



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Fizički odsjek

Anja Mioković

**VALNO DISPERZIVNA RENDGENSKA  
SPEKTROMETRIJA S FOKUSIRANIM  
IONSKIM SNOPOVIMA ZA KEMIJSKU I  
ELEMENTNU MIKROANALIZU**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026.



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
Fizički odsjek

Anja Mioković

**VALNO DISPERZIVNA RENDGENSKA  
SPEKTROMetriJA S FOKUSIRANIM  
IONSKIM SNOPOVIMA ZA KEMIJSKU I  
ELEMENTNU MIKROANALIZU**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
dr. sc. Stjepko Fazinić

Zagreb, 2026.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Physics

Anja Mioković

**WAVELENGTH-DISPERSIVE X-RAY  
SPECTROMETRY WITH FOCUSED ION  
BEAMS FOR CHEMICAL AND ELEMENTAL  
MICROANALYSIS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
dr. sc. Stjepko Fazinić

Zagreb, 2026.

## Sažetak

U Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković nedavno je razvijena eksperimentalna stanica za analizu materijala ionskim snopovima koja se bazira na valno disperzivnom (engl. *Wavelength-Dispersive*, WD) rendgenskom spektrometru. WD spektrometar omogućuje mjerenje česticama induciranih rendgenskih emisijskih (engl. *Particle Induced X-ray Emission*, PIXE) spektara u visokoj energijskoj rezoluciji, usporedivoj s prirodnom širinom rendgenskih emisijskih linija. Time znatno nadmašuje moć razlučivanja energijsko disperzivnih (engl. *Energy-Dispersive*, ED) rendgenskih spektrometara koji se konvencionalno koriste u spektrometriji rendgenskog zračenja. WD spektrometar je smješten unutar vakuumske komore i konstruiran je tako da se može koristiti istovremeno s drugim uobičajenim tehnikama ionske mikroprobe.

U ovom radu je razvijeni WD-PIXE spektrometar primjenjen na dva načina: 1) individualno s ciljem istraživanja utjecaja kemijskih efekata i višestruke ionizacije na finu strukturu do sada slabo istraženih  $K\alpha$  rendgenskih emisijskih spektara spojeva Al, Mg i Na; te 2) u kombinaciji s ED-SDD-PIXE tehnikom i spektrometrijom Rutherfordovog povratnog raspršenja (RBS) s ciljem dobivanja dodatnih informacija u mikroanalizi uzoraka radi povećanja pouzdanosti analize.

Rezultati provedenih mjerenja pokazuju statistički značajne varijacije u kemijskim pomacima  $K\alpha$  emisijskih linija i u relativnim intenzitetima satelitskih emisijskih linija  $KL^1$  grupe u ovisnosti o kemijskom stanju. Nadalje, WD-PIXE spektrometar se pokazao kao koristan alat za prevladavanje ograničenja u analizi složenih ED-PIXE spektara s prisutnim preklapanjem emisijskih linija, a uz to je pogodan i za kemijsku specijaciju.

Ključne riječi: spektrometrija rendgenskog zračenja, valno disperzivan spektrometar, energijsko disperzivan spektrometar, česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja (PIXE), ionska mikroproba, kemijski pomaci emisijskih linija, satelitske linije višestruke ionizacije

## Abstract

A novel experimental station for material analysis using ion beams, based on a Wavelength-Dispersive (WD) X-ray spectrometer, has been recently developed at the Laboratory for Ion Beam Interactions of the Ruđer Bošković Institute. The WD spectrometer enables measurement of Particle-Induced X-ray Emission (PIXE) spectra at high energy resolution, comparable to the natural linewidth of X-ray emission lines. This significantly exceeds the resolving power of Energy-Dispersive (ED) X-ray spectrometers conventionally used in X-ray spectrometry. The WD spectrometer is housed inside a vacuum chamber and is designed for simultaneous use with other standard ion microprobe techniques.

In this work, the developed WD-PIXE spectrometer was applied in two ways: 1) individually, with the aim of investigating the influence of chemical effects and multiple ionisation on the fine structure of the  $K\alpha$  X-ray emission spectra of Al, Mg, and Na compounds, which have been poorly studied to date; and 2) in combination with ED-SDD-PIXE technique and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), with the aim of obtaining additional information in the microanalysis of samples and thereby increase analytical accuracy.

The results of the measurements show statistically significant variations in the chemical shifts of  $K\alpha$  emission lines and in the relative intensities of the satellite emission lines of the  $KL^1$  group, depending on the chemical state. Furthermore, the WD-PIXE spectrometer proved to be a useful tool for overcoming limitations in the analysis of complex ED-PIXE spectra with overlapping emission lines and is also suitable for chemical speciation.

Keywords: X-ray spectrometry, wavelength-dispersive spectrometer, energy-dispersive spectrometer, Particle Induced X-ray Emission (PIXE), ion microprobe, chemical shifts of emission lines, multiple ionisation satellite lines

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Analiza materijala ionskim snopom</b>	<b>3</b>
2.1	Interakcija iona s materijom . . . . .	3
2.1.1	Raspršenje iona na jezgrama atoma . . . . .	4
2.1.2	Nuklearno i elektronsko kočenje . . . . .	5
2.2	Standardne IBA tehnike . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja</b>	<b>12</b>
3.1	Elektronska stanja višeelektronskog atoma . . . . .	12
3.2	Ionizacija unutarnjih atomskih ljusaka . . . . .	14
3.2.1	Višestruke šupljine u unutarnjim atomskim ljuskama . . . . .	16
3.3	Emisija rendgenskog zračenja . . . . .	17
3.3.1	Dijagramske linije . . . . .	18
3.3.2	Satelitske linije . . . . .	20
3.3.3	Notacija emisijskih linija . . . . .	21
3.3.4	Kemijski pomaci emisijskih linija . . . . .	22
3.3.5	Širina emisijskih linija . . . . .	22
3.4	Interakcija rendgenskog zračenja i materije . . . . .	24
3.5	PIXE spektrometrija . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Spektrometri rendgenskog zračenja</b>	<b>28</b>
4.1	Energijsko disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja . . . . .	28
4.1.1	Si(Li) detektor . . . . .	29
4.1.2	SDD . . . . .	29
4.1.3	Mikrokalorimetar . . . . .	31
4.2	Valno disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja . . . . .	31
4.2.1	CCD . . . . .	33

<b>5</b>	<b>Eksperimentalni postav</b>	<b>36</b>
5.1	Laboratorij za interakcije ionskim snopovima . . . . .	36
5.2	Ionska mikroproba . . . . .	37
5.3	Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom . . . . .	38
5.3.1	Razvoj WD-PIXE spektrometra za uporabu s ionskom mikroprobom . .	38
5.3.2	Dizajn eksperimentalne stanice . . . . .	39
5.3.3	Princip rada WD-PIXE spektrometra . . . . .	41
5.3.4	Dostupni analizatorski kristali i energijska područja . . . . .	42
5.3.5	Instrumentalna energijska rezolucija . . . . .	44
5.3.6	Prikupljanje CCD signala . . . . .	44
5.3.7	Obrada CCD signala . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Istraživanje visokorazlučivih <math>K\alpha</math> rendgenskih emisijskih spektara Al, Mg i Na</b>	<b>50</b>
6.1	Eksperimenti . . . . .	51
6.1.1	Mete i analizatorski difrakcijski kristali . . . . .	51
6.1.2	Provedena mjerenja . . . . .	54
6.1.2.1	Priprema i mjerenje mete elementarnog Na . . . . .	54
6.2	Analiza eksperimentalnih podataka . . . . .	56
6.2.1	Energijska kalibracija . . . . .	56
6.2.2	Korekcija intenziteta . . . . .	59
6.2.3	Prilagodba spektara . . . . .	62
6.3	Rezultati . . . . .	64
6.3.1	Izmjereni spektri . . . . .	64
6.3.2	Kemijski pomak energije centroida emisijskih linija . . . . .	67
6.3.2.1	Kemijski pomaci u Al spojevima . . . . .	67
6.3.2.2	Kemijski pomaci u Mg spojevima . . . . .	69
6.3.2.3	Kemijski pomaci u Na spojevima . . . . .	71
6.3.3	Intenzitet emisijskih linija . . . . .	72
6.3.3.1	Intenziteti linija u Al spektrima . . . . .	73
6.3.3.2	Intenziteti linija u Mg spektrima . . . . .	74
6.3.3.3	Intenziteti linija u Na spektrima . . . . .	79

6.3.4	Usporedba kemijskih efekata među elementima . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Mikroskopska analiza uzoraka s preklopljenim rendgenskim emisijskim linijama u energijsko disperzivnom PIXE spektru</b>	<b>82</b>
7.1	Eksperimenti . . . . .	83
7.1.1	Emisijske linije od interesa i analizatorski difrakcijski kristali . . . . .	83
7.1.2	Mete . . . . .	84
7.1.2.1	Pigmenti boje . . . . .	84
7.1.2.2	Smjese s Ag i Cd . . . . .	85
7.1.3	Mjerenja . . . . .	85
7.2	Analiza eksperimentalnih podataka . . . . .	86
7.3	Rezultati . . . . .	87
7.3.1	Razlučivanje K-M i K-L preklopljenih emisijskih linija u analizi pigmentata boje (S K-Pb M-Hg M i Ti K-Ba L-Cr K) . . . . .	87
7.3.2	Razlučivanje preklopljenih Ag L i Cd L emisijskih linija . . . . .	93
<b>8</b>	<b>Zaključak</b>	<b>100</b>
	<b>Popis literature</b>	<b>104</b>
	<b>Životopis autora s popisom objavljenih radova autora</b>	<b>110</b>

# 1. Uvod

Spektrometrija česticama induciranog rendgenskog zračenja (engl. *Particle-Induced X-ray Emission*, PIXE) široko je rasprostranjena tehnika analize elementnog sastava materijala [1, 2]. Kada se primjenjuje s fokusiranim ionskim snopovima MeV-skih energija, PIXE tehnika predstavlja snažan alat za proučavanje raspodjele glavnih i sporednih elemenata te elemenata u tragovima u uzorku s prostornom rezolucijom na razini mikrometra [3, 4]. Istovremeno izvođenje PIXE tehnike s drugim tehnikama analize ionskim snopovima (engl. *Ion Beam Analysis*, IBA), poput spektrometrije Rutherfordova povratnog raspršenja (engl. *Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS), analize nuklearnih reakcija (engl. *Nuclear Reaction Analysis*, NRA) i česticama inducirane emisije gama zračenja (engl. *Particle-Induced Gamma-ray Emission*, PIGE) može dodatno povećati točnost utvrđivanja elementnog sastava [5, 6].

Emisija rendgenskog zračenja u PIXE eksperimentima najčešće se inducira ionskim snopovima protona (H) ili helija (He) MeV-skih energija, a uobičajeno se detektira energijsko disperzivnim (engl. *energy-dispersive*, ED) silicijskim drift detektorima (SDD). Njihova energijska rezolucija iznosi oko 130 eV, što je uglavnom dovoljno za identifikaciju elemenata putem analize karakterističnih rendgenskih emisijskih linija.

Ukoliko se u detektorski sustav ukomponira analizatorski difrakcijski kristal i pozicijski osjetljiv detektor može se konstruirati valno disperzivan (engl. *wavelength-dispersive*, WD) rendgenski spektrometar s energijskom rezolucijom usporedivom s prirodnim širinama rendgenskih linija. Dobro konstruiran WD spektrometar omogućava precizno proučavanje fine strukture rendgenskih spektralnih linija, uključujući razlučivanje dijagramskih i satelitskih emisijskih linija te ispitivanje utjecaja kemijskog vezanja na njihov intenzitet i položaj, što nije dostupno konvencionalnim ED spektrometrima. Osim toga, WD rendgenski spektrometri mogu se koristiti za komplementarna mjerenja višeelementnih uzoraka čiji ED spektri pokazuju višestruka preklapanja emisijskih linija te povećati pouzdanost i točnost njihove elementne analize.

U Laboratoriju za interakcije ionskim snopovima Instituta Ruđer Bošković nedavno je konstruiran i sastavljen WD spektrometar prilagođen za PIXE tehniku koji postiže energijsku rezoluciju prikladnu za istraživanje utjecaja kemijskih efekata u spektrima elemenata težih od natrija (uključujući i njega), a omogućava i simultano mjerenje uzoraka drugim standardnim IBA tehnikama. WD spektrometar se sastoji od ravnog analizatorskog difrakcijskog kristala i pozicijski osjetljive rendgenske CCD (engl. *charge-coupled device*) kamere, postavljenih u malu i mo-

---

dularnu eksperimentalnu stanicu prilagođenu za uporabu s fokusiranim ionskim snopom te za simultanu primjenu s ED-PIXE i RBS/NRA tehnikama.

Tijekom ovog rada provedeni su eksperimenti usmjereni na dvije ključne primjene razvijene eksperimentalne stanice s WD-PIXE spektrometrom. Prva se odnosi na istraživanje utjecaja kemijskih efekata i višestruke ionizacije na strukturu karakterističnih rendgenskih emisijskih WD-PIXE spektara u obliku pomaka emisijskih linija te promjene njihovog relativnog intenziteta. Druga primjena obuhvaća istraživanje utjecaja preklapanja emisijskih rendgenskih linija na analizu ED-SDD-PIXE spektara kroz analizu komplementarnih simultano snimljenih WD-PIXE spektara iz iste mete. Kroz navedena istraživanja se ispituju granice primjenjivosti PIXE tehnike te mogućnosti kemijske i elementne mikroanalize ionskim snopovima u laboratorijskim uvjetima.

Rad je strukturiran na sljedeći način: najprije se daje teorijski pregled znanstvenog područja, zatim se predstavljaju mogući eksperimentalni postavi u spektrometriji rendgenskog zračenja te se detaljno opisuje korišteni postav, potom su opisana provedena mjerenja i prikazani njihovi rezultati, a na kraju je dan zaključak.

## 2. Analiza materijala ionskim snopom

Eksperimentalne tehnike temeljene na ionskim snopovima neizostavni su alat u modernom istraživanju, razvoju i proizvodnji materijala. U posljednjih nekoliko desetljeća došlo je do razvoja mnogih značajnih tehnika modifikacije i karakterizacije materijala ionskim snopovima [7]. Ovaj rad bavi se drugim navedenim aspektom primjene ionskih snopova. Razumijevanje tehnika analize materijala ionskim snopovima, još zvanih i IBA (engl. *Ion Beam Analysis*) tehnikama, bazira se na poznavanju fundamentalnih parametara interakcije iona i materije. U ovom će se poglavlju najprije pokazati kako te interakcije utječu na ione koji se gibaju u materiji – primarno gube energiju i raspršuju se. Zatim će se izložiti kako se posljedice tih interakcija mjere u standardnim IBA tehnikama.

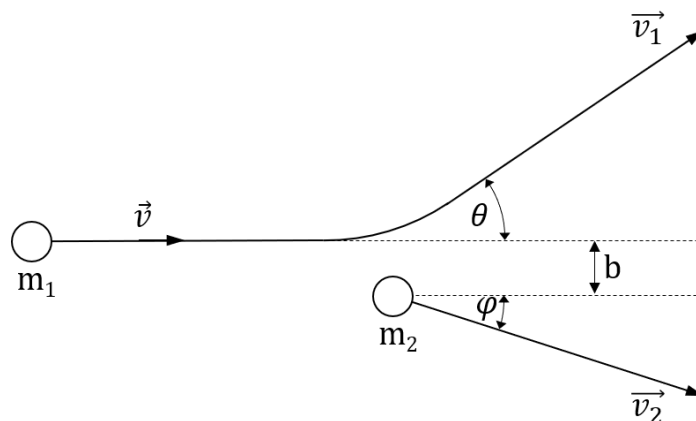
### 2.1 Interakcija iona s materijom

Kada ion prolazi kroz materiju, s njome međudjeluje na tri glavna načina: sudarima s atomskim elektronima i atomskim jezgrama te nuklearnim reakcijama. Vjerojatnost pojedine interakcije ovisi o brojnim parametrima, uključujući brzinu i energiju iona, veličinu iona i atoma, njihove atomske brojeve i mase, te najmanju udaljenost približavanja između iona i atoma u čvrstom materijalu. Za ione energije na razini keV/MeV, kakvi su od interesa u IBA tehnikama, vjerojatnost nuklearnih reakcija je puno manja u usporedbi s prve dvije navedene interakcije.

Općenito, sudari nabijene čestice s atomskim elektronima i sudari nabijene čestice s atomskim jezgrama imaju različite posljedice ako je nabijena čestica značajno teža od elektrona, što vrijedi za sve ione [8]. Elektroni, zbog svoje male mase, mogu preuzeti značajan dio energije od upadnog iona bez da uzrokuju bitnu promjenu njegovog smjera kretanja. Količina energije koju mogu apsorbirati jezgre ovisi o odnosu njihove mase i mase iona. Jezgre, zbog svojeg većeg naboja u odnosu na elektrone, uzrokuju raspršenje ulaznog iona. Dakle ion pri prolasku kroz materijal gubi energiju te zakreće s početne putanje. Raspršenje u jednom sudaru je ograničeno na male kuteve pa ioni usporavaju u meti gibajući se prilično ravnom linijom sve dok nisu blizu kraja svog dosega.

### 2.1.1 Raspršenje iona na jezgrama atoma

Sudar iona s jezgrom atoma materijala može se pojednostavljeno promatrati kao binarni elastični sudar dva točkasta naboja. Sudar će se promotriti u laboratorijskom sustavu, kao što je skicirano na Slici 2.1, obzirom da je to sustav u kojem se vrše eksperimentalna mjerenja. Može se



Slika 2.1: Skica elastičnog raspršenja iona mase  $m_1$  na jezgri mete mase  $m_2$ .

pretpostaviti da jezgra prije sudara miruje, jer je njena termalna brzina neznčajna u usporedbi s brzinom iona energija od interesa. Nakon sudara se ion i jezgra raspršuju pod asimptotskim kutevima,  $\theta$  i  $\phi$ . Iz očuvanja energije i očuvanja količine gibanja može se odrediti energija koju ion preda jezgri u jednom sudaru [9, 10]:

$$T = E \left[ 1 - \left( \frac{\frac{m_1}{m_2} \cos \theta \pm \sqrt{1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2}}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \right)^2 \right] \quad (2.1)$$

gdje su  $m_1$  i  $m_2$  mase iona i jezgre, a  $E = \frac{m_1 v_1^2}{2}$  je kinetička energija iona neposredno prije sudara. U slučaju iona lakšeg ili mase jednake jezgri,  $m_1 \leq m_2$ , vrijedi samo rješenje s pozitivnim predznakom ispred korijena te su svi kutevi raspršenja iona dozvoljeni. Jasno je da s porastom mase jezgre opada iznos predane energije te da u sudaru zadanog para ion-jezgra veći kutevi raspršenja iona odgovaraju većoj predanoj energiji jezgri. U slučaju iona težeg od jezgre,  $m_1 > m_2$ , realni korijen uvjetuje postojanje maksimalnog kuta raspršenja iona. U slučaju čiste kulonske interakcije između projektila i mete, vjerojatnost raspršenja projektila na pojedinom kutu je dana Rutherfordovim diferencijalnim udarnim presjekom [10]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R = \frac{1}{4} \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{E^2} \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta\right)^2} + \cos \theta\right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \sin \theta\right)^2}} \quad (2.2)$$

gdje su  $Z_1$  i  $Z_2$  atomski brojevi projektila i mete,  $e$  je elementarni naboj, a  $\epsilon_0$  dielektrična permitivnost vakuuma. Navedeni oblik Rutherfordove formule odgovara kutu raspršenja u laboratorijskom sustavu, zbog čega se razlikuje od tipično prezentiranog oblika s kutom raspršenja u sustavu centra mase.

Općenito, prilikom prolaska iona kroz materijal dolazi do izmjene elektrona između iona i atoma mete. Elektroni prisutni u elektronskom sustavu iona zasjenjuju naboj jezgara iona i atoma mete jedan od drugog, odnosno dolazi do smanjenja kulonskog potencijala, a time i smanjenja udarnog presjeka u odnosu na Rutherfordovu formulu. Dvoatomski potencijal koji uključuje ovaj efekt se zapisuje kao [11]:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \varphi\left(\frac{R}{a}\right) \quad (2.3)$$

gdje je  $\varphi$  funkcija zasjenjenja.  $R$  je međunuklearna udaljenost, dok je  $a$  radijus zasjenjenja. U različitim formalizmima se konstruiraju različite funkcije zasjenjenja pa i time i različiti zasjenjeni kulonski potencijali. Jedan od generalno prihvaćenih je Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) potencijal [11]. Za raspršenje na zasjenjenom kulonskom potencijalu ne postoji jednostavan analitički udarni presjek poput Rutherfordova, već se on računa numerički.

### 2.1.2 Nuklearno i elektronsko kočenje

Sudari iona s elektronima i jezgrama su statističke prirode, no njihov broj po makroskopskoj duljini puta iona je općenito velik. Stoga su fluktuacije ukupnog gubitka energije iona za danu dubinu određenog materijala male te ima smisla pričati o prosječnom gubitku energije po jediničnoj duljini puta [12]. Ta se veličina naziva zaustavnom moći (engl. *stopping power*). Zauzstavna moć se sastoji od dvije komponente – nuklearnog i elektronskog kočenja:

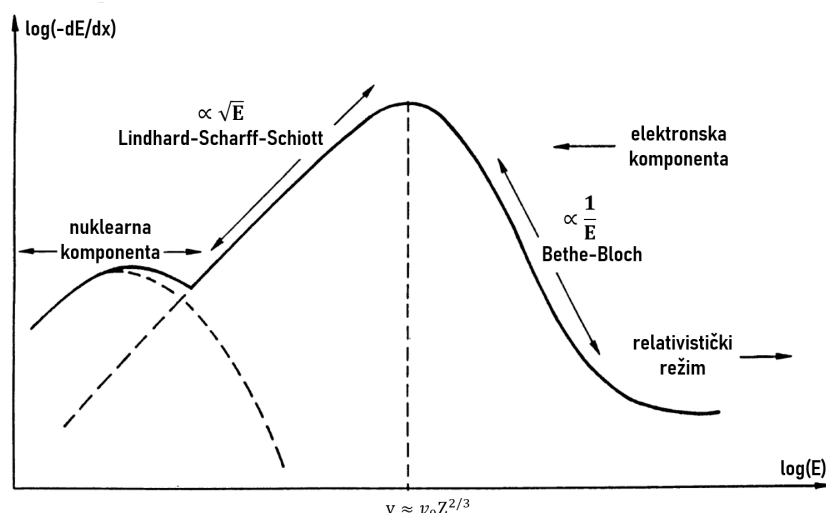
$$S_{\text{uk}} = S_n + S_e = - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nukl}} - \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{el}} \quad (2.4)$$

Nuklearno kočenje čini gubitak energije prilikom raspršenja iona na zasjenjenom kulonskom

## 2.1. Interakcija iona s materijom

potencijalu atomskih jezgara, kao što je opisano u prethodnom potpoglavlju. Elektronsko kočenje podrazumijeva gubitak energije prilikom sudara s atomskim elektronima. Tada ion svoju energiju predaje atomu ili putem ionizacije, odnosno izbacivanja elektrona iz atoma, ili putem pobuđenja atoma, odnosno prelaska elektrona iz niže u višu atomsku orbitalu.

Nuklearno kočenje se može odrediti direktnim numeričkim izračunom integrala umnoška energije transferirane u jednom binarnom elastičnom sudaru (Jednadžba 2.1) i diferencijalnog udarnog presjeka raspršenja:  $S_n = N \int_0^{T_{\max}} T d\sigma$ , gdje je  $T_{\max}$  najveća moguća energija transferirana u jednom sudaru, a  $N$  je broj atoma mete po jediničnom volumenu. Energijska ovisnost nuklearnog kočenja je prikazana na Slici 2.2 kao nuklearna komponenta zaustavne moći. Valja napomenuti da se ona podudara za različite formalizme računanja udarnog presjeka raspršenja u zasjenjenom kulonskom potencijalu.



Slika 2.2: Ovisnost zaustavne moći iona u materiji o njegovoj energiji. Posebno su prikazane nuklearna i elektronska komponenta zaustavne moći. Slika preuzeta iz [13] i prilagođena.

Za razliku od ion-jezgra interakcije, interakcije između iona i elektrona se ne mogu potpuno opisati klasičnom kinematikom. Teorijski modeli koji opisuju te interakcije su vrlo složeni te će se samo kvalitativno opisati kako one utječu na gubitak energije iona u materijalu. U idućem poglavlju (3.2) će se nešto konkretnije opisati interakcije iona i materije koje vode do ionizacije. Važno je naglasiti da elektronsko kočenje ne razlikuje ionizaciju i eksitaciju. Promatra se samo gubitak energije iona uslijed interakcije s elektronom bez obzira na posljedicu te interakcije.

Elektronsko kočenje iona u danom materijalu značajno ovisi o energiji iona (Slika 2.2). Razlog tome leži u činjenici da prilikom prolaska iona kroz materijal dolazi do transfera elektrona između iona i atoma mete. Dominantni smjer transfera elektrona, prema ili s iona, određuje

## 2.1. Interakcija iona s materijom

efektivni naboj iona, a ovisi o brzini kretanja iona. U slučaju sporog iona, elektroni mete imaju dovoljno vremena da se prilagode elektronskom sustavu iona te prevladava transfer elektrona prema ionu, što smanjuje njegov efektivni naboj tim više što je ion sporiji. Uvjet za ovo hvatanje elektrona od strane iona jest da je brzina elektrona mete, koja je u odnosu na ion jednaka brzini iona  $v$ , manja od srednje orbitalne brzine elektrona u atomskom sustavu iona, koja u statističkom modelu atoma iznosi  $v_0 Z_1^{2/3}$ , gdje je  $v_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$  brzina elektrona u prvoj Bohrovoj orbitali atoma vodika. U suprotnom slučaju, za  $v > v_0 Z_1^{2/3}$ , dominira transfer elektrona s iona na metu, odnosno efektivni naboj iona raste, a elektrone mete on vidi kao mirujuće čestice [11].

Ion-elektron interakcija za energije iona koja odgovaraju području  $v < v_0 Z_1^{2/3}$  može se opisati Lindhard-Scharf-Schiott teorijom. Prema njoj je gubitak energije iona proporcionalan njegovoj brzini, odnosno korijenu energije [9]:

$$S_e(E) = 3.83 \cdot \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \sqrt{\frac{E}{m_1}} \quad (2.5)$$

Za brzinu iona približno jednaku srednjoj orbitalnoj brzini elektrona, zaustavna moć doseže maksimum, a s daljnjim porastom brzine ponovno pada.

Za brzine iona značajno veće od srednje orbitalne brzine elektrona,  $v \gg v_0 Z_1^{2/3}$ , vrijeme koje on provede u blizini elektrona se smanjuje, a time i prijenos energije. U tom slučaju se gubitak energije može opisati Bethe-Bloch formulom, uz korekciju gustoće i korekciju ljusaka [12]:

$$S_e(E) = K \cdot \frac{\rho_2 Z_2}{A_2} \frac{Z_1^2}{\beta^2} \cdot \left[ \ln \left( \frac{2m_e \gamma^2 v^2 T_{\max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z_2} \right] \quad (2.6)$$

gdje je konstanta  $K$  dana izrazom  $K = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2$ ,  $\rho_2$  i  $A_2$  su gustoća i maseni broj materijala,  $\beta$  je omjer brzine iona i brzine svjetlosti,  $\beta = v/c$ ,  $\gamma$  je Lorentzov faktor,  $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ ,  $T_{\max}$  je najveća moguća energija transferirana u jednom sudaru,  $I$  je srednja energija ionizacije, a  $\delta$  i  $C$  su korekcije gustoće i ljusaka.

Najveći mogući transfer energije odgovara čeonom sudaru iona i elektrona te je dan izrazom [12]:

$$T_{\max} = \frac{2m_e c^2 \eta^2}{1 + 2s\sqrt{1 + \eta^2} + s^2} \quad (2.7)$$

uz pokrate  $s = m_e/m_{\text{ion}}$  i  $\eta = \beta\gamma$ . Srednju energiju ionizacije nije lako egzaktno izračunati,

međutim njena ovisnost o  $Z$  materijala može se odrediti poluempirijski [12]:

$$I(Z) = \begin{cases} (12 + \frac{7}{Z}) \text{ eV}, & Z < 13 \\ (9.76 + 58.8Z^{-1.19}) \text{ eV}, & Z \geq 13 \end{cases} \quad (2.8)$$

Korekcija gustoće uzima u obzir efekt polarizacije atoma materijala koji se nađu u neposrednoj blizini iona. Zbog te polarizacije, dolazi do zasjenjenja električnog polja koje osjećaju elektroni koji nisu u blizini putanje iona. Interakcija iona i elektrona u zasjenjenom električnom polju stoga manje doprinosi ukupnom gubitku energije iona nego što predviđa Bethe-Bloch formula. Ovaj efekt ovisi o gustoći materijala, što je dovelo do naziva korekcije. Korekcija ljusaka uzima u obzir efekte koji se javljaju pri brzinama iona bliskim orbitalnoj brzini elektrona materijala. U tom slučaju, pretpostavka Bethe-Bloch formule o mirujućem elektronu mete više ne vrijedi.

Prema navedenoj korigiranoj Bethe-Bloch formuli elektronski gubitak energije iona za brzine manje od  $v \approx 0.96c$  obrnuto je proporcionalan energiji. Za brzine iona veće od  $v \approx 0.96c$  formula ulazi u relativistički režim, gdje gubitak energije ima vrlo blagi porast.

Ovisnost gubitka energije o tipu iona izražena je sa  $Z_1^2$  članom u brojniku formule – za dani materijal, teži ioni gube znatno veću količinu energije po jedinici puta nego laki ioni. Ovisnost gubitka energije o materijalu izražena je s  $\rho_2$  i  $Z_2$  članovima – gubitak energije danog iona raste linearno s gustoćom materijala i s atomskim brojem atoma u njegovom sastavu.

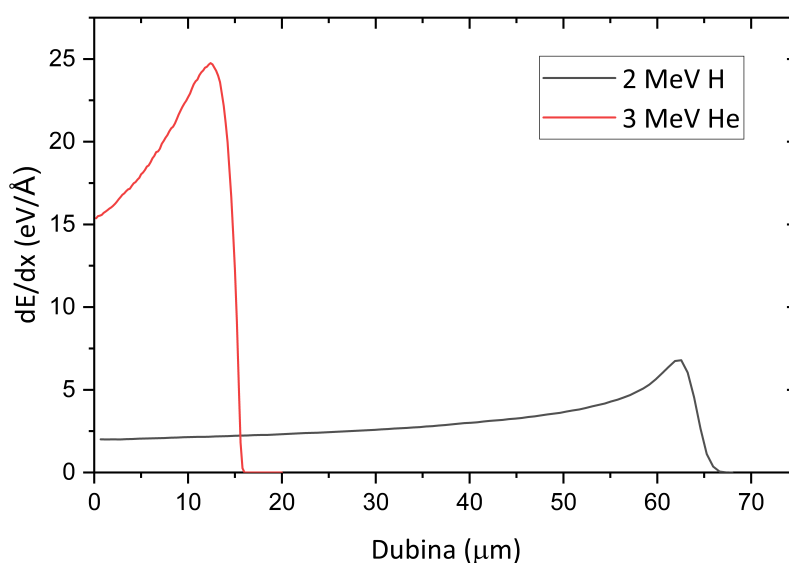
Relativni doprinosi nuklearnog i elektronskog kočenja u ukupnoj zaustavnoj moći ovise o specifičnim ion-meta kombinacijama. Općenito, za lake ione je doprinos nuklearnog kočenja zanemariv osim za energije iona značajno manje od 1 keV, odnosno na kraju putanje iona. Suprotno tome, nuklearno kočenje ima dominantan doprinos u slučaju teških iona energija između keV-a i MeV-a [11].

U eksperimentima provedenim u sklopu ovog rada mete su obasjavane ionskim snopovima protona (H) i helija (He) MeV-skih energija. U oba slučaja se doprinos nuklearnog kočenja može zanemariti u odnosu na doprinos elektronskog kočenja u ukupnoj zaustavnoj moći.

Na temelju brojnih eksperimenata gubitka energije iona u materiji izrađene su i redovito se nadopunjavaju baze podataka s parametrima za izračun zaustavnih moći svih elemenata pomoću poluempirijskih jednadžbi. Takvi izračuni se koriste za simulaciju zaustavljanja iona u materiji. Najčešće korišten simulacijski programski paket je SRIM (engl. *The Stopping and Range of Ions in Matter*) [14]. U području energija iona od 1-4 MeV-a, koje je najznačajnije za PIXE tehniku kojom se ovaj rad bavi, procijenjena odstupanja od poluempirijskih izračuna manja su

od 3%.

Ioni MeV-skih energija, kakvi se koriste u IBA tehnikama, ulaskom u materijal gube energiju prema Bethe-Bloch formuli (Jednadžba 2.6). Njihova zaustavna moć raste do maksimalne vrijednosti nakon čega se naglo smanjuje prema Lindhard-Scharf-Schiott formuli (Jednadžba 2.5). Rezultantna ovisnost zaustavne moći o dubini prodiranja u materijal opisana je tzv. Braggovom krivuljom. Na Slici 2.3 kao primjer su prikazane SRIM simulacije Braggove krivulje ionskih snopova 2 MeV H i 3 MeV He korištenih u ovom radu. Iz oblika Braggovih krivulja je vidljivo da se maksimalan gubitak energije po jedinici puta dešava na samom kraju putanje iona.



Slika 2.3: Zaustavna moć protona energije 2 MeV i iona helija energije 3 MeV u magneziju u ovisnosti o dubini prodiranja u materijal.

Dubina prodiranja na kojoj zaustavna moć pada na nulu, odnosno Braggova krivulja presjeca  $x$ -os, odgovara srednjoj vrijednosti dosega iona. Doseg je ukupno prijeđen put u materijalu prije zaustavljanja. On se može jednostavno odrediti integracijom recipročnog izraza za zaustavnu moć:

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{-dE}{S_{uk}(E)} \quad (2.9)$$

Naravno, ioni koji gube više energije po jedinici puta u materijalu imaju kraći doseg.

Valja naglasiti da se dosadašnja rasprava kočenja iona temeljila na monoelementnim materijalima. Ona se lako proširi na slučaj multielementnih materijala, čija se zaustavna moć računa pomoću Bragg-Kleemannovog adicijskog pravila:

$$S(E) = \sum_i w_i S_i(E) \quad (2.10)$$

gdje je  $w_i$  maseni udio pojedinog elementa, a  $S_i$  njemu pripadajuća zaustavna moć.

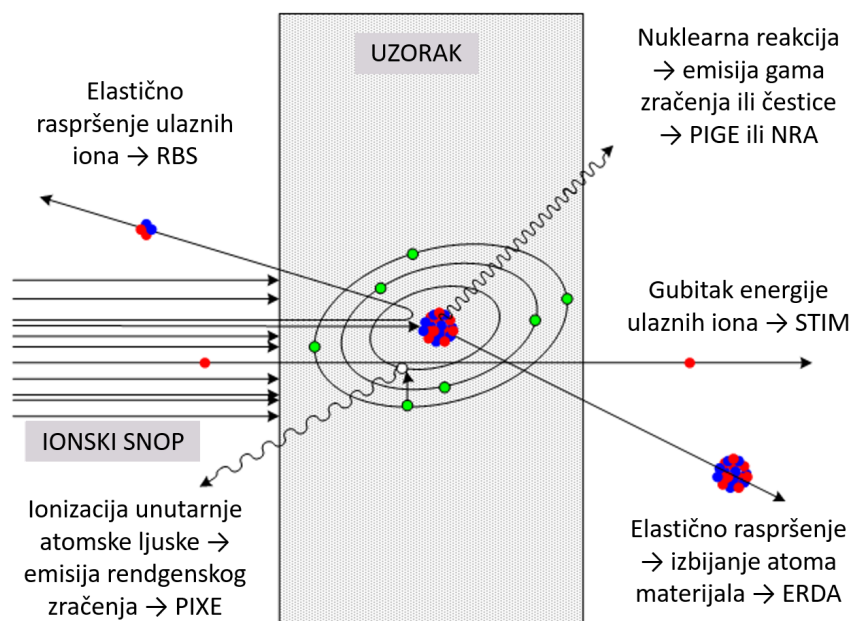
## 2.2 Standardne IBA tehnike

Ioni ubrzani na različite energije pri interakciji s metom uzrokuju različite procese na atomskoj i nuklearnoj razini, što dovodi do emisije čestica ili fotona s energijama karakterističnima za elemente u meti. IBA tehnike se temelje na spektrometriji tih emitiranih produkata. Slika 2.4 shematski prikazuje standardne IBA tehnike zajedno s produktima interakcija na kojima se one zasnivaju. Elastično raspršeni ioni se mjere u spektrometriji Rutherfordova povratnog raspršenja (engl. *Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS), a elastično izbijeni atomi materijala u analizi detekcije elastičnog odboja (engl. *Elastic Recoil Detection Analysis*, ERDA). Na mjerenju elektromagnetskog zračenja nakon ionizacije mete se bazira česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja (engl. *Particle-Induced X-ray Emission*, PIXE). Na mjerenju produkata nuklearnih reakcija se zasnivaju analiza nuklearnih reakcija (engl. *Nuclear Reaction Analysis*, NRA) i česticama inducirana emisija gama zračenja (engl. *Particle-Induced Gamma-ray Emission*, PIGE). Gubitak energije ulaznih iona se mjeri u skenirajućoj transmisivskoj ionskoj mikroskopiji (engl. *Scanning Transmission Ion Microscopy*, STIM).

Prikazane standardne IBA tehnike zahtijevaju ione energije u rasponu od nekoliko stotina keV do MeV, koji se proizvode akceleratorima. One, u usporedbi s mnogim drugim analitičkim tehnikama, imaju prednost jer su nedestruktivne, jednostavne za primjenu i omogućuju kvantitativnu interpretaciju mjerenja. Visoka točnost IBA tehnika uglavnom proizlazi iz preciznog poznavanja udarnog presjeka uključenih atomskih i nuklearnih procesa [1].

U mjerenjima provedenim u ovom radu se primarno koristila PIXE tehnika, a u određenim slučajevima je ona dopunjena RBS tehnikom. PIXE tehnika se standardno koristi za određivanje elementnog sastava uzorka putem spektrometrije karakterističnog rendgenskog zračenja koje je emitirano kao posljedica ionizacije unutarnjih atomskih ljusaka. Detalji o PIXE spektrometriji su izneseni u idućem poglavlju. PIXE je relativno jednostavna i multielementna analitička tehnika koja se može koristiti za mjerenje koncentracija elemenata u rasponu od natrija (Na) do urana (U).

RBS tehnika se temelji na spektrometriji povratno raspršenih iona (obično iona H, He ili Li) pod kutevima blizu 180°. Na temelju kinematike opisane u Potpoglavlju 2.1.1, iz detekcije



Slika 2.4: Prikaz produkata ion-materija interakcija koji se detektiraju u standardnim IBA tehnikama.

energije povratno raspršenog iona je moguće odrediti koncentraciju i dubinski profil elemenata u površinskim slojevima uzorka. RBS je naročito moćna tehnika za dubinsko profiliranje teških elemenata u laganim supstratima. Kada se RBS izvodi u kombinaciji s PIXE tehnikom, može se koristiti za određivanje koncentracija elemenata lakših od Na, nedostupnih u PIXE analizi uz korištenje konvencionalnih detektora. U našem radu je RBS tehnika primijenjena upravo kao komplementarna tehnika PIXE spektrometriji, s ciljem upotpunjavanja elementne analize uzoraka.

U individualnim PIXE mjerenjima uobičajeno se koriste H ionski snopovi energije u rasponu od 2 do 3 MeV, a u individualnim RBS mjerenjima tipično se koriste He ionski snopovi energije u rasponu od 0.5 do 3 MeV. Tako se u istovremenoj primjeni PIXE i RBS tehnika koriste i H i He ionski snopovi.

### 3. Česticama inducirana emisija rendgenskog zračenja

Primarna IBA tehnika kojom se bavi ovaj rad, PIXE, temelji se na eksitaciji ili ionizaciji unutarnje atomske ljuske upadnim ionom i spektrometriji posljedično emitiranog rendgenskog zračenja. Kao takva, PIXE je samo jedna od tehnika iz obitelji spektrometrije emisijskog rendgenskog zračenja, koje se međusobno razlikuju po projektilu kojim se ionizira unutarnja atomska ljuska. U narednim poglavljima bit će riječ o fizikalnim procesima ključnim za razumijevanje svih tehnika iz navedene obitelji: induciranoj ionizaciji, emisiji rendgenskog zračenja te atenuaciji istog unutar materije. Njima prethodi uvod u strukturu elektronskih stanja višeelektronskog atoma, a u konačnom poglavlju pokazat će se kako se svi navedeni procesi odražavaju u PIXE spektrometriji.

#### 3.1 Elektronska stanja višeelektronskog atoma

U kvantnoj mehanici energije koje čestice mogu poprimati su kvantizirane, odnosno odgovaraju diskretnom skupu vrijednosti. Nadalje, Heisenbergova relacija neodređenosti nalaže da je nemoguće znati točan položaj čestice u danom trenutku, već se govori o gustoći vjerojatnosti nalaženja čestice u specifičnom položaju. Ta gustoća odgovara kvadratu apsolutne vrijednosti valne funkcije čestice:  $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$ . U kontekstu atoma, prostor oko jezgre u kojem postoji vjerojatnost nalaženja za nju vezanog elektrona zovemo atomskom orbitalom, a svaka atomska orbitala ima specifičnu kvantiziranu energiju.

Atomsku orbitalu opisuju tri kvantna broja ( $\in \mathbb{Z}$ ):

1. glavni kvantni broj,  $n$
2. orbitalni kvantni broj,  $l$
3. magnetski orbitalni kvantni broj,  $m_l$

Glavni kvantni broj  $n$  označava vezana svojstvena stanja elektrona u kulonskom potencijalu. Skup orbitala istog  $n$  čini ljusku. Ljuske se još imenuju slovima:  $n = 1 \rightarrow$  K ljuska,  $n = 2 \rightarrow$  L ljuska,  $n = 3 \rightarrow$  M ljuska, ... Orbitalni kvantni broj,  $l = 0, 1, \dots, n - 1$ , predstavlja orbitalni angularni moment elektrona i određuje simetriju geometrijskog oblika orbitale. Skup orbitala sa istom vrijednosti  $n$  i  $l$  čini podljusku. Vrijednost orbitalnog angularnog momenta pridružuje

### 3.1. Elektronska stanja višeelektronskog atoma

---

se imenu orbitala:  $l = 0 \rightarrow$  s-orbitala,  $l = 1 \rightarrow$  p-orbitala,  $l = 2 \rightarrow$  d-orbitala, ... Magnetski orbitalni kvantni broj  $m_l = -l, -l + 1, \dots, l$  opisuje projekciju orbitalnog angularnog momenta elektrona duž odabrane osi i time određuje broj orbitala istog angularnog momenta,  $(2l + 1)$ .

Prema Paulijevom principu isključenja, u jednoj orbitali se mogu nalaziti maksimalno dva elektrona, međusobno različite projekcije spina  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .  $m_s$  je time četvrti kvantni broj koji, uz tri kvantna broja atomske orbitale, potpuno određuje stanje elektrona u atomu. Prema spomenutom Paulijevom principu, nije moguće da se dva elektrona u atomu nalaze u istom stanju, odnosno da imaju jednake vrijednosti svih navedenih kvantnih brojeva.

U jednoelektronskom atomu, kakav je vodikov atom, energija vezanja elektrona ovisi isključivo o glavnom kvantnom broju:  $E_n = -\frac{Z^2}{n^2} 13.6 \text{ eV}$ , odnosno svi elektroni iste ljuske imaju jednaku energiju. To se može egzaktno izračunati rješavanjem Schrödingerove jednadžbe za sustav jednog elektrona koji se giba u električnom polju stacionarne jezgre. U slučaju višeelektronskog atoma u obzir treba uzeti i elektron-elektron interakciju te Schrödingerovu jednadžbu više nije moguće egzaktno riješiti. Energije višeelektronskih atomskih orbitala računaju se raznim aproksimativnim modelima. U ovom radu se nećemo upuštati u analizu takvih modela, već ćemo samo kvalitativno objasniti kako se struktura energijskih nivoa višeelektronskog atoma mijenja u odnosu na vodikov atom.

U višeelektronskom atomu, elektroni se nalaze u zasjenjenom električnom polju jezgre zbog prisustva ostalih elektrona, odnosno „vide“ jezgru s efektivnim nabojem koji jako ovisi o udaljenosti od jezgre na kojoj se elektron nalazi. Obzirom da najvjerojatnija udaljenost elektrona od jezgre opada s porastom  $n$  i  $l$  tako će opadati i efektivni naboj jezgre koji elektroni „vide“. Time je ovisnost energije vezanja elektrona o  $n$  jača u višeelektronskom atomu nego u slučaju  $1/n^2$  ovisnosti vodikovog atoma, a uz to se javlja dodatna ovisnost energije o  $l$  [15]. Drugim riječima, energijski nivoi ljuski višeelektronskih atoma se cjepaju na nivoe koji odgovaraju podljuskama. Za većinu elemenata vrijedi da energija podljuske raste s porastom vrijednosti  $n + l$ , a u slučaju iste vrijednosti  $n + l$  nižu energiju ima podljuska manjeg  $n$ . Prema tome navedeni redoslijed podljusaka prati porast energije: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p (u zapisu je prvi broj  $n$ , a slovo je prikladno ime orbitala u podljusci ovisno o  $l$ ). Kako atom teži biti u stanju što niže energije, elektroni u osnovnom stanju atoma popunjavaju atomske podljuske redom od one s najnižom energijom. Dodatno, prema Hundovim pravilima, za dani broj elektrona u podljuski oni ju okupiraju tako da je maksimiziran broj elektrona paralelnog spina u zasebnim orbitalama.

