



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Iva Božičević Mihalić

**VISOKORAZLUČIVA SPEKTROSKOPIJA  
RENDGENSKOGA ZRAČENJA NA  
IONSKOJ MIKROPROBI**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF SCIENCE

Iva Božičević Mihalić

# **HIGH RESOLUTION SPECTROSCOPY OF X-RAYS EMISSION ON ION MICROPROBE**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

IVA BOŽIČEVIĆ MIHALIĆ

**VISOKORAZLUČIVA SPEKTROSKOPIJA  
RENDGENSKOGA ZRAČENJA NA  
IONSKOJ MIKROPROBI**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
Dr. sc. Stjepko Fazinić

Zagreb, 2015.

# VISOKORAZLUČIVA SPEKTROSKOPIJA RENDGENSKOGA ZRAČENJA NA IONSKOJ MIKROPROBI

Iva Božičević Mihalić

Institut Ruđer Bošković

## *Sažetak*

Na temelju dosadašnjeg iskustva u mjerenjima  $K\beta$  spektara 3d prijelaznih metala i njihovih spojeva na već postojećem visokorazlučivom spektrometru rendgenskoga zračenja Laboratorija za interakciju ionskih snopova konstruiran je umanjeni valno disperzivni sustav za rad s fokusiranim ionskim snopovima. Jedna od značajnijih prednosti novog spektrometra je njegova jednostavnost jer su meta i detektor na fiksnim položajima dok se promjena kuta difrakcije postiže linearnim pomakom ravnog kristala duž osi paralelne ionskom snopu. Kombinacija ionskog mikrosnopa te CCD detektora dobre prostorne rezolucije omogućila je smanjene dimenzija u odnosu na prijašnje valno disperzivne sustave, čime se je povećala efikasnost sustava, a uz zadržavanje energijskog razlučivanja pogodnog za mjerenja fine strukture rendgenskoga zračenja na mikrometarskim uzorcima. U radu su opisane sve faze izrade spektrometra koje su uključivale optimizaciju geometrije sustava pomoću XTRACE programa te dizajn vakuumske komore u kojoj su smješteni nosač za mete, ravni kristal i detektor. Napravljena je procedura za obradu signala koja dvodimenzionalne slike snimljenog zračenja preoblikuje u visokorazlučive spektre. Novim spektrometrom se proučavao utjecaj kemijskih efekata na karakteristično rendgensko  $K\alpha$  i  $K\beta$  zračenje silicija, sumpora i njihovih spojeva

pobudom protonima. Utjecaj višestruke ionizacije na finu strukturu karakterističnoga rendgenskoga zračenja je proučavan pobudom ionima ugljika. Ispitane su i mogućnosti spektrometra u razlikovanju spojeva sulfata od sulfida bazirane na kemijskim efektima u  $K\beta$  spektrima sumpora te mogućnosti razdvajanja K i M linija rendgenskoga zračenja koje nije moguće razlučiti energijsko disperzivnim detektorima.

Ključne riječi: visokorazlučiva PIXE spektroskopija, valno disperzivni spektrometar, ionska mikroproba, kemijski efekti, teški ioni, sumpor, silicij

Mjesto pohrane: Centralna knjižnica Fizike, Bijenička cesta 32

Mentor: Dr. sc. Stjepko Fazinić

Ocjenitelji: Prof. dr. sc. Ivo Batistić  
Dr. sc. Maja Buljan  
Doc. dr. sc. Darko Mekterović  
Dr. sc. Stjepko Fazinić  
Prof. dr. sc. Damir Bosnar

# **HIGH RESOLUTION SPECTROSCOPY OF X-RAYS EMISSION ON ION MICROPROBE**

Iva Božičević Mihalić

Ruder Boskovic Institute

## ***Abstract***

Downsized high resolution wavelength dispersive x-ray spectrometer was constructed for work with focused beams on ion microprobe. The experience gained in using the present large spectrometer designed for broad beams to measure  $K\beta$  spectra of 3d transition metals' and their compounds in the Laboratory for ion beam interactions was taken in account. Important advantage of the new spectrometer is in its simplicity: both target and the detector are mounted on fixed positions while the change of diffraction angle is achieved by linear displacement of the flat diffraction crystal along the axis parallel to the ion beam direction. Downsizing was achieved by combining ion microbeam and CCD detector of good spatial resolution, which together with reasonably good energy resolution enables measurement of the fine structure in x-ray spectra on microscopic samples. All steps of the spectrometer's development are described and they include geometry optimisation with XTRACE simulations and design of the vacuum chamber which encloses sample holder, crystal and detector. Algorithms for transferring two-dimensional images of the radiation collected with the position sensitive detector to x-ray energy spectra is developed.

Spectrometer was used to test influence of chemical effects on characteristic  $K\alpha$  and  $K\beta$  x-ray emission of silicon, sulphur and their compounds induced by protons. Multiple ionization and its consequences on characteristic x-ray emission of sulphur were measured with carbon ions. Spectrometer's capabilities to distinguish sulphate and sulphide compounds based on chemical effects in sulphur  $K\beta$  spectra induced with protons are demonstrated. Also possibilities to resolve K and M lines that overlap in energy dispersive spectra are shown.

Keywords: High resolution PIXE spectroscopy, wavelength dispersive spectrometer, ion microprobe, chemical effects, heavy ions, sulphur, silicon

Thesis deposited: Central library for Physics, Bijenička cesta 32

Supervisor: Dr. sc. Stjepko Fazinić

Reviewers:: Prof. dr. sc. Ivo Batistić  
Dr. sc. Maja Buljan  
Doc. dr. sc. Darko Mekterović  
Dr. sc. Stjepko Fazinić  
Prof. dr. sc. Damir Bosnar

# ZAHVALE

*Zahvaljujem se svojem mentoru dr. sc. Stjepku Faziniću na strpljivosti i velikoj angažiranosti u svim fazama doktorskog rada. Veliko hvala i voditelju laboratorija dr. sc. Milku Jakšiću prvenstveno na razumijevanju i pomoći bilo u poslu ili na osobnom planu. Posena zahvala ide i Andriji Gajskom bez čijeg dugogodišnjeg iskustva i inovativnih rješenja u ponekad bezizlaznim situacijama ovog rada ne bi bilo. Zahvaljujem svim kolegama iz Laboratorija na prijateljskom odnosu svih ovih godina i na uvijek spremnoj pomoći: Ivančici Bogdanović Radović, Domagoju Cosicu, Veljku Grilju, Marku Karlušiću, Romanu Kosanoviću, Nikoli Markoviću, Željku Periši, Zdravku Siketiću, Ivanu Sudiću, Damiru Španji, Tončiju Tadiću i Ivani Zamboni. Hvala Marku Petriću i Matjažu Kavčiću na teorijskim izračunima koji su upotpunili ovu dizertaciju. Zahvaljujem se i Domagoju Cosicu na izradi programa za upravljanje CCD kamerom te Christopheru Schlesigeru na programu za prilagodbu kružnice.*

*Ovaj rad posvećujem svojem suprugu koji je na sebi nosio veći dio tereta ovog rada i bio mi podrška i u najtežim trenucima. Hvala mami koja mi je inspiracija u svakom trenu!*

*Hvala mojim bliskim prijateljima i ostalim članovima obitelji!*



# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. ČESTICAMA INDUCIRANA EMISIJA RENDGENSKOGA ZRAČENJA .....	4
2.1. MEĐUDJELOVANJE IONA I MATERIJE .....	4
2.2. IONIZACIJA UNUTRAŠNJIH LJUSKI .....	10
2.2.1. Višestruka ionizacija .....	11
2.3. EMISIJA RENDGENSKOGA ZRAČENJA.....	13
2.3.1. Elektronska struktura .....	15
2.3.2. Nomenklatura.....	19
2.3.3. Nedijagramske linije .....	20
2.3.4. Kemijski efekti.....	22
2.4. MEĐUDJELOVANJE RENDGENSKOGA ZRAČENJA I METE.....	23
2.5. INTENZITET RENDGENSKOGA ZRAČENJA.....	25
2.6. TEORIJA MOLEKULARNIH ORBITALA.....	26
2.6.1. StoBe-deMon programski paket .....	29
3. EKSPERIMENTALNI UREĐAJ .....	34
4. UMANJENI SPEKTROMETAR ZA VISOKORAZLUČIVU SPEKTROSKOPIJU RENDGENSKOGA ZRAČENJA.....	37
4.1. SPEKTROMETRI ZA VISOKORAZLUČIVU SPEKTROSKOPIJU.....	37
4.2. XTRACE TEORIJSKE SIMULACIJE .....	40
4.3. DIZAJN I KONSTRUKCIJA.....	43
4.3.1. Kristal.....	45
4.3.2. Detektor.....	46
4.3.3. Raspon energija.....	51

4.4. APSORPCIJA.....	55
4.5. OBRADA SIGNALA.....	55
5. MJERENJA I REZULTATI .....	63
5.1. ODABIR META.....	63
5.2. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SILICIJA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA .....	66
5.2.1. $K\alpha$ područje .....	67
5.2.2. $K\beta$ područje.....	78
5.2.3. Teorijske simulacije $K\beta$ spektara pomoću StoBe-DeMon koda.....	82
5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA .....	84
5.3.1. $K\alpha$ područje .....	84
5.3.2. $K\beta$ područje.....	92
5.4. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 18 MeV IONIMA UGLJIKA .....	97
5.5. KEMIJSKA SPECIJACIJA SULFATA I SULFIDA PROTONIMA.....	105
5.6. USPOREDBA RAZLUČIVANJA DIJAGRAMSKIH LINIJA PREMA ED DETEKTORIMA .....	107
6. ZAKLJUČAK.....	109
7. LITERATURA.....	112
ŽIVOTOPIS .....	118

# 1. UVOD

Proces emisije rendgenskoga zračenja u interakciji ubrzanih iona MeV-skih energija s atomima mete je baza za česticama induciranu spektroskopiju rendgenskoga zračenja. Uobičajeno se u svrhu elementalne analize uzoraka mjeri energija i intenzitet emitiranog rendgenskoga zračenja pomoću energijsko disperzivnih detektora rezolucije oko 130 eV. Ukoliko se kao detektorski sustav iskoristi kombinacija kristala kao valno disperzivnog elementa i pozicijski osjetljivog detektora moguće je dobiti visokorazlučive spektre. Tako se može proučavati utjecaj kemijskog okoliša na finu strukturu emitiranog karakterističnog rendgenskoga zračenja u obliku pomaka linija, promjene njihovog intenziteta i oblika te formiranja satelitskih linija. Kako  $K\alpha$  emisijska linija rendgenskoga zračenja uključuje prijelaze između elektronskih orbitala unutrašnjih ljusaka, utjecaj okolnih atoma će se indirektno reflektirati u malim pomacima linija. Na taj način moguće je uočiti direktnu korelaciju oksidacijskog stanja i pomaka  $K\alpha$  linije spojeva elemenata niskog atomskog broja, kao npr spojeva sumpora [1].

Bitno veći utjecaji okoliša atoma se mogu direktno uočiti promatrajući  $K\beta$  emisijsku liniju budući da u prijelazu sudjeluju elektronske orbitale valentnih ljusaka koje su podložnije promjenama nastalim vezanjem atoma u molekulu. Preraspodjela energijskih nivoa te popunjavanje unutrašnjih šupljina iz novonastalih molekularnih orbitala u spojevima će se osim na pomak linija reflektirati i na oblik linije, promjenu intenziteta te pojavu satelitskih linija. Unatoč kompleksnim efektima koji otežavaju uspostavu pouzdane veze sa oksidacijskim stanjem kao što je to slučaj s  $K\alpha$  rendgenskim zračenjem, moguće je pronaći poveznicu relativnih intenziteta i relativnih položaja satelitskih linija s lokalnim koordinacijskim brojem liganda ili s prosječnom duljinom veze centralnog atoma i liganda.

Interakcijom teških iona MeV-skih energija i atoma mete povećava se vjerojatnost višestruke ionizacije te se kao posljedica javljaju intenzivniji satelitski vrhovi. Budući da raspodjela njihovih intenziteta jako ovisi o okolišu centralnog atoma, njihovi omjeri mogu biti indikacija kemijskog stanja pojačavajući osjetljivost o kemijskom okolišu te stvarajući dobru podlogu za kemijsku specijaciju posebno elemenata u tragovima.

U Laboratoriju za interakciju ionskih snopova Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković na jednoj od eksperimentalnih linija je instaliran visokorazlučiv spektrometar rendgenskog zračenja koji se sastoji od ravnog LiF(110) kristala i pozicijski osjetljivog proporcionalnog brojača za mjerenje homogenih meta snopom milimetarskih dimenzija. Tijekom posljednje dekade objavljen je niz znanstvenih radova baziranih na mjerenjima fine strukture  $K\beta$  linija u spektrima rendgenskog zračenja 3d prijelaznih elemenata titana, vanadija, kroma, mangana i njihovih spojeva s pobudom protonima energije 2-3 MeV [2, 3] te je napravljena jednostavna parametrizacija normaliziranih intenziteta  $K\beta''$  i  $K\beta_{2,5}$  linija u ovisnosti o prosječnoj duljini veze [4]. Da bi se vidjeli ovi efekti mjerenja se moraju obaviti sa spektrometrima koji imaju moć razlučivanja blisku prirodnoj širini linija, što se postiže postavljanjem detektora i meta na veće udaljenosti, ali za posljedicu ima nisku efikasnost prikupljanja rendgenskoga zračenja. Iako visokorazlučivi spektri  $K\beta$  zračenja daju uočljiviji potpis kemijskog okoliša, nedostatak  $K\beta$  linija u odnosu na  $K\alpha$  linije je u činjenici da su one znatno slabijeg intenziteta.

Na temelju dugogodišnjeg iskustva u mjerenju visokorazlučivih spektara rendgenskoga zračenja pobudom ionskim snopovima, javila se motivacija za izradu valno disperzivnog detektorskog sustava koji bi se koristio fokusiranim snopovima iona na ionskoj mikroprobi, čime bi se omogućio rad s metama mikrometarskih dimenzija. Imajući u vidu postojeće iskustvo, te težnju da se konstruira što jednostavniji sustav, odlučilo se dizajn bazirati na spektrometru s ravnim difrakcijskim kristalom. Budući da najveći doprinos rezoluciji dolazi od veličine izvora na meti, a kako se na mikroprobi rabi snop mikronskih dimenzija, postoje preduvjeti za minimalizaciju spektrometra i povećanje prostornog kuta smanjenjem udaljenosti mete i detektora. Pobudom mikrometarskim snopom protona dobrom konstrukcijom detektorskog sustava visoke razlučivosti omogućena je provedba analiza individualnih mikroskopskih čestica u nehomogenom uzorku te spektrometrija rendgenskih zraka koje inače nisu razlučive pomoću energijsko disperzivnih detektora. Dostupnost težih iona kao pobude redgenskoga zračenja na ionskoj mikroprobi daje podlogu za proučavanje utjecaja višestruke ionizacija na finu strukturu spektara rendgenskoga zračenja. Potencijalna buduća primjena spektrometra je i u fundamentalnim mjerenjima udarnih presjeka za L i M karakteristično rendgensko zračenje pobudom teškim ionima.

U ovoj doktorskoj disertaciji su opisani procesi međudjelovanja ionskog snopa i mete, uz objašnjenje porijekla pojedinih linija u visokorazlučivim spektrima rendgenskoga zračenja s

naznakom linija koje imaju potencijal za kemijsku specijaciju. Napravljen je kratki uvod u teoriju molekularnih orbitala te su navedene osnove teorijskih simulacija spektara rendgenskoga zračenja bazirane na teoriji funkcionala gustoće. U nastavku disertacije je opisan moj doprinos doktorskom radu koji je uključivao:

- Dizajn i konstrukciju spektrometra za visokorazlučivu spektroskopiju rendgenskoga zračenja te dizajn specijalnog nosača za kristal.
- Izračun raspona energija koju spektrometar može mjeriti za dani geometrijski raspored spektrometra pomoću dva ravna kristala: PET i LiF(110).
- Razvoj procedure za obradu signala CCD detektora pomoću koje se eliminira pozadinsko zračenje te se preoblikuju dvodimenzionalne slike u visokorazlučive spektre.
- Testiranje rada CCD detektora (utjecaj temperature, dužine ekspozicije te brzine očitavanja piksela na šum slike).
- Testiranje različitih tankih folija kako bi se smanjio utjecaj pozadinskog zračenja koje pristiže na detektor.
- Testiranje tankih folija postavljenih na površinu mete kako bi se omogućilo mjerenje meta koje emitiraju vidljivu svjetlost u pobudi protonima, a koje dovode CCD detektor u područje zasićenja.
- Mjerenje i prilagodba visokorazlučivih spektara  $K\alpha$  i  $K\beta$  karakterističnoga rendgenskoga zračenja silicija, sumpora i njihovih spojeva nastalih pobudom 2 MeV protonima te usporedba omjera intenziteta pojedinih linija s rezultatima drugih autora.
- Mjerenje i prilagodba visokorazlučivih spektara  $K\alpha$  rendgenskoga zračenja sumpora i njegovih spojeva pobudom ionima ugljika energije 18 MeV.
- Ispitivanje mogućnosti razlikovanja sulfata od sulfida bazirane na kemijskim efektima u  $K\beta$  spektrima sumpora.
- Demonstraciju primjene omjera intenziteta  $K\beta_{1,3}/K\alpha_{3,4}$  u razlikovanju pigmenta:  $BaSO_4+ZnO$  i  $BaSO_4+ZnS$  koji se vrlo teško razlučuju u standardnim PIXE mjerenjima.
- Demonstracija mogućnosti razdvajanja K i M linija rendgenskoga zračenja koje nije moguće razlučiti energijsko disperzivnim detektorima.

## 2. ČESTICAMA INDUCIRANA EMISIJA RENDGENSKOGA ZRAČENJA

Česticama inducirana emisija rendgenskoga zračenja (engl. Particle Induced X-ray Emission – PIXE) je bazirana na nekoliko procesa koji se odvijaju prilikom prolaska iona kroz materiju. Oni uključuju:

- Zaustavljanje iona u meti
- Ionizaciju unutrašnjih elektronskih ljuski
- Emisiju rendgenskoga zračenja
- Međudjelovanje rendgenskoga zračenja i mete

### 2.1. MEĐUDJELOVANJE IONA I MATERIJE

Prolaskom protona ili teže čestice energije nekoliko MeV, ion postupno gubi svoju energiju u interakciji s jezgama i elektronima mete. U tom procesu dolazi do niza reakcija, uključujući emisiju elektromagnetskog zračenja, emisiju sekundarnih elektrona, raspršenje/transmisiju upadnog iona, ili nuklearne reakcije, što je podloga za veliki broj mogućih analitičkih metoda. U svakoj interakciji ion gubi dio svoje energije dok se u potpunosti ne zaustavi u meti ili s umanjenom energijom izađe iz mete. Razlikuju se dva doprinosa gubitku energije: gubitak kao posljedica interakcije iona zbog raspršenja na kulonskom potencijalu elektrona koji dovodi do ionizacije ili pobuđenja atoma (elektronski doprinos) te gubitak energije kao posljedica raspršenja na jezgama (nuklearni doprinos). Budući da su mase jezgara većine materijala znatno veće od mase upadnih iona (kod iradijacije lakšim ionima), najveći doprinos gubitku energije će biti zbog sudara s atomskim elektronima. Zaustavna moć je veličina koja opisuje gubitak energije iona u interakciji s materijom i definira se kao omjer gubitka energije po jedinici puta koju je ion prešao:

$$S(E) = - \frac{dE}{dx} \quad [1]$$

Prve izračune zaustavne moći napravio je Bohr bazirajući se na klasičnim pretpostavkama gdje se ion mase  $M$ , naboja  $ze$  i brzine  $v$  raspršuje na električnom polju atomskog elektrona. Pretpostavka koju je Bohr uzeo da je elektron slobodan i u stanju mirovanja te se teža čestica zbog svoje znatno veće mase u odnosu na elektron neznatno skrene od svoje početne putanje. Bohrovi izračuni su bili dobri za slučajeve poput  $\alpha$  čestica ili težih iona, ali nedovoljno dobri za opis prolaska protona kroz materiju zbog nedostatka kvantnih efekata u modelu. Kvantne ispravke su napravili Bethe i Bloch tako što su umjesto preko parametra sudara koji nije mjerljiva veličina računali gubitak energije preko prijenosa momenta kojeg je moguće mjeriti. Danas se u praksi koristi Bethe-Bloch formula uz dodatak korekcije zbog učinka gustoće i korekcije orbitalnih elektrona:

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N_a r_e^2 m_e c^2 \rho \frac{Z z^2}{A \beta^2} \left[ \ln \left( \frac{2m_e \gamma^2 v^2 W_{max}}{I^2} \right) - 2\beta^2 - \delta - 2\frac{C}{Z} \right] \quad [2]$$

Veličine koje su uključene u formulu su:  $r_e$  klasični elektronski radijus,  $m_e$  masa elektrona,  $N_a$  Avogadrov broj,  $I$  srednja energija ionizacije,  $Z$ ,  $A$  i  $\rho$  atomski broj, atomska težina i gustoća materijala,  $z$  naboj upadnog iona u jedinicama  $e$ ,  $\beta = v/c$  brzina upadnog iona,  $c$  brzina svjetlosti,  $\gamma = 1/\sqrt{1-\beta^2}$ ,  $\delta$  korekcija zbog učinka gustoće i  $C$  korekcija orbitalnih elektrona.  $W_{max}$  je maksimalni prijenos energije u jednom sudaru:

$$W_{max} = \frac{2m_e c^2 \eta^2}{1 + 2s\sqrt{1 + \eta^2 + s^2}} \quad [3]$$

gdje su veličine  $s$  i  $\eta$  definirane kao  $s = m_e/M$  i  $\eta = \beta\gamma$ . Za slučaj kad je masa iona puno veća od mase elektrona vrijedi:

$$W_{max} \cong 2m_e c^2 \eta^2 \quad [4]$$

Korekcije gustoće su uvedene kako bi se uključio efekt polarizacije atoma od strane nabijenog iona u okolici njegove putanje. Elektroni koji su dalje od putanje prolaska iona će osjećati manje polje tj. bit će zasjenjeni kao posljedica polarizacije. Ovaj efekt će biti izraženiji u slučaju gušćih

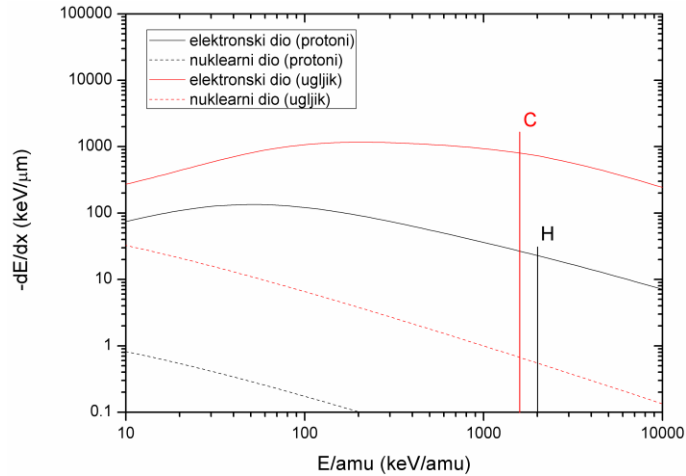
materijala gdje je inducirana polarizacija veća pa se i zbog toga naziva korekcija gustoće. Korekcije zbog valentnih elektrona je bitna u slučajevima kada je brzina upadne čestice usporediva ili manja od orbitalne brzine vezanog elektrona. U tim slučajevima pretpostavke Bethe Bloch formule o elektronu koji miruje više ne vrijede. Detaljnije o Bethe Bloch formuli i dodanim korekcijama se može naći u referenci [5].

Zaustavna moć ovisi o energiji projektila i za područje PIXE primjene u kojima se radi o nerelativističkim ionima, u zaustavnoj moći će dominirati faktor koji je obrnuto proporcionalan kvadratu brzine projektila. S manjom brzinom projektila, ion provodi više vremena u blizini elektrona pa će i impuls, a time i prijenos energije na elektron biti veći. Smanjenjem energije upadnog iona, raste zaustavna moć do maksimalne vrijednosti nakon kojeg se ona smanjuje kao posljedica kompliciranih efekata od kojih najveću ulogu ima pobiranje elektrona od strane iona. Utjecaj različitih iona u zaustavnoj moći je izražen preko  $z^2$  u brojniku Bethe Bloch formule pa će teži ioni znatno brže gubiti energiju po jedinici puta u usporedbi s protonima.

Na temelju brojnih eksperimenata zaustavnih moći formirane su baze podataka parametara za izračun zaustavnih moći svih elemenata pomoću poluempirijskih jednadžbi. Najčešće korišten je programski paket SRIM (engl. The Stopping and Range of Ions in Matter) [6]. Procijenjena odstupanja vrijednosti od poluempiričkih izračuna za područje primjene PIXE metode u rasponu energija 1-4 MeV su manje od 3%.

Na Slici 2.1. su prikazane vrijednosti zaustavne moći u ovisnosti o energiji projektila protona i ugljika u meti elementarnog sumpora. Uočljiv je značajno veći doprinos elektronskog gubitka naspram zaustavne moći kao posljedica raspršenja na jezgrama. Vertikalne linije označavaju energije protona i ugljika izraženih u jedinicama energije po atomskoj jedinici mase korištenih u ovom radu. Zaustavna moć iona ugljika je za red veličine veća od zaustavne moći protona istih energija po atomskoj jedinici mase.





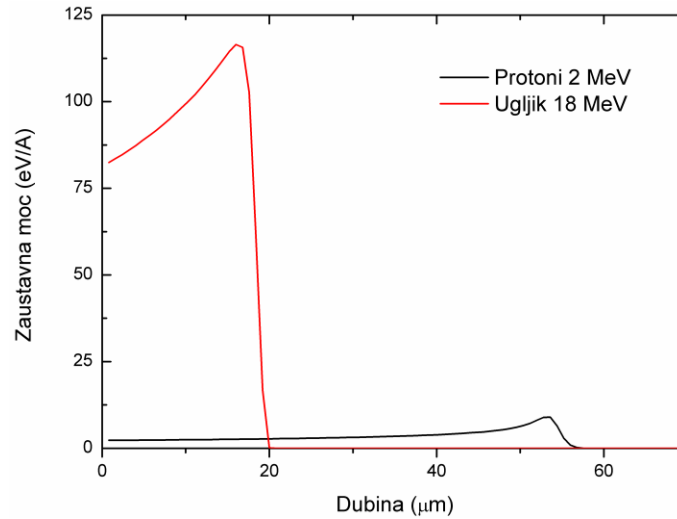
Slika 2.1. Elektronski i nuklearni doprinos zaustavnoj moći protona i ugljika u elementarnom sumporu. Izračun je dobiven pomoću SRIM simulacija [6]. Vertikalnim linijama su označene energije pobude protonima i ugljikom korištene u ovom radu.

Zaustavna moć će biti veća u gušćim materijalima te onim materijalima koje čine elementi većeg atomskog broja. Kod meta koje su sastoje od nekoliko elemenata, zaustavna moć je dana preko Bragg-Kleemannovog pravila:

$$S_{spoj} = \sum_{i=1}^n w_i S_i(E) \quad [5]$$

pri čemu su  $w_i$  maseni udjeli, a  $S_i(E)$  zaustavne moći pojedinih elemenata u meti.

Oblik krivulje zaustavne moći u ovisnosti o dubini prodiranja u materijal opisan je Braggovom krivuljom (Slika 2.2.) iz koje je vidljivo da je maksimalni gubitak energije po jedinici puta upravo na kraju putanje iona. Tada brzina projektila postaje mala, ion počinje pobirati elektrone s mete i na taj način si smanjuje naboj uzrokujući pad zaustavne moći.

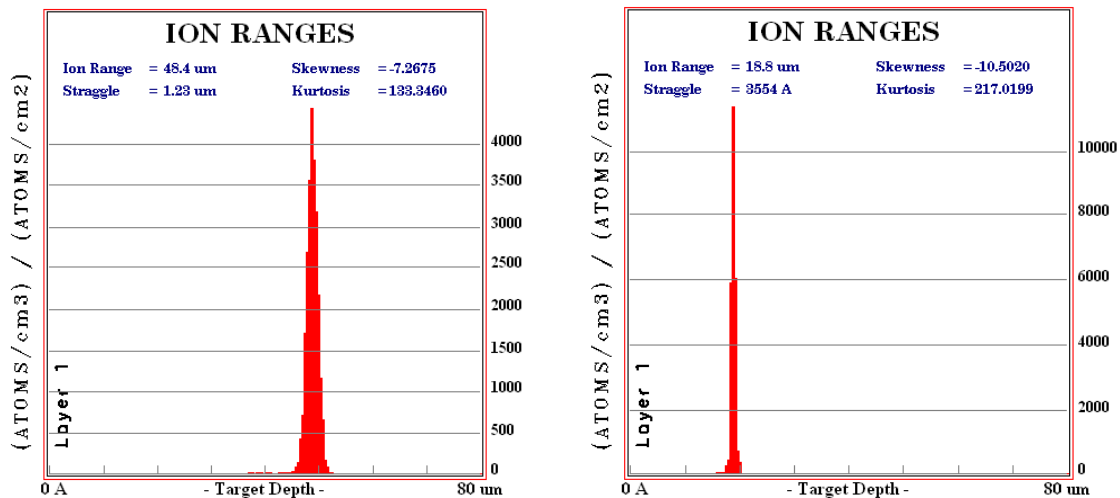


Slika 2.2. Zaustavna moć protona energije 2 MeV i iona ugljika energije 18 MeV u sumporu u ovisnosti o dubini u materijalu. Kalkulacije su napravljene pomoću SRIM simulacija [6]

Integracijom izraza za zaustavnu moć dolazimo do veličine zvane doseg - ukupni prijeđeni put od trenutka ulaska čestice energije  $E_0$  u materijal do trenutka zaustavljanja čestice:

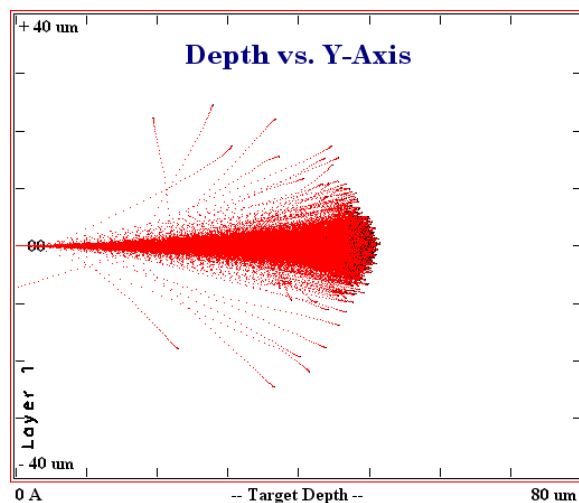
$$R = \int_0^{E_0} \frac{dE}{S(E)} \quad [6]$$

Doseg će ovisiti o vrsti čestica, njihovoj energiji te materijalu kroz koji prolazi čestica. Raspodjela dosega za protone energije 2 MeV te ione ugljika 18 MeV u sumporu prikazana je na Slikama 2.3. a) i 2.3. b) [6]. Dobivene su srednje vrijednosti od 48.4 μm za 2 MeV protone te 18.8 μm za 18 MeV ione ugljika.



Slika 2.3. Raspodjela doseg a) 2 MeV protona i b) 18 MeV ugljika u sumporu napravljena SRIM simulacijama [6]

SRIM omogućuje pored izračuna zaustavne moći i doseg pojedinih iona u različitim materijalima, i izradu simulacija putanja pojedinih iona. Jedna takva simulacija je prikazana i na Slici 2.4. za protone energije 2 MeV u sumporu.

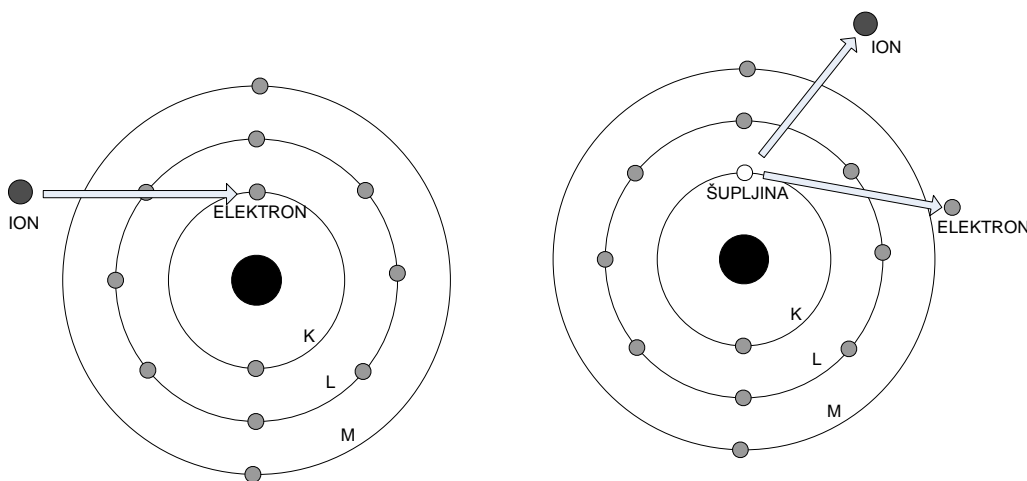


Slika 2.4. Simulacija putanja 2 MeV protona u sumporu [6]

## 2.2. IONIZACIJA UNUTRAŠNJIH LJUSKI

U kulonskoj interakciji protona ili težih iona s materijom može doći do izbacivanja elektrona iz unutrašnjih ljuski pri čemu preostaje šupljina na mjestu izbačenog elektrona (Slika 2.5.). U tom procesu sudjeluje jedan od tri ionizacijska mehanizma čiji će doprinos ovisiti o atomskim brojevima projektila i mete te relativnoj brzini projektila u usporedbi s brzinom orbitalnog elektrona. To su:

- Direktna ionizacija, odnosno izbacivanje elektrona iz atoma. Dominira u slučajevima lakšeg projektila u odnosu na atome mete i pri brzinama iona puno većim od brzine orbitalnih elektrona.
- Elektronski uhvat u kojem projektil preuzima elektron mete. Javlja se kad su projektil i meta slični po masama, a brzine iona približno jednake brzinama orbitalnog elektrona u atomima mete.
- Formiranje kvazi-molekularnih orbitala, gdje dolazi do prijelaza elektrona u kvazi-molekularnu orbitalu formiranu između iona i atoma mete. Prevladava u slučajevima kad su brzine projektila znatno manje od brzine orbitalnog elektrona.



Slika 2.5. Prikaz ionizacije unutrašnje ljuske u interakciji iona s atomom

U PIXE spektroskopiji koriste se obično protoni u rasponu energija 1-4 MeV za koje će najveći doprinos u ionizacijama unutrašnjih ljuski dolaziti od direktne ionizacije.

Postoje tri šire prihvaćena teorijska modela pomoću kojih se računaju udarni presjeci za direktnu ionizaciju unutrašnjih ljuski ovisno o aproksimacijama:

- Klasična aproksimacija binarnog sudara (engl. the binary encounter approximation – BEA) gdje se ionizacija ljuski opisuje kroz klasični sudar iona i elektrona u atomu,
- Poluklasična aproksimacija (engl. semiclassical approximation – SCA) u kojoj se projektil opisuje klasično, a prijelazi elektrona kvantnomehanički,
- Bornova aproksimacija ravnih valova (engl. plane-wave Born approximation - PWBA) je kvantno-mehanički pristup u kojem se pomoću perturbacijske teorije i ravnih valova opisuje prijelaz iz početnog stanja koje se sastoji od projektila i vezanog atomskog elektrona u konačno stanje projektila i elektrona u kontinuumu.

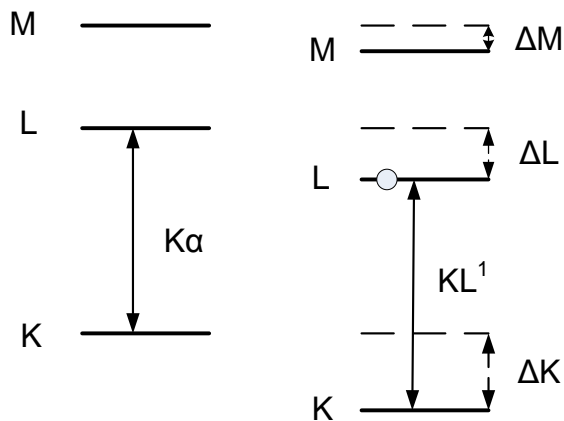
Dodatne modifikacije PWBA modela koje uključuju otklanjanje projektila s putanje zbog nuklearnog kulonskog polja (C), smetnje atomskim stacionarnim stanjima zbog projektila (PSS), relativističke efekte (R) i gubitak energije tijekom sudara (E) su dovele do razvoja ECPSSR modela za udarne presjeke ionizacije unutrašnjih K i L ljuski. Usporedba eksperimentalnih podataka s ECPSSR teorijom zajedno s relativističkim Dirac-Hartree-Slaterovim (DHS) valnim funkcijama pokazuje dobro slaganje ionizacijskih udarnih presjeka za K ljusku, ali i nedovoljno dobro za L ljusku. Pregled udarnih presjeka za pojedine aproksimacije je moguće pronaći u [7].

### 2.2.1. Višestruka ionizacija

U interakciji iona i materije pored izbacivanja jednog elektrona iz unutrašnje ljuske može doći i do izbacivanja dodatnih elektrona iz iste ili iz drugih ljuski pa govorimo o višestrukoj ionizaciji. Prisutnost dodatne šupljine u jednoj od vanjskih ljuski dovodi do distorzije atomskih nivoa i pomaka energije K linije kao posljedica promjene u zasjenjenju nuklearnog potencijala (Slika 2.6.). U spektru rendgenskoga zračenja to će se reflektirati kao pojava satelitskih linija. Intenzitet i energija tih linija će ovisiti o vjerojatnosti višestruke ionizacije te ljuski u kojoj se nalazi dodatna šupljina.

Mehanizme odgovorne za nastanak dodatnih šupljina možemo podijeliti u dvije grupe [8]:

- Proces jednog koraka (engl. one step mechanism),
- Proces dva koraka (engl. two step mechanism).



Slika 2.6. Pomak energijskih nivoa elektrona u prisutnosti dodatne šupljine u L ljusci

Proces jednog koraka uključuje izbacivanje jednog atomskog elektrona u kontinuum (engl. shake-off) ili pobuđenje atomskog elektrona u više, neokupirano, vezano stanje kao posljedica promjene atomskog potencijala nastalog nakon ionizacije unutrašnje ljuske (engl. shake-on). Proces dva koraka uključuje dva mehanizma: u prvom elektron koji je nastao izbacivanjem iz unutrašnje ljuske u prvoj interakciji pobude međudjeluje s drugim vezanim elektronom istog atoma formirajući dodatnu šupljinu (engl. two-step-one – TS1) dok u drugom mehanizmu dvije šupljine se stvaraju istovremeno s istom ulaznom česticom (engl. two-step-two – TS2).

Vjerojatnosti procesa jednog koraka ne ovise o vrsti pobude i prema teorijskim kalkulacijama smanjuju se s atomskim brojem atoma [9]. Procesi dva koraka će ovisiti o vrsti i energiji pobude. Relativni intenziteti satelitskih linija koji su nastali kao posljedica višestruke ionizacije će reflektirati vjerojatnost višestruke ionizacije te se usporedbom tih intenziteta dobivenih za različite pobude može dobiti informacija o dominaciji pojedinih mehanizama u njihovom nastanku [10].

