



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Εγκατάσταση και ρύθμιση βέλτιστης
λειτουργίας φασματομέτρου
ακτίνων - X

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ντέμου Ελένη

Επιβλέπων Καθηγητής: Κόκκορης Μιχαήλ

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2015

Επιβλέπων Καθηγητής:
Κόκκορης Μιχαήλ,
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

**Τριμελής
Εξεταστική Επιτροπή:**
Κόκκορης Μιχαήλ,
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ
Βλαστού - Ζάννη Ρόζα,
Καθηγήτρια ΕΜΠ
Αλεξόπουλος Θεόδωρος,
Καθηγητής ΕΜΠ

Υπογραφές Μελών Εξεταστικής Επιτροπής:

Μ. ΚΟΚΚΟΡΗΣ

Ρ. ΒΛΑΣΤΟΥ - ΖΑΝΝΗ

Θ. ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ

.....

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2015

Στον παππού μου, Άγγελο ...

Ευχαριστίες

Πρώτα απ' όλα θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Δρ. Μιχαήλ Κόκκορη, Αναπληρωτή καθηγητή ΕΜΠ, για την συνεχή καθοδήγηση και ενθάρρυνση που μου προσφέρει απλόχερα όλο αυτό το διάστημα. Ειλικρινά δεν θα μπορούσα να φανταστώ καλύτερο επιβλέποντα. Αποτελεί συνεχή πηγή έμπνευσης για εμένα τόσο ως καθηγητής αλλά και ως άνθρωπος.

Ακόμα, θέλω να ευχαριστήσω την καθηγήτρια ΕΜΠ Δρ. Ρόζα Βλαστού - Ζάννη για την υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθειά της, καθώς και για την καταλυτική παρέμβασή της στα τεχνικά προβλήματα που παρουσιάστηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Φυσικά δεν θα μπορούσα να παραλείψω ολόκληρο τον τομέα πυρηνικής φυσικής ΕΜΠ για την προθυμία και την βοήθεια τους όποτε την χρειάστηκα. Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καθηγητή ΕΜΠ Δρ. Αλεξόπουλο Θεόδωρο για την παρουσία του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θέλω να ευχαριστήσω ολόψυχα τους γονείς μου, Βικτωρία και Σεραφείμ, για την αμέριστη αγάπη και συμπαράσταση που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης, δεν θα μπορούσα να παραλείψω το άτομο που κατέχει εξέχουσα θέση στη ζωή και την καρδιά μου, την αδερφή μου, Βασιλεία, που κάνει τα δύσκολα εύκολα. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στα άτομα που βρίσκονται στην ζωή μου, που χωρίς αυτά δεν θα ήμουν ο άνθρωπος που είμαι σήμερα.

Εισαγωγή

Τα τελευταία 50 χρόνια ο τομέας της φασματοσκοπίας ακτίνων - X (X - Ray Spectroscopy) έχει εξελιχθεί σε ένα αυτοματοποιημένο, ευρείας αναγνώρισης όργανο για την ικανότητα του να παρέχει ολοκληρωμένα αναλυτικά δεδομένα. Οι εξελίξεις στις πηγές διέγερσης, στους ανιχνευτές και στην τεχνολογία μικροεπεξεργαστών έχει διευκολύνει τον σχεδιασμό συστημάτων ανάλυσης με διαχωρισμό βάσει της ενέργειας ακτινοβολίας. Η τεχνική της ενεργειακής φασματοσκοπίας ακτίνων - X (X - Ray Energy Spectroscopy, XES) αποτελεί μια ολοένα ισχυρότερη μέθοδο έναντι της ήδη καθιερωμένης φασματοσκοπίας ακτίνων - X με διαχωρισμό βάσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας.

Οι εφαρμογές της ενεργειακής φασματοσκοπίας ακτίνων - X είναι πολλαπλές και αυξάνουν ολοένα τα πεδία εφαρμογής τους όπως είναι η μέτρηση και παρακολούθηση των ρύπων στο περιβάλλον, η ανίχνευση για πλαστογραφίες έργων τέχνης, οι αναλύσεις για την βοήθεια στην διάγνωση ασθενειών, η ανάλυση υλικών για έλεγχο ποιότητας στην βιομηχανία, μετρήσεις σε επιστημονική έρευνα και πολλές ακόμα εφαρμογές που βασίζονται στην ανάλυση για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης των υλικών.