Kada se uzme u obzir magnetska interakcija između orbitalnog angularnog momenta i spina elektrona, tzv. spin-orbit interakcija, javlja se novi kvantni broj ukupnog angularnog momenta,

### 3.2. Ionizacija unutarnjih atomskih ljusaka

$j = |l \pm s| = |l \pm \frac{1}{2}|$  [16]. Posljedica spin-orbit interakcije je cjepanje svih energijskih nivoa podljusaka, osim one koja sadrži s-orbitalu, na dva energijska nivoa. Mogući energijski nivoi tada su:  $ns_{1/2}, np_{1/2}, np_{3/2}, nd_{3/2}, nd_{5/2}, nf_{5/2}, nf_{7/2}...$  (u zapisu  $j$  stoji kao indeks slovu orbitale). Svaki energijski nivo ima multiplicitet  $(2j + 1)$  koji odgovara broju projekcija ukupnog angularnog momenta duž odabrane osi,  $m_j = -j, -j + 1, \dots, j$ . Energija pojedinog elektronskog stanja višeelektronskog atoma tada je određena s tri kvantna broja:  $E = E(n, l, j)$ . Klasifikacija energijskih nivoa prikazana je u Tablici 3.1, gdje je dodatno prikazana i notacija pojedinih podljusaka unutar iste ljuske s  $N_i$  oznakom, gdje  $i$  raste s porastom energije stanja.

Valja napomenuti da prisutnost vanjskog elektromagnetskog polja dodatno mijenja elektronske energijske nivoe atoma. U eksperimentima kojima se bavi ovaj rad vanjska elektromagnetska polja su zanemariva pa se neće ulaziti u ovu problematiku.

Tablica 3.1: Klasifikacija energijskih nivoa podljusaka višeelektronskog atoma, koji su određena s tri kvantna broja:  $n, l, j$ . Nivoi su navedeni redom od onog s najnižom energijom.

Kvantni broj			Atomska podljuska	
$n$	$l$	$j$	$nlj$	$N_i$
1	0	1/2	$1s_{1/2}$	$K$
2	0	1/2	$2s_{1/2}$	$L_1$
2	1	1/2	$2p_{1/2}$	$L_2$
2	1	3/2	$2p_{3/2}$	$L_3$
3	0	1/2	$3s_{1/2}$	$M_1$
3	1	1/2	$3p_{1/2}$	$M_2$
3	1	3/2	$3p_{3/2}$	$M_3$
3	2	3/2	$3d_{3/2}$	$M_4$
3	2	5/2	$3d_{5/2}$	$M_5$
4	0	1/2	$4s_{1/2}$	$N_1$
4	1	1/2	$4p_{1/2}$	$N_2$
4	1	3/2	$4p_{3/2}$	$N_3$
4	2	3/2	$4d_{3/2}$	$N_4$
4	2	5/2	$4d_{5/2}$	$N_5$
4	3	5/2	$4f_{5/2}$	$N_6$
4	3	7/2	$4f_{7/2}$	$N_7$
...				

### 3.2 Ionizacija unutarnjih atomskih ljusaka

Kulonska interakcija iona projektila i atoma mete može dovesti do ionizacije atoma, odnosno prelaska vezanog elektrona u energijski kontinuum, ili eksitacije atoma, odnosno prelaska ve-

zanog elektrona u energijski više, slabije vezano, stanje. U oba slučaja se formira šupljina u orbitali u kojoj je bio elektron prije sudara te atom prelazi u neravnotežno stanje. Da bi se smanjila potencijalna energija atoma, odnosno da bi se vratio u ravnotežno stanje, dolazi do procesa relaksacije pri čemu se nastala šupljina popunjava prelaskom elektrona iz višeg energijskog nivoa na njeno mjesto. Višak energije se može osloboditi sa ili bez emisije rendgenskog zračenja. U ovom radu je od interesa radijativna relaksacija, čiji je udarni presjek puno veći u slučaju ionizacije atoma nego njegove eksitacije. Stoga se u teorijskim razmatranjima emisije rendgenskog zračenja u obzir uzima samo ionizacija mete. Dodatno, u slučaju ionizacije unutarnjih atomskih ljusaka, odnosno izbacivanja elektrona za koje je jezgra najmanje zasjenjena, energija posljedično emitiranog rendgenskog zračenja je elementno specifična, stoga je upravo ona predmet razmatranja ovog poglavlja.

Postoje tri različita ionizacijska mehanizma kod pobude atoma ionima. Vjerojatnost odvijanja pojedinog primarno ovisi o odnosima atomskih brojeva jezgre projektila ( $Z_1$ ) i atoma mete ( $Z_2$ ) te brzine projektila ( $v$ ) i orbitalne brzine elektrona mete ( $v_e$ ). To su redom:

1. Direktna ionizacija, gdje je elektron mete izbačen iz matične atomske ljuske u energijski kontinuum. Mehanizam prevladava za slučaj  $Z_1 \ll Z_2$  i  $v \gg v_e$ .
2. Elektronski uhvat, gdje je elektron mete uhvaćen u prazno elektronsko stanje projektila. Mehanizam dominira u slučaju  $Z_1 = Z_2$  i  $v \approx v_e$ .
3. Formiranje kvazi-molekulskih orbitala, gdje elektron mete prelazi u kvazi-molekulsku orbitalu formiranu između projektila i atoma mete. Mehanizam je specifičan za dugo vrijeme prolaska projektila u blizini atoma mete, odnosno za slučaj  $Z_1 \approx Z_2$  i  $v \ll v_e$ .

U slučajevima ionizacije materijala ionima vodika i helija u energijskom području od nekoliko MeV-a, kakvima se bavi ovaj rad, dominira mehanizam direktne ionizacije. Za izračun udarnih presjeka direktne ionizacije općenito su prihvaćena tri teorijska modela:

1. Klasična aproksimacija binarnog sudara (engl. *Binary Encounter Approximation*, BEA)
2. Poluklasična aproksimacija (engl. *Semiclassical Approximation*, SCA)
3. Bornova aproksimacija ravnih valova (engl. *Plane-Wave Born Approximation*, PWBA)

BEA direktnu ionizaciju opisuje kao klasični binarni sudar nabijene čestice i atomskog elektrona. Utjecaj jezgre i ostalih elektrona atoma mete prisutan je samo preko definiranja početne

raspodjele količine gibanja vezanog elektrona i energije vezanja te se pretpostavlja da ne utječu na dinamiku sudara. SCA ion kao projektil opisuje klasično, a prijelaze elektrona kvantno-mehanički. PWBA koristi potpuno kvantnomehanički opis. U njoj se pomoću računa smetnje određuje vjerojatnost elektronskog prijelaza, gdje je projektil definiranim ravnim valom koji u početnom stanju interagira s vezanim atomskim elektronom, a u konačnom stanju s elektronom u energijskom kontinuumu.

Postoji nekoliko dorada PWBA modela s ciljem poboljšanja slaganja teorije s eksperimentalnim rezultatima. Među njima se najnaprednijom smatra ECPSSR teorija. Njene popravke PWBA modela uzimaju u obzir: gubitak energije (E) projektila u neelastičnom sudaru, otklon putanje projektila zbog nuklearnog kulonskog (C) polja jezgre mete, efekte perturbacije stacionarnih stanja (PSS) elektrona mete zbog polarizirajućeg i vezujućeg djelovanja projektila, te relativističke (R) efekte. Za ione i njihove energije korištene u ovom radu (H energije 2-3 MeV i He energije 1.5-5 MeV), usporedba eksperimentalnih podataka s ECPSSR teorijom zajedno s relativističkim Dirac-Hartree-Slaterovim (DHS) valnim funkcijama pokazuje jako dobro slaganje ionizacijskih udarnih presjeka za K ljusku i relativno dobro slaganje za L ljusku.

Pregled udarnih presjeka ionizacije za pojedine teorijske modele, uz dodatne detalje i povezanu literaturu, moguće je pronaći u [17].

#### 3.2.1 Višestruke šupljine u unutarnjim atomskim ljuskama

Ako prilikom interakcije iona i materije dođe do stvaranja višestrukih šupljina, bilo iz iste ili različitih unutarnjih atomskih ljuski, interakcija između elektrona međusobno i elektrona i jezgre je promjenjena u odnosu na situaciju sa jednom šupljinom. To utječe na pomicanje elektronskih energijskih nivoa, što se u spektrometriji rendgenskog zračenja može promatrati putem pojave satelitskih emisijskih linija, koje će biti pojašnjene u sljedećem potpoglavlju.

Mehanizmi odgovorni za stvaranje višestrukih šupljina u unutarnjim atomskim ljuskama se mogu podijeliti na mehanizme jednog ili dva koraka. [18] Mehanizmi jednog koraka su izbacivanje elektrona u energijski kontinuum (tzv. engl. *shake-off*) ili u energijski više neokupirano stanje (tzv. engl. *shake-up*) kao posljedica nagle promjene atomskog potencijala koja se desi zbog inicijalne ionizacije unutarnje atomske ljuske. U mehanizme dva koraka spadaju dva različita procesa, tzv. TS1 i TS2 (engl. *two-step-one* i *two-step-two*). U TS1 procesu je dodatna šupljina rezultat interakcije elektrona izbačenog inicijalnom ionizacijom s drugim vezanim elektronom. U TS2 procesu dodatna šupljina nastaje kao posljedica sudara projektila odgovornog za inicijalnu ionizaciju sekvencijalno s dodatnim vezanim elektronom.

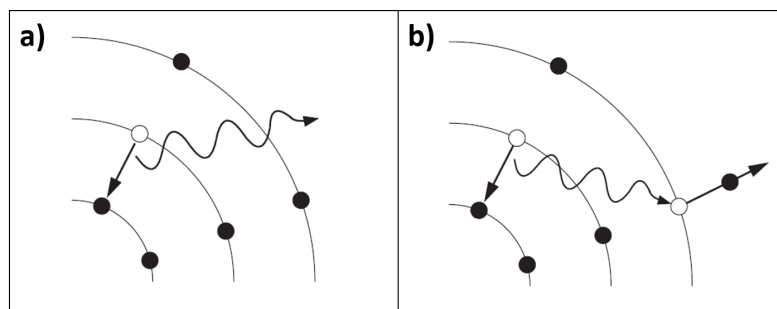
U slučaju da je energija projektila koji je odgovoran za ionizaciju unutarnje ljuske dovoljno velika (barem tri puta veća od granične energije za dvostruku ionizaciju), što vrijedi u eksperimentima provedenim u ovom radu, elektronski prijelazi u mehanizmima jednog koraka se mogu tretirati nezavisno od procesa inicijalne ionizacije, odnosno njihova vjerojatnost ne ovisi o projektilu. Dodatno, prema teorijskim izračunima vjerojatnost mehanizama jednog koraka se smanjuje s atomskim brojem mete [19]. S druge strane, obzirom da su u fotoelektričnom efektu fotoni apsorbirani, TS2 proces nije moguć u slučaju pobude materijala fotonskim snopom, odnosno vjerojatnost mehanizama dva koraka ovisi i o energiji i o tipu projektila. [18]

### 3.3 Emisija rendgenskog zračenja

Atom bez elektrona u unutrašnjoj ljusci se nalazi u neravnotežnom stanju. Stoga nakon formiranja šupljine u unutrašnjoj ljusci dolazi do procesa relaksacije, odnosno do popunjavanja šupljine prelaskom elektrona iz više ljuske na njeno mjesto. Višak energije se oslobađa u obliku jednog od mogućih relaksacijskih mehanizama:

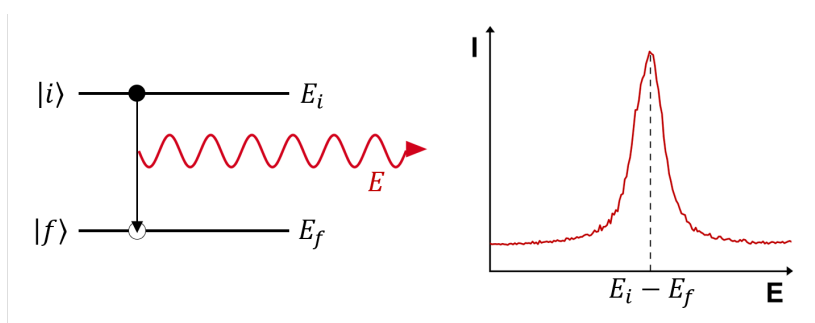
1. Radijativna relaksacija, gdje se energija oslobađa u obliku rendgenskog zračenja, kao što je prikazano na Slici 3.1.a.
2. Augerov efekt, koji je u prvom koraku jednak radijativnoj relaksaciji, ali sadrži dodatni korak u kojem emitirani foton interagira s drugim elektronom matičnog atoma te mu preda svoju energiju i izbacuje ga iz atoma, kao što je prikazano na Slici 3.1.b. Tako emitirani elektron zove se Augerov elektron i njegova energija je jednaka energiji fotona umanjenom za energiju ionizacije orbitale u kojoj se Augerov elektron nalazio. Vjerojatnost ovog mehanizma raste smanjenjem razlike energije pripadajućih elektronskih stanja, a najveća je za atome malog atomskog broja.
3. Coster-Kronig prijelaz, koji je specijalan slučaj Augerovog efekta u kojem je inicijalna šupljina popunjena elektronom iz iste ljuske. Dodatno, ako emitirani foton izbacuje elektron koji također pripada istoj ljusci, riječ je o super Coster-Kronig prijelazu.

U slučaju radijativne relaksacije atoma s ioniziranom unutarnjom ljuskom energija emitiranih fotona odgovara razlici energija početnog  $|i\rangle$  i konačnog  $|f\rangle$  elektronskog atomskog stanja,  $E = E_i - E_f$ . Drugim riječima, u emisijskom rendgenskom spektru atoma pojavljuju se emisijske linije na dostupnim energijama elektronskih prijelaza, kao što je prikazano na Slici 3.2. Energije linija prisutnih u spektru se razlikuju za svaki element, stoga se ovako emitirano



Slika 3.1: a) Radijativna relaksacija ioniziranog atoma uz emisiju fotona. b) Neradijativna relaksacija ioniziranog atoma uz emisiju Augerovog elektrona. Slike preuzete iz [17].

rendgensko zračenje naziva karakterističnim rendgenskim zračenjem. Kao što je vidljivo na Slici 3.2, emisijske linije imaju određenu širinu, odnosno energija emitiranih fotona nije diskretna već ima raspodjelu oko središnje energije  $E = E_i - E_f$ , o čemu će više biti riječ u jednom od sljedećih potpoglavlja (3.3.5).



Slika 3.2: Spektralna emisijska linija koja nastaje kao posljedica prijelaza elektrona između dva elektronska atomska stanja.

### 3.3.1 Dijagramske linije

Emisijske rendgenske linije koje nastaju pri radijativnoj relaksaciji atoma sa samo jednom šupljinom u unutarnjoj atomskoj ljuski nazivaju se dijagramskim linijama. Pri njihovoj emisiji samo je jedan atomski elektron aktivan.

U prvoj aproksimaciji ostali elektroni se mogu smatrati zamrznutima, odnosno zadržavaju kvantne brojeve kakve imaju u atomu u osnovnom stanju. Tada je energija orbitala koje sudjeluju u prijelazima zaduženim za stvaranje dijagramskih linija određena s tri kvantna broja  $n, l, j$  (kao što je i opisano u potpoglavlju 3.1.) te se može pisati kao [16, 20]:

### 3.3. Emisija rendgenskog zračenja

---

$$E_{nlj} = Rhc \left\{ \frac{M}{M + m_e} \frac{[Z - \sigma_l(n, l)]^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 [Z - \sigma_l(n, l, j)]^4}{n^4} \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right\} \quad (3.1)$$

U navedenoj jednadžbi  $M$  je atomska masa,  $m_e$  je masa elektrona,  $R$ ,  $h$ ,  $c$  i  $\alpha$  su Rydbergova konstanta, Planckova konstanta, brzina svjetlosti i konstanta fine strukture.  $\sigma_l$  i  $\sigma_j$  su ukupno i unutarnje zasjenjenje. Preko njih se izražava efektivni nuklearni naboj kojeg osjećaju elektroni u pojedinim orbitalama zbog prisustva svih ostalih elektrona. Ukupno zasjenjenje uzima u obzir utjecaj ostalih elektrona na električno polje jezgre koje elektroni u pojedinoj podljuski osjećaju, a unutarnje zasjenjenje uzima u obzir interakciju magnetskih momenata unutar pojedinih elektrona te interakciju magnetskih momenata elektrona međusobno. Ukupni magnetski moment zatvorenih ljusaka je nula, stoga samo elektroni iz ljuske sa šupljinom doprinose unutarnjem zasjenjenju [20]. Valja napomenuti da je u spektroskopiji rendgenskog zračenja uobičajen odabir neutralnog atoma u osnovnom stanju kao stanja s energijom nula. Tada sva ostala stanja imaju pozitivnu energiju.

Ako se u Jednadžbi 3.1 zanemari drugi član, dobiva se kvadratna ovisnost energije dijagramskih linija o atomskom broju, koja se naziva Moseleyevim zakonom:

$$E = C(Z - \sigma)^2 \quad (3.2)$$

Ova relacija je povijesno značajna jer je njezino otkriće prvi put pokazalo da atomski broj određuje fizikalna svojstva elemenata.

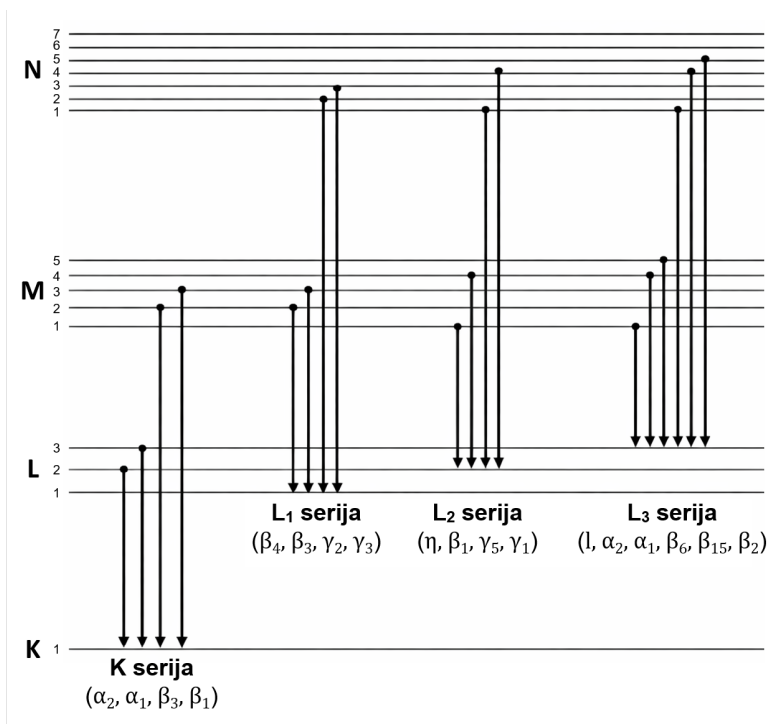
Vjerojatnosti različitih elektronskih prijelaza  $|i; n_i l_i j_i\rangle \rightarrow |f; n_f l_f j_f\rangle$  su određene selekcijskim pravilima koja ograničavaju promjenu kvantnih brojeva prilikom prijelaza. Daleko najveću vjerojatnost imaju električni dipolni (E1) prijelazi koji prate navedena selekcijska pravila:

1.  $|\Delta l| = 1$
2.  $|\Delta j| = 0, 1$  ( $\Delta j = 0$  samo za  $j \neq 0$ )
3.  $\Delta n \neq 0$

E1 prijelazi se često nazivaju dozvoljenim prijelazima, a svi ostali zabranjenim prijelazima. Zapravo su i drugi prijelazi mogući, samo imaju značajno manju vjerojatnost. Nakon E1 prijelaza, najvjerojatniji su električni kvadropolni (E2) prijelazi za koje vrijedi:  $|\Delta l| = 0, 2$  i  $|\Delta j| = 0, 1, 2$ ; te magnetski dipolni (M1) prijelazi za koje vrijedi:  $|\Delta l| = 0$  i  $|\Delta j| = 0, 1$ .

### 3.3. Emisija rendgenskog zračenja

Neki E1 prijelazi koji odgovaraju dijagramskim linijama su prikazani na Slici 3.3 zajedno sa svojim spektroskopskim oznakama. Emisijske rendgenske linije svrstavaju se u serije prema nazivu atomske ljuske koja je ionizirana, odnosno prema nazivu finalne ljuske elektronskog prijelaza. Prema tome postoje serije K, L, M,... linija.

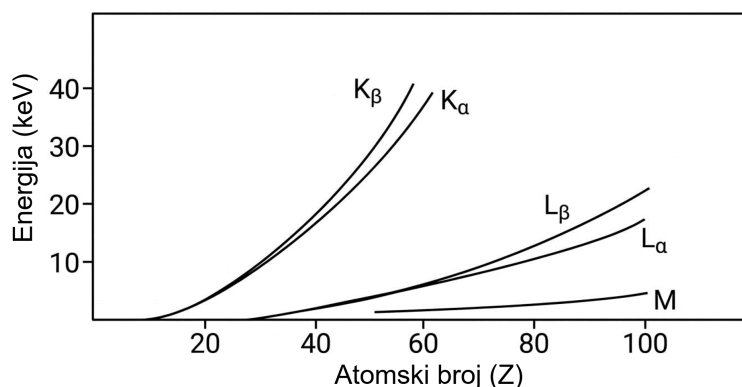


Slika 3.3: E1 elektronski prijelazi koji odgovaraju dijagramskim linijama. Preuzeto iz [2] i prilagođeno. (Kvantni brojevi energijskih nivoa prikazanih podljusaka dani su u Tablici 3.1)

Ovisnost energije karakterističnih emisijskih linija iz pojedine serije o protonskom broju prikazana je na Slici 3.4. Za dani  $Z$  energija linije opada od K prema M seriji, a energija svake serije monotonno raste sa  $Z^2$ , u skladu s Jednadžbom 3.2, čineći time spektrometriju ovih linija prikladnom za elementnu karakterizaciju uzorka.

#### 3.3.2 Satelitske linije

Uz dijagramske linije, u spektru karakterističnog rendgenskog zračenja javljaju se još i satelitske linije koje potiču od relaksacije atoma koji ima višestruke šupljine u unutarnjim atomskim ljuskama. Energije satelitskih linija se ne mogu opisati u kontekstu elektronskih prijelaza među energijskim nivoima neutralnog atoma u osnovnom stanju, danim Jednadžbom 3.1. Vezanje magnetskih momenta višestrukih šupljina (LS-vezanje i jj-vezanje) vodi do miješanja prijelaza



Slika 3.4: Energijski raspon karakterističnih rendgenskih emisijskih linija i njihova ovisnost o atomskom broju materijala.

koji odgovaraju različitim početnim stanjima elektronskih konfiguracija te posljedično do pomicanja energija satelitskih linija u odnosu na dijagramske linije. Interpretacija multipletne strukture satelitskih linija je vrlo složena i zahtjeva vrlo precizne teorijske izračune [21, 16].

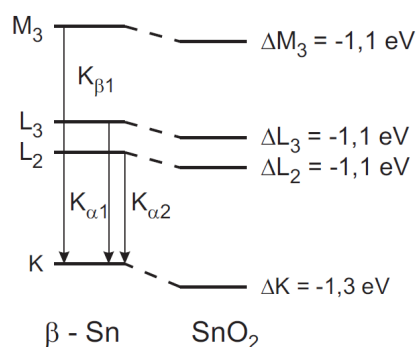
#### 3.3.3 Notacija emisijskih linija

Rendgenske emisijske linije se imenuju kroz dvije različite notacije. Najčešće se koristi Siegbahnova notacija u kojoj se uz slovo serije dodaju grčko slovo i broj (spektroskopske oznake na Slici 3.3), ili dodatno crtica, koji prate relativni intenzitet linija. Tako se u nizu sve manjeg intenziteta javljaju linije s oznakama:  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\alpha_3$ , ...  $K\alpha'$ ,  $K\alpha''$ , ... U ovoj notaciji je nepraktično što ničime ne ukazuje na porijeklo linije i nema jasnog razdvajanja dijagramskih i satelitskih linija. Stoga se pojavila i novija IUPAC (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) notacija sa sistematičnijim pristupom u imenovanju. U njoj se emisijska rendgenska linija imenuje pomoću podljuske sa šupljinom prije i nakon elektronskog prijelaza, uz dodavanje indeksa za potrebe označavanja višestrukih šupljina u istoj ljuski. Tako slijede nove oznake: K-L3 (početno stanje: jedna šupljina u K ljusci, konačno stanje: jedna šupljina u L3 podljusci; tj.  $K\alpha_1$ ), K-L2 (početno stanje: jedna šupljina u K ljusci, konačno stanje: jedna šupljina u L2 podljusci; tj.  $K\alpha_2$ ), KL-L2 (početno stanje: jedna šupljina u K ljusci i jedna šupljina u L ljusci, konačno stanje: dvije šupljine u L ljusci; tj.  $K\alpha_3$ ), ...

### 3.3.4 Kemijski pomaci emisijskih linija

Kemijsko vezanje atoma u različite spojeve vodi do pomicanja energija emisijskih rendgenskih linija atoma. Kemijsko vezanje utječe na valentne elektrone, odnosno koristi ih u stvaranju veze s drugim atomom. Ako se valentni elektron ukloni iz atoma, dolazi do smanjenja zasjenjenja nuklearnog potencijala u odnosu na ostale elektrone te se kod preostalih elektrona povećava energija vezanja, kao što je prikazano na Slici 3.5 na primjeru kositra (Sn). Pomak energija elektronskih nivoa ovisi o elementu i u pravilu ima približno istu vrijednost za 1s, 2p, 3p i 4p nivoe. Time je razlika u energijama emisijskih linija različitih kemijskih stanja istog elementa vrlo mala, tipično na razini desetine eV [16].

Proučavanje kemijskih pomaka omogućuje ispitivanje donorsko-akceptorskog ponašanja liganda, naboja atoma te specifičnih obilježja faznih prijelaza. Također, iz njih je moguće izvući informacije o preraspodjeli gustoće elektrona u atomu kao posljedici kemijskog vezanja. Obzirom da efekti kemijskog vezanja imaju najsnažniji utjecaj na energijske elektronske nivoe unutarnjih atomskih ljusaka, kemijski pomaci se najčešće proučavaju u K-seriji rendgenskog zračenja.



Slika 3.5: Kemijski pomaci energijskih nivoa elektronskih stanja u SnO<sub>2</sub> u odnosu na β-Sn (alotropna modifikacija elementarnog kositra na sobnoj temperaturi). Preuzeto iz [16] i prilagođeno.

Dodatno, kemijski pomaci emisijskih linija lakih elemenata imaju najveće vrijednosti jer se u njihovom slučaju valentni elektroni nalaze u L-ljusci i time vrlo snažno utječu na elektrone K-ljuske.

### 3.3.5 Širina emisijskih linija

Karakteristične emisijske linije prirodno imaju određenu širinu, tj. neodređenost u energiji. (Slika 3.2) Iz Heisenbergovog načela neodređenosti slijedi da se, kao posljedica konačnog vre-

### 3.3. Emisija rendgenskog zračenja

---

mena života pobuđenog atomskog stanja, energija tog stanja ne može odrediti s većom preciznošću nego  $\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$ . Dakle, konačno vrijeme života pobuđenog atomskog stanja dovodi do proširenih energijskih nivoa elektronskih atomskih stanja.[16]. Posljedično tome, karakteristične emisijske linije prirodno imaju oblik Lorentzove funkcije:

$$f_L(x) = \frac{S}{\pi\gamma \left[ 1 + \left( \frac{x-\mu}{\gamma} \right)^2 \right]} \quad (3.3)$$

gdje su  $S$ ,  $\mu$  i  $\gamma$  površina vrha, njegovo središte te jedna polovina pune širine na polovici maksimuma (engl. *full width at half maximum*, FWHM). Tada se  $w_L = \text{FWHM}_L = 2\gamma$  naziva prirodnom širinom emisijske linije. Koristi se parametrizacija s površinom vrha, umjesto s amplitudom, jer površina odgovara intenzitetu vrha kojeg je u ovom radu od interesa odrediti.

Pri mjerenju emisijskih linija dolazi do njihovog dodatnog širenja uzrokovanog elementima u detektorskom sustavu. Ovo instrumentalno širenje emisijskih linija se opisuje Gaussovom funkcijom:

$$f_G(x) = \frac{S}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

gdje parametri  $S$  i  $\mu$  imaju gore navedeno značenje, dok  $\sigma$  odgovara standardnoj devijaciji. Ona se može povezati sa širinom Gaussove krivulje kao  $w_G = \text{FWHM}_G = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ . Širina  $w_G$  predstavlja energijsku rezoluciju detektorskog sustava.

Konačno izmjereni spektralni profil emisijske linije odgovara konvoluciji dvije navedene funkcije, tzv. Voigt funkciji:

$$f_V(x) = \frac{Sa}{\pi\sqrt{\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{a^2 + \left( \frac{x-\mu}{\sigma} - t \right)^2} dt \quad (3.5)$$

gdje se kao novi parametar pojavljuje  $a$ , tzv. parametar oblika, koji je proporcionalan omjeru  $w_L/w_G$ .

### 3.4 Interakcija rendgenskog zračenja i materije

Prolaskom fotona kroz materiju dolazi do njihove međusobne interakcije. Pritom pojedini fotoni mogu biti apsorbirani ili skrenuti sa svoje početne putanje. Tip foton-materija interakcije ovisi o energiji fotona i o vrsti materijala kroz koji prolaze. Za energije fotona manje od 100 keV razlikuju se tri glavna procesa: fotoelektrični efekt, Rayleighovo elastično raspršenje i Comptonovo neelastično raspršenje.

U fotoelektričnom efektu foton predaje svu svoju energiju vezanom elektronu u atomu. Foton se tada potpuno apsorbira, a elektron je izbačen. Da bi došlo do fotoelektričnog efekta energija fotona mora biti veća od energije vezanja specifičnog elektrona. Zbog toga se u ovisnosti udarnog presjeka fotoelektričnog efekta o energiji fotona pojavljuju karakteristični apsorpcijski rubovi koji odgovaraju energijama vezanja pojedinih atomskih ljusaka. Vjerojatnost fotoelektričnog efekta jako ovisi o atomskom broju materijala i približno raste kao  $Z^4$  pa je apsorpcija fotona veća u materijalima s većim atomskim brojem.

Comptonovo raspršenje je neelastično raspršenje fotona na elektronu čija se energija vezanja može zanemariti u odnosu na energiju upadnog fotona. Foton pritom gubi dio energije i mijenja smjer. Vjerojatnost ovog procesa proporcionalna je atomskom broju materijala.

Rayleighovo raspršenje je elastično raspršenje fotona na vezanom elektronu. Foton pritom mijenja smjer, ali ne gubi energiju, a atom ostaje u osnovnom stanju. Vjerojatnost ovog procesa raste s kvadratom atomskog broja materijala.

U spektrometriji rendgenskog zračenja, sva tri navedena procesa dovode do atenuacije ili smanjenja intenziteta snopa fotona koji se iz pobuđene mete emitira prema detektorskom sustavu, bilo prilikom izlaska iz mete i ulaska u detektor ili prilikom prolaska u ili difrakcije na bilo kojem drugom elementu prisutnom u detektorskom sustavu.

Atenuacija uskog, paralelnog i monokromatskog snopa u homogenom materijalu opisuje se Lambert-Beer zakonom:

$$I = I_0 e^{-\mu^* x} \quad (3.6)$$

gdje je  $I$  transmitirani intenzitet,  $I_0$  upadni intenzitet,  $x$  je duljina puta fotona kroz materijal, a  $\mu^*$  je linearni atenuacijski koeficijent. On je definiran sljedećom relacijom:

$$\mu^* = \sigma \frac{N}{V} \quad (3.7)$$

gdje je  $\sigma$  ukupni udarni presjek interakcije fotona i materijala, a  $N/V$  je brojčana gustoća atoma u materijalu. Ukupni udarni presjek interakcije fotona i materijala jednak je zbroju udarnih presjeka fotoelektričnog efekta, Comptonovog i Rayleighovog raspršenja. U području energija fotona koje su bitne za ovaj rad (do 10 keV), vjerojatnost fotoelektričnog efekta za dva reda veličine nadmašuje vjerojatnost Rayleighova raspršenja, a za tri reda veličine vjerojatnost Comptonovog raspršenja.

Umjesto linearnog atenuacijskog koeficijenta, često se koristi i maseni atenuacijski koeficijent, koji odgovara količniku linearnog atenuacijskog koeficijenta i gustoće materijala,  $\mu = \mu^*/\rho$ . U slučaju kemijskih spojeva ili legura, maseni atenuacijski koeficijent može se aproksimirati kao zbroj doprinosa pojedinih elemenata:

$$\mu = \sum_i w_i \mu_i \quad (3.8)$$

gdje je  $w_i$  maseni udio  $i$ -tog elementa u spoju, a  $\mu_i$  njegov maseni atenuacijski koeficijent. Ova aproksimacija zanemaruje promjene atomskih valnih funkcija koje nastaju kemijskim vezanjem elemenata. Takav pristup je prihvatljiv za atenuaciju rendgenskog zračenja energije veće od 10 keV. Međutim, pri nižim energijama, naročito ispod 1 keV, preciznost ove aproksimacije se smanjuje.

### 3.5 PIXE spektrometrija

PIXE spektrometrija nastoji odrediti elementni sastav uzorka na temelju prikupljenog spektra karakterističnog rendgenskog zračenja koje taj uzorak emitira. Za uspješnu provođenje PIXE spektrometrije važno je razmotriti sve aspekte relevantnih fizikalnih procesa:

1. Ion duž svoje putanje uslijed brojnih sudara s atomima materijala gubi energiju prema specifičnom elektronskom kočenju  $(dE/dx)_{el}$ . (Poglavlje 2.1.2)
2. Vjerojatnost izbacivanja elektrona iz  $n$ -te ljuske ( $n = K, L, M$ ) atoma protonskog broja  $Z$  pri interakciji s ionom energije  $E$  dana je ionizacijskim udarnim presjekom,  $\sigma_{i,n}(E, Z)$ . (Poglavlje 3.2)
3. Vjerojatnost relaksacije ioniziranog atoma uz emisiju rendgenskog zračenja dana je fluorescentnim prinosom,  $\omega_n(Z)$ . (Poglavlje 3.3) Konačni udarni presjek proizvodnje karakteristične rendgenske emisijske linije  $n$  serije odgovara umnošku navedenih vjerojatnosti:

$$\sigma_{X,n}(E,Z) = \sigma_{i,n}(E,Z) \cdot \omega_n(Z).$$

4. Nakon izlaska iz točke emisije, rendgensko zračenje se atenuira prolaskom kroz materijal s faktorom atenuacije  $\mu$ . (Poglavlje 3.4)

Sastav uzorka direktno utječe na sve navedene procese, odnosno na veličine:  $(dE/dx)_{el}$ ,  $\sigma_X$  i  $\mu$ . Općenito, intenzitet određene karakteristične rendgenske emisijske linije za element s atomskim brojem  $Z$  emitirane iz uzorka debljine  $t$  se može izraziti kao [1]:

$$Y_Z = N \cdot \beta_Z \int_0^t N_Z(x) \cdot \sigma_X(E(x), Z) \cdot e^{-\frac{\mu x}{\cos\theta}} dx \quad (3.9)$$

, gdje je  $N$  broj upadnih iona,  $N_Z(x)$  je dubinska raspodjela koncentracije zadanog elementa u uzorku,  $\sigma_X$  i  $\mu$  su prethodno definirani udarni presjek proizvodnje karakteristične rendgenske emisijske linije i atenuacijski faktor uzorka,  $\theta$  je izlazni kut rendgenskih zraka u odnosu na normalu uzorka, a član  $\beta_Z$  odgovara umnošku prostornog kuta detektora i njegovoj efikasnosti detekcije specifične rendgenske zrake,  $\beta_{Z,n} = \Omega \epsilon_{Z,n}$ . Iz mjerenja intenziteta karakteristične rendgenske emisijske linije, koristeći Jednadžbu 3.9, moguće je odrediti koncentracije  $N_Z$  pojedinih elemenata u uzorku.

U posebnom slučaju tanke mete, čija je debljina toliko mala da su gubitak energije iona i atenuacija rendgenskog zračenja zanemarivi, postoji direktna linearna veza između intenziteta rendgenske emisijske linija i koncentracije pojedinog elementa:  $Y_Z = N \beta_Z \sigma_X(E_0, Z) \cdot N_Z$ , gdje je  $E_0$  energija ionskog snopa.

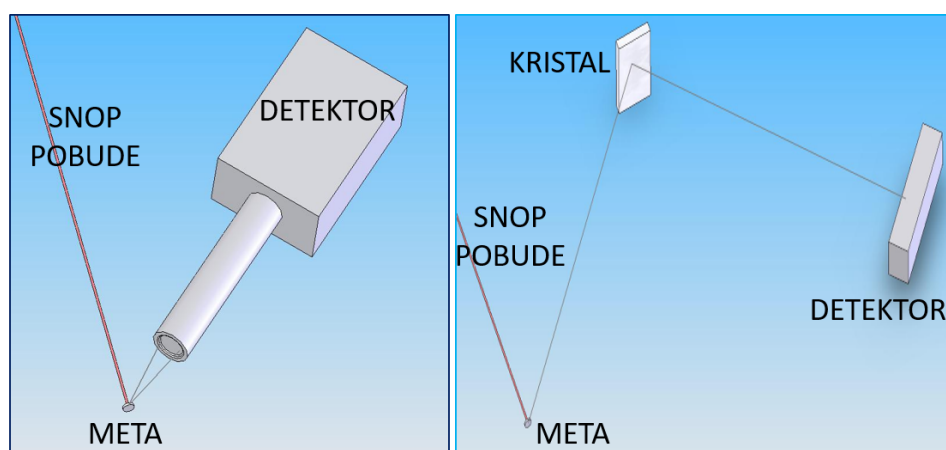
U slučaju debele mete, debljine dovoljno velike da se svi ioni zaustave u meti, uobičajeni pristup određivanja koncentracije elemenata jest iterativno rješavanje jednadžbe 3.9 uz promjenu pretpostavljenih vrijednosti koncentracije dok se ne postigne zadovoljavajuća točnost. U ovom radu su korištene isključivo debele mete te je za potrebe određivanja koncentracije elemenata iz njihovih emisijskih spektara korišten programski paket Gupixwin [22].

Dubina uzorka koja se analizira PIXE tehnikom (dubina za koju generirani fotoni imaju dovoljno energije da izađu izvan uzorka) ovisi o ionu i elementu koji se ispituje, a može doseći do nekoliko desetaka mikrometara. Detekcijski limiti pojedinih elemenata u uzorku su na razini do oko jednog djela na milijun (engl. *part-per-million*, ppm). Korištenjem standardnih detektora rendgenskih zraka s berilijevim prozorom PIXE tehnikom se uspješno mogu detektirati elementi od Na do U, bilo preko K, L ili M emisijskih linija. Za potrebe dodatne detekcije izotopa i lakših elemenata, poput Be, B, C, N, O; simultano s PIXE tehnikom se mogu primjeniti RBS, NRA i/ili PIGE tehnike.

Kao što je već spomenuto, PIXE je samo jedna od tehnika kojima se provodi elementna analiza uzorka na temelju spektrometrije emisije rendgenskog zračenja, a koje se međusobno razlikuju po načinu pobude, odnosno projektilu koji se koristi za induciranje ionizacije atoma. Osim snopa iona, za pobudu atoma se mogu koristiti snopovi elektrona ili rendgenske zrake, što odgovara tehnikama elektronske mikroanalize (engl. *Electron Probe Microanalysis*, EPMA) i rendgenske fluorescencije (engl. *X-Ray Fluorescence*, XRF). U usporedbi s PIXE tehnikom, EPMA ispituje pliće područje uzorka, do oko jednog mikrometra ispod površine, te ima manju osjetljivost, s detekcijskim limitima od oko jednog promila. U XRF tehnici kao izvor rendgenskog zračenja se mogu koristiti radioaktivni izotopi, rendgenske cijevi ili sinkrotronski akceleratori. Prednost XRF tehnike uz uporabu prva dva navedena izvora rendgenskog zračenja je prenosivost mjernog instrumenta. U sinkrotronskoj verziji XRF tehnike (SXRF) snop se može fokusirati do iste razine kao u slučaju PIXE spektrometrije. Značajna prednost SXRF-a je fina podešivost energije snopa, što omogućuje podešavanje energije fotona tik iznad apsorpcijskog ruba elementa od interesa čime se optimizira detekcijski limit. Ipak, mogućnost izvođenja PIXE analize simultano s drugim IBA tehnikama, daje prednost toj spektrometrijskoj tehnici u određenim situacijama. Dodatno, eksperimenti u IBA laboratorijima su lakše dostupni u usporedbi s eksperimentima u velikim sinkrotronskim postrojenjima.

## 4. Spektrometri rendgenskog zračenja

Ovisno o postavu kojim se detektira rendgensko zračenje, spektrometri se mogu podijeliti na dvije skupine: energijsko disperzivni (engl. *energy-dispersive*, ED) i valno disperzivni (engl. *wavelength-dispersive*, WD). U prvom slučaju, rendgenske zrake upadaju direktno na detektor te se njihova energija određuje na temelju amplitude električnog signala, dok se u drugom slučaju rendgenske zrake najprije reflektiraju na analizatorskom difrakcijskom kristalu te se njihove energija određuje na temelju kuta difrakcije. Razlika u ekperimentalnom postavu kod ova dva različita tipa spektrometra je shematski prikazana na Slici 4.1.



Slika 4.1: Osnovni elementi prisutni u dva različita tipa spektrometara rendgenskog zračenja. Lijevo: energijsko disperzivan (ED) spektrometar, desno: valno disperzivan (WD) spektrometar.

ED spektrometri imaju veću efikasnost registracije iz mete emitiranih fotona i omogućuju mjerenje širokog energijskog područja. WD spektrometri imaju manju efikasnost registracije te su ograničeni na užu energijski raspon, no mogu postići vrlo visoku energijsku rezoluciju. Visoka energijska rezolucija je ključni razlog korištenja valno disperzivnih spektrometara te omogućava ispitivanje strukture satelitskih linija (potpoglavlje 3.3.2) i kemijskih pomaka (potpoglavlje 3.3.4) u WD spektru karakterističnog rendgenskog zračenja.

### 4.1 Energijsko disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja

Fizički procesi koje stoje iza mjerenja energije rendgenskog zračenja u slučaju ED detektora ovise o njihovoj vrsti, a svima je zajedničko da na izlazu stvaraju električni signal amplitude

proporcionalne energiji upadnog zračenja.

Kod poluvodičkih i plinskih ionizacijskih detektora u osjetljivom volumenu se stvaraju nosioci naboja, elektron-šupljina ili elektron-ion parovi, u broju proporcionalnom energiji upadnog zračenja. Stvoreni nosioci naboja se gibaju prema elektrodama pod utjecajem električnog polja čime se stvara električni puls.

U scintilacijskim detektorima, pri interakciji sa zračenjem scintilirajući materijal emitira slabi bljesak vidljive svjetlosti, koju zatim fotomultiplikator pretvara u fotoelektrone, čiji se broj pojačava te se na na izlazu stvara mjerljiv električni puls. Vrijedi približno linearan odziv broja fotona na deponiranu energiju iznad određenog minimuma, osim u slučaju težih čestice.

Konačno, u slučaju kalorimetrijskih detektora mjeri se temperaturni porast koji je proporcionalan energiji apsorbiranog zračenja te se on pretvara u električni puls.

Za mjerenje karakterističnih rendgenskih emisijskih linija u ED PIXE spektrometriji konvencionalno su korištena dva tipa poluvodičkih detektora: silicij-litij (Si(Li)) detektor ili silicijski drift detektor (SDD). Oba ova detektora imaju vrlo sličnu energijsku rezoluciju, sa širinom Mn  $K\alpha$  linije (na 5.9 keV) od oko 130 eV (konvencionalan odabir linije za koju se izražava rezolucija detektora).

##### 4.1.1 Si(Li) detektor

Si(Li) detektor je p-i-n dioda koja se sastoji od kristala Si p-tipa u čiju su jednu stranu dopirani atomi Li. Atomi Li neutraliziraju nisku koncentraciju atoma nečistoća prisutnih u kristalu Si p-tipa i time formiraju debeli sloj, debljine do otprilike 5 mm, intrinzičnog Si. Taj sloj čini aktivno područje gdje se detektira zračenje. S jedne njegove strane, uz višak atoma Li, nalazi se n-sloj, a s druge, gdje atoma Li nema, nalazi se p-sloj. Time se postiže struktura p-i-n diode.

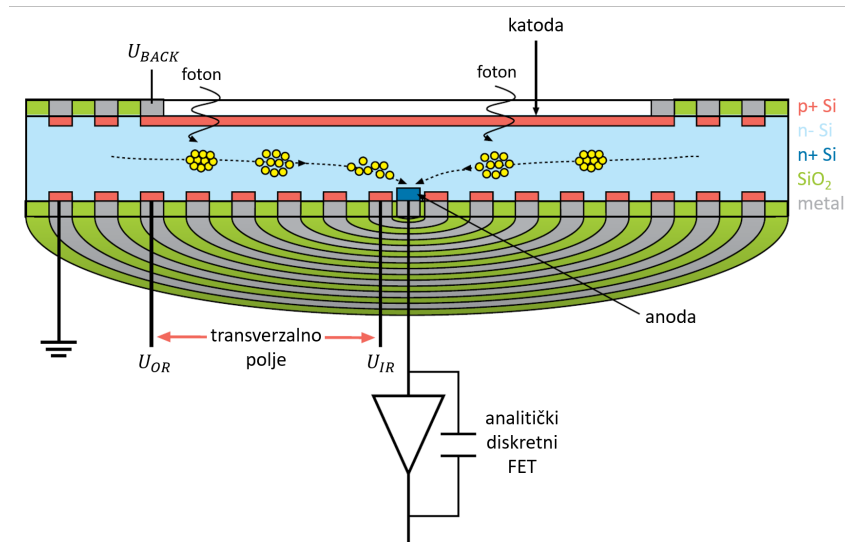
Zbog velike površine elektroda na kojima se sakuplja naboj, Si(Li) detektori imaju relativno velik kapacitet, što vodi do velikog elektroničkog šuma uslijed termičkog stvaranja elektron-šupljina parova. Stoga Si(Li) detektori tijekom rada zahtjevaju hlađenje tekućim dušikom.