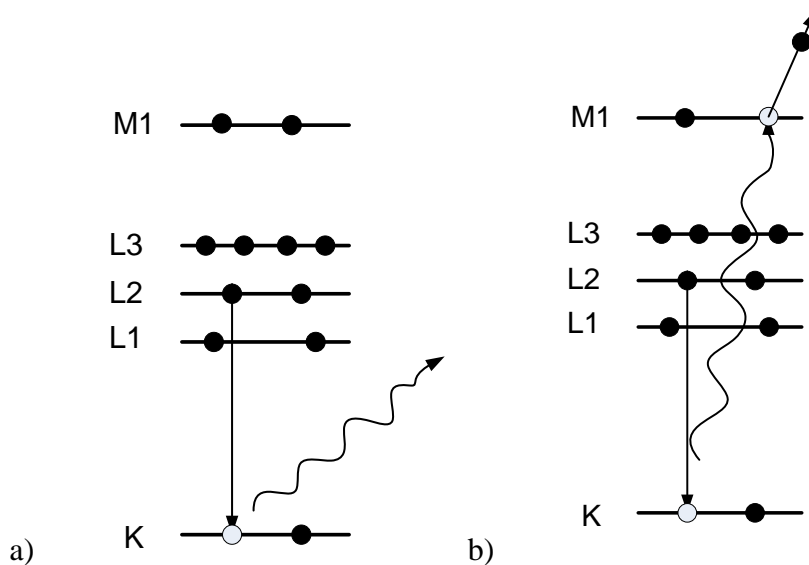
## 2.3. EMISIJA RENDGENSKOGA ZRAČENJA

Nakon nastanka šupljine u unutrašnjoj ljusci, atom će se naći u neravnotežnom stanju. U vrlo kratkom vremenu od  $10^{-15}$  s dolazi do preraspodjele elektrona u atomu i prelaska elektrona iz vanjske ljuske na mjesto šupljine u unutrašnjoj ljusci dovodeći atom ponovno u ravnotežno stanje i smanjujući potencijalnu energiju atoma. U tom procesu dolazi do emisije viška energije u vidu jednog od tri relaksacijska procesa:

- Radijativna relaksacija,
- Emisija Augerovog elektrona,
- Coster-Kronigov prijelaz.

U slučaju radijativne relaksacije dolazi do emisije fotona rendgenskoga zračenja diskretnih energija (Slika 2.7.a). Emitirani fotoni pripadaju karakterističnom rendgenskom zračenju, a njihove energije odgovaraju razlici energija orbitala koje su sudjelovale u prijelazu elektrona. Pored radijativne emisije, u procesu relaksacije foton može svoje energiju prenijeti na neki od vanjskih elektrona rezultirajući emisijom Augerovog elektrona (Slika 2.7. b). U tom slučaju će energija elektrona biti jednaka energiji fotona umanjenoj za energiju ionizacije Augerovog elektrona. Vjerojatnost Augerovog efekta raste smanjenjem razlike između pripadnih energijskih nivoa i maksimum dostiže za niže Z elemente. U Augerovoj emisiji konačni atom je dvostruko ioniziran pa će se povratak u ravnotežno stanje odvijati emisijom satelitske linije uz mogućnost još jednog Augerovog procesa koji može dovesti do izbacivanja i trećeg elektrona iz atoma.

Poseban slučaj Augerovog efekta je Coster-Kronigov prijelaz u kojem se šupljina popunja elektronom iz više orbitale unutar iste ljuske (npr. unutar L ljuske).



Slika 2.7. a) Radijativna emisija i b) emisija Augerovog elektrona

Zbog prisutstva neradijativne relaksacije ioniziranog atoma broj emitiranih fotona rendgenskog zračenja će biti manji u odnosu na broj stvorenih šupljina u unutrašnjoj ljusci. Veličina koja opisuje vjerojatnost da se šupljina u atomskoj ljusci popuni uz emisiju rendgenskoga zračenja se naziva fluorescentni doprinos. Fluorescentni doprinos za K ljusku je dan kao omjer ukupnog broja karakterističnih fotona K rendgenskoga zračenja  $I_K$  i broja primarnih K šupljina  $n_K$ :

$$\omega_K = \frac{I_K}{n_K} \quad [7]$$

Fluorescentni doprinos za više atomske ljuske je kompliciran zbog činjenice da se više ljuske sastoje od nekoliko podljuski čiji će prosječni fluorescentni doprinos ovisiti o načinu na koji su ljuske ionizirane. Također zbog postojanja Coster-Kronigovog prijelaza dolazi do promjene raspodjele primarne šupljine kao posljedica preraspodjele ionizacije između podljuski.

Zbroj vjerojatnosti radijativnog doprinosa, emisije Augerovog elektrona i Coster-Kronigovog prijelaza je jednak 1. Kako se vjerojatnost emisije Augerovog elektrona smanjuje s porastom atomskog broja tako će rasti fluorescentni doprinos.



Za slučaj silicija fluorescentni doprinos K ljuske je 0.055 što znači da će svega 5.5 % šupljina u unutrašnjoj ljusci rezultirati emisijom karakterističnog K rendgenskoga zračenja. Za sumpor je ta vrijednost nešto veća i iznosi 9 % [11].

### 2.3.1. Elektronska struktura

Prema kvantnoj teoriji se nalazi u stanju koje se može opisati s četiri kvantna broja:

- glavni kvantni broj  $n$  opisuje ljusku u kojoj se nalazi elektron;  $n$  poprima cjelobrojne vrijednosti (1, 2, 3, 4,..) pri čemu se ljuske označavaju i velikim slovima ( $n=1$  je K ljuska,  $n=2$  L ljuska,  $n=3$  M ljuska,...); energija vezanja pojedine ljuske je proporcionalna s  $1/n^2$ ;
- orbitalni kvantni broj  $l$  opisuje orbitalni angularni moment; vrijednosti koje može poprimiti unutar glavne ljuske su:  $l=0, 1, \dots (n-1)$ ; stanje danog angularnog momenta se još označava i malim slovima ( $l=0$  odgovara s podljusci,  $l=1$  p podljusci,  $l=2$  d podljusci,...)
- magnetski kvantni broj  $m$  opisuje komponentu orbitalnog angularnog momenta prema kvantizacijskoj osi; može poprimiti vrijednosti  $l_z=m=l, l-1, \dots, -l$ . Za danu vrijednost podljuske  $l$ , postoje  $(2l+1)$  moguće orijentacije orbitalnog angularnog momenta
- spinski kvantni broj  $s$  koji može poprimiti dvije vrijednosti projekcija:  $s_z = \pm 1/2$ .

Za dane kvantne brojeve  $n$  i  $l$  postoji  $2(2l+1)$  elektronskih stanja različitih  $l_z$  i  $s_z$ . Ukoliko se glavna ljuska popuni sa svim elektronima koji imaju isti  $n$  i  $l$ , govorimo o zatvorenoj podljusci unutar glavne ljuske, dok će popunjavanje svih elektrona istog glavnog kvantnog broja dati zatvorenu ljusku. Broje elektrona u podljusci je dan s  $2(2l+1)$  pa će u s podljusci biti 2 elektrona, u p 6 elektrona, u d podljusci 10 elektrona,..

Stanja različitih kvantnih brojeva  $n$  i  $l$  se prikazuju notacijom u kojem prvi broj odgovara glavnom kvantnom broju, malo slovo koje ga slijedi označava orbitalni angularni moment  $l$ , a broj u potenciji označava broj elektrona koje se nalaze u kvantnom stanju istog glavnog i

orbitalnog kvantnog broja. Tako će npr. elektronska struktura kisika biti zapisana kao  $(1s^2 2s^2 2p^4)$  što znači da se dva elektrona nalaze u stanju  $n=0, l=0$  (K ljuska), dva elektrona u stanju  $n=1, l=0$  i 4 elektrona u stanju  $n=1$  i  $l=1$  (L ljuska). Za slučaj silicija koji ima 14 elektrona zapis elektronske strukture će biti oblika  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  dok će za slučaj sumpora s dva elektrona više u odnosu na silicij, 2 elektrona biti više u 3p orbitali:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Tablica 2.1. prikazuje elektronsku strukuru glavnih ljuski te broj elektrona u glavnim ljuskama i u podljuskama.

LJUSKA	ELEKTRONSKA STRUKTURA	BROJ ELEKTRONA	ORBITALNI KVANTNI BROJ	PODLJUSKA	BROJ ELEKTRONA
K	$1s^2$	2	$l=0$	s	2
L	$2s^2 2p^6$	8	$l=1$	p	6
M	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	18	$l=2$	d	10
N	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	32	$l=3$	f	14

Tablica 2.1. Prikaz elektronske strukture glavnih ljuski te naznačene podljuske s brojem elektrona u ljuskama i podljuskama

U cijelu sliku uključuje se i vezanje orbitalnog angularnog momenta ( $l$ ) i elektronskog spina ( $s$ ) u ukupni angularni moment:

$$j = l + s \quad [8]$$

s apsolutnim vrijednostima

$$j = |l \pm s| \quad [9]$$

te za slučaj sistema s jednim elektronom:

$$j = \left| l \pm \frac{1}{2} \right| \quad [10]$$

U konačnici svaki elektronski energijski nivo  $nl$  će u opisu imati i dodatni ukupni angularni moment elektrona što se u nomenklaturi uvodi kao indeks u oznaci podljuske. Za s podljusku ukupni angularni moment je  $j=1/2$  i nosi oznaku  $ns_{1/2}$ , p podljuska se cijepa u dva podnivoa:

$j = 1 + 1/2 = 3/2$  i  $j = 1 - 1/2 = 1/2$  koje će nositi oznaku  $np_{3/2}$  i  $np_{1/2}$ , d podljuska  $j = 2 + 1/2 = 5/2$  i  $j = 2 - 1/2 = 3/2$  s oznakama  $nd_{5/2}$ ,  $nd_{3/2}$ ,...

Za svaki energijski nivo  $nlj$  postoji  $2(2l+1)$  podnivoa koji se međusobno razlikuju u projekcijama ukupnog angularnog momenta:

$$m_j = l_z + s_z \quad [11]$$

Maksimalni broj elektrona u podnivoima unutar podljuske je dan s  $(2j+1)$  pa će u  $ns_{1/2}$  biti smještena 2 elektrona, u  $np_{1/2}$  dva elektrona,  $np_{3/2}$  četiri elektrona,  $nd_{3/2}$  četiri elektrona,  $nd_{5/2}$  šest elektrona,... (Slika 2.8.).

Pobudom dolazi do ionizacije unutrašnjih ljuski pri čemu preostaje šupljina koja se popunjava elektronima iz više ljuske. U procesu radijativne relaksacije nakon što elektron iz vanjske ljuske popuni šupljinu emitira se rendgensko zračenje koje pripada dijagramskoj liniji. Ukoliko je nastala šupljina u K ljusci ona se popunjava elektronima iz L ili M ljuske dajući doprinose K seriji dijagramskih linija koje imaju najvišu energiju. Šupljine u L ljusci popunjene elektronima iz viših ljuski sudjeluju u L seriji karakterističnog rendgenskoga zračenja. Najintenzivnije linije spektra rezultat su električnih dipolnih prijelaza (E1) koji su opisani izbornim pravilom promjene kvantnih brojeva:

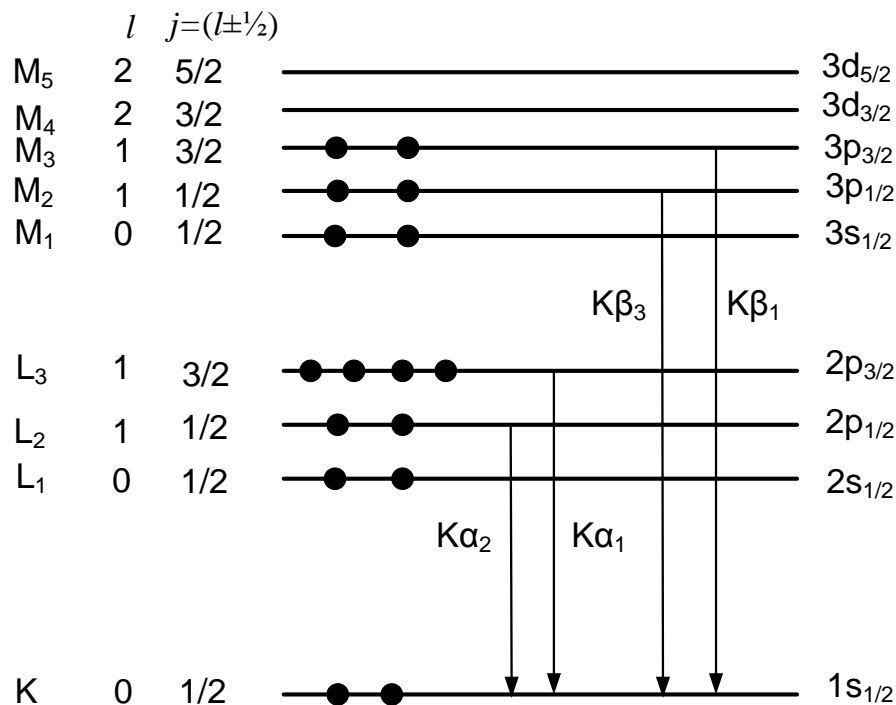
$$\Delta n \neq 0; |\Delta l| = 1; |\Delta j| = 0, 1 \quad [12]$$

Iako ostali prijelazi spadaju u grupu „zabranjenih“ prijelaza, ne znači da se oni neće desiti, već da će se oni odvijati sa znatno manjom vjerojatnosti formirajući linije smanjenog intenziteta u odnosu na linije električnih dipolnih prijelaza. U grupu tih prijelaza spadaju električni kvadrupolni prijelazi (E2):

$$|\Delta l| = 0, 2; |\Delta j| = 0, 1, 2 \quad [13]$$

te magnetski dipolni prijelaz (M1):

$$|\Delta l| = 0; |\Delta j| = 0, 1. \quad [14]$$



Slika 2.8. Energijski dijagram s naznačenim elektronskim prijelazima odgovornih za karakteristično rendgensko zračenje promatrano u ovom radu

Unutar pojedine serije dijagramskih linija razlikuje se nekoliko linija za različite podljuske iz kojih potječe elektron čijim se prijelazom popunjava unutrašnja šupljina. Za slučaj K serije mogu se uočiti  $K\alpha$  i  $K\beta$  grupa linija pri čemu  $K\alpha$  čini dublet linija s prijelazom elektrona iz  $n=2$  u  $n=1$  ljusku, ali s razlikom u podnivou unutar iste podljuske:

$$K\alpha_1 \rightarrow 2p_{3/2} - 1s_{1/2}$$

$$K\alpha_2 \rightarrow 2p_{1/2} - 1s_{1/2}$$

$$K\beta_1 \rightarrow 3p_{3/2} - 1s_{1/2}$$

U ovom radu su promatrane  $K\alpha$  i  $K\beta_1$  linije pa su samo naznačeni ti prijelazi. Slika 2.8. prikazuje grafički pojedine prijelaze promatrane u ovom radu.

### 2.3.2. Nomenklatura

Nomenklatura koja se najčešće koristi u spektroskopiji rendgenskoga zračenja je temeljena na Siegbahnovoj notaciji iz 20-ih godina 20.og stoljeća i bazirana je na relativnim intenzitetima linija. Stoga će se u nizu sve manjeg intenziteta javiti linije s oznakama:  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\alpha_3$ ,  $K\alpha_4$ ,  $K\alpha_5$ ,...  $K\alpha'$ ,  $K\alpha''$ ,... Problem ove notacije je da dolazi do miješanja dijagramskih i nedijagramskih linija komplicirajući cijeli postupak označavanja. Nova IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) nomenklatura bazirana na atomskoj strukturi pokušala je uvesti reda u postupak klasifikacije. U opisu prijelaza linija rendgenskoga zračenja koristi početni i konačni nivo prijelaza tako da u oznaci  $KL_3$  prvo slovo označava početno stanje s jednom šupljinom u K ljusci, a druga oznaka konačno stanje sa šupljinom u  $L_3$  ljusci te je analogna  $K\alpha_1$  liniji u Siegbahnovoj notaciji. U Tablici 2.2. je navedena usporedba nomenklatura za nekoliko linija koje su promatrane u ovom radu.

Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K- $L_3$
$K\alpha_2$	K- $L_2$
$K\beta_1$	K- $M_3$

Tablica 2.2. Usporedba Siegbahn i IUPAC notacije za nekoliko linija

Problem IUPAC-ove nomenklature je da se vrlo često ne zna porijeklo pojedinih satelitskih linija stvarajući nove probleme u klasifikaciji. Zbog toga se vrlo često razni autori vraćaju Siegbahnovoj klasifikaciji ili pojedine satelitske linije označavaju velikim slovima. U IUPAC notaciji stanja višestruke ionizacije s jednom ili više dodatnih šupljina unutar glavne ljuske se prikazuje s potencijom na oznaci glavne ljuske pri čemu broj odgovara broju šupljina unutar glavne ljuske npr.  $KL^1$  notacija označava 1 šupljinu u L ljusci,  $KL^2$  dvije šupljine u L ljusci. Pojedini autori kombiniraju Siegbahnovu i IUPAC notaciju pa se u literaturi mogu pronaći i oznake višestruke ionizacije poput  $K\alpha L^i$  gdje  $K\alpha$  govori o kojem prijelazu je riječ, a  $L^i$  navodi da je prijelaz u prisutnosti  $i$  šupljina u L ljusci. U ovom radu je većinom korištena Siegbahnova notacija, ali se zbog lakšeg označavanja IUPAC klasifikacija koristila u spektrima snimljenim

ionima ugljika gdje je uočena pojava satelitskih linija i do 5 dodatnih šupljina u L ljusci pri čemu su te linije označene kao  $KL^i$  (i-broj šupljina u L ljusci).

Budući da svaki element ima točno određene energije karakterističnog rendgenskoga zračenja, mjerenje tih energije postaje baza za emisijske spektroskopije rendgenskog zračenja kao efikasne i pouzdane metode kvantitativne elementne analize uzorka.

### 2.3.3. Nedijagramske linije

Pored dijagramskih linija u spektru rendgenskoga zračenja pojavljuju se brojne linije koje nije moguće objasniti energijskim dijagramom i koje spadaju u kategoriju satelitskih linija. Pojavljuju se na višim ili nižim energijama te su znatno slabijeg intenziteta u odnosu na dijagramske linije. Sateliti višestruke ionizacije imaju porijeklo u višestrukoj ionizaciji atoma gdje dodatna šupljina mijenja potencijal atoma i dovodi do manjeg efekta zasjenjenja jezgre unutarnjim elektronima. U kombinaciji slabijeg zasjenjenja i manjeg međusobnog odbijanja elektrona dolazi do jačeg vezanja nivoa (Slika 2.6. a) i b)). Emisija rendgenskoga zračenja u prisutnosti dodatnih šupljina rezultirati će nizom linija čija će energija rasti linearno s brojem dodatnih šupljina u L ljusci. Tako će jedna dodatna šupljina u L ljusci uzrokovati pomak linije u rang 10 eV za razliku od šupljine u M ljusci čiji je efekt znatno manji i dovodi do pomaka manjeg od 1 eV [12]. Kako je maksimalni broj elektrona u L ljusci 8, tako je maksimalni broj dodatnih šupljina u slučaju KL satelita 7 i jedini način njihove pobude je korištenjem teških iona. U slučaju postojanja dvije šupljine unutar iste ljuske (najčešće K ljuske) govorimo o pojavi hipersatelita  $K^2L^n$  gdje 2 označava dvije šupljine u K ljusci uz prisutnost n šupljina u L ljusci.

Kompilaciju eksperimentalnih vrijednosti za pomake u energiji K satelita i hipersatelita zajedno s novom poluempirijskom formulom koja opisuje pomake energija  $KL^i$  satelita u ovisnosti o broju šupljina  $i$  u L ljusci za elemente sa  $Z < 50$  je moguće naći u [12]:

$$\Delta E_i(KL^i) = i \times 1.530[Z + 0.5(i - 1) - 6.828] \quad i = 1, 2, 3, 4, \dots, 7 \quad [15]$$

K $\alpha$  spektar nastao pobudom ionima se može okarakterizirati binomnom raspodjelom. Pokazalo se da se relativni intenzitet svakog K $\alpha$  satelita višestruke ionizacije može izraziti formulom:

$$\frac{I_n}{I_{tot}} \cong \binom{n_L}{n} p_L^n (1 - p_L)^{n_L - n} \quad [16]$$

Binomni koeficijent:

$$\binom{n_L}{n} = \frac{n_L!}{(n_L - n)! n!} \quad [17]$$

odražava broj različitih načina ionizacije  $n$  od  $n_L$  elektrona.  $I_n$  je intenzitet satelita s  $n$  šupljina u L ljusci,  $I_{tot}$  ukupni intenzitet K $\alpha$  područja,  $n_L$  broj elektrona u L ljusci u osnovnom stanju.

$p_L$  je parametar koji predstavlja prosječni udio šupljina u L ljusci i definira se:

$$p_L = \frac{1}{n_L} \sum_n n \frac{I_n}{I_{tot}} \quad [18]$$

Iz prilagodbe relativnih intenziteta satelita binomnom raspodjelom moguće je dobiti prosječni udio šupljina u L ljusci koji reflektira prosječnu vjerojatnost ionizacije L ljuske za sudare koji uzrokuju ionizaciju K ljuske.

Još jedna grupa nedijagramskih linija su linije koje pripadaju radijativnom Augerovom efektu (engl. radiative Auger effect – RAE) u kojem se unutrašnja šupljina popunjava elektronom iz više ljuske uz emisiju fotona i jednog elektrona iz vanjske ljuske. Budući da energiju prijelaza dijele foton i izbačeni elektron, pojavit će se široka RAE struktura na nižoj energiji u odnosu na dijagramsku liniju pri čemu maksimalna energija fotona odgovara izbacivanju elektrona s kinetičkom energijom 0. Za slučaj K $\beta$  linije u kojoj elektron ima prijelaz  $K \rightarrow M_i$  energija se raspodjeljuje na foton energije  $h\nu$  ( $\nu$  frekvencija fotona) i na izbacivanje elektrona iz  $M_j$  ljuske s kinetičkom energijom  $E_e$ :

$$h\nu + E_e = E(K) - E(M_i) - E(M_j) \quad [19]$$

gdje  $E(K)$ ,  $E(M_i)$  i  $E(M_j)$  odgovaraju energijama vezanja elektrona u pojedinoj ljusci.

### 2.3.4. Kemijski efekti

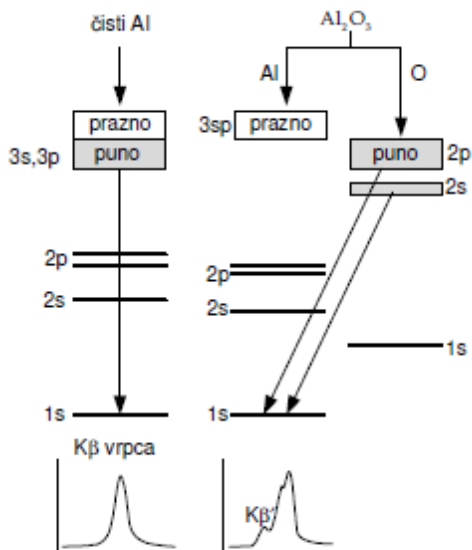
U molekulama elektronske orbitale vanjskih ljuski formiraju kemijsku vezu sa susjednim atomima pri čemu u ovisnosti o tipu veze elektron može formirati elektronski par sa susjednim atomom (kovalentna veza) ili se preseliti u novu orbitalu susjedne jezgre (ionska veza). Kao posljedica kemijske veze dolazi do preraspodjele elektronske gustoće atoma kao posljedica različitog zasjenjenja nuklearnog potencijala i različitog odbijanja među elektronima što će se odraziti na jačem ili slabijem vezanju elektronskih orbitala. U spektru karakterističnog rendgenskoga zračenja će doći do energijskog pomaka dijagramskih linija, promjena oblika i intenziteta linija te pojava satelitskih linija. Promjena energija linija će reflektirati promjenu u energiji vezanja pojedinih nivoa. Promjena oblika linije će dati indicaciju o raspodjeli elektrona u orbitalama oko ili u valentnoj ljusci dok će promjena intenziteta reflektirati promjenu vjerojatnosti u pobuđenju elektrona koji sudjeluju u prijelazu.

U kemijskom vezanju sudjeluju valentni elektroni koji se nalaze u vanjskim orbitalama pa će pomaci linija u energiji biti najizraženiji upravo za one prijelaze koji uključuju valentne elektrone. U slučaju lakših elementa čiji se valentni elektroni nalaze upravo u L ljusci, ti efekti će biti prisutni kod  $K\alpha$  linija dok će kod elemenata sa  $Z$  između 11 i 18 ti efekti biti najizraženiji u  $K\beta$  linijama.

Za ilustraciju, Slika 2.9. prikazuje porijeklo  $K\beta$  linija za čisti aluminij i aluminijev oksid. Kod čistog aluminijskog  $K\beta$  linija će uključivati prijelaz iz 3p u 1s orbitalu te će davati doprinos dijagramskoj liniji  $K\beta_1$ . Kod oksida doći će do formiranja molekularnih orbitala sastavljenih od 3s i 3p aluminijevih orbitala te 2p i 2s kisikovih orbitala pa će prijelazi u  $K\beta$  liniji uključivati i popunjavanje unutrašnjih šupljina iz tih molekularnih orbitala. To će rezultirati promjenom oblika linije, energijskim pomacima linija te pojavom dodatnih satelitskih linija na nižim energijama. Budući da je riječ o vrlo malim pomacima i pojavama linija na skali unutar desetak eV koje nije moguće proučavati standardnim energijsko disperzivnim detektorima, za



proučavanje fine strukture rendgenskoga zračenja nužno je imati visokorazlučive spektrometre. Oni omogućuju proučavanje promjena intenziteta i energija linija u ovisnosti o različitim parametrima koji opisuju kemijsku vezu poput oksidacijskog stanja, duljine veze, ioniciteta spoja.



Slika 2.9. Energijski dijagram i Kβ spektar čistog aluminija i aluminijevog oksida [13]

## 2.4. MEĐUDJELOVANJE RENDGENSKOGA ZRAČENJA I METE

Prolaskom fotona kroz materijal u međudjelovanju fotona i materijala individualni fotoni mogu biti apsorbirani ili skrenuti u odnosu na svoju primarnu putanju. To će za posljedice imati manji intenzitet snopa fotona, ali nepromijenjene energije. Kako će pojedini fotoni međudjelovati s materijalom ovisit će o energiji fotona te o materijalu kroz koji foton prolazi. Za fotone energije manje od 100 keV mogu se razlikovati tri doprinosa međudjelovanju:

- fotoelektrični efekt,
- Rayleigheovo elastično raspršenje,
- Comptonovo neelastično raspršenje.

Kod fotoelektričnog efekta foton prenosi svoju energiju na jedan od vezanih elektrona u atomu pri čemu elektron biva izbačen iz atoma, a foton u potpunosti apsorbiran. Energija fotona mora biti veća od energije vezanja elektrona u danoj ljusci kako bi došlo do izbacivanje tog elektrona. Za energije koje su manje od energije vezanja elektrona, neće doći do apsorpcije fotona pa je i veća vjerojatnost prolaska fotona kroz materijal. Zbog toga se u udarnom presjeku za fotoelektrični efekt u ovisnosti o energiji fotona javlja karakteristični apsorpcijski rub. Ovisnost udarnog presjeka o atomskom broju materijala je dana kao  $\sim Z^4$  zbog čega će do znatno veće apsorpcije fotona doći prolaskom kroz teže materijale.

Comptonovo raspršenje je neelastično raspršenje fotona na elektronu pri čemu će foton izgubiti dio svoje energije i promijeniti smjer. Udarni presjek za Comptonovo raspršenje je proporcionalan atomskom broju materijala.

Rayleighovo raspršenje je elastično raspršenje fotona na vezanom elektronu pri čemu foton mijenja smjer, ali bez gubitka energije dok će atom ostati u osnovnom stanju. Udarni presjek za Rayleighovo raspršenje raste s kvadratom atomskog broja materijala kroz koji foton prolazi.

U području primjene PIXE metode najveći doprinos je od fotoelektričnog efekta.

Bilo koji od navedenih procesa međudjelovanja fotona i materijala će rezultirati smanjenjem intenziteta fotona u izvornom snopu. Ukupna vjerojatnost da će foton karakterističnog rendgenskoga zračenja imati bilo kakvo međudjelovanje prolaskom kroz materijal je dana kao suma vjerojatnosti udarnih presjeka po atomu materijala za fotoelektrični efekt ( $\tau$ ), Rayleighovo raspršenje ( $\sigma_R$ ) i Comptonovo raspršenje ( $\sigma_C$ ):

$$\sigma_{tot} = \tau + \sigma_R + \sigma_C \quad [19]$$

Linearni atenuacijski koeficijent je dan kao umnožak ukupnog udarnog presjeka  $\sigma_{tot}$ s brojem atoma ( $N$ ) po jedinici volumena materijala ( $V$ ) i izražen je u jedinicama  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\mu^* = \sigma_{tot} \frac{N}{V} \quad [21]$$

Maseni atenuacijski koeficijent je omjer linearnog atenuacijskog koeficijenta i gustoće materijala. Atenuacija fotona prolaskom kroz homogeni materijal je opisana realcijom:

$$I = I_0 e^{-\mu^* t} \quad [22]$$

pri čemu je  $I_0$  upadni intenzitet monokromatskog snopa fotona,  $I$  transmitirani intenzitet,  $t$  debljina materijala u centimetrima.

## 2.5. INTENZITET RENDGENSKOGA ZRAČENJA

Izračun intenziteta karakterističnoga rendgenskoga zračenja će se ovisiti o debljini mete pa se promatraju dva općenita slučaja:

- tanka meta čija je debljina dovoljno mala da je gubitak energije iona prilikom prolaska kroz metu zanemariv te ne dolazi do smanjenja intenziteta niti kod fotona najniže energije,
- debela meta u čijem se volumenu u potpunosti zaustavljaju ioni. U izračunima je potrebno uzeti u obzir da prolaskom kroz materijal ion gubi svoju energiju o kojoj ovisi udarni presjek za ionizaciju atoma materijala. Drugi bitni faktor je i apsorpcija emitiranoga rendgenskoga zračenja na putu od mjesta emisije fotona do površine mete.

Kod tanke mete intenzitet karakterističnog rendgenskoga zračenja elementa  $i$  u slučaju pobuđenja ionima može se izraziti preko sljedeće formule:

$$I_i^t = K_i I_0 N_0 \sigma_{s,i}(E_0) \omega_i \frac{1}{A_i} m_i \quad [23]$$

$K_i$  je faktor koji ovisi o geometriji eksperimenta i efikasnosti detektora,  $I_0$  intenzitet upadnog snopa iona,  $N_0$  je Avogadrova konstanta,  $\sigma_{s,i}(E_0)$  udarni presjek za ionizaciju unutrašnje atomske

ljuske s nabijenom česticom,  $\omega_i$  fluorescentni doprinos,  $A_i$  atomska masa,  $m_i$  površinska gustoća elementa.

Budući da udarni presjek za ionizaciju atoma mete ovisi o energiji iona, izračun intenziteta karakterističnog rendgenskoga zračenja iz debele mete postaje nešto kompliciraniji. Ionski snop prolaskom kroz materijal gubi energiju zbog čega ne dolazi do stalne produkcije fotona duž putanje iona. Taj faktor se uključuje putem zaustavne moći  $S(E)$ :

$$I_i^d = \frac{K_i N_0 \omega_i}{A_i} I_0 W_i \sum_{E_0}^0 \frac{\sigma_{s,i}(E) T_i(E)}{S(E)} dE \quad [24]$$

pri čemu je  $W_i$  maseni udio  $i$ -tog elementa u meti, a  $T_i(E)$  atenuacijski faktor fotona:

$$T_i(E) = \exp\left(-\mu(E_i) \frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_2} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}\right) \quad [25]$$

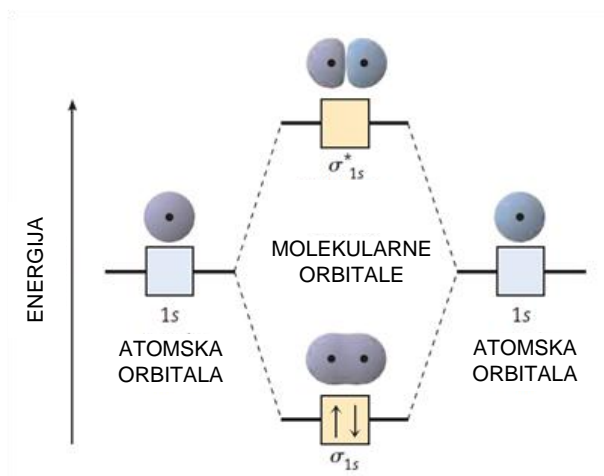
$\alpha_1$  kut između snopa iona i normale mete, a  $\alpha_2$  kut između fotona i normale mete. Detaljnije informacije o formalizmu izračuna intenziteta emitiranog rendgenskoga zračenja se može pronaći u [11] i [14].

## 2.6. TEORIJA MOLEKULARNIH ORBITALA

Dva pristupa opisu kemijskog vezanja baziranih na formiranju orbitala su teorija valentnih orbitala (engl. valence bond theory – VB) koju je razvio Linus Pauling, i Robert S. Mullikenova teorija molekularnih orbitala (engl. molecular bond theory – MO). Baza objiju teorija je da formiranje kemijske veze dolazi kao posljedica preklapanja elektronskih orbitala i preraspodjela elektronske gustoće u molekuli, ali se razlikuju u načinu promatranja elektrona koji sudjeluju u formiranju veze. Kod VB teorije elektroni su lokalizirani i vezani za točno određeni atom dok su kod MO teorije delokalizirani i mogu biti bilo gdje u molekuli. Svaka teorija ima svoje prednosti ovisno o onome što se želi promatrati. U valentnoj teoriji se želi postići što bolji opis molekule u

osnovnom i nekom od niže pobuđenih stanja te pružiti vizualni izgled molekule dok je u teoriji molekularnih orbitala cilj kvantitativno objašnjenje molekule koje uključuje i pobuđenje molekule u neko više pobuđeno stanje. U pojedinim molekulama poput NO i O<sub>2</sub>, teorija molekularnih orbitala je jedina koja točno opisuje njihovo vezanje.

Da bi se opisao kvantni sustav koji obuhvaća jezgru i elektrone, traže se rješenja Schrödingerove jednadžbe. Zbog kompleksnosti molekula, pristup pronalaska rješenja je u korištenju aproksimacije molekularne orbitale kao linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO). Ukupni broj molekularnih orbitala je uvijek jednak ukupnom broju atomskih orbitala atoma molekule pri čemu se one popunjavaju kao što se popunjavaju elektronski nivoi u izoliranim atomima: od najniže prema najvišoj energiji. Svaka molekularna orbitala prima po jedan par elektrona. U formiranju MO, energije atomskih orbitala moraju biti slične i moraju imati ista svojstva simetrije u odnosu na određeni element simetrije u molekuli.

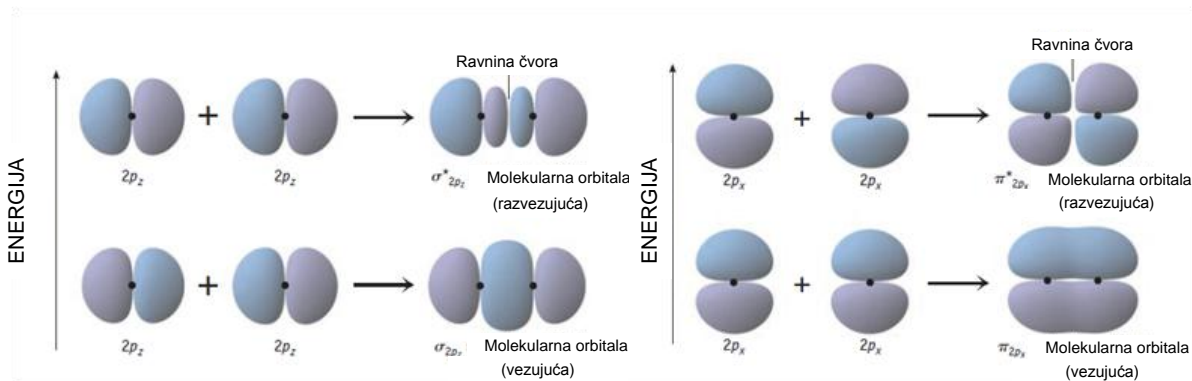


Slika 2.10. Molekularni dijagram H<sub>2</sub> prikazuje vezujuće  $\sigma$  i razvezujuće  $\sigma^*$  molekularne orbitale formirane od 1s orbitala atoma vodika [15]

Molekule mogu formirati vezujuće i razvezujuće molekularne orbitale. Vezujuće nastaju kao kombinacija atomskih orbitala u fazi i povećavaju elektronsku gustoću između atoma te na taj način stabiliziraju molekulu budući da je energija te molekularne orbitale niža od pojedinih atomskih orbitala. Smanjenje energije vezujuće orbitale je posljedica porasta zasjenjenja nuklearnog odbijanja budući da je veća elektronska gustoća između atoma molekule. Razvezujuće molekularne orbitale se formiraju kao kombinacija atomskih orbitala van faze,

manjuju gustoću elektrona između atoma i time destabiliziraju molekulu (Slika 2.10.). Viša energija razvezujućih orbitala je posljedica smanjenog zasjenjenja nuklearnog odbijanja jer je manja elektronska gustoća između jezgri.

Jednostavan prikaz formiranja molekularnih orbitala se može vidjeti na primjeru molekule vodika  $H_2$ . U formiranju molekule sudjeluju dvije  $1s$  atomske orbitale formirajući dvije molekularne orbitale: jedna molekularna orbitala nastaje „zbrajanjem“ dvije  $1s$  atomske valne funkcije formirajući vezujuću molekularnu vezu. Riječ je o sigma ( $\sigma$ ) vezi čija je karakteristika da je elektronska gustoća najveća duž osi veze. Druga molekularna orbitala nastaje „oduzimanjem“ atomskih valnih funkcija formirajući razvezujuću molekularnu vezu ( $\sigma^*$ ). U  $\sigma^*$  vezi vjerojatnost pronalaska elektrona između atoma je manja nego u okolini jezgri što dovodi do većeg odbijanja jezgri. Dva elektrona u molekuli  $H_2$  će okupirati vezujuću orbitalu s energijom koja je niža od pojedinačnih atomskih orbitala vodeći na stabilniji sustav molekule u odnosu na pojedinačne atome vodika. U slučaju molekule helija sastavljene od dvije jezgre He i četiri elektrona, dva elektrona će zauzeti mjesto u vezujućoj orbitali. Druga dva elektrona će popuniti razvezujuću orbitalu i time destabilizirati sustav kao posljedica veće energije molekule  $He_2$  u odnosu na pojedinačne atome helija. Upravo ovo objašnjava činjenicu da elementarni helij u prirodi postoji samo kao izolirani atom.



Slika 2.11. Nastanak  $\sigma$  i  $\pi$  međudjelovanja ovisno o načinu preklapanja p orbitala [15]

Ukoliko u formiranju molekularne veze sudjeluju atomi s popunjenim p ljuskama, ovisno o načinu preklapanja atomskih funkcija, moguće je da će i pored sigma vezujućih i razvezujućih orbitala, nastati i  $\pi$  vezujuće i razvezujuće orbitale (Slika 2.11.). Njihov nastanak vezan je za

preklapanje orbitala koje se odvija simetrično oko osi veze formirajući dvije  $\pi$  vezujuće i dvije  $\pi^*$  razvezujuće orbitale.

$\sigma$  veze nastale 2s međudjelovanjem imaju nižu energiju u odnosu na  $\sigma$  vezu iz 2p međudjelovanja kao posljedica nižih energija 2s orbitala u odnosu na 2p orbitale izoliranih atoma. Također razlika u energiji vezujućih i razvezujućih orbitala je veća za  $\sigma$  veze nastale od 2p orbitala u odnosu na  $\pi$  vezu nastalu od 2p orbitala kao posljedica većeg preklapanja 2p orbitala duž osi veze ( $\sigma$ ).

Kad dva atoma koja sudjeluju u molekularnoj vezi imaju slične energije nivoa, dolazi do većeg cijepanja tog energijskog nivoa. Kod većih razlika atomskih nivoa, konačne energije molekularnih orbitala će biti slične energijama pojedinačnih atomskih orbitala.

### 2.6.1. StoBe-deMon programski paket

Za izračun i analizu elektronske strukture molekula i atomskih „cluster“ moguće je koristiti jedan od numeričkih programskih paketa baziranih na teoriji funkcionala gustoće (engl. density functional theory – DFT) [16]. Ovdje će biti ukratko prikazana teorijska podloga s kratkim opisom mogućnosti programskog paketa StoBe-deMon-a koji se koristi za simulacije rendgenskih spektara [17]

Promatrani kvantni sustav se sastoji od nabijenih pozitivnih jezgri i negativno nabijenih elektrona. Temelj daljnjeg izračuna se bazira na Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji: jezgre su puno teže od elektrona pa se stoga i gibaju puno sporije. U tom slučaju gibanje elektrona se može promatrati neovisno o gibanju jezgre tj. gibanje elektrona se odvija u polju jezgri koje su fiksne. To omogućava da se kinetička energija jezgri može zanemariti uz njihovo međusobno odbijanje koje je konstantne vrijednosti. Položaj kvantnog sustava je označen vektorom  $\mathbf{R} = \{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots\}$  pri čemu  $\{x_i, y_i, z_i\}$  označavaju Kartezijeve koordinate  $i$ -tog atoma, a vektor  $\mathbf{r}$  položaj elektrona.