Επομένως, στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας κρίνεται σκόπιμη η μελέτη των βασικών αρχών που διέπουν την ενεργειακή φασματοσκοπία ακτίνων - X καθώς και οι δυνατότητές της. Επειδή η πειραματική διάταξη ήταν καινούρια ξεκινήσαμε με την εγκατάστασή της στο εργαστήριο μας.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποια γενικά θεωρητικά στοιχεία των ακτίνων - X. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από μια πλακέτα στην οποία τοποθετούνται μια πηγή ακτίνων - X, μια βάση τοποθέτησης του υπό ανάλυση στόχου, ένα φασματόμετρο και μια εφαρμογή για την καταγραφή του φάσματος. Όπως θα δούμε αναλυτικά το φασματόμετρο αποτελείται από έναν ανιχνευτή πυριτίου (SiPIN), τον προενισχυτή, το θερμοηλεκτρικό σύστημα ψύξης και τον ψηφιακό επεξεργαστή σημάτων. Ακόμη, αναλύεται το βασικό σκεπτικό και οι κύριες λειτουργίες της βάσης των στόχων, η οποία κατασκευάστηκε στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής εργασίας.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι εφαρμογές, δηλαδή τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την πιστοποίηση των συστατικών γνωστών στόχων, την εύρεση της ποιοτικής σύστασης κραμάτων καθώς και την έρευνα για την αξιοπιστία της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο σύγκρισης με δείγματα αναφοράς (πρότυπα δείγματα).

Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα από την παρούσα εργασία καθώς και οι προοπτικές της ενεργειακής φασματοσκοπίας ακτίνων - X.

Introduction

Over the last 50 years the field of X - Ray Spectroscopy has evolved to an automated, major tool recognised for its ability to provide comprehensive, analytic data for scientists and industrialists. Developments in excitation sources, detectors and microprocessor technology have facilitated the design of analytical systems for energy dispersive spectrometry. The technique of X - Ray Energy Spectrometry is presenting an increasingly powerful alternative against the already established Wavelength Dispersive Analysis.

The applications of X - Ray Energy Spectrometry are manifold and growing in their diversity as measurement and monitoring of pollutants in the environment, detection of art forgeries, analyses to help diagnose disease, material analysis for quality control in industry, measurement in scientific research and many other applications that depend on analyses to determine the elementary constitution of materials.

Therefore, in the context of this thesis we find appropriate to study the basic principles that govern the X - Ray Energy Dispersive Spectroscopy and its possibilities. The first thing we did was the set-up of the instrumentation in our laboratory.

In the first chapter we present the fundamentals of X - Rays. In the second chapter we present the instrumentation of the X - Ray Energy Spectroscopy System. The instrumentation consists of a baseplate in which we place the excitation source, the target holder, the spectrometer and a display and acquisition software. As we will see the components of the spectrometer are a Si-PIN detector, a preamplifier, a thermoelectric cooler and a digital pulse processor. Also, we shall see the basic reasoning and the main functions of the target holder, which we built in the context of this thesis.

In the third chapter we present the experiments we carried out for the certification of known samples, the qualitative analysis of unknown alloys and the research for the reliability of quantitative analysis using standard samples (reference samples).

Finally, in the fourth chapter we present some conclusions and prospects of X - Ray Energy Dispersive Spectroscopy.

Περιεχόμενα

1	Στοιχεία Θεωρίας Ακτίνων - X	1
1.1	Διέγερση	3
1.1.1	Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο	3
1.1.2	Ελαστική Σκέδαση (Σκέδαση Rayleigh)	5
1.1.3	Ανελαστική Σκέδαση (Σκέδαση Compton)	5
1.1.4	Δίδυμη γέννηση	7
1.2	Ανιχνευτές Φασματοσκοπίας Ακτίνων - X	7
1.3	Εφαρμογές Φασματοσκοπίας ακτίνων - X	10
2	Πειραματική Διάταξη	12
2.1	Πηγή Ακτίνων - X	12
2.2	Βάση Στόχου και Ακτινοπροστασία	15
2.3	Ανιχνευτής και Ηλεκτρονικά	20
2.3.1	Εφαρμογή DPPMCA	22
2.3.2	Βελτιστοποίηση Συστήματος	24
2.3.3	Βαθμονόμηση Συστήματος	27
3	Εφαρμογές	29
3.1	Ανάλυση Φάσματος	29
3.2	Ποιοτική Ανάλυση	31
3.3	Ποσοτική Ανάλυση	40
4	Συμπεράσματα - Προοπτικές	49
	Αναφορές	51