##### 4.1.2 SDD

SDD se sastoji od kristala Si visoke čistoće unutar kojeg se postoji jako transverzalno električno polje koje uzrokuje kretanje elektrona prema anodi koja ih sakuplja. Transverzalno polje se postiže pomoću niza koncentričnih sve jače polariziranih prstenastih elektroda koje prekrivaju

#### 4.1. Energijsko disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja

stražnju površinu kristala Si. Prednja površina kristala, kroz koju rendgensko zračenje ulazi, je prekrivena ulaznim prozorom s homogenom katodom, što osigurava jednoliku osjetljivost na zračenje kroz čitavu površinu detektora. SDD je shematski prikazan na Slici 4.2.

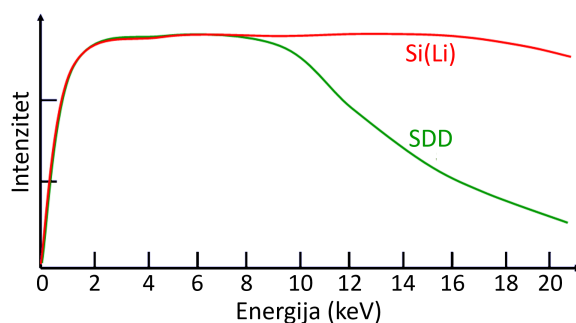


Slika 4.2: Shematski prikaz SDD-a. Preuzeto s [23] i prilagođeno.

SDD nudi dvije glavne prednosti u odnosu na Si(Li) detektor: nema potrebu za hlađenje tekućim dušikom i može prihvatiti veći ulazni tok fotona. Obje prednosti proizlaze direktno iz geometrije SDD-a – mala centralna anoda značajno smanjuje kapacitet detektora pa time i elektronički šum. Posljedično SDD može raditi na temperaturama koje se mogu postići praktičnim termoelektričnim hlađenjem pomoću Peltierovog efekta. Nadalje, SDD zahtjeva kraće vrijeme procesuiranja signala, što znači da se može zadržati energijska rezolucija Si(Li) detektora uz povećanje ulaznog toka fotona.

Iz navedenih razloga se danas u rendgenskoj spektrometriji Si(Li) detektori rijetko koriste te se uglavnom zamjenjuju se s praktičnijim SDD detektorima. Tako ni u ovom radu nije korišten Si(Li) detektor već SDD detektor.

Jedina praktična prednost koju su zadržali Si(Li) detektori je veća kvantna efikasnost (omjer broja detektiranih i upadnih fotona) pri detekciji rendgenskog zračenja viših energija, kao što je vidljivo na Slici 4.3. Razlog tomu je veća debljina Si(Li) detektora u odnosu na SDD koja osigurava veću apsorpciju fotona viših energija. U ovom radu mjereno je rendgensko zračenje nižih energija – od 1 do 8 keV. Iz Slike 4.3 se vidi da u tom području SDD detektori imaju istu efikasnost kao i Si(Li) detektori.



Slika 4.3: Ovisnost kvantne efikasnosti Si(Li) detektora i SDD-a o energiji ulaznog rendgenskog zračenja. Preuzeto s [24] i prilagođeno.

### 4.1.3 Mikrokalorimetar

Valja još spomenuti da se u novije vrijeme u nekoliko laboratorija koriste i mikrokalorimetri u spektrometriji rendgenskog zračenja. To su detektori koji rade na kriogenim temperaturama i mjere energiju fotona preko topline koja se oslobodi njihovom interakcijom s absorberom. Iako se trenutno razvija mnogo različitih tipova rendgenskih mikrokalorimetara, jedino je senzor na rubu supravodljivog prijelaza (engl. *transition-edge sensor*, TES) dosegao razinu zrelosti u izradi i očitavanju dvodimenzionalnih (2D) mreža sa više stotina piksela, koja omogućuje njegovu pouzdanu izradu i uporabu. Najbolji TES mikrokalorimetri omogućuju energijsku rezoluciju na razini nekoliko eV, čime su se oni pokazali kao spektrometri koji premošćuju jaz između ED i WD spektrometara [25, 26]. Njihova šira primjena trenutno je ograničena visokom cijenom i kompleksnošću uporabe. Također, energijskom rezolucijom WD spektrometri ih i dalje nadmašuju stoga se oni još uvijek češće odabiru kao detektorski sustav u visokorazlučivoj spektrometriji rendgenskog zračenja.

## 4.2 Valno disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja

WD spektrometri rendgenskog zračenja se temelje na difrakciji rendgenskog zračenja na kristalu prema Braggovom zakonu:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \xrightarrow{E = \frac{hc}{\lambda}} \quad \frac{nhc}{E} = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

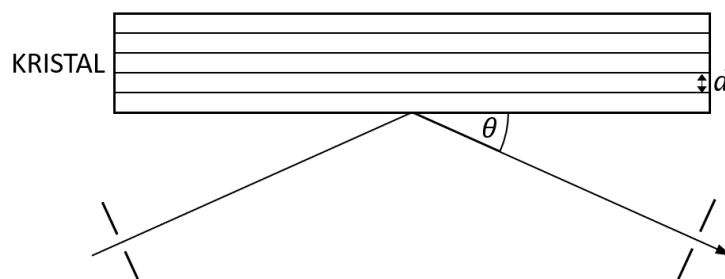
gdje je  $n \in \mathbb{Z}$  red difrakcije,  $d$  je razmak između susjednih kristalnih ravnina,  $\theta$  je Braggov kut, a  $\lambda$  i  $E$  su valna duljina i energija rendgenske zrake, međusobno povezane Planckovom kons-

#### 4.2. Valno disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja

tantom,  $h$ , i brzinom svjetlosti,  $c$ . Za definirani Braggov kut između kristalne ravnine i smjera upada rendgenskog zračenja, samo će ono zračenje čija energija, tj. valna duljina, zadovoljava Braggov zakon biti reflektirano od kristala. Detekcijom reflektiranog zračenja uz male promjene Braggovog kuta može se snimiti uzak energijski prozor spektra rendgenskog zračenja u energijskoj rezoluciji koja je na nivou prirodne širine rendgenskih emisijskih linija. Time dobro dizajnirani WD spektrometri značajno nadmašuju rezoluciju konvencionalnih ED spektrometara, a još uvijek imaju bolju moć razlučivanja i od gore spomenutih TES mikrokalorimetara.

WD spektrometri se s obzirom na tip analizatorskog kristala dijele na one s ravnim i fokusirajućim kristalom, a s obzirom na detektor na prostorno skenirajući ili pozicijski osjetljivi.

Kada se koristi konvencionalan SDD ili Si(Li) detektor za snimanje WD spektra, Braggov kut se mijenja po koracima rotacijom kristala unutar predefiniranog raspona kuta. Istovremeno se mora rotirati i detektor za kut dvostruko veći od kuta rotacije kristala. Uporaba ravnog difrakcijskog kristala, kakav se koristi u ovom radu, u ovakvom postavu odgovara osnovnoj Braggovoj geometriji [27] koja je prikazana na Slici 4.4. Tada rendgensko zračenje prije dolaska na kristala mora proći kroz neki optički element (npr. proreze ili polikapilarne leće) kako bi bio paralelan ili kvazi-paralelan prije difrakcije na površini kristala. Kao analizator može se koristiti



Slika 4.4: WD rendgenski spektrometar s ravnim difrakcijski kristalom u Braggovoj geometriji.

i zakrivljeni kristal u tri različite fokusirajuće geometrije: Johannovoj [28], Johanssonovoj [29] i von Hamosovoj [30]. Glavna prednost fokusirajuće geometrije nad Braggovom geometrijom je povećanje prostornog kuta, no uz to dolaze i mane fizičke veličine i zahtjevne procedure poravnanja.

Korištenjem pozicijski osjetljivog detektora moguće je istovremeno detektirati različite valne duljine rendgenskog zračenja, odnosno odjednom snimiti spektar za određeni energijski prozor. U tom slučaju nije potrebno koristiti optički element prije ulaza rendgenskog zračenja na difrakcijski kristal. S pozicijom na detektoru gdje se detektira reflektirana zraka može se povezati

Braggov kut pod kojim se ona reflektirala, a time i odrediti njena energija, tj. valna duljina. Upravo takav postav se koristi u ovom radu – WD spektrometar s ravnim kristalom i pozicijski osjetljivim detektorom.

Valja spomenuti da komercijalni WD spektrometri rendgenskog zračenja postoje, no oni su u pravilu ukomponirani u XRF sustave ili prilagođeni za elektronske mikroskope. U oba slučaja ih proizvode iste kompanije koje proizvode XRF sustave i elektronske mikroskope te ih prilagođavaju svojim sustavima. Takvi sustavi nisu automatski primjenjivi za uporabu u IBA postavima, u postavima na sinkrotronima niti za ostale posebno dizajnirane sustave koji su uglavnom nestandardnih geometrija i obično su fokusirani na neku specifičnu primjenu. Stoga su WD spektrometri rendgenskog zračenja često postavi domaće izrade. To ih čini vrlo raznolikima i omogućuje im prilagodbu konkretnim zahtjevima. U svim pristupima dizajniranju, različiti instrumentalni efekti određuju konačnu energijsku rezoluciju WD spektrometra.

Obzirom na eksperimentalni postav koji se koristi u ovom radu, pobliže ćemo objasniti rad specifičnog modernog pozicijski osjetljivog detektora – CCD (engl. *charged coupled device*) detektora.

### 4.2.1 CCD

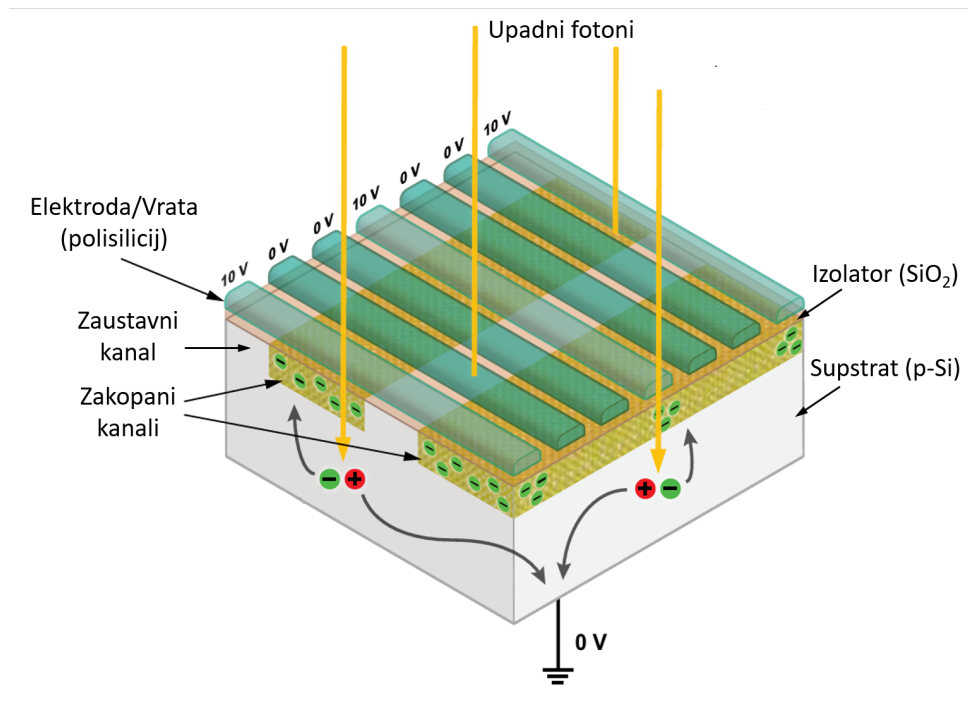
CCD se sastoji od velikog broja fotoosjetljivih piksela posloženih u 2D mrežu. Upad fotona na područje definirano pikselom stvara elektrone koji se lokalno sakupljaju i čiji je broj proporcionalan energiji fotona. Drugim riječima, svaki piksel je ED detektor. Prilikom očitavanja CCD-a mjeri se broj elektrona svakog piksela i dobiva se jasna prostorna raspodjela detektiranih fotona.

Sastavni dio svakog piksela su metal-oksidi-poluvodič (engl. *metal-oxide-semiconductor*, MOS) kondenzatori. Oni se sastoje od poluvodičkog supstrata, izolatorskog filma i elektrode zvane vrata (engl. *gate*). Poluvodički supstrat i izolatorski film su uobičajeno izrađeni od Si i SiO<sub>2</sub>. Vrata su u prošlosti bila metalna, otkuda i „M” u nazivu MOS kondenzatora, no posljednjih desetljeća se tipično izrađuju od jako dopiranog polikristalnog silicija, tzv. polisilicij, koji uz dovoljno visoku vodljivost ima izraženu stabilnost tako da čak ni na visokim temperaturama ne reagira sa SiO<sub>2</sub>.

Za pozicijski osjetljivo prikupljanje elektrona, po pikselu su potrebna barem dva nezavisno spojena MOS kondenzatora pri čemu je na samo jednom od njih nametnut napon. Supstrat je Si p-tipa, što osigurava da se prilikom nametanja pozitivnog napona na jednu od elektroda lokalno stvori potencijalna jama u koju se sakupljaju stvoreni fotoelektroni, a u paru stvorene šupljine ostaju u supstratu. Po stupcima okomitima na smjer pružanja elektroda na granici oksid-supstrat

#### 4.2. Valno disperzivni spektrometri rendgenskog zračenja

implantira se plitak n-tip poluvodiča, što osigurava da se elektroni pohranjuju unutar supstrata gdje im je mobilnost velika umjesto na granici oksid-supstrat gdje ima mnogo elektronskih stanja koja ih mogu zarobiti. Ovi stupci tzv. zakopanih kanala su međusobno odvojeni područjem bez n-tipa poluvodiča, tzv. zaustavnim kanalima, što osigurava odvajanje piksela u dimenziji okomitoj na protezanje elektroda. Opisana struktura piksela CCD-a je prikazana na Slici 4.5.



Slika 4.5: Dio CCD-a s 3x2 piksela, od kojih se svaki sastoji od tri MOS kondenzatora, odvojenih po redovima elektrodama, a po stupcima zakopanim i zaustavnim kanalima koji osiguravaju lokalno sakupljanje naboja. Preuzeto s [31] i prilagođeno.

Broj stvorenih elektrona u potencijalnoj jami piksela nakon apsorpcije jednog fotona može se povezati s njegovom energijom jednostavnim izrazom:  $N = E/3.65 \text{ eV}$ , gdje je 3.65 eV energija potrebna za tvorbu jednog elektron-šupljina para u siliciju. Svaka potencijalna jama može zarobiti neki maksimalan broj elektrona, nakon čega piksel postaje saturiran. Zato je važno prilagoditi vrijeme ekspozicije CCD-a energiji i toku upadnog zračenja kako bi se prekinulo sakupljanje elektrona prije saturacije. Dodatno, pri sobnoj temperaturi tamna struja, tj. toplinski generirani šum, u CCD-u je prilično velika i može doći do saturacije piksela u svega nekoliko sekundi. Tamna struja, odnosno razina šuma, se može značajno smanjiti hlađenjem detektora, bilo pomoću Peltierovog ili čak kriogenog hladnjaka.

Tijekom očitavanja naboja elektroni se pomiču po pikselima duž zakopanih kanala. Iz rubnih

piksela se elektroni prebacuju u poseban red piksela, tzv. registar, koji nije dio fotoosjetljive površine detektora. Unutar registra se elektroni pomiču okomito na smjer originalnog kretanja dok svi ne budu očitani na izlazu. Tamo se, uz pomoć prikladne elektronike, naboj pretvara u naponski puls koji se zatim pretvara u digitalni broj.

Kretanje elektrona među pikselima, bilo unutar redova piksela 2D mreže ili unutar pojedinačnih piksela registra, je kontrolirano cikličkom izmjenom visokog i niskog napona na njihovim vratima. Jedan ciklus očitavanja sastoji se od pomicanja elektrona za jedan red piksela unutar 2D mreže CCD-a te očitanjem svih piksela registra. Ciklus se ponavlja onoliko puta koliko ima redova piksela u CCD-u dok se konačno ne očita prikupljeni naboj u svim pikselima. Dakle, ukupno vrijeme očitavanja svih piksela ovisi o brzini očitavanja pojedinog piksela i ukupnom broju piksela.

Vrlo je važno spriječiti upadanje fotona na površinu CCD-a za vrijeme očitavanja naboja. U suprotnom, naboj sakupljen istovremeno s očitanjem poremetit će konačni prikaz pozicije upadanja fotona.

Postoje dva tipa CCD detektora koja su prilagođena za različitu stranu upadanja fotona i time za detekciju različitih energija fotona. U prednje osvjetljenom (engl. *front-illuminated*, FI) CCD-u fotoni upadaju na onu stranu gdje se nalaze vrata (kao što je i prikazano na Slici 4.5). U tom slučaju elektrode vrata mogu apsorbirati ili reflektirati fotone niskih energija i time ih spriječiti da stvore elektrone u fotoosjetljivom području. Stoga je njihova kvantna efikasnost smanjena u području nižih energija zračenja. U stražnje osvjetljenom (engl. *back-illuminated*, BI) CCD-u fotoni upadaju na suprotnu stranu, odnosno direktno na supstrat koji je značajno stanjen u odnosu na FI CCD kako bi niskoenergijski fotoni imali što veću transmisiju do fotoosjetljivog područja. Time BI CCD omogućava odličnu kvantnu efikasnost za područje niskih energija, međutim zbog svoje smanjenje debljine u odnosu na FI CCD ima smanjenu efikasnost detekcije fotona viših energija. Općenito se poboljšanje kvantne efikasnosti prema višim energijama može postići korištenjem duboko osiromašenih (engl. *deep depletion*, DD) CCD detektora, koji imaju povećani volumen osiromašenog sloja silicija.

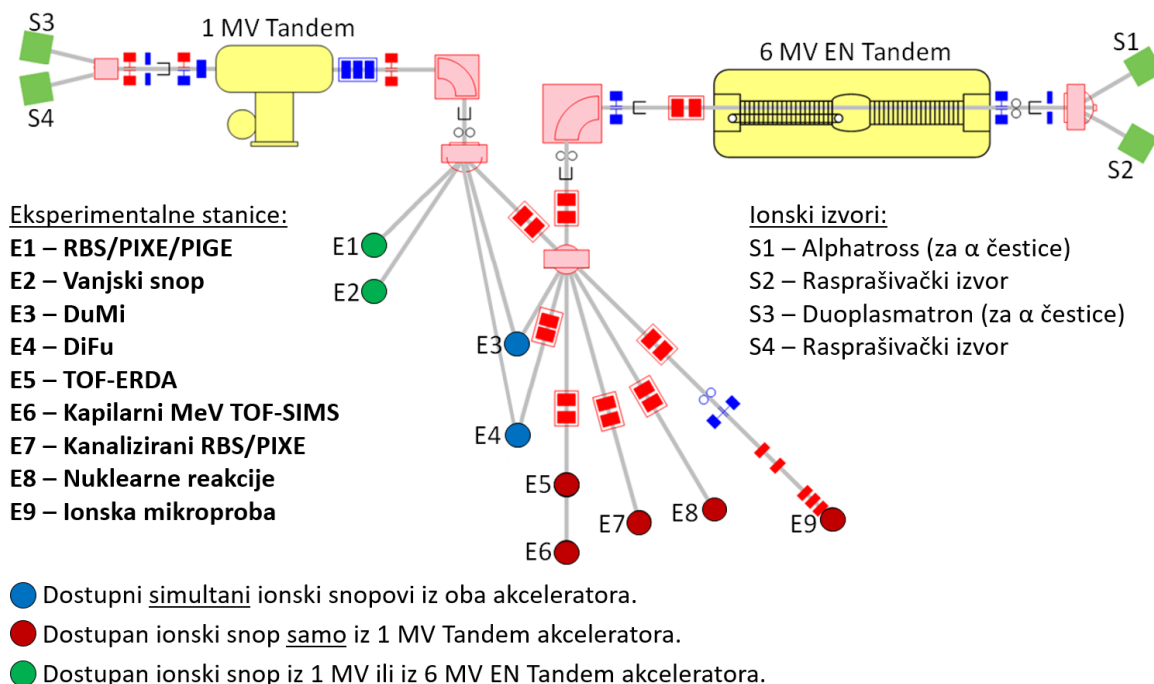
## 5. Eksperimentalni postav

### 5.1 Laboratorij za interakcije ionskim snopovima

Eksperimenti vezani uz ovaj rad su izvršeni u Laboratoriju za interakcije ionskim snopovima na Institutu Ruđer Bošković (IRB). Laboratorij je opremljen s dva elektrostatska tandem akceleratora: 6 MV HVEC EN Tandem Van de Graff i 1 MV HVE Tandetron. Za stvaranje iona se koriste četiri ionska izvora: NEC Multi-cathode SNICS i NEC Alphasross, koji su spojeni s Van de Graaff akceleratorom, te NEC Single-cathode SNICS i HVEE Duoplasmatron, koji su spojeni s Tandetron akceleratorom. Navedena kombinacija ionskih izvora i akceleratora dozvoljava stvaranje velikog broja različitih ionskih snopova (od protona do iona zlata) u širokom rasponu energija (npr. 0.1-12 MeV za protone, 0.1-36 MeV za ione joda).

Proces ubrzavanja čestica u tandem akceleratorima sastoji se od dva koraka. Ionski izvor stvara negativne ione naboja  $-e$ , a na terminalu akceleratora se postavlja visoki pozitivni napon. U prvom koraku negativni ioni ubrzavaju zbog elektrostatskog privlačenja prema terminalu. Kod terminala prolaze kroz plin koji s njih „skida“ elektrone i postaju pozitivni ioni različitog naboja  $q$ , ovisno o valenciji elementa o kojem je riječ. U drugom koraku pozitivni ioni dodatno ubrzavaju zbog elektrostatskog odbijanja od terminala. Porast energije iona u akceleratoru ovisi o njegovom naboju i naponu na terminalu:  $E = (e + q)U$ . Ubrzani snop pozitivnih iona zatim prolazi kroz analizatorski magnet čije je magnetsko polje podešeno tako da do izlaza iz magnet, zakrenutom za  $90^\circ$  u odnosu na ulaz, uspiju doći samo ioni željene energije, mase i naboja. Na taj se način dobije ionski snop definirane energije koji se zatim pomoću dipolnih magneta usmjerava prema jednoj od eksperimentalnih linija.

U laboratoriju se nalazi devet eksperimentalnih linija koje vode ionske snopove do različitih eksperimentalnih stanica gdje oni interagiraju s metama na kojima se izvode eksperimenti analize i/ili modifikacije materijala te mjerenja fundamentalnih parametara. Raspored laboratorija, uz opise pojedinih eksperimentalnih linija, je shematski prikazan na Slici 5.1. Više informacija o akceleratorском sustavu i korištenim eksperimentalnim tehnikama u LIIS-u može se pronaći u [32].



Slika 5.1: Shematski prikaz Laboratorija za interakciju ionskim snopovima na IRB-u. Laboratorij je opremljen s dva elektrostatska tandem akceleratora, od kojih je svaki spojen na dva ionska izvora. Ubrzani ionski snop može se usmjeriti u devet eksperimentalnih linija koje završavaju različitim eksperimentalnim stanicama. Primjene pojedinih eksperimentalnih linija označene su na slici.

## 5.2 Ionska mikroproba

Za sva mjerenja prikazana u ovom radu koristila se eksperimentalna linija ionske mikroprobe [33]. Ona omogućava fokusiranje ionskog snopa na točku mikrometerske veličine na poziciji mete te skeniranje ionskog snopa preko mete u rasponu od oko  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  s prostornom rezolucijom reda veličine mikrometra.

Ionski snop se duž ove eksperimentalne linije dva puta fizički sužava prolaskom kroz podešive proreze, a potom se fokusira prolaskom kroz kvadrupolne elektromagnete. Kvadrupolni elektromagnet djelovanjem Lorentzove sile može fokusirati ionski snop samo u jednoj ravnini. Stoga su za postizanje ionskog snopa fokusiranog u dvije dimenzije potrebna najmanje dva kvadrupola. Za fokusiranje ionskih snopova dovoljno niske magnetske krutosti (mjera otpora čestice na zakretanje u magnetskom polju, definirana kao kvocijent količine gibanja i naboja:  $\frac{p}{q}$ ; engl. *rigidity*), kakvi su H i He ioni MeV-skih energija korišteni u ovom radu, koriste se tri kvadrupolna magneta: prvi i treći fokusiraju u vodoravnoj ravnini, a defokusiraju u okomitj, dok

drugi magnet fokusira u okomitoj ravnini, a defokusira u vodoravnoj. Takav sustav fokusiranja naziva se kvadrupolnom magnetskom lećom u triplet konfiguraciji. Žarišna točka kvadrupolnog sustava postavlja se u položaj uzorka unutar eksperimentalne stanice.

Za upravljanje položajem ionskog snopa unutar fokusirajuće ravnine koristi se magnetski skener. On se u našem slučaju sastoji od četiri magnetske zavojnice postavljene u parovima – dvije okomito i dvije vodoravno – tako da ionski snop prolazi kroz središte, gdje je magnetsko polje najjače. Kontrolirana izmjena struje u zavojnicama omogućuje rastersko skeniranje snopa preko površine uzorka. Maksimalna veličina skenirane površine ovisi o magnetskoj krutosti ionskog snopa, no općenito se kreće između 1 i 2 mm<sup>2</sup>. Interno razvijen program Spector [34] kontrolira proces skeniranja i povezuje položaj snopa s podacima koje prikupljaju detektori korišteni u eksperimentu, što omogućava pozicijsko osjetljivo provođenje različitih IBA tehnika.

Napajanja koja se koriste za skeniranje i fokusirajući sustav ionske mikroprobe moraju biti vrlo precizna i iznimno stabilna tijekom vremena i u cijelom radnom temperaturnom rasponu kako bi se osiguralo da se svojstva ionskog snopa ne mijenjaju tijekom mjerenja, koja mogu trajati i nekoliko sati.

## 5.3 Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom

### 5.3.1 Razvoj WD-PIXE spektrometra za uporabu s ionskom mikroprobom

U Laboratoriju za interakcije ionskim snopovima prije dva desetljeća je započelo ispitivanje kemijskih efekata u K rendgenskim emisijskim spektrima. Da bi ovi efekti bili mjerljivi potrebno je koristiti spektrometre s energijskom rezolucijom bliskoj prirodnoj širini linija, stoga je u laboratoriju konstruiran WD-PIXE spektrometar. Spektrometar se koristio u kombinaciji sa širokim ionskim snopom te je bio smješten u balonu ispunjenom helijem, što ga je činilo pogodnim za mjerenje homogenih meta milimetarskih dimenzija i elemenata težih od fosfora (P). Njime je proveden niz mjerenja fine strukture K $\beta$  rendgenskih emisijskih spektara 3d prijelaznih elemenata titana (Ti), vanadija (V), kroma (Cr), mangana (Mn) i njihovih spojeva s pobudom protonima [35, 36, 37, 38, 17].

Želja za WD-PIXE analizom mikroskopskih detalja nehomogenih meta te ispitivanjem kemijskih efekata u rendgenskim emisijskim spektrima elemenata lakših od P potaknula je razvoj novog WD-PIXE spektrometra. Cilj je bio stvoriti WD-PIXE spektrometar kojim se u visokoj energijskoj rezoluciji prikladnoj za kemijsku analizu mogu mjeriti natrij (Na) i teži elementi, te koji se može jednostavno koristiti simultano s drugim IBA tehnikama u analizi individualnih

mikroskopskih čestica. Kao rješenje je osmišljen WD-PIXE spektrometar malih dimenzija s ravnim analizatorskim difrakcijskim kristalom i CCD kamerom za pozicijski osjetljivu detekciju rendgenskog zračenja smješten u vakuumsku komoru prilagođenu instalaciji u produžetke ionske mikroprobe mikroprobe.

Najprije je u laboratoriju dizajnirana i sastavljena prototipna verzija WD-PIXE spektrometra [39]. Njegove mogućnosti su uspješno testirane mjerenjima visokorazlučivih rendgenskih emisijskih spektara sumpora (S) i silicija (Si) te njihovih odabranih spojeva [40, 41]. Prvi nedostatak prototipne eksperimentalne stanice s WD-PIXE spektrometrom je uključivao ručno pozicioniranje meta i analizatorskog kristala, što je uzrokovalo poteškoće u preciznom odabiru točke mete za mjerenje i u preciznom odabiru energijskog prozora emisijskih linija od interesa te nemogućnost promjene energijskog prozora bez dugotrajnog otvaranja i ponovnog zatvaranja vakuumske komore. Drugi nedostatak je bila nemogućnost provođenja ED-PIXE i RBS/NRA mikroanalize.

Nedostaci su riješeni dizajniranjem i konstrukcijom nove eksperimentalne stanice s automatiziranim nosačima meta i analizatorskog kristala te dodanim specijaliziranim prirubicama za mogućnost montiranja SDD ED-PIXE i SBD (engl. Surface Barrier Detector) RBS/NRA detektora. Mogućnosti postignutog postava su ispitane kroz istraživanja provedena u ovom radu. Detalji o dizajnu eksperimentalne stanice te načinu rada WD-PIXE spektrometra i procesu sakupljanja visokorazlučivih spektara su opisani u sljedećim potpoglavljima.

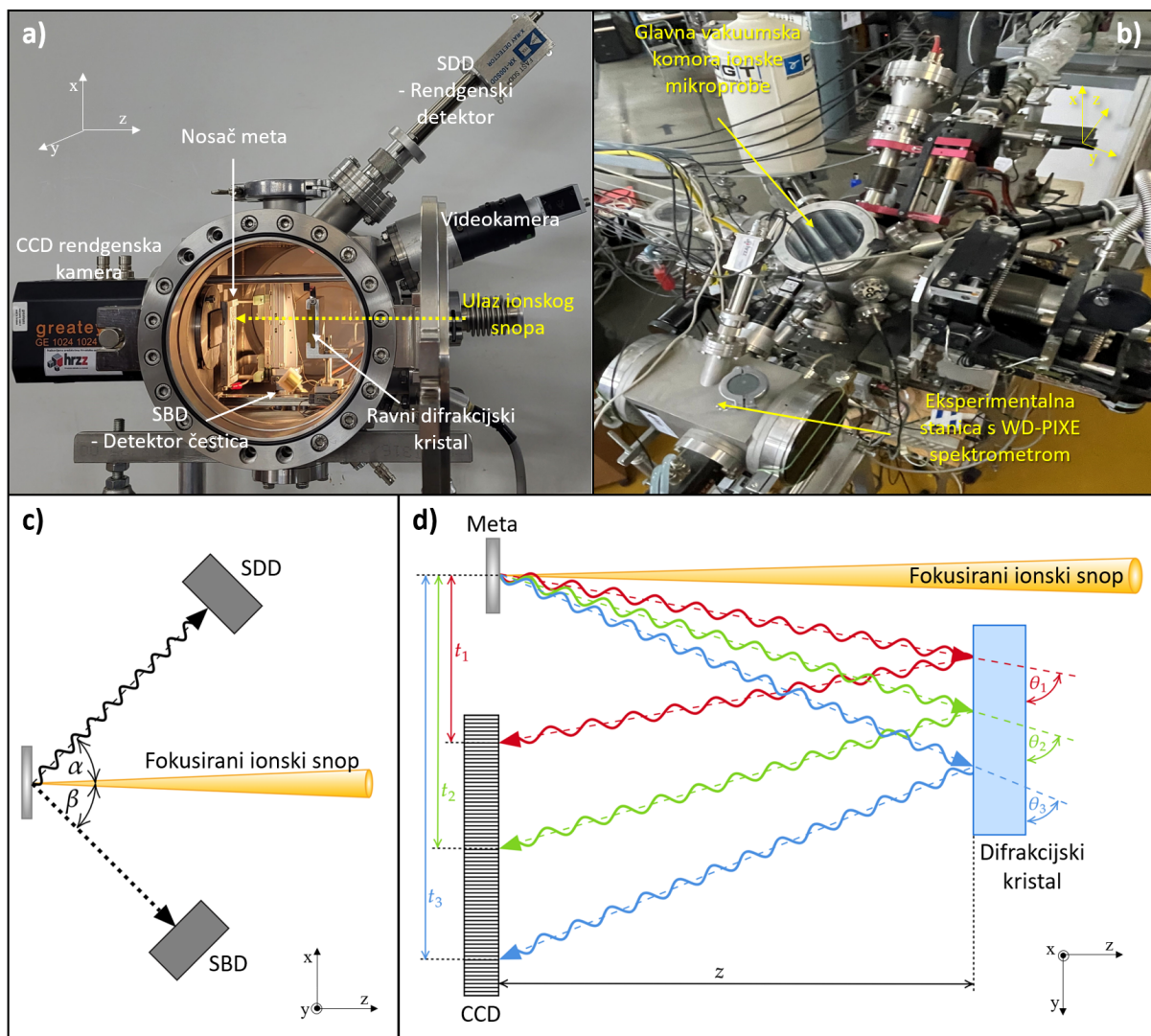
#### 5.3.2 Dizajn eksperimentalne stanice

Na Slici 5.2.a prikazana je eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom kojom su izvršena sva mjerenja prikazana u ovom doktorskom radu. Stanica se postavlja kao produžetak na glavnu vakuumsku komoru ionske mikroprobe, kao što je prikazano na Slici 5.2.b.

Za postavljanje i precizno pomicanje meta unutar ravnine okomite na ionski snop se koristi piezo motorizirani nosač. Digitalna videokamera sa zoom objektivom se koristi za fokusiranje ionskog snopa njegovom vizualnom inspekcijom na luminescentnoj meti te za pozicioniranje uzoraka.

WD-PIXE spektrometar čine dva elementa – ravni analizatorski difrakcijski kristal i pozicijski osjetljiv CCD detektor. Pozicija CCD detektora je fiksirana, a nosač kristala je postavljen na piezo motorizirani linearni nosač, koji omogućava njegovo pomicanje duž osi okomite na ravninu mete i CCD čipa.

### 5.3. Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom



Slika 5.2: a) Eksperimentalna stanica za WD-PIXE, ED-PIXE i RBS/NRA analizu mikroskopskih uzoraka. b) Stanica se postavlja u produžetku na glavnu vakuumsku komoru ionske mikroprobe. c) Geometrija ED-PIXE (SDD) i RBS/NRA (SBD) detektora. Pogled bočno prema eksperimentalnoj stanici. d) Geometrija i princip rada WD-PIXE spektrometra. Pogled odozgo prema eksperimentalnoj stanici.

Kao ED-PIXE spektrometar koristi se SDD. Za detekciju čestica koristi se SBD. Njime se mogu detektirati povratno raspršeni ioni ili produkti nuklearne reakcije, što odgovara redom mjerenjima RBS ili NRA spektara. Skeniranje ionskog snopa po meti uz detekciju emitiranog rendgenskog zračenja i čestica SDD-om i SBD-om omogućuju mjerenje 2D elementalnih mapa mikroskopskih detalja heterogenih meta prije njihove točkaste analize u kombinaciji s WD-PIXE spektrometrom. Na Slici 5.2.c je shematski prikazan raspored SDD-a i SBD-a u odnosu na ionski snop i metu. Izlazni kutevi rendgenskog zračenja i raspršenih čestica,  $\alpha$  i  $\beta$ , u odnosu

### 5.3. Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom

na normalu mete oba iznose  $45^\circ$ . Udaljenost između mete i SDD-a je prilagodljiva i u mjerjenjima provedenim u sklopu ovog rada je postavljena na  $\approx 97$  mm. Udaljenost između mete i SBD-a je fiksirana na  $\approx 74$  mm. Kako bi tok upadnog zračenja na ova dva detektora bio na optimalnoj razini, na njihove otvore su postavljeni kolimatori. Time su aktivne površine SDD-a i SBD-a iznosile redom  $\approx 2.3$  mm<sup>2</sup> i  $\approx 7.1$  mm<sup>2</sup>.

Detalji o konkretnim komercijalno dostupnim proizvodima koji su odabrani za pojedine komponente eksperimentalne stanice su prikazani u Tablici 5.1.

Tablica 5.1: Informacije o komercijalno dostupnim proizvodima koji se koriste za elemente naše eksperimentalne stanice. Prikazane su tehničke specifikacije relevantne za razumijevanje rada pojedinog elementa.

Element	Komercijalni proizvod	Tehničke specifikacije
Nosač meta	SmartAct SLC-2490-HV (x-os) SmartAct SLL12-70/1-HV (y-os)	- linearni piezo motori - hod: 63 mm (x), 96 mm (y) - prilagođeno za visoki vakuum (do $10^{-6}$ mbar)
Nosač kristala	SmartAct SLL12-140-HV/1	- linearan piezo motor - hod: 11 cm - prilagođeno za visoki vakuum (do $10^{-6}$ mbar)
Digitalna videokamera	Basler ace acA1920-25gc	- rezolucija: 2 MP
Objektiv	Computar MLH-10X	- uvećanje do 10 puta
SDD	Amptek Ametek XR-100 fast SDD	- debljina Be prozora: $12.5 \mu\text{m}$ - debljina aktivnog područja: $500 \mu\text{m}$ - površina aktivnog područja: $25 \text{ mm}^2$ - energijska rezolucija: 125 eV FWHM za Mn K $\alpha$ liniju na 5.9 keV
SBD	Ortec Ametek BU-013-050-300	- debljina aktivnog područja: $300 \mu\text{m}$ - površina aktivnog područja: $50 \text{ mm}^2$ - energijska rezolucija: 13 keV FWHM za $\alpha$ -raspad <sup>241</sup> Am na 5.486 MeV
CCD kamera	Greateyes GE 1024 1024 BI DD	- BI DD CCD - $1056 \times 1027$ piksela - veličina piksela: $13 \times 13 \mu\text{m}^2$ - termoelektrično hlađenje - prilagođeno za visoki vakuum

#### 5.3.3 Princip rada WD-PIXE spektrometra

Na Slici 5.2.d je shematski prikazana geometrija WD-PIXE spektrometra. Površina mete i CCD čipa su u gotovo istoj ravnini. Ravni kristal se postavlja tako da mu je površina paralelna s ravninom mete i CCD čipa. Meta nakon pobude fokusiranim ionskim snopom izotropno emitira

rendgenske zrake. CCD kamera detektira samo one koje su uspješno reflektirane od površine kristala, tj. za koje je zadovoljen Braggov zakon (Jednadžba 4.1).

Svojom širinom od 20 mm kristal pokriva uzak raspon upadnih kuteva  $\Delta\theta$  pa time i uski energijski prozor  $\Delta E$  rendgenskih zraka koje reflektira. Mala promjena u energiji fotona odgovara pomaku u poziciji piksela CCD čipa gdje je taj foton detektiran, čineći time CCD kameru pozicijski osjetljivim detektorom u ovom postavu. Braggov kut  $\theta_i$  za specifičnu poziciju refleksije fotona na kristalu se geometrijski može povezati s pozicijom na CCD čipu gdje pada taj foton:

$$\sin\theta_i = \frac{z}{\sqrt{\left(\frac{t_i}{2}\right)^2 + z^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{t_i}{2z}\right)^2 + 1}} \quad (5.1)$$

U danoj relaciji  $t_i$  odgovara udaljenosti od ozračene točke mete do piksela CCD čipa gdje se detektira emitirani foton, a  $z$  udaljenosti površine kristala od površine mete.

Povežemo li Braggov zakon (Jednadžba 4.1) i geometriju postava (Jednadžba 5.1), slijedi izraz koji povezuje poziciju CCD piksela s energijom fotona detektirog u njemu:

$$E = \frac{nhc}{2d} \sqrt{1 + \left[ \frac{t_0 + (ch - 1)\Delta t}{2z} \right]^2} \quad (5.2)$$

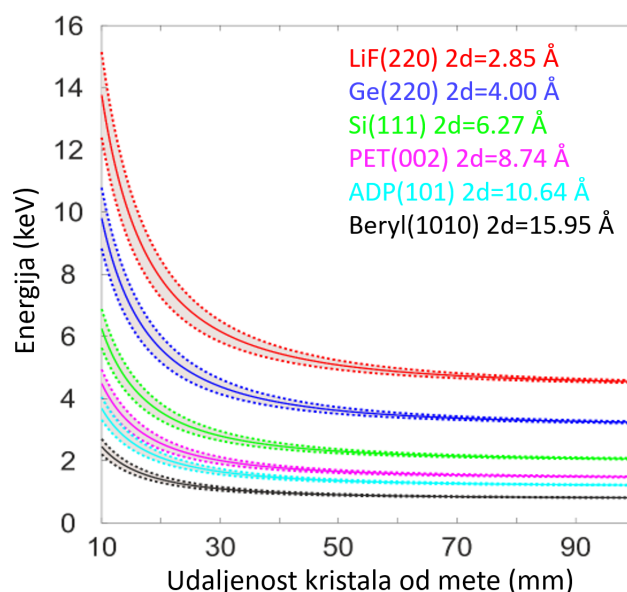
gdje je  $t_0$  udaljenost od ozračene točke mete do središta prvog CCD piksela,  $\Delta t = 13 \mu\text{m}$  je širina jednog piksela, a  $ch \in \mathbb{Z}$  je broj kanala ( $1 \leq ch \leq 1056$ ), odnosno pozicija CCD piksela u smjeru y-osi prema Slici 5.2.d. Obzirom da u Jednadžbi 5.2 postoje dvije nepoznanice,  $t_0$  i  $z$ , potrebno je poznavati dva para kanal-energija,  $(ch, E)$ , kako bi se mogla provesti energijska kalibracija, tj. pridruživanje energije svim kanalima CCD-a.

#### 5.3.4 Dostupni analizatorski kristali i energijska područja

Ovisno o energijskom prozoru  $\Delta E$  emisijskih rendgenskih linija koje želimo detektirati, odabire se analizatorski kristal u kojem udaljenost kristalnih ravnina  $d$  omogućava zadovoljavanje Braggovog zakona na nekoj od njemu dostupnih pozicija, kao što je prikazano na Slici 5.3. Obzirom na geometriju eksperimentalne stanice, dostupne udaljenosti kristala u odnosu na metu kreću se u rasponu od otprilike  $z \in [2.5, 8]$  cm. Jasno je da se sa širinom snimljenog energijskog prozora mijenja i energijska rezolucija snimljenog spektra karakterističnog zračenja. Stoga energijska rezolucija emisijskog rengenškog spektra direktno ovisi o željenom energijskom području.

Za potrebe mjerenja što većeg raspona energija rendgenskog zračenja nabavljeno je sedam rav-

### 5.3. Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom



Slika 5.3: Ovisnost dostupnog energijskog prozora rendgenskog zračenja o odabiru i poziciji kristala.

nih analizatorskih kristala. Navedeni su u Tablici 5.2, zajedno s energijskim intervalima koje pokrivaju i karakterističnim rendgenskim emisijskim linijama koje je njima moguće mjeriti. Svi analizatorski kristali su nabavljeni od proizvođača Saint-Gobain (koji je u trenutku pisanja rada preuzeo proizvođač Luxium Solutions). Površina kristala iznosi  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ , a debljina 3 mm. Iznimka je kristal berila – zbog njegove visoke cijene naručen je kristal manjih dimenzija: njegova površina je  $15 \times 10 \text{ mm}^2$ , a debljina 1 mm.

Tablica 5.2: Pregled dostupnih kristala. Orijentacija kristalne ravnine s kojom je poravnata reflektivna ploha kristala dana je Millerovim indeksima ( $hkl$ ) ili ( $hkil$ ) ovisno je li riječ o kubičnoj i heksagonalnoj kristalnoj rešetci. Dvostruka međuravninska udaljenost dana je kao  $2d$ . Svakom kristalu je pridružen energijski interval kojeg pokriva i karakteristične rendgenske emisijske linije koje se mogu detektirati.

Kristal	Orijentacija	$2d$ (Å)	Energijski interval (keV)	Karakteristične rendgenske emisijske linije
TIAP	(001)	25.9	0.6 – 0.8	F $K\alpha$ , Fe $L\alpha$
Beril	(10 $\bar{1}$ 0)	15.954	1 – 1.3	Zn $L\alpha$ , Na $K\alpha$ , Ge $L\alpha$ , Mg $K\alpha$
ADP	(101)	10.64	1.2 – 2	Mg $K\alpha$ , Al $K\alpha$ , Br $L\alpha$
PET	(002)	8.742	1.5 – 2.5	Si $K\alpha$ , P $K\alpha$ , Zr $L\alpha$ , Au $M\alpha$
Si	(111)	6.2712	2.2 – 3.5	S $K\alpha$ , K $K\alpha$ , Hg $M\alpha$ , Pb $M\alpha$
Ge	(220)	4.00	3.5 – 5	Ca $K\alpha$ , Ti $K\alpha$ , Sb $L\alpha$
LiF	(220)	2.848	5 – 7	Cr $K\alpha$ , Mn $K\alpha$ , Fe $K\alpha$

### 5.3.5 Instrumentalna energijska rezolucija

Energijska rezolucija WD-PIXE spektrometra eksperimentalno je određena za nekoliko odabranih kombinacija analizatorskog difrakcijskog kristala i meta. U izmjerenim WD-PIXE spektrima je napravljena prilagodba dijagramskih  $K\alpha_{1,2}$  emisijskih linija na dvije Voigt funkcije (Jednadžba 3.5) uz nametanje fiksne Lorentzove širine,  $w_L$ , prema Campbell i Papp tablicama [42]. Instrumentalna energijska rezolucija je određena iz prilagodbe kao Gaussova širina,  $w_G$ . Rezultati dobiveni za  $K\alpha_1$  emisijske linije odabranih elemenata prikazani su u Tablici 5.3 zajedno s relativnom energijskom rezolucijom,  $w_G/E$ .

