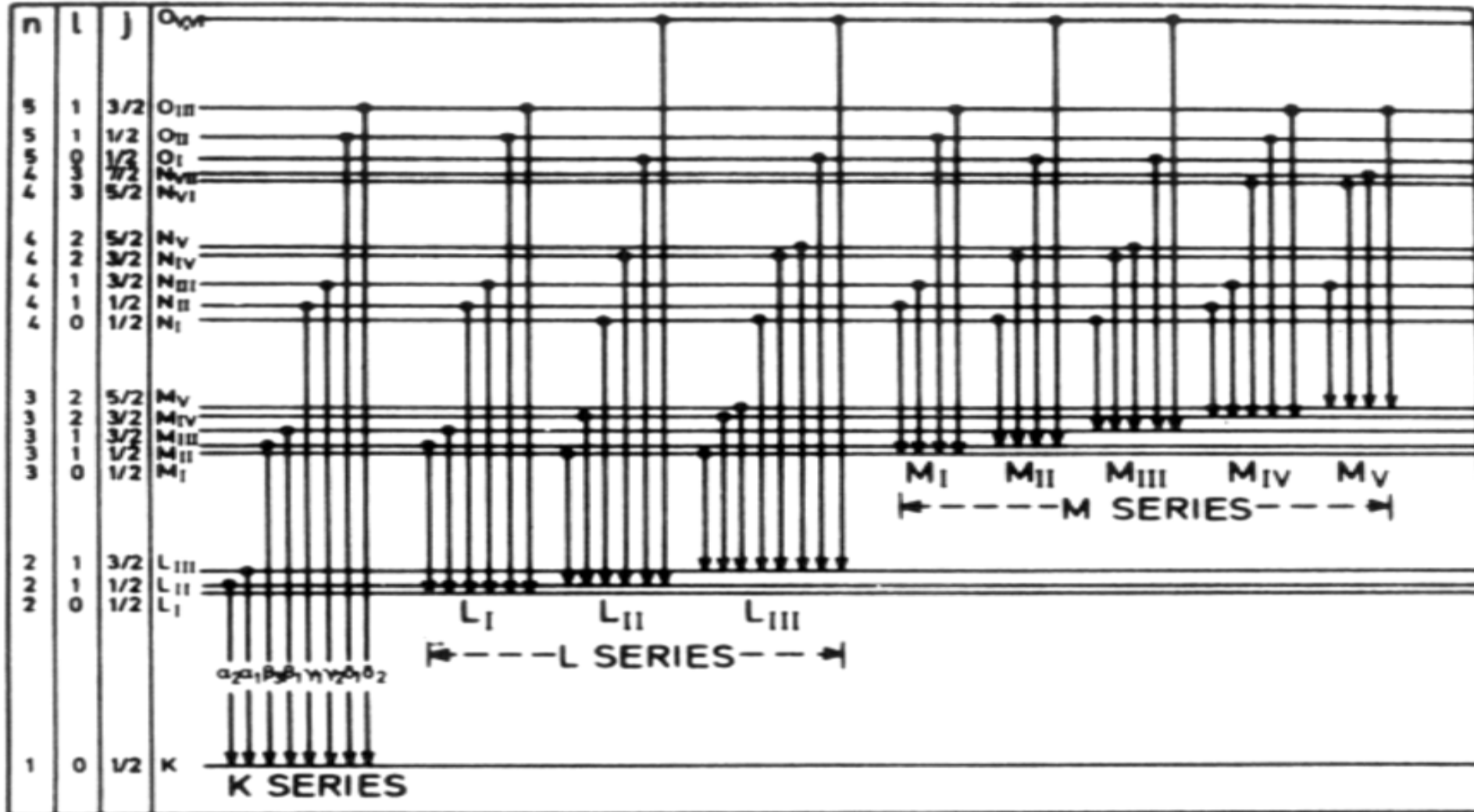


# Elektrónové prechody

- Siegbahnova notácia
- najpravdepodobnejšie prechody  $K_{\alpha 1}$  a  $K_{\alpha 2}$ 
  - elektróny z  $L_{II}$  zaplnia vakancie na K: žiarenie  $K_{\alpha 2}$ 
    - možné energie  $E = E_K - E_{LII}$
  - elektróny z  $L_{III}$  zaplnia vakancie na K: žiarenie  $K_{\alpha 1}$ 
    - možné energie  $E = E_K - E_{LIII}$
- energia  $K_{\alpha 1} > K_{\alpha 2}$
- $K_{\beta}$  = prechod  $M \rightarrow K$  (nízka pravdepodobnosť)

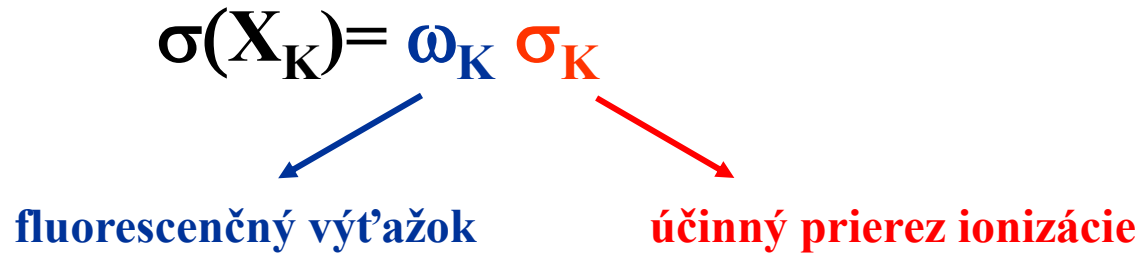


# Diagram atomových hladin



# Účinný prierez produkcie rtg. žiarenia

$$\sigma(X_K) = \omega_K \sigma_K$$



fluorescenčný výt'azok                      účinný prierez ionizácie

## ■ účinný prierez ionizácie:

- K vakancia indukovaná projektilom ( $E_p, Z_1$ )  
 $U_K$  – väzobná energia K elektrónu

$$\sigma_K = \frac{Z_1^2}{U_K^2} f(E_p, M_1, U_K)$$

- $\sigma_K \uparrow \uparrow E_p$ , maximum, keď rýchlosť projektilu = rýchlosti K elektrónu

$$\frac{E_p}{M_1} = \frac{U_K}{m_e} \quad \longrightarrow \quad E_{p, \max} = \frac{M_1}{m_e} U_K$$

$m_e$  - hmotnosť elektrónu  
 $M_1$  - hmotnosť projektilu

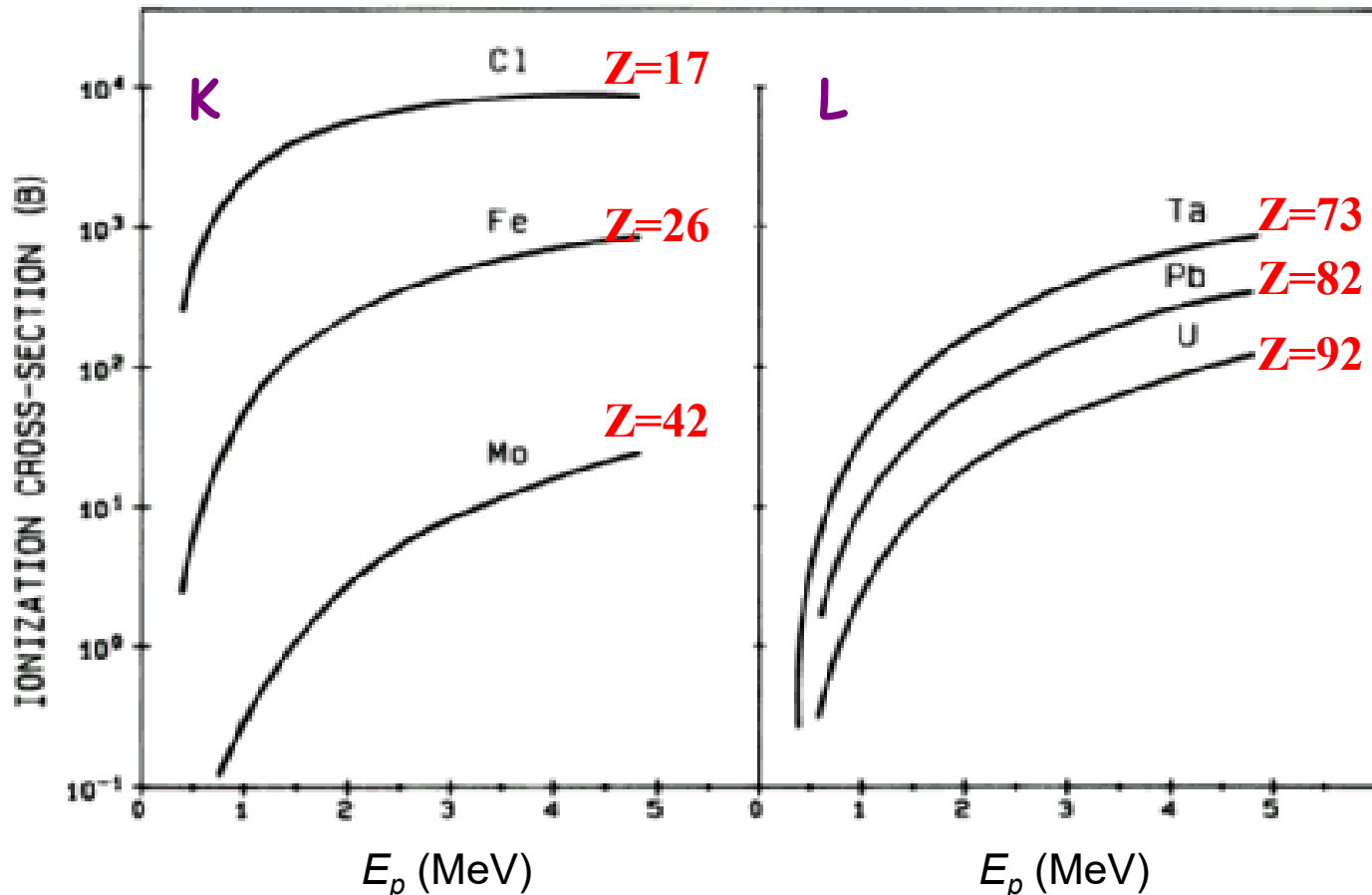
pre  $Z = 15$  (P):     $U_K = 2.15 \text{ keV}$  :     $E_{p, \max} = 4 \text{ MeV}$