Cilj je pronaći rješenje nerelativističke vremenski neovisne Schrödingerove jednadžbe dane izrazom:

$$\hat{H}_{tot}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad [26]$$

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad [27]$$

pri čemu ukupni Hamiltonijan sustava čine doprinosi kinetičke energije jezgri  $\hat{T}_n$ , kinetičke energije elektrona  $\hat{T}_e$ , potencijalne energije između jezgre i elektrona  $\hat{V}_{ne}$ , potencijalne energije između elektrona  $\hat{V}_{ee}$  i potencijalne energije između jezgri  $\hat{V}_{nn}$ .  $E$  je ukupna energija molekule, a  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  ukupna molekulska valna funkcija koja se u aproksimaciji linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO) razvija preko kompletnog seta elektronskih valnih funkcija  $\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_k^i(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad [28]$$

$\phi_k^i(\mathbf{R})$  su koeficijenti razvoja i opisuju doprinos pojedine atomske orbitale  $\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  u molekularnoj orbitali. Iako ukupna valna funkcija ovisi i o položaju i spinovima elektrona, u ovom izračunu se spin elektrona zanemaruje.

Uzimajući u obzir Born-Oppenheimerovu aproksimaciju moguće je razdvojiti nuklearni doprinos od elektronskog, a time i gibanje elektrona od gibanja jezgri. U tom slučaju Schrödingerova jednadžba se može razdvojiti na dva dijela:

$$\hat{H}_e\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = Y_i(\mathbf{R})\psi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad [29]$$

$$\hat{H}_n\phi_k^i(\mathbf{R}) = E_{i,k}\phi_k^i(\mathbf{R}) \quad [30]$$

Elektronski Hamiltonijan  $\hat{H}_e$  se sastoji od kinetičke energije elektrona  $\hat{T}_e$  zajedno s ukupnom potencijalnom energijom  $\hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$  dok se nuklearni Hamiltonijan  $\hat{H}_n$  sastoji od kinetičke energije jezgri i potencijalne energije  $Y_i(\mathbf{R})$  koja je ujedno i svojstvena vrijednost elektronske Schrödingerove jednadžbe.  $E_{i,k}$  je svojstvena vrijednost nuklearne Schrödingerove jednadžbe koja odgovara ukupnoj energiji molekule.



Kako bi se riješio elektronski dio Schrödingerove jednadžbe uvodi se teorija funkcionala gustoće (DFT). Temelji se na tezi Hohenberga i Kohna prema kojem gustoća osnovnog stanja ( $\rho$ ) vezanog sustava elektrona u vanjskom potencijalu jednoznačno određuje taj potencijal (energija osnovnog stanja  $E_g$ ):

$$\hat{H}_e^g(\rho) = \hat{T}_s(\rho) + \hat{V}_{ne}(\rho) + \hat{J}(\rho) + \hat{V}_{xc}(\rho) + \hat{V}_{nn} \quad [31]$$

$$\hat{V}_{ne}(\rho) = \sum_i \int \frac{Z_i \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad [32]$$

$$\hat{J}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad [33]$$

gdje je  $\hat{T}_s$  kinetička energija neinteragirajućih elektrona,  $\hat{V}_{ne}$  kulonska energija između jezgri (pri čemu je naboj  $i$ -te jezgre označen s  $Z_i$ ) i elektrona,  $\hat{J}$  kulonska energija između elektrona.  $\hat{V}_{xc}$  je energija izmjene i korekcije te se definira kao:

$$\hat{V}_{xc}(\rho) = \left( \hat{T}_e(\rho) - \hat{T}_s(\rho) \right) + \left( \hat{V}_{ee}(\rho) - \hat{J}(\rho) \right), \quad [34]$$

ali njezin točni izraz još nije poznat pa se u praksi često koriste kombinacije modelskih korekcija i funkcionala izmjene.

U Kohn-Shamovom formalizmu elektronska gustoća i kinetička energija neinteragirajućih elektrona se izražava preko Kohn-Shamovih molekularnih orbitala (MO)  $\phi_i^{KS}$ :

$$\langle \psi_g | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \psi_g \rangle = \sum_{i=1}^m n_i |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 \quad [35]$$

$$\langle \psi_g | \hat{T}_s(\rho) | \psi_g \rangle = \sum_{i=1}^m n_i \left\langle \phi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 \right| \phi_i^{KS} \right\rangle \quad [36]$$

gdje je  $n_i$  zapojednutost  $i$ -te orbitale. Orbitale su svojstvene funkcije Kohn-Shamovog operatora  $\hat{h}_{KS}$ :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\phi_i^{KS} \quad [37]$$

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 + \frac{\partial\hat{V}_{ne}}{\partial\rho} + \frac{\partial\hat{f}}{\partial\rho} + \frac{\partial\hat{V}_{xc}}{\partial\rho} \quad [38]$$

gdje svojstvene vrijednosti  $\varepsilon_i$  odgovaraju orbitalnim energijama koje su u ovom formalizmu povezane s ionizacijskim energijama. U LCAO aproksimaciji MO se razvija po atomskim baznim funkcijama  $\chi_\alpha$ :

$$\phi_i^{KS} = \sum_{\alpha}^{AO} c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad [39]$$

gdje su koeficijenti  $c_{\alpha i}$  koeficijenti razvoja  $i$ -te MO. Jednadbžu [35] se može zapisati kao:

$$\sum_{\beta}^{AO} \langle \chi_{\alpha} | \hat{h}_{KS} | \chi_{\beta} \rangle c_{\beta i} = \sum_{\beta}^{AO} \langle \chi_{\alpha} | \chi_{\beta} \rangle c_{\beta i} \varepsilon_i^{KS} \quad [40]$$

Udjeli  $c_{\alpha i}$  se određuju metodom samosuglasnog polja (self consistent field – SCF). Iz aproksimacije MO se računa elektronska gustoća i kinetička energija neinteragirajućih elektrona. Nakon toga se računa potencijalna energija zajedno s energijom izmjene i korekcijskom energijom preko koje se konstruira Kohn-Shamov operator. Dijagonalizacijom matrice dobije se nova vrijednost za MO. Postupak se ponavlja dok gradijent energije i gradijent gustoće ne dostignu definiranu točnost.

Programski paket StoBe-deMon omogućuje izračun energije osnovnog stanja, geometrijske strukture i vibracijskih frekvencija molekule te rendgenske spektre. Za simulacije je potrebno definirati osnovne informacije o strukturi same molekule tj. vrste i položaje atoma koji ju čine.

Iako radijalni dio valnih funkcija je realnije opisan eksponencijalnim funkcijama, pri velikom broju valnih funkcija prednost je u Gausovim funkcijama koje omogućuje znatno brže računanje integrala. Mogućnosti su da se uključe u izračun i različite simetrije molekule koje u tom slučaju značajno ubrzavaju izračun. Program nudi opciju i optimizacije geometrijske strukture molekule gdje se minimizira energija određenog osnovnog stanja u ovisnosti o atomskim koordinatama. Za slučajeve teorijskog izračuna rendgenskih spektara potrebno je izračunati energiju osnovnih i pobuđenih stanja te dipolne (ili multipolne) matrične elemente između stanja. Problem na koji se nailazi je da broj relevantnih elektronskih stanja raste s veličinom sistema zbog čega je potrebno koristiti određene aproksimacije. Detaljne upute kako se koristi programski paket moguće je naći u [18]. Budući da je u ovom radu naglasak na izradi i performansama spektrometra za visokorazlučivu spektroskopiju, neće se ulaziti u dubinu teorijskih izračuna, već će biti prikazan primjer teorijskog izračuna rendgenskog spektra kao način tumačenja porijekla pojedinih linija u spektru.

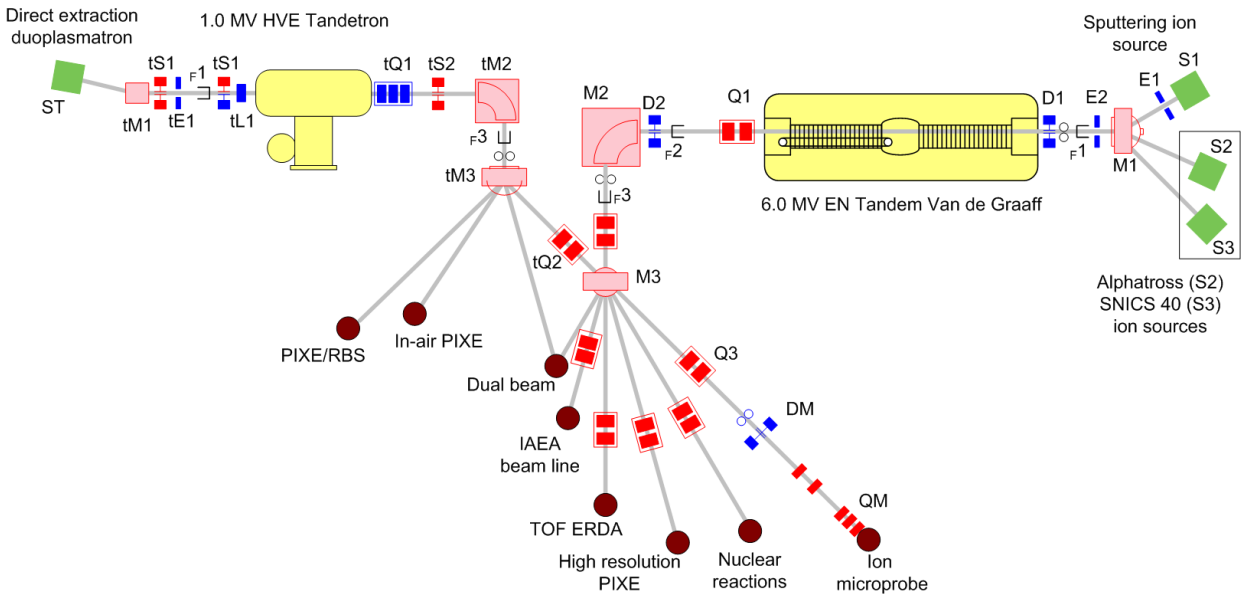
### 3. EKSPERIMENTALNI UREĐAJ

U eksperimentima česticama inducirane emisije rendgenskog zračenja koriste se ubrzani ioni u MeV-skome području energija. Da bi se postigle takve energije iona potreban je akcelerator čestica. Laboratorij za interakcije ionskih snopova Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu opremljen je s dva elektrostatska akceleratora koji rade na tandem principu: 6.0 MV Tandem Van de Graaff i 1.0 MV HVE Tandetron (Slika 3.1.).

Proces ubrzavanja čestica prolazi nekoliko faza: ionski izvor proizvodi negativne ione, akcelerator čestica ih ubrzava, a magnetski i elektrostatski sustavi vode ionski snop do eksperimentalne komore gdje se isti fokusira na meti na kojoj se izvode mjerenja. Ubrzanje negativnih iona iz ionskog izvora se postiže privlačenjem visokim pozitivnim naponom na terminalu nakon čega negativni ioni prolaskom kroz rijedak plin (engl. stripper) gube svoje elektrone, postaju pozitivni ioni različitih ionizacija te se dodatno ubrzavaju kao posljedica odbijanja od napona na terminalu.

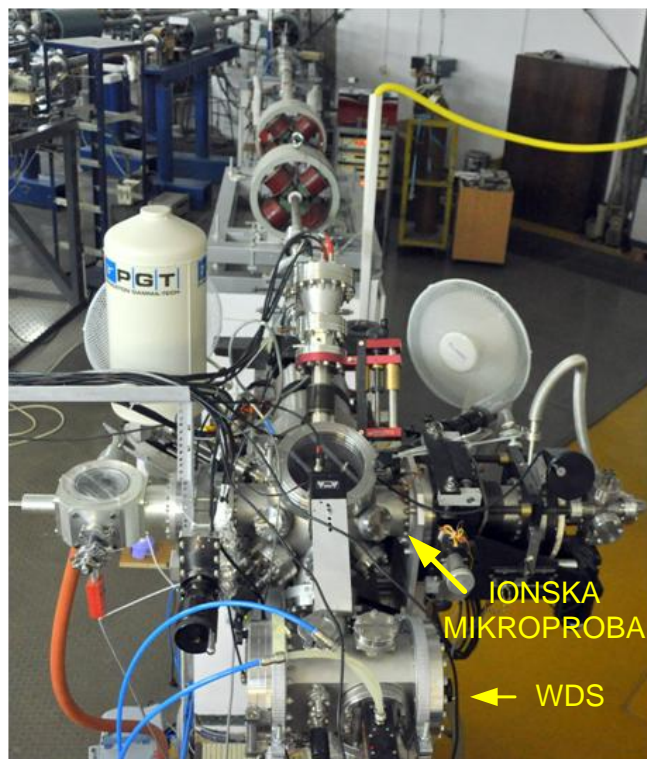
U eksperimentima ovog rada korištena su oba akceleratora: za rad sa snopovima protona energije 2 MeV korišten je Duoplasmatronski izvor i 1.0 MV HVE Tandetron akcelerator; a za rad sa snopom ugljika energije 18 MeV i ionizacije  $4^+$  korišten je SNICS 40 (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) izvor i 6.0 MV Tandem Van de Graaff akcelerator.

Nakon ubrzanja u akceleratoru snop se zakreće u analizatorskom magnetu za  $90^\circ$  koji definira energiju i naboj iona. Isti se zatim pomoću dipolnih magneta usmjerava prema jednoj od eksperimentalnih linija. Kvadrupolni elementi duž linija omogućuju fokusiranje snopa. Detaljnije informacije o principu rada akceleratora Laboratorija za interakcije ionskih snopova te nuklearnoj mikroprobi je moguće naći u [19][20].



Slika 3.1. Shematski prikaz akceleratorskog postrojenja za proizvodnju i vođenje ionskih snopova do eksperimentalnih linija u Zavodu za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković

U ovom radu korištena je eksperimentalna linija ionske mikroprobe pri čemu je komora valno disperzivnog spektrometra postavljena u produžetku komore ionske mikroprobe (Slika 3.2.). Za fokusiranje protona i iona ugljika korišten je sustav kolimatorskih slitova u kombinaciji s tri kvadrupolna magneta (triplet). U standardnim PIXE mjerenjima snop iona u komori ionske mikroprobe je fokusiran na veličinu od 1 mikrometar i sa tipičnim strujama od 100 pA se postiže gustoća struje od oko  $100 \mu\text{A}/\mu\text{m}^2$  na meti. Komora valno disperzivnog spektrometra postavljena je u produžetku ionske mikroprobe. Veličina snopa na meti je oko  $5 \mu\text{m}$ . S ovom veličinom snopa moguće je ubaciti na metu i do nekoliko nA struje. Za struju od 1 nA dobije se gustoća struje na meti od oko  $50 \mu\text{A}/\mu\text{m}^2$  što je otprilike na istom nivou kao kod standardnih mikro-PIXE mjerenja.



Slika 3.2. Instalacija valno disperzivnog spektrometra u produžetku ionske mikropobe.

## **4. UMANJENI SPEKTROMETAR ZA VISOKORAZLUČIVU SPEKTROSKOPIJU RENDGENSKOGA ZRAČENJA**

### **4.1. SPEKTROMETRI ZA VISOKORAZLUČIVU SPEKTROSKOPIJU**

Česticama inducirana emisija rendgenskoga zračenja (PIXE) se koristi već desetljećima kao pouzdana, brza i nedestruktivna metoda za elementnu analizu sastava mete. U tipičnom eksperimentalnom postavi za PIXE mjerenja, karakteristično rendgensko zračenje se detektira pomoću energijsko disperzivnih (ED) spektrometara poput Si(Li) ili SDD detektora. Razlučivanje ovakvih detektora je oko 130 eV za Mn K $\alpha$  zraku (5.9 keV). Ako je potrebna veća energijska rezolucija mogu se koristiti bolometri ili valno disperzivni (engl. wavelength dispersive – WD) spektrometri s kristalom kao analizatorskim elementom. Bolometri imaju razlučivanje od oko 10 do 20 eV, a s WD spektrometrima mogu se postići i rezolucije reda veličine prirodne širine linija (oko 1 eV). WD spektrometri nešto lošije rezolucije se relativno često koriste u elektronskoj mikroskopiji, za elementnu analizu na uzorcima koji imaju puno linija rendgenskog zračenja koje nije moguće razlučiti ED sustavima kao npr. kod analiza mineraloških uzoraka u geologiji. Zbog svoje vrlo visoke rezolucije, omjer signala i šuma u WD spektrometrima je puno viši nego kod ED spektrometara, što može rezultirati i nižim granicama detekcije. Međutim visokorazlučivi sustavi mogu imati i do 4 reda veličine manju efikasnost kao posljedicu vrlo velikih udaljenosti između mete i detektora, odnosno malog prostornog kuta detektora [21]. Za ispitivanje kemijskih efekata na karakteristične rendgenske zrake potrebno je imati WD sustav rezolucije bliske prirodnoj širini linija. Takvi spektrometri se rijetko nalaze u PIXE postavama.

S razvojem pozicijski osjetljivih detektora kao što su pozicijski osjetljivi proporcionalni brojači, te posebno s nedavnim dostignućima u razvoju znanstvenih CCD detektora (engl. charge coupled

devices) opremljenih pikselima malih veličina, WD spektrometri pronalaze sve širu primjenu u različitim eksperimentima od elektronskog mikroskopa [22] do posebno dizajniranih sustava za specifične vrste eksperimenata [23], [24]. Korištenjem visoko fokusirajućih geometrijskih postava sa zakrivljenim kristalima postižu se i do dva reda veličine veće efikasnosti u odnosu na ravne kristale u spektrometrima istih dimenzija.

Konvencionalni valno disperzivni sistemi vrlo visoke rezolucije često dostižu rezolucije koje su manje od prirodne širine linija [25]. Nedostatak ovakvih postava je mali prostorni kut te vrlo veliki volumen, što može biti problematično kod istraživanja lakih elemenata jer se cijeli spektrometar mora vakimirati kako bi se smanjila apsorpcija rendgenskoga zračenja. Izrada kompaktnog WD spektrometra će rezultirati većim prostornim kutom, ali joj treba prethoditi detaljna studija teorijskih simulacija kako bi se smanjile moguće aberacije koje bi mogle dovesti do pogoršanja energijske rezolucije.

Većina kompaktnih sustava za visokorazlučivu PIXE spektroskopiju koristi kombinaciju širokog snopa u kombinaciji sa setom kolimatora. Watson je svoj kompaktni spektrometar bazirao na ravnom kristalu i proporcionalnom brojaču montiranom na pokretni stol promjera 15.24 cm [26]. Zbog kombinacije širokog snopa i dva seta Solarovih pukotina koja je omogućavala mjerenje difrakciju fotona pod samo jednim Braggovim kutem, detektor se morao sekvencionalno pomicati kako bi se izmjerio spektar. Izmjerena puna širina na polovici maksimuma za nerazlučivi dublet  $K\alpha_{1,2}$  linija silicija pomoću snopa kisika energije 32 MeV kao izvora pobude te PET kristala je 7 eV. Zbog činjenice da su kod visokorazlučivih sustava linije spektra vrlo uske postiže se znatno povoljniji omjer signala i šuma. Watson i suradnici su demonstrirali da se pomoću visokorazlučivih sustava praktične granice detekcije aluminija u mješavini Al/Si mogu dostići i 110 ppm. Isti spektrometar je korišten kao mjera efekata kemijskog okoliša K rendgenskoga zračenja za razne mete Al, Si, S i Cl i njihovih spojeva dobivenih pobudom različitih teškim ionima [27],[28].

Nekoliko grupa je koristilo komercijalne WD sustave originalno dizajnirane za upotrebu na elektronskoj mikroprobi: Narusawa i suradnici su upotrijebili dva WD zakrivljena kristalna spektrometra montirana na komori za raspršenje [29], [30]. Postigli su rezolucije od 2.3 eV



(FWHM) za Al K $\alpha$  linije s ADP kristalom pri čemu su pokazali upotrebu visokorazlučivih PIXE sistema za mjeru lakih dopanada u kristalima sastavljenima od teških elemenata.

Morse je sa suradnicima sličan spektrometar s proporcionalnim brojačem i zakrivljenim kristalima instalirao na ionsku mikroprobu pokrivajući područje energije od 0.068 do 15.3 keV [31]. Koristeći snopove iona veličine 5 do 20  $\mu\text{m}$  zajedno s kolimatorima rendgenskoga zračenja, postigao je FWHM Si K $\alpha$  od 3 eV pomoću PET kristala. Demonstrirao je upotrebu spektrometra za kvantitativnu analizu nehrđajućeg čelika u svrhu određivanja koncentracija mangana. To je vrlo teško postići s ED sustavima budući da se Mn K $\alpha$  ne mogu razlučiti od Cr K $\beta$  linija dok se Mn K $\beta$  preklapa s Fe K $\alpha$  linijom.

Mokuno je pomoću ravnog kristalnog spektrometra i pozicijski osjetljivog proporcionalnog brojača na ionskoj mikroprobi opazio kemijske efekte na Si K $\alpha$  satelitima rendgenskoga zračenja pomoću 2 MeV protona i 5 MeV Si<sup>3+</sup> ionskih snopova [32], [21]. Koristio je omjer intenziteta KL<sup>3</sup>/KL<sup>1</sup> kao mogući indikator Si kemijskog okoliša. Isti postav je korišten za mjerenje kemijskih efekata na K $\alpha$  linijama ugljika te L linijama Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu i CuO pomoću 2 MeV protona i 3.75 MeV iona C<sup>2+</sup> [33]. Demonstrirali su mogućnost dvodimenzionalnog mapiranja pomoću visokorazlučivog spektrometra na bakrenoj #500 mrežici. Napravili su i analizu kemijskog stanja bakra i nekoliko njegovih oksida pobudom različitim ionima [34], [35].

Tijekom posljednjeg desetljeća na Institutu Ruđer Bošković su proučavani kemijski efekti na K $\beta$  spektrima 3d prijelaznih metala i njihovih spojeva. Kao pobuda su korišteni široki snopovi 2 i 3 MeV protona kolimirani na 5  $\times$  1 mm, a kao valno disperzivni sustav koristio se ravni LiF(110) kristal i pozicijski osjetljivi proporcionalni brojač [2], [3], [36], [4]. Bazirano na iskustvima koja su se stekla upotrebom širokih snopova i s ciljem izgradnje visokorazlučivog sustava veće efikasnosti u odnosu na konvencionalne spektrometre, odlučeno je da se dizajnira i konstruira umanjeni valno disperzivni spektrometar rendgenskoga zračenja za primjenu na mikroskopskim uzorcima pomoću snopa iz ionske mikroprobe.

U sljedećem poglavlju će se opisati simulacije koje su napravljene prije dizajna i konstrukcije spektrometra. Opisat će se geometrija sustava zajedno s pojedinim elementima koji čine spektrometar, prikazat će se princip rada pozicijski osjetljivog detektora korištenog u radu te će objasniti princip obrade dvodimenzionalnih slika za dobivanje spektara rendgenskoga zračenja.

## 4.2. XTRACE TEORIJSKE SIMULACIJE

Valno disperzivni sustavi za detekciju rendgenskoga zračenja sadrže tri elementa: izvor rendgenskog zračenja (uzorak), difrakcijski kristal i detektor rendgenskoga zračenja. Svaki od tih elemenata će utjecati na širenje prirodne linije pa će konačno energijsko razlučivanje spektrometra ovisiti o:

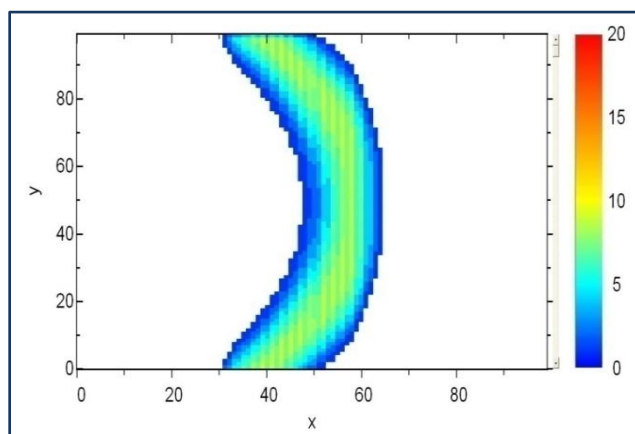
- veličini izvora rendgenskoga zračenja na uzorku,
- vrsti i geometriji kristala
- pozicijskom razlučivanju

Aberacije u spektru rendgenskog zračenja koje se pojavljuju kao pomak u energiji linije rendgenskoga zračenja i/ili promjeni oblika linija mogu biti posljedica geometrije sustava ili difrakcijskih procesa u kristalu. Kako bi se procijenio utjecaj potencijalnih aberacija te napravila procjena konačnog energijskog razlučivanja, mogu se napraviti numeričke simulacije prije konstrukcije visokorazlučivog spektrometra. U Laboratoriju za interakcije ionskih snopova je razvijen program XTRACE (X-ray tracing) [37] koji omogućuje proučavanje utjecaja veličine pobude na meti, te orijentacije uzorka, kristala i pozicijski osjetljivog detektora na oblik spektra. Cilj simulacija je bio optimizirati geometriju umanjenog valno disperzivnog sustava kako bi postigli što veći prostorni kut, što bolje razlučivanje bez pomaka vrhova ili pojava asimetrije u spektru rendgenskoga zračenja.

Fotoni iz elementarnog volumena u uzorku će se reflektirati pod Braggovim kutem u nekoj točki elementarnog volumena kristala. Prilikom refleksije fotona energije koje zadovoljavaju Braggov uvjet, reflektirat će se i fotoni u uskom rasponu kuteva oko Braggovog kuta. Funkcija koja opisuje to širenje linije se naziva „rocking curve“ i u programu je opisana Gaussovom funkcijom. Difrakcijski uzorak na detektoru se korigira za intenzitet „rocking curve“ kristala te profil intenziteta ionskog snopa koji je simetričan s Gaussovom raspodjelom na uzorku u ravnini difrakcije. Uzevši u obzir da se kao detektor koristi CCD kamera, također se u proračun uzima u obzir i funkcija širenja signala kao posljedica veličine piksela na detektoru. Naime

međudjelovanjem fotona rendgenskoga zračenja s detektorom inducirani naboj može se proširiti na više piksela.

Numeričkim simulacijama programom XTRACE pokazano je da smanjenje dimenzija WDX spektrometra za 10 puta rezultira u povećanju prostornog kuta za 9 puta uz kvarenje rezolucije za manje od 70 %, uz korištenje ravnog kristala [38].



Slika 4.1. Simulirani spektar sumpora za minijaturni WDS s ravnim kristalom pomoću XTRACE [37], [38]

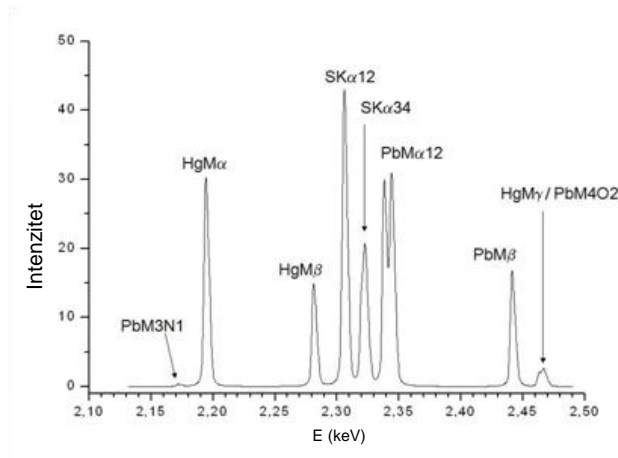
Program nudi mogućnosti simulacije rendgenskoga zračenja pristiglog na dvodimenzionalni detektor za različite geometrije uzimajući u obzir ravni kristal, horizontalno zakrivljene Johann i Johansson, vertikalno zakrivljeni Von Hamos te sferne kristale. Iz računa je zaključeno da horizontalno fokusirajući i sferični kristali imaju veći prostorni kut u odnosu na ravni kristal. Njihovi nedostaci ne govore u prilog korištenju u umanjenim valno disperzivnim sustavima. Budući da je oblik linije osjetljiv na horizontalnu rotaciju uzorka (u ravnini difrakcije), ovakvi sustavi zahtjevaju kompleksno pozicioniranje elemenata spektrometra te izradu kristala malog radijusa zakrivljenosti. Nije za zanemariti ni visoke troškove izrade takvih kompleksnih sustava. Idealan bi bio Von Hamos kristal koji doduše ima manji prostorni kut od horizontalno zakrivljenih kristala, ali zbog jednostavnog pozicioniranja i male osjetljivosti na rotacije uzorka predstavlja optimalni izbor.

Na konačno razlučivanje sustava utječe i veličina izvora rendgenskoga zračenja na meti pa je u konstrukciji cilj postići što manju veličinu izvora pobude. Kako u Laboratoriju za interakcije

ionskih snopova već postoji nuklearna ionska mikroproba s veličinama snopa od 1  $\mu\text{m}$ , postajali su preduvjeti da se iskoristi mikrometarski snop u konstrukciji umanjenog valno disperzivnog spektrometra

Slika 4.1. prikazuje dvodimenzionalni simulirani spektar linije sumpora pomoću XTRACE proračuna za minijaturni valno disperzivni sustav s ravnim kristalom. Udaljenosti između uzorka i kristala te kristala i detektora su 30 mm. Veličine x i y označavaju poziciju na CCD detektoru te se odnose na dimenzije u ravnini difrakcije i okomito na ravninu difrakcije. Dobivena rezolucija je 4.5 eV.

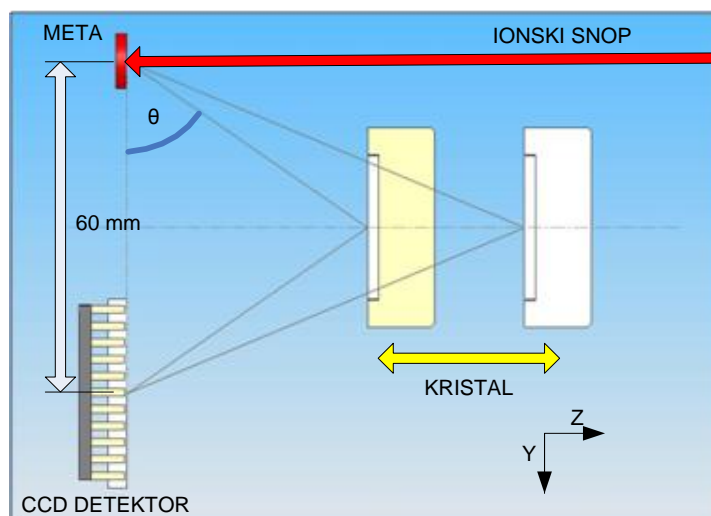
Za isti sustav je napravljena simulacija očekivanog energijskog spektra za umanjenu WDS s ravnim kristalom s metom koja se sastoji od olova, sumpora i žive pri čemu je u obzir uzet Braggov kut od  $38^\circ$ , pretpostavljen je profil snopa na meti Gaussovog oblika FWHM od 5  $\mu\text{m}$  u ravnini difrakcije te FWHM od 40  $\mu\text{m}$  u smjeru okomitom na ravninu difrakcije (Slika 4.2.). Također je u obzir uzeta i korekcija spektra za širenje naboja u CCD-u detektora širine 1 mm (u ravnini difrakcije) i visine 10 mm (okomito na ravninu difrakcije) sa širinom piksela 10  $\mu\text{m}$  i visine 100  $\mu\text{m}$ . Energijska rezolucija je  $\lambda/\Delta\lambda=2000$ .



Slika 4.2. Očekivani energijski spektar WDS-a s ravnim kristalom za metu koja se sastoji od olova, sumpora i žive. Simulacije su napravljena pomoću XTRACE [37][38].

### 4.3. DIZAJN I KONSTRUKCIJA

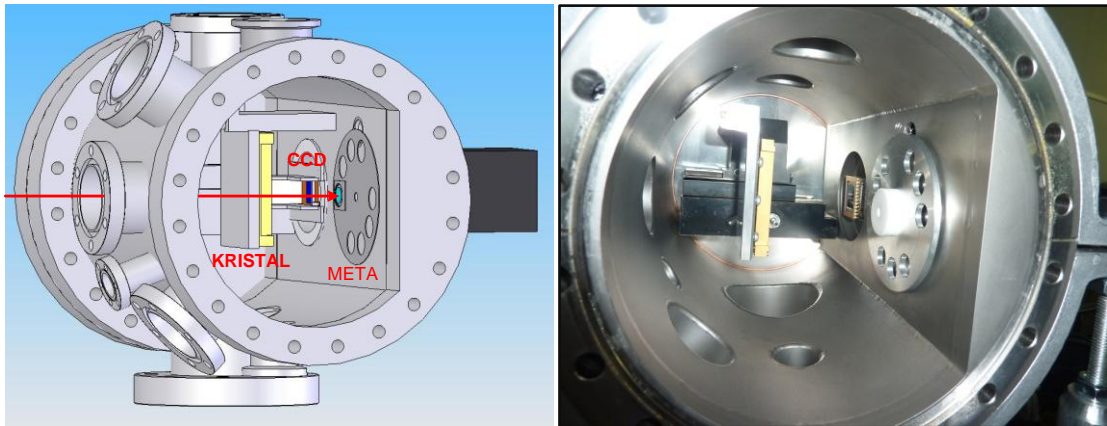
Posebni izazov u izradi spektrometra je bio cilj da se tri ključna elementa: meta, kristal kao disperzijski element te pozicijski osjetljivi detektor smjeste u komoru u kojoj je moguće postići visoki vakuum s ciljem promatranja rendgenskoga zračenja lakih elemenata. Osnovna zamisao pri konstrukciji bila je imati fiksni položaj između mete i detektora, a jednostavnim linearnim pomicanjem kristala duž osi koja je paralelna s ionskim snopom postići promjenu kuta difrakcije (Slika 4.3.). Geometrijski raspored elementa unutar komore baziran je na XTRACE simulacijama uzimajući u obzir udaljenosti meta-detektor te veličine pojedinih elemenata. Spektrometar s nosačem meta je smješten u posebno dizajniranu komoru cilindričnog oblika duljine 248 mm s unutrašnjim radijusom od 78 mm.



Slika 4.3. Geometrija umanjene valno disperzivnog spektrometra

Komora WD sustava se vakuumira pomoću turbo molekularne pumpe kroz glavnu komoru ionske mikroprobe pri čemu se postiže tlak od  $10^{-6}$  mb što je dovoljno za mjerenja rendgenskoga zračenja niskih energija ispod 3 keV. Spektrometar se sastoji od nosača meta na koji se može postaviti 9 meta, ravnog difrakcijskog kristala i CCD detektora kao pozicijski osjetljivog detektora. Nosač meta je električki izoliran od ostatka komore te je pomoću kontakta omogućena izmjera struje ionskog snopa tijekom mjerenja.

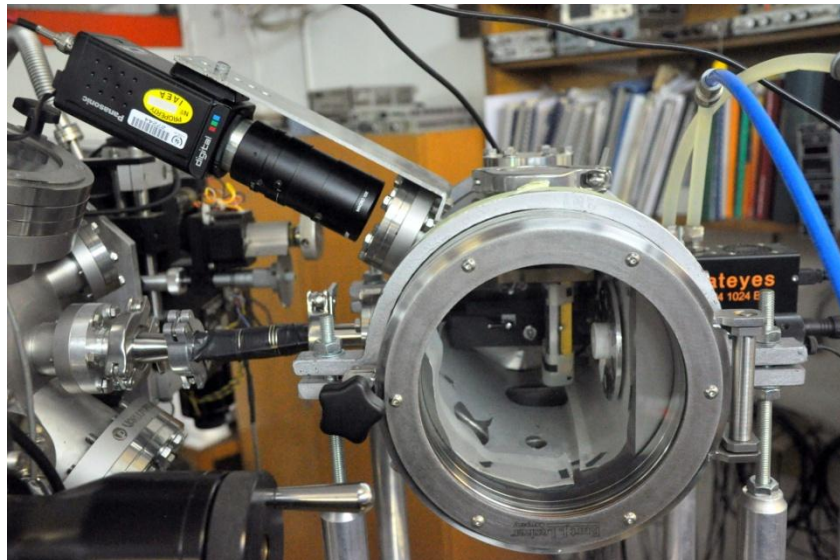
Kako bi se lakše opisao geometrijski raspored mete, kristala i detektora, uveden je koordinatni sustav sa ishodištem u centru površine mete pri čemu je Z os definirana smjerom upadnog snopa iona, a X os normalom na Sliku 4.3. Prednje strane mete i detektora se nalaze u XY ravnini ( $z=0$  mm) i njihovi centri su međusobno udaljeni 60 mm (centar detektora je definiran:  $x=0$  mm,  $y=60$  mm,  $z=0$  mm). Kristal je postavljen paralelno XY ravnini tako da je prednja strana kristala okrenuta prema meti i detektoru s koordinatama centra površine kristala:  $x=0$  mm,  $y=30$  mm dok z koordinata ovisi o položaju kristala ( $z>0$ ). Pomicanjem kristala duž Z osi mijenjaju se Braggovi kutevi difrakcije rendgenskoga zračenja. Kod snimanja točno određene energije, kristal se postavlja na približnu poziciju za vrijeme pripreme komore za mjerenje dok se precizno podešavanje pozicije kristala izvodi pomoću mikrometarskog vijka izvan komore.



Slika 4.4. Shematski prikaz te fotografija unutrašnjosti komore s naznačenim pozicijama nosača mete, kristala i CCD detektora.

Na komori s vanjske strane je montirana kamera za pozicioniranje i fokusiranje snopa na meti. Iako u ovom radu nije korišten energijsko disperzivni (ED) detektor, na komori je predviđen i otvor za njegovo postavljanje. ED detektor bi bio jako koristan jer bi omogućio korištenje WD spektrometra za analizu mikroskopskih uzoraka. Ideja se sastoji u tome da bi se prvo uz pomoć ED detektora dobile dvodimenzionalne mape elemenata u uzorku. U slučaju heterogenih uzoraka snop bi se mogao pozicionirati na eventualnom području od interesa za točkastu analizu WD spektrometrom. Prednost ove kompaktne komore je u njezinoj maloj veličini što ju čini lako prenosivom pa se vrlo brzo montira u produžetku ionske mikroprobe.

Na Slici 4.4 je shematski prikaz te fotografija unutrašnjosti komore iz kojih je vidljiv geometrijski raspored elemenata spektrometra unutar komore dok se na Slici 4.5. vidi montirana WD komora u produžetku ionske mikroprobe.



Slika 4.5. Instalacija umanjenog valno disperzivnog sustava u produžetku ionske mikroprobe

### 4.3.1. Kristal

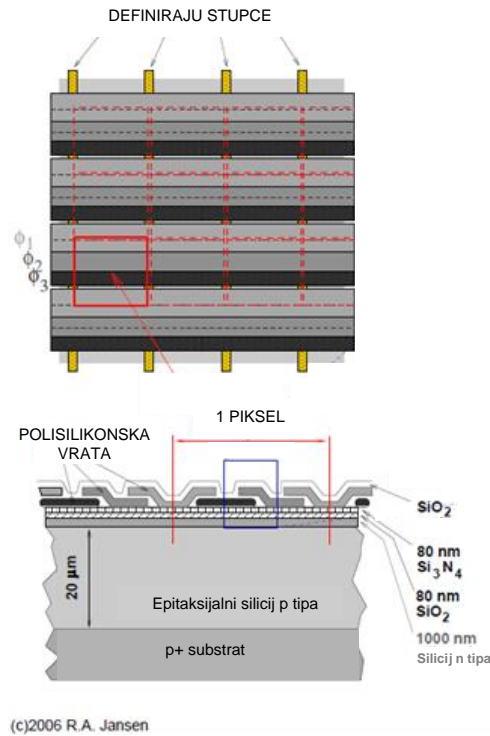
Na raspolaganju su dva ravna kristala kao valno disperzivni elementi spektrometra: PET kristal (Polietilen tereftalat) s  $2d = 0.8742$  nm i LiF (110) s  $2d = 0.2848$  nm pri čemu je  $d$  razmak između kristalnih ravnina. Dimenzije kristala su  $70 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ . Glavno ograničenje na raspon energija koje je moguće detektirati je veličina WD komore gdje minimalne i maksimalne udaljenosti kristala od uzorka i detektora diktiraju najvišu i najnižu energiju za dani kristal. Braggovi kutevi koji su pokriveni su u rasponu  $27^\circ$  do  $57^\circ$ .