Tablica 5.3: Energijska rezolucija i relativna rezolucija WD-PIXE spektrometra za  $K\alpha_1$  emisijske linije odabranih elemenata uz korištenje navedenih analizatorskih difrakcijskih kristala.

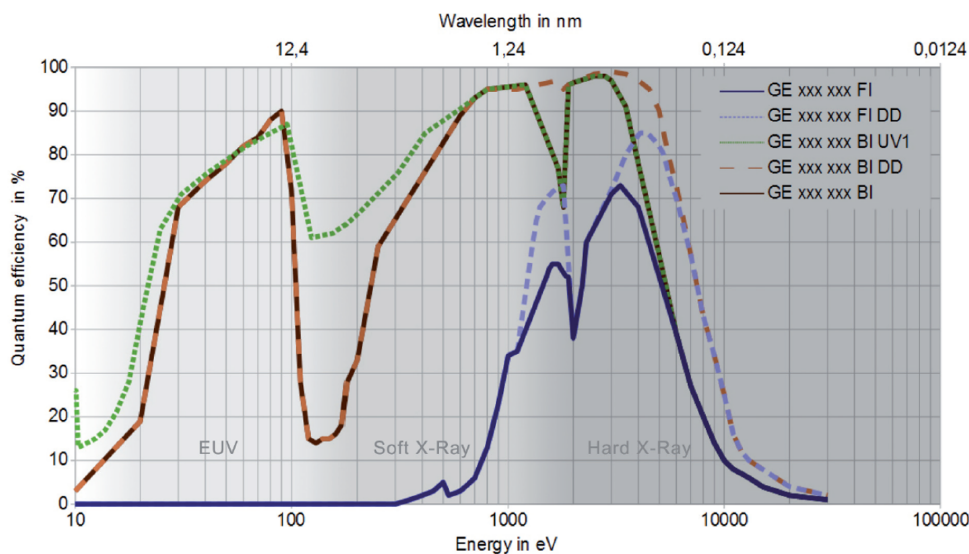
Emisijska linija	Analizatorski kristal	$w_G$ (eV)	$w_G/E$
Na $K\alpha_1$	Beril (10 $\bar{1}$ 0)	$0.73 \pm 0.02$	$7.0 \times 10^{-4}$
Mg $K\alpha_1$	ADP (101)	$0.389 \pm 0.004$	$3.1 \times 10^{-4}$
Al $K\alpha_1$	ADP (101)	$0.79 \pm 0.07$	$5.3 \times 10^{-4}$
Si $K\alpha_1$	PET (002)	$0.56 \pm 0.02$	$3.2 \times 10^{-4}$
Ca $K\alpha_1$	Ge (220)	$1.64 \pm 0.02$	$4.4 \times 10^{-4}$
Ti $K\alpha_1$	Ge (220)	$2.85 \pm 0.08$	$6.3 \times 10^{-4}$
Cr $K\alpha_1$	LiF (220)	$6.7 \pm 0.2$	$1.2 \times 10^{-3}$

### 5.3.6 Prikupljanje CCD signala

Eksperimentalna stanica je dizajnirana s ciljem prikupljanja visokorazlučivih rendgenskih spektara u području od 1 do nekoliko keV, stoga je odabran BI DD CCD detektor koji u području 0.8-4 keV ima približno konstantnu kvantnu efikasnost od oko 95% (Slika 5.4). CCD čip je postavljen unutar vakuumske komore, a prateća elektronika je zajedno sa sustavom za hlađenje montirana izvan komore. Udaljenost između elektronike i čipa je veća nego u slučaju standardne CCD kamere, koja nije prilagođena radu u visokom vakuumu. Peltier hlađenje u tri stupnja spojeno je na integrirani sustav za vodeno hlađenje, što omogućava da CCD čip radi na stabilnih  $-70$  °C. Kako bi se smanjilo pozadinsko zračenje od potencijalne luminiscencije inducirane ionskim snopom u nekim metama, ispred CCD čipa je kao filter postavljena Mylar folija obložena slojem grafita, oboje u debljini od oko  $1 \mu\text{m}$ .

Da bi se dobio upotrebljiv spektar rendgenskog zračenja iz mete, CCD signali se prikupljaju iz velikog broja slika. U pojedinačnoj slici je cilj zabilježiti samo jedan foton po pikselu, kako bi se u naknadnoj obradi limitom energije aporbirane po pikselu mogli izdvojiti događaji koji

### 5.3. Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom



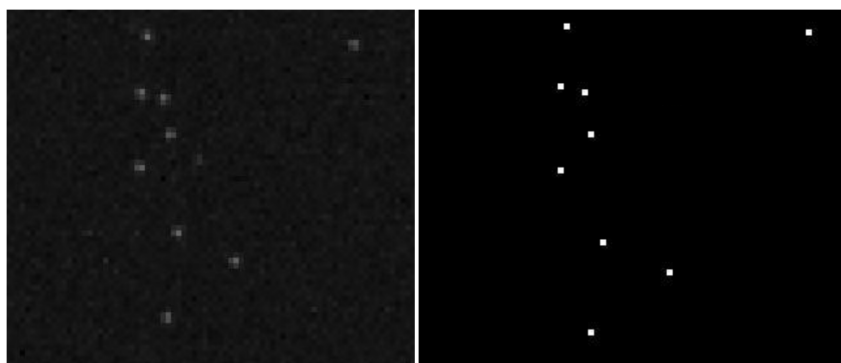
Slika 5.4: Kvantna efikasnost različitih modela GreatEyes CCD kamera. U ovom radu se koristi model BI DD. Preuzeto s web-stranice proizvođača [43].

odgovaraju rendgenskom zračenju od interesa od pozadinskog zračenja. Vrijeme ekspozicije jedne CCD slike se određuje u svakom eksperimentu zasebno, ovisno o toku fotona koji upadaju na CCD. Kako je tok fotona direktno proporcionalan struji ionskog snopa, važno je da je ona stabilna tijekom mjerenja. Vremena sakupljanja naboja (ekspozicija) po jednoj CCD slici korištena u ovom radu su iznosila između 1 s i 10 s. Nakon sakupljanje svake CCD slike slijedi očitavanje naboja po pikselu. Korištena CCD kamera dozvoljava brzinu očitavanja naboja od 500 000 ili 1 000 000 piksela po sekundi (500 kHz ili 1 MHz). U slučaju veće brzine prisutan je šum u očitavanju naboja, stoga je korištena brzina očitavanja od 500 kHz, čime je vrijeme očitavanja potrebno za jednu CCD sliku (1 084 512 piksela) oko 2 s. Tijekom očitavanja CCD-a dolazak ionskog snopa do mete se prekida pomoću tzv. deflektora. Njega čine dvije paralelne ploče postavljene na eksperimentalnu liniju nekoliko metara uzvodno od eksperimentalne komore. Kada se na njih postavi napon od 700 V formirano električno polje otklanja ionski snop s njegove inicijalne putanje i on više ne dolazi do eksperimentalne komore, tj. mete.

CCD kamera se kontrolira pomoću lokalno napravljenog programa GreatControl. Njime se postavlja željena niska temperatura CCD čipa te se ista, zajedno s temperaturom stražnje strane kamere, očitava u stvarnom vremenu. Zatim se definira broj CCD slika koje će se stvoriti, kao i vrijeme sakupljanja naboja po jednoj slici te brzina očitavanja pojedinog piksela.

### 5.3.7 Obrada CCD signala

Pretvaranje prikupljenih CCD slika u spektre zahtjeva vrlo složenu obradu. Obrada se vrši u, u laboratoriju napravljenom, programu Xpectra, čija je prva radna verzija izrađena za primjenu na prototipu esperimentalne stanice [39], a onda je prilagođen novom CCD-u te u sklopu ovog rada dorađen s manjim preinakama. Ključni koraci u obradi su prepoznavanje i korekcija prelijevanja naboja u više susjednih piksela, eliminacija šuma, zbrajanje slika i korekcija zakrivljenosti snimljenih linija. (Slika 5.7)



Slika 5.5: Usporedba signala u CCD pikselima prije i nakon korekcije prelijevanja naboja među susjednim pikselima. Preuzeto iz [39].

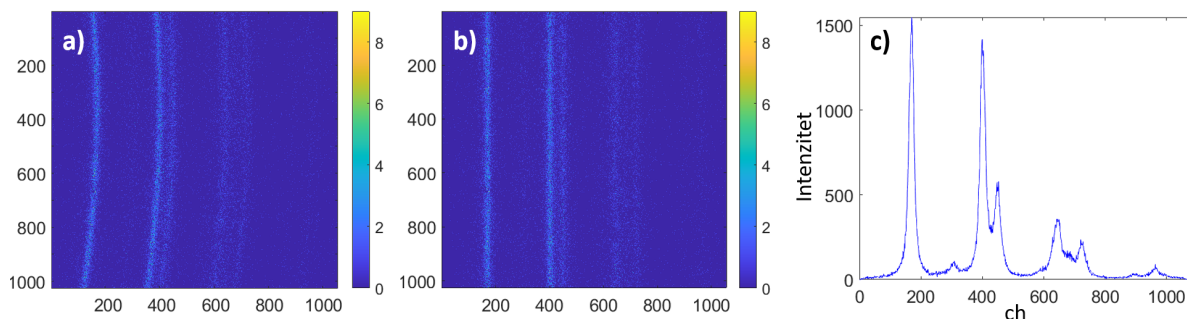
Kod BI CCD-a rendgenske zrake ulaze s njegove stražnje strane, pri čemu se uglavnom apsorbiraju u području bez električnog polja. Stvoreni fotoelektroni moraju difuzijom dospjeti do potencijalnih jama koje definiraju pojedine piksele. Stoga se naboj može, osim u jednom pikselu, sakupiti u više susjednih piksela. U našem slučaju, samo mali dio naboja se sakupi u jednom pikselu. Može se očekivati prelijevanje naboja od otprilike jednog do dva piksela oko središnjeg [44, 45, 46], koje se onda može korigirati [46]. Na snimljene CCD slike se primjenjuje protokol prepoznavanja uzoraka kako bi se sav naboj dodijelio jednom pikselu [41], pri čemu se razmatraju svi događaji u kojima se naboj širi do područja  $3 \times 3$  piksela. Rezultat primjene takvog protokola se jasno vide na Slici 5.5, a njegovi detalji se mogu pronaći u [39, 41].

Prvi korak u eliminaciji šuma, a ujedno i prvi korak u obradi CCD signala, čini snimanje deset CCD slika odabrane ekspozicije bez prisutnosti ionskog snopa. Od njih se slaže usrednjena pozadinska slika te se ona oduzima od svake prikupljene CCD slike. Time se primarno eliminira termički šum. Drugi korak eliminacije šuma se provodi nakon korekcije prelijevanja naboja u više susjednih piksela opisane u prethodnom odlomku. Tada se uzima u obzir pozadinsko zračenje koje CCD uspije apsorbirati unatoč korištenju filtera. Pregledava se broj elektrona sakupljen na svakom pikselu te se kao pikseli s registracijom karakterističnog fotona od interesa

uzimaju samo oni gdje broj elektrona odgovara apsorpciji rendgenskog zračenja prikladne energije. Obzirom da broj stvorenih fotoelektrona za specifičnu energiju aporbiranog zračenja ima Gaussovu raspodjelu, odabire se određeni prozor valjanih vrijednosti piksela. Svim pikselima koji upadaju u odabrani prozor pridružuje se vrijednost jedan, što se tumači kao registracija jednog fotona karakteristične energije na pikselom definiranoj poziciji CCD-a. Onim pikselima čija vrijednost ne upada u odabrani prozor se pridružuje vrijednost nula, odnosno na njihovim pozicijama nisu registrirani fotoni od interesa.

Svaka snimljena CCD slika prolazi gore navedenu obradu te se sve obrađene slike zbrajaju u konačnu CCD sliku. U njoj vrijednost piksela odgovara broju registriranih fotona karakteristične energije od interesa na njime zadanoj poziciji CCD-a. Primjer konačne CCD slike, za karakterističnu rendgensku emisiju Mg pobuđenu ionskim snopom 3 MeV He, je prikazana na Slici 5.6.a. Iz geometrije WD spektrometra slijedi da rendgenske emisijske linije iste energije padaju na CCD u obliku kružnog luka, čiji se radijus uz pomoć Braggovog zakona (Jednadžba 4.1) može izraziti preko njihove energije i pozicije kristala:

$$R(E, z) = \frac{2z}{hc} \sqrt{4d^2 E^2 - h^2 c^2} \quad (5.3)$$



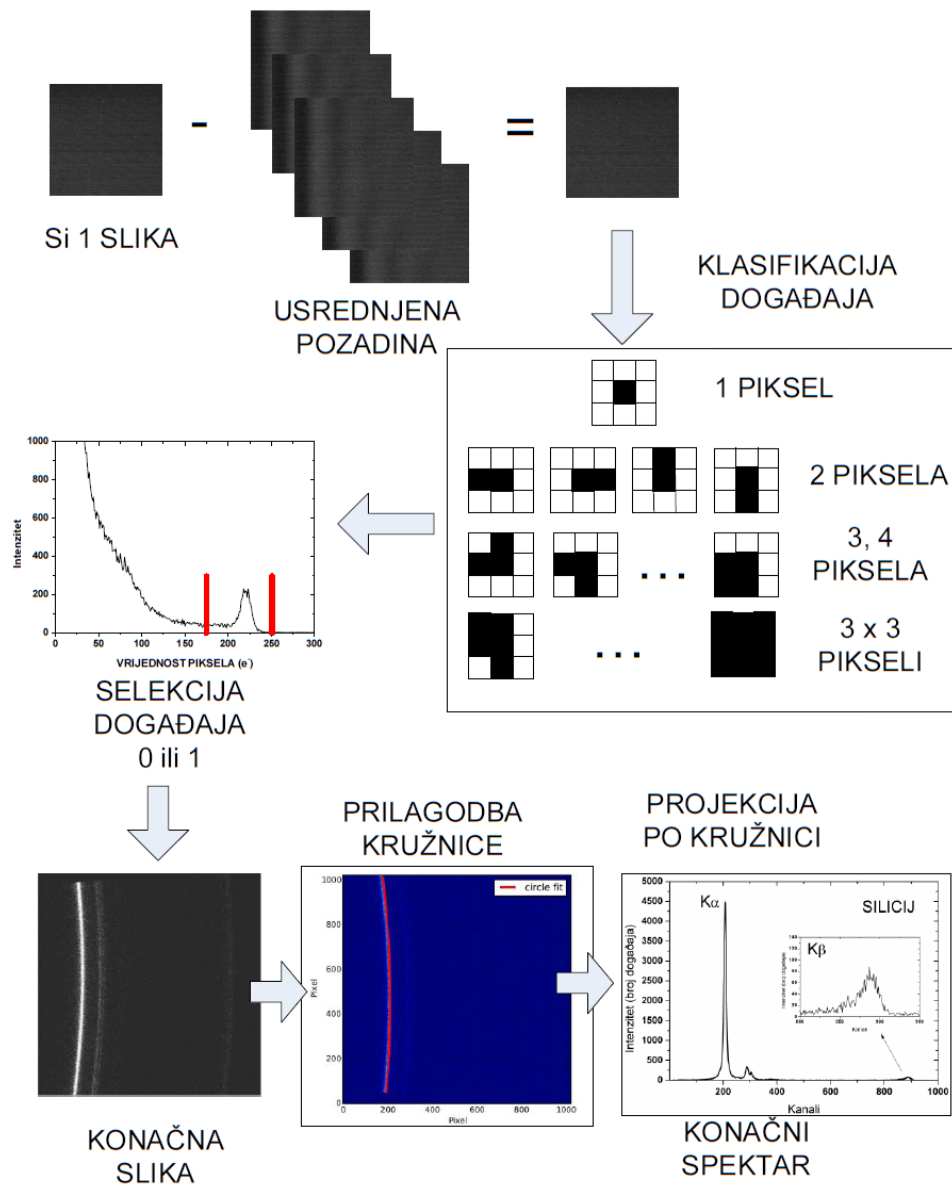
Slika 5.6: a) Konačna obrađena CCD slika karakterističnih rendgenskih emisijskih linija Mg, pobuđenih s 3 MeV He. b) CCD slika nakon korekcije zakrivljenosti snimljenih linija. c) Spektar dobiven projekcijom događaja sa slike b) na x-os.

Konačna slika se dijeli na 40 horizontalnih rezova. U svakom rezu se radi višedimenzionalna Gaussova prilagodba vrijednosti piksela obzirom na njihovu horizontalnu poziciju. Računa se centroid svakog gausijana. Zatim se odabire linija (prema rednom broju gausijana) po kojoj se želi vršiti korekcija zakrivljenosti. Korekcija zakrivljenosti (Slika 5.6.b) se provodi tako da se pozicija svih piksela u pojedinom horizontalnom rezu CCD slike translata za pomak pripadajućeg centroida gausijana u odnosu na centroid gausijana središnjeg horizontalnog reza. Konačni

spektar se dobiva projekcijom vrijednosti piksela na horizontalnu os CCD slike (Slika 5.6.c). Spektar tada prikazuje broj registriranih događaja u ovisnosti o samo jednoj dimenziji CCD-a, odnosno o kanalu koji odgovara veličini  $ch$  u Jednadžbi 5.2 putem koje se pozicija povezuje s energijom registrirane rendgenske emisijske linije. U ovom radu su provedene dvije preinake Xpectra programa koje poboljšavaju proces korekcije zakrivljenosti linija. Prva preinaka uključuje mogućnost odabira intervala kanala unutar kojih se po rezovima provodi prilagodba na jedan, dva ili tri gausijana. Ova mogućnost je važna za izostavljanje asimetričnih linija, poput preklopljenih L dijagramskih i satelitskih linija ili preklopljenih KL2 satelitskih linija, iz prilagodbe kako ne bi narušile njenu kvalitetu. Druga preinaka uključuje odabir točnog područja slike kojeg se želi uzeti u obzir pri provođenju korekcije zakrivljenosti. Odabiru se dvije horizontalne i dvije vertikalne granice koje omeđuju područje s linijom od interesa. Ova preinaka se pokazala nužnom u slučajevima rubnih područja CCD čipa bez zabilježenih fotona, samo sa šumom.

Sažeti grafički prikaz glavnih koraka u obradi CCD slika koja rezultira spektrom u obliku  $I-ch$  dan je na Slici 5.7.

### 5.3. Eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom



Slika 5.7: Grafički prikaz ključnih koraka u procesu obrade CCD slika s ciljem dobivanja spektra. Preuzeto iz [39].

## 6. Istraživanje visokorazlučivih $K\alpha$ rendgenskih emisijskih spektara Al, Mg i Na

Fina struktura karakterističnog rendgenskog zračenja emitiranog iz atoma ovisi o njegovom kemijskom okruženju, odnosno o kemijskim vezama s najbližim susjednim atomima. Utjecaj kemijskih efekata se u spektrometriji rendgenskog zračenja eksperimentalno proučava već desetljećima s ciljem istraživanje kemijskog vezanja i kao alat za kemijsku specijaciju [47].

Za takve primjene, najprije su se primarno koristile tehnike rendgenske apsorpcijske spektroskopije (engl. *X-ray Absorption Spectrometry*, XAS), poput strukture rendgenske apsorpcije blizu ruba (engl. *X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES). Primjene XAS tehnika, kao što je XANES, zahtjevaju uporabu monokromatskih rendgenskih zraka velikih sinkrotronskih akceleratora. Obzirom da sinkrotronski akceleratori nisu česti niti lako dostupni, razvoj laboratorijskih tehnika rendgenske emisijske spektroskopije (engl. *X-ray Emission Spectrometry*, XES), poput XRF, EPMA i PIXE tehnike, kao i laboratorijskih XAS tehnika, sa svrhom ispitivanja kemijskih efekata i kemijske specijacije postao je rastuće područje istraživanja [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60].

Većina povezanih XES eksperimenata je usmjerena na ispitivanja kemijskih efekata u području tvrdog rendgenskog zračenja (engl. *hard X-ray*) i K emisijskih linija te uključuje mjerenje kemijskih pomaka i omjera intenziteta različitih komponenti emisijskih linija [61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68]. Energijsko područje K emisije metala niskog  $Z$ , poput Al, Mg i Na, znatno je manje istraženo zbog potrebe za specijaliziranim spektrometrima koji rade u vakuumu. Budući da su kemijski pomaci K linija za elemente niskog  $Z$  vrlo mali, reda veličine desetinki eV, za njihovo pouzdano mjerenje neophodna je primjena WD spektrometara s energijskom rezolucijom što bližoj prirodnim širinama linija.

Općenito su  $K\beta$  emisijske linije osjetljivije na kemijske efekte u usporedbi s  $K\alpha$  emisijskim pojasom [69, 35, 37, 38, 70, 36]. Međutim, u slučaju metala niskog  $Z$  omjer intenziteta dijagramskih linija  $K\beta/K\alpha$  pri pobudi fotonima iznosi samo 2% za Al [71], 1.5% za Mg [71] te 0.8% za Na [72]. Stoga je u slučaju metala niskog  $Z$  istraživanje  $K\alpha$  rendgenskih emisijskih spektara od osobite važnosti.

Nadalje, WD-PIXE spektrometri omogućavaju detaljnije proučavanje strukture satelitskih linija višestruke ionizacije (engl. *multiple ionisation satellites*, MIS). One se pojavljuju na energijama višim od pripadajućih dijagramskih linija s razmakom manjim od energijske rezolucije tipičnih

ED PIXE spektara te su u njima uočljivi kao deformacija roditeljskih dijagramskih linija. Intenzitet satelitskih linija raste s porastom atomskog broja iona projektila, no njegov utjecaj na oblik K rendgenskih linija lakših elemenata, poput Al, Mg i Na, nije zanemariv čak ni pri pobudi H ionima. Stoga je za točnu analizu ED-PIXE spektara nužno uzeti u obzir izobličenja vezana za efekt višestruke ionizacije [73]. Odnosno za poboljšanje preciznosti analize konvencionalnih ED-PIXE spektara, nužna je izgradnja sveobuhvatne i točne baze podataka satelitskih emisijskih linija. Takva baza podataka posebno je korisna za primjene koje uključuju istovremena PIXE i RBS mjerenja s He ionima.

Sve navedeno je motiviralo konstrukciju eksperimentalne stanice s WD-PIXE spektrometrom u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova te je ona u sklopu ovog rada primjenjena na istraživanje fine strukture  $K\alpha$  rendgenskih emisijskih spektara Al [74], Mg [75] i Na pobuđenih H i He ionskim snopovima. Ponajprije radi istraživanje utjecaja kemijskih efekata, a potom i zbog izgradnje sveobuhvatne baze podataka satelitskih emisijskih linija. U ovom poglavlju su detaljno opisana provedena istraživanja.

## 6.1 Eksperimenti

U provedenim eksperimentima su izmjereni visokorazlučivi  $K\alpha$  PIXE spektri Al, Mg i Na, te njihovih odabranih spojeva, inducirani ionskim snopovima 2 MeV H i 3 MeV He. Dodatno, zbog najbolje energijske rezolucije postignute u mjerenju spektara Mg meta, Mg metal i oksid su izmjereni pri pobudi s još nekoliko drugih energija ionskih snopova H i He.

### 6.1.1 Mete i analizatorski difrakcijski kristali

Sve izmjerene mete prikazane su u prva dva stupca Tablice 6.1. Pri odabiru spojeva, nastojalo se odabrati one s često prisutnim ligandima i lako dostupne. Dodatno se pazilo da odabrani uzorci imaju visoku temperaturu tališta, kako ne bi došlo do kemijskih promjena prilikom lokalnog zagrijavanja uzorka uslijed interakcije s ionskim snopom.

Većina meta je pripravljena u obliku tableta napravljenih od praškova čistoće 99.5% ili veće, nabavljenih od proizvođača Sigma Aldrich. Tablete, promjera 1 cm i debljine oko 1 mm, su napravljene komprimiranjem praška pomoću hidrauličke preše s pritiskom silom ekvivalentnoj masi od 5 tona. Iznimke navedenom načinu pripreme su bile elementarne mete Al, Mg i Na te  $\text{Na}_2\text{O}$ . Za Al metu je korištena debela folija, a za Mg metu maleni komad krutine. Zbog njegove iznimno visoke reaktivnosti, priprema mete elementarnog Na je zahtjevala posebnu proceduru

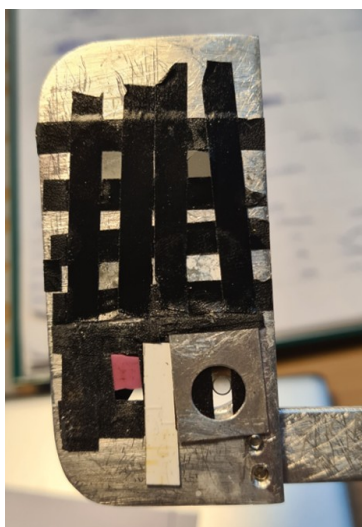
## 6.1. Eksperimenti

Tablica 6.1: Sve izmjerene mete zajedno s analizatorskim difrakcijskim kristalima koji omogućavaju mjerenje njihovog K emisijskog spektra. Prikazane su širine energijskog prozora dostupne za odgovarajuće kombinacije kristala i meta te pritom izmjerene širine (FWHM) dijagramskih  $K\alpha_{1,2}$  linija metala.

Metal	Spojevi	Analizatorski difrakcijski kristal	Širina energijskog prozora (eV)	FWHM ( $K\alpha_{1,2}$ ) (eV)
Al	$Al_2O_3$ , $Al_2S_3$ , AlN, $Al_2PO_4$	ADP (101)	120	1.05
Mg	$Mg_2Si$ , $Mg_3N_2$ , $MgB_2$ , $MgBr_2$ ,	ADP (101)	40	0.76
	$MgO$ , $MgSO_4$ , $MgWO_4$	Beril ( $10\bar{1}0$ )	155	1.29
Na	$Na_2O$ , $Na_2SO_4$ , NaBr, NaCl, NaF	Beril ( $10\bar{1}0$ )	95	1.085

koja je opisana u zasebnom potpoglavlju.  $Na_2O$  meta je mjerena u obliku standardnog referentnog staklenog uzorka, NIST 620, u kojem njegov maseni udio iznosi 14.39%.

Sve mete se pomoću samoljepljive karbonske trake pričvršćuju na nosač meta (Slika 6.1). Površine svih meta nastojalo se postaviti u istu ravninu u kojoj se fokusira ionski snop. Karbonska traka osim što pričvršćuje mete, služi i za odvođenje naboja s njih, što sprječava neželjeno akumuliranje naboja generiranog u meti prilikom interakcije s ionskim snopom.



Slika 6.1: Prikaz nosača meta s četiri mete u obliku tableta pričvršćene pomoću karbonske samoljepljive trake. Osim tableta na nosač su pričvršćeni ionoluminiscentni kvarc i papir za utvrđivanje pozicije ionskog snopa te Cu mrežica za utvrđivanje dimenzija fokusiranog snopa.

Pri mjerenju svakog od tri elementa od interesa, energijski prozor kojeg detektira WD-PIXE spektrometar prilagođen je odabirom analizatorskog kristala i podešavanjem njegove pozicije (potpoglavlje 5.3.2). Za mjerenje Al  $K\alpha$  emisijskog spektra potrebno je koristiti ADP analizatorski kristal, koji omogućava snimanje energijskog prozora širine  $\Delta E \approx 120$  eV. Za mjerenje Mg  $K\alpha$  emisijskog spektra mogu se koristiti dva analizatorska kristala: ADP i beril, koji omo-

gućavaju snimanje energijskih prozora redom širine  $\Delta E \approx 40$  eV i  $\Delta E \approx 155$  eV. Za mjerenje Na  $K\alpha$  emisijskog spektra kao analizatorski kristal se koristi beril, koji omogućava snimanje energijskog prozora širine  $\Delta E \approx 95$  eV. Izmjerene širine (FWHM) dijagramskih  $K\alpha_{1,2}$  linija pri navedenim kombinacijama meta i analizatorskih kristala su prikazane u zadnjem stupcu Tablice 6.1.

Kako bi se mogla napraviti energijska kalibracija snimljenih spektara, odnosno povezati kanale CCD-a s energijom fotona koji su u njih upali, potrebno je u snimljenom spektru poznavati energiju barem dvije linije (potpoglavlje 5.3.1). Obzirom da je jedan od ciljeva ovog istraživanja promotriti pomake emisijskih linija uslijed kemijskih efekata, nužno je koristiti linije koje ne pripadaju metama od interesa kao referentne linije za konstrukciju zajedničke energijske skale u spektrima svih kemijskih stanja istog elementa. Pretraživanjem literature [76] određeni su elementi čije L linije imaju energiju takvu da ih je moguće detektirati u istom energijskom prozoru kao K linije naših meta. Prikaz energijskog područja kojeg popunjavaju dijagramske i satelitske  $K\alpha$  emisijske linije Al, Mg i Na zajedno s njima energijom najbližim L emisijskim linijama dan je u Tablici 6.2. U njoj je također prikazana minimalna širina energijskog prozora koja se mora zadovoljiti kako bi se istovremeno snimile željene linije.

Ako se usporede širine energijskog prozora u Tablicama 6.1 i 6.2 jasno je da dostupni analizatorski kristali zadovoljavaju uvjet minimalne širine energijskog prozora za potrebe energijske kalibracije karakterističnih spektara Al i Na, a da za energijsko kalibriranje karakteristični spektar Mg treba mjeriti s berilom kao analizatorskim kristalom, odnosno u lošijoj rezoluciji od dvije dostupne za taj element.

Uz gore navedene čiste mete, dodatno su pripremljene smjese na kojima se može provesti energijska kalibracija. Smjese su dobivene miješanjem na slijedeći način: Al mete s prahom MgBr, koji je nabavljen u visokoj čistoći od proizvođača Sigma Aldrich; Mg mete s prahom Ge, koji

Tablica 6.2: Energijsko područje u kojem se nalaze  $K\alpha$  dijagramske i satelitske linije elemenata od interesa prikazano je u prvom stupcu. U drugom stupcu su prikazane energije njima energijom najbližih L emisijskih linija. Da bi se linije iz prvog i drugog stupca mogle istovremeno detektirati potrebno je postići minimalnu širinu energijskog prozora prikazanu u trećem stupcu.

Energijsko područje K emisijskih linija	Energijom najbliže L emisijske linije	Minimalna širina prikladnog energijskog prozora
Al $K\alpha$ : 1485–1530 eV	Br $L\alpha$ : 1480.46 eV, Br $L\beta$ : 1525.92 eV	55 eV
Mg $K\alpha$ : 1250–1290 eV	Ge $L\alpha$ : 1188.01 eV, Ge $L\beta$ : 1218.5 eV	110 eV
Na $K\alpha$ : 1037–1075 eV	Zn $L\alpha$ : 1011.77 eV, Zn $L\beta$ : 1034.65 eV	70 eV

je dobiven brušenjem kristala elementarnog Ge; Na mete s prahom Zn, koji je također dobiven brušenjem metala.

### 6.1.2 Provedena mjerenja

Mjerenje svakog elementa je provedeno individualno, ali prateći sličnu strukturu mjerenja. Svi elementi su analizirani kroz tri seta mjerenja. U prvom setu su mjerene smjese čistih meta i MgBr/Ge/Zn ozračene s 2 MeV H. U drugom i trećem setu su čiste mete ozračene s 2 MeV H i 3 MeV He. U slučaju mjerenja Al i Na meta, za sva tri seta mjerenja je korišten isti analizatorski kristal, odnosno ADP za Al i beril za Na. Za mjerenje čistih Mg meta je korišten ADP kristal, dok je za mjerenje njihovih smjesa s Ge korišten beril.

Među navedenim kombinacijama mete i analizatorskog kristala, korišteni WD spektrometar postiže najbolju rezoluciju pri mjerenju čistih Mg meta s ADP kristalom (Tablica 6.1). Stoga je WD-PIXE analiza Mg proširena s još dva dodatna seta mjerenja s ciljem ispitivanja utjecaja promjene energije i tipa ionskog snopa na strukturu karakterističnog emisijskog spektra. U prvom dodatnom setu su čisti Mg i MgO ozračeni sa dvije dodatne energije H snopa: 2.5 MeV i 3 MeV. U drugom je čisti Mg ozračen s tri dodatne energije He snopa: 1.5 MeV, 4 MeV i 5 MeV.

Sažeti pregled svih napravljenih mjerenja je prikazan u Tablicama 6.3-6.5. Tijekom svih mjerenja pratila se struja ionskog snopa očitanjem na uzorku te je njena vrijednost održavana između 1 nA i 3 nA.

#### 6.1.2.1 Priprema i mjerenje mete elementarnog Na

Natrij u prirodi nije dostupan u elementarnom stanju zbog svoje izrazito visoke reaktivnosti. Stoga je ova meta zahtjevala posebnu pripremu. Uspješni i neuspješni pokušaji pripreme ove mete su zato opisani u zasebnom poglavlju.

Tablica 6.3: Sažeti popis svih provedenih mjerenja karakterističnog rendgenskog zračenja Al u visokoj rezoluciji. Oznaka <sup>MgBr</sup>✓ predstavlja mjerenje mete u smjesi s MgBr za potrebe energijske kalibracije.

Pobuda		Meta				
Ion	Energija (MeV)	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
H	2	<sup>MgBr</sup> ✓ ✓	<sup>MgBr</sup> ✓ ✓	<sup>MgBr</sup> ✓ ✓	<sup>MgBr</sup> ✓ ✓	<sup>MgBr</sup> ✓ ✓
He	3	✓	✓	✓	✓	✓

## 6.1. Eksperimenti

Tablica 6.4: Sažeti popis svih provedenih mjerenja karakterističnog rendgenskog zračenja Mg u visokoj rezoluciji. Oznaka  $^{Ge}\checkmark$  predstavlja mjerenje mete u smjesi s Ge za potrebe energijske kalibracije.

Pobuda		Meta							
Ion	Energija (MeV)	Mg	Mg <sub>2</sub> Si	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	MgB <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	MgO	MgSO <sub>4</sub>	MgWO <sub>4</sub>
H	2	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$	$^{Ge}\checkmark\checkmark$
	2.5	$\checkmark$					$\checkmark$		
	3	$\checkmark$					$\checkmark$		
He	1.5	$\checkmark$							
	3	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$
	4	$\checkmark$							
	5	$\checkmark$							

Tablica 6.5: Sažeti popis svih provedenih mjerenja karakterističnog rendgenskog zračenja Na u visokoj rezoluciji. Oznaka  $^{Zn}\checkmark$  predstavlja mjerenje mete u smjesi s Zn za potrebe energijske kalibracije.

Pobuda		Meta						
Ion	Energija (MeV)	Na	Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaBr	NaCl	NaF
H	2	$\checkmark$	$^{Zn}\checkmark\checkmark$	$^{Zn}\checkmark\checkmark$	$^{Zn}\checkmark\checkmark$	$^{Zn}\checkmark\checkmark$	$^{Zn}\checkmark\checkmark$	$^{Zn}\checkmark\checkmark$
He	3	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$	$\checkmark$

Površina krutine elementarnog Na čim dođe u kontakt sa zrakom oksidira. Nadalje, ako Na dođe u kontakt s vodom dolazi do vrlo burne reakcije u kojoj se oslobađa velika količina topline, često uz prasak ili plamen zbog zapaljenja oslobođenog vodika. Iz tog razloga se on uobičajeno čuva u parafinskom ulju, koje sprječava odvijanje ovih nepoželjnih kemijskih reakcija. Valja još naglasiti da je elementarni Na vrlo mekan i može se rezati nožem. S dušikom Na ne reagira pa su mete bile pripremane u njegovoj atmosferi. Točnije, za pripremu mete je korišten balon ispunjen dušikom, a njime je bila ispunjena i eksperimentalna stanica prije postavljanja mete. Unutar balona je odrezan komad Na od velikog bloka čuvanog u parafinskom ulju te je isti pričvršćen za nosač meta. Pri prebacivanju mete iz balona do stanice, direktno na nju se ispuhivao dušik iz cjevčice pod povišenim tlakom. Balon je bio postavljen u blizini eksperimentalne stanice kako bi se put prenošenje mete što više skratio. Kad je meta postavljena u eksperimentalnu stanicu, dodatno je ostrugana njena površina radi što veće vjerojatnosti uklanjanja potencijalnog oksidiranog površinskog sloja.

Prije provođenja mjerenja s WD spektrometrom, provedena je RBS analiza meta kako bi se provjerila uspješnost pripreme mete, odnosno prisutnost kisika u njoj.

Priprema mete čistog Na je bila uspješno odrađena. Jednom kad je eksperimentalna stanica s metom bila vakuumirana, njeni rendgenski emisijski spektri su izmjereni redom pri pobudi s 2 MeV H i 3 MeV He.

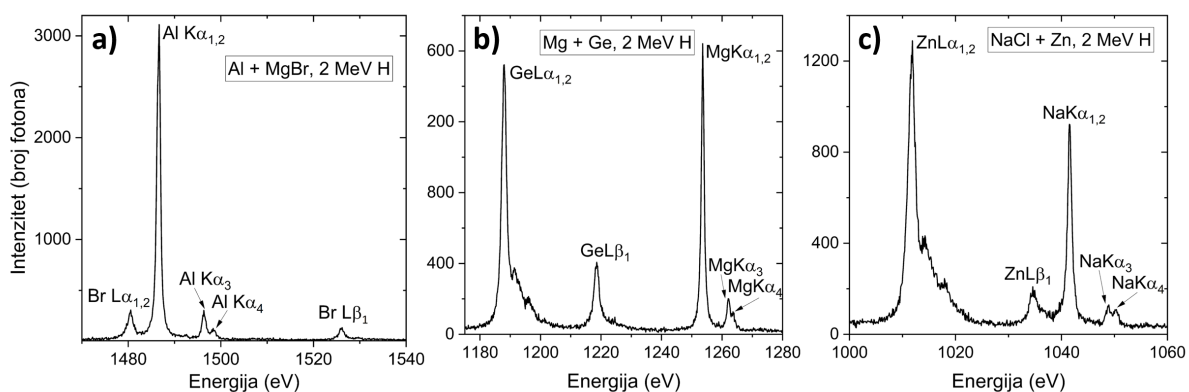
Priprema smjese elementarnog Na s Zn je provedena u nekoliko pokušaja, međutim bez uspjeha. U prvom pokušaju je prah Zn bio utisnut direktno na svježe odrezanu površinu komada Na unutar balona. Zbog toga dodatno struganje površine pri postavljanju mete u eksperimentalnu stanicu nije bilo moguće, čemu smo i pripisali uočenu oksidaciju uzorka. Zatim smo još nekoliko puta, u uvjetima različite temperature i vlažnosti zraka, pokušali pripremiti metu čistog Na utisnutu u okvir izrađen od Zn posebno pripremljen za ovu svrhu (s idejom da ćemo ozračiti točku točno na granici Na-Zn). Svaki pokušaj je rezultirao oksidacijom Na prije postizanja vakuuma u komori.

## 6.2 Analiza eksperimentalnih podataka

### 6.2.1 Energijska kalibracija

Početni dio postupka energijske kalibracije je zajednički u analizi Al i Mg spektara, međutim ponešto se razlikuje u slučaju Na spektara, obzirom na nemogućnost pravljenja mete smjese elementarnog Na s Zn.

Kalibracija energije spektara Al i Mg počela je analizom emisijskih spektara smjese elementarnog metala s elementom čije su L linije od interesa, koji su prikazani na Slikama 6.2.a i 6.2.b. Eksperimentalne vrijednosti energija rendgenskih emisijskih linija iz [76] pridružene su kanalima centroida (definirani u jednom od idućih odlomaka; Jednadžba 6.1) dviju najintenzivnijih linija –  $L\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_{1,2}$ . Koristeći ove dvije referentne točke izračunata je energija  $L\beta_1$  linije prema Jednadžbi 5.2. Energije navedenih triju linija dane su u Tablici 6.6.



Slika 6.2: Rendgenski emisijski spektri smjese meta s elementom čije L linije upadaju u isti energijski prozor. Spektri su inducirani s 2 MeV H i koriste se za energijsku kalibraciju,  $ch \rightarrow E$ , koja je na prikazanim grafovima već primjenjena.

## 6.2. Analiza eksperimentalnih podataka

Tablica 6.6: Energije emisijskih linija s čijim utvrđivanjem započinje energijska kalibracija snimljenih spektara Al i Mg.  $L\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_{1,2}$  linijama pridružene su eksperimentalne vrijednosti energije iz [76].

Pridružena energija [76]	Pridružena energija [76]	Izračunata energija
Br $L\alpha_{1,2}$ : 1480.46 eV	Al $K\alpha_{1,2}$ : 1486.57 eV	Br $L\beta_1$ : 1526.11 eV
Ge $L\alpha_{1,2}$ : 1188.01 eV	Mg $K\alpha_{1,2}$ : 1253.604 eV	Ge $L\beta_1$ : 1218.54 eV

U kalibraciji energije spektara Na preskočen je prvi korak u gore opisanoj proceduri jer spektar elementarnog Na u prisustvu Zn L linija nije mogao biti izmjeren. Tu su se i Zn  $L\alpha_{1,2}$  i Zn  $L\beta_1$  liniji pridružile eksperimentalne vrijednosti energije date u [76], redom 1011.77 eV i 1034.65 eV.

Daljnji koraci energijske kalibracije su jednaki za sva tri mjerena elementa. Poznate energije dviju L linija su korištene za određivanje energija  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  linija u svim ostalim spektrima smjesa spojeva od interesa s MgBr/Ge/Zn. Primjer spektra smjese NaCl i Zn korišten u tu svrhu je prikazan na Slici 6.2.c. Konačno, te izračunate energije linija uparene su s odgovarajućim kanalima centroida u svim izmjerenim spektrima čistih meta, čime je omogućeno određivanje energija svih ostalih razlučenih rendgenskih emisijskih linija.

Valja napomenuti da je odabir ionskog snopa H umjesto He za kalibraciju energije osigurao da su intenziteti satelitskih L linija više energije –  $L\alpha'$ ,  $L\alpha''$  i  $L\alpha'''$  (uočljivi na Slici 6.2. b i c), koje prate dijagramsku  $L\alpha_{1,2}$  liniju, dovoljno mali te da ju ne deformiraju značajno, čime se sprječavaju pogreške u kalibraciji.

Kanali centroida pojedinih emisijskih linija izračunati su pomoću formule:

$$\text{Centroid} = \frac{\sum_{ch} ch \cdot I_{ch}}{\sum_{ch} I_{ch}} \quad (6.1)$$

gdje  $ch$  označava broj kanala, a  $I_{ch}$  pridruženi intenzitet, tj. broj događaja zabilježenih u danom kanalu. Nepouzdanost svakog centroida se može odrediti propagacijom Poissonove nepouzdanosti broja događaja u svakom kanalu.

Pri izračunu centroida mogu se donijeti različite odluke o definiranju gornje i donje granice kanala koji se uzimaju u obzir pri analizi vrha koji pripada liniji od interesa. Uobičajeni pristup je uključiti točke s intenzitetom do određenog postotka maksimalnog intenziteta vrha. [77] Takva procedura je praćena u slučaju analize meta Al, koja je kronološki bila prva. Za određivanje centroida vrhova od interesa korištene su točke s intenzitetom većim ili jednakim 50% maksimalnog intenziteta vrha.

Međutim, prilikom analize meta Mg, koja je kronološki uslijedila druga, primijećene su nezanimarive varijacije u izračunatom centroidu ovisno o postotku maksimalnog intenziteta koji se koristi za definiranje tih granica. Razlog tomu leži u lošijoj energijskoj rezoluciji spektara smjesa Mg meta i Ge prikupljenih s berilom kao analizatorskim kristalom (Tablica 6.1). Zbog lošije rezolucije pojedine vrhove čini manji broj točaka (kanala) te je određivanje energije centroida vrha osjetljivije na uključivanje/isključivanje već samo jednog kanala. Stoga smo, kada god je bilo moguće, izbjegavali oslanjanje na samo jedan prag u postocima. Umjesto toga, najvjerovatniji centroid izračunat je kao prosjek centroida dobivenih za raspon vrijednosti praga. Konkretno, koristili smo sve pragove intenziteta počevši od najnižeg koji jasno prelazi pozadinu i isključuje susjedne vrhove pa do 60% maksimalnog intenziteta vrha, u koracima od 5%. Za dobro definirane Mg  $K\alpha_{1,2}$  vrhove donji prag dosezao je i 20%. Međutim, za slabije razlučene vrhove, poput Mg  $K\alpha_3$  u spektrima Mg spojeva i Ge mješavina, kao i Mg  $K\alpha_4$ ,  $K\alpha_5$  i  $K\alpha_6$  u preostalim spektrima, morao se koristiti fiksni prag od 60%.

Ista procedura određivanja centroida pratila se i u slučaju analize Na rendgenskih emisijskih spektara.

U svakom spektru su dva određena kanala centroida emisijskih linija povezana s energijom, a energija ostalih razlučenih linija je izračunata rješavanjem Jednadžbe 5.2 za kanale njihovih centroida, kao što je opisano u prethodnim odlomcima. Nepouzdanosti energija emisijskih linija procijenjene su propagacijom nepouzdanosti temeljenom na Monte Carlo metodi. Za svaki poznati par kanal-energija generirani su novi uzorci iz Gaussove distribucije, pri čemu su srednje vrijednosti određene originalnim kanalima i energijama, a standardne devijacije njihovim pripadajućim nepouzdanostima. Jednadžba 5.2 riješena je za svaki tako generirani uzorak, čime je dobivena distribucija izračunatih energija. Nepouzdanost energije zatim je određena kao standardna devijacija te dobivene distribucije.