pre  $Z = 90$  (Th):  $U_K = 109.65 \text{ keV}$ :  $E_{p, \max} = 201 \text{ MeV}$   
 $U_L = 19 \text{ keV}$ :     $E_{p, \max} = 36 \text{ MeV}$



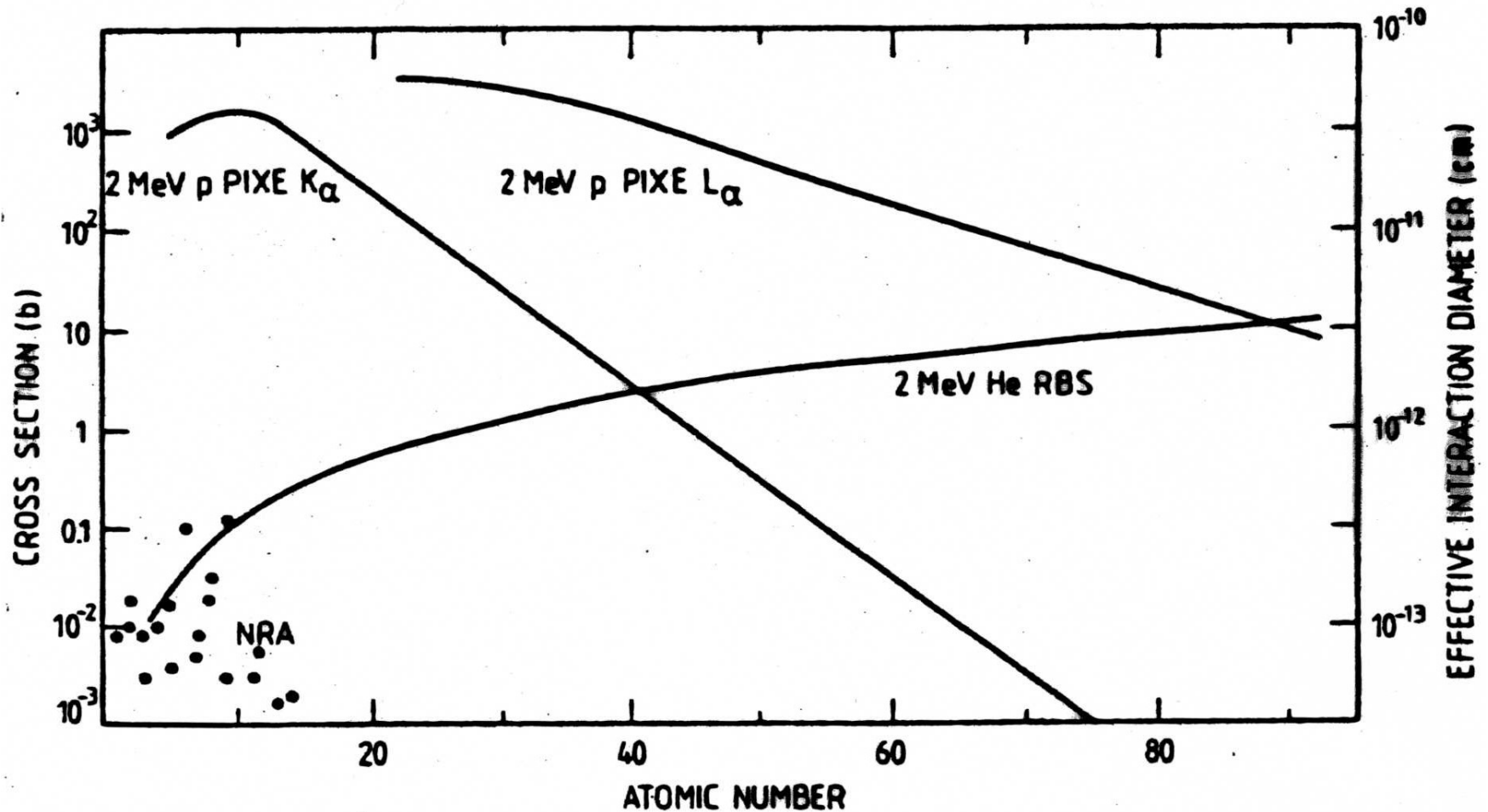
# Účinný prierez ionizácie

- ionizačný účinný prierez pre K a L hladiny ako funkcia energie bombardujúcich protónov a terčového atómu
  - účinné prierezy sú veľmi vysoké (niekoľko tisícok barnov)
  - pre K žiarenie prudko klesá so Z



# PIXE versus RBS a NRA

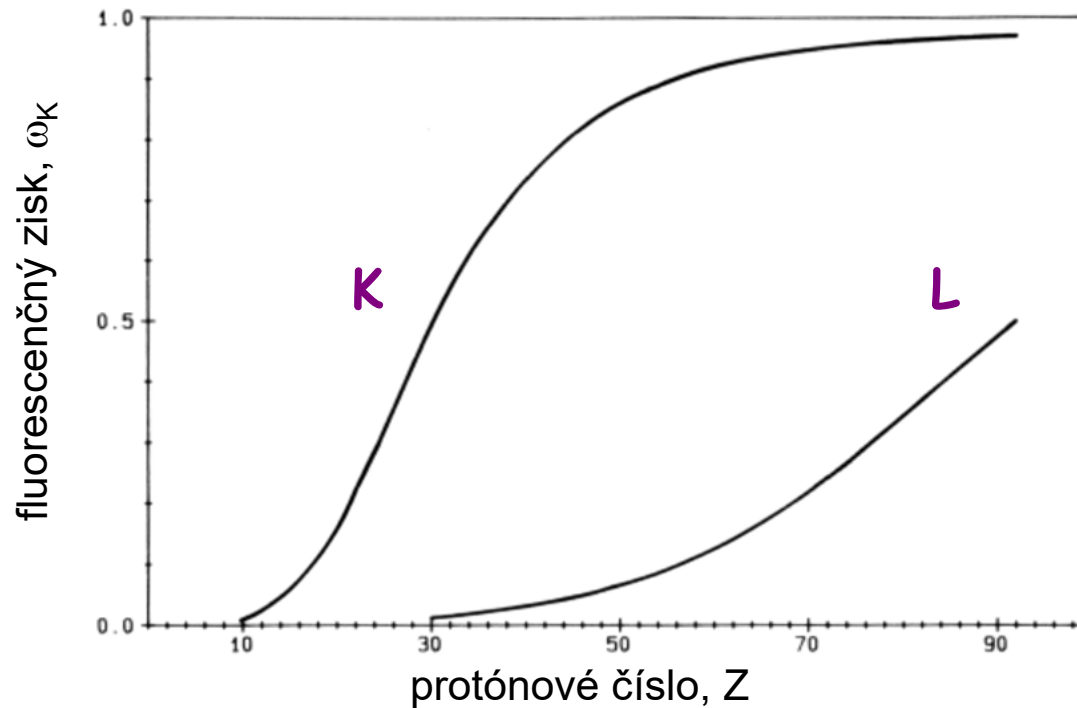
- typické účinné prierezy pre interakcie iónov