### 4.3.2. Detektor

Kao pozicijski osjetljivi detektor za detekciju rendgenskoga zračenja korišten je CCD. Zbog svoje karakteristike vrlo dobre prostorne rezolucije manje od 40  $\mu\text{m}$  danas je nezaobilazan detektor u detekciji rendgenskoga zračenja komercijalnih sistema. Velika prekretnica u upotrebi CCD detektora kao detektora za direktnu detekciju rendgenskog zračenja je bila izgradnja novih opservatorija rendgenskog zračenja u svemiru, uključujući NASA-in Advanced X-ray Astrophysics Facility (AXAF), ESA-in X-ray Multi-Mirror Mission (XMM) te ISAS-ov Astro-E. Svako od tih misija prethodila je detaljna studija karakteristika CCD detektora: od određivanja funkcija odziva, postizanje maksimalne prostorne rezolucije do brojnih rutina za obradu signala [39], [40], [41].

CCD se sastoji od niza povezanih MOSFETa (engl. Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors) u kojima međudjelovanje fotona s atomima silicija proizvodi parove elektrona i šupljina. Dvije ili više elektroda na površini detektora (engl. gate) koje definiraju jedan element slike (piksel) formiraju potencijalnu jamu u koju se skuplja stvoreni naboj. Za razliku od elektrona koji se skupljaju ispod elektrode s najvišim potencijalom, šupljine difundiraju prema supstratu detektora. Ovisno o broju elektroda koje definiraju vodoravne granice piksela CCD-a, govorimo o dvofaznom, trofaznom ili višefaznom CCD-u. U slučaju trofaznog CCD-a, tri elektrode definiraju jedan piksel pri čemu je svaka treća paralelno povezana i nalazi se na istom potencijalu formirajući redove piksela (Slika 4.6.). Posebno ugrađeni zaustavni kanali od jako dopiranog p-tipa silicija postavljeni okomito na redove sprječavaju da se elektroni gibaju duž reda s istim potencijalom, već elektroni ostaju koncentrirani na području piksela blizu mjesta međudjelovanja fotona i silicija.

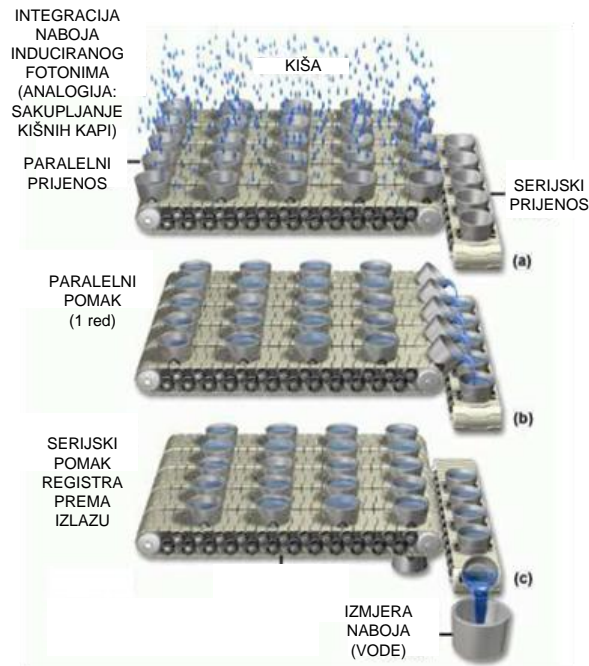




Slika 4.6. Struktura CCD čipa s prikazom vrata koje definiraju piksele [42]

Kako bi se dobila dvodimenzionalna slika, potrebno je očitati naboj iz svakog piksela kroz izlazni piksel koji se nalazi na jednom od krajeva CCD-a. Izvan površine detektora, nalazi se registar - posebno izdvojen red piksela zaštićen od međudjelovanja s fotonima čija je uloga skladištenje elektrona prije procesa očitavanja piksela na izlazu. Postupak očitavanja je prikazan na Slici 4.6. i odvija se u nekoliko koraka. Nakon što je CCD izložen fotonima i u međudjelovanju fotona i detektora, kreće postupak očitavanja elektrona prikupljenih u pojedinim pikselima (Slika 4.7. a). Prvo je potrebno napraviti paralelni prijenos redova pri čemu se prvi red piksela do registra translacija u registar, drugi red u prvi i tako simulatano se cijela slika pomakne za jedan red piksela prema registru (Slika 4.7. b). U drugom koraku iz registra se očitava jedan po jedan piksel tako što se serijski pomiču prema izlazu gdje se pomoću elektronike na čipu signal očitava i pojačava te pomoću analogno digitalne konverzije pretvara u digitalni broj (Slika 4.7. c). Kada je pročitani cijeli red registra, ponavlja se prvi korak translacije redova prema registru te drugi korak očitavanja dok se ne pobere prikupljeni naboj iz cijelog CCD-a. U konačnici se dobije

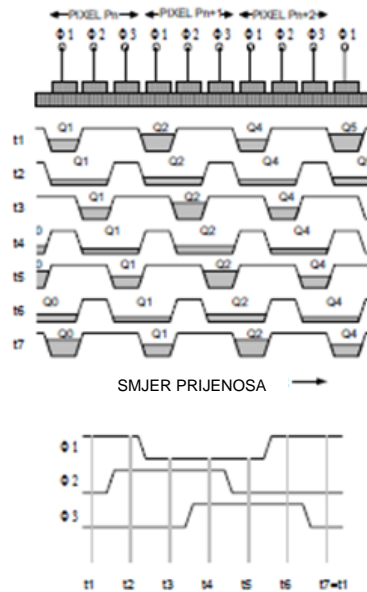
dvodimenzionalna slika gdje su vrijednosti svakog piksela izražene u analogno-digitalnim jedinicama (engl. analog-to-digital unit – ADU) ili  $e^-$ .



Slika 4.7. Očitavanje piksela s analogijom prikupljanja vode: a) ekspozicija i prikupljanje fotona na CCD-u, b) paralelni pomak jednog reda piksela do registra, c) serijski pomak piksela prema izlazu [42]

Pomaci redova piksela i pojedinačnih piksela unutar registra se postižu cikličkim pomicanjem napona na polisilikonskim vratima na način da prikupljeni elektroni slijede potencijalnu jamu (Slika 4.8.). Naboj je zarobljen ispod elektrode  $\phi_1$  s najvišim potencijalom. Prilikom očitavanja vrata  $\phi_2$  se stavljaju na viši kako bi se naboj preraspodjelio između vrata  $\phi_1$  i  $\phi_2$ . Vrlo brzo se  $\phi_1$  postavlja na niži napon pa će se preostali naboj koji se nalazio ispod  $\phi_1$  translirati ispod vrata  $\phi_2$ . Sličnom manipulacijom  $\phi_2$  i  $\phi_3$  se naboj iz  $\phi_2$  seli u  $\phi_3$ . Ciklus je završen kad je ponovno  $\phi_1$  na najvišem potencijalu pri čemu je došlo do pomaka naboja za jedan piksel. Za vrijeme očitavanja, CCD je i dalje u mogućnosti prikupljati signal od fotona koji padnu na njegovu površinu i na taj način u konačnoj slici prikazati foton na netočnoj poziciji. Zbog toga je bitno da se tijekom očitavanja makne izvor fotona koji bi mogli interagirati u detektoru bilo postavljanjem štita ispred detektora ili micanjem ionskog snopa kao izvora pobude fotona. U našem slučaju, za vrijeme očitavanja kamera šalje TTL signal od 5 V prema kartici koja postavlja napon na deflektor kako bi

se snop izmaknuo s mete. Kontrola kamere i prikupljanje podataka je napravljeno pomoću C++ baziranog programa GreatControl razvijenog na temelju DLL datoteka od proizvođača.



Slika 4.8. Prikaz prebacivanja naboja cikličkom promjenom potencijala na vratima za slučaj trofaznog CCD-a [43]

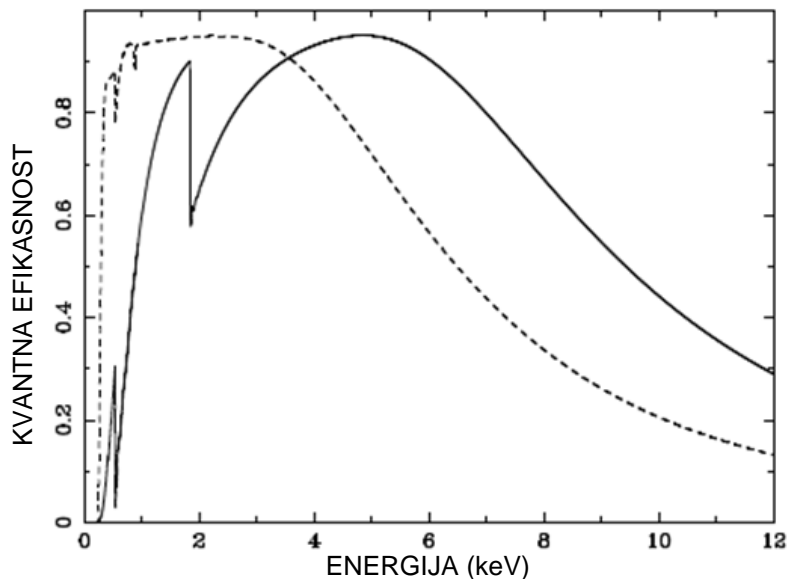
#### 4.3.2.1. KVANTNA EFIKASNOST

Sposobnost detekcije fotona je dana s kvantnom efikasnosti CCD detektora (engl. quantum efficiency – QE) kao omjer stvarno detektiranih fotona prema upadnim fotonima i obično se izražava u postotku. Ovisnost QE o energiji upadnog fotona će biti različita za detektore ovisno o tome s koje strane detektora ulaze fotoni:

- Detektor na kojeg zračenje upada s prednje strane i prolazi kroz polisilikonska vrata na putu do područja osiromašenja (engl. frontilluminated – FI). Zbog činjenice da je dio zračenja apsorbiran na vratima, kvantna efikasnost u području nižih energija rendgenskoga zračenja će biti smanjena,
- Detektor na kojeg zračenje upada sa stražnje strane i prolazi kroz substrat (engl. backilluminated - BI). U slučaju ovih detektora kemijskim jetkanjem je odstranjen dio

substrata kako bi fotoni interagirali sa silicijem što bliže području osiromašenja. Upravo činjenica da nema apsorpcije rendgenskoga zračenja, veća je transmisija i detekcija upadnog zračenja pa je i kvantna efikasnost BI detektora veća u području nižih energija rendgenskoga zračenja. Zbog činjenice da je područje osiromašenja manje u odnosu na FI CCD, QE u području iznad 4 keV će biti manja.

Slika 4.9. prikazuje usporedbu kvantnih efikasnosti FI i BI CCD. Budući da je u našim eksperimentima primarni cilj bio mjerenje nižih energija rendgenskoga zračenja, odabran je BI tip CCD-a koji u području 1-3 keV ima približno konstantnu kvantnu efikasnost.



Slika 4.9. Usporedba kvantnih efikasnosti za FI CCD (puna crta) i BI CCD (isprekidana crta) [44]

Spektrometar koristi BI greates USB CCD kameru GE 1024 1024 BI [45] s vrlo osjetljivim e2V čipom [46] koji ima  $1024 \times 1024$  piksela veličine  $13.5 \mu\text{m} \times 13.5 \mu\text{m}$ . CCD čip je postavljen unutar komore dok je prateća elektronika zajedno sa sustavom za hlađenje montirana izvan komore. Zbog zahtjeva da površine CCD čipa i meta budu u istoj ravnini, CCD kamera je prilagođena potrebama vakuumske komore pa je i CCD čip postavljen na veću udaljenost od elektronike u odnosu na standardne postavbe ostalih greates kamera. Peltier hlađenje u tri stupnja spojeno je na integrirani sustav za vodeno hlađenje te omogućava hlađenje CCD čipa

do  $-60^{\circ}\text{C}$  uz istovremeno praćenje temperatura CCD čipa i stražnje strane kamere. Budući da se signal iz svakog pojedinačnog piksela mora dovesti do izlaza postavljenog na jednom od krajeva CCD čipa kako bi se signal zabilježio, određeni postotak vremena mjerenja će se gubiti u procesu očitavanja, a ovisit će o brzini prijenosa signala između piksela tj. brzini očitavanja piksela (engl. readout). U našem slučaju pikseli se mogu očitati brzinama od 500 000 do 1 000 000 piksela/s (500 kHz i 1 MHz) što će za CCD koji ima ukupno 1 048 576 piksela rezultirati s 2 s po očitavanju jedne slike (500 kHz). Broj slika po spektru je varirao u rasponu od 300 do 900 pri ekspozicijama jedne slike od 0.2 do 1 s. Kao primjer je uzet spektar K rendgenskoga zračenja sumpora na meti ZnS gdje je snimljeno 600 slika s vremenom ekspozicije jedne slike od 5 s. Ukupno vrijeme ekspozicije je 3000 s koje je pri brzini očitavanja piksela od 500 kHz rezultiralo ukupnim vremenom snimanja od 70 minuta.

### 4.3.3. Raspon energija

Jedini faktor koji utječe na energijski prozor koji vidi CCD je položaj kristala. U spektrometru su meta i CCD detektor fiksirani i njihovi centri su međusobno udaljeni  $t = 60\text{ mm}$ . Valna duljina  $\lambda$  koju će snimiti detektor je ona koja će prilikom refleksije na kristalu zadovoljiti Braggov uvjet raspršenja pri kutu  $\theta$ :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad [41]$$

pri čemu je  $d$  razmak između kristalnih ravnina, a  $n$  red difracije. Pomicanjem kristala prema meti i CCD detektoru mijenja se Braggov kut, a time i energije koje detektor vidi. Braggov kut za zrake koje padaju na centar CCD detektora je dan relacijom:

$$\operatorname{tg} \theta_c = \frac{z}{t} \quad [42]$$

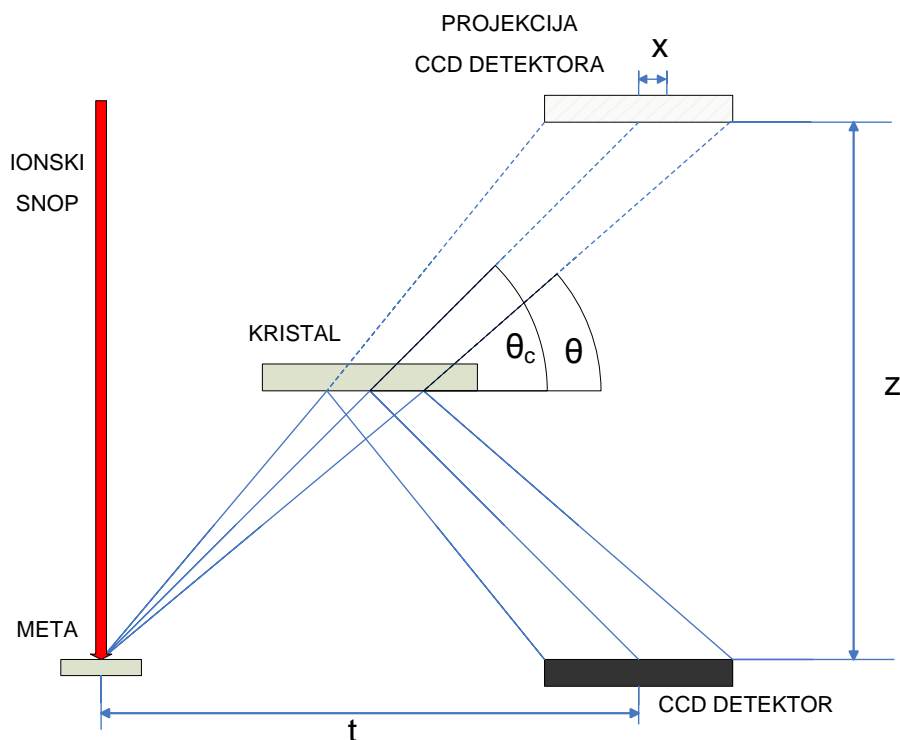
pri čemu je  $z/2$  udaljenost između centra kristala i ravnine u kojoj se nalaze meta i CCD detektor (Slika 4.10.). Valna duljina i energija fotona su povezane preko Planckove konstante  $h$  i brzine svjetlosti  $c$ :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad [43]$$

Relacije [41] i [42] će nam dati direktnu povezanost energije i Braggovog kuta:

$$E = \frac{12400 n}{2 d \sin \theta} \quad [44]$$

Ukoliko je razmak između kristalnih ravnina izražen u Å, energija je dana u eV.



Slika 4.10. Geometrijski raspored mete, kristala i detektora te projekcije detektora

Budući da je ukupna veličina CCD detektora  $13.5 \text{ mm} \times 13.5 \text{ mm}$ , maksimalni i minimalni kut raspršene zrake na kristalu za danu poziciju kristala  $z$  su dane relacijom:

$$\operatorname{tg} \theta_{\min} = \frac{z}{t + 6.75} \quad [45]$$

$$\operatorname{tg} \theta_{\max} = \frac{z}{t - 6.75} \quad [46]$$

Distribucija različitih položaja na x osi CCD-a relativno prema centru CCD-a za  $\theta < \theta_c$  dana je izrazom:

$$x = \frac{z}{\operatorname{tg} \theta} - t \quad [47]$$

te za  $\theta > \theta_c$

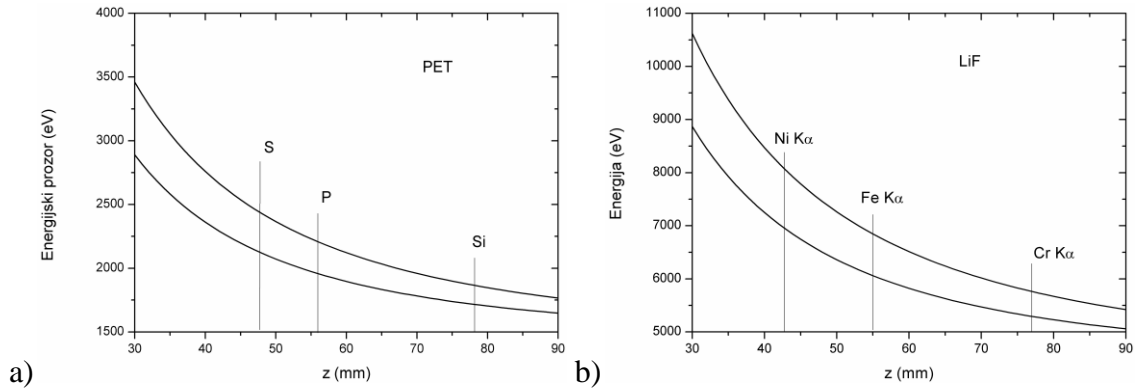
$$x = t - \frac{z}{\operatorname{tg} \theta} \quad [48]$$

Kako bi odredili koliki energijski prozor vidi detektor za različite položaje kristala, iz veze Braggovog kuta i energije za minimalni i maksimalni Braggov kut raspršenja se dobije relacija:

$$E = \frac{12400}{2d} \sqrt{\left(\frac{t}{z}\right)^2 + 1} \quad [49]$$

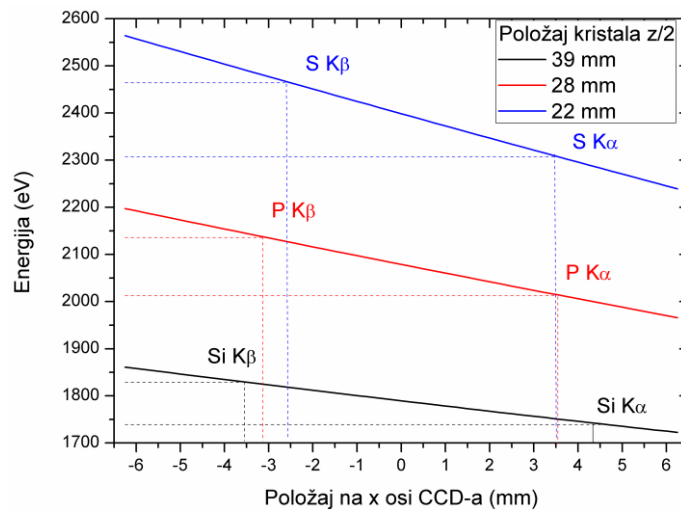
Slika 4.11. prikazuju energijski prozor koji vidi CCD detektor u ovisnosti o položaju kristala. Kod PET kristala su naznačeni položaji kristala ukoliko se želi promatrati karakteristično K zračenje sumpora, fosfora i silicija pri čemu energijski prozor koji se vidi prilikom promatranja sumpora je oko 350 eV dok je za silicij oko 150 eV. Budući da su  $K\alpha$  i  $K\beta$  linije sumpora razmaknute 157 eV, a silicija 90 eV, to je dovoljno da se istovremeno mogu snimati obje grupe linija karakterističnog zračenja omogućujući direktnu izmjeru  $K\beta/K\alpha$  omjera. Kod konfiguracije s LiF kristalom, naznačeni su položaji  $K\alpha$  linija nikla, željeza i kroma, pri čemu energijski prozor

za nikal iznosi oko 1000 eV što bi omogućilo promatranje istovremeno  $K\alpha$  i  $K\beta$  linije za razliku od kroma gdje je prozor od 460 eV premali da bi uhvatio linije razmaknute 513 eV.



Slika 4.11. Energjski prozor koji vidi CCD detektor u ovisnosti o položaju a) PET i b) LiF kristala. Okomitim linijama su naznačene pozicije kristala za mjerenje određenih linija navedenih elemenata

Slika 4.12. prikazuje ovisnost energije o poziciji na x osi CCD kristala za tri različita položaja PET kristala na kojima su naznačeni položaji  $K\alpha$  i  $K\beta$  linije sumpora, fosfora i silicija.



Slika 4.12. Energija u ovisnosti o položaju na x osi CCD-a za tri različita položaja kristala.



## 4.4. APSORPCIJA

Budući da je cijeli spektrometar smješten u vakuumskoj komori, do apsorpcije rendgenskog zračenja će doći jedino ukoliko se na putu između mete i detektora nalazi apsorber. Budući da veliki pozadinski signal do CCD detektora dolazi od sekundarnih elektrona s mete, ispred samog detektora je postavljena 3  $\mu\text{m}$  debela mylar folija kako bi u potpunosti zaustavila sekundarne elektrone uz što veću transmisiju rendgenskoga zračenja. Ispred detektora je postavljen i poseban aluminijski štit kako bi se umanjio doprinos unatrag raspršenih iona koji stižu do dektora. Transmisija  $K\alpha$  linije silicija energije 1.739 keV je oko 72.4 %, dok je transmisija  $K\alpha$  sumpora 82.1% [47]. Budući da je pored rendgenskoga zračenja, CCD osjetljiv i na ostali dio elektromagnetskog spektra, poseban problem u mjerenjima su predstavljale mete koje emitiraju vidljivu svjetlost tijekom pobude protonima. Budući da u tom slučaju CCD detektor vrlo brzo dolazi u zasićenje onemogućujući detekciju rendgenskoga zračenja, na te mete je postavljen aluminizirani mylar deblje 5  $\mu\text{m}$ . Transmisija energije 1.739 keV je u tom slučaju 35.1 %, dok je za  $K\alpha$  sumpora 54.6 %.

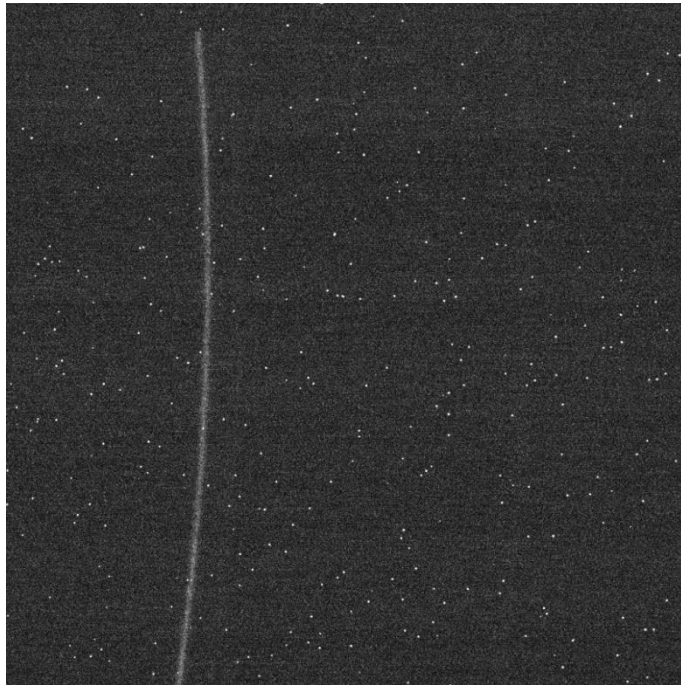
## 4.5. OBRADA SIGNALA

Foton rendgenskog zračenja koji pada na detektor interagira sa silicijem tvoreći veliki broj elektron šupljina parova. Njihov broj reflektirat će ukupnu energiju koju je foton deponirao u detektoru i možemo ih povezati preko relacije:

$$N = \frac{E}{3.65} \quad [50]$$

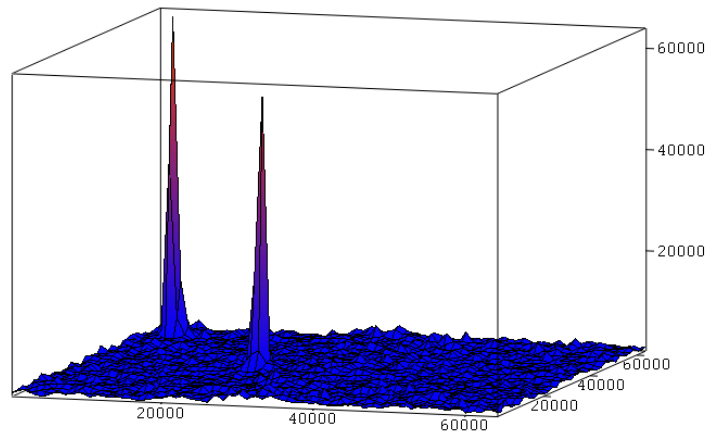
pri čemu je 3.65 eV odgovara energiji potrebnoj za tvorbu jednog elektron-šupljina para u siliciju, a E je energija fotona izražena u eV. Očitanjem piksela rekonstruira se x i y pozicija te visina signala u svakom pikselu. Upravo zbog činjenice da će broj elektrona, a time i ukupni signal u pikselu, odgovarati energiji upadnog zračenja, svaki piksel se može smatrati kao mali

energijsko disperzivni detektor. Iako se pored korištenja filtera i posebnih štitova dizajniranih da se smanji utjecaj raspršenih iona, sekundarnih elektrona, dio pozadinskog zračenja će stići do detektora, posebice kozmičko zračenje koje nije moguće izbjeći. Kako svaki piksel ima ulogu ED detektora, moguće je analizirati svaku snimljenu sliku i maknuti pozadinsko zračenje koje ne pripada rendgenskom zračenju i/ili je različite energije od ciljanog energijskog područja. Na Slici 4.13. je prikazana suma 600 slika s ekspozicijama od 5 s snimljenog K rendgenskoga zračenja sumpora iz mete ZnS pobudom protonima energije 2 MeV. Pored vertikalne zakrivljene linije koja odgovara karakterističnom  $K\alpha$  rendgenskom zračenju sumpora vidljivi su i drugi pozadinski događaji koji ometaju detekciju linija slabih intenziteta.

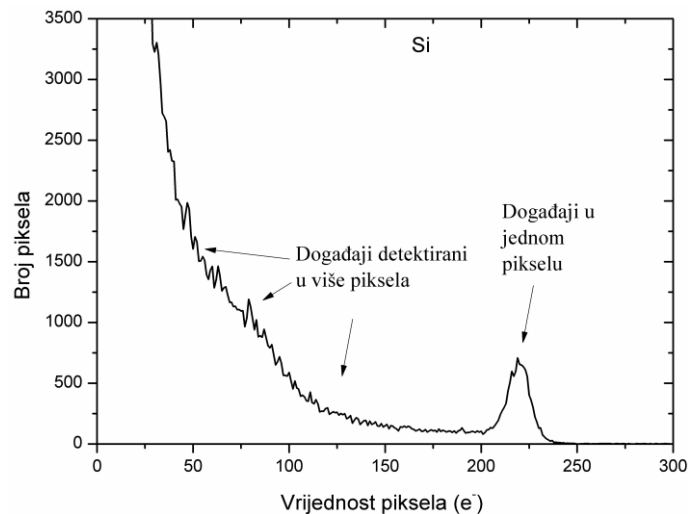


Slika 4.13. Suma 600 snimljenih slika s vremenom ekspozicije jedne slike od 5 s spektra K rendgenskoga zračenja sumpora u meti ZnS induciranog 2 MeV protonima.

Slika 4.14. prikazuje trodimenzionalnu sliku gdje se na x i y osi nalaze vrijednost pozicije piksela (proizvoljne jedinice), a z os signal u danom pikselu u  $e^-$ . Dva izdvojena vrha predstavljaju dva pozadinska događaja čije su karakteristike da se njihov signal širi na veći broj piksela s maksimum intenziteta od oko 60 000  $e^-$  što je znatno veće od signala koji proizvedu događaji koji pripadaju rendgenskom zračenju (oko 220  $e^-$ ).



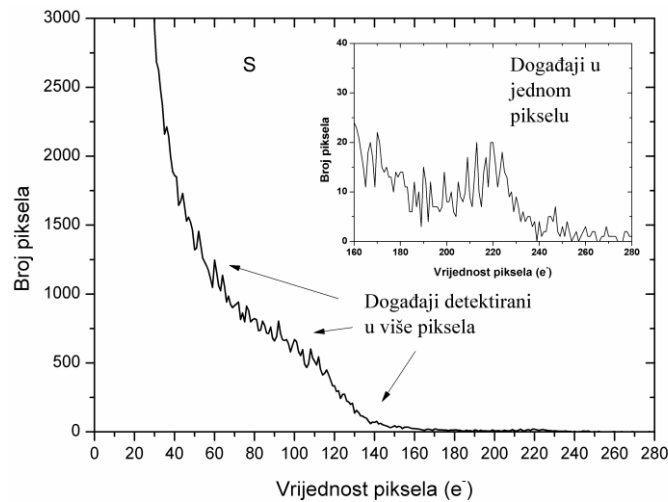
Slika 4.14. trodimenzionalni prikaz vrijednosti piksela za dio CCD, x i y osi predstavljaju položaj na CCD-u (proizvoljne jedinice), a z os vrijednost piksela ( $e^-$ )



Slika 4.15. Histogram raspodjele naboja po pikselima za metu silicija. Na slici su označeni događaji detektirani samo u jednom pikselu te događaji čiji je naboj raširen na više piksela

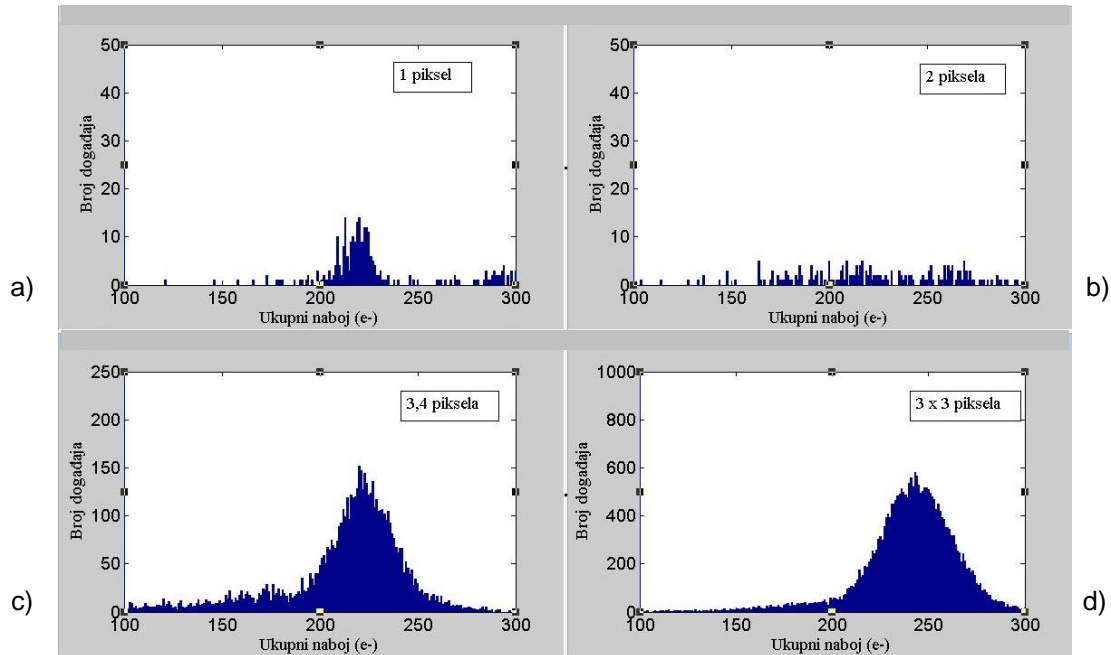
Kako bi razgraničili doprinose različitih oblika zračenja te fotone različitih energija, dovoljno je napraviti graf učestalosti vrijednosti naboja u pikselima (histogram). Na Slici 4.15. je prikazana distribucija naboja u pikselima za upadno rendgensko zračenje s mete čistog silicija energije 1.74 keV. Ono što se može uočiti na slici da se pored rendgenskoga zračenja koje upada na CCD dektor i koje je lokalizirano na jedan piksel, pojavljuju i događaji nasumično prošireni na dva, tri ili više susjednih piksela oko centralnog u kojem se nalazi maksimalna zabilježena vrijednost.

Zbog toga će se pored izoliranog vrha u histogramu pojaviti pikseli s parcijalnim detektiranim nabojem fotona koji reflektira samo dio uhvaćene energije fotona. Situacija s fotonima rendgenskog zračenja sumpora energije 2.3 keV je nešto lošija jer je znatno manji udio događaja smještenih u jednom pikselu (Slika 4.16.). Na Slici 4.17. su prikazani histogrami naboja za događaje detektirane u jednom, dva, tri i četiri piksela te događaje proširene na području 3x3 piksela za fotone rendgenskog zračenja sumpora. Vidljivo je da je većina događaja gdje je naboj detektiran na 3x3 piksela površini.



Slika 4.16. Histogram raspodjele naboja za metu sumpora. Umetnuta slika prikazuje dio histograma oko događaja detektiranih u jednom pikselu

Uzrok prelijevanja naboja iz jednog piksela u susjedne piksele je činjenica da se kod BI CCD-a, gdje upadno zračenje dolazi sa stražnje strane detektora, međudjelovanje fotona sa silicijem odvija u području bez polja (engl. field free region). Procesom difuzije naboj dolazi do područja gdje će ga zarobiti potencijalna jama koja definira određeni piksel. Na tom putu dio naboja se lateralno širi u odnosu na sredinu naboja pa će umjesto u jednom, naboj biti detektiran i u susjednim pikselima. Udio događaja koji će biti detektirani u jednom pikselu ovisit će o energiji upadnog fotona te strukturi CCD čipa te će za  $K\alpha$  liniju silicija to biti oko 40% dok će za K linije sumpora taj postotak biti znatno niži: svega nekoliko posto [48]. Kad bi se u obzir uzimali samo događaji gdje je foton deponirao svu svoju energiju na područje jednog piksela, veliki broj događaja bi bio odbačen.



Slika 4.17. Usporedba histograma raspodjele naboja za fotone rendgenskoga zračenja sumpora koji su detektirani u a) jednom, b) dva, c) tri i četiri te d) oni koji su detektirani na području 3x3 piksela.

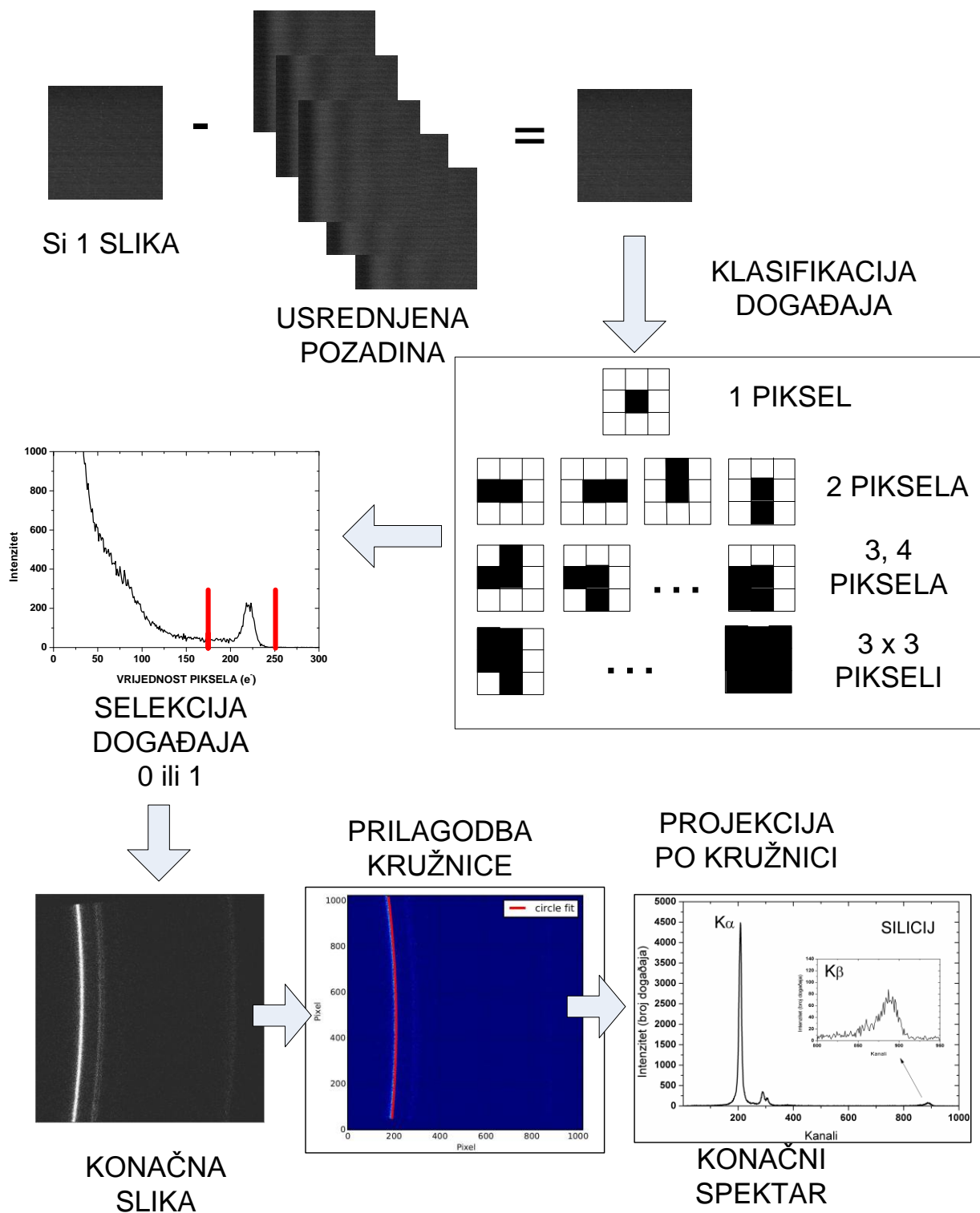
Kako bi efikasnost detekcije bila što veća, potrebno je svaku snimljenu sliku procesuirati tako da se rekonstruira naboj raširen na više piksela. Sami proces obrade omogućava da se povećava ukupna statistika spektra te ujedno eliminiraju događaji koji pripadaju pozadinskom zračenju.