Konačno, prethodno opisana energijska kalibracija spektara uz transformaciju skale x-osi podrazumjeva i transformaciju skale y-osi, tj. transformaciju intenziteta. Spektri su izmjereni u jednakim kanalnim intervalima,  $dch$ , pa prelazak na grafički prikaz u jednakim energijskim intervalima,  $dE$ , zahtjeva istovremenu transformaciju intenziteta. [78] Nakon energijske kalibracije ukupni intenzitet, odnosno integral ispod krivulje spektra, mora ostati očuvan pa sljedeća jednakost mora biti zadovoljena:

$$\int I(E) dE = \int I(ch) dch \quad (6.2)$$

Ako se u integralu s desne strane jednakosti napravi supstitucija  $dch \rightarrow \frac{dch}{dE} dE$ , te se  $\frac{dch}{dE}$  izračuna

diferenciranjem Jednadžbe 5.2 po energiji, slijedi:

$$\int I(E) dE = \int I(ch) \cdot \frac{2dz}{hc\Delta t} \cdot \frac{\sqrt{z^2 + [t + \Delta t(ch - 1)]^2}}{t + \Delta t(ch - 1)} dE \quad (6.3)$$

Desna podintegralna funkcija odgovara transformaciji intenziteta koja je provedena pri prelasku s  $I(ch)$  na  $I(E)$ .

Cjelokupan proces energijske kalibracije, koji uključuje i transformaciju intenziteta, automatiziran je korištenjem Python skripti razvijenih u okviru ovog rada.

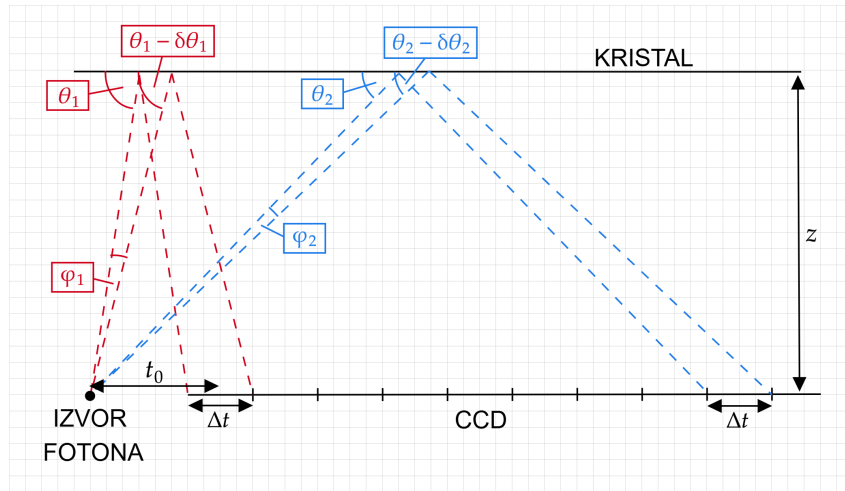
### 6.2.2 Korekcija intenziteta

Osim energijske kalibracije, izmjereni spektri podvrgnuti su i korekciji intenziteta. Postoje dva razloga zašto je potrebno napraviti korekciju intenziteta sirovih podataka. Prvo, intenzitet je potrebno korigirati zbog mijenjanja prostornog kuta koji pokriva svaki CCD kanal. Drugo, treba uzeti u obzir ovisnost transmisije rendgenskih zraka o njihovoj energiji kroz Mylar foliju presvučenu grafitom ukupne debljine  $2 \mu\text{m}$ , koja je postavljena ispred CCD-a s ciljem uklanjanja utjecaja potencijalne luminiscencije uzorka.

Broj fotona koji padnu na jedan piksel nije jednak za sve kanale CCD-a. Obzirom da su fotoni iz ozračene točke uzorka emitirani izotropno, registrirani broj fotona u pojedinom kanalu proporcionalan je veličini odgovarajućeg prostornog kuta emisije (na Slici 6.3 prikazanog kao  $\varphi$ ). Zbog geometrije našeg WD spektrometra taj kut je različit za različite kanale, što se može vidjeti na Slici 6.3. Intenzitet u snimljenom spektru stoga je potrebno skalirati s brojem fotona koji su emitirani u smjeru pojedinog kanala, tj. podijeliti s veličinom kuta emisije. Iz zbroja kuteva trokuta prikazanih na Slici 6.3 se jasno vidi da je kut emisije fotona jednak razlici difrakcijskih kuteva koji odgovaraju rubnim točkama pojedinog kanala,  $\varphi = \delta\theta$ . Nju se može odrediti iz geometrije WD spektrometra:

$$\varphi(ch) = \delta\theta(ch) = \arctan\left(\frac{z}{t_0 + (ch - 1)\Delta t - \frac{\Delta t}{2}}\right) - \arctan\left(\frac{z}{t_0 + (ch - 1)\Delta t + \frac{\Delta t}{2}}\right) \quad (6.4)$$

U korekciji intenziteta se za svaki snimljeni kanal CCD-a rješava gornja jednadžba, a potom se njegov intenzitet množi s faktorom  $\frac{1}{\varphi}$ . Slika 6.4.a na primjeru spektra Mg prikazuje ovisnost kuta emisije fotona te posljedičnog faktora korekcije intenziteta o energiji pojedinog kanala



Slika 6.3: Prikaz prostornih kuteva  $\varphi_1$  i  $\varphi_2$  u koje su emitirani fotoni koji nakon difrakcije na analizatorskom kristalu upadaju u dva različita kanala CCD čipa zajedno s odgovarajućim difrakcijskim kutevima. Kanal koji se nalazi bliže izvoru fotona pokriva veći prostorni kut,  $\varphi_1 > \varphi_2$ , pa u njega tijekom zadanog vremenskog intervala upadne veći broj fotona.

CCD-a.

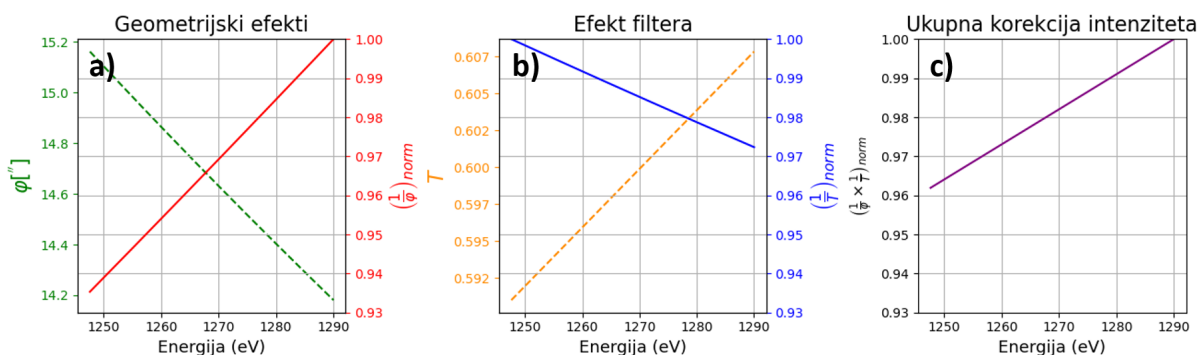
Nadalje, transmisija rendgenskog zračenja kroz određeni filter ovisi o energiji tog zračenja te o debljini filtera. U našem eksperimentalnom postavu emisijske linije različitih energija se reflektiraju od analizatorski kristal pod različitim kutevima,  $\theta(E)$ , koje je moguće odrediti iz Jednadžbi 5.1 i 5.2. Time upadaju na filter ispred CCD čipa pod različitim kutevima, odnosno efektivna debljina filtera je različita za fotone različitih emisijskih linija. Efektivna debljina, tj. put koji fotoni prođu unutar filtera, se može jednostavno izračunati:

$$s(E) = \frac{w}{\sin(\theta(E))} \quad (6.5)$$

U navedenoj formuli je  $w$  stvarna debljina filtera. U našem slučaju rendgensko zračenje prolazi kroz dva filtera: Mylar foliju i grafit, oba debljine  $w \approx 1 \mu\text{m}$ . Za poznatu trojku (materijal filtera, put fotona kroz filter, energija fotona) se koristi dostupna internetska baza podataka [79] za određivanje koeficijenta transmisije,  $T_{\text{materijal}}(s, E)$ . Mylar folija i premaz grafita su određeni redom kemijskim formulama  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  i  $\text{C}$  te gustoćama  $1.4 \text{ g/cm}^3$  i  $2.26 \text{ g/cm}^3$ . Ukupni koeficijent transmisije pojedine emisijske linije odgovara produktu koeficijenata transmisije kroz ova dva filtera,  $T(2s, E) = T_{\text{Mylar}}(s, E) \cdot T_{\text{grafit}}(s, E)$ . Izračun je proveden za energije koje odgovaraju centroidima razlučenih emisijskih linija metalnih meta, a obzirom na malene energijske pomake emisijskih linija spojeva u odnosu na emisijske linije metala, isti koeficijenti transmisije su pret-

## 6.2. Analiza eksperimentalnih podataka

postavljeni i za emisijske linije izmjerenih kemijskih spojeva. Zbog jasnije predodžbe ovisnosti koeficijenta transmisije o energiji, napravljena je linearna prilagodba  $T(E)$  na temelju izračunatih točaka  $(E_i, T_i)$ , koja je prikazana na Slici 6.4.b, zajedno s posljedičnim transmisijskim faktorom korekcije intenziteta.



Slika 6.4: Ovisnost korekcije intenziteta o energiji pojedinog kanala CCD-a: a) Veličina prostornog emisijskog kuta kojeg pokriva jedan kanal – zelena isprekidana linija, zajedno s faktorom korekcije intenziteta zbog promjene istog – crvena linija. b) Koeficijent transmisije – narančasta isprekidana linija, uz transmisijski faktor korekcije intenziteta – plava linija. c) Produkt dvaju faktora korekcije intenziteta. Faktori korekcije su normalizirani na maksimalnu vrijednost, tako da je najveća vrijednost u svakom prikazanom skupu jednaka 1. Prikazani su grafovi iz postupka korekcije intenziteta u spektru čistog Mg snimljenog uz korištenje ADP kristala.

Na Slici 6.4.c prikazan je faktor ukupne korekcije intenziteta kao produkt prethodno opisane dvije korekcije. Sa Slika 6.4.a-b vidljivo je da dvije navedene korekcije imaju suprotan smjer djelovanja na pojedine kanale u snimljenim spektrima.

U slučaju Al i Mg ukupnoj korekciji jače doprinosi korekcija zbog različitog broja upadnih fotona po kanalu CCD-a, dok je u slučaju Na doprinos obje korekcije podjednak. Maksimalna promjena intenziteta nakon provođenja te dvije korekcije za područje  $K\alpha$  emisije u spektrima Al i Mg iznosi 4%, a u spektrima Na niti 1%. Dakle ove korekcije nisu velike, međutim utječu na točan izračun ukupne površine ispod pojedinih vrhova, odnosno na točnost određivanje intenziteta pojedinih  $KL^n$  grupa.

Proces korekcije intenziteta automatiziran je korištenjem Python skripti razvijenih u okviru ovog rada.

### 6.2.3 Prilagodba spektara

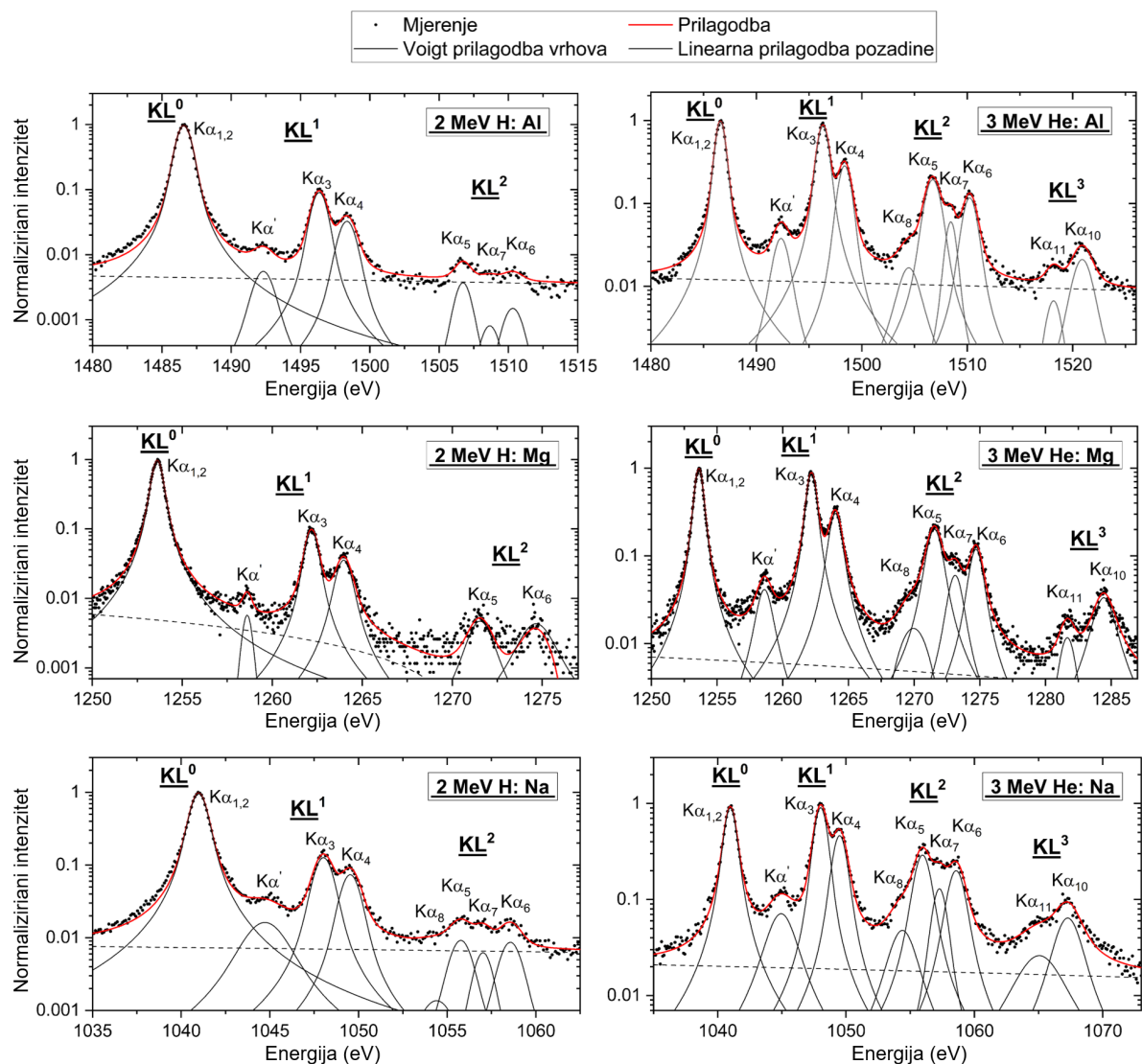
Kako bi se točno odredili intenziteti svih vrhova, napravljena je prilagodba emisijskih spektara čistih meta.

Svaki razlučeni vrh je modeliran Voigt funkcijom (Jednadžba 3.5) u programu PeakFit [80] koji koristi Levenburg-Marquardt nelinearni minimizacijski algoritam [81]. Pri tome je postavljena samo početna vrijednost Gaussove širine Voigt funkcije ( $w_G = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$ , za  $\sigma$  parametar iz Jednadžbe 3.5), koja odgovara instrumentalnoj energijskoj rezoluciji WD spektrometra danoj u Tablici 5.3. Taj je parametar zatim tijekom postupka prilagodbe pušten da se slobodno mijenja, zajedno sa svim ostalim parametrima – površinom i središtem te Lorentzovom širinom (parametri  $S$ ,  $\mu$  i  $a$  u Jednadžbi 3.5).

Pozadina je prilagođena na linearnu funkciju, što predstavlja prikladnu aproksimaciju s obzirom na uski energijski raspon svakog spektra.

Slika 6.5 prikazuje prilagodbe spektara metala Al, Mg i Na, zajedno sa svim njihovim komponentama, za pobudu s 2 MeV H i s 3 MeV He. Kao što je prethodno razjašnjeno, MIS-ovi su izraženiji pri pobudi He, što rezultira većim brojem razlučenih  $K\alpha$  linija, odnosno većim brojem Voigt funkcija prisutnih u prilagodbi.

## 6.2. Analiza eksperimentalnih podataka

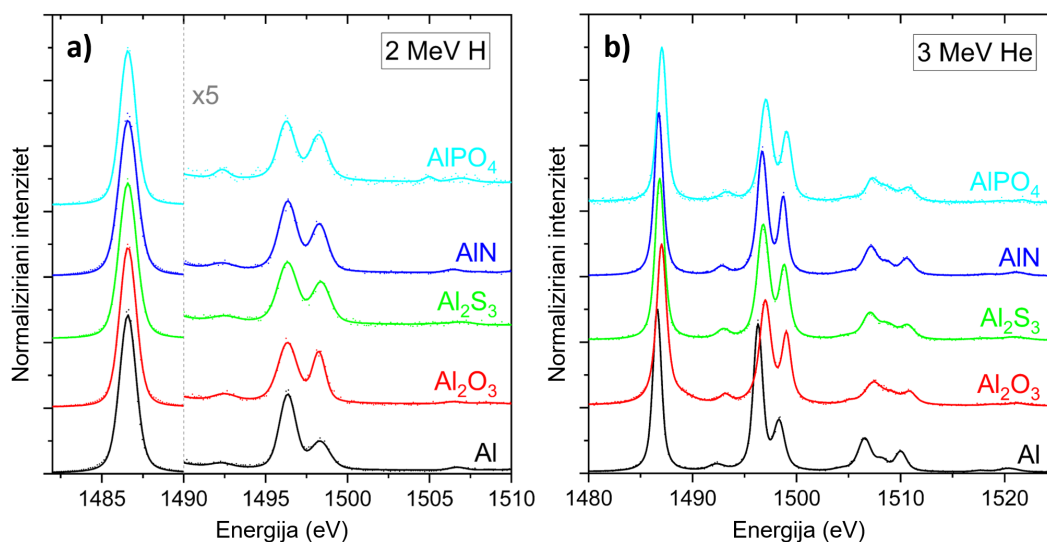


Slika 6.5: Prilagodba  $K\alpha$  rendgenskih emisijskih spektara Al, Mg i Na dobivenih pobudom (lijevo) s 2 MeV H i (desno) s 3 MeV He. Svi razlučeni vrhovi se prilagođavaju s Voigt funkcijama, a pozadina se prilagođava s linearnom funkcijom. Spektri su normalizirani s obzirom na maksimalni intenzitet.

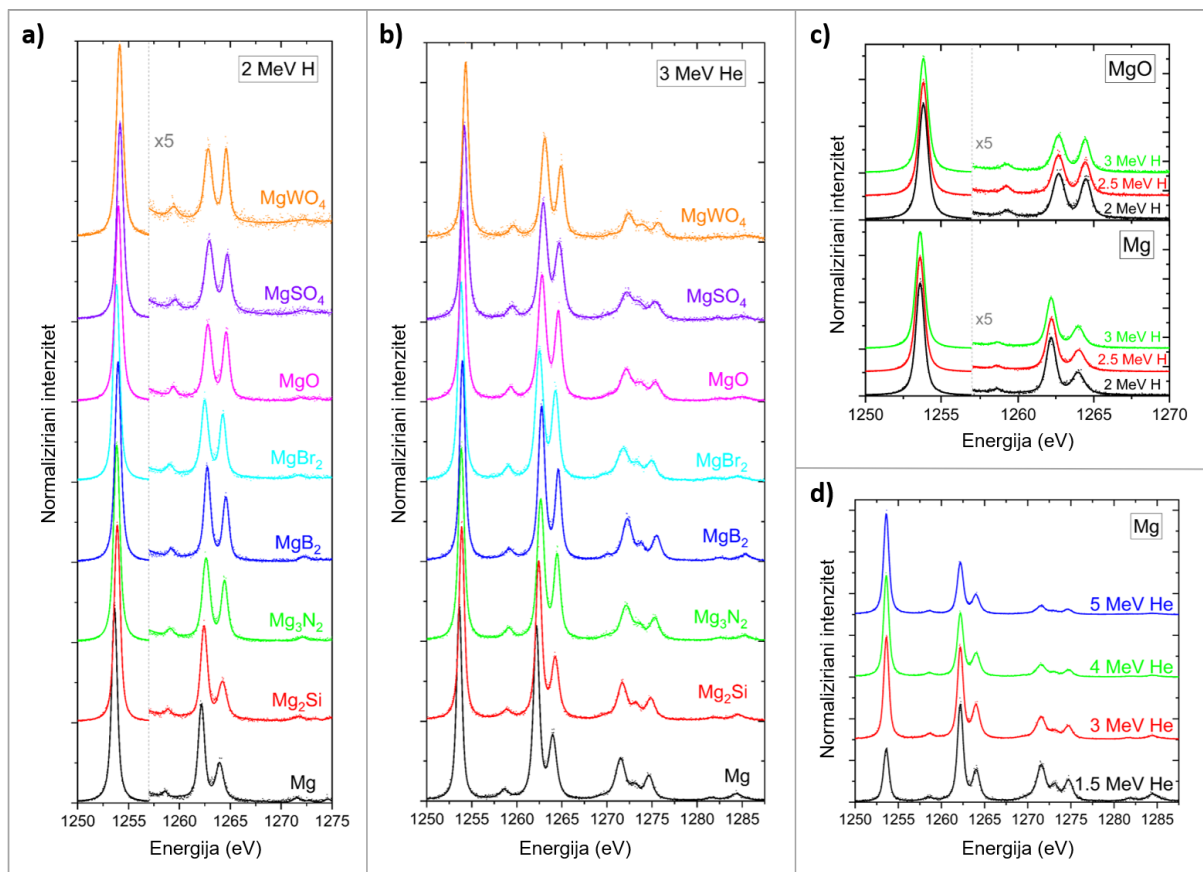
## 6.3 Rezultati

### 6.3.1 Izmjereni spektri

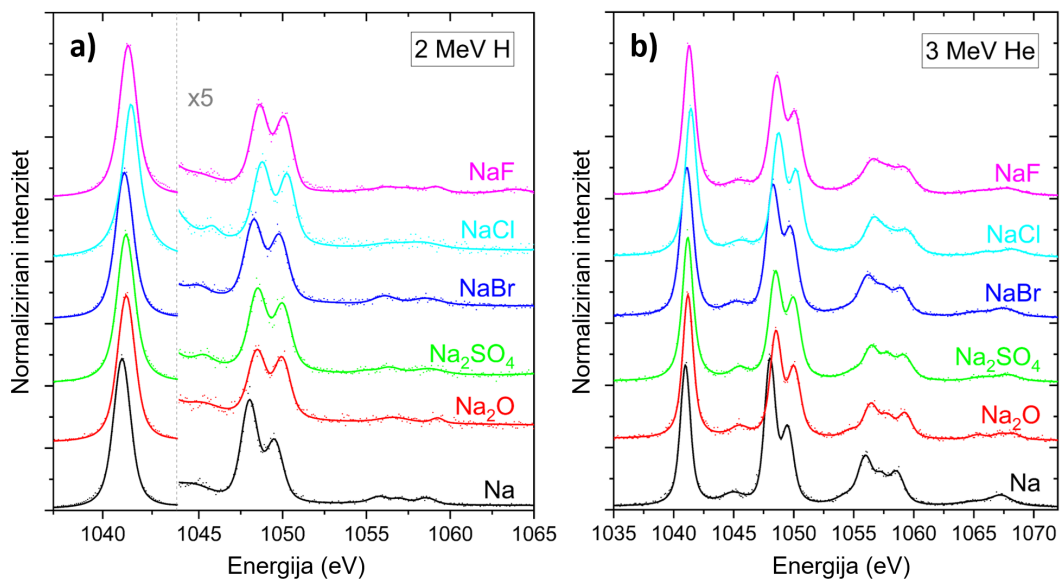
Visokorazlučivi spektri čistih metalnih meta i njihovih odabranih spojeva su, zajedno sa odgovarajućim prilagodbama, prikazani na Slikama: 6.6 za Al, 6.7 za Mg i 6.8 za Na. U prikazanim spektrima valja uočiti pomake u energijama dijagramskih i satelitskih linija spojeva u odnosu na metal te promjene relativnih intenziteta pojedinih spektralnih komponenti. Isti su kvantificirani te prodiskutirani u nastavna dva poglavlja.



Slika 6.6: Prilagođeni  $K\alpha$  rendgenski emisijski spektri Al i odabranih njegovih spojeva pobuđeni a) 2 MeV H i b) 3 MeV He. Intenzitet spektralnog područja koje sadrži MIS linije u a) je pomnožen s faktorom 5 za potrebe jasnijeg prikaza. Svi spektri su normalizirani s obzirom na maksimalni intenzitet. Spektri različitih meta su vertikalno pomaknuti radi preglednosti, stoga skala intenziteta na y-osi nema fizikalno značenje.



Slika 6.7: Prilagođeni  $K\alpha$  rendgenski emisijski spektri Mg i odabranih njegovih spojeva pobuđeni a) 2 MeV H i b) 3 MeV He. c) Prilagođeni  $K\alpha$  rendgenski emisijski spektri Mg i MgO pobuđeni protonskim snopom pri trima različitim energijama: 2, 2.5 i 3 MeV. d) Prilagođeni  $K\alpha$  rendgenski emisijski spektri Mg pobuđeni helijevim snopom pri četirima različitim energijama: 1.5, 3, 4 i 5 MeV. Intenziteti spektralnih područja koja sadrže MIS linije u a) i c) pomnoženi su faktorom 5 za potrebe jasnijeg prikaza. Svi spektri su normalizirani s obzirom na maksimalni intenzitet. Spektri različitih meta i različitih energija ionskih snopova su vertikalno pomaknuti radi preglednosti, stoga skala intenziteta na y-osi nema fizičko značenje.



Slika 6.8: Prilagođeni  $K\alpha$  rendgenski emisijski spektri Na i odabranih njegovih spojeva pobuđeni a) 2 MeV H i b) 3 MeV He. Intenzitet spektralnog područja koje sadrži MIS linije u a) je pomnožen s faktorom 5 za potrebe jasnijeg prikaza. Svi spektri su normalizirani s obzirom na maksimalni intenzitet. Spektri različitih meta su vertikalno pomaknuti radi preglednosti, stoga skala intenziteta na y-osi nema fizikalno značenje.

#### 6.3.2 Kemijski pomak energije centroida emisijskih linija

Kao što je prethodno objašnjeno (potpoglavlje 6.2.1), energije centroida  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  linija svih meta jedinstveno su određene relativno na pridružene  $L\alpha$  i  $L\beta$  linije iz emisijskih spektara smjesa meta od interesa s MgBr/Ge/Zn pobuđenih s 2 MeV H. Kemijski pomaci  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  linije, tj. pomaci energije tih linija u kemijskim spojevima u odnosu na metal, su zatim jednostavno izračunati. Iz spektara čistih meta su određeni kemijski pomaci svih ostalih razlučenih linija. Tako je kemijski pomak  $K\alpha_4$  linije moguće odrediti iz spektara dobivenih pobudom i s 2 MeV H i s 3 MeV He. Obzirom na nedovoljno visok intenzitet ostalih linija u spektrima dobivenim pobudom s 2 MeV H, kemijski pomak njihovih centroida je moguće odrediti samo iz spektara dobivenih pobudom s 3 MeV He.

Kao što je opisano u potpoglavlju 3.3.4, pomaci energije emisijskih linija u spoju u odnosu na metal proizlaze iz promjena gustoće valentnih elektrona atoma unutar spoja, što smanjuje efektivni nuklearni potencijal koji osjećaju elektroni u unutarnjim ljuskama atoma. Stoga bi mjerenje tih pomaka trebalo pružiti uvid u efektivni naboj na atomima unutar krutine, pri čemu oni ne ovise o načinu pobude atoma. Za elemente treće periode poput fosfora, sumpora i klora, energija  $K\alpha_1$  emisijske linije pomiče se prema višim energijama sa smanjenjem efektivnog naboja na ispitanom atomu [82, 83]. Navedeni mehanizam provjeren je i za Al kroz suradnju s vanjskim suradnikom (M. Petric, afilijacija dana u [74]), koji je proveo ab initio izračun efektivnog naboja temeljen na teoriji funkcionala gustoće (DFT).

##### 6.3.2.1 Kemijski pomaci u Al spojevima

Tablica 6.7 prikazuje izmjerene kemijske pomake energije centroida Al  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  linija zajedno s dostupnim podacima iz literature [84, 85, 86, 87, 88, 89]. Većina podataka iz literature o dijagramskoj Al  $K\alpha_{1,2}$  liniji se odnosi na  $Al_2O_3$ , pri čemu se navedeni energijski pomaci kreću od +0.314 eV do +0.5 eV, uz iznimku rada Suresh et al. [89] koji navodi negativan energijski pomak (-0.5 eV). Sve osim jedne pronađene literaturne vrijednosti se odnose na pobudu rendgenskim zrakama ili elektronskim snopom. Podaci o kemijskom pomaku  $K\alpha_3$  linije su pronađeni samo za  $Al_2O_3$ .

Izmjereni energijski pomaci Al  $K\alpha_{1,2}$  linije za  $Al_2O_3$  i AlN dobro se slažu s vrijednostima koje su izmjerili Anagnostopoulos et al. [84] rendgenskom pobudom, uz relativna odstupanja redom od 8% i 0%, a za  $Al_2S_3$  s podacima koje je objavio Asada [85], uz relativno odstupanje od 10%. Izmjereni energijski pomak za  $AlPO_4$  sličan je onome za  $Al_2O_3$ .

### 6.3. Rezultati

Tablica 6.7: Kemijski pomaci energije centroida  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija određeni iz spektara smjesa Al spojeva s MgBr pri pobudi s 2 MeV H zajedno s vrijednostima iz literature. Uz literaturne vrijednosti je navedena korištena pobuda, uz pokrate „e” za elektrone te „X” za rendgensko zračenje. Kemijski pomaci iz literature nisu nužno povezani s položajem centroida linije.

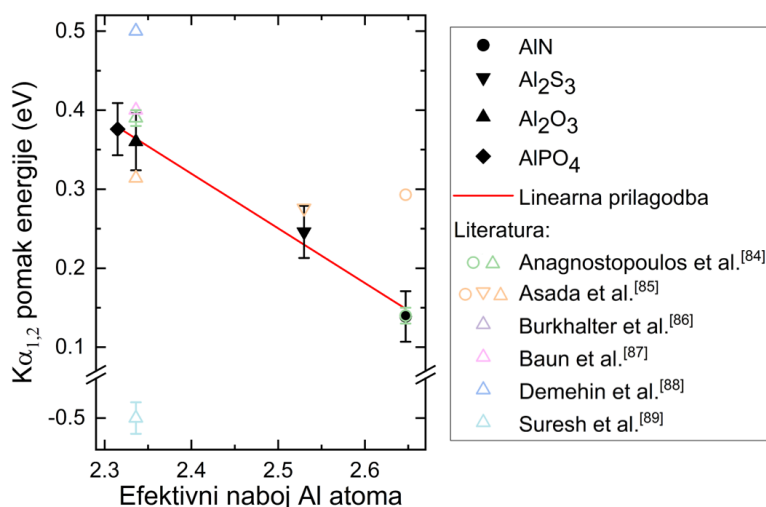
Kemijski spoj	Pomak energije (eV)			
	Al $K\alpha_{1,2}$ (2 MeV H)	Literatura	Al $K\alpha_3$ (2 MeV H)	Literatura
AlN	$0.14 \pm 0.03$	$0.14 \pm 0.01$ (X) [84] 0.293 [85]	$0.5 \pm 0.1$	
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$0.25 \pm 0.03$	0.276 [85]	$0.4 \pm 0.1$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.36 \pm 0.04$	$0.39 \pm 0.01$ (X) [84] 0.314 [85] 0.4 (5 MeV He) [86] 0.4 (e) [87] 0.5 (X) [88] $-0.5 \pm 0.02$ (X) [89]	$0.71 \pm 0.09$	0.7 (5 MeV He) [86] 0.6 (e) [87] 0.9 (X) [88]
AlPO <sub>4</sub>	$0.38 \pm 0.03$		$0.61 \pm 0.07$	

U ovom radu dobivena vrijednost energijskog pomaka  $K\alpha_3$  linije za Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odlično se slaže s vrijednošću iz rada Burkhalter et al. [86], s relativnim odstupanjem od samo 1.4%. U Ref. [86] je za pobudu također korišten ionski snop – 5 MeV He.

Za potrebe izračuna efektivnog naboja na atomu Al u različitim spojevima napravljena je DFT optimizacija kristalne strukture tih spojeva. Početne koordinate kristalne rešetke preuzete su iz baze Materials Project [90], a kristalna struktura relaksirana je korištenjem programskog paketa cp2k [91]. Za Al i sve ostale atome (N, S, O, P) korišteni su bazni skupovi TZV2P-MOLOPT-SR-GTH i DZVP-MOLOPT-SR-GTH [92], zajedno s Goedecker–Teter–Hutter pseudopotencijalom [93]. Nepoznati “exchange-correlation” potencijal aproksimiran je Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) funkcionalom, parametriziranim za krute tvari i površinska stanja [94]. Na konačnoj elektronskoj gustoći optimizirane kristalne strukture provedena je Hirshfeldova populacijska analiza [95], čime je dobiven efektivni naboj za svaki atom u kristalu.

Ovisnost kemijskog pomaka energije centroida dijagramske Al  $K\alpha_{1,2}$  linije o dobivenom efektivnom naboju prikazana je na Slici 6.9. Dobivena ovisnost potvrđuje linearno smanjenje energijskog pomaka s porastom izračunatog efektivnog naboja na atomima Al, što je u skladu s opažanjima za ostale elemente treće periode.

Tablica 6.8 prikazuje izmjerene pomake energije centroida Al  $K\alpha_4$  linije, za koju nisu pronađeni podaci u literaturi. Pomaci su određeni iz dva različita spektra, tj. za pobudu s 2 MeV H i 3 MeV He. Dobiveni rezultati za dvije korištene pobude se dobro slažu, što potvrđuje konzistentnost mjerenja.



Slika 6.9: Ovisnost izmjerene kemijske pomake energije centroida Al  $K\alpha_{1,2}$  linije o efektivnom naboju dobivenom Hirshfeldovom analizom elektronske gustoće izračunate DFT metodom. Puni simboli predstavljaju pomake izmjerene u ovom radu, dok prazni simboli predstavljaju pomake navedene u Ref. [84, 85, 86, 87, 88, 89].

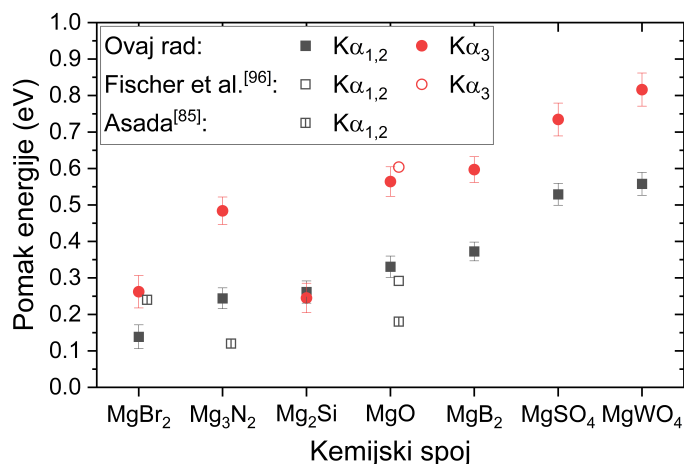
Tablica 6.8: Kemijski pomaci energije centroida  $K\alpha_4$  emisijskih linija određeni iz spektara čistih Al spojeva pri pobudi s 2 MeV H i 3 MeV He.

Kemijski spoj	Pomak energije (eV)	
	Al $K\alpha_4$ (2 MeV H)	Al $K\alpha_4$ (3 MeV He)
AlN	$0.5 \pm 0.1$	$0.393 \pm 0.009$
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$0.5 \pm 0.1$	$0.499 \pm 0.009$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$0.7 \pm 0.1$	$0.70 \pm 0.01$
AlPO <sub>4</sub>	$0.70 \pm 0.07$	$0.73 \pm 0.01$

### 6.3.2.2 Kemijski pomaci u Mg spojevima

Slika 6.10 prikazuje izmjerene kemijske pomake energije centroida Mg  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  zajedno s dostupnim podacima iz literature. Pronađena su samo dva prethodno objavljena rada koja se bave kemijskim pomacima Mg  $K\alpha$  linija: Fischer et al. [96] su izmjerili kemijske pomake dijagramske i satelitskih linija za MgO pri pobudi elektronima; a Asada [85] je izmjerio kemijske pomake dijagramske  $K\alpha_{1,2}$  linije za više različitih spojeva pri pobudi rendgenskim zračenjem. Nijedan rad ne navodi nepouzdanosti u dobivenim rezultatima. Izmjereni kemijski pomaci dobro se slažu s vrijednostima iz Ref. [96], uz relativna odstupanja od 13% za  $K\alpha_{1,2}$  i 7% za  $K\alpha_3$ .

Obzirom na već spomenutu potvrđenu negativnu linearnu korelaciju između kemijskih pomaka



Slika 6.10: Kemijski pomaci energije centroida  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija određeni iz spektara smjesa Mg spojeva s Ge pri pobudi s 2 MeV H zajedno s vrijednostima iz literature. Puni simboli predstavljaju pomake izmjerene u ovom radu, dok prazni simboli predstavljaju pomake navedene u Ref. [96, 85].

dijagramske linije i efektivnog naboja ispitivanog atoma za ranije proučavane elemente treće periode – P, S, Cl i Al, razumno je pretpostaviti da sličan odnos vrijedi i za kemijske pomake Mg  $K\alpha_{1,2}$  linija. Sukladno tome, slični energijski pomaci u različitim spojevima upućuju na sličan efektivni naboj na atomima Mg u tim spojevima. Valja istaknuti sličnost izmjerenih energijskih pomaka  $K\alpha_{1,2}$  za MgSO<sub>4</sub> i MgWO<sub>4</sub>, što je u skladu s činjenicom da je Mg u oba spoja vezan za tetraedarske XO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anione. Također, to upućuje na trend u kojem se efektivni naboj smanjuje od čistog Mg prema oksidiranim spojevima duž osi x na Slici 6.10, završavajući s MgSO<sub>4</sub> i MgWO<sub>4</sub>.

Vrijednosti kemijskih pomaka energije centroida  $K\alpha_4$  linije u izmjerenim spojevima su prikazane u Tablici 6.9, zajedno s vrijednostima za MgO iz Ref. [96]. Rezultati dobiveni za pobude 2 MeV H i 3 MeV He su međusobno konzistentni. Prosječni kemijski pomak  $K\alpha_4$  linije za MgO dobro se slaže s rezultatima iz Ref. [96], uz relativno odstupanje od 7%.

Tablica 6.9 također prikazuje kemijske pomake energije centroida  $K\alpha_5$  i  $K\alpha_6$  linija. Izmjereni energijski pomaci za MgO relativno odstupaju od vrijednosti iz Ref. [96] za 20% ( $K\alpha_5$ ) i 133% ( $K\alpha_6$ ). Veliko odstupanje uočeno za pomak  $K\alpha_6$  linije može se pripisati nižoj energijskoj rezoluciji spektara iz Ref. [96], koji su prikazani na Slici 3 tog rada, gdje su u KL2 skupini razlučena samo dva vrha ( $K\alpha_5$  i  $K\alpha_6$ ). Slika 6.7 ovog rada jasno prikazuje četiri razlučena vrha ( $K\alpha_5$ ,  $K\alpha_6$ ,  $K\alpha_7$  i  $K\alpha_8$ ) za Mg i MgO, što omogućuje točnije određivanje pozicija njihovih centroida.

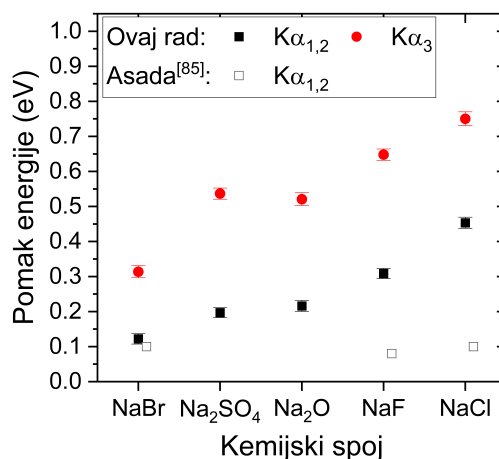
### 6.3. Rezultati

Tablica 6.9: Kemijski pomaci energije centroida Mg  $K\alpha_4$ ,  $K\alpha_5$  i  $K\alpha_6$  linija određeni iz spektara čistih Mg spojeva, uz odgovarajuće energijske pomake navedenu u Ref. [96] za pobudu elektronima.

Kemijski spoj	Pomak energije (eV)						
	Mg $K\alpha_4$ (2 MeV H)	Mg $K\alpha_4$ (3 MeV He)	Mg $K\alpha_4$ (10 keV e)	Mg $K\alpha_5$ (3 MeV He)	Mg $K\alpha_5$ (10 keV e)	Mg $K\alpha_6$ (3 MeV He)	Mg $K\alpha_6$ (10 keV e)
MgBr <sub>2</sub>	0.25 ± 0.06	0.26 ± 0.05		0.3 ± 0.1		0.1 ± 0.1	
Mg <sub>2</sub> Si	0.31 ± 0.05	0.31 ± 0.05		0.22 ± 0.09		0.2 ± 0.1	
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0.54 ± 0.04	0.54 ± 0.04		0.70 ± 0.09		0.6 ± 0.1	
MgO	0.60 ± 0.05	0.57 ± 0.05	0.55 [96]	0.6 ± 0.1	0.5 [96]	0.7 ± 0.1	0.3 [96]
MgB <sub>2</sub>	0.65 ± 0.04	0.68 ± 0.05		0.79 ± 0.09		0.9 ± 0.1	
MgSO <sub>4</sub>	0.72 ± 0.06	0.73 ± 0.05		0.70 ± 0.09		0.7 ± 0.1	
MgWO <sub>4</sub>	0.75 ± 0.05	0.85 ± 0.05		0.9 ± 0.1		1.0 ± 0.1	

#### 6.3.2.3 Kemijski pomaci u Na spojevima

Slika 6.11 prikazuje izmjerene kemijske pomake energije centroida Na  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  zajedno s dostupnim podacima iz literature. Jedini prethodno izmjereni kemijski pomaci Na spojeva su pronađeni u radu Asada [85], s podacima za dijagramske  $K\alpha_{1,2}$  linije pri pobudi rendgenskim zračenjem. Rad ne navodi nepouzdanosti u dobivenim rezultatima. Izmjereni kemijski pomaci ovog rada solidno se slažu s vrijednosti iz Ref. [85] za NaBr, uz relativno odstupanje od 17%, ali ne i za druge dvije podudarajuće mete (NaF i NaCl).



Slika 6.11: Kemijski pomaci energije centroida  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija određeni iz spektara smjesa Na spojeva s Zn pri pobudi s 2 MeV H zajedno s vrijednostima iz literature. Puni simboli predstavljaju pomake izmjerene u ovom radu, dok prazni simboli predstavljaju pomake navedene u Ref. [85].

Tablica 6.10 prikazuje kemijske pomake energije centroida Na  $K\alpha_4$ ,  $K\alpha_5$  i  $K\alpha_6$  linija. Vrijednosti kemijskih pomaka  $K\alpha_4$  linije dobiveni za pobude 2 MeV H i 3 MeV He za određene

### 6.3. Rezultati

spojeve značajno se razlikuju, suprotno konzistentnim rezultatima dobivenim za Al i Mg. Razlog tome vjerojatno proizlazi iz manje razlike u energiji  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  emisije Na meta, zbog čega je preklapanje tih dviju linija veće (vidljivo iz usporedbe spektara na Slici 6.8 sa Slikama 6.6 i 6.7) pa nije moguće odrediti centroid  $K\alpha_4$  linije s jednakom preciznošću.

Tablica 6.10: Kemijski pomaci energije centroida Na  $K\alpha_4$ ,  $K\alpha_5$  i  $K\alpha_6$  linija određeni iz spektara čistih Na spojeva.

Kemijski spoj	Pomak energije (eV)			
	Na $K\alpha_4$ (2 MeV H)	Na $K\alpha_4$ (3 MeV He)	Na $K\alpha_5$ (3 MeV He)	Na $K\alpha_6$ (3 MeV He)
Na <sub>2</sub> O	$0.53 \pm 0.03$	$0.55 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.03$	$0.75 \pm 0.04$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$0.63 \pm 0.02$	$0.48 \pm 0.01$	$0.59 \pm 0.03$	$0.67 \pm 0.03$
NaBr	$0.32 \pm 0.02$	$0.23 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.04$
NaCl	$0.78 \pm 0.04$	$0.74 \pm 0.02$	$0.90 \pm 0.03$	$0.96 \pm 0.04$
NaF	$0.71 \pm 0.03$	$0.59 \pm 0.01$	$0.88 \pm 0.03$	$0.60 \pm 0.03$

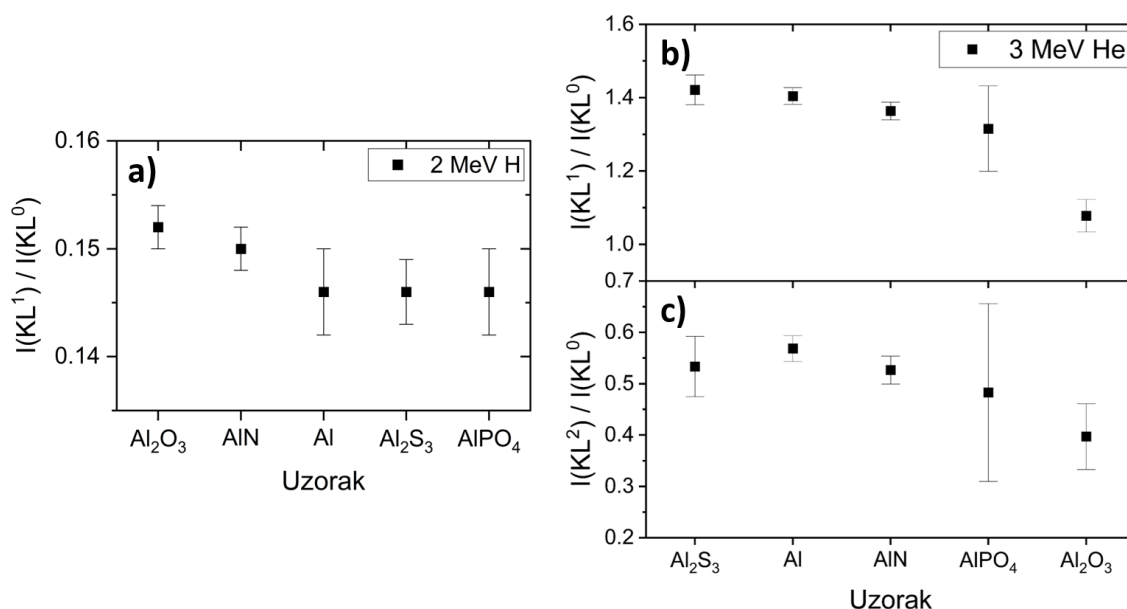
#### 6.3.3 Intenzitet emisijskih linija

Intenziteti svih razlučenih linija u pojedinom spektru su određeni iz prilagodbe spektra nizu Voigt funkcija na linearnoj pozadini. (Slika 6.5) Intenzitet svake linije odgovara površini pripadajuće Voigt funkcije, zajedno s njenom nepouzdanosti. Intenzitet  $KL^n$  grupe izračunat je kao zbroj površina linija unutar te grupe. Nepouzdanost u intenzitetu  $KL^n$  grupe izračunata je kao standardna devijacija Poissonove raspodjele, tj. kao korijen broja događaja unutar te  $KL^n$  grupe.