# Fluorescenční výtěžok

- emisia fotonů  $X$  a Augerových elektronů
  - konkurenční procesy

$$\omega_K = \frac{\text{počet fotonů } X_K}{\text{počet K vakancí}}$$

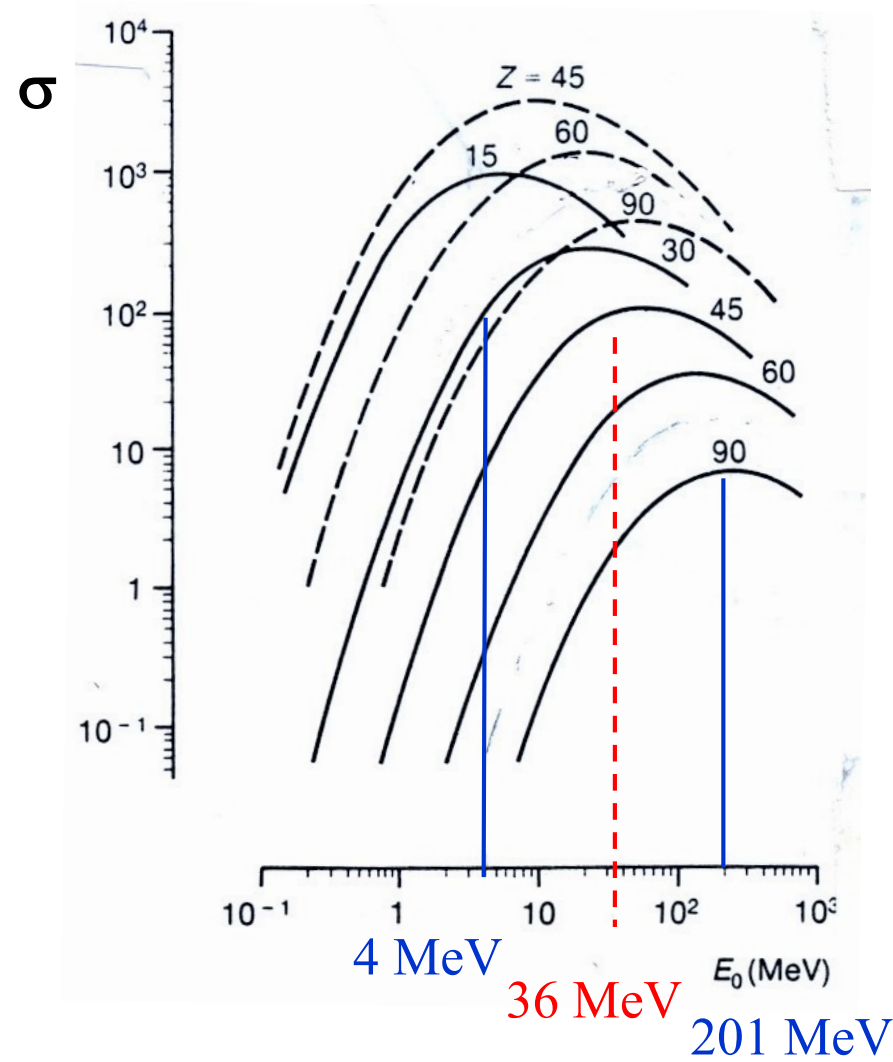


# Energetická závislosť

$$\sigma(X_K) = \omega_K \sigma_K$$

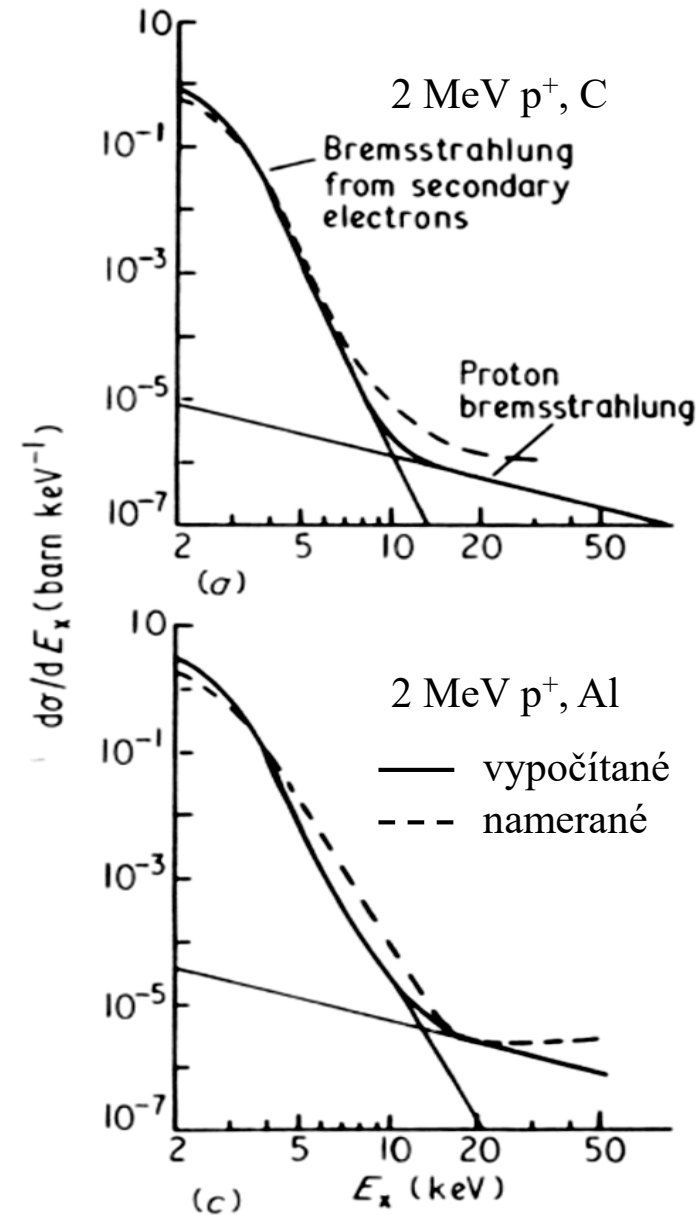
- účinný prierez produkcie rtg. žiarenia ako funkcia energie protónov

— K lúče  
- - - L lúče



# Spojité pozadie

- intenzita brzdneho žiarenia (Brehmstrahlung)  $\sim (Z/M)^2$ 
  - protóny  $(1/1)^2$
  - elektróny  $(1/(1/1836))^2 = 1836^2 = 3.4 \cdot 10^6$
  - brzdne žiarenie protónov  $\ll$  elektrónov
- spojité pozadie PIXE
  - od brzdneho žiarenia sekundárnych elektrónov
- príspevok od jadrových reakcií
  - Comptonov rozptyl, neutróny
  - pri vyšších energiách



# Kvantitatívna analýza

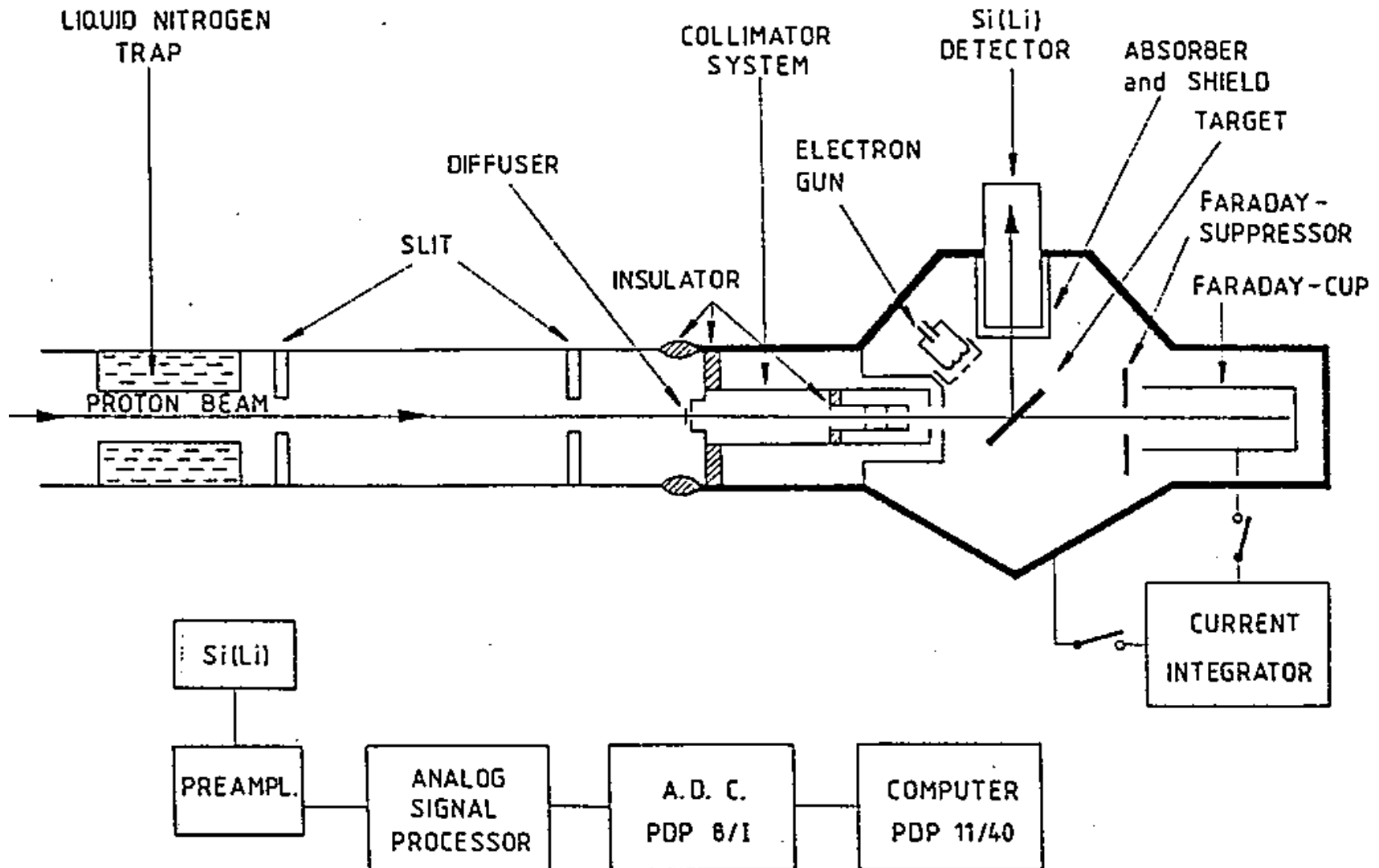
- plocha pod čiarou je úmerná koncentrácii prvku vo vzorke
- PIXE spektrá sú vo všeobecnosti komplexné
  - suprepozícia viacerých čiar na spojitom pozadí
- vyhodnocovanie pomocou sofistikovaných programov
  - GUPIX, GEIPIXE, PIXAN, WitsHEX
  - porovnanie nameraných a simulovaných spektier