Proces obrade napravljen je pomoću Matlab programskog paketa [49] obuhvaća nekoliko koraka i grafički je prikazan na Slici 4.18.:

- Prvo se snimaju pozadinske slike (bez rendgenskoga zračenja koje pristiže na detektor) s duljinom ekspozicije koja je jednaka vremenu ekspozicije prilikom snimanja slika sa signalom. Konačna pozadinska slika se dobila usrednjavanjem 10 pojedinačnih pozadinskih slika. Od svake slike sa signalom se oduzima konačna pozadinska slika.
- Vremena ekspozicija pojedine slike su u trajanju 0.2 do 10 s pri čemu broj događaja i njihov raspored u slici definiraju duljinu ekspozicije. Želi se postići maksimalni broj događaja u slici, a da pri tom ne dolazi do događaja u kojima se dva fotona registriraju u jednom ili prvim susjednim pikselima. Bitno je da se oblaci naboja nastali međudjelovanjem dva fotona u detektoru međusobno ne preklapaju

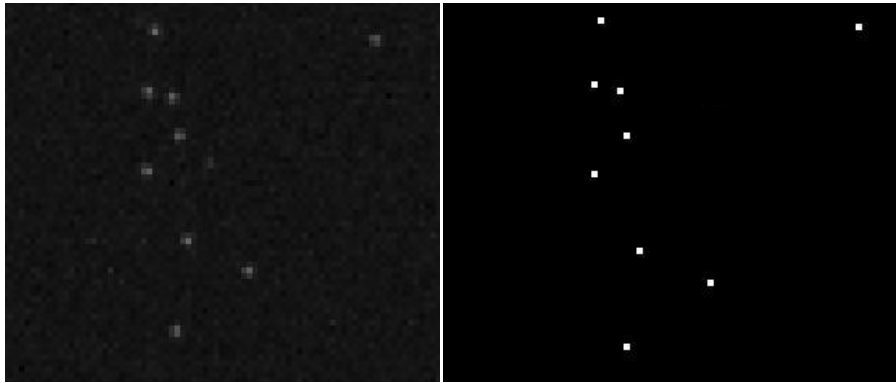
kako bi ih proces obrade mogao zabilježiti kao dva izdvojena događaja. Prosječan broj detektiranih fotona u najintenzivnijoj liniji spektra sumpora ( $K\alpha_{1,2}$ ) nastao pobudom protonima po jednoj slici je bio 115.

- Nakon što je od slike sa signalom oduzeta pozadinska usrednjena slika, ona se pretražuje kako bi se pozicionirali pikseli u kojima signal prelazi prvi prag, a odbacili svi oni u kojima nema zabilježenih događaja. Standardna devijacija naboja u pikselu jedne pozadinske slike je  $4.2 e^-$ , a za prvi prag je uzeta vrijednost od  $40 e^-$ .
- Za sve piksele čiji je zabilježen naboj veći od  $40 e^-$ , promatra se signal u okolnim pikselima na površini od  $3 \times 3$  piksela s centralnim pikselom koji ima maksimalni naboj. Svim ostalim pikselima s nabojem manjim od  $40 e^-$  se pripisuje vrijednost 0.
- Definira se drugi prag od  $12 e^-$  te se naboj svih susjednih piksela koji prelazi drugi prag zbraja s nabojom centralnog piksela. Ostalim susjednim pikselima čiji naboj ne prelazi drugi prag se pripisuje vrijednost 0.
- Energijski prozor se definira prema ukupnom naboju događaja gdje je sav naboj nastao u interakciji fotona karakterističnoga rendgenskoga zračenja detektiran u jednom pikselu i to kao  $\pm 20 \%$  vrijednosti maksimuma vrha u histogramu naboja (Slika 4.15. i Slika 4.16.)
- Ukoliko ukupna suma centralnog piksela i susjednih piksela koji ulaze u sumaciju ulazi u energijski prozor, primjenjuje se aproksimacija na način da se centralnom pikselu pripisuje vrijednost 1, a svim susjednim pikselima (uključujući i one u kojima je zabilježen naboj veći od drugog praga) vrijednost 0.
- Ukoliko ukupna suma ne ulazi u energijski prozor, centralnom pikselu i pikselima koji su ulazili u sumaciju se pripisuje vrijednost 0.
- Svaka pojedina snimljena slika prolazi kroz navedenu proceduru prepoznavanja događaja te se sve procesuirane slike sumiraju u konačnu sliku.
- Radi se prilagodba na dio kružnice koji opisuje liniju najvećeg intenziteta te se radi projekcija događaja po kružnici kako bi se dobio konačni spektar.



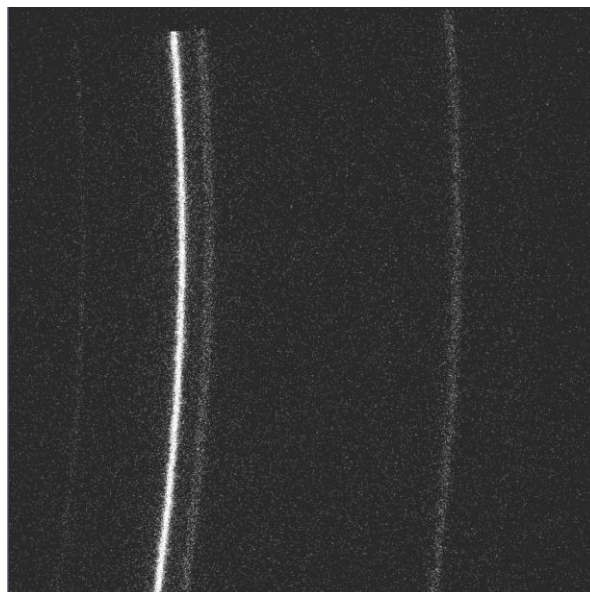
Slika 4.18. Grafički prikaz koraka u procesu obrade slika

Na Slici 4.19. a) je prikazan uvećani dio dijela CCD-a na kojem su detektirani fotoni rendgenskoga zračenja sumpora iz kojeg je vidljivo širenje događanja na veći broj piksela. Paralelno je prikazano isto područje CCD-a nakon obrade signala (Slici 4.19. b).



Slika 4.19. Usporedba dvije slike koje prije i poslije obrade signala, rendgensko zračenje K sumpora

Konačni rezultat obrade slike je vidljiv na Slici 4.20. gdje je detektirano K rendgensko zračenje sumpora u meti ZnS induciranog 2 MeV protonima. U usporedbi sa Slikom 4.13. uočava se pojava linija slabijeg intenziteta koje su zbog pozadinskog zračenja prije obrade bile potisnute.



Slika 4.20. Procesuirana slika spektra K rendgenskoga zračenja sumpora u meti ZnS induciranog 2 MeV protonima



## 5. MJERENJA I REZULTATI

### 5.1. ODABIR META

U Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na raspolaganju su dva ravna kristala koji u geometrijskoj konfiguraciji novog spektrometra omogućuju detektiranje energija u rasponu od 1.7 do 3 keV te od 4.5 do 9 keV. Budući da su udarni presjeci za ionizaciju unutrašnjih ljuski protonima energije od 1 do 3 MeV-a veći za lakše elemente, a time i očekivani konačni intenzitet karakterističnog rendgenskog zračenja po jedinici naboja ionskog snopa, odlučilo se prva testiranja rada spektrometra u području kemijske specijacije usmjeriti na karakteristično K zračenje silicija i sumpora.  $K\alpha$  zrake silicija imaju energiju od oko 1.74 keV, a sumpora oko 2.3 keV.

U ovom poglavlju su opisani rezultati eksperimenata čiji cilj je bio proučiti mogućnosti spektrometra u proučavanju utjecaja kemijskih efekata na  $K\alpha$  i  $K\beta$  rendgensko zračenje lakih elemenata dobivenih pobudom protonima i težim ionima te mogućnosti primjene u razlučivanju linija koje se inače preklapaju u energijsko disperzivnim spektrima dobivenim SDD ili Si(Li) detektorima.

Za kemijsku specijaciju su odabrane mete silicija i sumpora te nekih njihovih spojeva. Pri odabiru meta tražili su se spojevi različitih oksidacijskih stanja kako bi se odredilo postoji li povezanost određenih parametara s oksidacijskim stanjem mete.

U Tablicama 5.1. – 5.2. su navedene mete sumpora i silicija koje su korištene u analizi te neke od njihovih karakteristika kao što su gustoća, oksidacijsko stanje i temperatura taljenja. Svi uzorci koju su uključivali silicij su u krutom stanju dok je kod sumpora i njegovih spojeva većina meta bilo u praškastom stanju. Napravljene su tablete promjera jednog centimetra i debljine par milimetara pomoću preše koristeći silu pritiska od 5 tona. U tablicama su navedene i temperature taljenja kao jedan od parametara koji može biti presudan pri odabiru meta. Prilikom međudjelovanja snopa s metom mogu se razviti vrlo visoke temperature koje mogu uzrokovati

taljenje materijala i promjene fizikalnih i kemijskih svojstva. Sve odabrane mete u kojima se promatrao silicij imaju vrlo visoke temperature taljenja pa nema opasnosti raspadanja tijekom mjerenja. U slučaju elementarnog sumpora temperatura taljenja je niža, ali se unatoč riziku uništenja mete koristila u eksperimentu. Budući da se snimanje rendgenskoga zračenja odvija na način da se snimaju mnogobrojne slike kratkih ekspozicija, moguće je usporediti spektre na početku i kraju mjerenja te vidjeti da li je došlo do promjene oblika linija ili nastanka novih linija kao mogućih indikatora promjene oksidacijskog stanja mete. Tijekom mjerenja čistog sumpora nisu uočene promjene spektra koja bi ukazivale na degradaciju mete, a i oblik  $K\beta$  linije kao glavnog markera oksidacijskog stanja je identičan obliku spektra  $K\beta$  dobivene od strane drugih autora. Mete su montirane pomoću ugljične samoljepljive trake na nosač meta. Budući da je uočeno da mete  $SiO_2$ ,  $SiC$  i  $ZnS$  emitiraju vidljivu svjetlost kod pobude ionskim snopom te time dovode detektor u zasićenje, preko tih meta su postavljene 5  $\mu m$  debele folije aluminiziranog mylara kako bi spriječile dolazak fotona vidljive svjetlosti do detektora.

Meta	Formula	Stanje	Gustoća ( $g\ cm^{-3}$ )	Oksidacijsko stanje silicija	Temperatura taljenja ( $^{\circ}C$ )
Silicij	Si	Krutina	2.33	0	1414
Silicij dioksid	$SiO_2$	Krutina	2.47	4	1600
Silicij karbid	SiC	Krutina	3.21	4	2730

Tablica 5.1. Mete korištene u mjerenju visokorazlučivih spektara K linija silicija i njegovih spojeva pobudom protonima energije 2 MeV

Meta	Formula	Stanje	Gustoća ( $g\ cm^{-3}$ )	Oksidacijski stanje sumpora	Temperatura taljenja ( $^{\circ}C$ )
Sumpor	S	prah	2.07	0	115
Željezo(II) sulfid	FeS	krutina	4.84	-2	1194
Cink sulfid	ZnS	prah	4.09	-2	1185
Kobal(II) sulfat	CoSO <sub>4</sub>	prah	3.71	4	735

Tablica 5.2. Mete korištene u mjerenju visokorazlučivih spektara K linija sumpora i njegovih spojeva pobudom protonima energije 2 MeV i ionima  $C^{4+}$  energije 18 MeV

Numerička prilagodba na eksperimentalne podatke napravljena je Voigtovom funkcijom kao konvolucijom Lorentzove funkcije koja opisuje prirodnu širinu linije i Gaussove funkcije kao doprinos instrumentalnog širenja:

$$y = \frac{a_0 a_3}{2\pi\sqrt{\pi}a_2^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\frac{a_3^2}{2a_2^2} + \left(\frac{x-a_1}{\sqrt{2}a_2} - t\right)^2} dt \quad [51]$$

definirane s četiri parametra:  $a_0$  je površina ispod linije,  $a_1$  položaj maksimuma linije,  $a_2$  i  $a_3$  su širine Gaussove i Lorentzove funkcije definirane standardnom devijacijom funkcija. Za prilagodbu je korišten programski paket PeakFit [50] pri čemu su sve linije opisane Voigtovom funkcijom, a doprinos pozadine je uključen preko linearne funkcije negativnog nagiba. Prilikom prilagodbe svi parametri su ostavljeni slobodni uz ograničenje varijacije položaja maksimuma svake linije na 10% vrijednosti početno zadanog položaja maksimuma linije. Širina Gaussove funkcije je postavljena kao slobodni parametar, ali uz uvjet da svi vrhovi imaju istu širinu uz pretpostavku da je instrumentalno širenje jednako za mali energijski prozor koji se promatra.

Širina na polovici maksimuma (engl. full width half maximum - FWHM) Voigt profila izračunata je prema aproksimaciji:

$$f_V \approx 0.5346f_L + \sqrt{0.2166f_L^2 + f_G^2} \quad [52]$$

pri čemu je FWHM Gaussove funkcije dana izrazom:

$$f_G = 2a_2\sqrt{2\ln(2)} \quad [53]$$

te FWHM Lorentzove funkcije:

$$f_L = 2a_3 \quad [54]$$

Autori navode točnost aproksimacije od 0.02% [51].

## 5.2. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SILICIJA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MEV PROTONIMA

U ovom dijelu prikazani su visokorazlučivi spektri rendgenskoga zračenja čistog silicija te silicijevih spojeva SiC i SiO<sub>2</sub> snimljenog 2 MeV protonima. Energijski prozor koji vidi CCD detektor za područje energija K linije silicija iznosi oko 130 eV što je dovoljno da se obuhvate K $\alpha$  i K $\beta$  linije silicija (Slika 5.1.). Budući da spektrometrom nije moguće mjeriti apsolutne vrijednosti energija, napravljena je energijska kalibracija na dvije linije: K $\alpha$ <sub>1</sub> i K $\beta$ <sub>1,3</sub> elementarnog silicija koristeći eksperimentalne vrijednosti prema Bearedenu [52].

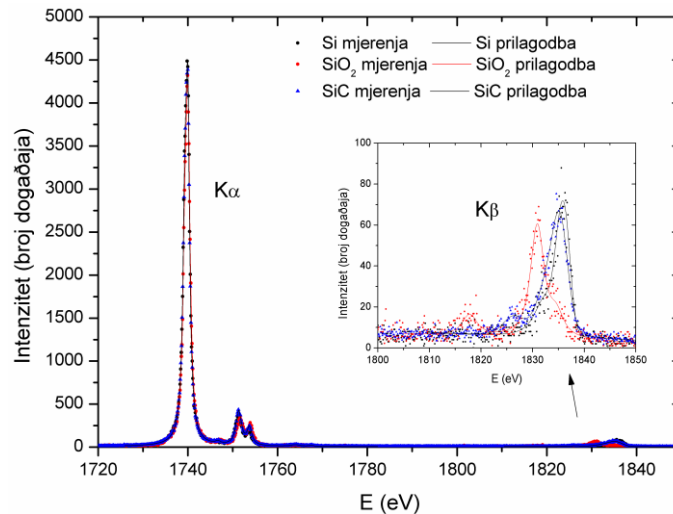
Zbog malih udaljenosti mete i detektora, utjecaji nagiba kristala ili malih pomaka u udaljenosti meta-kristal mogu rezultirati pomacima linija u spektru. Zbog toga se prilikom mjerenja spojeva nastojalo pozicionirati spektar namještanjem kristala tako da u svim mjerenjima spojeva određenog elementa pozicija KL<sup>0</sup> linija bude postavljena na mjesto KL<sup>0</sup> linija čistog elementa. Kako bi vidjeli kakav je utjecaj različite pozicije K $\alpha$ <sub>1</sub> linije na energijsku kalibraciju snimljeni su spektri silicija za različite položaje izmjerene K $\alpha$ <sub>1</sub> linije. Prilagodba spektara napravljena je pomoću Voigt funkcije za K $\alpha$  i K $\beta$  područje. U Tablici 5.3. prikazane su vrijednosti kanala centra K $\beta$ <sub>1,3</sub> za različite pozicije maksimuma K $\alpha$ <sub>1</sub> vrha te njihova udaljenost u kanalima. Za pomake K $\alpha$ <sub>1</sub> linije unutar  $\pm 10$  kanala zanemarili smo malu promjenu udaljenosti K $\alpha$ <sub>1</sub> i K $\beta$ <sub>1,3</sub>.

Centar K $\alpha$ <sub>1</sub>	Centar K $\beta$ <sub>1,3</sub>	$\Delta E$ (K $\beta$ <sub>1,3</sub> - K $\alpha$ <sub>1</sub> )
199.2 $\pm$ 0.1	876.9 $\pm$ 0.6	677.7 $\pm$ 0.6
209.02 $\pm$ 0.03	889.8 $\pm$ 0.4	680.8 $\pm$ 0.4
217.93 $\pm$ 0.10	899.3 $\pm$ 0.8	681.4 $\pm$ 0.8

Tablica 5.3. Položaji linija K $\alpha$ <sub>1</sub> i K $\beta$ <sub>1,3</sub> tri različita spektra elementarnog sumpora za tri različite pozicije K $\alpha$ <sub>1</sub> linije te njihova razlika. Vrijednosti su izražene u kanalima.

Na Slici 5.1. je prikazan visokorazlučivi spektar K rendgenskoga zračenja silicija, silicij dioksida i silicijevog karbida nastao pobudom protonima energije 2 MeV. Moguće je istovremeno mjeriti K $\alpha$  linije, koje uključuju prijelaze između unutrašnjih ljuski, te K $\beta$  prijelaze između valentne i unutrašnje ljuske. Intenzitet spektara KL<sup>0</sup> linija spojeva je normiran na KL<sup>0</sup> intenzitet

elementarnog silicija. Posebno će biti obrađeno  $K\alpha$ , a posebno  $K\beta$  područje s objašnjenjem porijekla pojedinih linija u spektru zajedno s usporedbom rezultata drugih autora.



Slika 5.1. Visokorazlučivi spektar K rendgenskoga zračenja silicija i dva silicijeva spoja induciran pobudom 2 MeV protonima

### 5.2.1. $K\alpha$ područje

Iz spektra sa Slike 5.1. je vidljivo da je razlučivanje spektrometra dovoljno dobro da se razdvoje doprinosi dijagramskih linija od satelita višestruke ionizacije te doprinosi pojedinih komponenti unutar linija koje pripadaju dvostrukoj ionizaciji. Najintenzivnija linija spektra je zapravo dublet i uključuje dijagramske  $K\alpha_1$  i  $K\alpha_2$  linije koje nisu razlučive u našem spektru, ali se njihovo prisustvo vidi iz asimetrije samog vrha. Satelitske linije  $K\alpha'$ ,  $K\alpha_3$ ,  $K\alpha_4$  se nalaze na višoj energiji dijagramskih linija te se povezuju s procesom dvostruke ionizacije u kojem se pored šupljine u K ljusci javlja dodatna šupljina u L ljusci i obično se označavaju s  $KL^1$ . Satelitske linije  $K\alpha_5$ ,  $K\alpha_6$  se označavaju kao  $KL^2$  i njihovo porijeklo je posljedica dvije dodatne šupljine u L ljusci. Sve navedene linije su vidljive i u spektru silicija i njegovih spojeva.

U Tablicama 5.4. - 5.6. su navedeni rezultati prilagodbe na eksperimentalne podatke te su prikazani parametri za svaku liniju:

- Energija u kanalima i eV
- Intenzitet
- Puna širina na polovici maksimuma za Voigtov profil (FWHM)
- Omjer intenziteta pojedinih linija u  $KL^0$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^0$ :  $I_i/I(KL^0)$
- Omjer intenziteta pojedinih linija u  $KL^1$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$ :  $I_i/I(KL^1)$
- Razlika energija pojedine  $K\alpha$  linije u odnosu na  $K\alpha_1$

Navedene pogreške su pogreške prilagodbe pri čemu nije promatran mogući doprinos drugih faktora. U prilagodbama vrhova koji se sastoje od dva ili više vrha koje nije moguće razlučiti našim sustavom, a u čijoj prilagodbi su korištene dvije ili više Voigt funkcija, dobiveni parametri prilagodbe su promatrani kao nezavisne varijable te je i prilikom izračuna pogreški izostavljena njihova korelacija.

Pretpostavljena je linearna ovisnost energije o kanalima te da ista vrijednost eV po kanalu čistog elementa vrijedi i za spektre spojeva. Zbog nemogućnosti apsolutnog mjerenja energije,  $K\alpha_1$  linija spoja je izjednačena s energijom  $K\alpha_1$  linije čistog elementa iako je poznato iz literature da dolazi do pomaka u energiji linija za različita oksidacijska stanja. Stoga je za usporedbu bitno promatrati relativne energije umjesto apsolutnih.

Si	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$
Energija (kanali)	204.31±0.05	209.02±0.03	255±1	289.1±0.1	305.8±0.3
Energija (eV)	1739.32±0.08	1739.98±0.08	1746.4±0.2	1751.27±0.08	1753.62±0.09
Intenzitet	24600±700	40800±700	300±100	6100±200	2100±200
FWHM Voigt (eV)	1.2	1.2	1.4	2.0	1.5
$I_i/I(KL^0)$ (%)	37.6±1.2	62.4±1.4			
$I_i/I(KL^1)$ (%)			3.7±1.4	71.7±3.2	24.7±2.1
$E(K\alpha_i)-E(K\alpha_1)$ (eV)	-0.7 ±0.1		6.4±0.2	11.3±0.1	13.6±0.1

Tablica 5.4. Rezultati prilagodbe visokorazlučivih  $K\alpha$  spektara silicija nastali pobudom 2 MeV protonima

SiO <sub>2</sub>	Kα <sub>2</sub>	Kα <sub>1</sub>	Kα'	Kα <sub>3</sub>	Kα <sub>4</sub>
Energija (kanali)	188.14±0.08	193.18±0.04	244.2±0.8	276.0±0.2	292.4±0.2
Energija (eV)	1739.27±0.03	1739.98±0.03	1747.2±0.1	1751.64±0.04	1753.96±0.05
Intenzitet	27000±2000	91000±2000	1000±200	10700±400	5600±400
FWHM Voigt (eV)	1.1	1.4	1.2	2.0	1.5
I <sub>i</sub> /I(KL <sup>0</sup> ) (%)	22.6±1.3	77.4±1.9	0.8±0.2	9.1±0.4	4.8±0.3
I <sub>i</sub> /I(KL <sup>1</sup> ) (%)			5.5±1.4	61.8±3.4	32.7±2.4
E(Kα <sub>i</sub> )-E(Kα <sub>1</sub> ) (eV)	-0.71±0.05		7.2±0.1	11.66±0.05	13.98±0.06

Tablica 5.5. Rezultati prilagodbe visokorazlučivih Kα spektara silicija u spoju SiO<sub>2</sub> nastali pobudom 2 MeV protonima

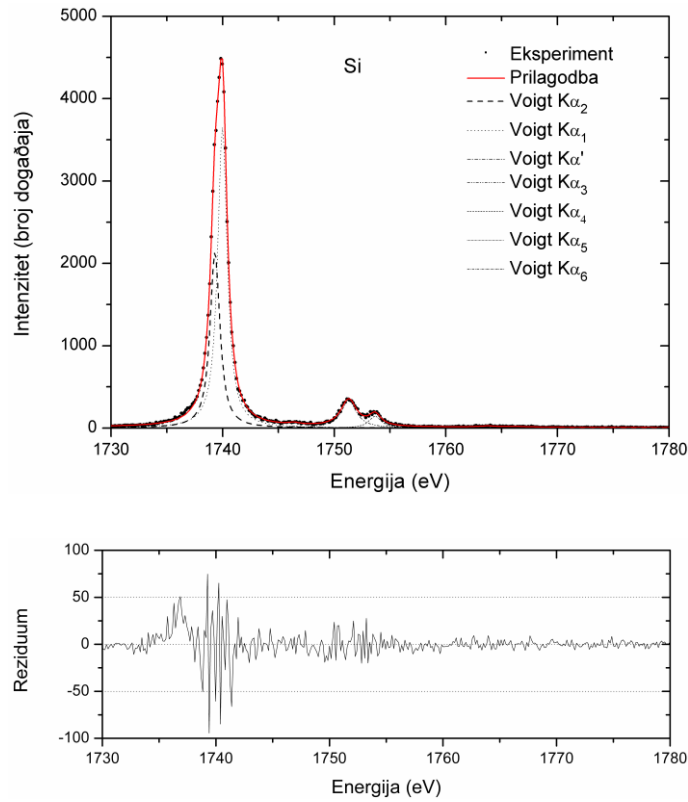
SiC	Kα <sub>2</sub>	Kα <sub>1</sub>	Kα'	Kα <sub>3</sub>	Kα <sub>4</sub>
Energija (kanali)	195.55±0.05	199.89±0.03	248±1	280.53±0.07	297.3±0.1
Energija (eV)	1739.37±0.03	1739.98±0.03	1746.7±0.1	1751.34±0.04	1753.70±0.04
Intenzitet	84000±2000	99000±2000	1400±300	17700±300	7900±300
FWHM Voigt (eV)	1.4	1.2	1.8	1.7	1.5
I <sub>i</sub> /I(KL <sup>0</sup> ) (%)	45.8±1.3	54.2±1.4	0.7±0.2	9.7±0.2	4.3±0.2
I <sub>i</sub> /I(KL <sup>1</sup> ) (%)			5.0±1.0	65.8±1.9	29.2±1.3
E(Kα <sub>i</sub> )-E(Kα <sub>1</sub> ) (eV)	-0.61±0.05		6.7±0.1	11.36±0.04	13.72±0.05

Tablica 5.6. Rezultati prilagodbe visokorazlučivih Kα spektara silicija u spoju SiC nastali pobudom 2 MeV protonima

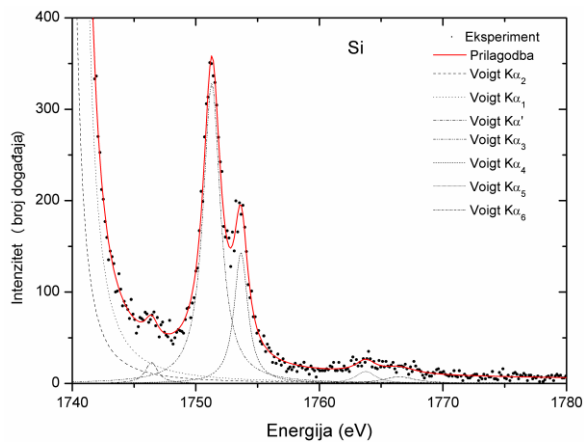
Slika 5.2. prikazuje cijelo Kα područje, a Slike 5.3. – 5.5. uvećani dio satelitskog područja Kα spektra silicija i njegovih spojeva.

### 5.2.1.1. Kα<sub>1</sub> i Kα<sub>2</sub> linije

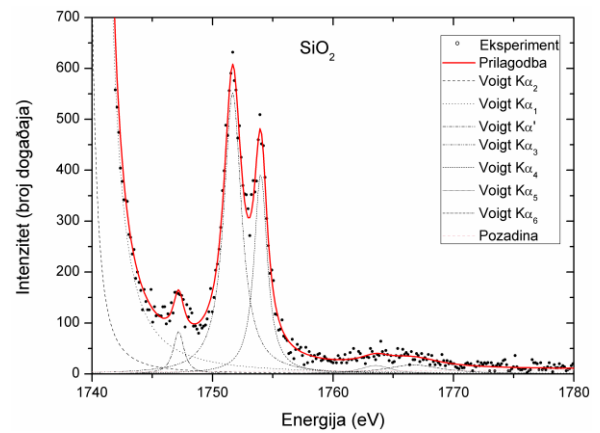
Kα<sub>1</sub> i Kα<sub>2</sub> dijagramske linije odgovaraju prijelazu L<sub>3</sub> → K i L<sub>2</sub> → K. Graeffe et al [53] je fotonskom pobudom pomoću dvostrukog kristalnog spektrometra vrlo dobre rezolucije uočio strukture dviju linija. U našem slučaju omjer intenziteta Kα<sub>1</sub>/Kα<sub>2</sub> linija za Si, SiO<sub>2</sub> i SiC od 1.7, 1.3 i 1.2 je nešto niži u odnosu na Graeffeove vrijednosti omjera dva lorenzijana od 1.89, 2.36, 1.9. Svakako se ti omjeri trebaju uzimati s rezervom budući da su intenziteti linija koje nije moguće razlučiti osjetljivi na način prilagodbe i odabir funkcija prilagodbe. Graeffe navodi da se te dvije linije sastoje od više doprinosa koji se međusobno razlikuju između silicija i njegovih spojeva u konačnici dajući različite vrijednosti omjera intenziteta. U našem slučaju razmak između Kα<sub>1</sub> i Kα<sub>2</sub> za Si, SiO<sub>2</sub> i SiC je 0.7±1.0, 0.7±0.9 te 0.6±1.0 eV dok je Graeffe dobio vrijednost od 0.6 eV s varijacijama od svega 0.01 eV između različitih spojeva silicija.



Slika 5.2. Visokorazlučivi K $\alpha$  spektar silicija induciran pobudom 2 MeV protonima

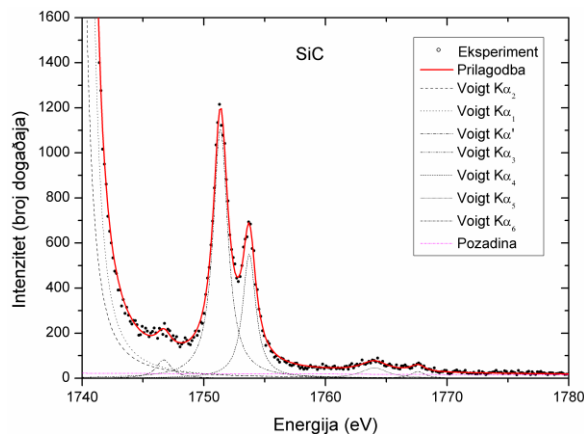


Slika 5.3. Uvećani dio visokorazlučivog K $\alpha$  spektra silicija induciran pobudom 2 MeV protonima



Slika 5.4. Uvećani dio visokorazlučivog K $\alpha$  spektra silicija u spoju silicijevog dioksida induciran pobudom 2 MeV protonima





Slika 5.5. Uvećani dio visokorazlučivog  $K\alpha$  spektra silicija u spoju silicijevog karbida induciran pobudom 2 MeV protonima

Kako s našim spektrometrom nije moguće mjeriti apsolutne vrijednosti energija, samo će se navesti vrijednosti pomaka u energiji  $K\alpha_1$  linije koje su dobili drugi autori. Kemijski pomak  $K\alpha_1$  linije spoja u odnosu na energiju te dijagramske linije u elementarnom siliciju je zabilježilo nekoliko autora: Graeffe et al [53] navodi vrijednosti od 0.58 eV za  $\text{SiO}_2$ , 0.23 eV za SiC te 0.43 eV za  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Takahashi je izmjerio 0.72 eV za  $\text{SiO}_2$  [54].

Limandri i suradnici su promatrali  $K\alpha$  spektar niza elemenata u rasponu  $12 \leq Z \leq 30$  induciranih pobudom elektronima [10]. Navode pojavu  $K\alpha_{22}$  linije na niskoenergijskom kraku  $K\alpha_2$  linije energije udaljene 0.98 eV od centra  $K\alpha_2$  linije intenziteta 17.8 % ukupnog intenziteta  $KL^0$ .

### 5.2.1.2. $KL^1$ satelitske linije

U sklopu  $KL^1$  satelitskih linija mogu se razlučiti tri komponente:  $K\alpha'$ ,  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  koje nastaju pri prijelazu elektrona iz L u K ljusku u prisutstvu jedne dodatne šupljine u L ljusci. Već na prvi pogled iz usporedbe  $KL^1$  područja silicija i njegova dva spoja uočljiva je promjena u omjeru intenziteta  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linije koja bi se mogla koristiti kao indikator kemijskog okruženja silicijevog atoma.

Naša mjerenja uspoređena su s vrijednostima različitih autora koji su različitim pobudama promatrali intenzitete i energije  $K\alpha$  linija. Pobudu protonima koristio je Kavčić u promatranju  $K\alpha$  satelita elementarnog silicija s različitim energijama upadnog snopa protona [55]. Pobudu fotonima koristili su Graeffe i suradnici [53] i Santra i suradnici [56] u proučavanju  $K\alpha$  Si,  $\text{SiO}_2$  i SiC, dok je Perino sa suradnicima [57] mjerio samo elementarni silicij i  $\text{SiO}_2$ . Rezolucije

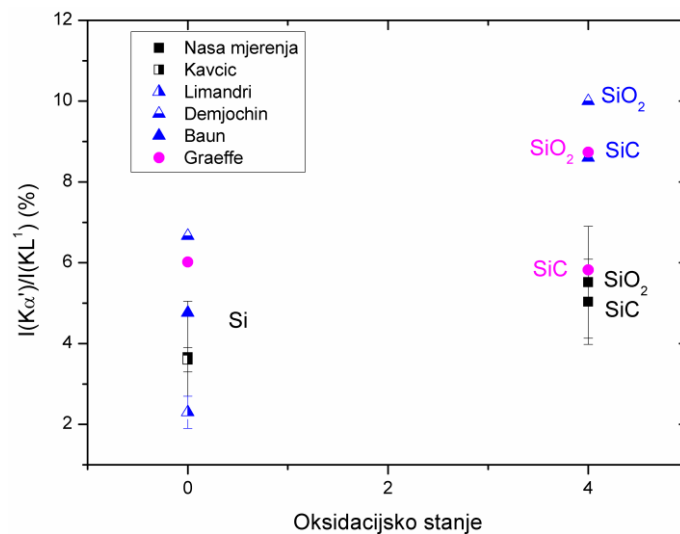
spektrometara koje su koristili Perino i Santra nisu bile dovoljno dobre da bi razlučile satelite unutar dvostruke ionizacije pa su za usporedbu s našim rezultatima korišteni samo omjeri intenziteta  $KL^1/KL^0$ . Yokoi sa suradnicima [58] je pobudu fotonima koristio samo za elementarni silicij. Unatoč dobroj rezoluciji i vidljivom  $K\alpha'$  satelitu, u prilagodbi je taj vrh izostavljen i dane su vrijednosti samo za  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  satelite. Od pobude elektronima izdvajaju se vrijednosti dobivene od strane Demjochena i suradnika čiji su rezultati preuzeti iz Graeffea [53] za Si,  $SiO_2$  i SiC, Baun i suradnici [59] za Si,  $SiO_2$  te vrijednosti Limandri i suradnici za elementarni silicij [10]. U Tablicama 5.7. – 5.9. su navedeni omjeri intenziteta  $K\alpha'$ ,  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  silicija u metama elementarnog silicija te silicij dioksidu i silicij karbidu, grafički su rezultati prikazani na Slikama 5.6. – 5.8.

$I(K\alpha')/I(KL^1)$ (%)	Naša mjerenja	Kavčić	Graeffe	Limandri	Domjochen	Baun
Pobuda	2 MeV protoni		Fotoni	Elektroni		
Si	4±1	3.6±0.3	6.0	2.3±0.4	6.7	4.8
$SiO_2$	6±1		8.7		10	
SiC	5±1		5.8		8.6	

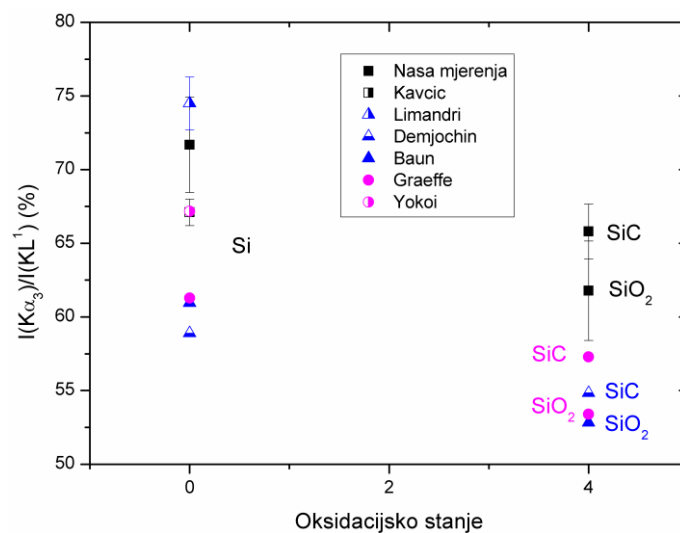
Tablica 5.7. Usporedba omjera intenziteta satelita  $K\alpha'$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  spektra silicija u metama Si,  $SiO_2$  i SiC naših mjerenja prema vrijednostima drugih autora: Kavčić [55], Graeffe et al [53], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]. Navedena je i vrsta pobude.

$I(K\alpha_3)/I(KL^1)$ (%)	Naša mjerenja	Kavčić	Graeffe	Yokoi	Limandri	Demjochin	Baun
Pobuda	2 MeV protoni		Fotoni	Elektroni			
Si	72±3	67.1±0.9	61.3	67.2	75±2	58.9	60.9
$SiO_2$	62±3		53.4			49.0	52.8
SiC	66±2		57.3			54.8	

Tablica 5.8. Usporedba omjera intenziteta satelita  $K\alpha_3$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  spektra silicija u metama Si,  $SiO_2$  i SiC naših mjerenja prema vrijednostima drugih autora: Kavčić [55], Graeffe et al [53], Yokoi et al [58], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]



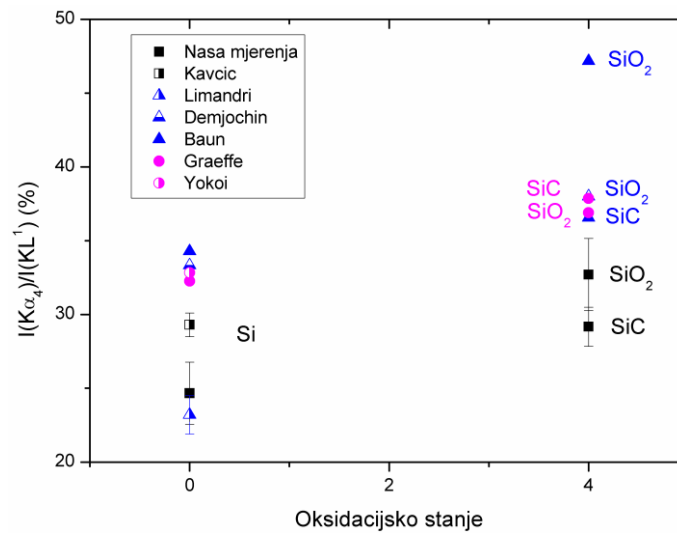
Slika 5.6. Omjeri intenziteta satelita  $K\alpha'$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  silicija u ovisnosti o oksidacijskom stanju u metama Si,  $SiO_2$  i SiC. Oblik i različita boja označavaju vrstu pobude: ■ protoni, ▲ elektroni, ● fotoni. Kavčić [55], Graeffe et al [53], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59].



Slika 5.7. Omjeri intenziteta satelita  $K\alpha_3$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  silicija u ovisnosti o oksidacijskom stanju u metama Si,  $SiO_2$  i SiC. Oblik i različita boja označavaju vrstu pobude: ■ protoni, ▲ elektroni, ● fotoni. Kavčić [55], Graeffe et al [53], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59].

$I(K\alpha_4)/I(KL^1)$ (%)	Naša mjerenja	Kavčić	Graeffe	Yokoi	Limandri	Demjochin	Baun
Pobuda	2 MeV protoni		Fotoni		Elektroni		
Si	27±2	29.3±0.8	32.3	32.9	23.2±1.3	33.3	34.3
SiO <sub>2</sub>	33±2		36.9			38	47.2
SiC	29±1		37.9			36.6	

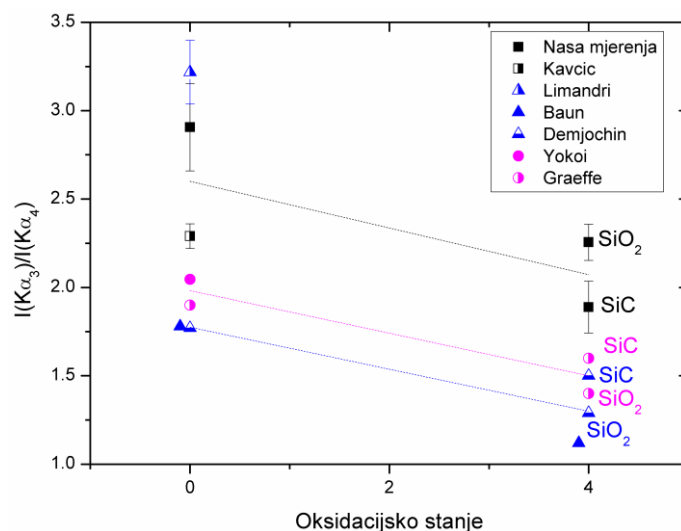
Tablica 5.9. Usporedba omjera intenziteta satelita  $K\alpha_4$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  spektra silicija u metama Si, SiO<sub>2</sub> i SiC naših mjerenja prema vrijednostima drugih autora: Kavčić [55], Graeffe et al [53], Yokoi et al [58], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]



Slika 5.8. Omjeri intenziteta satelita  $K\alpha_4$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  silicija u metama Si, SiO<sub>2</sub> i SiC. Oblik i različita boja označavaju vrstu pobude: ■ protoni, ▲ elektroni, ● fotoni. Kavčić [55], Graeffe et al [53], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59].