Najizraženiji utjecaj kemijskih efekata na intenzitet emisijskih linija jest promjena omjera intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  među metalom i njegovim spojevima. Na Slikama 6.6–6.8 može se jasno vidjeti smanjenje intenziteta  $K\alpha_3$  linije kojeg prati porast intenziteta  $K\alpha_4$  linije pri prijelazu s metala na spojeve. Takve razlike intenziteta unutar  $KL^1$  grupe pri pobudi lakim ionima se u prethodnim radovima [97, 98, 21] pripisuju prisutnosti Coster-Kronigovih prijelaza (potpoglavlje 3.3) prije emisije  $K\alpha$  rendgenskog zračenja. Takvi prijelazi pretvaraju stanja koja mogu deeksitirati  $K\alpha_4$  emisijom u stanja koja mogu deeksitirati  $K\alpha_3$  emisijom. Predloženo je da su Coster–Kronigovi prijelazi u potpunosti dostupni u metalu, dok su u spojevima dostupni u manjoj mjeri zbog ionskog vezanja.

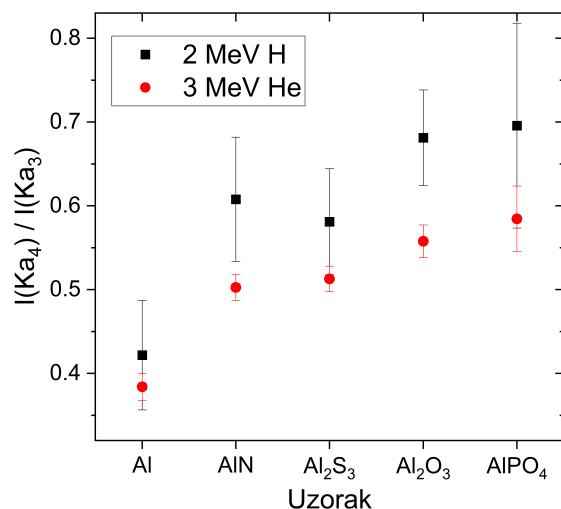
## 6.3.3.1 Intenziteti linija u Al spektrima

Slike 6.12. a i b prikazuju relativne omjere intenziteta Al  $KL^1$  i  $KL^0$  grupe dobivene pobudom s 2 MeV H i 3 MeV He. Relativni intenzitet  $KL^1$  grupe je jedan red veličine veći za pobudu ionima He u odnosu na pobudu ionima H. Intenzitet  $KL^2$  grupe je za pobudu ionima H zanemarljiv pa je na Slici 6.12.c prikazan samo omjer intenziteta  $KL^2$  i  $KL^0$  grupe dobiven pobudom s 3 MeV He. Između različitih izmjerenih meta ne postoji statistički značajna razlika u relativnim intenzitetima  $KL^1$  i  $KL^2$  grupe. Male razlike mogu se objasniti samoapsorpcijom rendgenskog zračenja u debelim metama [99]. Iznimno veće odstupanje u omjeru  $KL^2/KL^0$  u slučaju  $AlPO_4$  se može opravdati većim šumom u tom spektru koji je mogao utjecati na određivanje intenziteta  $KL^2$  grupe.



Slika 6.12: Omjer intenziteta  $KL^1$  i  $KL^0$  grupa emisijskih linija različitih Al meta pri pobudi s a) 2 MeV H i b) 3 MeV He te omjer intenziteta c)  $KL^2$  i  $KL^0$  grupa za pobudu s 3 MeV He.

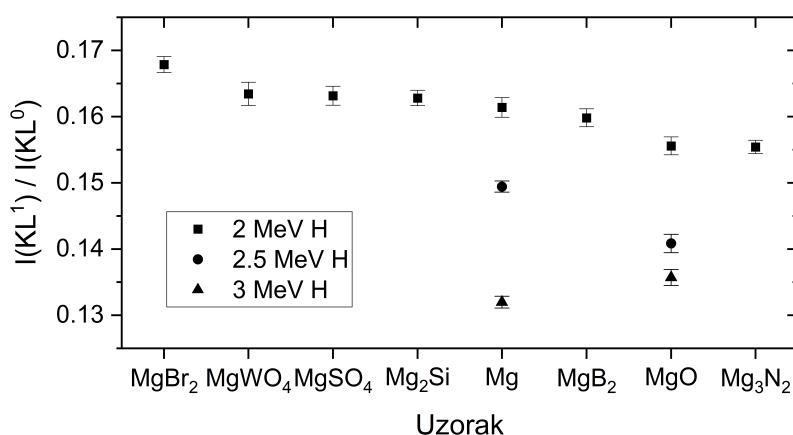
Za razliku od relativnih intenziteta pojedinih  $KL^i$  grupa, relativni intenziteti rendgenskih emisijskih linija unutar iste  $KL^i$  grupe, čije su energije razmaknute za svega nekoliko eV, ne bi trebali biti pod utjecajem samoapsorpcije u debelim metama, već isključivo kemijskih efekata. Na Slici 6.13 su prikazani omjeri intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  linija za Al mete sa statistički značajnim varijacijama između metala Al i izmjerenih spojeva.



Slika 6.13: Omjer intenziteta  $K\alpha_4$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija različitih Al meta pri pobudi s 2 MeV H i 3 MeV He.

### 6.3.3.2 Intenziteti linija u Mg spektrima

Slika 6.14 prikazuje relativne omjere intenziteta  $KL^1$  i  $KL^0$  grupe za izmjerene kombinacije Mg meta i energija H ionskog snopa. Nisu izmjerene značajne varijacije relativnih  $KL^1$  intenziteta između različitih Mg spojeva. Za pobudu s 2 MeV H, pojedini omjeri  $KL^1/KL^0$  za različite Mg mete razlikuju se od prosječnog omjera za manje od 5%. Te se razlike mogu objasniti samoapsorpcijom Mg  $K\alpha$  rendgenskog zračenja u debelim metama.



Slika 6.14: Omjer intenziteta  $KL^1$  i  $KL^0$  grupa emisijskih linija različitih Mg meta pri pobudi s H ionskim snopom energije na području 2–3 MeV.

S porastom energije H ionskog snopa s 2 na 3 MeV uočen je pad vrijednosti omjera  $KL^1/KL^0$ . Konkretno, povećanje energije s 2 na 2.5 MeV rezultiralo je relativnim smanjenjem omjera za 8% za Mg i 10% za MgO. Daljnjim povećanjem energije na 3 MeV omjer se relativno smanjio za 18% za Mg i 14% za MgO. Takvo ponašanje odražava negativnu ovisnost udarnog presjeka za ionizaciju unutarnjih ljuski atoma Mg o energiji protonskog ionskog snopa na energijskom području 2–3 MeV.

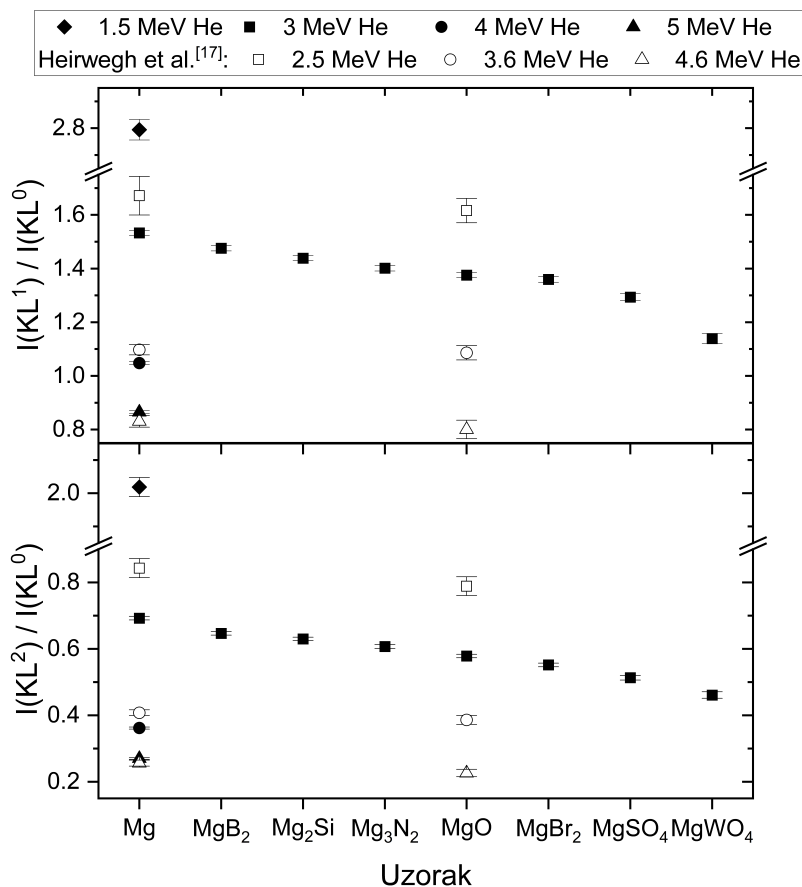
Slika 6.15 prikazuje relativne intenzitete  $KL^1$  i  $KL^2$  grupa u odnosu na  $KL^0$  grupu za izmjerene kombinacije Mg meta i energija He ionskog snopa, zajedno s odgovarajućim omjerima intenziteta koje su izmjerili Heirwegh et al. [100] za Mg i MgO pri pobudi s He snopom bliskih energija. Pobuda He ionima energije 3 MeV dovela je do izraženijih varijacija relativnih  $KL^1$  i  $KL^2$  intenziteta između različitih Mg spojeva. Omjeri  $KL^1/KL^0$  za Mg i  $MgWO_4$  odstupaju od prosječnog omjera za 11% odnosno 17%, dok su razlike za ostale spojeve manje od 8%. Za omjere  $KL^2/KL^0$ , Mg i  $MgWO_4$  odstupaju od prosječnog omjera za 18% i 21%, dok preostali spojevi pokazuju odstupanja do 13%.

Nije jednostavno zaključiti jesu li ove varijacije posljedica kemijskih efekata. Međutim, glavni izvor razlika vjerojatno je kombinirani utjecaj samoapsorpcije Mg  $K\alpha$  rendgenskog zračenja u debelim metama i veće zaustavne moći He iona u odnosu na H ione. Budući da relativni intenziteti MIS linija ovise o energiji iona, izmjereni spektar predstavlja superpoziciju doprinosa spektra za sve energije iona duž njihove putanje u meti. Za pobudu He ionima je ovaj efekt gubitka energije iona vjerojatno izraženiji nego za pobudu H ionima.

U skladu s rezultatima za pobudu H ionima, utvrđena je jaka negativna korelacija između energije He ionskog snopa i relativnih intenziteta  $KL^1$  i  $KL^2$  grupa u spektrima metalnog Mg. Konkretno, povećanje energije s 1.5 na 3 MeV rezultiralo je smanjenjem omjera  $KL^1/KL^0$  za 45%. Daljnjim povećanjem energije na 4 MeV omjer se smanjio za 63%, a na 5 MeV za 69%. Omjer  $KL^2/KL^0$  smanjio se za 66% između 1.5 i 3 MeV, za 82% pri 4 MeV te za 87% pri 5 MeV.

U Tablici 6.11 uspoređeni su izmjereni omjeri intenziteta  $KL^1/KL^0$  za Mg i MgO u ovom radu s odgovarajućim omjerima dobivenima za pobudu rendgenskim zračenjem i elektronima pronađenim u literaturi [100, 101, 102, 103, 104, 105, 96]. Za pobudu H ionima u energijskom rasponu 2–3 MeV, vrijednost ovih omjera je bliska onima opaženima za pobudu elektronima.

Unutar  $KL^1$  grupe jasno su vidljive razlike u relativnim intenzitetima linija  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  između različitih Mg meta u izmjerenim spektrima, koje su prikazane na Slici 6.16. Postoji jasna razlika u omjerima  $K\alpha_4/K\alpha_3$  između metala Mg i svih izmjerenih spojeva, osim za  $Mg_2Si$ . Sličnost tog omjera za Mg i  $Mg_2Si$  može se objasniti značajnim kovalentnim karakterom kemijske veze Mg–



Slika 6.15: Omjer intenziteta  $KL^1/KL^0$  (gore) i  $KL^2/KL^0$  (dolje) grupa emisijskih linija različitih Mg meta pri pobudi s He ionskim snopom energije na području 1.5–5 MeV. Puni simboli predstavljaju omjere izmjerene u ovom radu, dok prazni simboli predstavljaju vrijednosti navedene u Ref. [100].

Si. Iz pregleda literatura nađeni su podaci rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) koji pokazuju da veza Mg–Si u  $Mg_2Si$  nije ni približno potpuno ionska (tj. da valentni elektroni Mg nisu u potpunosti preneseni na Si). Zapravo, njezin ionski karakter iznosi samo 8% [106].

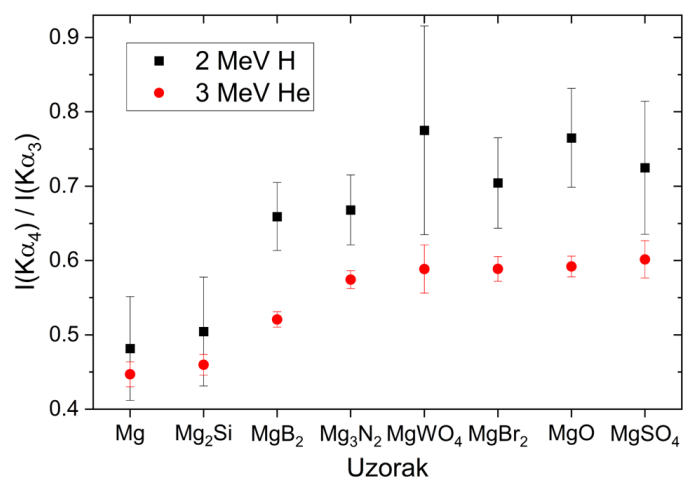
Pri pobudi He ionima od 3 MeV, gdje su intenziteti  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija mogli biti izmjereni s većom preciznošću, uočeno je i statistički značajno odstupanje omjera  $K\alpha_4/K\alpha_3$  za  $MgB_2$  u odnosu na ostale spojeve. Podaci iz literature [107] sugeriraju da veza Mg–B također nije potpuno ionska, već ima značajan metalni doprinos. Ovi rezultati pokazuju da analiza omjera intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  pomoću WD PIXE spektrometrije, osobito pri pobudi He ionima, može pružiti uvid u prirodu kemijske veze u ispitivanom spoju.

Slika 6.17 prikazuje kako se omjer intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  mijenja s energijom H i He ionskog snopa. Uz izmjerene podatke, prikazane su i relevantne vrijednosti iz literature [21, 100, 97].

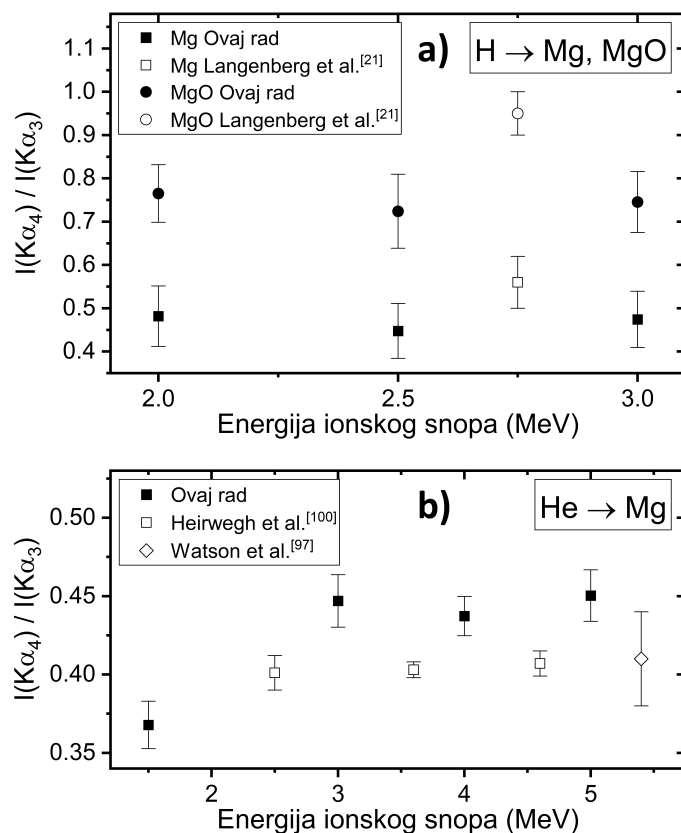
### 6.3. Rezultati

Tablica 6.11: Usporedba omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  grupa emisijskih linija Mg i MgO dobivenih u ovom radu s podacima iz literature [96, 100, 101, 102, 103, 104, 105]. Podebljane vrijednosti predstavljaju rezultate ovog rada, a nepodebljane vrijednosti odgovaraju podacima iz literature. Za pobudu ionskim i elektronskim snopom navedena je energija snopa. Pri pobudi rendgenskim zračenjem pokrata „XRT” označava uporabu rendgenske cijevi te je uz nju naveden korišteni napon.

Pobuda		I(KL <sup>1</sup> )/I(KL <sup>0</sup> )	
		Mg	MgO
<b>He ionski snop</b>	<b>1.5 MeV</b>	<b>2.79 ± 0.04</b>	
	2.5 MeV [100]	1.67 ± 0.07	1.62 ± 0.05
	<b>3 MeV</b>	<b>1.53 ± 0.01</b>	<b>1.38 ± 0.01</b>
	3.6 MeV [100]	1.10 ± 0.02	1.09 ± 0.03
	<b>4 MeV</b>	<b>1.048 ± 0.006</b>	
	4.6 MeV [100]	0.83 ± 0.02	0.80 ± 0.03
	<b>5 MeV</b>	<b>0.865 ± 0.005</b>	
<b>H ionski snop</b>	<b>2 MeV</b>	<b>0.161 ± 0.001</b>	<b>0.156 ± 0.001</b>
	<b>2.5 MeV</b>	<b>0.1494 ± 0.0008</b>	<b>0.141 ± 0.001</b>
	<b>3 MeV</b>	<b>0.1320 ± 0.0009</b>	<b>0.136 ± 0.001</b>
<b>Rendgensko zračenje</b>	Cr XRT 50 kV [102]	0.140 ± 0.003	0.158 ± 0.002
	Rh XRT 40kV [103]	0.139 ± 0.006	
	Cr XRT 40 kV [104]	0.114 ± 0.001	
<b>Elektronski snop</b>	4–5 keV [96]	0.161 ± 0.005	0.159 ± 0.005
	6 keV [105]	0.155 ± 0.003	
	12 keV [101]	0.161 ± 0.007	



Slika 6.16: Omjer intenziteta  $K\alpha_4$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija različitih Mg meta pri pobudi s 2 MeV H i 3 MeV He.



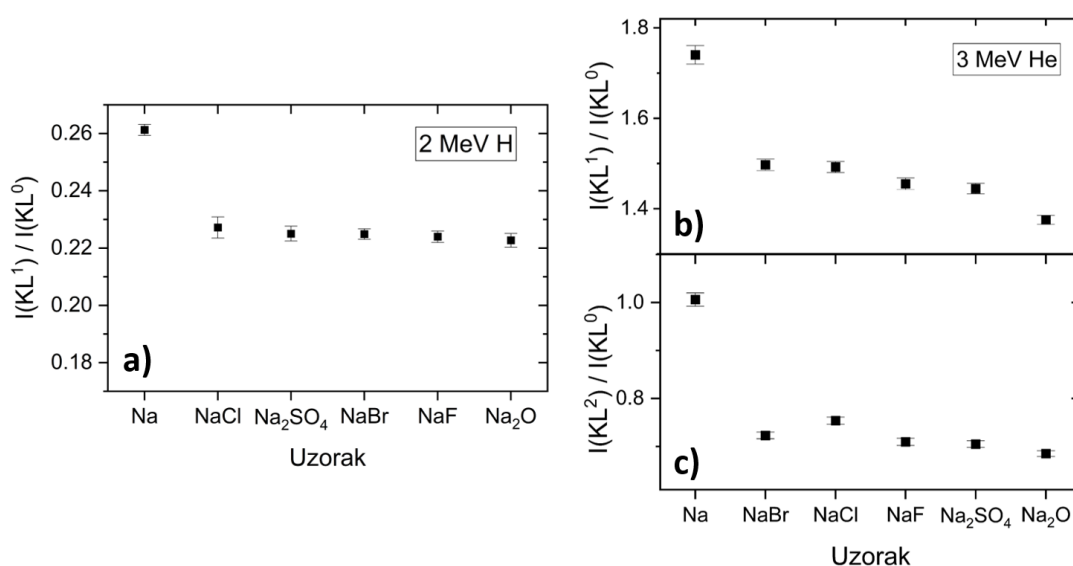
Slika 6.17: Omjer intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  za: a) Mg i MgO pri pobudi s H ionskim snopom različitih energija i b) Mg pri pobudi s He ionskim snopom različitih energija. Popunjeni simboli predstavljaju omjere izmjerene u ovom radu, dok prazni simboli predstavljaju vrijednosti navedene u Ref. [21, 100, 97].

Nije uočena statistički značajna razlika u izmjerenim omjerima  $K\alpha_4/K\alpha_3$  za H ionski snop u rasponu energija 2–3 MeV. Međutim, izmjereni omjeri niži su od odgovarajućih vrijednosti iz literature, za 16% za Mg i 22% za MgO. Ova razlika vjerojatno je posljedica razlika u metodama određivanja površina vrhova koji pripadaju linijama od interesa.

Slično tome, za He ionski snop u rasponu 3–5 MeV omjer ostaje uglavnom nepromijenjen. U tom energijskom području prosjek izmjerenih omjera za 10% je veći od vrijednosti iz literature za 2.5–5.4 MeV. Međutim, pri smanjenju energije He snopa na 1.5 MeV, omjer se značajno smanjuje, za 17% u odnosu na prosječnu vrijednost pri višim energijama. Moguće objašnjenje leži u većim varijacijama udarnog presjeka dvostruke K-L<sup>i</sup> ionizacije pri nižim energijama He snopa, blizu 1 MeV, u usporedbi s višim energijama između 2 i 5 MeV korištenima u ovom radu.

## 6.3.3.3 Intenziteti linija u Na spektrima

Slika 6.18 prikazuje relativne intenzitete Na  $KL^1$  i  $KL^2$  grupe u odnosu na  $KL^0$  grupu dobivene pobudom s 2 MeV H i 3 MeV He. Između različitih izmjerenih kemijskih spojeva ne postoji statistički značajna razlika u relativnim intenzitetima  $KL^1$  i  $KL^2$  grupe, međutim postoji odstupanje metala od spojeva. Omjer  $KL^1/KL^0$  metalne Na mete se razlikuju od prosječnog omjera spojeva za 14% pri pobudi s H, a za 17% pri pobudi s He. Također, omjer  $KL^2/KL^0$  metalne Na mete se razlikuju od prosječnog omjera spojeva za 29% pri pobudi s He. Nije jasno kako objasniti ove razlike.



Slika 6.18: Omjer intenziteta  $KL^1$  i  $KL^0$  grupa emisijskih linija različitih Na meta pri pobudi s a) 2 MeV H i b) 3 MeV He te omjer intenziteta c)  $KL^2$  i  $KL^0$  grupa za pobudu s 3 MeV He.

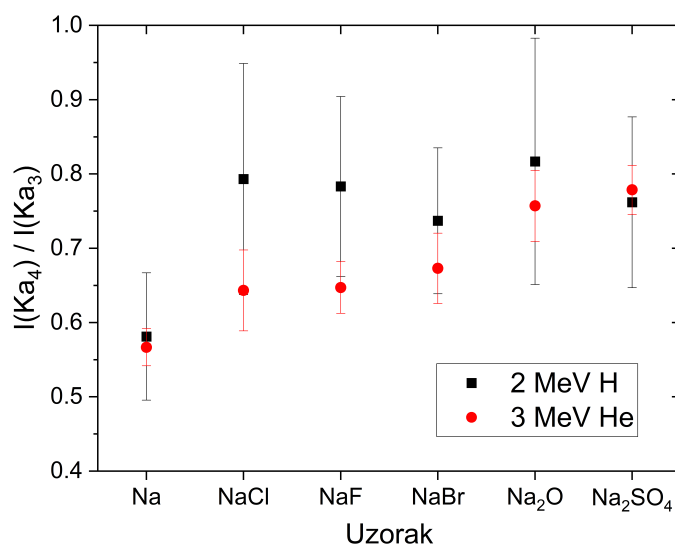
U Tablici 6.12 prikazane su izmjerene i literaturne vrijednosti omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  onih Na meta čiji su podaci pronađeni u literaturi. Podaci u literaturi [104, 101, 108, 102, 109, 110, 111] odgovaraju većinom pobudi rendgenskim zračenjem i elektronima, uz iznimku mjerenja Watson et al. [112] gdje se za pobudu koristi 5.5 MeV He.

Na Slici 6.19 su prikazani omjeri  $K\alpha_4/K\alpha_3$  linija za različite Na mete. Postoji razlika u omjerima između metala Na i svih izmjerenih spojeva, ipak u slučaju pobude s 2 MeV H je ta razlika jasnije izražena nego u slučaju pobude s 3 MeV He, što je vidljivo i na Slici 6.8. Potencijalni razlog tome može biti oksidacija površine mete između navedena dva ozračivanja. Valja primjetiti veće pogreške u iznosima  $K\alpha_4/K\alpha_3$  omjera kod Na emisije nego kod Mg i Al emisije, što je posljedica većeg preklapanja dviju navedenih emisijskih linija.

### 6.3. Rezultati

Tablica 6.12: Usporedba omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  grupa emisijskih linija Na meta s postojećim podacima iz literature [101, 102, 104, 108, 109, 110, 111, 112]. Podebljane vrijednosti predstavljaju rezultate ovog rada, a nepodebljane vrijednosti odgovaraju podacima iz literature. Za pobudu ionskim i elektronskim snopom navedena je energija snopa. Pri pobudi rendgenskim zračenjem pokrata „XRT” označava uporabu rendgenske cijevi te je uz nju naveden korišteni napon, ako je poznat.

Pobuda		$I(KL^1)/I(KL^0)$			
		Na	NaCl	NaF	Na <sub>2</sub> O
He ionski snop	3 MeV	<b><math>1.74 \pm 0.02</math></b>	<b><math>1.49 \pm 0.01</math></b>	<b><math>1.46 \pm 0.01</math></b>	<b><math>1.38 \pm 0.01</math></b>
	5.5 MeV [112]		0.83		
H ionski snop	<b>2 MeV</b>	<b><math>0.261 \pm 0.002</math></b>	<b><math>0.227 \pm 0.003</math></b>	<b><math>0.224 \pm 0.002</math></b>	<b><math>0.223 \pm 0.002</math></b>
Rendgensko zračenje	Cr XRT 40 kV [104]	0.271 ± 0.003	0.256 ± 0.005		
	Cr XRT 50 kV [108]		0.204	0.203	
	Cr XRT 50 kV [102]			0.202 ± 0.004	
	XRT [111]		0.22		
Elektronski snop	6 keV [109]	0.196	0.189	0.231	0.195
	12 keV [101]				0.196
	7-8 keV [110]	0.234			



Slika 6.19: Omjer intenziteta  $K\alpha_4$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija različitih Na meta pri pobudi s 2 MeV H i 3 MeV He.

#### 6.3.4 Usporedba kemijskih efekata među elementima

Konačno, dva najizraženija kemijska efekta prisutna u izmjerenim spojevima – kemijski pomak  $K\alpha_{1,2}$  emisijske linije i omjer intenziteta  $K\alpha_4$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija, su uspoređena za tri izmjerena elementa u Tablicama 6.13 i 6.14. U obzir su uzeti oksidi svakog od tri elementa, s

### 6.3. Rezultati

kisikiom kao jednim od najčešće prisutnih liganda, te s idejom da je karakter kemijskog vezanja u svakom oksidu isti.

Iz Tablice 6.13 se vidi da kemijski pomak  $K\alpha_{1,2}$  emisijske linije u oksidu raste s protonskim brojem elementa od interesa.

Iz Tablice 6.14 se vidi da omjer intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  metala i oksida opada s porastom protonskog broja elementa od interesa. Može se uočiti da se dobivene vrijednosti za metal dobro slažu za obje pobude, dok je vrijednost omjera u oksidu veća za pobudu s 2 MeV H.

Tablica 6.13: Usporedba kemijskog pomaka energije centroida  $K\alpha_{1,2}$  emisijske linije oksida u odnosu na metal za tri elementa izmjerena u ovom radu.

$\Delta E(K\alpha_{1,2})$ (eV)		
$Na_2O$ (Z=11)	$MgO$ (Z=12)	$Al_2O_3$ (Z=13)
$0.22 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.03$	$0.36 \pm 0.04$

Tablica 6.14: Usporedba omjera intenziteta  $K\alpha_4$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija za metal i oksid tri elementa izmjerena u ovom radu.

Ionski snop	Meta	$I(K\alpha_4)/I(K\alpha_3)$		
		Na (Z=11)	Mg (Z=12)	Al (Z=13)
2 MeV H	metal	$0.58 \pm 0.09$	$0.48 \pm 0.07$	$0.42 \pm 0.07$
	oksid	$0.8 \pm 0.2$	$0.76 \pm 0.07$	$0.68 \pm 0.06$
3 MeV He	metal	$0.57 \pm 0.03$	$0.45 \pm 0.02$	$0.38 \pm 0.02$
	oksid	$0.76 \pm 0.05$	$0.59 \pm 0.01$	$0.56 \pm 0.02$

## **7. Mikroskopska analiza uzoraka s preklopljenim rendgenskim emisijskim linijama u energijsko disperzivnom PIXE spektru**

U PIXE spektrometriji, kao i u spektrometriji rendgenskog zračenja općenito, se najčešće koriste ED poluvodički detektori s tipičnom energijskom rezolucijom od oko 120–130 eV (FWHM za Mn K $\alpha$  emisijsku liniju). Općenito se ova razina moći razlučivanja smatra dovoljnom za elementnu karakterizaciju uzorka kroz detekciju karakterističnih linija u rendgenskom emisijskom spektru. Međutim, u spektrima uzoraka u čijem su sastavu elementi s razlikom energija emisijskih linija manjom od energijske rezolucije detektora dolazi do preklapanja emisijskih linija. Analiza ED-PIXE spektara s preklopljenim emisijskim linijama može biti komplicirana i ograničena.

Ograničenja se u određenim slučajevima mogu zaobići korištenjem informacija dobivenih istovremenom primjenom drugih komplementarnih IBA tehnika, poput RBS, NRA i/ili PIGE tehnike, radi poboljšanja točnosti rezultata analize [5, 6]. Drugi pristup, koji je do sada slabo istražen, jest istovremeno mjerenje visokorazlučivog WD-PIXE spektra, u kojem su iste emisijske linije razdvojene, što može povećati pouzdanost elementne analize kompleksnih uzoraka. Uz to, kao što je prikazano u prethodnom poglavlju, visokorazlučivi WD-PIXE spektri se mogu koristiti i za kemijsku specijaciju.

U sklopu ovog rada eksperimentalnom stanicom s WD-PIXE spektrometrom su provedena simultana ED-PIXE i WD-PIXE mjerenja mikroskopskih uzoraka s ciljem proširenja mogućnosti analize uzoraka s preklapanjem različitih K-K, K-L, K-M i L-L linija u ED-PIXE spektrima [113, 114]. Konkretno su ionskim snopom 2 MeV H inducirani rendgenski emisijski spektri u području energije 1-7 keV s prisutnim preklapanjem: S K, Pb M i Hg M linija; zatim Ti K, Ba L i Cr K linija; te Ag L i Cd L linija. Izmjereni ED- i WD-PIXE spektri su analizirani te je ispitan utjecaj preklapanja linija na konačne rezultate.

## 7.1 Eksperimenti

### 7.1.1 Emisijske linije od interesa i analizatorski difrakcijski kristali

Elementi manjeg protonskog broja (otprilike lakši od Fe) se u PIXE spektrometriji raspoznaju isključivo preko svojih K rendgenskih emisijskih linija. U analizi uzoraka u čijem su sastavu dodatno prisutni teži elementi, čije se L ili M linije u ED-PIXE spektrima preklapaju s K linijama lakših elemenata od interesa, kvantificiranje istih lakših elemenata može biti značajno otežano. Tada dodatne informacije dobivene WD-PIXE spektrometrom mogu biti od pomoći.

Dva energijska područja gdje mogu biti prisutna upravo takva preklapanja bila su predmet ovog istraživanja: energijsko područje Ba L linija u kojem se nalaze K emisijske linije Ti, Mn i Cr; te energijsko područje oko S i Cl K linija koje se podudara s M linijama Au, Hg i Pb. Odabrane su prikladne mete pigmenta boje (opisane u idućem potpoglavlju) u kojima su prisutne neke od navedenih kombinacija elemenata. U Tablici 7.1 su prikazane energije njihovih dijagramskih emisijskih linija, zajedno s analizatorskim difrakcijskim kristalom koji se koristio za njihovo razlučivanje.

Tablica 7.1: Prvi stupac prikazuje dijagramske linije od interesa u provedenim eksperimentima. One linije koje nije moguće razlučiti standardnim ED detektorom navedene su u zajedničkom redu. Drugi stupac prikazuje analizatorske difrakcijske kristale uz čije je korištenje razvijenim WD spektrometrom moguće razlučiti navedene linije. Energije navedenih K i L emisijskih linija su uzete iz [76], a M linija iz [115].

Emisijske linije od interesa	Analizatorski difrakcijski kristal
Hg $M\alpha_1$ : 2195.3 eV Hg $M\beta$ : 2282.5 eV, S $K\alpha_{1,2}$ : 2307.49 eV, Pb $M\alpha_1$ : 2345.5 eV Pb $M\beta$ : 2442.7 eV, S $K\beta$ : 2464.07 eV	PET (002)
Cd $L\alpha_1$ : 3133.76 eV, Ag $L\beta_1$ : 3150.97 eV Cd $L\beta_1$ : 3316.7 eV, Ag $L\beta_{2,15}$ : 3347.84 eV	Si (111)
Ba $L\alpha_1$ : 4466.3 eV, Ti $K\alpha_1, K\alpha_2$ : 4510.9 eV, 4504.92 eV Ba $L\beta_1$ : 4827.58 eV, Ti $K\beta$ : 4931.83 eV Cr $K\alpha_1, K\alpha_2$ : 5414.80 eV, 5405.54 eV, Ba $L\gamma_1$ : 5531.22 eV	Ge (220)

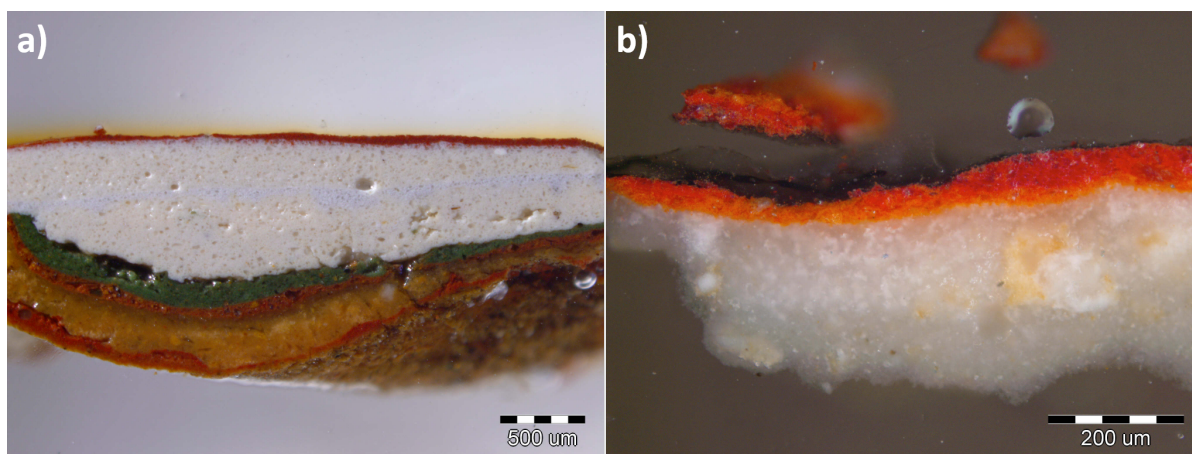
Treći slučaj koji je istraživani u ovom radu jest preklapanje L linija elemenata koji se tipično u PIXE spektroskopiji identificiraju putem svojih L linija. Tako smo istražili kvantifikaciju Cd u slučajevima kad je u manjim količinama prisutan zajedno s većim udjelom Ag u meti. Dijagramske emisijske linije Cd i Ag su također prikazane u Tablici 7.1. Valja napomenuti da precizno određivanje Cd u Ag uzorcima ima dvije važne primjene. Prvo, postoji problem široke

primjene Cd u suvremenoj masovnoj proizvodnji jeftinog Ag nakita, a pokazalo se da je isti toksičan za djecu [116, 117]. Drugo, Cd se ne nalazi u antičkom srebru, dakle provjera njegove prisutnosti se može iskoristiti za utvrđivanje je li neki artefakt modernog podrijetla.

### 7.1.2 Mete

#### 7.1.2.1 Pigmenti boje

Za ispitivanje prvog i drugog slučaja analize kod preklapanja K i L, odnosno K i M linija, kao uzorci su korišteni poprečni presjeci slojeva boje sa prisutnim Ti K-Ba L-Cr K i Hg M-S K-Pb M emisijskim linijama u svojim PIXE spektrima. Uzorci potiču sa zidnih slika iz dviju starih istarskih crkava: crkve sv. Marije iz 14. stoljeća (Slika 7.1.a) te crkve sv. Roka iz ranog 16. stoljeća (Slika 7.1.b).



Slika 7.1: Mikroskopske fotografije analiziranih uzoraka poprečnog presjeka slojeva boje sa slika iz a) crkve sv. Marije iz 14. stoljeća i b) crkve sv. Roka iz ranog 16. stoljeća, obje iz Istre.

Drveni inventar crkve sv. Marije je vjerojatno prebojan krajem 19. ili početkom 20. stoljeća, kada se počelo koristiti Ti bjelilo, što je omogućilo dobru kombinaciju pigmenata/elemana za željeno ispitivanje. Na uzorku zidne slike iz crkve sv. Roka istraživana je moguća degradacija pigmenata na bazi Pb i Hg.

Analizirani uzorci poprečnih presjeka boje su milimetarske veličine te su pripremljeni u epoksidnoj smoli oblika kvadra.

### 7.1.2.2 Smjese s Ag i Cd

Za potrebe analize trećeg slučaja preklapanja Ag L i Cd L emisijskih linija pripremljene su heterogene tablete korištenjem praškastih materijala. Prahovi  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  visoke čistoće su pomiješani zajedno sa standardnim referentnim uzorkom tla XRF08 [118]. Maseni udjeli najzastupljenijih elemenata u sastavu XRF08 uzorka su: Al ( $14 \pm 2$ )%, Si ( $17.8 \pm 0.8$ )%, Ti ( $0.97 \pm 0.07$ )% i Fe ( $9.2 \pm 0.3$ )%. U energijskom području između 2 i 4 keV, u sastavu XRF08 [118] se ne navodi prisutnost Ag i Cl, dok je za Cd zabilježen vrlo mali udio od ( $2.4 \pm 0.3$ ) mg/kg. K K i Ca K emisijske linije se preklapaju s Ag L i Cd L linijama, a prema zabilježenom sastavu njihovi su udjeli također relativno mali, redom: ( $310 \pm 40$ ) mg/kg i ( $110 \pm 40$ ) mg/kg.

Jedan gram XRF08 pomiješan je s 0.13 g  $\text{AgNO}_3$  i 0.21 g  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Prosječni maseni udjeli glavnih elemenata u dobivenoj smjesi prahova su: Al 10.2%, Si 13.3%, Cl 5.5%, Ti 0.7%, Fe 6.9%, Ag 6.2% i Cd 8.8%. Prahovi su samo djelomično izmiješani kako bi se na mikrorazini postigla heterogena raspodjela s promjenjivim koncentracijama Cd i Ag. Smjesa je pomoću hidrauličke preše prešana silom od 5 tona te su napravljene dvije tablete promjera 1 cm i debljine oko 1 mm.

Uz to su, također pomoću hidrauličke preše, pripremljene su i tablete od čistih prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08 kao referentni uzorci.

### 7.1.3 Mjerenja

U svim mjerenjima korišten je ionski snop 2 MeV H. Ionski snop je fokusiran na pravokutnu točku dimenzija približno  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ , a njegova struja je iznosila između 0.5 i 2 nA.

Obzirom da razvijeni WD-PIXE spektrometar ne može raditi s fokusiranim ionskim snopom u skenirajućem načinu rada, u provedenim mjerenjima je najprije mikroskopska raspodjela elemenata izmjerena prikupljanjem ED-PIXE i RBS 2D prostornih mapa, kao u tipičnim eksperimentima na ionskoj mikroprobi. Na temelju prikupljenih 2D mapa su odabrane točke na kojima se onda simultano vršila ED-PIXE, WD-PIXE i RBS analiza.

Snimanje 2D prostornih mapa pomoću SDD i SBD detektora kontrolira sustav za prikupljanje podataka (engl. *data acquisition*, DAQ) i upravljanje mjerenjem, koji se sastoji od interno razvijenog softvera Spector i hardvera temeljenog na Xilinx Virtex 6 FPGA [34]. Spector može komunicirati sa širokim rasponom hardvera uz osiguravanje konzistentnog korisničkog sučelja. DAQ sustav omogućuje istovremeno povezivanje s do osam detektora. Sustav je povezan

s jedinicom za skeniranje ionskog snopa, što omogućuje povezivanje vremena detekcije određenog signala s odgovarajućom pozicijom ionskog snopa na uzorku, odnosno online kreiranje ED-PIXE i RBS 2D mapa intenziteta iz odabranih područja interesa u pripadajućim mjerenim spektrima. Izmjereni PIXE i RBS podaci mogu se digitalno zapisivati po događaju, u obliku tzv. list datoteka. Pohranjene list datoteke mogu se koristiti za offline analizu.

Nakon utvrđivanja više mikropodručja u 2D prostornim mapama s preklapanjem linija od interesa, simultano su na tim područjima mjereni ED- i WD-PIXE spektri sa zadovoljavajućim intenzitetima za kasniju obradu spektara i statističku analizu rezultata.

## 7.2 Analiza eksperimentalnih podataka

Nad snimljenim ED-PIXE podacima skeniranih područja je provedena analiza pomoću softvera PyMca [119]. Radi lakšeg prepoznavanja područja sličnog kemijskog sastava, u njemu su 2D elementne mape pretvorene u odgovarajuće 2D crveno-zeleno-plave (engl. *red-green-blue*, RGB) mape.

Također se može provesti multivarijatna analiza kako bi se identificirala područja sa sličnim spektralnim značajkama unutar skeniranih područja i dobili reprezentativni spektri s velikom statistikom, pogodni za (semi)kvantitativnu analizu u svrhu dobivanja masenih udjela pojedinih elemenata. Multivarijatna analiza je provedena u obradi podataka sakupljenih prilikom mjerenja tableta smjesa prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08. Tada je za analizu ED-PIXE spektralnih slika korišten specifičan tip nenadzirane umjetne neuronske mreže (engl. *artificial neural network*, ANN) – Kohonenove samoorganizirajuće mape (engl. *self-organizing maps*, SOM) s toroidalnom topologijom [120]. Formirana je 2D matrica podataka u kojoj svaki redak predstavlja spektar jednog piksela, a svaki stupac odgovara intenzitetu kanala u spektru tog piksela. Predobrada matrice podataka provedena je pomoću internog alata LIBImaging temeljenog na Pythonu, a uključivala je transformaciju kvadratnim korijenom i centriranje oko srednje vrijednosti. Detalji postupka predobrade su dani u [121]. SOM analiza provedena je korištenjem paketa Kohonen i CP-ANN u programu Matlab [122].

Za kvalitativnu, semikvantitativnu i kvantitativnu analizu ED-PIXE i RBS spektara mikropodručja od interesa korišteni su redom programi GUPIXWIN [22, 123] i SIMNRA (koji se osim za RBS analizu, može koristiti i za NRA) [124, 125]. U GUPIXWIN prilagodbi spektra je korišten iterativni matični postupak, s kisikom postavljenim kao ovisnim nevidljivim elementom te masenim koncentracijama normaliziranim na 100 %. Energijska kalibracija RBS spektara je provedena korištenjem tankih Ti i Cr folija proizvođača Goodfellow Cambridge Ltd.