- výťažok hrubého absorbátora: 
$$Y(E) = \varepsilon_{abs}(E_X) \cdot N_p \cdot n \cdot \Omega \cdot \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E) \cdot T_{Ex}}{S(E)} dE$$

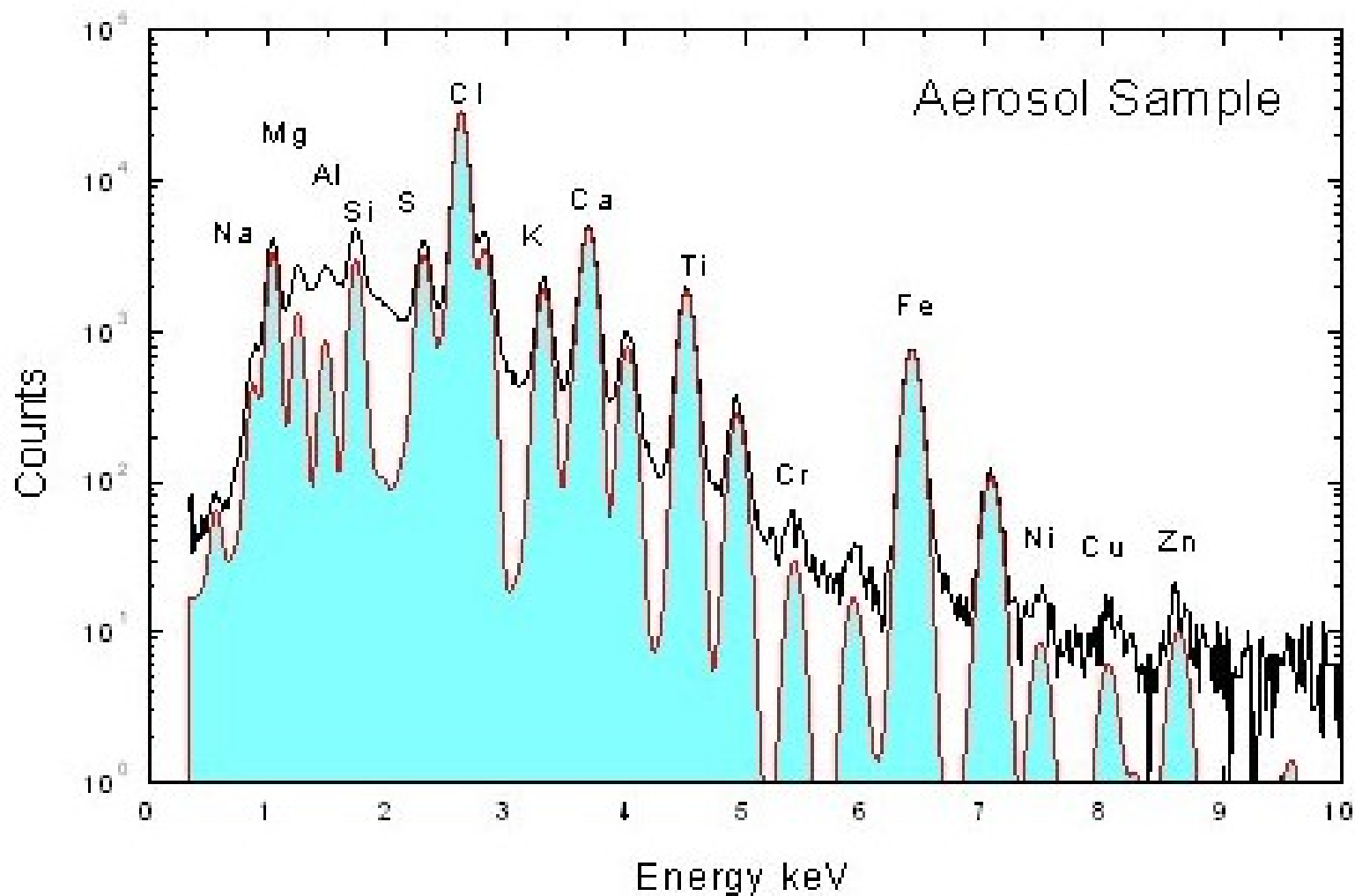
- presné určenie komplikované kvôli:
  - efektom matrice
  - brzdiacemu účinnému prierezu
  - samoabsorpcii
  - zvýšenej fluorescencii
- použitie štandardov

$n$	= počet atómov daného prvku
$N_p$	= počet bombardujúcich častíc
$\varepsilon_{abs}$	= efektívnosť detekcie energie $E_X$
$\sigma(E)$	= účinný prierez
$S(E)$	= brzdiaci účinný prierez
$T_{Ex}$	= transmisia
$\Omega$	= priestorový uhol
$E_p$	= energia bombardujúcich častíc