1 Στοιχεία Θεωρίας Ακτίνων - X

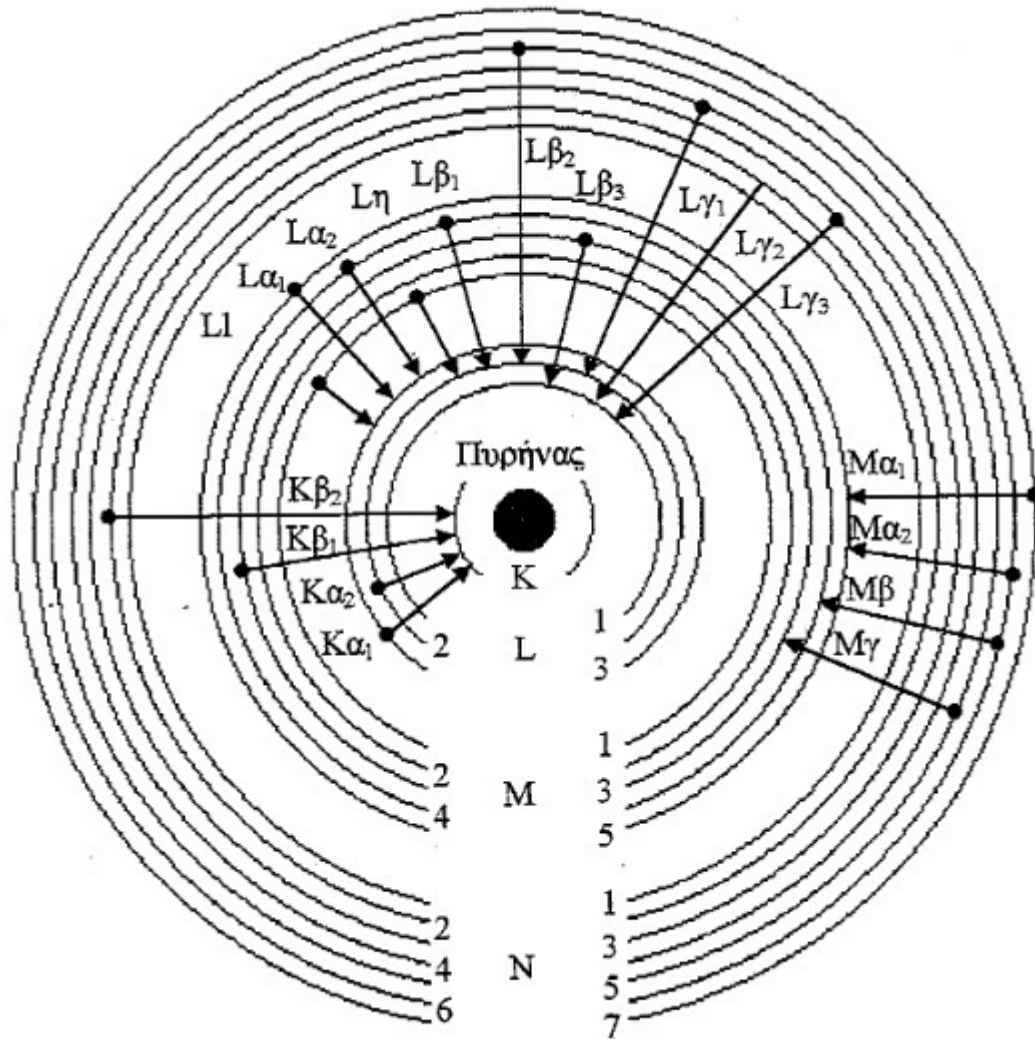
Οι ακτίνες - X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος μεταξύ 10 nm με 10 pm που αντιστοιχεί σε περιοχή ενέργειας 100 eV - 100 keV.