$I(K\alpha_3)/I(K\alpha_4)$	Naša mjerenja	Kavčić	Graeffe	Yokoi	Limandri	Demjochin	Baun
Pobuda	2 MeV protoni		Fotoni		Elektroni		
Si	2.9±0.3	2.29±0.07	1.9	2.05	3.2±0.2	1.77	1.78
SiO <sub>2</sub>	1.9±0.2		1.4			1.29	1.12
SiC	2.3±0.1		1.6			1.5	

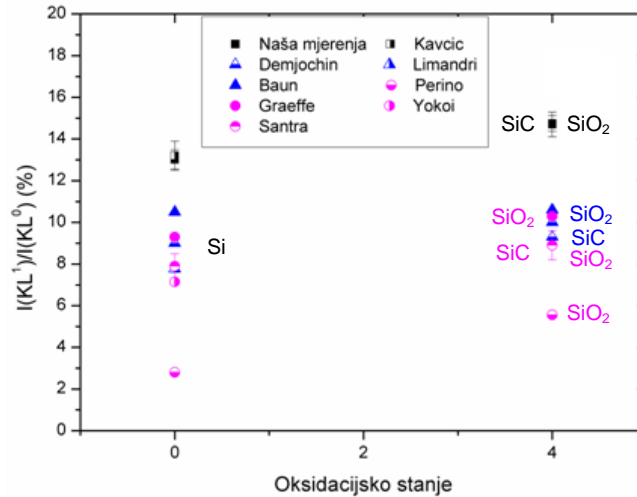
Tablica 5.10. Usporedba omjera intenziteta satelita  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  spektra silicija u metama Si, SiO<sub>2</sub> i SiC naših mjerenja prema vrijednostima drugih autora: Kavčić [55], Graeffe et al [53], Yokoi et al [58], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]



Slika 5.9. Usporedba relativnog intenziteta  $K\alpha_3$  prema  $K\alpha_4$  u ovisnosti o oksidacijskom stanju za elementarni silicij te spojeve silicijev dioksid i silicijev karbid. Oblik i različita boja označavaju vrstu pobude: ■ protoni, ▲ elektroni, ● fotoni. Kavčić [55], Graeffe et al [53], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]. Horizontalne linije u različitim bojama služe samo da se uoči trend između različitih pobuda.

$I(KL^1)/I(KL^0)$ (%)	Naš rad	Kavčić	Graeffe	Perino	Santra	Yokoi	Limandri	Demjochin	Baun
Pobuda	2 MeV	protoni	fotoni			elektroni			
Si	13.0±0.5	13.0±0.7	9.3	2.8	7.9±0.6	7.15	7.8±0.2	9	10.5
SiO <sub>2</sub>	14.7±0.6		10.3	5.6	8.9±0.7			10	10.6
SiC	14.7±0.4		10.3		8.9±0.7			9.3	

Tablica 5.11. Usporedba omjera intenziteta satelita  $KL^1$  i  $KL^0$  spektra silicija u metama Si, SiO<sub>2</sub> i SiC naših mjerenja prema vrijednostima drugih autora: Kavčić [55], Graeffe et al [53], Perino et al [57], Santra et al [56], Yokoi et al [58], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]

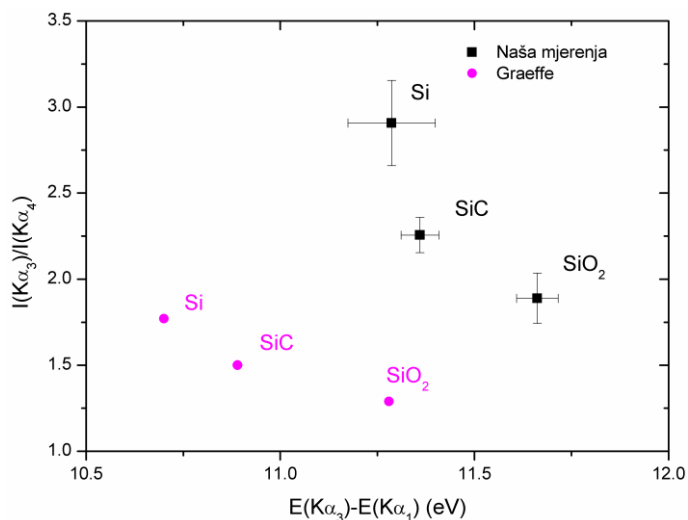


Slika 5.10. Usporedba omjera intenziteta satelita  $KL^1$  i  $KL^0$  spektra silicija u ovisnosti o oksidacijskom stanju za elementarni silicij te spojeve silicijev dioksid i silicijev karbid. Oblik i različita boja označavaju vrstu pobude: ■ protoni, ▲ elektroni, ● fotoni. Kavčić [55], Graeffe et al [53], Perino et al [57], Santra et al [56], Yokoi et al [58], Limandri et al [10], Demjochin et al preuzeto iz [53], Baun [59]

Iako se u spektru satelitskih linija u  $KL^1$  uočavaju tri linije, u stvarnosti se one sastoje od doprinosa mnogo komponenata ovisno o konfiguracijama dodatne šupljine u 2s i 2p podljuskama te njihovog različitog spin orbit vezanja u ukupni angularni moment. Graeffe et al [53] navodi da se prema teorijskim izračunima pojavljuju još dvije dodatne linije  $K\alpha_3'$  i  $K\alpha''$  čije se pozicije poklapaju s  $K\alpha_3$  i  $K\alpha'$  linijama te ih nije moguće razlučiti spektrometrom.

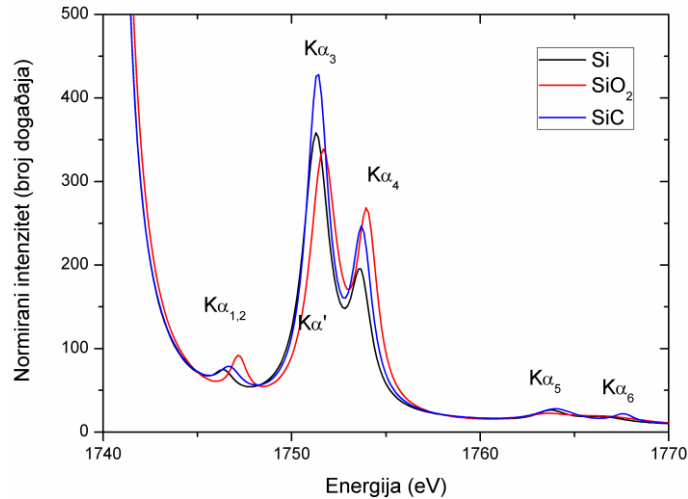
Usporedbom omjera intenziteta različitih satelitskih linija u ukupnom intenzitetu  $KL^1$  satelita vidljivo je da doprinosi  $K\alpha'$  i  $K\alpha_4$  linija rastu u slučaju silicijevih spojeva, dok se  $K\alpha_3$  linija smanjuje. Omjer intenziteta  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija osjetljiv je na kemijsko okruženje silicijevog atoma te se može iskoristiti u razlikovanju spoja od elementarnog silicija. Baun i Fischer su predložili omjer intenziteta  $K\alpha_3/K\alpha_4$  kod metala i oksida kao dobar test oksidacije na meti [59] te radi provjere dolazi li do reakcije redukcije u slučaju silicijevog oksida. Omjer intenziteta  $KL^1$  prema  $KL^0$  je veći u slučaju pobude protonima jer je veća vjerojatnost nastanka dodatne šupljine naspram pobude fotonima i elektronima. Razlika između fotona i elektrona se ne nazire, jedino postoji sustavno odstupanje rezultata Perina et al [57] koji je dobio značajno niže vrijednosti omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  u odnosu na druge autore koji su koristili pobudu fotonima.

Kako u našem slučaju nismo u mogućnosti mjeriti apsolutne vrijednosti energija pa ne možemo odrediti pomake pojedinih linija u odnosu na linije čistog silicija, napravljena je usporedba ovisnosti omjera intenziteta  $K\alpha_3/K\alpha_4$  u ovisnosti o razlici energija  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_1$  linija za naša mjerenja (Slika 5.11.) te vrijednosti koje je dobio Graeffe et al [53]. Vidljiv je sličan trend kao i u Graeffevim podacima, s nešto nižim omjerima intenziteta kao posljedica različite pobude.



Slika 5.11. Ovisnost omjera intenziteta  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  o razlici energija  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_1$  linija silicija u metama Si, SiO<sub>2</sub> i SiC. Graeffe et al [53] je koristio pobudu fotonima

Na Slici 5.12. je prikazano satelitsko područje  $K\alpha$  područja silicija i njegovih spojeva. Intenzitet linija spojeva je normiran na  $KL^0$  intenzitet linija čistog silicija te se pozicija  $K\alpha_1$  linija spoja poklapa s  $K\alpha_1$  linijom silicija.



Slika 5.12. Usporedba K $\alpha$  spektara Si, SiO<sub>2</sub> i SiC induciranih pobudom 2 MeV protonima. Intenzitet spojeva silicija je normiran na intenzitet K $\alpha_{1,2}$  linija

### 5.2.2. K $\beta$ područje

U proučavanju kemijskog okoliša puno više efekata je vidljivo u K $\beta$  rendgenskom području budući da ti prijelazi uključuju prijelaze iz valentne 3p ljuske u unutrašnju ljusku za razliku od K $\alpha$  linija gdje su prijelazi između unutrašnjih ljuski. U Tablicama 5.12. – 5.14. su navedene vrijednosti energija (u kanalima i eV), intenzitet pojedinih linija, FWHM Voigt funkcije, omjer intenziteta pojedine linije prema ukupnom intenzitetu K $\beta$  područja, razlika energija u odnosu na K $\beta_{1,3}$  liniju.

Silicij	RAE	K $\beta_{13}$
Energija (kanali)	866 $\pm$ 2	889.8 $\pm$ 0.4
Energija (eV)	1832.5 $\pm$ 0.3	1835.9 $\pm$ 0.1
Intenzitet	900 $\pm$ 200	1400 $\pm$ 200
FWHM Voigt (eV)	4.2	2.6
I <sub>i</sub> /I(K $\beta_{tot}$ ) (%)	40 $\pm$ 10	60 $\pm$ 10
E(K $\beta_i$ )-E(K $\beta_{13}$ ) (eV)	-3.4 $\pm$ 0.3	

Tablica 5.12. Rezultati prilagodbe visokorazlučivih K $\beta$  spektara Si nastali pobudom 2 MeV protonima



SiO <sub>2</sub>	Kβ'	Kβ <sub>13</sub>	Kβ''
Energija (kanali)	750±2	838.0±0.4	864±2
Energija (eV)	1817.7±0.2	1830.83±0.09	1834.5±0.3
Intenzitet	700±100	3300±200	700±200
FWHM Voigt (eV)	3.6	1.7	3.3
I <sub>i</sub> /I(Kβ <sub>tot</sub> ) (%)	15±3	71±7	14±4
E(Kβ <sub>i</sub> )-E(Kβ <sub>13</sub> ) (eV)	-13.1±0.2		3.7±0.3

Tablica 5.13. Rezultati prilagodbe visokorazlučivih Kβ spektara SiO<sub>2</sub> nastali pobudom 2 MeV protonima

SiC	Kβ'	Kβ <sub>13</sub>
Energija (kanali)	814±5	872.3±0.5
Energija (eV)	1826.5±0.7	1834.7±0.1
Intenzitet	1400±800	6100±600
FWHM Voigt (eV)	4.1	1.3
I <sub>i</sub> /I(Kβ <sub>tot</sub> ) (%)	20±10	80±10
E(Kβ <sub>i</sub> )-E(Kβ <sub>13</sub> ) (eV)	-8.2±0.7	

Tablica 5.14. Rezultati prilagodbe visokorazlučivih Kβ spektara SiC nastali pobudom 2 MeV protonima

### 5.2.2.1. Kβ<sub>1,3</sub> linija

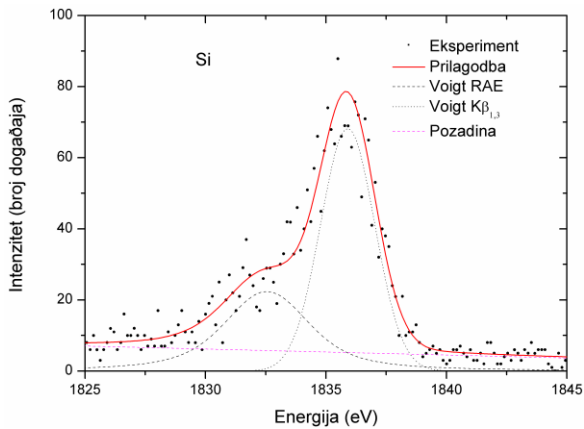
Kβ struktura elementarnog silicija pokazuje jednu Kβ<sub>1,3</sub> liniju te jedan širi vrh na nižoj energiji koji odgovara radijativnom Augerovom prijelazu. Limandri tu strukturu opisuje pomoću dva vrha, ali bez objašnjenja o porijeklu pojedinih linija [8]. U slučaju silicij dioksida i silicij karbida Kβ<sub>1,3</sub> linija odgovara prijelazu iz molekularne orbitale sastavljene od silicijeve 3p i 2p atomske orbitale liganda (O ili C).

### 5.2.2.2. Radijativni Auger prijelaz

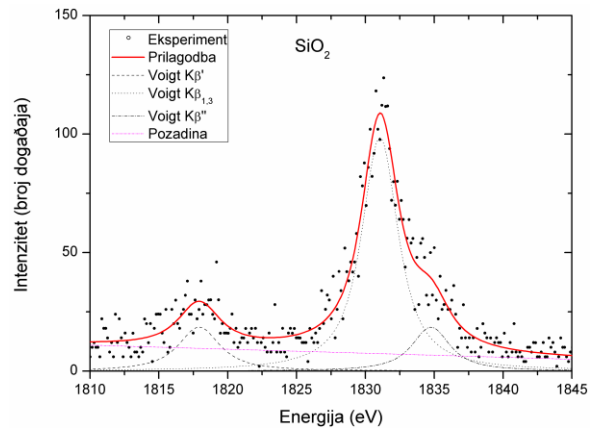
Limandri et al. [8] pripisuju široku strukturu na niskoj energiji Kβ<sub>1,3</sub> linije čistog silicija radijativnom Augerovom KM<sub>2,3</sub>M<sub>1</sub> prijelazu u kojem se dio energije fotona koji prelazi iz M<sub>2,3</sub> u K ljusku prenosi na Augerov elektron emitiran iz M<sub>1</sub> ljuske. Maksimalna energija tog vrha odgovara prijelazu uz emisiju Augerovog elektrona s kinetičkom energijom jednakoj 0 i odgovara razlici dijagramske linije i energiji vezanja Augerovog elektrona. Zbog toga će se ta linija naći na nižoj energiji u odnosu na dijagramsku Kβ<sub>1,3</sub> liniju. U spektrima silicija uočili su još strukturu na nižoj energiji koju pripisuju radijativnom Auger KM<sub>1</sub>M<sub>1</sub> prijelazu. Između dva vrha koja pripadaju RAE linijama, uočili su i slabu liniju koja pripada zabranjenom kvadrupolnom prijelazu iz 3s u 1s orbitalu energije 1.8275 keV. Zbog male statistike i velikog šuma nije bilo moguće uočiti dvije zadnje navedene linije u našim spektrima.

5.2.2.3.  $K\beta'$  linija

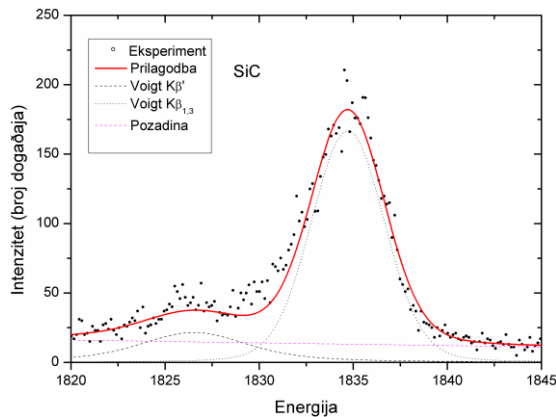
U slučaju  $\text{SiO}_2$  i  $\text{SiC}$  pojavljuju se nova linija na nižoj energiji. Kod  $\text{SiO}_2$  ona se nalazi na 13.2 eV nižoj energiji u odnosu na  $K\beta_{1,3}$  liniju, a u slučaju  $\text{SiC}$  je ta razlika 8.2 eV. Porijeklo te linije je u prijelazu iz molekularne orbitale sastavljene od  $\text{Si}3p$  i  $2s$  atomske orbitale liganda. Kako je  $K\beta_{1,3}$  linija vezana za molekularnu orbitalu nastalu od  $\text{Si}3p$  i  $2p$  orbitale liganda, razlika  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  će direktno ovisiti o ligandu koji sudjeluje u vezi s centralnim atomom:  $\Delta E = E(K\beta_{1,3}) - E(K\beta') \approx E(L2p) - E(L2s)$  i bit će približno jednaka razlici između apsorpcijskih rubova  $\text{O}2p$  i  $\text{O}2s$ . Takahashi [54] je mjerio  $K\beta$  područje za nekoliko različitih spojeva silicija i za  $\text{SiO}_2$  je dobio 14 eV razlike između  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  linije s relativnim intenzitetom od 18 %.



Slika 5.13. Visokorazlučivi  $K\beta$  spektar Si induciran pobudom 2 MeV protonima



Slika 5.14. Visokorazlučivi  $K\beta$  spektar  $\text{SiO}_2$  induciran pobudom 2 MeV protonima

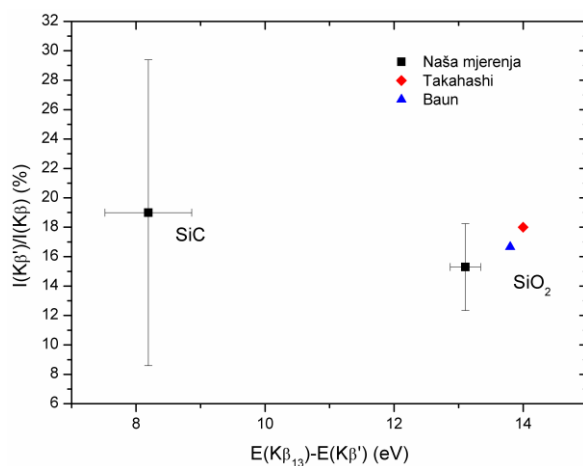


Slika 5.15. Visokorazlučivi  $K\beta$  spektar  $\text{SiC}$  induciran pobudom 2 MeV protonima

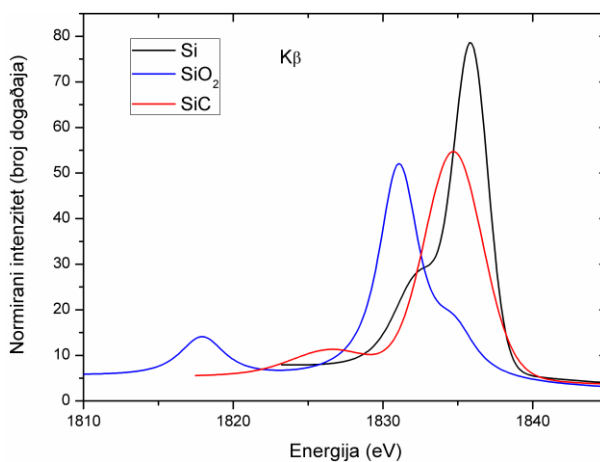
#### 5.2.2.4. $K\beta''$ linija

U slučaju  $\text{SiO}_2$  pojavljuje se i linija na višoj energiji koja je za 4 eV iznad  $K\beta_{1,3}$  linije. Takahashi za tu liniju navodi vrijednost od 3.2 eV te relativnog intenziteta od 11 % [54]. Detaljnije informacije o porijeklu te linije se može naći u [60].

Slika 5.16. prikazuje ovisnost omjera intenziteta  $K\beta'$  prema ukupnom intenzitetu  $K\beta$  područja o razlici energija linija te je napravljena usporedba s vrijednostima koje su dobili Takahashi [54] i Baun [59]. Slika 5.17. prikazuje spektre silicija i njegovih spojeva normiranih na ukupni intenzitet  $K\beta$  područja s vrijednostima energija relativno prema  $K\alpha_1$  liniji.



Slika 5.16. Ovisnost omjera intenziteta  $K\beta'$  prema ukupnom intenzitetu  $K\beta$  područja silicija o razlici energija  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$ . Prikazani su i rezultati Takahasija [54] i Baun et al [59]



Slika 5.17. Usporedba prilagođenih  $K\beta$  spektara Si,  $\text{SiO}_2$  i SiC induciranih pobudom 2 MeV protonima. Intenzitet spojeva silicija je normiran na ukupni intenzitet  $K\beta$  linija

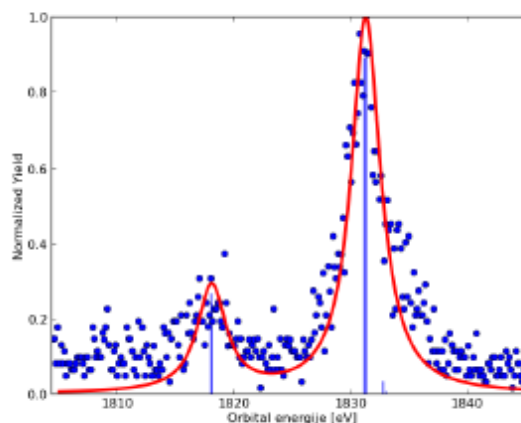
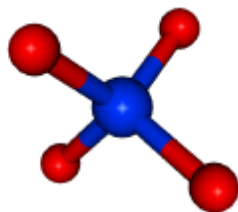
### 5.2.3. Teorijske simulacije K $\beta$ spektara pomoću StoBe-DeMon koda

Kvantne kemijske kalkulacije SiO<sub>2</sub> K $\beta$  emisijskog spektra su pomoću StoBe-deMon koda [17] baziranog na teoriji funkcionala gustoće napravili Marko Petrić i Matjaž Kavčič s Instituta Jožef Stefan u Ljubljani. Kako bi se pronašlo osnovno stanje, geometrijska optimizacija je napravljena za tetrahedralni model SiO<sub>2</sub><sup>3-</sup>. Početno 1s<sup>-1</sup> stanje šupljine i konačno stanje u valentnoj orbitali je reprezentirano pomoću Kohn-Shamovih orbitala za osnovno stanje te je pretpostavljen spontani dipolni prijelaz kao jednoelektronski prijelaz. Mullikenova analiza je napravljena za osnovno stanje kristala dok su molekularne orbitale formirane preko atomskih orbitala. Za izračun SiO<sub>2</sub> su u obzir uzeti samo prvi susjedi oko Si atoma tj. 4 atoma kisika. Optimizacijom je dobivena udaljenost Si-O veze od 1.696 Å.

U Tablici 5.15. su prikazani doprinosi pojedinih atomskih orbitala silicija i kisika u molekularnim orbitalama dobiveni iz modela spektra SiO<sub>2</sub>, a na Slici 5.18. prikazani su model kristala SiO<sub>2</sub> te usporedba teorijskog i eksperimentalnog spektra.

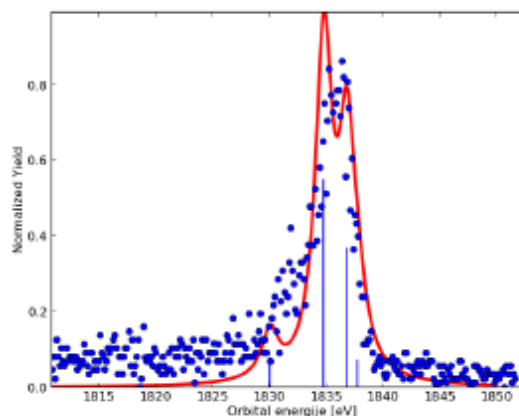
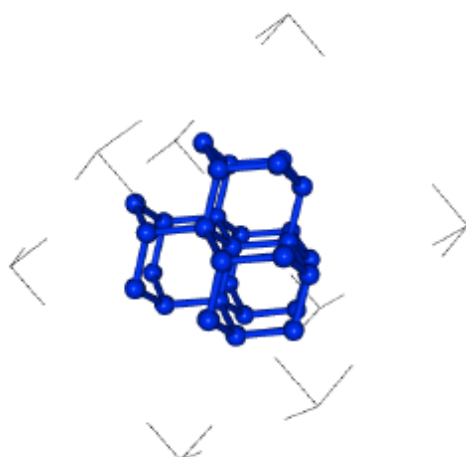
Spektroskopska oznaka	Energija (eV)	Intenzitet (proizvoljne jedinice)	Orbitalne populacije atomskih orbitala (%)				
			Si 3s	Si 3p	Si 3d	O 2s	O 2p
K $\beta$ '	1759.5419	0.798	0	7	1	90	2
	1759.5419	0.799	0	7	1	90	2
	1759.6207	0.722	0	7	1	90	2
K $\beta$ <sub>1,3</sub>	1772.7153	2.668	0	15	0	3	81
	1772.7154	2.668	0	15	0	3	81
	1772.8625	2.736	0	16	0	3	81
K $\beta$ ''	1774.3203	0.100	0	8	3	0	88
	1774.3203	0.098	0	8	3	0	88
	1774.5459	0.018	0	9	4	0	87

Tablica 5.15. Doprinosi pojedinih atomskih orbitala u molekularnim orbitalama dobiveni iz modela spektra SiO<sub>2</sub> pomoću StoBe-deMon koda [17]



Slika 5.18. Model kristala  $\text{SiO}_2$  (lijevo), eksperimentalni spektar izmjeren u ovom radu (točke) i teorijski spektar dobiven StoBe-deMon kodom [17]

Za slučaj silicija i silicijevog karbida optimizacija nije dala model koji dobro reproducira eksperimentalne spektre kao u slučaju silicijevog dioksida. U izračunu su korištena 29 atoma silicija, a model kristala te usporedba teorijskih i eksperimentalnih spektara je prikazano na Slici 5.19. Pretpostavka je da zbog prirode kemijske veze u obzir treba uzeti znatno više atoma silicija što dodatno produljuje izračun i otežava uvjete konvergencije.



Slika 5.19. Model Si kristala s 29 atoma silicija (lijevo). eksperimentalni spektar izmjeren u ovom radu (točke) i teorijski spektar dobiven StoBe-deMon kodom [17]

### 5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MEV PROTONIMA

#### 5.3.1. $K\alpha$ područje

U ovom dijelu su prikazani rezultati mjerenja visokorazlučivih spektara rendgenskog zračenja pobudom protonima energije 2 MeV. Energijski prozor koji vidi CCD detektor za područje sumpora je oko 350 eV što je dovoljno da se istovremeno snimi  $K\alpha$  i  $K\beta$  područje. Promatrane dijagramske linije su razmaknute 156 eV. Za energijsku kalibraciju spektara korištene su  $K\alpha_1$  i  $K\beta_{1,3}$  linije elementarnog sumpora prema Beardenovim referentnim vrijednostima [52]. Dobivena kalibracija je primijenjena i na spektre spojeva sumpora pri čemu je za energiju  $K\alpha_1$  linije sumpora u spoju uzeta vrijednost  $K\alpha_1$  linije elementarnog sumpora.

U Tablicama 5.16. – 5.19. su navedeni rezultati prilagodbe na eksperimentalne podatke te su prikazani parametri za svaku liniju:

- Energija u kanalima i eV
- Intenzitet
- Puna širina na polovici maksimuma za Voigtov profil (FWHM)
- Omjer intenziteta pojedinih linija u  $KL^0$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^0$   $I_i/I(KL^0)$
- Omjer intenziteta pojedinih linija u  $KL^1$  prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$   $I_i/I(KL^1)$
- Razlika u poziciji energija pojedine linije u odnosu na  $K\alpha_1$

Linije koje se uočavaju u spektru elementarnog sumpora su

- $K\alpha_{2,2}$ ,  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  u sklopu  $KL^0$
- Satelitske linije  $K\alpha'$ ,  $K\alpha_3$ ,  $K\alpha_4$  koje pripadaju grupi dvostruke ionizacije  $KL^1$  te se naziru dvije linije  $K\alpha_5$ ,  $K\alpha_6$  iz grupe trostruke ionizacije  $KL^2$

5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA

S	$K\alpha_{22}$	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$
Energija (kanali)	244±3	274.36±0.07	277.98±0.04	302.4±0.8	318.8±0.2	326.9±0.3
Energija (eV)	2297±1	2306.65±0.08	2307.84±0.08	2315.9±0.3	2321.3±0.1	2324.0±0.1
Intenzitet	3000±800	26000±2000	65000±1000	200±100	6100±500	3600±500
FWHM Voigt (eV)	15.1	2.0	2.2	1.4	2.9	2.9
$I_i/I(KL^0)$ (%)	3.2±0.8	28±2	69±2			
$I_i/I(KL^1)$ (%)				2±1	62±6	36±5
$E(K\alpha_i)-E(K\alpha_1)$ (eV)	-11±1	-1.2±0.1		8.1±0.3	13.4±0.1	16.1±0.2

Tablica 5.16. Rezultati prilagodbe  $K\alpha$  spektra elementarnog sumpora pobudom 2 MeV protonima

FeS	$K\alpha_{22}$	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$
Energija (kanali)	274±2	308.95±0.07	312.68±0.04	338.4±0.5	354.4±0.2	362.6±0.2
Energija (eV)	2295.1±0.9	2306.61±0.09	2307.84±0.09	2316.4±0.2	2321.6±0.1	2324.3±0.1
Intenzitet	1300±300	15700±800	37500±800	200±70	3000±200	2600±200
FWHM Voigt (eV)	13.0	2.1	2.2	1.8	2.9	2.6
$I_i/I(KL^0)$ (%)	2.4±0.6	29±2	69±2			
$I_i/I(KL^1)$ (%)				4±1	52±5	44±5
$E(K\alpha_i)-E(K\alpha_1)$ (eV)	-12.8±0.9	-1.2±0.1		8.5±0.2	13.8±0.1	16.5±0.1

Tablica 5.17. Rezultati prilagodbe  $K\alpha$  spektra sumpora u meti FeS pobudom 2 MeV protonima

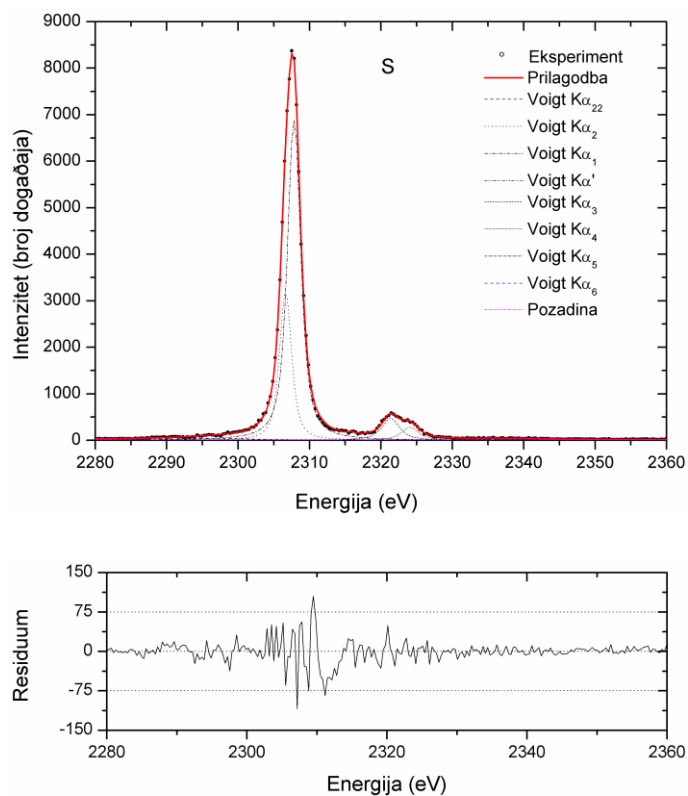
ZnS	$K\alpha_{22}$	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\alpha'$	$K\alpha_3$	$K\alpha_4$
Energija (kanali)	259±4	299.72±0.07	303.42±0.04	327.7±0.3	345.1±0.2	353.2±0.2
Energija (eV)	2293±1	2306.62±0.08	2307.84±0.09	2315.9±0.1	2321.6±0.1	2324.2±0.1
Intenzitet	1000±300	12500±700	30300±700	180±50	2700±200	1900±200
FWHM Voigt (eV)	14.8	2.0	2.2	1.35	3.0	2.5
$I_i/I(KL^0)$ (%)	2.2±0.8	29±2	69±2			
$I_i/I(KL^1)$ (%)				4±1	57±6	39±5
$E(K\alpha_i)-E(K\alpha_1)$ (eV)	-14±1	-1.2±0.1		8.0±0.2	13.7±0.1	16.5±0.1

Tablica 5.18. Rezultati prilagodbe  $K\alpha$  spektra sumpora u meti ZnS induciranog 2 MeV protonima

CoSO <sub>4</sub>	K $\alpha_{22}$	K $\alpha_2$	K $\alpha_1$	K $\alpha'$	K $\alpha_3$	K $\alpha_4$
Energija (kanali)	226 $\pm$ 2	269.10 $\pm$ 0.06	273.02 $\pm$ 0.03	298 $\pm$ 1	314.1 $\pm$ 0.1	322.3 $\pm$ 0.2
Energija (eV)	2292.2 $\pm$ 0.7	2306.55 $\pm$ 0.08	2307.84 $\pm$ 0.08	2315.9 $\pm$ 0.5	2321.38 $\pm$ 0.09	2324.1 $\pm$ 0.1
Intenzitet	2300 $\pm$ 400	24100 $\pm$ 900	50600 $\pm$ 850	600 $\pm$ 200	4900 $\pm$ 300	2900 $\pm$ 300
FWHM Voigt (eV)	15.7	2.2	2.2	4.6	2.8	2.7
I <sub>i</sub> /I(KL <sup>0</sup> ) (%)	3.0 $\pm$ 0.5	31 $\pm$ 1	66 $\pm$ 2			
I <sub>i</sub> /I(KL <sup>1</sup> ) (%)				7 $\pm$ 3	58 $\pm$ 5	35 $\pm$ 4
E(K $\alpha_i$ )–E(K $\alpha_1$ ) (eV)	-15.6 $\pm$ 0.7	-1.3 $\pm$ 0.1		8.1 $\pm$ 0.5	13.5 $\pm$ 0.1	16.2 $\pm$ 0.1

Tablica 5.19. Rezultati prilagodbe K $\alpha$  spektra sumpora u meti CoSO<sub>4</sub> induciranog 2 MeV protonima

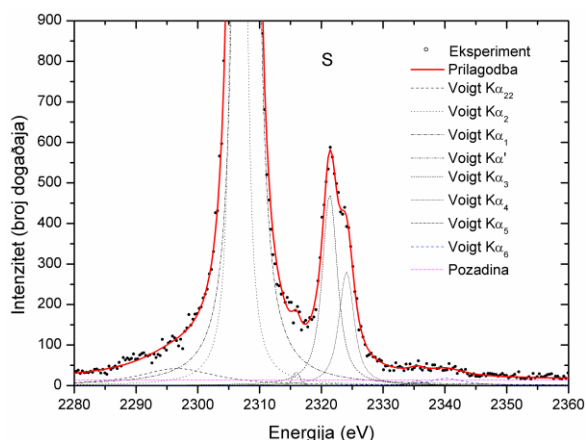
Slika 5.20. prikazuje K $\alpha$  područje elementarnog sumpora u pobudi 2 MeV protonima dok Slike 5.21. – 5.24. uvećani dio K $\alpha$  satelitskog područja za sumpor i njegove spojeve.



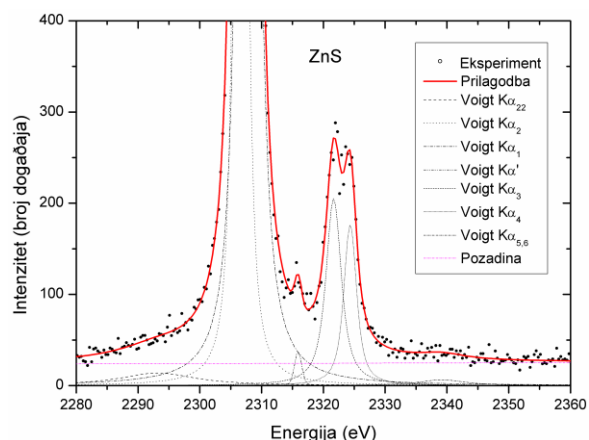
Slika 5.20. Visokorazlučivi spektar K $\alpha$  rendgenskog zračenja sumpora induciranog protonima



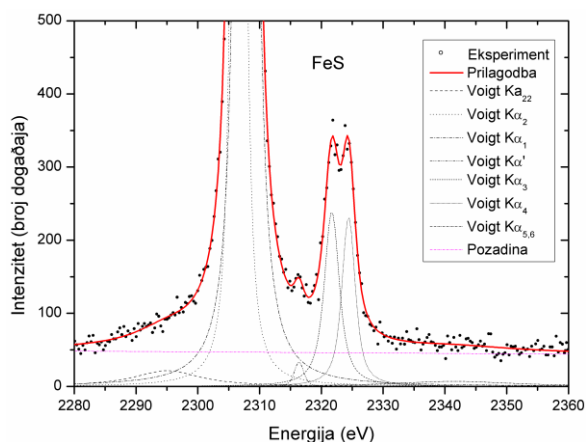
### 5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA



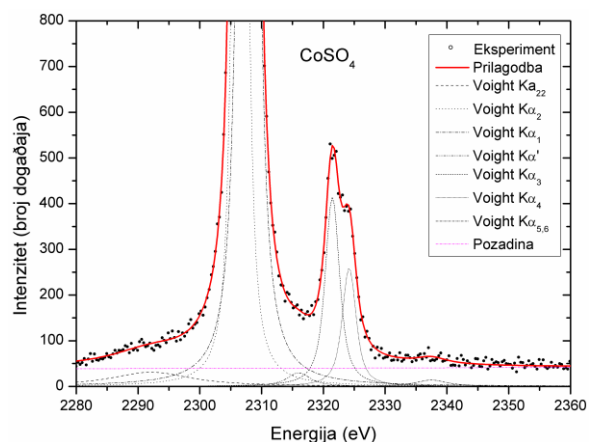
Slika 5.21. Visokorazlučivi spektar  $K\alpha$  rendgenskog zračenja sumpora induciranog 2 MeV protonima



Slika 5.23. Visokorazlučivi spektar  $K\alpha$  rendgenskog zračenja sumpora iz mete ZnS induciranog 2MeV protonima



Slika 5.22. Visokorazlučivi spektar  $K\alpha$  rendgenskog zračenja sumpora iz mete FeS induciranog 2MeV protonima



Slika 5.24. Visokorazlučivi spektar  $K\alpha$  rendgenskog zračenja sumpora iz mete  $\text{CoSO}_4$  induciranog 2MeV protonima

#### 5.3.1.1. $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ linije

U slučaju sumpora je nešto lošija rezolucija nego kod silicija, zbog čega je i omjer intenziteta dvije komponente  $KL^0$  grupe podložan načinu prilagodbe spektara. Zbog toga će se navesti samo kemijski pomaci koje navode drugi autori. Većina prijašnjih mjerenja je promatrala pomak  $K\alpha_1$  linije za različite spojeve sumpora. Uočeno je da se za slučaj sulfida ( $\text{S}^{2-}$ ) javlja pomak u rasponu

od 0.17 eV do 0.5 eV prema nižoj energiji dok se u slučaju sulfata ( $S^6$ ) uočava pomak prema višim energijama od 0.78 eV [1] [61]. Činjenica da karakteristična energija raste linearno s oksidacijskim stanjem sumpora iskoristila se u kemijskoj specijaciji aerosolnih uzoraka [1]. Mogući uzrok pomaka je u činjenici da s oksidacijskim stanjem raste atomski radijus i na taj način povećava razmak između energija K i L ljuske.

### 5.3.1.2. $K\alpha_{22}$ linija

U sklopu  $KL^0$  grupe linija uočena je pojava strukture na nižoj energiji dijagramske linije koja je uočena u prijašnjim mjerenjima Si i Mg [8] s objašnjenjem da bi radiativni Augerov efekt mogao dati djelomični doprinos toj liniji. Perino navodi da je vjerojatnije porijeklo ove linije posljedica efekta višestrukih ionizacija [57].