# Experimentálne usporiadanie



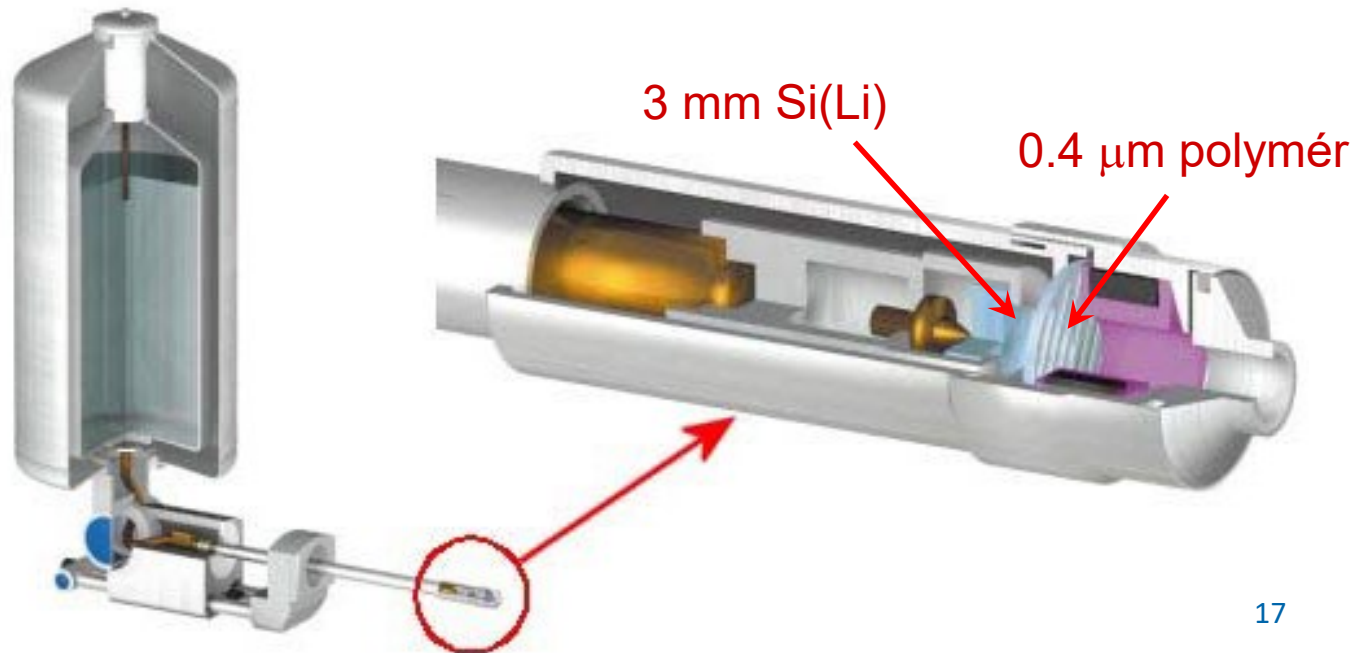
# Typické PIXE spektrum





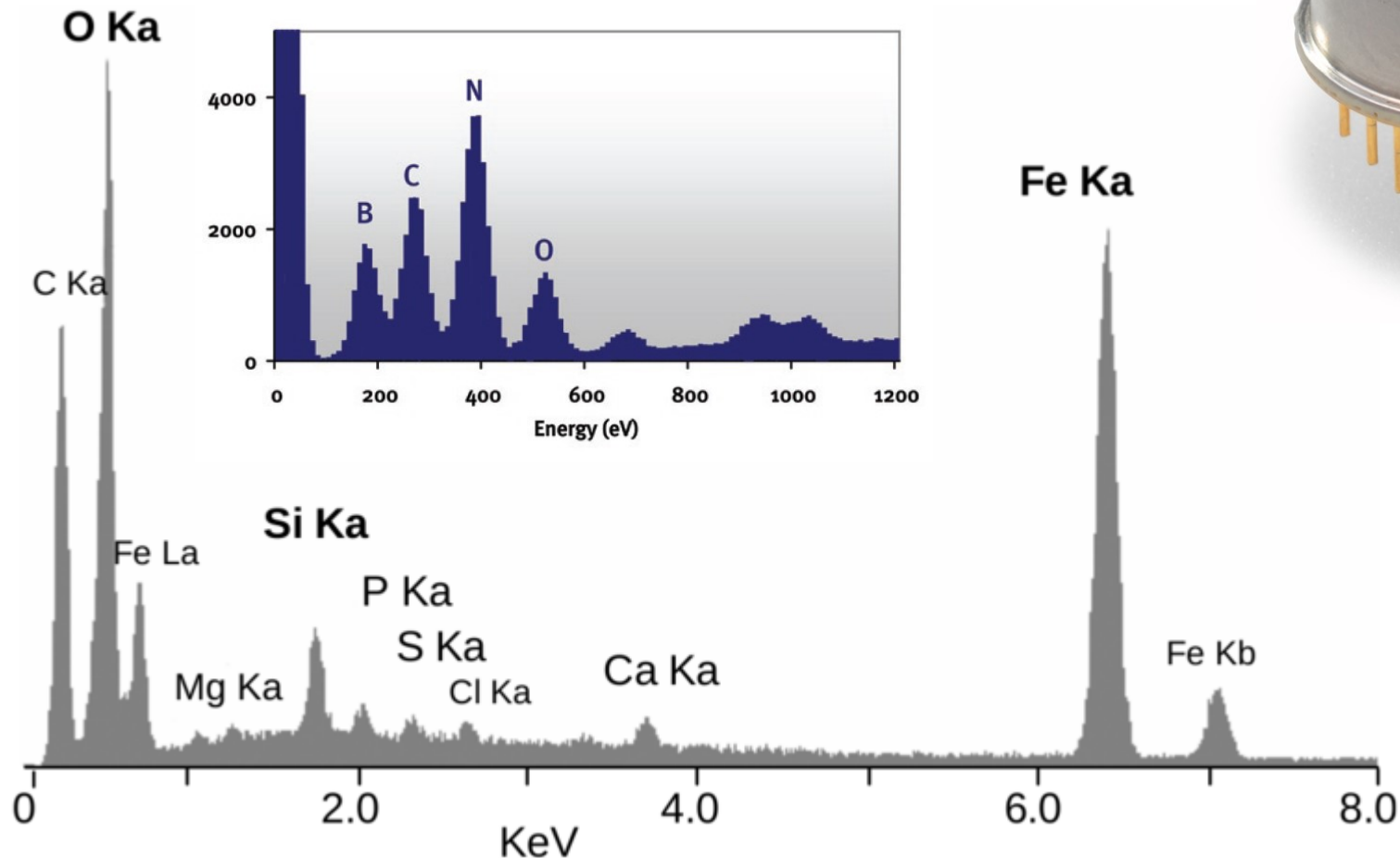
# Detekcia žiarenia

- Si(Li) detektory
- HPGe detektory
- energetické rozlíšenie 150 eV pri 5.9 keV (Mn  $K_{\alpha}$ )
- okienka detektorov
  - Be (8  $\mu\text{m}$ ), polymér (0.4  $\mu\text{m}$ ), bezokienkové detektory
  - detekcia ľahkých prvkov (selektívne absorbatory)



# Detekčné obmedzenia

- Be okienko → Na
- ultratenký polymér → B (185 eV)



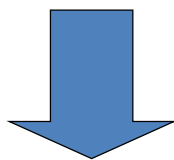
# Aplikácie PIXE

- materiálový výskum
- biológia, biomedicína
- geológia (inklúzie minerálov)
- umenie a archeológia
- monitorovanie znečistenia atmosféry
  
- špeciálne prípady použitia PIXE
  - mikrolúč
  - externý lúč
    - analýza veľkých a komplexných predmetov
    - znížené riziko prehriatia vzorky chladením na vzduchu
  - PIXE na Marse

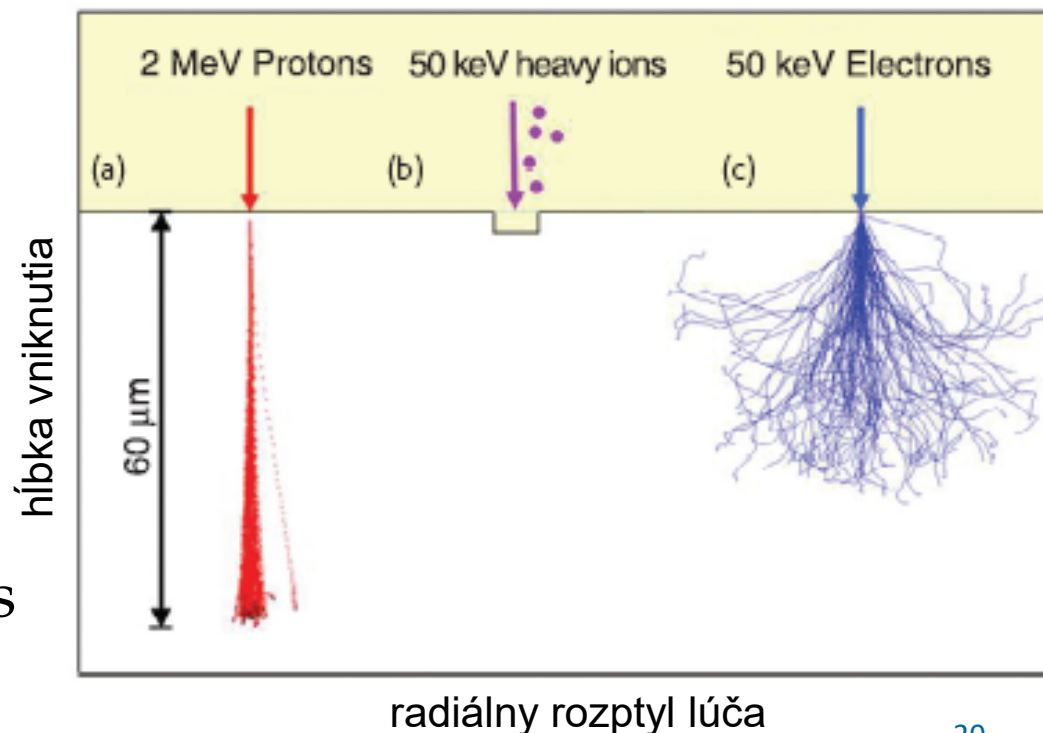
# Mikrolúč

- mikrónová alebo sub-mikrónová veľkosť lúča
  - prvkové zobrazovanie (distribúcia prvkov vo vzorke)
- aplikácie v biomedicíne, geovedách, metalurgii, materiálových vedách archeológii, štúdie aerosolov