Ο φθορισμός, ή η παραγωγή δευτερογενούς ακτινοβολίας από ένα άτομο, επιτυγχάνεται μεσω τέτοιων αλληλεπιδράσεων με το άτομο που μετατοπίζουν αποτελεσματικά ένα ηλεκτρόνιο από μια στοιβάδα. Υπάρχουν δύο τύποι μετατόπισης. Ο πρώτος είναι η διέγερση συντονισμού, η οποία συμβαίνει όταν ένα άτομο λαμβάνει ένα ακριβές ποσό ενέργειας που ανυψώνει ένα ηλεκτρόνιο από ένα επίπεδο σε ένα υψηλότερο, αλλά παραμένει δεσμευμένο στο άτομο. Ο δεύτερος τρόπος αποτελεί μια σημαντικότερη διαδικασία κατά την οποία μετατοπίζεται ολικά το ηλεκτρόνιο από το άτομο (αφαίρεση). Σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται η διαθεσιμότητα τουλάχιστον του ποσού της ενέργειας σύνδεσης του ηλεκτρονίου. Η μετατόπιση του ηλεκτρονίου από μια στοιβάδα συνιστά μια διέγερση του ατόμου αυξάνοντας την ενέργεια του πάνω από την σταθερή κατάσταση. Έτσι, το άτομο θα επιδιώξει να ανακτήσει την σταθερή του ενέργεια επιστρέφοντας στην αρχική κατάσταση ηλεκτρονίων. Αυτό συμβαίνει με τη μετάπτωση ηλεκτρονίων από κάποια υψηλότερη στοιβάδα στην κενή θέση. Αυτές οι μεταπτώσεις ηλεκτρονίων συνεπάγονται μια καλά ορισμένη απώλεια ενέργειας του ατομικού συστήματος. Ωστόσο, η θεμελιώδης απαίτηση της ενεργειακής ισορροπίας (διατήρηση ενέργειας) δεν επιτρέπει την απώλεια ενέργειας, και αυτή η προϋπόθεση πληροίται από την εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, δηλαδή ένα ποσό ενέργειας ισοδύναμο με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο στοιβάδων της ηλεκτρονιακής μετάπτωσης. Ονομάζουμε αυτήν την ακτινοβολία χαρακτηριστική ακτίνα - X επειδή η ενέργεια της είναι συγκεκριμένη και μοναδική για κάθε στοιχείο (άτομο). Η εξάρτηση αυτή ερευνήθηκε το 1914 από τον Moseley ο οποίος διαπίστωσε την παρουσία συστηματικής εξάρτησης της ενέργειας κάθε χαρακτηριστικής ακτίνας από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου. Η εξάρτηση αυτή συνοψίζεται στην ακόλουθη γραμμική σχέση και έχει καθιερωθεί ως ο νόμος του Moseley :

$$\sqrt{E} = C \cdot (Z - \sigma)$$

Στη σχέση αυτή, E είναι η ενέργεια της χαρακτηριστικής ακτίνας X, Z είναι ο ατομικός αριθμός, C είναι σταθερά η οποία είναι κοινή για την ίδια χαρακτηριστική ακτίνα όλων των στοιχείων και σ είναι η σταθερά θωράχισης, η οποία έχει διαφορετική τιμή για κάθε στοιχείο και χαρακτηριστική ακτίνα - X. Στην Εικόνα 1.1 παρατηρούμε την σχηματική αναπαράσταση των πιθανότερων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, που παρατηρούνται κατά τη δημιουργία κενής θέσης (οπής) σε εσωτερικό ατομικό φλοιό. Σημειώνεται επίσης το είδος της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που συνοδεύει την μετάπτωση. Ως εκ τούτου, η ενέργεια

του εκπεμπόμενου φωτονίου είναι $E_{\text{photon}} = E_i - E_f$, όπου E_f και E_i είναι η αρχική και η τελική ενέργεια του ηλεκτρονίου που υφίσταται την μετάπτωση [1], [7].



Εικόνα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση των πιθανότερων ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων και είδος της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που συνοδεύει την μετάπτωση