Valja naglasiti da GUPIXWIN program izbjegava modeliranje pozadine u spektru korištenjem digitalnog filtra za uklanjanje sporo varirajuće pozadinske komponente. Koristi se tzv. „top-hat“ filtar koji je definiran širinom gornje/pozitivne središnje uške (engl. *upper width*, UW) i širinom dviju donjih/negativnih uški (engl. *lower width*, LW) sa svake strane središnje uške. Ove širine se biraju kao kompromis između potiskivanja sporo varirajuće pozadine i šuma te minimiziranja gubitka informacija o vrhovima. Prije samog filtriranja, GUPIXWIN izračuna FWHM detektora na središnjem kanalu i postavlja UW na tu vrijednost, a LW na polovicu te vrijednosti. Vrijednosti se automatski prilagođavaju tijekom fitiranja ako se parametri energetske kalibracije dovoljno promijene. Korisniku su dostupna tri izbora filtra [126], a u ovom radu su dva bila od interesa: filtar konstantne širine, gdje su dimenzije filtra konstantne kroz cijelo područje fitiranja; te filtar promjenjive širine, gdje su, u skladu s porastom širine vrhova s energijom, UW i LW rastoće funkcije broja kanala i optimizirane u svakom kanalu spektra.

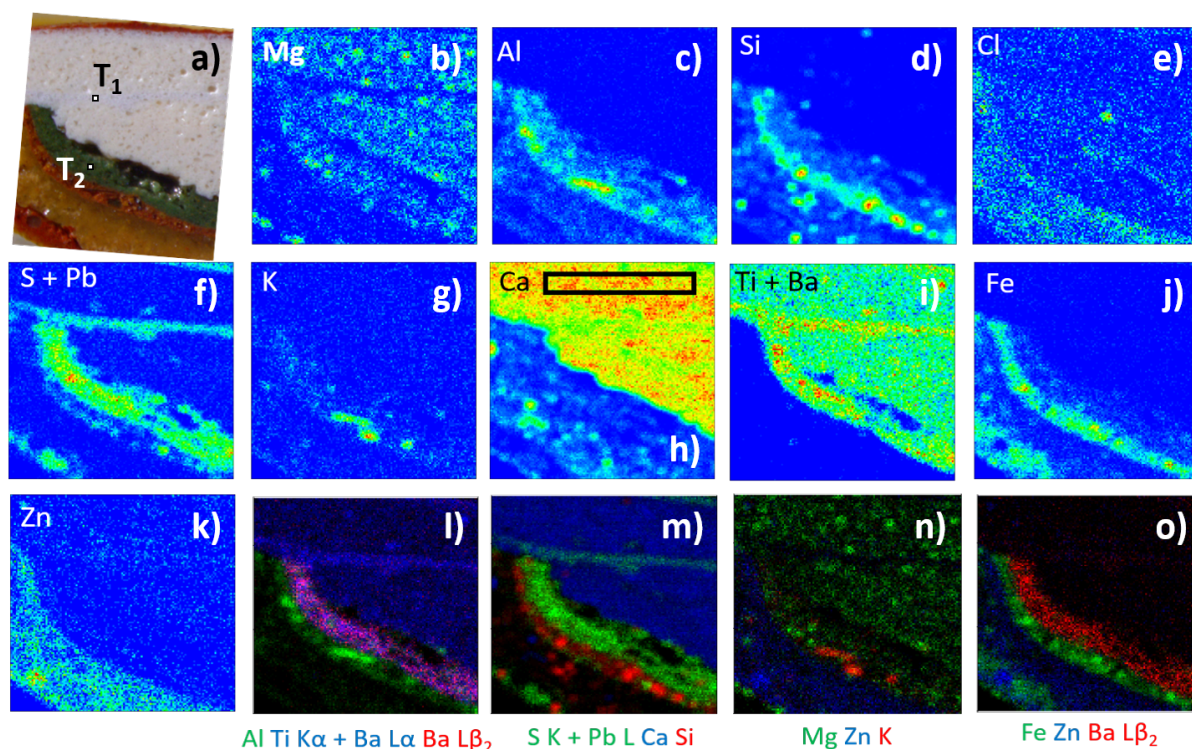
Analiza WD-PIXE spektara mikropodručja od interesa, koja uključuje energetske kalibracije, korekciju intenziteta te prilagodbu, prati pojednostavljenu proceduru opisanu u poglavlju 6.2. Treba napomenuti da su kanali centroida dviju linija odabranih za provođenje energetske kalibracije određeni s granicom od 50% maksimalnog intenziteta te da nije provedeno rigorozno određivanje pogreške energije pojedinih razlučenih emisijskih linija, jer ono nije od interesa u ovom dijelu rada.

## 7.3 Rezultati

### 7.3.1 Razlučivanje K-M i K-L preklapljenih emisijskih linija u analizi pigmenta boje (S K-Pb M-Hg M i Ti K-Ba L-Cr K)

Slika 7.2 prikazuje odabrane 2D elementne mape skeniranog područja uzorka poprečnog presjeka slojeva boje sa Slike 7.1.a, kao i pripadajuće RGB mape. Obzirom na preklapanje S K $\alpha$  i Pb M emisijskih linija u SDD-PIXE spektru, odgovarajuća mapa je na Slici 7.2 označena kao S+Pb. Slično tome, zbog preklapanja Ti K $\alpha$  i Ba L linija odgovarajuća 2D mapa na Slici 7.2 je označena kao Ti+Ba.

Elementni sastav određenih mikropodručja može se odrediti već iz standardne RBS i ED-SDD-PIXE analize. Za primjer uzmimo bijeli pigment, u kojem je prema 2D mapama vidljiva dominacija Ca. RBS i SDD-PIXE spektri ovog pigmenta, koji su izdvojeni iz područja označenog na Ca elementnoj mapi na Slici 7.2, prikazani su na Slici 7.3. Uz eksperimentalni RBS spektar prikazana je i njegova simulacija (Slika 7.3.b), koja pokazuje prisutnost ugljika i kisika. U



Slika 7.2: Skenirano područje (a) poprečnog presjeka boja uzorka iz crkve sv. Marije (Slika 7.1a) zajedno s 2D elementnim mapama (b–k) i RGB mapama (l–o) za odabrane elemente detektirane SDD detektorom. RBS i ED-PIXE spektri bijelog pigmenta izdvojeni su iz područja označenog na Ca elementnoj mapi (h). Odabrane točke za dodatnu analizu WD-PIXE spektrometrom su prikazane na isječku skeniranog područja (a).

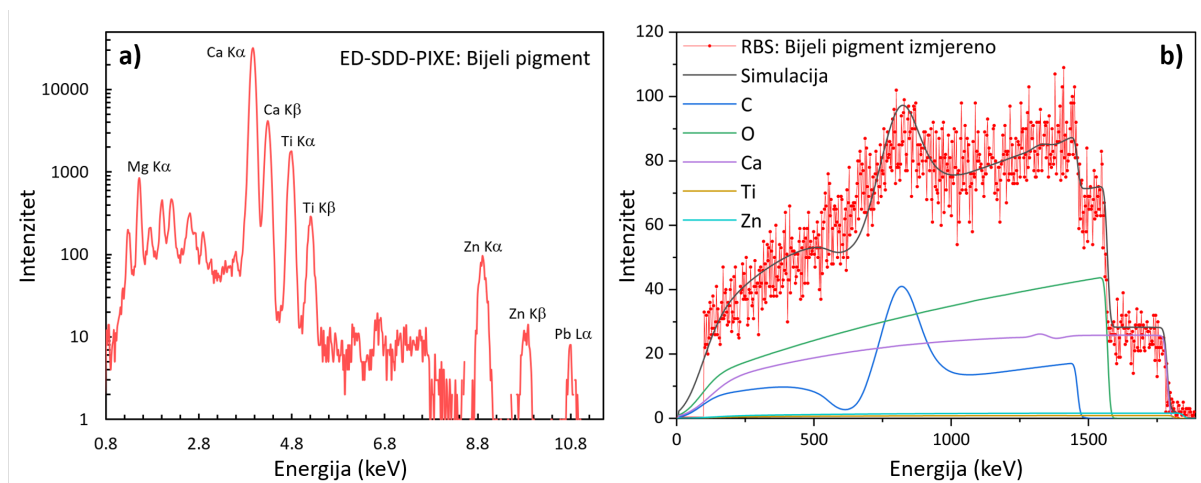
SDD-PIXE spektru (Slika 7.3.a), osim Ca i Ti K emisijskih linija, vidljivi su i doprinosi Zn, Pb, Mg i drugih elemenata u tragovima (Si, Al, P, Cl). Iz navedenog se može zaključiti da bijeli sloj boje našeg uzorka odgovara smjesi više bijelih pigmenta ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ).

Na temelju 2D elementnih mapa te odgovarajućih SDD-PIXE spektara, kao mikropodručja s preklapanjem emisijskih linija za dodatnu točkastu analizu uz korištenje WD-PIXE spektrometra odabrani su zeleni pigment te svjetloplava linija unutar bijelog pigmenta. Odabrane točke prikazane su na isječku skeniranog područja na Slici 7.2.a pomoću oznaka  $T_1$  i  $T_2$ .

SDD-PIXE spektri točaka  $T_1$  i  $T_2$  su prikazani na Slikama 7.4.a i 7.4.b. Radi jasnijeg razumijevanja preklopanja Ba L emisijskih linija s K linijama Ti, Mn i Cr, Slika 7.4c dodatno prikazuje dio spektra točke  $T_2$  između Ca  $K\alpha$  i Fe  $K\alpha$  linija.

Za potrebe razlučivanja Ti K i Ba L linija simultano su izmjereni WD-PIXE spektri u energijskom području 4.4–5 keV prikazani na Slici 7.4d. Osim zasebno razlučenih Ba  $L\alpha_1$  i Ti  $K\alpha_1$

### 7.3. Rezultati



Slika 7.3: a) ED-SDD-PIXE i b) RBS spektri bijelog pigmenta uzorka iz crkve sv. Marije. Spektri su izdvojeni za područje označene na Ca elementnoj mapi na Slici 7.2.

linija, u WD-PIXE spektrima jasno su razdvojene i Ba  $L\alpha_1$  i  $L\alpha_2$  ( $\Delta E = 15.36$  eV) te Ti  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$  linije ( $\Delta E = 5.98$  eV).

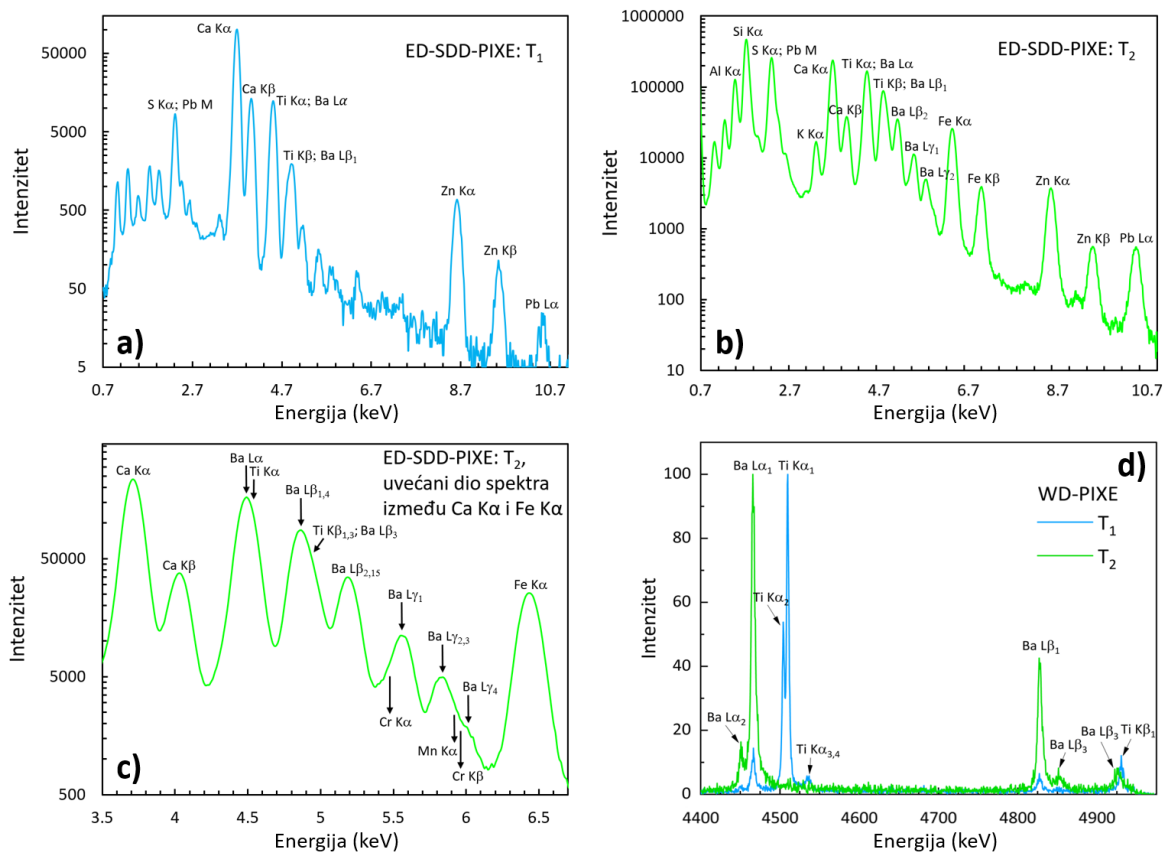
Iz WD-PIXE spektra točke T<sub>1</sub> svjetloplave linije unutar bijelog pigmenta (Slika 7.4.d) jasno je vidljivo da u tom mikropodručju dominira Ti, uz manji doprinos Ba. Analizom WD-PIXE spektra dobiven je omjer intenziteta Ba  $L\alpha$ /Ti  $K\alpha_1$  od  $(0.153 \pm 0.007)$ . Analiza SDD-PIXE spektra iste točke (Slika 7.4.a) rezultirala je omjerom intenziteta Ba  $L\alpha$ /Ti  $K\alpha_1$  od  $(0.2 \pm 0.1)$ , što je relativno povećanje od 24% u odnosu na vrijednost određenu iz WD-PIXE spektra.

Analiza SDD-PIXE spektra točke T<sub>2</sub> zelenog pigmenta (Slika 7.4.b) daje omjer intenziteta Ti  $K\alpha_1$ /Ba  $L\alpha$  od  $(0.04 \pm 0.01)$ . S druge strane, WD-PIXE spektar (Slika 7.4.d) ne pokazuje prisutnost Ti  $K\alpha$  linija. Prema procjeni granice detekcije (engl. *level of detection*, LOD) WD-PIXE spektrometra za Ti  $K\alpha$ , odgovarajući omjer Ti  $K\alpha_1$ (LOD)/Ba  $L\alpha$  iznosi  $(0.009 \pm 0.001)$ , što je oko 4.4 puta manje od omjera dobivenog iz ED-SDD spektra. Granica detekcije je procijenjena na temelju mjerenja nekoliko standardnih referentnih uzoraka s poznatim koncentracijama Ti.

Slika 7.5 prikazuje WD-PIXE spektar točke T<sub>2</sub> zelenog pigmenta za područje Cr  $K\alpha_1$ -Ba  $L\gamma_1$  linija nešto više energije. U spektru se vidi prisutnost Cr u niskoj koncentraciji. Omjer intenziteta Cr  $K\alpha_1$ /Ba  $L\gamma_1$  linija određen iz ovog spektra iznosi  $(0.16 \pm 0.03)$ . Uz pretpostavku eksperimentalno određenog omjera Ba  $L\gamma_1$ / $L\alpha$  od 0.067, slijedi da omjer intenziteta Cr  $K\alpha_1$ /Ba  $L\alpha$  linija iznosi  $(0.011 \pm 0.002)$ . Vrijednost istog omjera određenog prema SDD-PIXE spektru (Slika 7.4b) iznosi  $(0.0137 \pm 0.0007)$ , što je relativno povećanje od oko 21%.

Drugo područje s potencijalnim preklapanjem linija u ED-SDD-PIXE spektru nalazi se u ener-

### 7.3. Rezultati

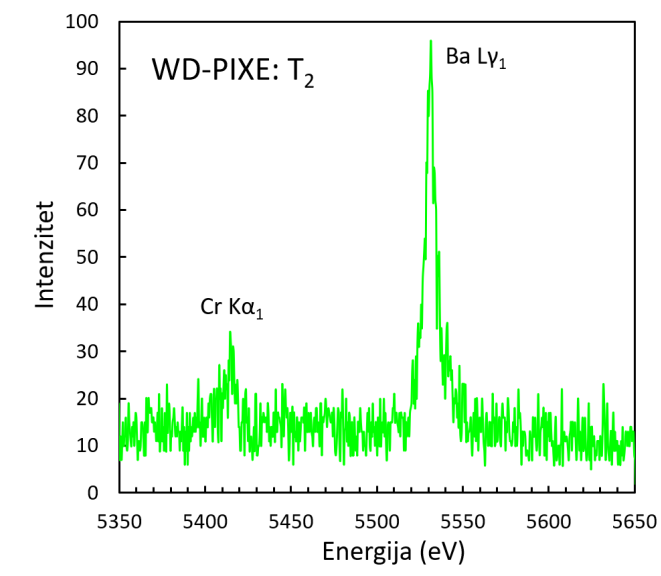


Slika 7.4: ED-SDD-PIXE spektri iz a) točke  $T_1$  svjetlo plave linije bijelog pigmenta i b) točke  $T_2$  zelenog pigmenta uzorka iz crkve sv. Marije. c) Uvećani dio spektra pod b) koji prikazuje preklapanje K linija lakih elemenata s L linijama Ba u energijskom području 4–6.5 keV. d) WD-PIXE spektri točaka  $T_1$  i  $T_2$  za energijsko područje Ba  $L\alpha$ -Ti  $K\beta$  emisijskih linija. Točke  $T_1$  i  $T_2$  su prikazane na isječku skeniranog područja uzorka na Slici 7.2.a.

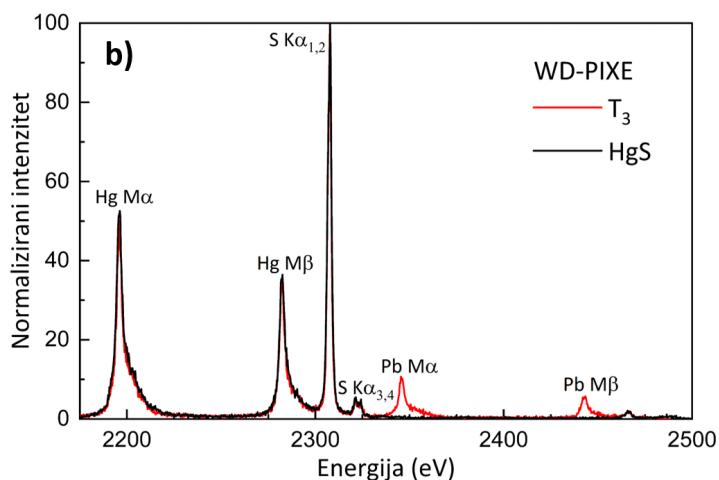
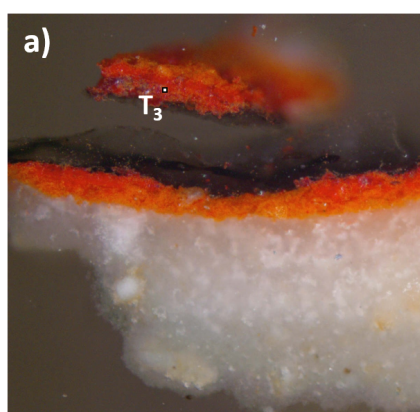
gijskom području S i Cl  $K\alpha$  linija. Tako je na crvenom pigmentu uzorka iz crkve sv. Roka odba-  
brana treća točka od interesa čiji SDD-PIXE spektar ukazuje na prisutnost Hg, S i Pb. Točka je  
označena kao  $T_3$  i prikazana na Slici 7.6.a.

Na Slici 7.6.b je prikazan WD-PIXE spektar te točke, gdje su Hg i Pb M linije jasno razdvojene  
od S  $K\alpha$  linija. Spektar točke  $T_3$  je uspoređen sa spektrom tablete HgS, spoja koji se često ko-  
risti kao crveni pigment. Doprinosi Hg i S u oba visokorazlučiva spektra se odlično podudaraju,  
što upućuje na to da crveni pigment na zidnoj slici odgovara upravo spoju HgS.

Dodatno, u WD-PIXE spektrima ovog energijskog područja se mogu razlučiti satelitske S  $K\alpha_3$  i  
 $K\alpha_4$  ( $\Delta E = 2.6$  eV), za čiji je omjer intenziteta poznato da ovisi o kemijskim efektima. Tako su  
Sánchez et al. [127] izvijestili o promjeni omjera intenziteta  $K\alpha_3/K\alpha_4$  za spojeve sa sumporom



Slika 7.5: WD-PIXE spektar točke T<sub>2</sub> zelenog pigmenta uzorka iz crkve sv. Marije za energijsko područje Cr Kα<sub>1</sub>-Ba Lγ<sub>1</sub> emisijskih linija. Točka T<sub>2</sub> je prikazana na isječku skeniranog područja uzorka na Slici 7.2.a.

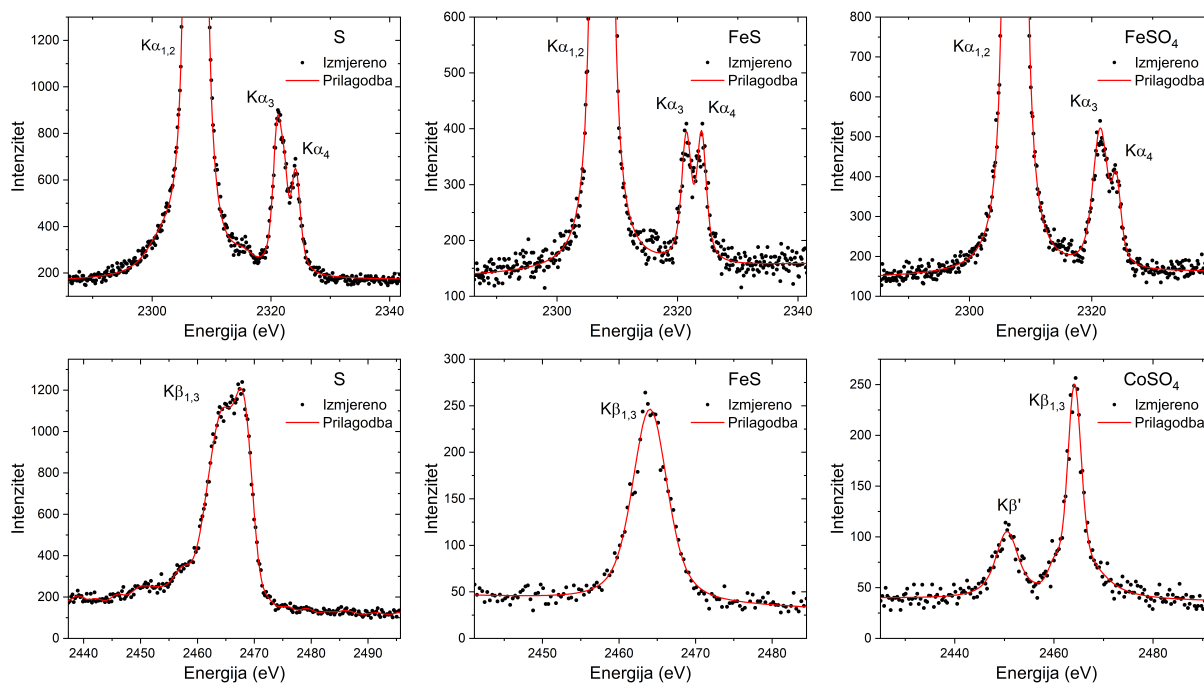


Slika 7.6: a) Odabrana točka T<sub>3</sub> crvenog pigmenta uzorka iz crkve sv. Roka za dodatnu WD-PIXE analizu u energijskom području Hg M-S K-Pb M emisijskih linija. b) Odgovarajući WD-PIXE spektar prikazane točke, zajedno s WD-PIXE spektrom uzorka čistog HgS, s kojim se u potpunosti podudara.

redom od najvećeg za oksidacijski broj +4, zatim za +6, do najmanjeg za oksidacijski broj -2.

Slika 7.7 prikazuje visokorazlučive spektre S Kα<sub>3</sub> i Kα<sub>4</sub> linija elementarnog sumpora (S<sup>0</sup>), jednog sulfata (S<sup>6+</sup>, CoSO<sub>4</sub>) i jednog sulfida (S<sup>2-</sup>, FeS) izmjerenih ranije prototipom korištenog WD-PIXE spektrometra [39]. Također su prikazana energijska područja pripadajućih S Kβ

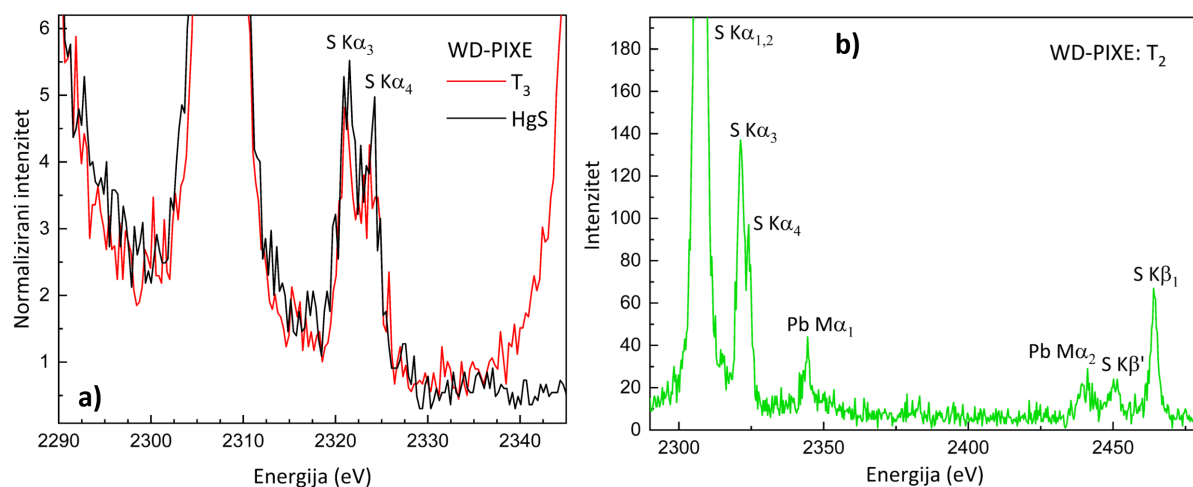
### 7.3. Rezultati



Slika 7.7: WD-PIXE spektri sumpora ( $S^0$ ), sulfata ( $S^{6+}$ ,  $CoSO_4$  i  $FeSO_4$ ) i sulfida ( $S^{2-}$ ,  $FeS$ ) izmjereni u okviru rada [39]. Gore: spektralno područje S  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  emisijskih linija. Dolje: spektralno područje S  $K\beta$  emisijske linije.

linija. Razlike u oblicima i intenzitetima prikazanih komponenti S K rendgenskih emisijskih spektara su očite među različitim kemijskim stanjima. Ove značajke mogu se iskoristiti za dodatnu kemijsku specijaciju sumpora analizom WD-PIXE spektara crvenog pigmenta ( $T_3$ ) te zelenog pigmenta ( $T_2$ ) naših uzoraka.

Slika 7.8 prikazuje WD-PIXE spektre s uvećanim prikazom područja S  $K\alpha_3$ - $K\alpha_4$  za točke  $T_3$  i  $T_2$ . Usporedba istih sa spektrima prikazanim na Slici 7.7 sugerira da je sumpor u crvenom pigmentu ( $T_3$ ) prisutan u obliku sulfida ( $S^{2-}$ ), a u zelenom pigmentu ( $T_2$ ) u obliku sulfata ( $S^{6+}$ ).



Slika 7.8: a) Uvećani prikaz S  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  emisijskih linija u WD-PIXE spektru točke T<sub>3</sub> crvenog pigmenta (Slika 7.6.b). b) Uvećani prikaz energijskog područja S  $K\alpha$ - $K\beta$  emisijskih linija u WD-PIXE spektru točke T<sub>2</sub> zelenog pigmenta.

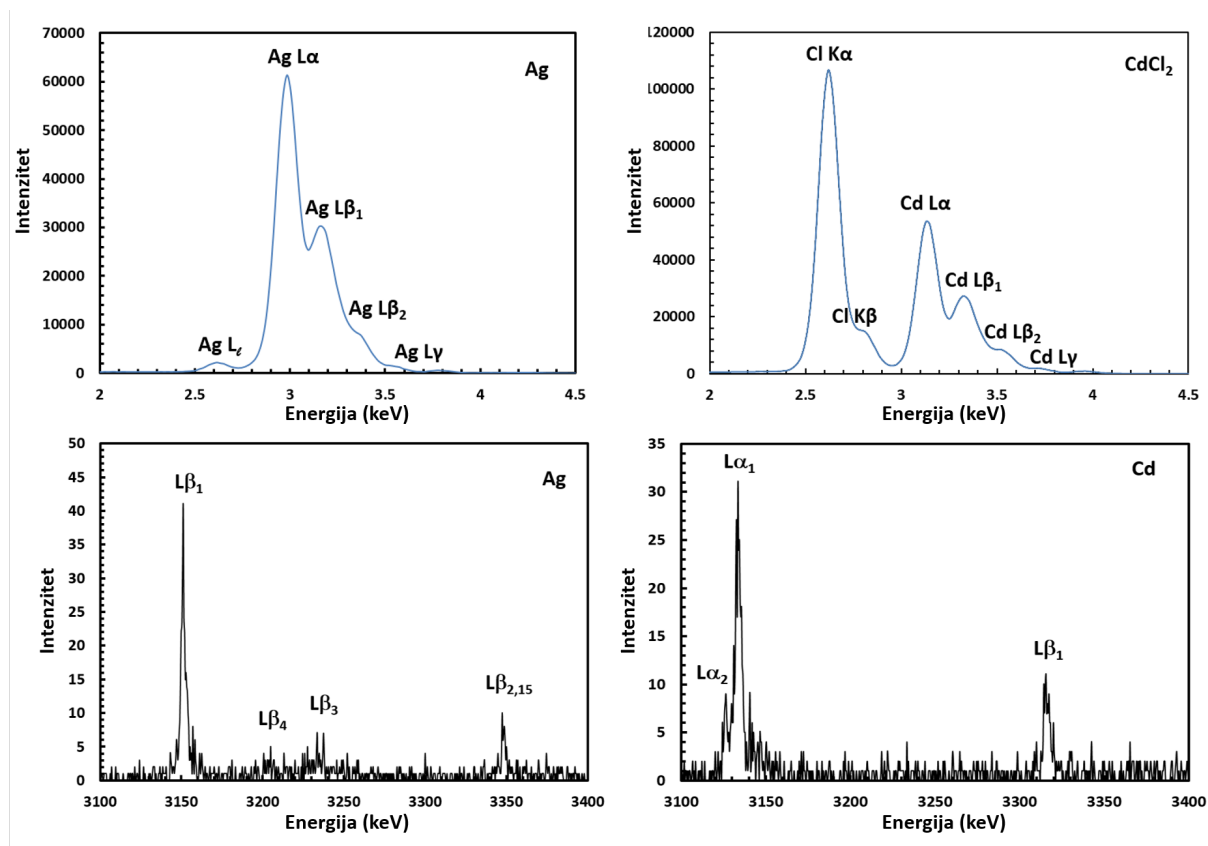
### 7.3.2 Razlučivanje preklapljenih Ag L i Cd L emisijskih linija

Kao preduvjet ispitivanju preklapanja L linija Ag i Cd u rendgenskim emisijskim spektrima pripremljenih tableta heterogenih smjesa prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08, izmjereni su ED-SDD-PIXE i WD-PIXE spektri debelih meta čistih  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , koji su prikazani na Slici 7.9. Energijski prozor WD-PIXE spektrometra postavljen je tako da obuhvati područje emisijskih linija Cd  $L\alpha$ - $L\beta_1$ , pri čemu Ag  $L\alpha$  linija ne upada u njega. U takvom postavu WD-PIXE spektrometar ima energijsku rezoluciju od 4.2 eV (FWHM(Cd  $L\alpha_1$ )), što omogućava razlučivanje Cd  $L\alpha_1$  i  $L\alpha_2$  linija razdvojenih za 6.81 eV.

Na Slikama 7.10 i 7.11 prikazane su 2D mape s dvaju skeniranih područja uzoraka heterogenih smjesa prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08. Skenirana područja su redom veličine  $2100 \mu\text{m} \times 2100 \mu\text{m}$  i  $840 \mu\text{m} \times 840 \mu\text{m}$ . U a) i b) elementnim mapama je prikazana prostorna raspodjela Cl i Ag, dok c)–g) RGB mape prikazuju prostorne odnose Al, Si, Ti, Fe, Cl, Ag i Cd. Očekivano je da prostorna raspodjela Cd prati onu Cl jer se u uzorku nalaze u obliku spoja  $\text{CdCl}_2$ .

Elementi poput Si, Ti i Fe, koji potiču iz praha XRF08, nisu homogeno raspodijeljeni u skeniranim područjima. Međutim, Al, porijeklom također iz XRF08, relativno je homogeno raspodijeljen, pa je njegov ukupan intenzitet korišten za procjenu broja upadnih protona pri mjerenju odgovarajućih 2D mapa, odnosno za određivanje akumuliranog protonskog naboja po pikselu za pojedinu mapu. Ti podaci su iskorišteni za procjenu LOD-a za Cd u slučajevima kada su razine

### 7.3. Rezultati

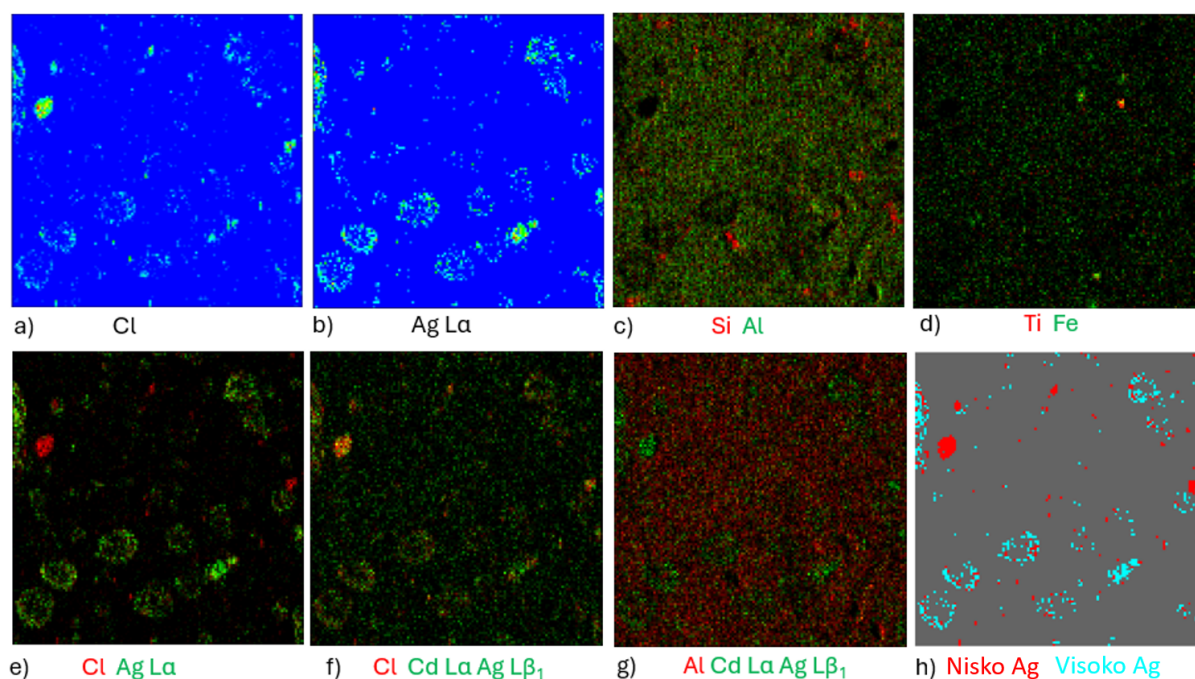


Slika 7.9: Ag i Cd L rendgenski spektri izmjereni pomoću ED-SDD (gore) i WD (dolje) PIXE spektrometara na tabletama prešanih prahova visoke čistoće  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Ag visoke, kao i granice kvantifikacije (engl. *level of quantification*, LOQ), koja je približno tri puta veća od LOD [128].

SOM multivarijantna analiza provedena na snimljenim 2D PIXE mapama rezultirala je h) mapama (Slika 7.10 i 7.11), koje prikazuju raspodjelu piksela sa identificiranim sličnim spektrima. Na prethodno obrađenim spektralnim slikama pokrenuta je toroidalna neuronska mreža dimenzija  $5 \times 5$  kroz 500 epoha, pri čemu su identificirane dvije spektralne komponente povezane s raspodjelama Ag, Cd i Cl.

Slika 7.12 prikazuje ED-SDD-PIXE spektre koji odgovaraju dvjema spektralnim komponentama identificiranim multivarijantnom analizom u dva različita skenirana područja. Spektri s niskim intenzitetom Ag L linija odgovaraju crvenim pikselima na slici 7.10h i zelenim pikselima na slici 7.11h, odnosno mikropodručjima koja sadrže male koncentracije Ag. Spektri povezani s visokim intenzitetom Ag L linija, koji pripadaju mikropodručjima s visokom koncentracijom Ag, odgovaraju plavim pikselima na Slici 7.10h i crvenim pikselima na Slici 7.11h. Valja istaknuti da je intenzitet Cl K $\alpha$  linije visok u svim spektrima, što ukazuje na prisutnost Cd

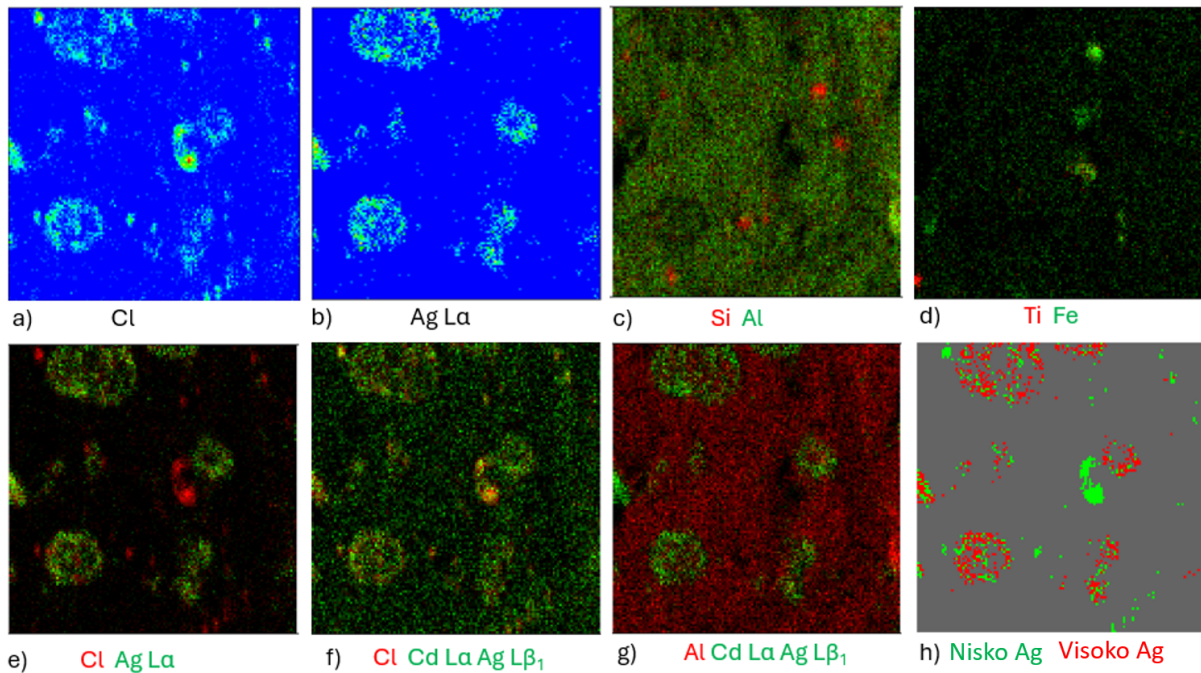


Slika 7.10: 2D mape prvog skeniranog područja ( $2100 \mu\text{m} \times 2100 \mu\text{m}$ ) uzoraka heterogene smjese prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08. a)–b) Elementne mape prostorne raspodjele Cl (a) i Cd, s kojim je vezan unutar praha  $\text{CdCl}_2$  i Ag L $\alpha$ . c)–g) RGB mape odnosa raspodjela elemenata Al, Si, Cl, Ag, Cd, Ti i Fe. h) Dvije spektralne komponente pridružene pikselima s Cl, Ag i Cd, identificirane SOM multivarijantnom analizom.

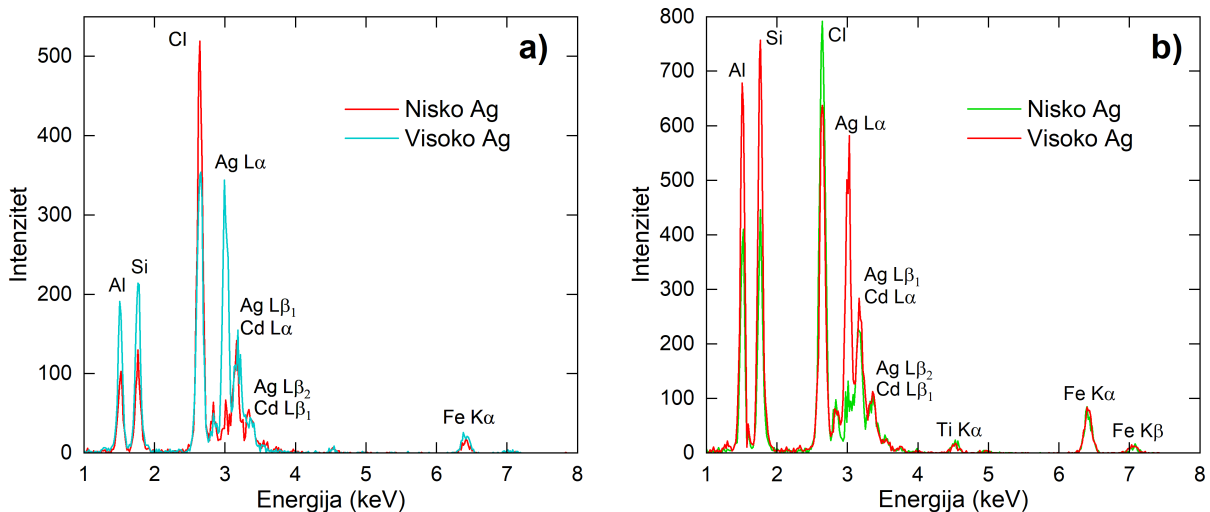
čak i u slučaju mikropodručja visoke Ag koncentracije u čijim se SDD-PIXE spektrima Cd L linije ne mogu razlučiti.

Semikvantitativna analiza SDD-PIXE spektra s visokim Ag (Slika 7.12.b, crveni spektar) drugog skeniranog područja rezultirala je omjerom relativnih koncentracija Ag i Cd od približno 10:1. Kada se Cd L $\alpha$  vrh nalazi na visokom Ag L $\beta_1$  vrhu, povećava se vrijednost Cd LOD u odnosu na spektar s niskim Ag koncentracijama. U provedenoj analizi Cd koncentracija iznosi otprilike dvostruku procijenjenu vrijednost Cd LOD, što je ispod Cd LOQ vrijednosti, odnosno kvantifikacija Cd nije pouzdana. S ciljem ispitivanja poboljšanja kvantitativne analize Cd primjenom WD-PIXE spektrometrije, u mikropodručjima visoke koncentracije Ag su stoga odabrane tri točke za dodatnu analizu WD-PIXE spektrometrom. Simultano snimljeni ED-SDD i WD-PIXE spektri u tim točkama su prikazani na Slici 7.13. Relativni omjer koncentracija Ag i Cd najveći je u prvoj točki (Mix1), a najmanji u trećoj (Mix3). Za jasan pregled preklapanja linija, Slika 7.14 prikazuje usporedbu oba spektra u trećoj točki za energijsko područje Ag L $\alpha$ -L $\beta$  linija.