- komplikovaná fokusácia MeV lúča ťažkých iónov
- ale aj defokusácia

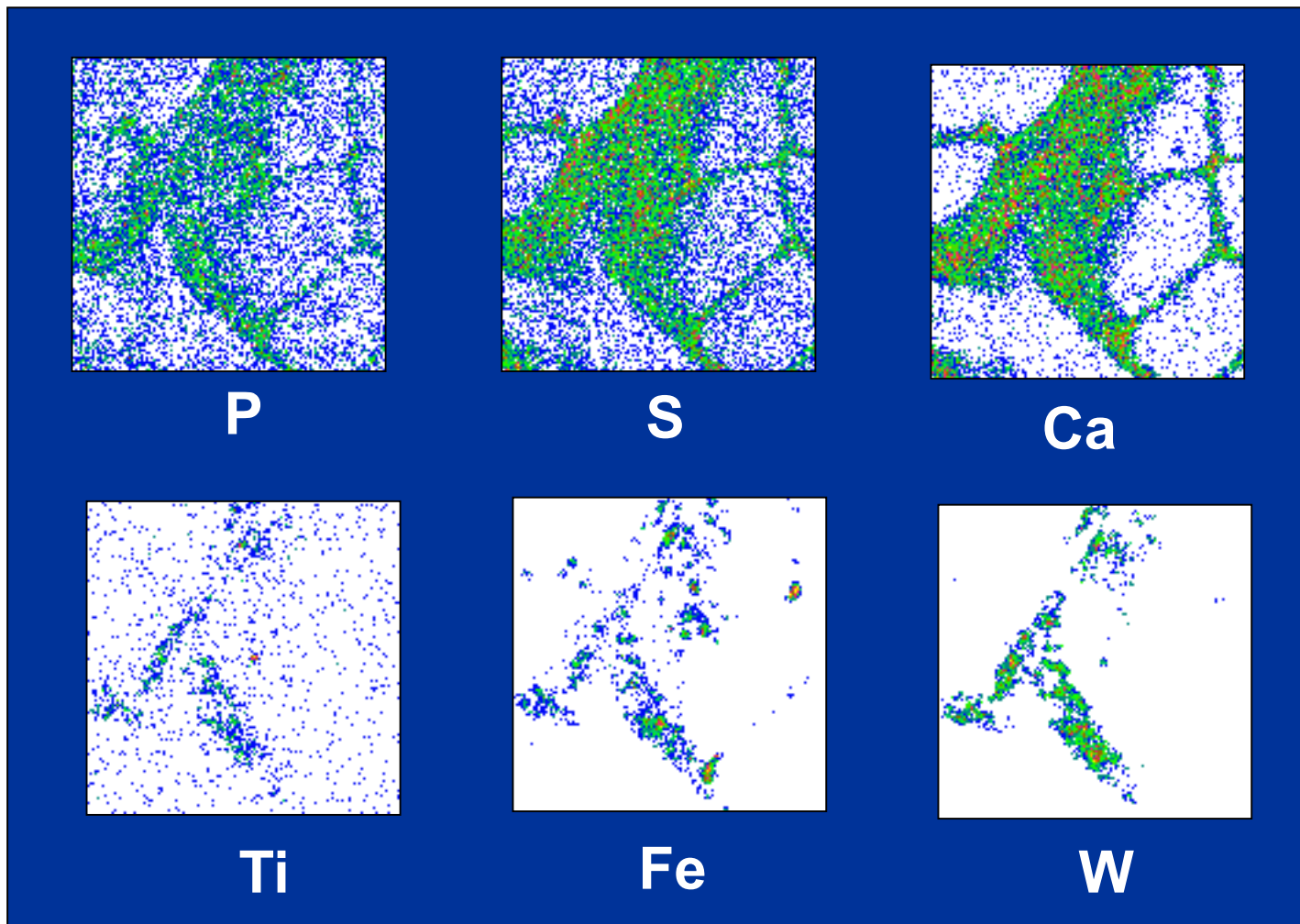


- písanie iónovým lúčom
- analýza hrubých vrstiev s vysokým rozlíšením



# Prvková mapa

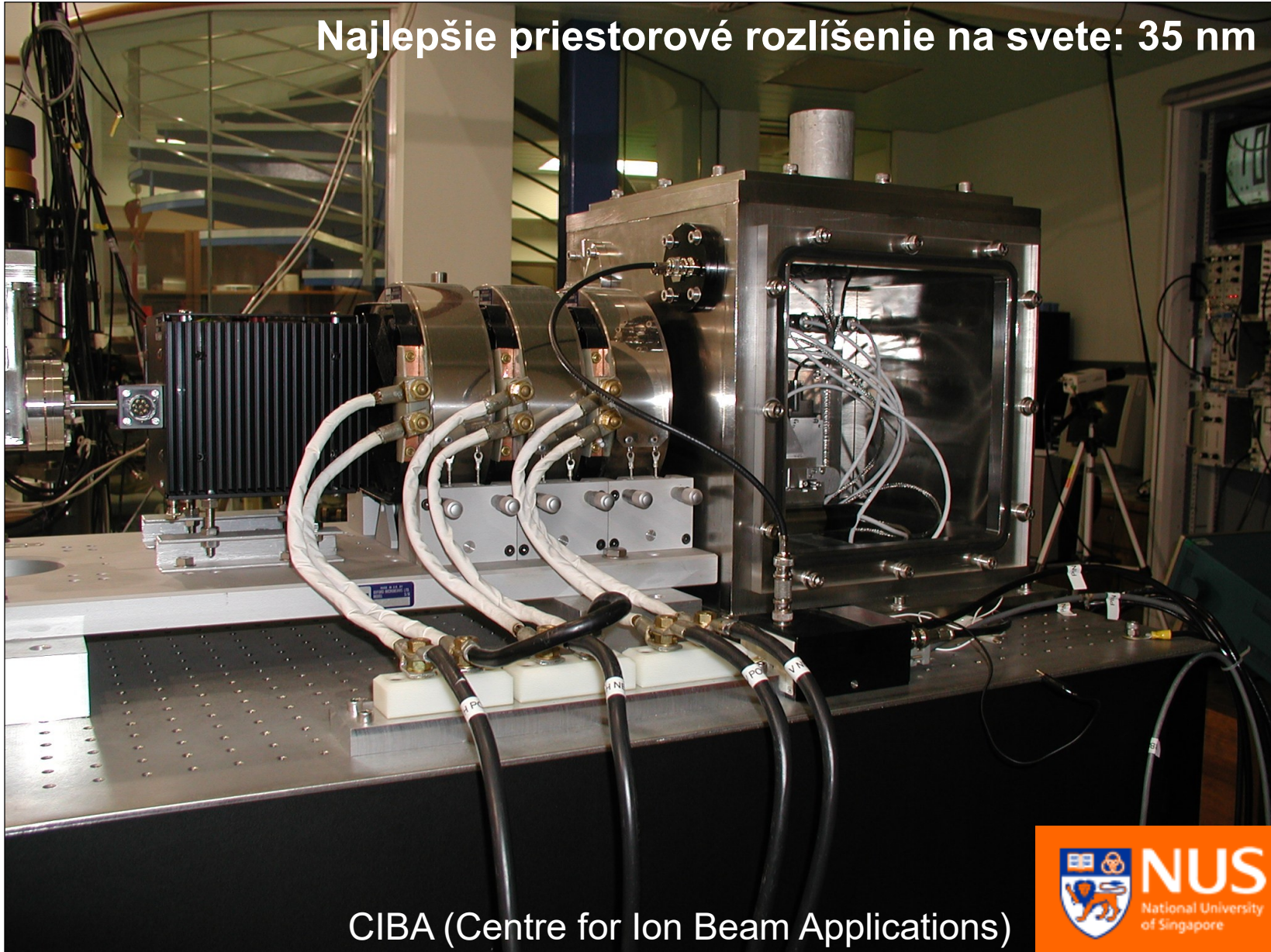
Prvková PIXE mapa z 400  $\mu\text{m}$  x 400  $\mu\text{m}$  skenov pľúcneho tkaniva.



Externý mikrolúč (Surrey)  $\sim 10 \mu\text{m}$  veľkosť lúča

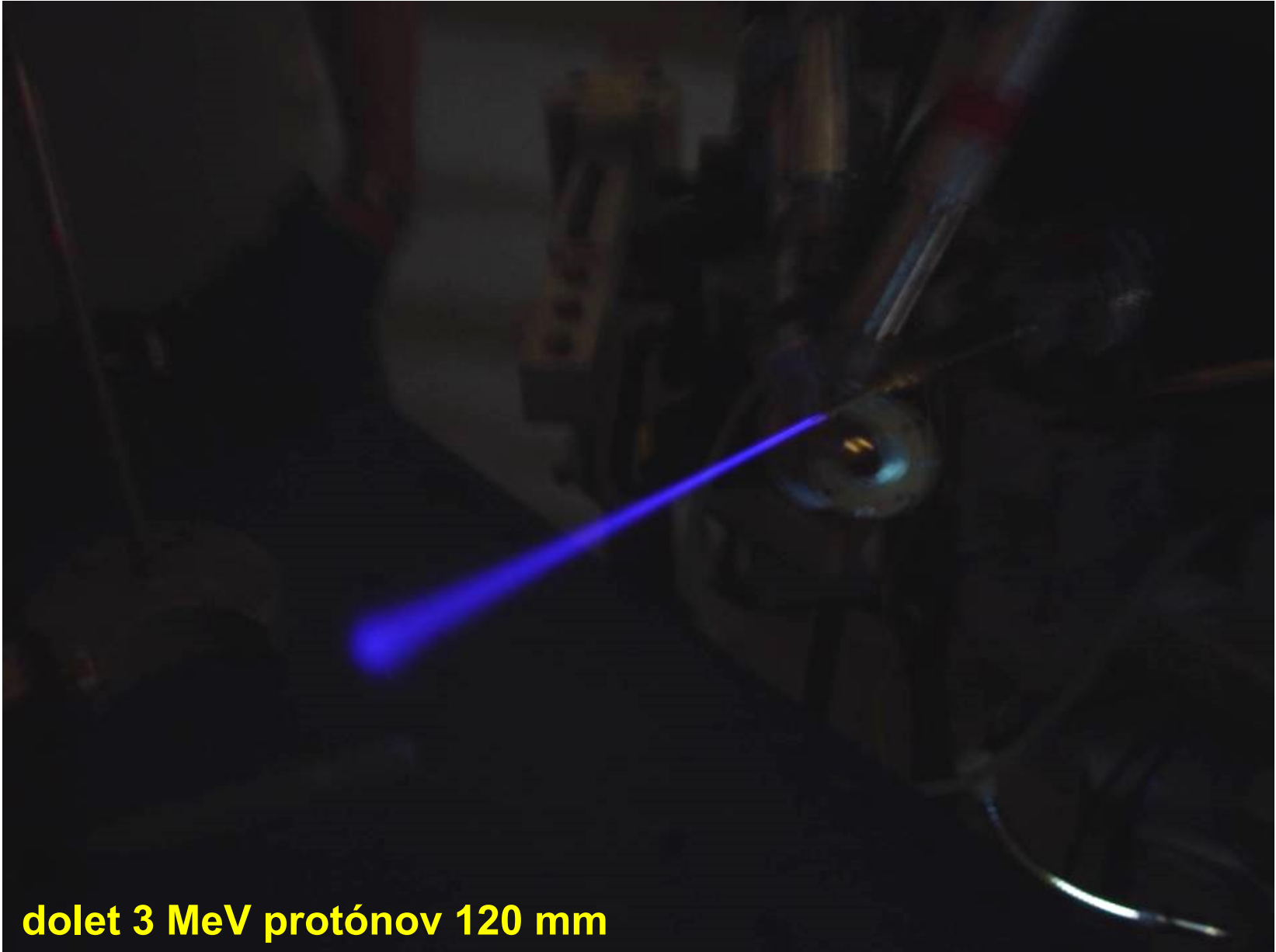
# Vysoko-rozlišovacia mikrolúčová trasa

Najlepšie priestorové rozlíšenie na svete: 35 nm



CIBA (Centre for Ion Beam Applications)