Η εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να χαρακτηριστεί με

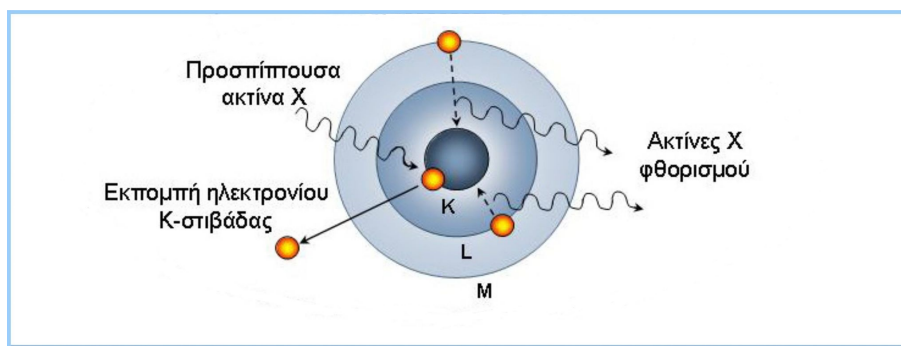
δύο τρόπους. Η γενική ιδέα είναι το φωτόνιο να χαρακτηρίζει την εκπομπή ως μια καλά καθορισμένη ποσότητα ενέργειας E_{photon} , όπως ένα σωματίδιο. Αυτή η άποψη συγκροτεί την βάση της ενεργειακής φασματοσκοπίας ακτίνων - X. Τέτοια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατέχει, ωστόσο, διπλό χαρακτήρα δηλαδή είναι κύμα και περιγράφεται από το μήκος κύματος λ , την συχνότητα f και την ταχύτητα διάδοσης ($c = \eta$ ταχύτητα του φωτός). Η πτυχή του κύματος αποτελεί την βάση για την φασματοσκοπία διασποράς μήκους κύματος ακτίνων - X, η οποία δεν θα μας απασχολήσει στα πλαίσια της παρούσας εργασίας [1].

1.1 Διέγερση

Υπάρχουν τρεις τρόποι με τους οποίους η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα άτομο. Αυτοί είναι η φωτοηλεκτρική απορρόφηση, η ελαστική σκέδαση (σύμφωνη σκέδαση ή σκέδαση Rayleigh) και η ανελαστική σκέδαση (ασύμφωνη σκέδαση ή σκέδαση Compton).

1.1.1 Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

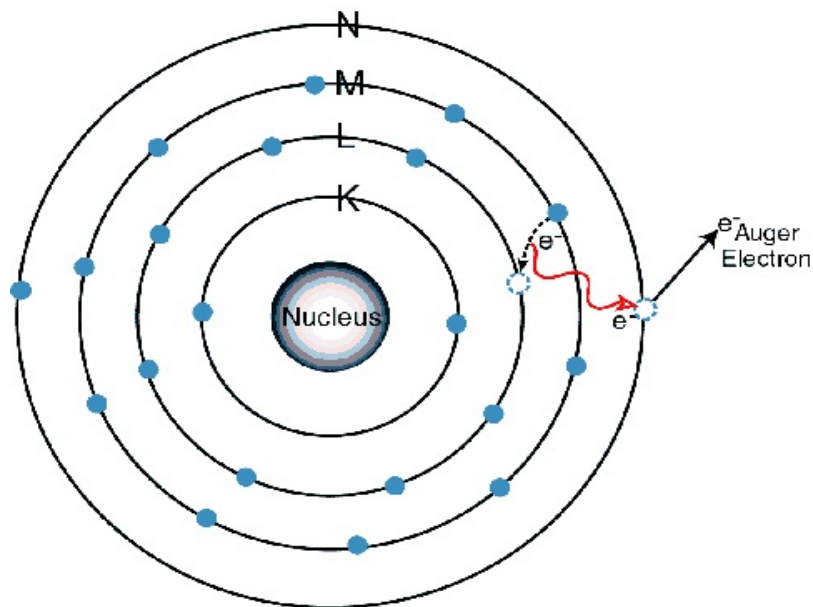
Η φωτοηλεκτρική απορρόφηση είναι η επιθυμητή αλληλεπίδραση για να επάγουμε χαρακτηριστικές ακτίνες - X από ένα άτομο. Στην φωτοηλεκτρική απορρόφηση ενός φωτονίου, η ενέργεια του φωτονίου μετατρέπεται εξ' ολοκλήρου στην εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου. Η ενέργεια που διατίθεται από το φωτόνιο χρησιμοποιείται για να ελευθερώσει το ηλεκτρόνιο από το άτομο, και το υπόλοιπο της ενέργειας εμφανίζεται ως κινητική ενέργεια του πλέον ελεύθερου ηλεκτρονίου, δηλαδή το προσπίπτον φωτόνιο απορροφάται πλήρως, "εξαφανίζεται", όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2. Η διαδικασία αυτή απαιτεί ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας (κρίσιμη ενέργεια) ίση με την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου.