### 5.3.1.3. $KL^1$ satelitske linije

Iako je razlučivanje nešto lošije u odnosu na spektre silicija mogu se razdvojiti tri komponente unutar  $KL^1$  grupe:  $K\alpha'$ ,  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  koje nastaju pri prijelazu elektrona iz L u K ljusku u prisutstvu jedne dodatne šupljine u L ljusci. Napravljena je usporedba relativnih intenziteta komponenta  $KL^1$  linija prema ukupnom intenzitetu  $KL^1$  dobivenih u ovom radu i vrijednosti koje je odredio Kavčić [1] pomoću pobude 2 MeV protonima (Tablica 5.20.).

U Tablici 5.21. su prikazani rezultati omjera  $KL^1/KL^0$  za naša mjerenja te je napravljena usporedba s vrijednostima drugih autora koji su koristili drugačije vrste pobude rendgenskoga zračenja. Perez sa suradnicima je mjerio K rendgensko zračenje S, ZnS i  $CaSO_4$  pobudom elektronima [61] dok je Perino izmjerio niz spojeva sumpora pobudom fotonima [57]. Grafički su rezultati prikazani na Slici 5.25. iz koje je vidljivo da je vjerojatnost dvostruke ionizacije za slučaj protona znatno veća u odnosu na elektrone, a za fotone još i manja kao posljedica nemogućnosti odvijanja TS2 procesa. Budući da su vrijednosti vrlo malo razlikuju između spojeva različitih oksidacijskih stanja, vrlo teško je napraviti poveznicu za različite kemijske okoliše bazirano na  $KL^1/KL^0$  omjeru. Omjer intenziteta  $KL^1$  satelita prema ukupnom intenzitetu  $K\alpha$  od 0.094 je nešto veći od vrijednosti koje je dobio Kavčić: 0.081 [1].

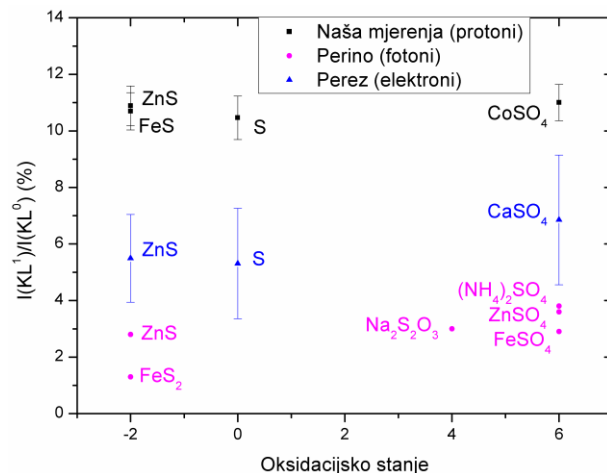
5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA

	$I(K\alpha_i)/I(K\alpha_1)$ (%)	$I(K\alpha_i)/I(K\alpha_1)$ (%) Kavčić
$\alpha'$	$0.3 \pm 0.2$	$0.40 \pm 0.07$
$\alpha_3$	$9.4 \pm 0.8$	$8.4 \pm 0.9$
$\alpha_4$	$5.5 \pm 0.7$	$4.7 \pm 0.5$

Tablica 5.20. Usporedba relativnih intenziteta komponenata KL1 satelitskih linija prema  $K\alpha_1$  liniji naših mjerenja i koje je dobio Kavčić [1]

$I(KL^1)/I(KL^0)$ (%)	Oksidacijsko stanje	Naš rad	Perez	Perino
S	0	$10.5 \pm 0.8$	$2.2 \pm 0.3$	
FeS	-2	$10.7 \pm 0.7$		2.8
ZnS	-2	$10.9 \pm 0.7$	$1.3 \pm 0.3$	
FeS <sub>2</sub>	-2			1.3
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4			3
CoSO <sub>4</sub>	6	$11.0 \pm 0.6$		
CaSO <sub>4</sub>	6		$1.8 \pm 0.7$	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6			3.6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6			3.8
FeSO <sub>7</sub> ×7H <sub>2</sub> O	6			2.9
ZnSO <sub>4</sub> ×7H <sub>2</sub> O	6			3.6

Tablica 5.21. Omjeri intenziteta  $KL^1$  i  $KL^0$  dobiveni pobudom 2 MeV za različite spojeve sumpora. Navedene su vrijednosti drugih autora dobivene pobudom fotonima Perino [57] te pobudom elektronima Perez [61]

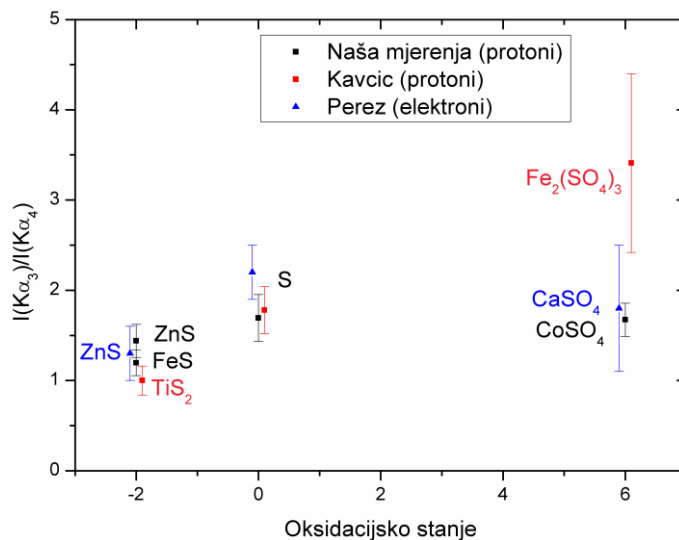


Slika 5.25. Omjer intenziteta  $KL^1/KL^0$  za elementarni sumpor i neke njegove spojeve u ovisnosti o oksidacijskom stanju. Oblik i različita boja označavaju vrstu pobude: ■ protoni (naš rad), ▲ elektroni [61], ● fotoni [57].

Promatran je i omjer  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija za različite spojeve sumpora pri čemu je usporedba dana za pobudu s 2 MeV protonima [1] i pobudu elektronima [61].

$I(K\alpha_4)/I(K\alpha_3)$ (%)	Oksidacijsko stanje	Naš rad	Kavčić	Perez
S	0	$1.7 \pm 0.3$	$1.8 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.3$
FeS	-2	$1.2 \pm 0.1$		
ZnS	-2	$1.4 \pm 0.2$		$1.3 \pm 0.3$
TiS <sub>2</sub>	-2		$1.0 \pm 0.2$	
CoSO <sub>4</sub>	6	$1.7 \pm 0.2$		
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	6		$3 \pm 1$	
CaSO <sub>4</sub>	6			$1.8 \pm 0.7$

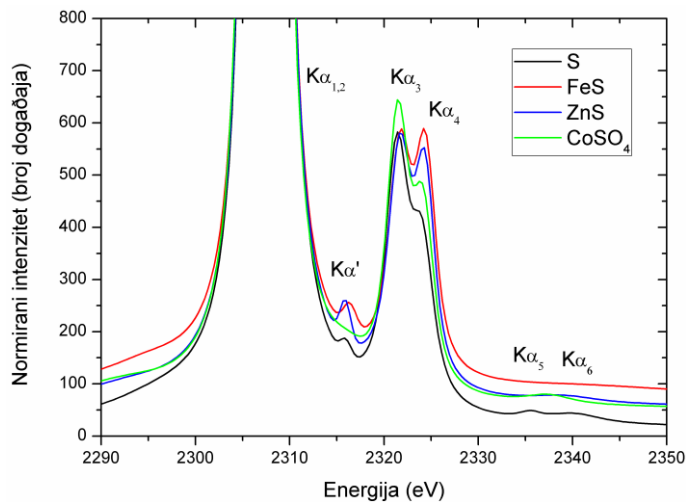
Tablica 5.22. Omjer intenziteta  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija sumpora za tri različita oksidacijska stanja zajedno s vrijednostima koje je dobio Kavčić s pobudom protonima [1] te Pérez za pobudu elektronima [61].



Slika 5.26. Prikazan je omjer intenziteta  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija sumpora za tri različita oksidacijska stanja ■ protoni (naš rad), ■ protoni [1] ▲ elektroni [61].

Na Slici 5.26. prikazan je omjer intenziteta  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija sumpora za tri različita oksidacijska stanja zajedno s vrijednostima koje je dobio Kavčić s pobudom protonima [1] te Pérez za pobudu elektronima [61]. Vidljivo je da za slučaj sulfata i elementarnog sumpora u našim mjerenjima nema razlike u omjeru  $K\alpha_3$  i  $K\alpha_4$  linija dok su vrijednosti sulfida nešto snižene.

Slika 5.27. prikazuje spektre sumpora i njegovih spojeva normirano na ukupni intenzitet  $KL^0$  vrha te podešeno na poziciju  $K\alpha_1$  linije.



Slika 5.27. Usporedba  $K\alpha$  spektra različitih spojeva sumpora nastalih pobudom 2 MeV protonima

### 5.3.2. $K\beta$ područje

Za razliku od  $K\alpha$  područja,  $K\beta$  spektar pruža puno više mogućnosti u području kemijske specijacije. U Tablicama 5.23. -5.26. prikazane su vrijednosti prilagodbe za S, ZnS, FeS i  $\text{CoSO}_4$ , a Slike 5.28 -5.31. prikazuju prilagodbu na eksperimentalne spektre sumpora i njegovih spojeva.

S	RAE	$K\beta_{13}$
Energija (kanali)	734±2	751.6±0.3
Energija (eV)	2458.3±0.7	2464.0±0.2
Intenzitet	600±100	3800±200
FWHM Voigt (eV)	5.6	5.6
$I_i/I_{\text{tot}}$ (%)	13±3	87±8

Tablica 5.23. Rezultati prilagodbe  $K\beta$  spektra elementarnog sumpora

FeS	$K\beta_{13}$
Energija (kanali)	788.8±0.1
Energija (eV)	2465.8±0.2
Intenzitet	4400±200
FWHM Voigt (eV)	3.2

Tablica 5.24. Rezultati prilagodbe  $K\beta$  spektra sumpora u meti FeS pobudom protonima

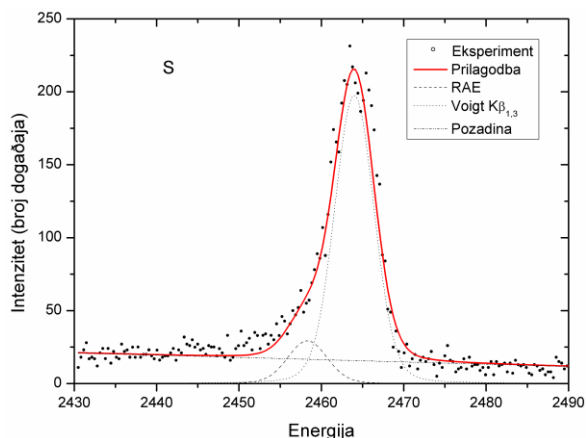
ZnS	$K\beta_{13-1}$	$K\beta_{13-2}$
Energija (kanali)	776±1	782.4±0.6
Energija (eV)	2463.8±0.5	2465.7±0.3
Intenzitet	2300±800	2300±800
FWHM Voigt (eV)	4.3	2.9
$I_i/I_{\text{tot}}$ (%)	50±20	50±20

Tablica 5.25. Rezultati prilagodbe  $K\beta$  spektra sumpora u meti ZnS pobudom protonima

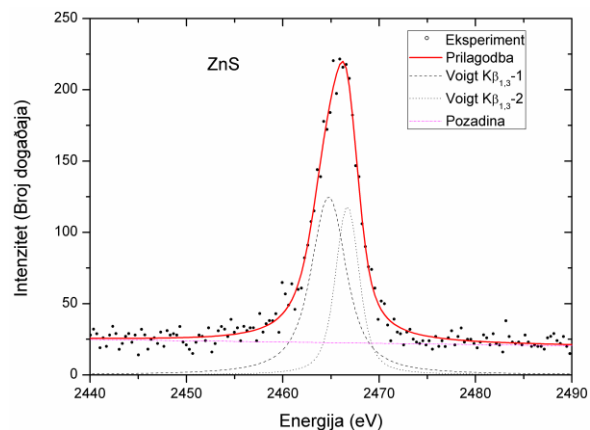
$\text{CoSO}_4$	$K\beta'$	$K\beta_{13}$
Energija (kanali)	703.2±0.3	744.7±0.1
Energija (eV)	2449.7±0.2	2463.4±0.2
Intenzitet	1300±100	3600±100
FWHM Voigt (eV)	5.2	4.9
$I_i/I_{\text{tot}}$ (%)	26±2	74±4

Tablica 5.26. Rezultati prilagodbe  $K\beta$  spektra sumpora u meti  $\text{CoSO}_4$  pobudom protonima

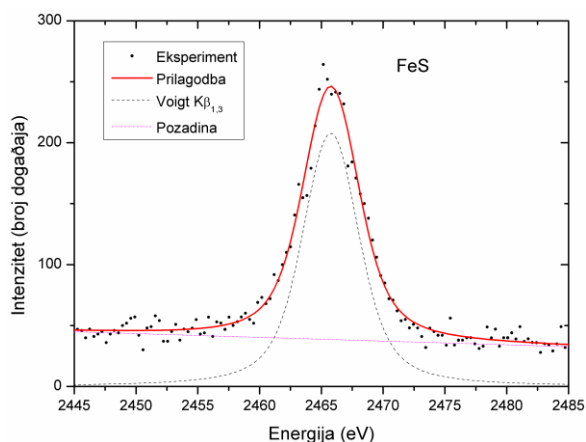
### 5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA



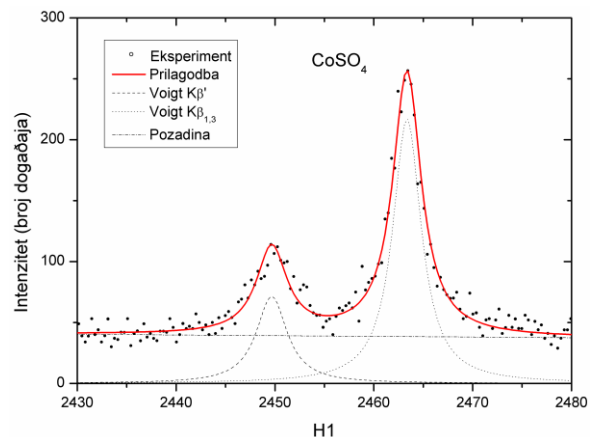
Slika 5.28. Visokorazlučivi spektar  $K\beta$  rendgenskog zračenja S induciranog 2MeV protonima



Slika 5.30. Visokorazlučivi spektar  $K\beta$  rendgenskog zračenja sumpora u meti ZnS induciranog 2MeV protonima



Slika 5.29. Visokorazlučivi spektar  $K\beta$  rendgenskog zračenja sumpora u meti FeS induciranog 2MeV protonima



Slika 5.31. Visokorazlučivi spektar  $K\beta$  rendgenskog zračenja sumpora u meti  $CoSO_4$  induciranog 2 MeV protonima

#### 5.3.1.4. $K\beta_{1,3}$ dijagramska linija

U našem slučaju  $K\beta_{1,3}$  prijelaz kod čistog sumpora je prilagođen jednim vrhom iako drugi autori navode dvije linije razmaknute 2.5 eV [62] i 3.2 eV [61] čiji prijelazi odgovaraju prijelazu iz  $S_8$  molekularne orbitale [61]. U slučaju FeS i  $CoSO_4$   $K\beta_{1,3}$  se javlja kao jedna linija dok je kod ZnS asimetrična linija opisana s dvije linije približno istog intenziteta razmaknute 1.9 eV. U slučaju

sulfata ( $\text{CoSO}_4$ ) porijeklo te linije je u prijelazu iz molekularne orbitale sastavljene od  $S3p$  i  $O2p$  atomskih orbitala [63].

#### 5.3.1.5. *Radijativni Augerov prijelaz i $K\beta_x$ linija*

Na nižoj energiji u spektru čistog sumpora javlja se široka struktura 5.7 eV udaljena od  $K\beta_{1,3}$  linije i pripada radijativnom Augerovom prijelazu [61]. Maksimalna energija tog vrha dobivena spektralnom analizom odgovara emisiji radijativnog Augerovog elektrona s kinetičkom energijom nula prema kojoj se može zaključiti koje orbitale su uključene u prijelaz. Pérez navodi da taj vrh odgovara  $KM_{2,3}M_{2,3}$  RAE prijelazu. Kod ZnS sličan vrh se javlja na 7 eV od  $K\beta_{1,3}$  linije i odgovara  $KM_{2,3}M_{2,3}$  radijativnom Augerovom prijelazu [61]. Pérez između  $K\beta_{1,3}$  i RAE vrha u ZnS spektru uočava i dodatni  $K\beta_x$  vrh koji je preblizu glavnom vrhu da bi ga se moglo pripisati nekoj od RAE struktura. Pretpostavka je da u formiranju te linije sudjeluju molekularne orbitale koju čine  $Zn3d$  i  $S3p$  atomske orbitale budući da imaju vrlo slične energije koje favoriziraju stvaranje MO. U našem slučaju mala statistika te veliki šum su onemogućili uočavanje te dvije strukture. Drugi autori navode pojavu  $K\beta_x$  linija u spojevima sulfata koja je 2.7 eV udaljena od glavne linije [61] i odgovara prijelazu iz molekularne orbitale većinom sastavljene od  $S3s$  i  $O2s$  atomskih orbitala (Slika 5.32.) [63].

#### 5.3.1.6. *$K\beta'$ linija*

Jedino kod mete  $\text{CoSO}_4$  se pojavljuje dodatni vrh  $K\beta'$  na nižoj energiji koji je  $13.5 \pm 0.2$  eV udaljen od  $K\beta_{1,3}$  linije i ta vrijednost se poklapa s  $13.6 \pm 0.2$  eV za  $\text{CoSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$  koju su dobili Torres Deluigi pobudom fotonima [63], a slične vrijednosti su dobili i za ostale sulfate. Pérez je dobio vrijednost od  $14.0 \pm 0.2$  eV za  $\text{CaSO}_4$  pobudom elektronima [61]. Kao i kod silicijevog dioksida porijeklo te linije proizlazi iz molekularne orbitale formirane od  $S3p$  i  $O2s$  atomskih orbitala pa će razlika energija  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  odgovarati razlici između  $O2s$  i  $O2p$  orbitala. Aproksimacija će vrijediti samo ako atomske orbitale  $2s$  i  $2p$  liganda sudjeluju u jedankim omjerima u formiranju tih molekularnih orbitala.

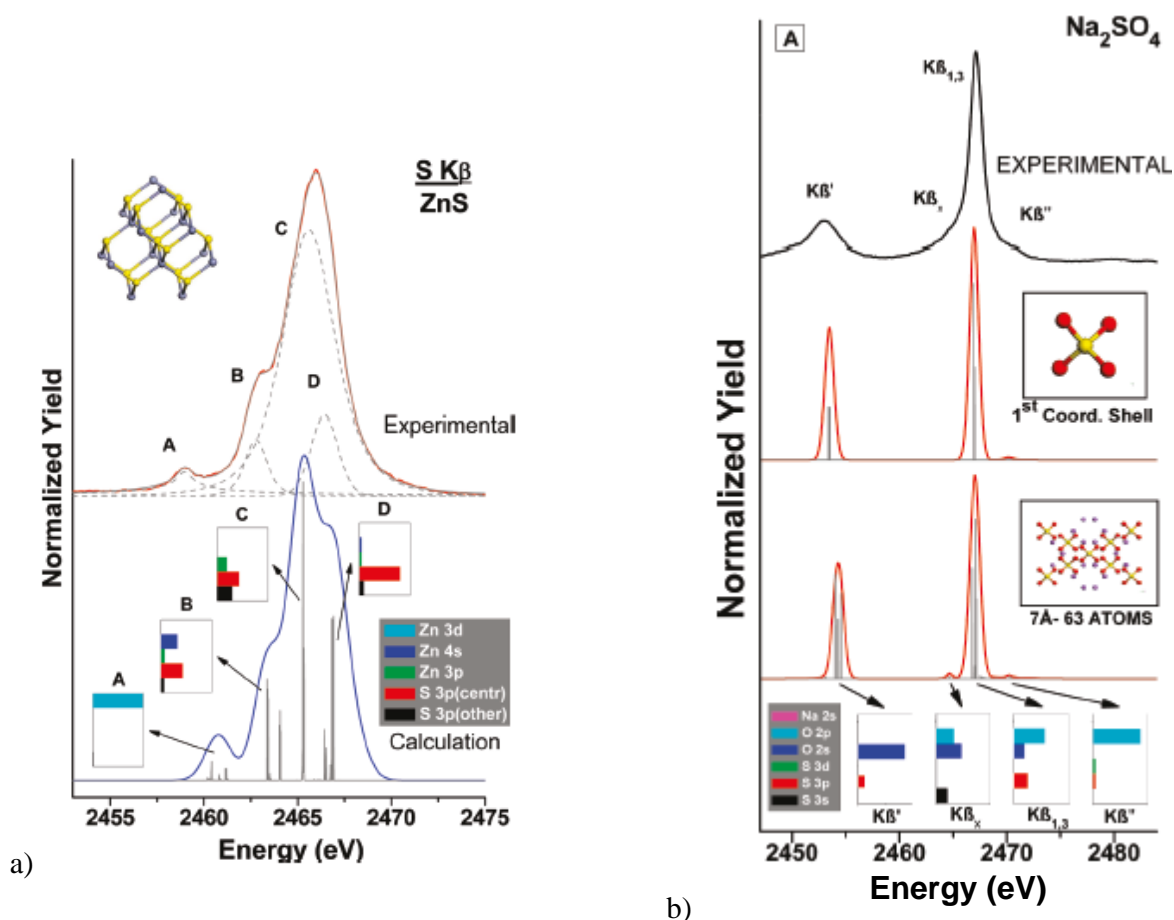
#### 5.3.1.7. *$K\beta''$ linija*

Drugi autori slučaju uočavaju pojava dodatne linije na višoj energiji u odnosu na  $K\beta_{1,3}$  liniju kod spojeva sulfata (Slika 5.32.). Torres Deluigi [63] predlaže da je za tu liniju odgovoran prijelaz iz molekularne orbitale sastavljene većinom od  $O2p$ ,  $S3p$  i  $S3s$  atomskih orbitala međutim na temelju teorijskih kalkulacija Uda [64] smatra da je ta linija posljedica distorzije tetrahedralne



### 5.3. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 2 MeV PROTONIMA

geometrije  $(\text{SO}_4)^{2-}$  aniona zbog prisutstva kationa ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Co}^+$ ,...). Zbog toga dolazi do pomaka nivoa i promjene udjela pojedinih atomskih orbitala u formiranju molekularnih orbitala.

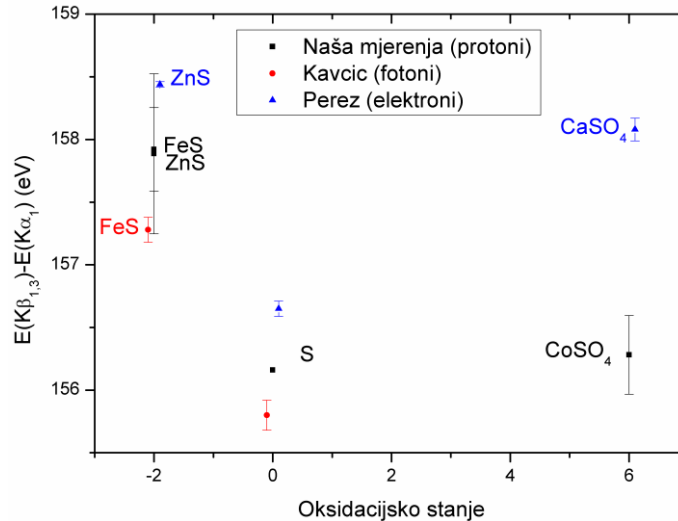


Slika 5.32. . K $\beta$  eksperimentalni spektri sumpora u meti a) ZnS i b) Na $_2$ SO $_4$  su uspoređeni s teorijskim spektrima dobivenim StoBe-DeMon kodom [17]. U slučaju sulfata prikazan je utjecaj broja atoma koji se uzimaju u proračun na konačni spektar [65]

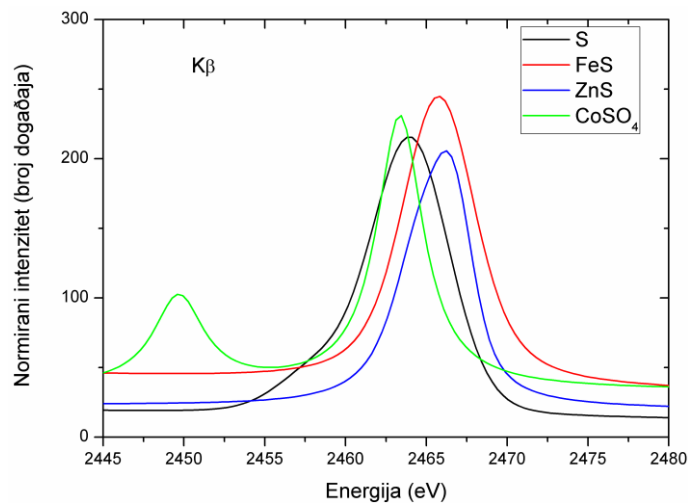
Slika 5.32. prikazuje usporedbu simulacija dobivene StoBe-deMon kodom bazirane na teoriji funkcionala gustoće za K $\beta$  spektre sumpora u metama ZnS i Na $_2$ SO $_4$  sa eksperimentalnim spektrima [65]. Kako bi se promotrio utjecaj kationa na konačni spektar simulacije su napravljene samo za  $(\text{SO}_4)^{2-}$  ion te strukturu koja se sastoji od 63 atoma i uključuje katione vezane na  $(\text{SO}_4)^{2-}$  ion. Dobro slaganje simulacija s eksperimentalnim spektrom kad se u obzir uzme samo  $(\text{SO}_4)^{2-}$  ion sugerira da kationi nemaju značajni utjecaj na spektralni profil, ali pojava K $\beta_x$  vrh je moguća

tek promatranjem većeg broja atoma budući da će kation uzrokovati promjenu simetrije rešetke te drugačije miješanje atomskih orbitala rezultirajući različitim dipolnim prijelazima [65].

Slika 5.33. prikazuje razliku energija linija linija  $K\beta_{1,3}$  i  $K\alpha_1$  za različite spojeve sumpora u ovisnosti o oksidacijskom stanju. Razlike koje se javljaju između pojedinih autora je vrlo vjerojatno posljedica različite energijske kalibracije i činjenice da  $K\beta_{1,3}$  vrh čine dvije linije.



Slika 5.33. Razlika energija linija  $K\beta_{1,3}$  i  $K\alpha_1$  za različite spojeve sumpora u ovisnosti o oksidacijskom stanju. Oblik oznake označava vrstu pobude: ■ protoni, ● fotoni, ▲ elektroni. ■ su ovaj rad, ● [62] ▲ [61]



Slika 5.34. Prilagođeni  $K\beta$  spektri elementarnog sumpora i njegovih spojeva; spektri su normirani na ukupni intenzitet  $K\beta_{1,3}$  linije

## 5.4. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 18 MEV IONIMA UGLJIKA

Izmjerena je fina struktura K $\alpha$  zračenja sumpora i njegovih spojeva 18 MeV ionima C<sup>4+</sup> s ciljem da se razmotri mogućnost upotrebe teških iona u kemijskoj specijaciji. Naime, teški ioni uzrokuju veliki broj višestrukih ionizacija što rezultira vrlo kompleksnim spektrom K $\alpha$  linije, s puno izraženijim komponentama koje proizlaze iz višestruko ioniziranih atoma. Iako se utjecaj kemijskih veza očekuje za K $\beta$  linije, činjenica da su vjerojatnosti emisije K $\alpha$  linija znatno veće opravdava ova ispitivanja. Energijska kalibracija je napravljena prema K $\alpha$ <sub>1</sub> i K $\beta$ <sub>1,3</sub> linijama spektra elementarnog sumpora induciranog protonima prema Beardenovim referentnim vrijednostima [52]. Rezultati prilagodbe su prikazani u Tablicama 5.27. – 5.30. gdje su navedeni parametri prilagodbe spektara S, FeS, ZnS i CoSO<sub>4</sub>:

- Intenzitet
- Energija u kanalima
- Energija u eV
- Razlika energije linije u odnosu na energiju KL<sup>0</sup>:  $E(K\alpha_i) - E(KL^0)$
- Ukupni intenzitet pojedine grupe ionizacije KL<sup>i</sup>:  $I(KL^i)$
- Relativni intenzitet pojedine linije u odnosu na ukupni intenzitet pripadne grupe KL<sup>i</sup> ( $I(KL_j^i) / I(KL^i)$ )

## MJERENJA I REZULTATI

S	KL <sup>0</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>2</sup>	Std greška
Intenzitet	4800	100	1700	400	8200	1000	9000	1000	18200	800
Energija (kanal)	289.94	0.07	317.0	0.9	332.3	0.2	340.2	0.4	379.7	0.2
Energija (eV)	2307.84	0.02	2316.8	0.3	2321.81	0.05	2324.4	0.1	2337.60	0.06
E(K $\alpha_i$ )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)			8.9	0.3	13.97	0.06	16.6	0.1	29.59	0.07
I(KL <sup>1</sup> )	4800	100	19000	2000					31000	1000
I(KL <sup>j</sup> )/I(KL <sup>i</sup> ) (%)			9	2	42	7	49	7	58	3
	KL <sup>2</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>4</sup>	Std greška	KL <sup>5</sup>	Std greška
Intenzitet	13100	800	1200	600	23900	900	12200	500	2100	400
Energija (kanal)	392.3	0.2	427.3	0.7	441.0	0.3	497.7	0.4	560	2
Energija (eV)	2341.59	0.08	2353.1	0.2	2357.6	0.1	2376.3	0.1	2396.8	0.7
E(K $\alpha_i$ )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)	33.75	0.08	45.3	0.2	49.8	0.1	68.5	0.1	89.0	0.7
I(KL <sup>1</sup> )			25000	1000			12200	500	2100	400
I(KL <sup>j</sup> )/I(KL <sup>i</sup> ) (%)	42	3	5	2	95	6				

Tablica 5.27. Rezultati prilagodbe visokorazlučivog K $\alpha$  spektra elementarnog sumpora induciranog 18 MeV C<sup>4+</sup>

5.4. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 18 MeV IONIMA UGLJIKA

FeS	KL <sup>0</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>2</sup>	Std greška
Intenzitet	5300	100	1000	400	11000	3000	10000	2000	23000	1000
Energija (kanal)	290.07	0.09	315.1	0.8	332.9	0.5	341.0	0.8	381.2	0.3
Energija (eV)	2307.84	0.03	2316.1	0.3	2322.0	0.2	2324.6	0.3	2337.9	0.1
E(K $\alpha_i$ )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)			8.3	0.3	14.1	0.2	16.8	0.3	30.1	0.1
I(KL <sup>1</sup> )	5300	100	21000	4000					37000	2000
I(KL <sup>1</sup> <sub>j</sub> )/I(KL <sup>1</sup> ) (%)			5	2	50	20	45	10	61	5
	KL <sup>2</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>4</sup>	Std greška	KL <sup>5</sup>	Std greška
Intenzitet	14000	1000	5000	2000	22000	2000	13500	500	2600	400
Energija (kanal)	393.9	0.3	431	1	444.2	0.7	498.0	0.3	558	2
Energija (eV)	2342.1	0.1	2353.4	0.5	2358.6	0.2	2376.4	0.1	2396.1	0.6
E(K $\alpha_i$ )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)	34.2	0.1	46.6	0.4	50.8	0.2	68.6	0.1	88.3	0.6
I(KL <sup>1</sup> )			28000	3000			13500	500	2600	400
I(KL <sup>1</sup> <sub>j</sub> )/I(KL <sup>1</sup> ) (%)	39	4	20	8	80	10				

Tablica 5.28. Rezultati prilagodbe visokorazlučivog K $\alpha$  spektra sumpora u spoju FeS induciranog 18 MeV C<sup>4+</sup>

MJERENJA I REZULTATI

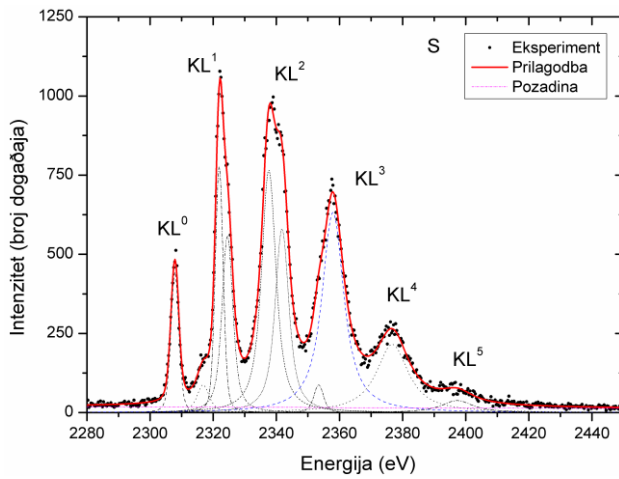
ZnS	KL <sup>0</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>2</sup>	Std greška
Intenzitet	3100	100	1900	600	4000	1000	8300	700	12700	900
Energija (kanal)	301.9	0.1	332	2	344.2	0.2	352.4	0.4	392.0	0.2
Energija (eV)	2307.84	0.03	2317.9	0.6	2321.79	0.06	2324.5	0.1	2337.55	0.08
E(K $\alpha_i$ )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)			10.0	0.6	13.95	0.06	16.7	0.1	29.71	0.09
I(KL <sup>1</sup> )	3100	100	14000	1000					27000	1000
I(KL <sub>j</sub> <sup>1</sup> )/I(KL <sup>1</sup> ) (%)			13	5	28	7	59	7	47	4
	KL <sup>2</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>4</sup>	Std greška	KL <sup>5</sup>	Std greška
Intenzitet	14000	1000	600	200	22200	500	11100	400	1900	400
Energija (kanal)	404.1	0.3	440.1	0.4	454.7	0.2	511.1	0.3	571	2
Energija (eV)	2341.5	0.1	2353.4	0.1	2358.20	0.07	2376.8	0.10	2396.6	0.8
E(K $\alpha_i$ )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)	33.7	0.1	45.6	0.1	50.36	0.07	69.0	0.1	88.8	0.8
I(KL <sup>1</sup> )			22800	600			11100	400	1900	400
I(KL <sub>j</sub> <sup>1</sup> )/I(KL <sup>1</sup> ) (%)	53	4	3	1	97	3				

Tablica 5.29. Rezultati prilagodbe visokorazlučivog K $\alpha$  spektra sumpora u spoju ZnS induciranog 18 MeV C<sup>4+</sup>

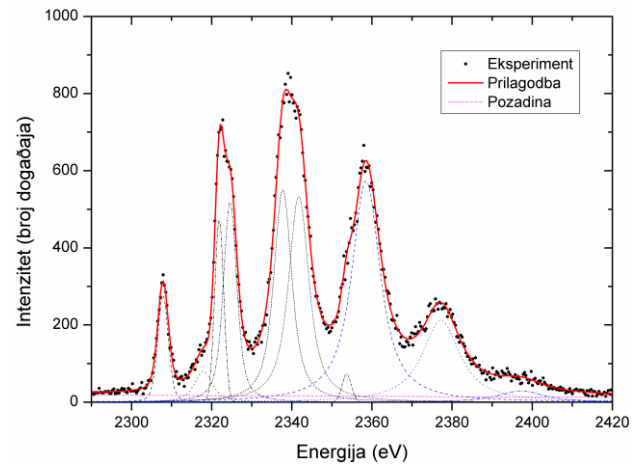
5.4. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJEGOVIH SPOJEVA 18 MeV IONIMA UGLJIKA

CoSO <sub>4</sub>	KL <sup>0</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>1</sup>	Std greška	KL <sup>2</sup>	Std greška
Intenzitet	4700	100	600	500	16000	2000	2000	1000	23000	800
Energija (kanal)	289.8	0.1	316	2	333.4	0.3	343.1	0.9	380.3	0.2
Energija (eV)	2307.84	0.04	2316.5	0.6	2322.2	0.1	2325.4	0.3	2337.70	0.06
E(Kα <sub>i</sub> )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)			8.7	0.6	14.4	0.1	17.6	0.3	29.86	0.07
I(KL <sup>1</sup> )	4700	100	19000	2000					29000	1000
I(KL <sup>i</sup> )/I(KL <sup>j</sup> ) (%)			3	2	90	10	9	6	80	4
	KL <sup>2</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>3</sup>	Std greška	KL <sup>4</sup>	Std greška	KL <sup>5</sup>	Std greška
Intenzitet	5800	700	2000	800	17000	1000	8000	300	1100	200
Energija (kanal)	393.6	0.4	425.5	0.8	438.8	0.4	492.5	0.4	546	2
Energija (eV)	2342.1	0.1	2352.6	0.3	2357.0	0.1	2374.7	0.1	2392.4	0.7
E(Kα <sub>i</sub> )-E(KL <sup>0</sup> ) (eV)	34.22	0.1	44.8	0.3	49.1	0.2	66.8	0.1	85.0	0.7
I(KL <sup>1</sup> )			19000	1000			8000	300	1100	200
I(KL <sup>i</sup> )/I(KL <sup>j</sup> ) (%)	20	2	10	4	90	8				

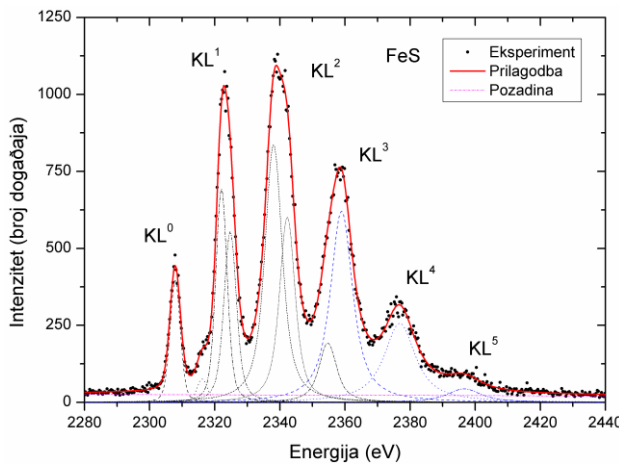
Tablica 5.30. Rezultati prilagodbe visokorazlučivog Kα spektra sumpora u spoju CoSO<sub>4</sub> induciranog 18 MeV C<sup>4+</sup>



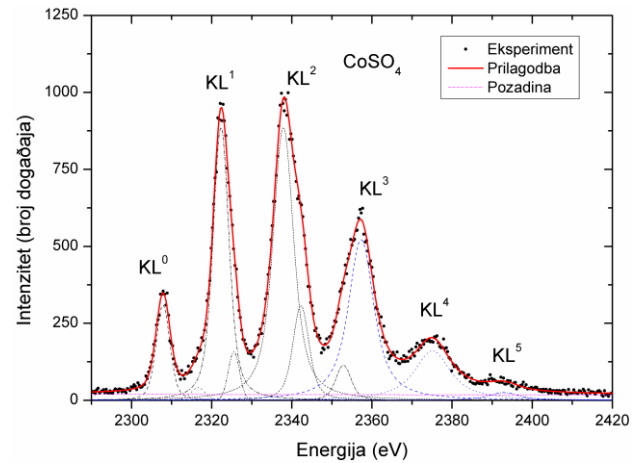
Slika 5.35. Visokorazlučivi K $\alpha$  spektar elementarnog sumpora pobudom 18 MeV C<sup>4+</sup>



Slika 5.37. Visokorazlučivi K $\alpha$  spektar sumpora u spoju ZnS pobudom 18 MeV C<sup>4+</sup>



Slika 5.36. Visokorazlučivi K $\alpha$  spektar sumpora u spoju FeS pobudom 18 MeV C<sup>4+</sup>



Slika 5.38. Visokorazlučivi K $\alpha$  spektar sumpora u spoju CoSO<sub>4</sub> pobudom 18 MeV C<sup>4+</sup>

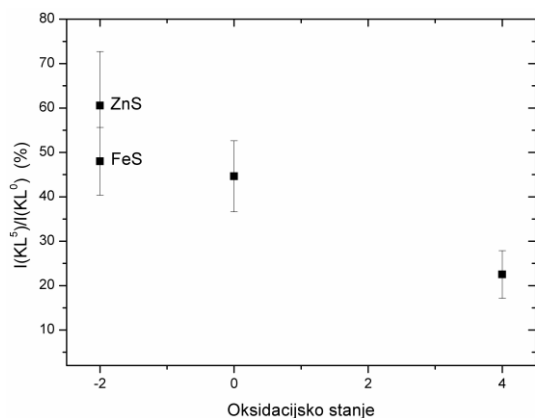
Kako bi se proučila mogućnost korištenja pojedinih omjera linija višestrukih satelita u svrhu kemijske specijacije, u Tablici 5.31. su prikazani omjeri odabranih linija koji su grafički prikazani na Slikama 5.39.-5.43. u ovisnosti o oksidacijskom stanju.