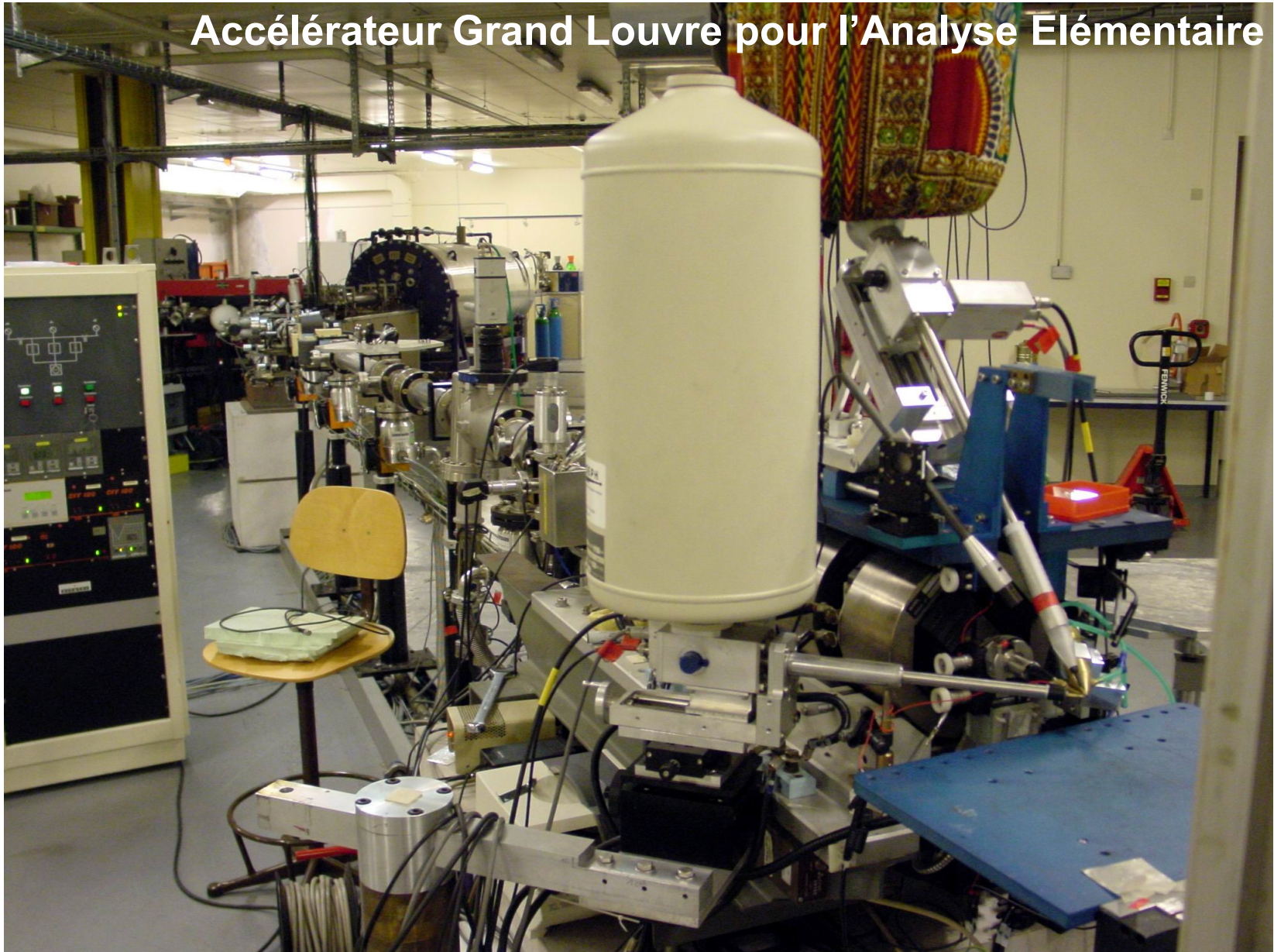
# Vonkajší lúč v atmosfére



**dolet 3 MeV protónov 120 mm**

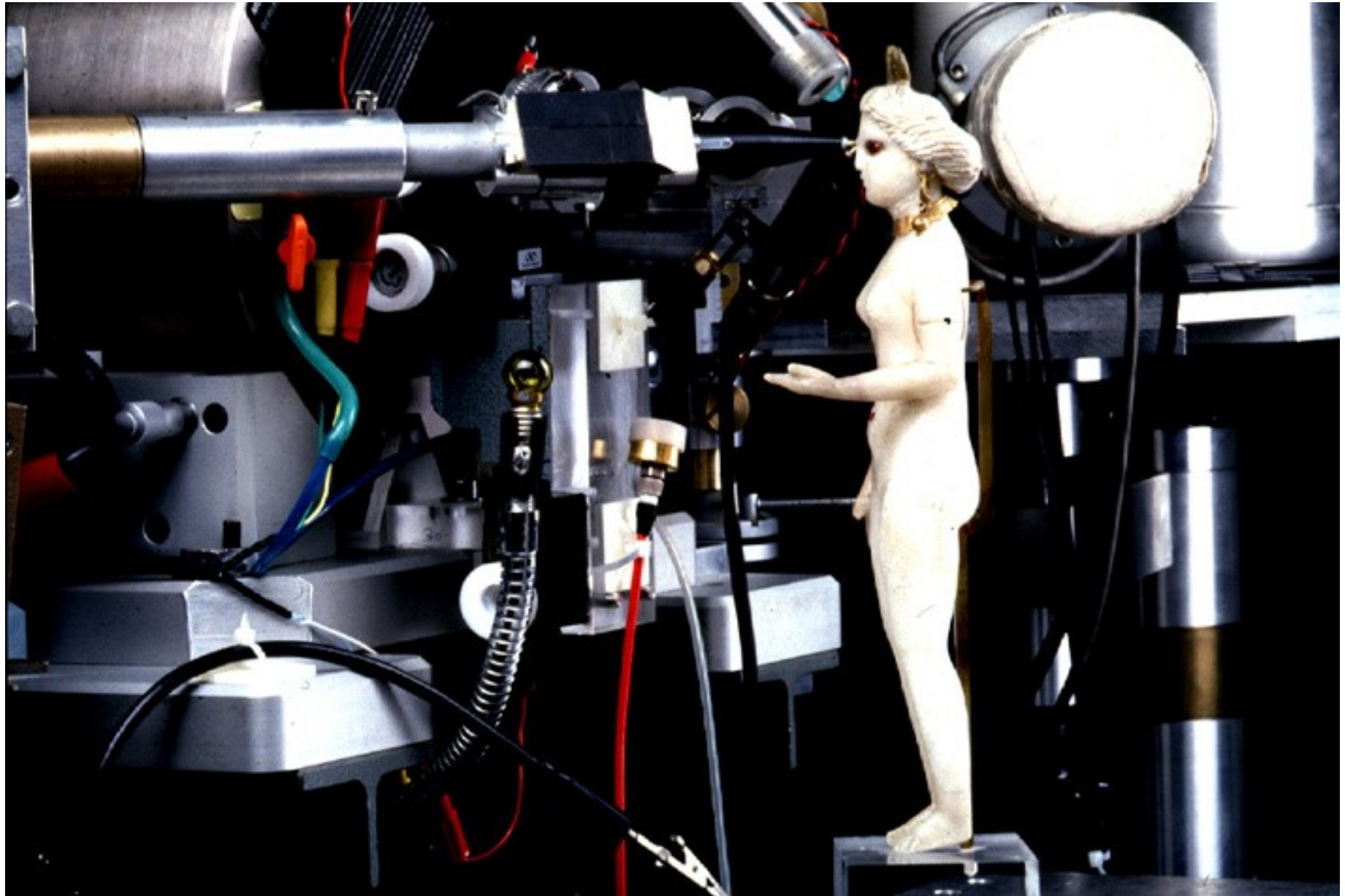
# AGLAE v Louvre

Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire

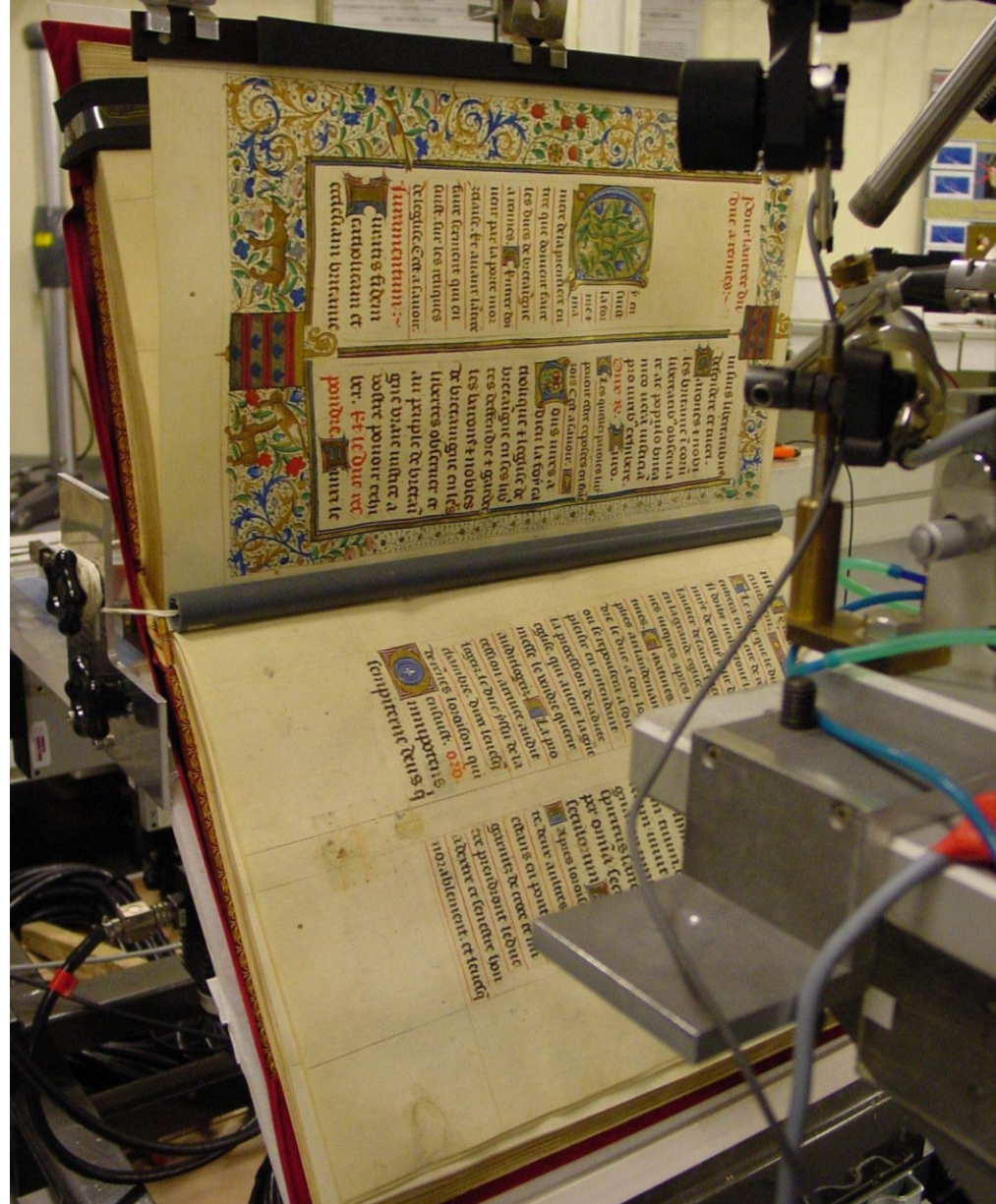




# Použitie vonkajšieho lúča



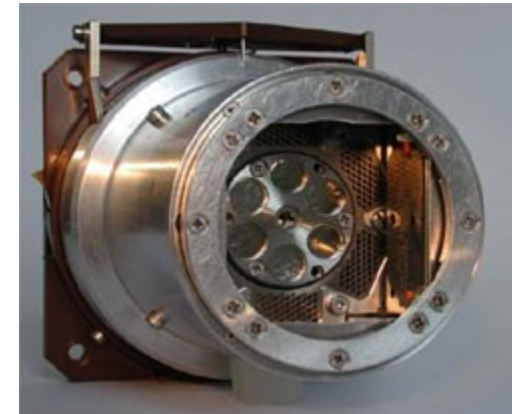
# Analýzy umeleckých artefaktov



# PIXE na Marse

## ■ APXS = Alpha Particle X-ray Spectrometer

- $^{244}\text{Cm}$  zdroj  $\alpha$  častíc na excitáciu rtg. žiarenia
- Si detektor

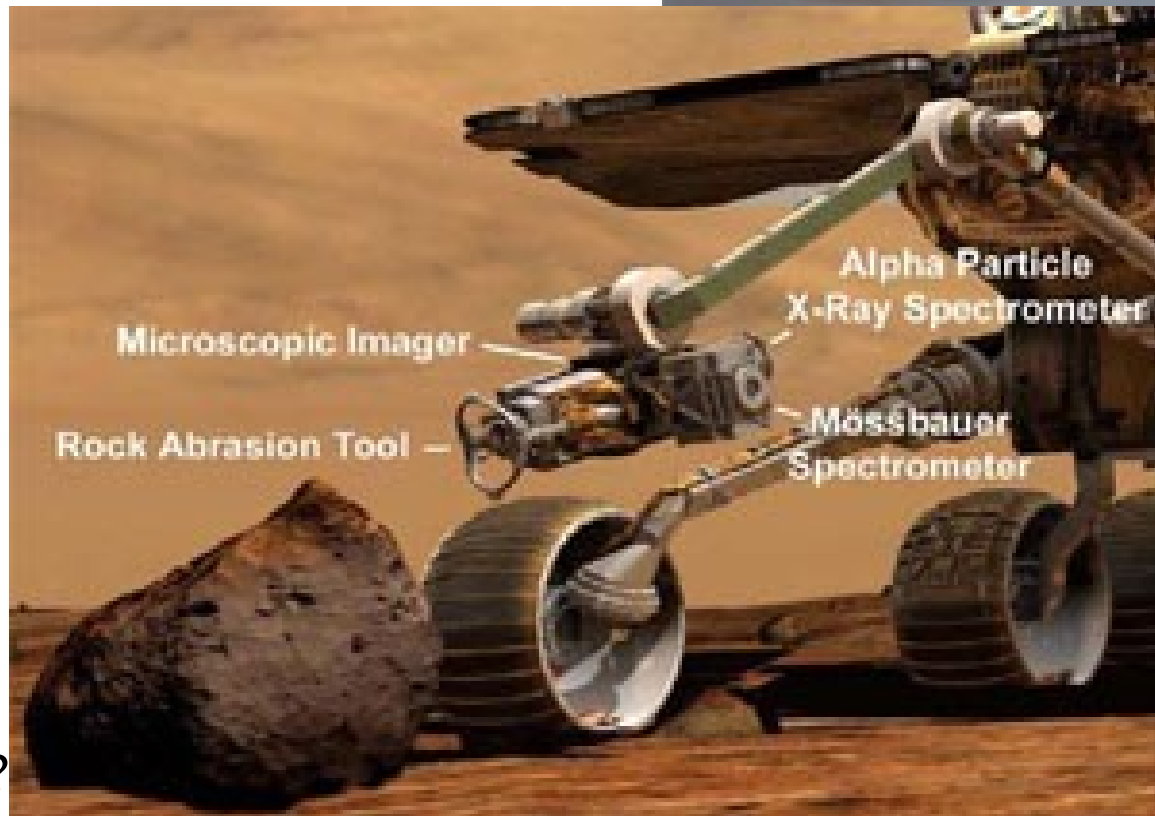


## ■ dva módy excitácie

- $\alpha$  častice – PIXE
  - ľahké prvky (Na - Ca)
- L žiarenie Pu – XRF
  - ťažké prvky (Ca - Zr)

## ■ detekcia Cl, Br, S

- zo solí z odparenia vody?



# PIGE = Particle Induced $\gamma$ -ray Emission

- výťažok hrubého absorbátora:

$$Y_i = n \varepsilon f_{wi} \int_0^{E_p} \sigma_i(E) / S_m(E) dE$$

$n$  = počet atómov daného prvku  
 $f_{wi}$  = počet bombardujúcich častíc  
 $\varepsilon$  = efektívnosť detekcie  
 $\sigma_i(E)$  = účinný prierez  
 $S_m(E)$  = brzdiaci účinný prierez  
 $E_p$  = energia bombardujúcich častíc

- použitie mnohoprvkových štandardov
- meranie vo vákuu aj s externým lúčom
- dôležité: pozadie, dopplerovské rozšírenie čiary
- najčastejšie p, d,  $\alpha$  - ťažké ióny len zriedkavo
- protónmi indukované reakcie:
  - rezonančný záchyt (p, $\gamma$ )
  - nepružný rozptyl (p,p' $\gamma$ ) (+Coulombovská excitácia)
  - zrážky s preusporiadaním (p,n $\gamma$ ), (p, $\alpha\gamma$ ), (p,n)