Εικόνα 1.2 Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Γενικά η πιθανότητα της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης ανά μονάδα μάζας είναι περίπου ανάλογη με Z^3/E^3 όπου Z είναι ο ατομικός αριθμός και E η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου. Ωστόσο η γενική τάση των υψηλών συντελεστών απορρόφησης και ως εκ τούτου των μικρών βαθμών διείσδυσης για χαμηλές ενέργειες φωτονίων και υψηλούς ατομικούς αριθμούς είναι πολύ υψηλή. Αυτό δεν ισχύει όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι ακριβώς πάνω από την κρίσιμη ενέργεια κάποιας στοιβάδας (αιχμές απορρόφησης) όπου έχουμε την μέγιστη πιθανότητα να συμβεί το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Ένα ακόμα φαινόμενο που επηρεάζει την παραγωγή χαρακτηριστικών ακτίνων - X είναι το φαινόμενο Auger. Είναι μια εσωτερική ατομική διαδικασία κατά την οποία δεν συμβαίνει εκπομπή ακτίνων - X μετά την διέγερση του ατόμου αλλά το φαινόμενο μπορεί να οπτικοποιηθεί ως η επαναπορρόφηση της χαρακτηριστικής ακτίνας - X εσωτερικά στο άτομο. Αν για παράδειγμα δημιουργηθεί μια κενή θέση στην K στιβάδα και η χαρακτηριστική ακτίνα - X είναι αρκετά ενεργητική, τότε μπορεί να δημιουργήσει κενές θέσεις εξάγοντας ηλεκτρόνια από ανώτερες στιβάδες στο ίδιο άτομο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3. Έτσι, η ακτίνα - X από την K στιβάδα που επάχθη από την πρωταρχική φωτοηλεκτρική απορρόφηση χάθηκε. Σε αυτήν την περίπτωση δύο κενές θέσεις δημιουργήθηκαν στην L στιβάδα, καθώς μια δεύτερη εσωτερική φωτοηλεκτρική απορρόφηση εξάγει ένα ηλεκτρόνιο από την L στιβάδα γνωστό ως ηλεκτρόνιο Auger [1].



Εικόνα 1.3 Φαινόμενο Auger

1.1.2 Ελαστική Σκέδαση (Σκέδαση Rayleigh)

Ελαστική σκέδαση είναι η διαδικασία κατά την οποία φωτόνια της εισερχόμενης δέσμης σκεδάζονται από ατομικά ηλεκτρόνια τα οποία είναι τόσο ισχυρά συνδεδεμένα στο άτομο που ούτε ο ιονισμός ούτε η διέγερση είναι δυνατές διαδικασίες. Μια πιο λεπτομερής άποψη είναι η διέγερση ή επαγόμενη ταλάντωση του συνολικού ηλεκτρονιακού συστήματος και η μετέπειτα νέα ακτινοβολία σε φάση (σύμφωνη) με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η ελαστική σκέδαση ευνοείται για χαμηλές ενέργειες φωτονίων και υψηλού ατομικού αριθμού (υψηλά Z) άτομα όπου τα ηλεκτρόνια είναι πιο ισχυρά συνδεδεμένα [1].

1.1.3 Ανελαστική Σκέδαση (Σκέδαση Compton)