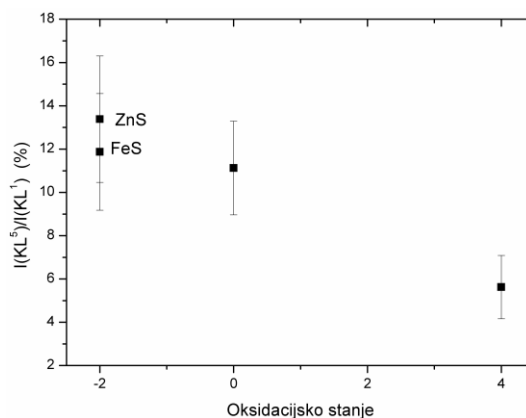
5.4. MJERENJE FINE STRUKTURE K ZRAČENJA SUMPORA I NJегоVIH SPOJEVA 18 MeV IONIMA UGLJIKA

Meta	Oksidacijsko stanje	KL <sup>5</sup> /KL <sup>1</sup>	KL <sup>5</sup> /KL <sup>0</sup>	KL <sup>0</sup> /KL <sup>2</sup>	KL <sup>0</sup> /KL <sup>3</sup>	KL <sup>0</sup> /KL <sup>4</sup>
S	0	11±2	45±8.	15.4±0.7	19±1	39±2
FeS	-2	12±3	48±8	14.4±0.9	19±2	39±2
ZnS	-2	13±3	60±10	11.6±0.8	13.7±0.7	28±2
CoSO <sub>4</sub>	4	6±2	23±5	16.7±0.7	24±2	59±3

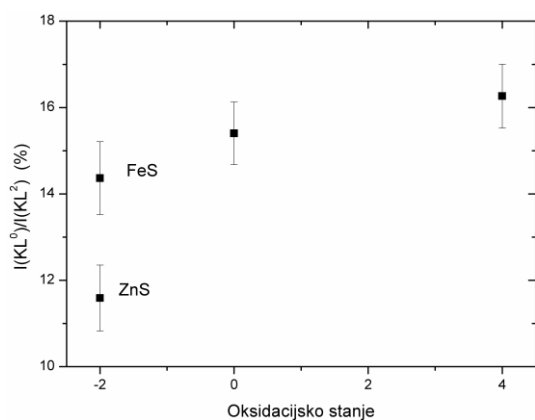
Tablica 5.31. Omjer intenziteta pojedinih linija višestruke ionizacije



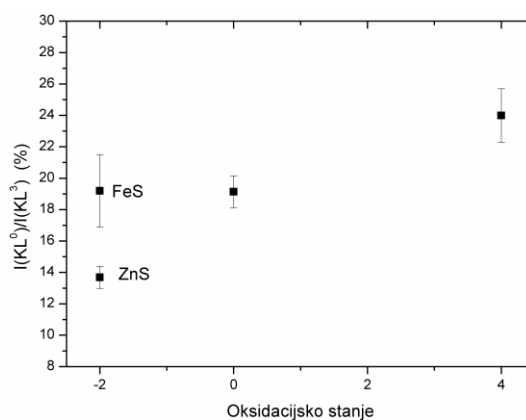
Slika 5.39. Omjer intenziteta KL<sup>5</sup>/KL<sup>0</sup>



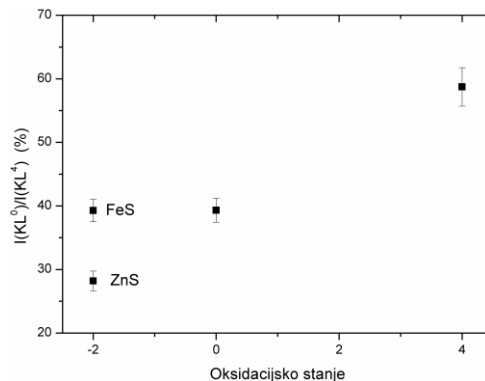
Slika 5.40. Omjer intenziteta KL<sup>5</sup>/KL<sup>1</sup>



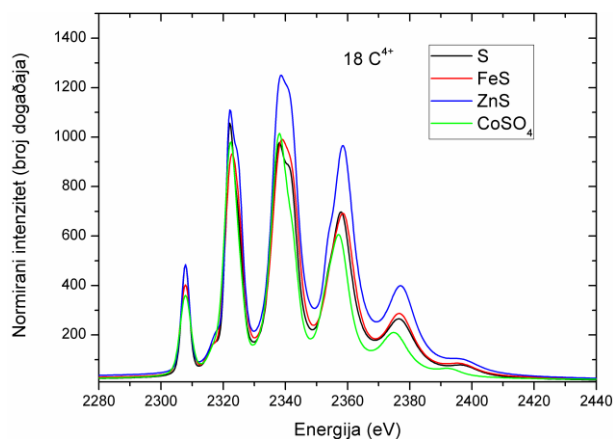
Slika 5.41. Omjer intenziteta KL<sup>0</sup>/KL<sup>2</sup>



Slika 5.42. Omjer intenziteta KL<sup>0</sup>/KL<sup>3</sup>


 Slika 5.43. Omjer intenziteta  $KL^0/KL^4$ 

Prilikom promatranja omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  spojeva sumpora nastalih pobudom protonima nije moguće razlikovati dva različita spoja sulfida (FeS i ZnS). Također u području  $K\beta$  spektra jedina razlika je u asimetriji koja se javlja u ZnS spektru. Kod pobude težim ionima vidljivo je da se iz omjera intenziteta  $KL^0/KL^3$ ,  $KL^5/KL^0$ ,  $KL^0/KL^4$  te  $KL^0/KL^2$  mogu razlikovati FeS i ZnS što omogućuje potencijalnu primjenu u kemijskoj specijaciji. Također daljnjim prilagodbama raspodjele intenziteta koje se može opisati binomnom raspodjelom moguće je odrediti prosječni udio šupljina u L ljuski  $p_L$ . Već je i prije dokazana korelacija između  $p_L$  i prosječne gustoće valentnih elektrona međutim potrebne su detaljnije studije kako bi se pokazalo koji sve procesi sudjeluju u relaksaciji višestruko ioniziranih stanja u sudarima s teškim ionima [28]. Slika 5.44. prikazuje  $K\alpha$  spektre čistog sumpora i njegovih spojeva pri čemu je intenzitet  $KL^0$  spoja normiran na intenzitet  $KL^0$  sumpora.



Slika 5.44. Visokorazlučivi  $K\alpha$  spektri sumpora u elementarnom sumporu i spojevima nastali pobudom 18 MeV  $C^{4+}$ , spektri su normirani na intenzitet  $KL^0$  sumpora

## 5.5. KEMIJSKA SPECIJACIJA SULFATA I SULFIDA PROTONIMA

Iz mjerenja elementarnog sumpora i njegovih spojeva pobudom protonima uočena je razlika u  $K\beta$  spektrima između spojeva sulfata i sulfida. Kod sulfida se pojavljuje jedan vrh koji odgovara  $K\beta_{1,3}$  liniji dok se kod sulfata pojavljuje i  $K\beta'$  na nižoj energiji. Relativni intenzitet  $K\beta'$  linije prema ukupnom intenzitetu  $K\beta$  područja je 26 % za  $\text{CoSO}_4$ , ali slične vrijednosti su dobivene i za ostale sulfate budući da prisutstvo kationa značajno ne mijenja  $K\beta$  spektar [65]. U slučaju sulfida ( $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) cjelokupni intenzitet  $K\beta$  linije je skoncentriran u jednom  $K\beta_{1,3}$  vrhu. Upravo navedene velike razlike u intenzitetu  $K\beta_{1,3}$  prema  $K\alpha_{3,4}$  vrhu bi se mogle iskoristiti kao indikator oksidacijskog stanja mete. Budući da su promatrane linije međusobno razmaknute oko 150 eV, razlike u njihovim intenzitetima bi mogle biti posljedice različite apsorpcije fotona u samoj meti. Test samoapsorpcije u meti je napravljen pomoću GUYLS koda unutar GUPIX paketa [66] na debelim metama  $\text{FeS}$  i  $\text{FeSO}_4$  gdje su izračunati  $K\alpha$  i  $K\beta$  doprinosi te je zaključak da je razlika u  $K\beta/K\alpha$  omjerima intenziteta kao posljedica matričnih efekata zanemariva.

Mogućnost kemijske specijacije iz omjere intenziteta  $K\beta_{1,3}/K\alpha_{3,4}$  je napravljena na pigmentima koji se inače koriste u slikarstvu i koje je vrlo teško razlikovati u standardnim PIXE mjerenjima:

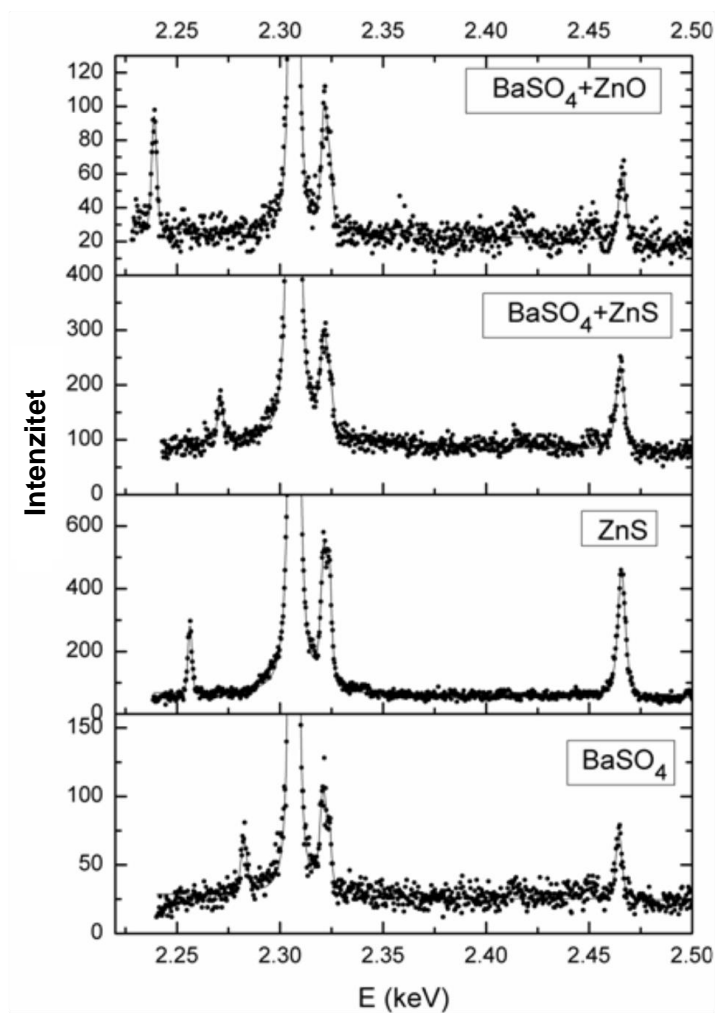
- $\text{BaSO}_4+\text{ZnO}$
- $\text{BaSO}_4+\text{ZnS}$

Pretpostavka je da se oblik spektra  $\text{BaSO}_4$  neće značajno promijeniti dodavanjem  $\text{ZnO}$  u metu. Izmjereni su spektri dva navedena pigmenta,  $\text{ZnS}$  te  $\text{BaSO}_4$  (Slika 5.45.). Iz prilagodbe su dobiveni omjeri intenziteta:  $K\beta_{1,3}/K\alpha_{3,4}$ :

Meta	$K\beta_{1,3}/K\alpha_{3,4}$
BaSO <sub>4</sub>	$0.51 \pm 0.09$
BaSO <sub>4</sub> + ZnO	$0.5 \pm 0.1$
ZnS	$0.8 \pm 0.1$
BaSO <sub>4</sub> +ZnS	$0.75 \pm 0.12$

Tablica 5.32. Omjer intenziteta  $K\beta_{1,3}/K\alpha_{3,4}$  za navedene pigmente

Iz ovih rezultata je vidljivo da je dodavanjem ZnS u BaSO<sub>4</sub> povećan intenzitet  $K\beta_{1,3}$  linije te se omjer intenziteta  $K\beta_{1,3}/K\alpha_{3,4}$  može iskoristiti za razlikovanje dva pigmenta.

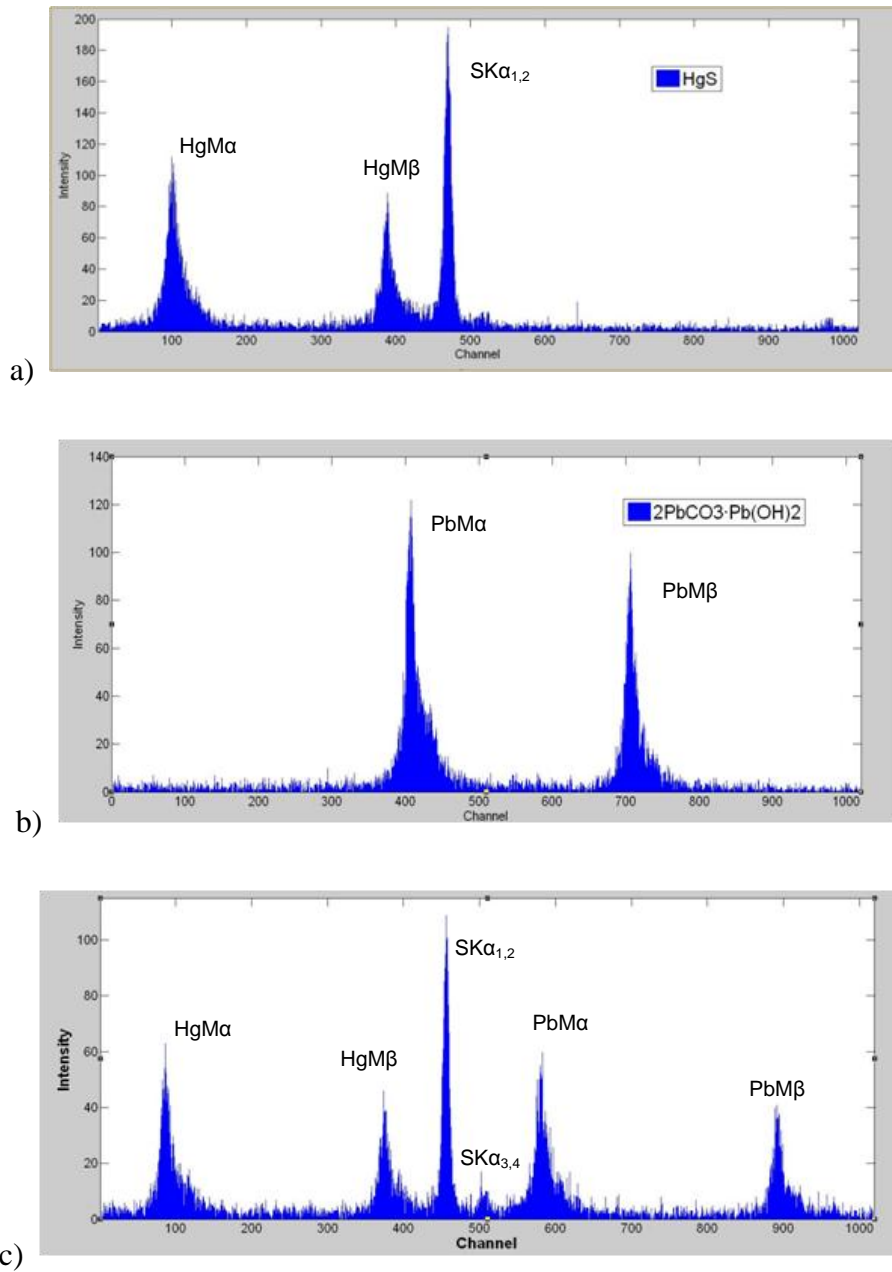


Slika 5.45. Izmjereni spektri sumpora u metama BaSO<sub>4</sub>+ZnO, BaSO<sub>4</sub>+ZnS, ZnS and BaSO<sub>4</sub>

## 5.6. USPOREDBA RAZLUČIVANJA DIJAGRAMSKIH LINIJA PREMA ED DETEKTORIMA

Vrlo često se u PIXE mjerenjima javlja problem određivanja prisutnosti pojedinog elementa čija se jedina linija u spektru (obično K linija) preklapa s M ili L linijama težeg elementa. Najčešći primjer je među geološkim uzorcima gdje je nepouzdana određivanje sumpora u prisutnosti težih elementa poput olova ili žive kao posljedica preklapanja M linije Pb i/ili Hg s K linijama sumpora. Kako bi demonstrirali mogućnost primjene spektrometra u razlučivanju linija koje inače nije moguće razlučiti u ED spektrima, uzete su mete HgS koji se koristi kao crveni pigment (cinober) te  $(2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2)$  poznatije kao olovno bjelilo. Izmjereni su spektri svakog pigmenta posebno (Slika 5.46. a) i b)) te mješavina dva pigmenta (Slika 5.46. c)).

Iz izmjerenih spektara je vidljivo da je moguće razlučiti K liniju sumpora od M linije žive, a u mješavini dva pigmenta se razdvajaju M linije žive i olova od K linije sumpora. Iz ovoga je vidljivo da spektrometar ima dovoljno dobru rezoluciju koja mu omogućuje razdvajanje linija koje se preklapaju u ED spektrima.



Slika 5.46. Izmjereni spektri a) HgS, b) 2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> i c) HgS+2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>

## 6. ZAKLJUČAK

U zadnjih dvadesetak godina svega nekoliko grupa u svijetu (uglavnom u Japanu) je uspjelo dizajnirati, izgraditi i uspješno ukomponirati visokorazlučivi spektrometar rendgenskoga zračenja baziran na difrakcijskim kristalima s ionskom mikroprobom. Bilo je pokušaja kombiniranja sličnih komercijalnih spektrometara s ionskim mikroprobama, no bez većeg uspjeha jer su isti namjenjeni uglavnom za elektronske mikroskope određenih proizvođača. Osim toga većina komercijalnih visokorazlučivih spektrometara rendgenskoga zračenja ima relativno slabu rezoluciju, te ima vrlo limitirane mogućnosti za mjerenje kemijskih efekata u karakterističnom rendgenskom zračenju.

Nekoliko grupa koristi visokorazlučivi spektrometar rendgenskoga zračenja u kombinaciji sa širokim snopovima. Radi se uglavnom o velikim i nezgrapnim sustavima. Bilo je pokušaja uporabe umanjениh sustava sa širokim snopovima korištenjem proporcionalnog brojača ili drugog energijski osjetljivog detektora koji se sekvencionalno pomiče kako bi se izmjerio spektar ili pozicijski osjetljivom proporcionalnom brojaču.

Sustav koji sam ja dizajnirala i ukomponirala s ionskom mikroprobom je jedinstven u svojoj jednostavnosti. Dosadašnji valno disperzivni sustavi rendgenskoga zračenja su za promjenu područja energije detekcije pomicali i kristal i pozicijski osjetljivi detektor. U ovom slučaju sustav je maksimalno pojednostavljen, te su i meta i detektor na fiksnom položaju, a za promjenu kuta difrakcije koristimo samo linearni pomak kristala u osi paralelnoj ionskom snopu. Spektrometar se bazira na ravnom kristalu te koristi činjenicu da radimo s mikrosnopovima iona, što omogućava dobivanje visoke razlučivosti spektara i mjerenja korisnog spektra koji obuhvaća cijelo područje K zraka lakih elemenata poput silicija i sumpora u jednom potezu, tj. bez potreba za sekvencijalnim mjerenjima. U tu svrhu smo u spektrometar ukomponirali kao vrlo važnu komponentu CCD (engl. charge coupled device) kao dvodimenzionalni pozicijski osjetljivi detektor. Korištenje modernog CCD detektora, koji ima bolju prostornu rezoluciju naspram pozicijski osjetljivih proporcionalnih brojača, omogućilo je daljnje smanjenje dimenzija u odnosu na prijašnje valno disperzivne sustave na ionskim mikroprobama. Razmak između centara mete i detektora je svega 6 centimetara dok je cijeli spektrometar smješten u vakuumsku komoru

cilindričnog oblika širine 25 cm i unutrašnjeg radijusa od 8 cm. Uporabom CCD detektora povećali smo prostorni kut, a time i efikasnost spektrometra. Budući da je energijski prozor koji detektor vidi u području sumpora širine 350 eV, omogućeno je istovremeno snimanje i  $K\alpha$  i  $K\beta$  rendgenskoga zračenja. Vrijeme snimanja jednog takvog spektra u meti ZnS je oko 70 minuta. Za područje silicija energijski prozor je oko 150 eV što je dovoljno da se detektiraju  $K\alpha$  i  $K\beta$  linije razmaknute 90 eV. Pomoću dva ravna kristala: PET i LiF(110) geometrijskoj konfiguraciji novog spektrometra omogućeno je detektiranje energija u rasponu od 1.7 do 3 keV te od 4.5 do 9 keV.

Eksperimenti u ovom radu su usmjereni na proučavanje:

- utjecaja kemijskih efekata na karakteristično rendensko zračenje silicija i sumpora te njihovih spojeva dobivenih pobudom protona energije 2 MeV;
- utjecaja višestruke ionizacije na finu strukturu karakterističnog rendgenskoga zračenja sumpora i njegovih spojeva pobuđenih ionima ugljika energije 18 MeV.

Vrlo dobra rezolucija spektrometra s FWHM Voigt funkcije silicijeve  $K\alpha_1$  linije od 1.2 eV omogućilo je razdvajanja linija višestruke ionizacije od dijagramskih linija koje su međusobno razmaknute 10 eV. Također se u spektru mogu razlikovati pojedini sateliti unutar grupe dvostruke ionizacije. Iz  $K\alpha$  spektara je uočena mogućnost korištenja omjera intenziteta linija dvostruke ionizacije i dijagramskih linija:  $KL^1/KL^0$  u razlikovanju između silicija od njegovih spojeva SiC i SiO<sub>2</sub>. Omjer satelitskih linija  $K\alpha_3/K\alpha_4$  pokazao se kao dobar indikator razlike između dva spoja sumpora: SiC i SiO<sub>2</sub>. Usporedbom s autorima koji su koristili drugačije vrste pobude rendgenskoga zračenja vidljiva je razlika omjera intenziteta satelita višestruke ionizacije prema dijagramskim linija kao posljedica različitih vjerojatnosti višestruke ionizacije. Najveća vjerojatnost višestruke ionizacije je za pobudu protonima u odnosu na najmanji doprinos u slučaju fotonske pobude. Sustavnim istraživanjima ovisnosti relativnih intenziteta za različite pobude te usporedbom s teorijom je omogućeno istraživanje dominacije različitih procesa u nastanku višestruke ionizacije. Mjerenja  $K\beta$  spektara reproducirala su rezultate drugih autora te na primjerima silicijevih spojeva: SiC i SiO<sub>2</sub> već poznate činjenice da se razmak linija  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$  može koristiti kao indikator vrste liganda vezanog na centralni atom. Upravo njihov razmak je posljedica prijelaza nastalih formiranjem molekularnih orbitala od atomskih orbitala Si3p i O2p



---

te Si3p i O2s. Teorijske simulacije StoBe-DeMon kodom Kβ spektara SiO<sub>2</sub> te silicija su u ukazale na nužnost korištenja teorijskih izračuna u objašnjenjima pojedinih linija u spektru.

Mjerenje visokorazlučivih spektara sumpora i njegovih spojeva pobudom protonima je ukazalo na nešto slabiju osjetljivost omjera intenziteta  $KL^1/KL^0$  te  $K\alpha_3/K\alpha_4$  o oksidacijskom stanju. U takvim situacijama jedino se Kβ spektri mogu koristiti kao pokazatelj različitih oksidacijskih stanja sumpora. Kod sulfida Kβ linija je asimetrična u slučaju mete ZnS naspram simetrične linije FeS bez prisutnosti dodatnih satelitskih linija koje bi se mogle upotrijebiti za razlikovanje ova dva spoja. U eksperimentu koji je uključivao promatranje Kα satelita višestruke ionizacije nastale pobudom ionima ugljika energije 18 MeV fokus je bio na međusobnim omjerima različitih satelita višestruke ionizacije kao potencijalnog indikatora kemijskog okoliša. Upravo su se omjeri  $KL^0/KL^3$ ,  $KL^5/KL^0$ ,  $KL^0/KL^4$  te  $KL^0/KL^2$  pokazali kao potencijalni kandidati za razlikovanje dva navedena sulfida FeS i ZnS. Detaljnije studije bi omogućile da se iz korelacije prosječnog udjela šupljina u L ljuski i prosječne gustoće valentnih elektrona donese zaključak koji sve procesi sudjeluju u relaksaciji višestruko ioniziranih stanja u sudarima s teškim ionima.

Oko 30 % intenziteta Kβ linije se preusmjerava u Kβ' liniju na nižoj energiji u odnosu na Kβ<sub>1,3</sub> liniju dok se kod sulfida cjelokupni intenzitet nalazi u jednom vrhu. Za primjer moguće primjene izabrali smo usporednu analizu karakterističnih pigmenta koje se često pronalaze u slikarstvu: kombinacije BaSO<sub>4</sub>+ZnO i BaSO<sub>4</sub>+ZnS. Uočili smo razliku omjera intenziteta  $K\alpha_{3,4} / K\beta_{1,3}$  kod spektara ovih pigmenta.

Kao drugi primjer moguće uporabe, izmjerili smo spektre dva pigmenta HgS i (2PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub>) poznata kao cinober i olovno bjelilo, te smo pokazali kako se isti mogu jasno identificirati jer su K linija sumpora, i M linije žive i olova jasno razlučene dok ih u ED spektrima nije moguće razlučiti.

Time što smo na ionsku mikroprobu uspješno ukomponirali visokorazlučivi spektrometar rendgenskoga zračenja koji ima razlučivanje koje uspješno detektira kemijske efekte u rendgenskim spektrima, dobili smo mogućnost novih istraživanja u atomskoj fizici, istraživanjima ionizacije unutarnjih ljuski atoma, te istraživanjima materijala koje do sad nismo mogli raditi na ionskoj mikroprobi. Dobili smo jedinstven uređaj koji trenutno gotovo da i nema nitko od konkurentskih laboratorija u svijetu koji imaju ionske mikroprobe.

## 7. LITERATURA

- [1] M. Kavčič, A. G. Karydas, and C. Zarkadas, "Chemical state analysis of sulfur in samples of environmental interest using high resolution measurement of  $K\alpha$  diagram line," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 222, no. 3–4, pp. 601–608, 2004.
- [2] S. Fazinić, M. Jakšić, L. Mandić, and J. Dobrinić, "Chemical dependence of second-order radiative contributions in the  $K\beta$  x-ray spectra of vanadium and its compounds," *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 74, no. 6, p. 062501, 2006.
- [3] S. Fazinić, L. Mandić, M. Kavčič, and I. Božičević, "Crossover and valence band  $K\beta$  X-rays of chromium oxides," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 6, pp. 461–469, 2011.
- [4] 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," *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 26, p. 2467, 2011.
- [5] W. R. Leo, "Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments," Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [6] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids," Pergamon Press, New York, 1985.
- [7] L. Mandić, "Kemijski učinci u  $K\beta$  spektrima rentgenskog zračenja pobuđenog protonskim snopom u 3d elementima i njihovim spojevima," Doktorski rad, Zagreb, 2011.
- [8] 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 - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 81, no. 1, p. 012504, 2010.
- [9] T. Mukoyama and K. Taniguchi, "Atomic excitation as the result of inner-shell vacancy production," *Phys. Rev. A*, vol. 36, pp. 693–698, 1987.
- [10] S. P. Limandri, R. D. Bonetto, A. C. Carreras, and J. C. Trincavelli, " $K\alpha$  satellite transitions in elements with  $12 \leq Z \leq 30$  produced by electron incidence," *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 82, no. 3, p. 032505, 2010.
- [11] R. E. Van Grieken and A. A. Markowicz, "Handbook of X-Ray Spectrometry", Marcel Dekker, Inc, New York, 2002.

- 
- [12] I. Török, T. Papp, and S. Raman, "Energy systematics of the  $K\alpha L^1$  satellite transitions," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 150, pp. 8–13, 1999.
- [13] L. Mandić, "Visoko razlučiva spektroskopija X-zraka induciranih ionima MeV-skih energija," Magistarski rad, Zagreb, 2005.
- [14] H. R. Verma, "Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [15] J. C. Kotz, P. M. Treichel, and J. R. Townsend, "Chemistry and Chemical Reactivity." Brooks/Cole, Cengage Learning, 2012.
- [16] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5. pp. 1253–1266, 1999.
- [17] A. V. K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida, C. Daul, A. Goursot, A. Koester, E. Proynov, A. St-Amant, D. R. Salahub, V. Carravetta, H. Duarte, C. Friedrich, N. Godbout, J. Guan, C. Jamorski, M. Leboeuf, M. Leetmaa, M. Nyberg, S. Patchkovskii, L. Pedoc, "StoBe-deMon, version 3.1.", 2011.
- [18] R. Bohinec, "Priročnik za uporabo programskog paketa StoBe." Ljubljana, 2014.
- [19] Ž. Pastuović, "Promjene električnih svojstava i efikasnosti sakupljanja naboja u silicijskim fotodiodama izloženim fokusiranim ionskim snopovima," Doktorski rad, Zagreb, 2009.
- [20] 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," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 260, pp. 114–118, 2007.
- [21] Y. Mokuno, Y. Horino, T. Tadić, M. Terasawa, T. Sekioka, A. Chayahara, A. Kinomura, N. Tsubouchi, and K. Fujii, "High energy resolution PIXE analysis using focused MeV heavy ion beams," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 136–138, no. 97. pp. 368–372, 1998.
- [22] M. Tanaka, M. Takeguchi, and K. Furuya, "X-ray analysis and mapping by wavelength dispersive X-ray spectroscopy in an electron microscope," *Ultramicroscopy*, vol. 108, no. 11, pp. 1427–1431, Oct. 2008.
- [23] N. Nelms, D. F. Anagnostopoulos, O. Ayranov, G. Borchert, J. P. Egger, D. Gotta, M. Hennebach, P. Indelicato, B. Leoni, Y. W. Liu, B. Manil, L. M. Simons, and A. Wells, "A large area CCD X-ray detector for exotic atom spectroscopy," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 484, no. 1–3, pp. 419–431, 2002.

- 
- [24] 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 400-1600 eV energy range," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, no. 11, p. 113108, 2006.
- [25] M. Kavčič, A. G. Karydas, and C. Zarkadas, "Chemical state analysis employing sub-natural linewidth resolution PIXE measurements of Ka diagram lines," *X-Ray Spectrometry*, 2005, vol. 34, no. 4, pp. 310–314.
- [26] R. L. Watson, A. K. Leeper, and B. I. Sonobe, "Applications of wavelength-dispersive spectrometry in particle-induced X-ray emission analysis," *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 142, pp. 311–316, 1977.
- [27] R. L. Watson, F. E. Jenson, and T. Chiao, "Z dependence of  $K\alpha$  x-ray satellite structure in heavy-ion-atom collisions," *Phys. Rev. A*, vol. 10, no. 4, pp. 1230–1244, 1974.
- [28] R. L. Watson, A. K. Leeper, B. I. Sonobe, T. Chiao, and F. E. Jenson, "Effect of chemical environment on the intensities of Ka x-ray satellites produced in heavy-ion collisions," *Phys. Rev. A*, vol. 15, no. 3, pp. 914–925, 1977.
- [29] T. Narusawa, H. Ohyama, H. Nakashima, S. Hayashi, K. Koyanagi, S. Kumashiro, and H. Soejima, "Application of a crystal spectrometer to particle induced X-ray emission analyses of GaAs crystals," *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, pp. 234–242, 1988.
- [30] H. Shigeki, T. Junichi, T. Akira, K. Isao, K. Ikuo, N. Shinji, A. Masatoshi, and S. Hiroyoshi, "On the development of a WDX-PIXE measurement system and its application," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 64, pp. 428–433, 1992.
- [31] D. H. Morse, G. S. Bench, S. P. H. T. Freeman, and A. E. Pontau, "Microbeam PIXE analysis using wavelength dispersive spectrometry," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 99, pp. 427–430, 1995.
- [32] Y. Mokuno, Y. Horino, a. Chayahara, a. Kinomura, N. Tsubouchi, K. Fujii, M. Terasawa, T. Sekioka, and T. Mitamura, "High energy resolution PIXE with high efficiency using the heavy ion microbeam," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 130, no. 1–4, pp. 243–246, Jul. 1997.
- [33] Y. Mokuno, Y. Horino, T. Tadic, M. Terasawa, A. Kinomura, A. Chayahara, and N. Tsubouchi, "WDX-PIXE analysis of low energy X-rays using a microbeam," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 150, no. 1–4, pp. 109–113, Apr. 1999.
- [34] K. Kawatsura, N. Takeshima, K. Takahiro, Y. Mokuno, Y. Horino, A. Kinomura, A. Chayahara, N. Tsubouchi, T. Sekioka, and M. Terasawa, "Chemical state analysis of Cu,

- 
- Cu<sub>2</sub>O and CuO with WDX using an ion microbeam,” in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001, vol. 181, no. 1–4, pp. 128–133.
- [35] K. Kawatsura, N. Takeshima, T. Imaoku, K. Takahiro, Y. Mokuno, Y. Horino, T. Sekioka, and M. Terasawa, “High-resolution X-ray spectroscopy for copper and copper oxides and a new WDX system using an ion microbeam,” in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, vol. 193, no. 1–4, pp. 877–882.
- [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 - At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 80, no. 4, p. 042519, 2009.
- [37] T. Tadić, M. Jakšić, and I. Božičević, “X-ray tracing study of crystal spectrometers for WDXRS application,” *X-Ray Spectrom.*, vol. 38, no. 3, pp. 222–228, 2009.
- [38] T. Tadić, I. Božičević, and M. Jakšić, “Compact crystal spectrometers for ion microbeam WDX-PIXE applications,” *X-Ray Spectrom.*, vol. 40, no. 3, pp. 147–152, 2011.
- [39] L. K. Townsley, P. S. Broos, G. Chartas, E. Moskalenko, J. A. Nousek, and G. G. Pavlov, “Simulating CCDs for the Chandra Advanced CCD Imaging Spectrometer,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 486, no. 3, pp. 716–750, 2002.
- [40] M. W. Bautz, G. Y. Prigozhin, M. J. Pivovarov, S. E. Jones, S. E. Kissel, and G. R. Ricker, “X-ray CCD response functions, front to back,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 436, pp. 40–52, 1999.
- [41] H. Matsumoto, K. Koyama, T. G. Tsuru, H. Nakajima, H. Yamaguchi, H. Tsunemi, K. Hayashida, E. Miyata, K. Torii, M. Namiki, T. Dotani, M. Ozaki, H. Murakami, N. Anabuki, S. Kitamoto, H. Awaki, T. Kohmura, H. Katayama, A. Bamba, M. W. Bautz, J. P. Doty, G. R. Ricker, R. F. Foster, G. Y. Prigozhin, S. E. Kissel, B. E. Burke, A. D. Pillsbury, and B. LaMarr, “X-ray imaging spectrometers (XIS) of Astro-E2,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 541, no. 1–2, pp. 357–364, 2005.
- [42] R. A. Jansen, "Astronomy with Charged Coupled Devices.", AST 598 'Instrumentation and Data Reduction' course, ASU, 2006.
- [43] "Kodak image sensors", Users Manual, 2008.
- [44] H. Yamaguchi, H. Nakajima, K. Koyama, T. G. Tsuru, H. Matsumoto, H. Tsunemi, K. Hayashida, K. Torii, M. Namiki, S. Katsuda, D. Matuura and T. Miyauchi “The ground calibration of the back- side illuminated CCD camera of x-ray imaging spectrometer (XIS) onboard Astro-E2 (Suzaku),”

## LITERATURA

---

- [45] <http://www.greateyes.de/>
- [46] <http://www.e2v.com/>
- [47] [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)
- [48] J. Szlachetko, J. C. Dousse, J. Hoszowska, M. Berset, W. Cao, M. Szlachetko, and M. Kavčič, "Relative detection efficiency of back- and front-illuminated charge-coupled device cameras for x-rays between 1 keV and 18 keV," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, no. 9, p. 093102, 2007.
- [49] Matlab, verzija R2011b, <http://www.mathworks.com/products/matlab/>
- [50] PeakFit, verzija 4.11, Jandel Scientific
- [51] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, "Empirical fits to the Voigt line width: A brief review," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 17, pp. 233–236, 1977.
- [52] J. A. Bearden, "X-Ray Wavelengths," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 78–124, 1967.
- [53] G. Graeffe, J. Juslen, and M. Karras, "Si K  $\alpha$  X-ray emission spectra of Si, SiC, SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 10, no. 16, p. 3219, 1977.
- [54] Y. Takahashi, "The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. VI. The Relationship between the K $\alpha$  and K $\beta$  Spectra," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 46, pp. 2039–2044, 1973.
- [55] M. Kavčič, "K $\alpha$  x-ray satellite lines of Si induced in collisions with 1–3-MeV protons," *Physical Review A*, vol. 68, no. 2, p. 022713, 2003.
- [56] S. Santra, A. C. Mandal, D. Mitra, M. Sarkar, D. Bhattacharya, and P. Sen, "K $\alpha$  X-ray satellite of Si and P induced by photons," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 197, no. 1–2, pp. 1–10, 2002.
- [57] E. Perino, M. T. Deluigi, R. Olsina, and J. A. Riveros, "Determination of oxidation states of aluminium, silicon and sulfur," *X-Ray Spectrom.*, vol. 31, pp. 115–119, 2002.
- [58] K. Yokoi, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio, and T. Shoji, "K $\alpha_{3,4}$  satellites in Mg-Cl elements," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 75, pp. 1461–1464, 2006.
- [59] W. L. Baun and D. W. Fischer, "K X-Ray emission spectra from silicon and silicon compounds," *Spectrochimica Acta*, vol. 21, no. 1964, pp. 1471–1478, 1965.
- [60] P. Ordejón, "Interpretation of the x-ray emission spectra of a-SiO<sub>x</sub>," *Solid State Communications*, vol. 83, no. 3, pp. 175–178, 1992.

- 
- [61] P. D. Pérez, A C. Carreras, and J. C. Trincavelli, “Structure of the sulfur K x-ray emission spectrum: influence of the oxidation state,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 45, no. 2. p. 025004, 2012.
- [62] M. Kavčič, J.-C. Dousse, J. Szlachetko, and W. Cao, “Chemical effects in the K $\beta$  X-ray emission spectra of sulfur,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 260, no. 2. pp. 642–646, 2007.
- [63] M. Torres Deluigi and J. a. Riveros, “Chemical effects on the satellite lines of sulfur K $\beta$  X-ray emission spectra,” *Chem. Phys.*, vol. 325, no. 2–3, pp. 472–476, 2006.
- [64] U. Eiichirou, K. Jun, and M. Uda, “Calculation of sulfur K $\beta$  X-ray spectra,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 75. pp. 24–27, 1993.
- [65] R. Alonso Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, L. G. M. Pettersson, and P. Glatzel, “Sulfur-metal orbital hybridization in sulfur-bearing compounds studied by X-ray emission spectroscopy,” *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. c, pp. 6468–6473, 2010.
- [66] J. L. Campbell, N. I. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, and J. A. Maxwell, “The Guelph PIXE software package IV,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, pp. 3356–3363, 2010.

---

## ŽIVOTOPIS

Iva Božičević Mihalić je rođena 20. siječnja 1981. godine u Sisku, gdje je završila osnovnu i srednju školu. Diplomirala je fiziku 2007. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Krešimira Pavlovskog. Početkom 2008. godine se zapošljava u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković na radno mjesto stručnog suradnika te od travnja 2009. kao znanstveni novak. U prosincu 2009. upisuje poslijediplomski studij iz nuklearne fizike. Osnovno područje rada je česticama inducirana emisija rendgenskoga zračenja. U slobodno vrijeme se bavi planinarenjem.