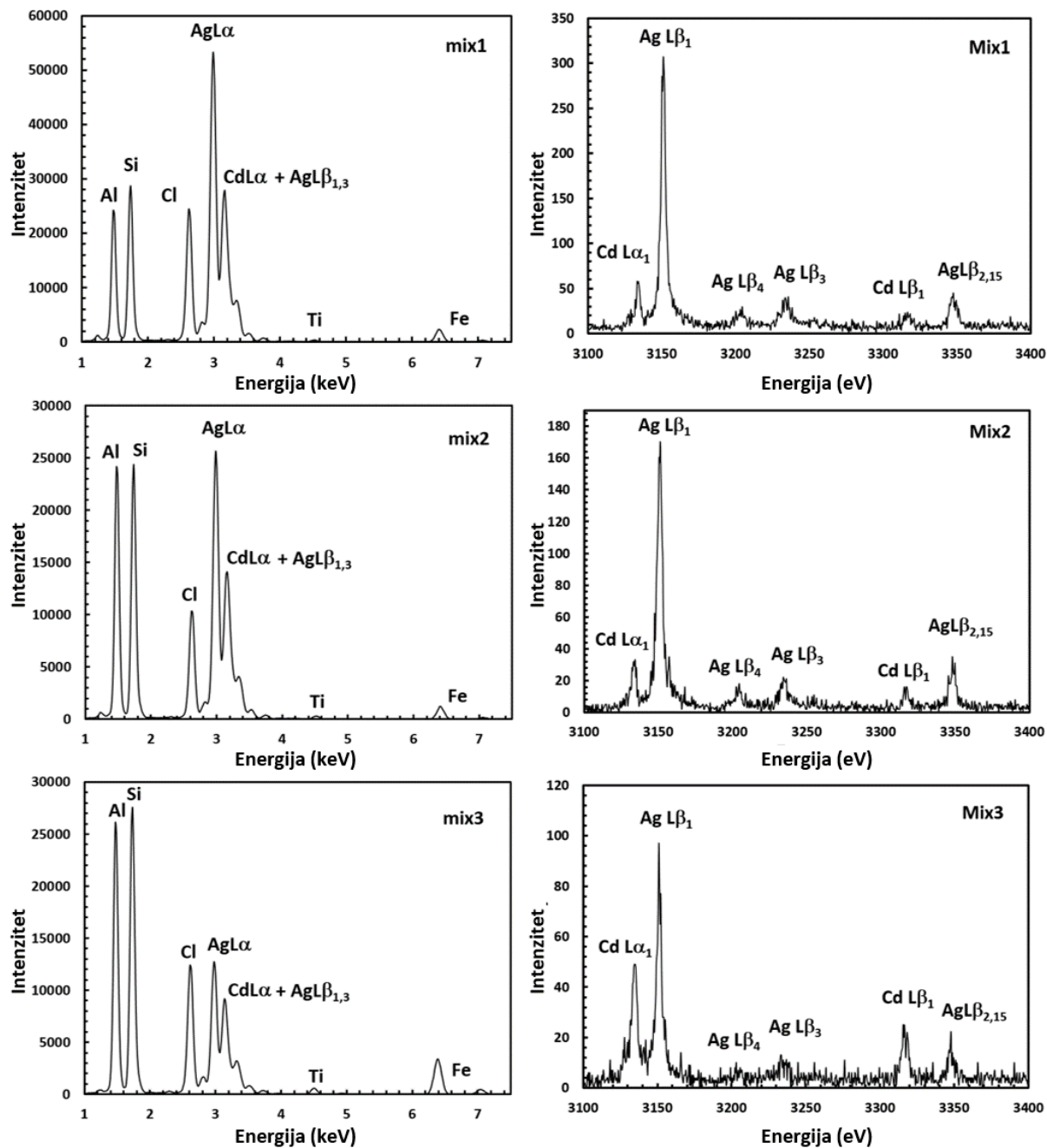
### 7.3. Rezultati



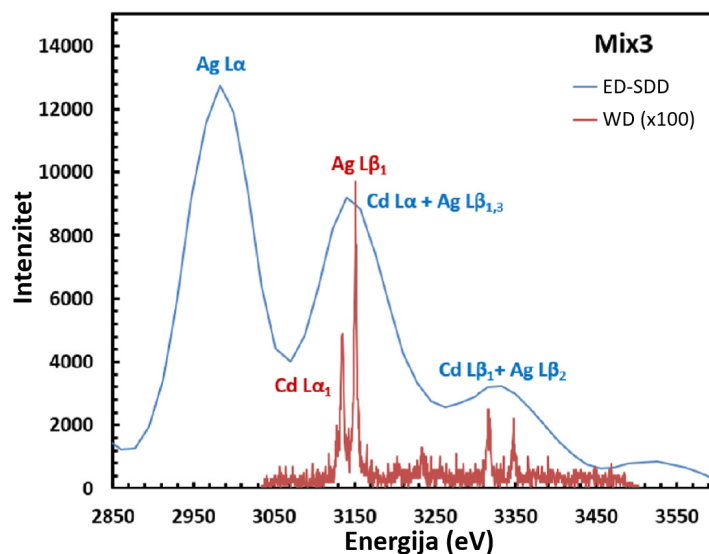
Slika 7.11: 2D mape drugog skeniranog područja ( $840 \mu\text{m} \times 840 \mu\text{m}$ ) uzoraka heterogene smjese prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08. a)–b) Elementne mape prostorne raspodjele Cl (a time i Cd, s kojim je vezan unutar praha  $\text{CdCl}_2$ ) i Ag L $\alpha$ . c)–g) RGB mape odnosa raspodjela elemenata Al, Si, Cl, Ag, Cd, Ti i Fe. h) Dvije spektralne komponente pridružene pikselima s Cl, Ag i Cd, identificirane SOM multivarijatom analizom.



Slika 7.12: Usporedba ED-SDD-PIXE spektara identificiranih SOM multivarijatom analizom, koji odgovaraju niskom i visokom udjelu Ag u a) prvom (Slika 7.10.h) i b) drugom (Slika 7.11.h) skeniranom području uzoraka heterogene smjese prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08.



Slika 7.13: ED-SDD-PIXE (lijevo) i WD-PIXE (desno) tri točke uzorka, heterogene smjese prahova  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  i XRF08, s visokom Ag koncentracijom i promjenjivim Cd koncentracijama.



Slika 7.14: Usporedba ED-SDD i WD-PIXE spektara treće točke uzorka (Slika 7.13, najdonji red) u energijskom području Ag L $\alpha$ -L $\beta$  linija.

Analize SDD-PIXE spektara triju točaka provedene su u programu GUPIXWIN iterativnom matričnom metodom uz dva različita odabira digitalnog filtera pozadine: s konstantnom i promjenjivom širinom. Rezultirajući omjeri koncentracija Ag i Cd te omjer Cd u odnosu na Cd LOD su prikazani u Tablici 7.2.

Iz prilagodbe WD-PIXE spektara odabranih točaka određene su površine vrhova koji pripadaju Cd L $\alpha_1$  te Ag L $\beta_1$ , L $\beta_3$ , L $\beta_4$  emisijskim linijama. Koristeći vrijednost omjera intenziteta Ag L $\beta_{1,3,4}$  i Ag L $\alpha$  od 0.5453 određenu iz Ag SDD-PIXE spektra (Slika 7.9), izračunat je omjer intenziteta Cd L $\alpha$ /Ag L $\alpha$ . Uz zanemarivanje malih razlika (na razini oko 9%) u rendgenskom fluorescentnom prinosu i kvantnoj efikasnosti CCD detektora za Cd i Ag, ti su omjeri korišteni za procjenu omjera koncentracija Ag prema Cd. Dobiveni omjeri su također prikazani u Tablici 7.2.

Pregledom rezultata dobivenih za tri različite točke, vidljivo je da se omjeri koncentracija Ag/Cd dobiveni analizom SDD-PIXE spektara približavaju pouzdanijim vrijednostima dobivenim iz odgovarajućih WD-PIXE spektara kako koncentracija Cd raste u odnosu na koncentraciju Ag. Analiza oba spektra daje slične rezultate kada omjer koncentracija Ag/Cd dosegne oko 3:1.

Nadalje, u SDD-PIXE spektrima Cd LOD jako ovisi o koncentraciji Ag, dok u WD-PIXE spektrima, zbog jasnog razdvajanja Cd i Ag L linija, te ovisnosti nema. Primjenom ranije opisanog postupka određivanja protonske doze po pikselu, gruba procjena Cd LOD vrijednosti za sva tri WD-PIXE spektra izmjerenih točaka izražena masenim udjelom iznosi oko 0.2%.

### 7.3. Rezultati

U WD-PIXE analizi LOD elementa čija je emisijska linija potpuno razlučena ovisi isključivo o intenzitetu pozadine ispod pripadajuće linije. Obzirom da je pozadina ispod Cd i Ag linija u WD-PIXE spektru gotovo konstantna, omjer Ag LOD/Cd LOD iznosi oko 1. U analizi SDD-PIXE spektara, taj omjer varira s omjerom koncentracija Ag i Cd i za izmjerene točke je znatno manji od 1.

Tablica 7.2: Omjer koncentracija Ag/Cd te omjeri  $(Ag/Cd)_{LOD}$  dobiveni analizama ED-SDD-PIXE i WD-PIXE spektara tri različite točke iz heterogene smjese prahova  $AgNO_3$ ,  $CdCl_2 \cdot xH_2O$  i XRF08 s visokom Ag koncentracijom i promjenjivim Cd koncentracijama. Za ED-SDD-PIXE spektre prikazani su rezultati GUPIXWIN analiza provedenih s dva različita digitalna filtra pozadine, a dodatno su prikazani i omjeri  $Cd/Cd_{LOD}$ .

	ED-SDD-PIXE						WD-PIXE	
	Konstantna širina filtra			Promjenjiva širina filtra			Ag/Cd	$(Ag/Cd)_{LOD}$
	Ag/Cd	$Cd/Cd_{LOD}$	$(Ag/Cd)_{LOD}$	Ag/Cd	$Cd/Cd_{LOD}$	$(Ag/Cd)_{LOD}$		
Mix1	12:1	4.8:1	0.05	–	–	0.02	19:1	$\approx 1$
Mix2	10:1	5:1	0.09	30:1	1.7:1	0.07	16:1	$\approx 1$
Mix3	2.9:1	16:1	0.15	3.8:1	12:1	0.12	3:1	$\approx 1$

## 8. Zaključak

U ovom radu je nedavno razvijen visokorazlučiv WD-PIXE spektrometar, sastavljen od ravnog analizatorskog difrakcijskog kristala i pozicijski osjetljivog CCD detektora te konstruiran za uporabu s ionskom mikroprobom, primjenjen na dva načina:

1. Individualno s ciljem istraživanja utjecaja kemijskih efekata i višestruke ionizacije na finu strukturu do sada slabo istraženih  $K\alpha$  rendgenskih emisijskih spektara spojeva Al, Mg i Na.
2. U kombinaciji s ED-SDD-PIXE i RBS tehnikama s ciljem dobivanja dodatnih informacija u mikroanalizi uzoraka radi povećanja pouzdanosti analize.

U prvom slučaju primjene WD-PIXE spektrometra provedeni su eksperimenti u kojima su izmjereni visokorazlučivi  $K\alpha$  PIXE spektri Al, Mg i Na, te njihovih odabranih spojeva, inducirani ionskim snopovima 2 MeV H i 3 MeV He. Dodatno, zbog najbolje energijske rezolucije postignute u mjerenju spektara Mg meta, Mg metal i oksid su izmjereni za pobudu s još nekoliko drugih energija ionskih snopova H i He s ciljem detaljnijeg ispitivanja utjecaja energije ionskog snopa na finu strukturu  $K\alpha$  PIXE spektara.

Za mjerenje emisijskih linija pojedinog elementa korišten je odgovarajući analizatorski difrakcijski kristal, ADP (101) ili Beril ( $10\bar{1}0$ ), te je njegova pozicija unutar spektrometra prilagođena. U spektrima induciranim H ionskim snopom uz dominantnu dijagramsku  $K\alpha_{1,2}$  emisijsku liniju jasno su razlučene samo satelitske linije  $KL^1$  grupe značajno manjeg intenziteta. Pobuda He ionskim snopom je rezultirala s dobro razlučenim satelitskim linijama i  $KL^1$  i  $KL^2$  grupe jačeg relativnog intenziteta.

Mjerenje kemijskog pomaka razlučenih linija provedeno je koristeći mete od interesa pomiješane s elementima energijski bliskih L emisijskih linija koje su uspješno snimljene u istom energijskom prozoru (Al K + Br L, Mg K + Ge L, Na K + Zn L) i koje su poslužile kao referentne linije pri inicijalnom određivanju energije  $K\alpha_{1,2}$  i  $K\alpha_3$  emisijskih linija meta od interesa. Uspješno su izmjereni kemijski pomaci dijagramskih ( $K\alpha_{1,2}$ ) i satelitskih linija odabranih spojeva u odnosu na metale. Izmjereni kemijski pomaci su manji od 1 eV. Također, izmjereni kemijski pomaci svih triju elemenata pokazuju statistički značajne varijacije ovisno o izmjenenom spoju.

U izmjerenim spektrima satelitska  $K\alpha_4$  linija je jedina čija je pozicija određena nezavisno za obje korištene pobude. Tako je odlično slaganje kemijskih pomaka  $K\alpha_4$  linije inducirane s 2

---

MeV H i s 3 MeV He u slučaju Al i Mg potvrdila da mehanizam pobude ne utječe na energiju rendgenskog emisijskog zračenja. Suprotno tome, vrijednosti kemijskih pomaka  $K\alpha_4$  linije određenih Na spojeva značajno se razlikuju za dvije korištene pobude, što upućuje na to da, zbog većeg preklapanja  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija, u Na metama ovim WD spektrometrom nije moguće odrediti energiju  $K\alpha_4$  linije s dovoljnom preciznošću.

Obzirom da kemijski pomaci energije emisijskih linija u spoju u odnosu na metal proizlaze iz promjena gustoće valentnih elektrona atoma unutar spoja, za Al spojeve je provedeno ispitivanje ovisnosti kemijskih pomaka dijagramskih  $K\alpha_{1,2}$  linija o efektivnom naboju na Al atomu. Izračuni efektivnog naboja su provedeni kroz vanjsku suradnju *ab initio* izračunima temeljenim na DFT-u. Dobivena je negativna linearna ovisnost, što je u skladu s opažanjima za ostale teže elemente treće periode.

Među različitim Al i Na metama nije izmjerena statistički značajna razlika u omjerima intenziteta satelitskih  $KL^1$  i  $KL^2$  grupa i dijagramske  $KL^0$  linije, uz iznimku metala Na. Male razlike među ostalim metama mogu se objasniti samoapsorpcijom rendgenskog zračenja u debelim metama. Isto vrijedi i za različite Mg mete pri pobudi s 2 MeV H. Međutim, pri pobudi Mg meta s 3 MeV He uočene su značajnije promjene u omjerima intenziteta  $KL^1/KL^0$  i  $KL^2/KL^0$ . Ne može se jasno utvrditi potječu li te razlike od kemijskih efekata ili su prvenstveno posljedica povećane zaustavne moći He i s time povezane samoapsorpcije rendgenskog zračenja u debelim metama. Usporedbom prosječnog intenziteta  $KL^i$  grupa satelitskih linija među trima izmjerenim elementima za pobude s 2 MeV H i 3 MeV He opažen je trend opadanja omjera  $KL^{1,2}/KL^0$  s porastom Z.

Za pobudu Mg i MgO meta H ionskim snopovima energije 2–3 MeV, uočena je blaga negativna korelacija omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  s energijom ionskog snopa. Pobuda Mg mete He ionskim snopovima energije 1.5–5 MeV rezultirala je snažnom varijacijom omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  i  $KL^2/KL^0$ , u rasponu od 279 % do 87 % odnosno od 202 % do 27 %. Opaženi trendovi odražavaju ovisnost udarnog presjeka za ionizaciju unutarnjih atomskih ljuski o tipu i energiji ionskog snopa.

Unutar  $KL^1$  grupe svih triju elemenata jasno su vidljive razlike u omjeru intenziteta  $K\alpha_4/K\alpha_3$  linija između metala i spojeva, što potvrđuje da se iste linije mogu praktično koristiti za pomoć pri kemijskoj analizi mete. Oblici  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija su vrlo slični za pobude s oba korištena iona. Zbog većeg intenziteta istih linija u WD-PIXE spektrima induciranim He ionskim snopom, oni predstavljaju efikasniji način ispitivanja njihovog omjera. U Mg WD-PIXE spektrima, gdje je postignuta najbolja energijska rezolucija, za pobudu s 3 MeV He uočena statistički značajna razlika među  $K\alpha_4/K\alpha_3$  omjerima  $Mg_2Si$  i  $MgB_2$  u odnosu na ostale spojeve dodatno je potvrdila

---

ovisnost ovog omjera o ionskom karakteru kemijske veze.

Sve precizno izmjerene pozicije i intenziteti  $K\alpha$  satelitskih emisijskih linija Al, Mg i Na pridonose izgradnji opsežnije i točnije baze podataka satelitskih rendgenskih emisijskih linija za H i He ione, koja je potrebna za poboljšanje prilagodbe i interpretacije standardnih ED PIXE spektara.

U drugom slučaju primjene WD-PIXE spektrometra provedena je mikroskopska analiza uzoraka u čijim su ED-SDD-PIXE spektrima u području energije 1–7 keV prisutna preklapanja emisijskih linija: S K, Pb M i Hg M linija; Ti K, Ba L i Cr K linija; te Ag L i Cd L linija. Eksperimenti su provedeni uz pobudu fokusiranim ionskim snopom 2 MeV H. U prvom dijelu svih eksperimenata su uzorci od interesa analizirani skenirajućim ionskim snopom te je mikroskopska raspodjela elemenata izmjerena prikupljanjem ED-SDD-PIXE i RBS 2D prostornih mapa. Na temelju prikupljenih 2D mapa pronađena su mikropodručja s ograničenjima u analizi ED-SDD-PIXE spektara zbog preklopljenih emisijskih linija. U drugom dijelu eksperimenata su točke s odabranim mikropodručja istovremeno analizirane WD-PIXE, ED-SDD-PIXE i RBS spektrometrima.

Za mjerenje energijskih prozora emisijskih linija elemenata od interesa WD-PIXE spektrometrom, korištena su tri različita analizatorska difrakcijska kristala: PET (002) za S K, Pb M i Hg M linije; Ge (220) za Ti K, Ba L i Cr K linije; te Si (111) za Ag L i Cd L linije. U izmjerenim visokorazlučivim WD-PIXE spektrima su uspješno razlučene sve emisijske linije od interesa.

U analizi pigmenata boje je demonstrirano kako dodatne informacije dobivene iz WD-PIXE spektara omogućuju pouzdaniju detekciju Ti i/ili Cr u mikropodručjima s prisutnim Ba te pouzdaniju detekciju S u mikropodručjima s prisustvom Hg i Pb. Dodatno je pokazano da se na temelju oblika i relativnih intenziteta jasno razlučenih  $S K\alpha_3$  i  $S K\alpha_4$  te  $S K\beta$  emisijskih linija može provesti kemijska specijacija S u odabranim mikropodručjima.

U analizi ED-SDD-PIXE spektara heterogenih smjesa sa Ag i Cd u svom sastavu utvrđena su značajna ograničenja u kvantitativnoj analizi Cd u mikropodručjima s dominantnom prisutnošću Ag. Uspješno je pokazano da se ta ograničenja mogu prevladati korištenjem istovremeno izmjerenih WD-PIXE spektara.

Sveukupno je ovim radom potvrđeno da se PIXE tehnika s WD spektrometrom koji ima dovoljno dobru energijsku rezoluciju može učinkovito koristiti za proučavanje utjecaja kemijskih efekata i višestruke ionizacije u  $K\alpha$  rendgenskim emisijskim spektrima elemenata niskog Z. Uz to je pokazano kako se modularna eksperimentalna stanica s WD-PIXE spektrometrom može koristiti kao novi komplementarni alat koji značajno poboljšava analitičke mogućnosti ionske

---

mikroprobe.

Provedena istraživanja zajedno doprinose razumijevanju granica primjenjivosti PIXE tehnike te otvaraju nove mogućnosti kemijske i elementne analize ionskim snopovima u laboratorijskim uvjetima.

## Popis literature

- [1] B. Schmidt and K. Wetzig. Materials analysis by ion beams. In *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*, pages 301–376. Springer, 2013.
- [2] J.L. Campbell. Particle-induced x-ray emission: PIXE. In Y. Wang and M. Nastasi, editors, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, pages 231–246. Materials Research Society, Warrendale, PA, 2nd edition, 2009.
- [3] S. Fazinić, T. Tadić, M. Vukšić, M. Rubel, P. Petersson, E. Fortuna-Zalešna, and A. Widdowson. Ion microbeam analyses of dust particles and codeposits from JET with the ITER-like wall. *Analytical Chemistry*, 90(9):5744–5752, 2018.
- [4] S. Fazinić, I. Božičević-Mihalić, G. Provas, T. Tadić, M. Rubel, E. Fortuna-Zalešna, A. Widdowson, and JET contributors. Micro-analyses of dust particles generated in the jet tokamak with the iter-like wall. *Nuclear Fusion*, 60(12):126031, 2020.
- [5] C. Jeynes, M.J. Bailey, N.J. Bright, M.E. Christopher, G.W. Grime, B.N. Jones, V.V. Palitsin, and R.P. Webb. “total IBA” – where are we? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 271:107–118, 2012.
- [6] C. Jeynes, V.V. Palitsin, M. Kokkoris, A. Hamilton, and G.W. Grime. On the accuracy of total-iba. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 465:85–100, 2020.
- [7] B. Schmidt and K. Wetzig. *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. Springer, Wien, 2013.
- [8] J.D. Jackson. Collisions between charged particles, energy loss, and scattering. In *Classical Electrodynamics*, pages 429–463. Wiley, 1999.
- [9] B. Schmidt and K. Wetzig. Ion-solid interactions. In *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*, pages 7–32. Springer, 2013.
- [10] J.A. Leavitt and L.C. Jr. McIntyre. Backscattering spectrometry. In Y. Wang and M. Nastasi, editors, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, pages 43–80. Materials Research Society, Warrendale, PA, 2nd edition, 2009.
- [11] W. Möller. Fundamentals of ion-solid interaction: A compact introduction. Technical Report HZDR-073, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, 2016. Wissenschaftlich-Technische Berichte, ISSN 2191-8708.
- [12] W.R. Leo. Passage of radiation through matter. In *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, pages 17–64. Springer, Berlin, 2nd edition, 1994.
- [13] J. Tirira, Y. Serruys, and P. Trocellier. *Basic Physical Processes of Elastic Spectrometry*. Plenum Press, 1996.
- [14] J.F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack. SRIM – the stopping and range of ions in matter, 1985.
- [15] R.D. Cowan. Complex atoms – the vector model. In *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, pages 93–141. University of California Press, Berkeley, 1981.
- [16] G. Zschornack. Physical fundamentals. In *Handbook of X-Ray Data*, pages 9–98. Springer, Berlin, 2007.
- [17] L. Mandić. *Kemijski učinci u K $\beta$  spektrima rentgenskog zračenja pobuđenog protonskim snopom u 3d elementima i njihovim spojevima*. PhD thesis, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2011.
- [18] S.P. Limandri, A.C. Carreras, R.D. Bonetto, and J.C. Trincavelli.  $k\beta$  satellite and forbidden transitions in elements with  $12 \leq z \leq 30$  induced by electron impact. *Phys. Rev. A*, 81:012504, Jan 2010.
- [19] T. Mukoyama and K. Taniguchi. Atomic excitation as the result of inner-shell vacancy production. *Phys. Rev. A*, 36:693–698, Jul 1987.
- [20] B. K. Agarwal. Characteristic x-rays. In *X-Ray Spectroscopy*, pages 51–104. Springer, Berlin, 2nd edition, 1991.

- [21] A. Langenberg and R. L. Watson. Study of  $mg\ k\alpha$  x-ray multiplet structure observed in ion-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 23:1177–1187, Mar 1981.
- [22] J.L. Campbell, N.I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, and J.A. Maxwell. The guelph pixe software package iv. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(20):3356–3363, 2010.
- [23] Oxford Instruments. Silicon drift detector (SDD). <https://www.oxford-instruments.com>. Online resource.
- [24] Y. Liao. Practical electron microscopy and database. <https://www.globalsino.com/EM/page2532.html>, 2006.
- [25] J. Uhlig, W. B. Doriese, J. W. Fowler, D. S. Swetz, C. Jaye, D. A. Fischer, C. D. Reintsema, D. A. Bennett, L. R. Vale, U. Mandal, G. C. O’Neil, L. Miaja-Avila, Y. I. Joe, A. El Nahhas, W. Fullagar, F. Parnefjord Gustafsson, V. Sundström, D. Kurunthu, G. C. Hilton, D. R. Schmidt, and J. N. Ullom. High-resolution X-ray emission spectroscopy with transition-edge sensors: present performance and future potential. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(3):766–775, 2015.
- [26] W. B. Doriese, P. Abbamonte, B. K. Alpert, D. A. Bennett, E. V. Denison, Y. Fang, D. A. Fischer, C. P. Fitzgerald, J. W. Fowler, J. D. Gard, J. P. Hays-Wehle, G. C. Hilton, C. Jaye, J. L. McChesney, L. Miaja-Avila, K. M. Morgan, Y. I. Joe, G. C. O’Neil, C. D. Reintsema, F. Rodolakis, D. R. Schmidt, H. Tatsuno, J. Uhlig, L. R. Vale, J. N. Ullom, and D. S. Swetz. A practical superconducting-microcalorimeter x-ray spectrometer for beamline and laboratory science. *Review of Scientific Instruments*, 88(5):053108, 2017.
- [27] W.H. Bragg and W.L. Bragg. The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society A*, 88:428–438, 1913.
- [28] H. H. Johann. Die erzeugung lichtstarker Röntgenspektren mit hilfe von konkavkristallen. *Zeitschrift für Physik*, 69:185–206, 1931.
- [29] Torsten Johansson. Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer. *Zeitschrift für Physik*, 82:507–528, 1933.
- [30] L. von Hámos. Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren. *Naturwissenschaften*, 21:187–188, 1933.
- [31] Teledyne Imaging. CCD image sensor technology. <https://www.teledyneimaging.com>. Online resource.
- [32] I. Bogdanović Radović. Ruđer bošković institute accelerator facility. *Nuclear Physics News*, 30(2):4–9, 2020.
- [33] M. Jakšić, I. Bogdanović Radović, M. Bogovac, V. Desnica, S. Fazinić, M. Karlušić, Z. Medunić, H. Muto, Ž. Pastuović, Z. Siketić, N. Skukan, and T. Tadić. New capabilities of the zagreb ion microbeam system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 260(1):114–118, 2007.
- [34] D. Cosic, M. Bogovac, and M. Jakšić. Data acquisition and control system for an evolving nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 451:122–126, 2019.
- [35] S. Fazinić, M. Jakšić, L. Mandić, and J. Dobrinčić. Chemical dependence of second-order radiative contributions in the  $k\beta$  x-ray spectra of vanadium and its compounds. *Phys. Rev. A*, 74:062501, Dec 2006.
- [36] L. Mandić, S. Fazinić, and M. Jakšić. Chemical effects on the  $k\beta''$  and  $k\beta_{2,5}$  x-ray lines of titanium and its compounds. *Phys. Rev. A*, 80:042519, Oct 2009.
- [37] S. Fazinić, L. Mandić, M. Kavčič, and I. Božičević. Crossover and valence band  $k\beta$  x-rays of chromium oxides. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66(6):461–469, 2011.
- [38] S. Fazinić, L. Mandić, M. Kavčič, and I. Božičević. Parametrization of  $k\beta''$  and  $k\beta_{2,5}$  x-ray contributions in  $k\beta$  spectra of 3d transition metal compounds. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:2467–2476, 2011.
- [39] I. Božičević Mihalić. *Visokorazlučiva spektrometrija rendgenskog zračenja na ionskoj mikroprobi*. PhD thesis, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.

- [40] S. Fazinić, I. Božičević Mihalić, T. Tadić, D. Cosic, M. Jakšić, and D. Mudronja. Wavelength dispersive  $\mu$ PIXE setup for the ion microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 363:61–65, 2015. 14th International Conference on Particle Induced X-ray Emission.
- [41] I. Božičević Mihalić, S. Fazinić, T. Tadić, D. Cosic, and M. Jakšić. Study of ion beam induced chemical effects in silicon with a downsized high resolution x-ray spectrometer for use with focused ion beams. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31:2293–2304, 2016.
- [42] J.L. Campbell and T. Papp. Widths of the atomic  $k-n_7$  levels. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77:1–56, 2001.
- [43] GreatEyes GmbH. GreatEyes CCD camera specifications. <https://www.greateyes.de>. Online resource.
- [44] M.E. Dinardo, A. Piazzalunga, L. Braicovich, V. Bisogni, C. Dallera, K. Giarda, M. Marcon, A. Tagliaferri, and G. Ghiringhelli. Gaining efficiency and resolution in soft x-ray emission spectrometers thanks to directly illuminated ccd detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 570(1):176–181, 2007.
- [45] G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, C. Dallera, G. Trezzi, L. Braicovich, T. Schmitt, V. N. Strocov, R. Betemps, L. Patthey, X. Wang, and M. Grioni. Saxes, a high resolution spectrometer for resonant x-ray emission in the 400–1600eV energy range. *Review of Scientific Instruments*, 77(11):113108, 2006.
- [46] J. Baumann, R. Gnewkow, S. Staeck, V. Szwedowski-Rammert, C. Schlesiger, I. Mantouvalou, and B. Kanngießner. Photon event evaluation for conventional pixelated detectors in energy-dispersive x-ray applications. *J. Anal. At. Spectrom.*, 33:2043–2052, 2018.
- [47] A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan. *X-Ray Spectra and Chemical Binding*. Springer-Verlag, 1989.
- [48] W. Malzer, D. Grotzsch, R. Gnewkow, C. Schlesiger, F. Kowalewski, B. Van Kuiken, S. DeBeer, and B. Kanngiesser. A laboratory spectrometer for high throughput X-ray emission spectroscopy in catalysis research. *Rev. Sci. Instrum.*, 89:113111, 2018.
- [49] C. Schlesiger, S. Praetz, R. Gnewkow, W. Malzer, and B. Kanngiesser. Recent progress in the performance of HAPG based laboratory EXAFS and XANES spectrometers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 35:2298–2304, 2020.
- [50] P. Zimmermann, S. Peredkov, P. M. Abdala, S. DeBeer, M. Tromp, C. Muller, and J. A. van Bokhoven. Modern X-ray spectroscopy: XAS and XES in the laboratory. *Coord. Chem. Rev.*, 423:213466, 2020.
- [51] W. M. Holden, E. P. Jahrman, N. Govind, and G. T. Seidler. Probing sulfur chemical and electronic structure with experimental observation and quantitative theoretical prediction of  $K\alpha$  and valence-to-core  $K\beta$  X-ray emission spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 124:5415–5434, 2020.
- [52] C. J. Pollock and S. DeBeer. Valence-to-core X-ray emission spectroscopy: a sensitive probe of the nature of a bound ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:5594–5601, 2011.
- [53] J. E. Abramson, W. M. Holden, R. A. Rivera-Maldonado, A. Velian, B. M. Cossairt, and G. T. Seidler. A laboratory X-ray emission spectrometer for phosphorus  $K\alpha$  and  $K\beta$  study of air-sensitive samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, 38:1125–1134, 2023.
- [54] W. Błachucki, J. Czapla-Masztafiak, J. Sa, and J. Szlachetko. A laboratory-based double X-ray spectrometer for simultaneous X-ray emission and X-ray absorption studies. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34:1409–1415, 2019.
- [55] Y. Kayser, W. Błachucki, J. C. Dousse, J. Horszowska, M. Neff, and V. Romano. Laboratory-based micro-X-ray fluorescence setup using a von Hamos crystal spectrometer and a focused beam X-ray tube. *Rev. Sci. Instrum.*, 85:043101, 2014.
- [56] Z. Nemeth, J. Szlachetko, E. G. Bajnoczi, and G. Vanko. Laboratory von Hamos X-ray spectroscopy for routine sample characterization. *Rev. Sci. Instrum.*, 87:103105, 2016.
- [57] A. Zymaková, V. Kantarelou, S. Stanček, D. Bursak, A. Danielisová, D. F. Anagnostopoulos, M. G. Žaková, W. Błachucki, J. Andreasson, and D. Margarone. A fast-integrated x-ray emission spectrometer dedicated to the investigation of Pt presence in gold Celtic coins (3rd–1st century BCE). *X-Ray Spectrom.*, 52:401–411, 2023.

- [58] G. T. Seidler, D. R. Mortensen, A. J. Remesnik, J. I. Pacold, N. A. Ball, N. Barry, M. Styczinski, and O. R. Hoidn. A laboratory-based hard x-ray monochromator for high-resolution x-ray emission spectroscopy and x-ray absorption near edge structure measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 85:113906, 2014.
- [59] Z. Y. Guo, Y. J. Zhang, W. Xu, S. X. Jin, X. L. Gan, H. Zhang, D. L. Chen, and Q. J. Jia. A von Hamos full-cylindrical spectrometer based on striped Si/Ge crystal for advanced x-ray spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 94:023102, 2023.
- [60] K. Isakovic, M. Petric, A. Rajh, Z. Rupnik, M. Ribic, K. Bucar, P. Pelicon, P. Pongrac, V. Bocaj, and M. Kavcic. A parallel-beam wavelength-dispersive X-ray emission spectrometer for high energy resolution in-air micro-PIXE analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 38:1164–1172, 2023.
- [61] F. de Groot. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy. *Chem. Rev.*, 101:1779, 2001.
- [62] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, and E. Förster.  $K\alpha_{1,2}$  and  $K\beta_{1,3}$  X-ray emission lines of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A*, 56:4554, 1997.
- [63] A. Käyhkö et al. *X-Ray Spectrom.*, 47:475, 2018.
- [64] J. Kawai et al. *Anal. Sci.*, 21:865, 2005.
- [65] T. Konishi et al. *Anal. Sci.*, 21:861, 2005.
- [66] T. Mukoyama et al. *X-Ray Spectrom.*, 29:413, 2000.
- [67] E. Öz et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 279:529, 2009.
- [68] S. Fazinić et al. *Spectrochim. Acta, Part B*, 195:106506, 2022.
- [69] J. Badro et al. *Science*, 305:383, 2004.
- [70] S. Fukushima et al. *Mikrochim. Acta*, 155:141, 2006.
- [71] Y. Ito, T. Tochio, M. Yamashita, S. Fukushima, T. Shoji, K. Slabkowska, et al. Intensity ratio of  $\frac{K\beta}{K\alpha}$  in selected elements from mg to cu, and the chemical effects of cr  $K\alpha_{1,2}$  diagram lines and cr  $\frac{K\beta}{K\alpha}$  intensity ratio in cr compounds. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(6), 2023.
- [72] S. I. Salem, T. H. Falconer, and R. W. Winchell.  $\frac{K\beta}{K\alpha}$  radiative-transition-probability ratios for elements of low atomic numbers in amorphous and crystal forms. *Phys. Rev. A*, 6:2147–2150, Dec 1972.
- [73] D.J.T. Cureatz, M. Kavčič, M. Petric, K. Isaković, I. Božičević Mihalić, M.R. Ramos, S. Fazinić, and J.L. Campbell. Improving the accuracy of alpha particle induced x-ray emission analysis: The role of multiple ionization k x-ray satellites. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 194:106483, 2022.
- [74] S. Fazinić, I. Božičević Mihalić, A. Mioković, M.R. Ramos, and M. Petric. Influence of chemical effects on al high-resolution  $k\alpha$  x-ray spectra in proton and alpha particle induced x-ray spectra. *J. Anal. At. Spectrom.*, 38:2179–2187, 2023.
- [75] A. Mioković, I. Božičević Mihalić, S. Fazinić, and M.R. Ramos. The influence of multiple ionization and chemical effects on magnesium  $k\alpha$  x-ray spectra in high-resolution proton and alpha PIXE measurements. *J. Anal. At. Spectrom.*, 41:666–674, 2026.
- [76] R. D. Deslattes, E. G. Kessler, P. Indelicato, L. De Biliy, E. Lindroth, and J. Anton. X-ray transition energies: new approach to comprehensive evaluation. *Rev. Mod. Phys.*, 75:35–99, 2003.
- [77] S. Lafuerza et al. Chemical sensitivity of  $K\beta$  and  $K\alpha$  X-ray emission from a systematic investigation of iron compounds. *Inorg. Chem.*, 59:12518, 2020.
- [78] A. Iwata, K. Yuge, and J. Kawai. Intensity correction of WD-XRF spectra from  $2\theta$  to energy. *X-Ray Spectrometry*, 42(1):16–18, 2013.
- [79] B. L. Henke et al. X-ray interactions: Photoabsorption, scattering, transmission, and reflection. [https://henke.lbl.gov/optical\\_constants/filter2.html](https://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html). Online database.
- [80] Systat Software Inc. PeakFit – peak separation and analysis software.
- [81] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11:431–441, 1963.
- [82] M. Petric and M. Kavčič. Chemical speciation via x-ray emission spectroscopy in the tender x-ray range. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31:450–457, 2016.

- [83] R. Alonso Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, L. G. M. Pettersson, and P. Glatzel. Electronic structure of sulfur studied by x-ray absorption and emission spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 81(15):6516–6525, 2009.
- [84] D. F. Anagnostopoulos et al. *J. Appl. Phys.*, 123:065105, 2018.
- [85] E. Asada. An investigation on the energy shifts of  $k\alpha_{1,2}$  emission lines of sodium, magnesium, aluminum, and silicon. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 12:1946, 1973.
- [86] P. G. Burkhalter et al. *Phys. Rev. A*, 6:2093, 1972.
- [87] W.L. Baun and Fischer D.W. Influence of chemical combination on aluminium k diagram and non-diagram lines.
- [88] A. I. Demehin. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, page 907, 1975.
- [89] C. K. Suresh et al. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 33:1645, 2000.
- [90] A. Jain et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1:011002, 2013.
- [91] T. D. Kühne et al. CP2K: An electronic structure and molecular dynamics software package. *Journal of Chemical Physics*, 152:194103, 2020.
- [92] J. VandeVondele and J. Hutter. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phase. *Journal of Chemical Physics*, 127:114105, 2007.
- [93] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54:1703–1710, 1996.
- [94] J. P. Perdew et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100:136406, 2008.
- [95] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44:129–138, 1977.
- [96] D. W. Fischer and W.L. Baun.
- [97] R.L. Watson, A. Langenberg, and F.E. Jenson. Environmental effects on multiplet structure of mg  $k\alpha$  x-ray satellites. *Japanese Journal of Applied Physics*, 17:93–96, 1978.
- [98] V. Radha Krishna Murty, V. Gopalakrishna, M. L. N. Raju, B. Mallikarjuna Rao, K. Parthasaradhi, M. V. R. Murti, and K. S. Rao.  $I(k\alpha_4)/I(k\alpha_3)$  x-ray satellite intensity ratios in mg by photon excitation. *Phys. Rev. A*, 38:2171–2173, Aug 1988.
- [99] Matjaž Kavčič. Multiple ionization x-ray satellites of ti and its binary oxides in alpha particle pixe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 477:19–22, 2020.
- [100] Multiple ionization x-ray satellites of magnesium, aluminum and silicon in alpha particle pixe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 428:9–16, 2018.
- [101] E. Mikkola, O. Keski-Rahkonen, J. Lahtinen, and K. Reinikainen. Determination of the  $k_{12} - 13$  x-ray multiplet structure in na, mg, and al. *Physica Scripta*, 28(2):188, aug 1983.
- [102] J. Utriainen, M. Linkoaho, E. Rantavuori, T. Åberg, and G. Graeffe. Relative intensities of  $k\alpha$  satellites in x-ray fluorescence spectra of na, mg, al and si. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 23(8):1178–1182, 1968.
- [103] K. Parthasaradhi, G. Ramesh Babu, V. Radha Krishna Murty, M.V.R. Murti, and K.S. Rao.  $K\alpha$  x-ray satellite spectrum of mg excited by photons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 255(1):54–55, 1987.
- [104] O. Mauron, J.-Cl. Dousse, J. Hozowska, J. P. Marques, F. Parente, and M. Polasik.  $l$ -shell shake processes resulting from  $1s$  photoionization in elements  $11 < z < 17$ . *Phys. Rev. A*, 62:062508, 2000.
- [105] M O Krause and J G Ferreira.  $K$  x-ray emission spectra of mg and al. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 8(12):2007, 1975.
- [106] Z. Fan, H-N. Ho, R. Szczesny, W-R. Liu, and D.H. Gregory. Rapid, energy-efficient and pseudomorphic microwave-induced-metal-plasma (MIMP) synthesis of  $mg_2si$  and  $mg_2ge$ . *CrystEngComm*, 24:5801–5809, 2022.

- [107] J.M Osorio-Guillén, S.I Simak, Y Wang, B Johansson, and R Ahuja. Bonding and elastic properties of superconducting  $\text{MgB}_2$ . *Solid State Communications*, 123(6):257–262, 2002.
- [108] T Aberg, G Graeffe, J Utriainen, and M Linkoaho. The x-ray k emission spectrum of sodium and of fluorine in some alkali halides. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(5):1112, may 1970.
- [109] O Keski-Rahkonen, K Reinikainen, and E Mikkola. The  $k\alpha$  and  $k\beta$  x-ray spectra of sodium in metal and some compounds. *Physica Scripta*, 28(2):179, 1983.
- [110] M.S. Banna and D.A. Shirley. On the use of yttrium and sodium anodes in photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(1):23–34, 1976.
- [111] L.G. Parratt.  $k\alpha$  satellite lines. *Phys. Rev.*, 50:1–15, Jul 1936.
- [112] R L Watson, B B Bandong, J M Sanders, and K Parthasaradhi. K x-ray spectra of sodium excited by heavy charged particles. *Physica Scripta*, 31(3):184, 1985.
- [113] I Božičević Mihalić, A Mioković, M Rodriguez Ramos, D Cosic, D Mudronja, M Tkalčević, and S Fazinić. Upgrade of the ion beam analysis end-station with the wavelength dispersive x-ray spectrometer for use with the focused mev ion beams. *Measurement*, 238:115325, 2024.
- [114] I Božičević Mihalić, A Mioković, M. C. Masekane, and S. Fazinić. Analysis of cd and ag clusters by concurrent standard and high-resolution micro-pixe spectroscopy. *Radiation Physics and Chemistry*, 229:112480, 2025.
- [115] G. Zschornack. *Handbook of X-ray Data*. Springer, 2007.
- [116] M. S. Kern, M. L. Boron, and J. D. Weidenhamer. Buyer beware: Inexpensive, high cadmium jewelry can pose severe health risks. *Science of The Total Environment*, 764:142926, 2021.
- [117] M. Pouzar, M. Zvolská, O. Jarolím, and L. Audrlická Vavrušová. The health risk of cd released from low-cost jewelry. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(5), 2017.
- [118] International Atomic Energy Agency, Physics Section. Worldwide open proficiency test for X-ray fluorescence laboratories PTXRFIAEA08: Determination of minor and trace elements in natural soil, 2014.
- [119] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, P. Walter, and J. Susini. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B*, 62(1):63–68, 2007.
- [120] T. Kohonen. Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biological Cybernetics*, 43(1):59–69, 1982.
- [121] I. Božičević Mihalić, S. Fazinić, M. Barac, A.G. Karydas, A. Migliori, D. Doračić, V. Desnica, D. Mudronja, and D. Krstić. Multivariate analysis of pixe + xrf and pixe spectral images. *J. Anal. At. Spectrom.*, 36:654–667, 2021.
- [122] D. Ballabio and M. Vasighi. A matlab toolbox for self organizing maps and supervised neural network learning strategies. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 118:24–32, 2012.
- [123] M. Blaauw, J. L. Campbell, S. Fazinić, M. Jakšić, I. Orlić, and P. Van Espen. The 2000 IAEA intercomparison of PIXE spectrum analysis software. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 189:113–122, 2002.
- [124] M. Mayer. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. *AIP Conference Proceedings*, 475:541–544, 1997.
- [125] E. Rauhala, N. P. Brooks, T. Butz, P. Goppelt-Langer, C. Jeynes, E. Lehmann, G. Pepponi, I. B. Radovic, A. Simon, E. Szilágyi, and A. L. Thomann. Status of ion beam data analysis and simulation software. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 244:436–456, 2006.
- [126] J.A. Maxwell and J.L. Campbell. Improvements to the top-hat filter approach for pixe background removal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189(1):143–147, 2002.
- [127] E. Sánchez, M. Torres Deluigi, and G. Castellano. Binding effects in sulfur  $k\alpha$  and  $k\beta$  x-ray emission spectra. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34:274–283, 2019.
- [128] J. Inczedy, T. Lengyel, and A. M. Ure. *Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules 1997*. Blackwell Science, Oxford, 3rd edition, 1997.

## Životopis autora s popisom objavljenih radova autora

Anja Mioković rođena je 3. veljače 1997. u Zagrebu. Pohađala je prirodoslovno-matematičku V. gimnaziju. Studij fizike, istraživačkog smjera, upisala je 2015. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF) Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je 2022. godine pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Vedrana Đereka. Iste godine zapošljava se kao asistentica u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković te upisuje doktorski studij nuklearne fizike na PMF-u. Glavno područje njezina dosadašnjeg znanstvenog rada jest čestica inducirana emisija rendgenskog zračenja, a bavila se i drugim primjenama tehnika analize materijala ionskim snopom u okviru rada laboratorija.

Popis objavljenih radova:

- A. Mioković, I. Božičević Mihalić, S. Fazinić, M. Rodriguez Ramos. *The Influence of Multiple Ionization and Chemical Effects on Magnesium  $K\alpha$  X-Ray Spectra in High-Resolution Proton and Alpha PIXE Measurements*. J. Anal. At. Spectrom., 41 (2026), 666-674.
- I. Božičević Mihalić, A. Mioković, M. Rodriguez Ramos, D. Cosic, D. Mudronja, M. Tkalčević, S. Fazinić. *Upgrade of the ion beam analysis end-station with the wavelength dispersive X-ray spectrometer for use with the focused MeV ion beams*. Measurement, 238 (2024), 115325, 11.
- I. Božičević Mihalić, A. Mioković, M. C. Masekane, S. Fazinić. *Analysis of Cd and Ag clusters by concurrent standard and high-resolution micro-PIXE spectroscopy*. Radiat. Phys. Chem., 229 (2025), 112480.
- S. Fazinić, I. Božičević Mihalić, A. Mioković, M. Rodriguez Ramos, M. Petric. *Influence of chemical effects on Al high-resolution  $K\alpha$  X-ray spectra in proton and alpha particle induced X-ray spectra*. J. Anal. At. Spectrom., 38(2023), 10, 2179-2187.
- M. C. Masekane, I. Bogdanović Radović, I. Božičević Mihalić, A. Mioković, S. Jonas Molo, M. Msimanga, S. Fazinić. *Experimental subshell vacancies in a multiply ionised Sn atom by heavy ion impact*. Radiat. Phys. Chem., 226 (2025), 112211.