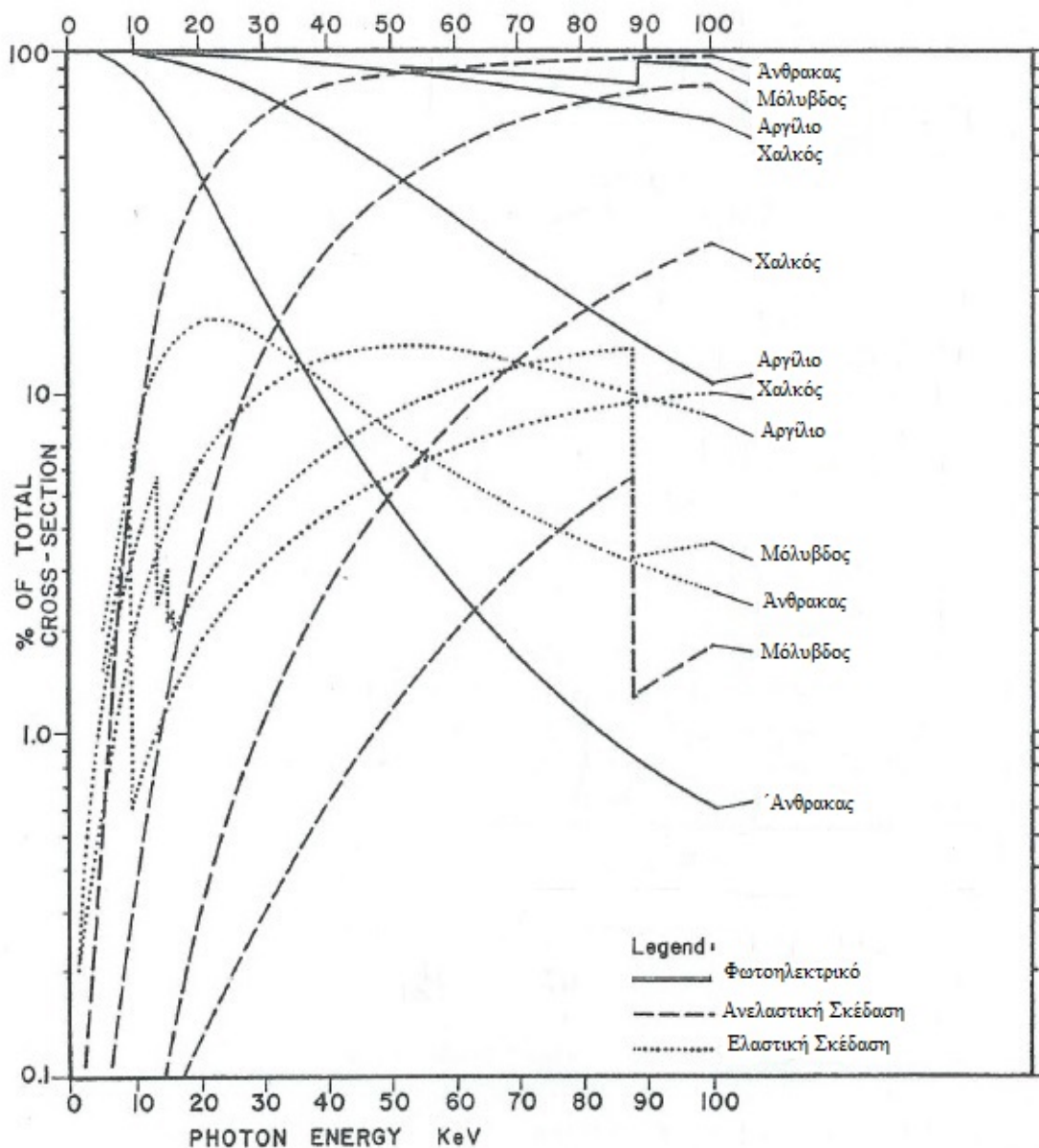
Κατά την ανελαστική σκέδαση το προσπίπτον φωτόνιο συγκρούεται με τα ατομικά ηλεκτρόνια ουσιαστικά σαν να ήταν ελεύθερα ηλεκτρόνια. Σ' αυτήν την περίπτωση το φωτόνιο θα χάσει μέρος της αρχικής του ενέργειας και θα αλλάξει κατεύθυνση. Το σημαντικό χαρακτηριστικό της ανελαστικής σκέδασης είναι η εμφάνιση σκεδαζόμενων φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας από τα προσπίπτοντα φωτόνια της δέσμης. Η μετατόπιση ενέργειας σε συνάρτηση της γωνίας σκέδασης, ω , και της ενέργειας του προσπίπτοντος φωτονίου, E_0 , δίνεται από την σχέση :

$$E' = E_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{E_0 \cdot (1 - \cos\omega)}{m \cdot c^2}}$$

Βλέπουμε ότι η απώλεια ενέργειας (δηλαδή η ενέργεια που μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο) αυξάνεται με την γωνία σκέδασης, καθώς και με την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, με την μεγαλύτερη μετατόπιση ενέργειας για σκέδαση 180° (οπισθοσκέδαση). Η πιθανότητα για ανελαστική σκέδαση (ενεργός διατομή ανά άτομο) είναι ανάλογη με τον ατομικό αριθμό Z .

Η σχετική συνεισφορά (σε ποσοστά επί τοις εκατό) του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, της ελαστικής και της ανελαστικής σκέδασης συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων φαίνονται στην Εικόνα 1.4 καθώς ποικίλουν για χαμηλούς, μεσαίους και υψηλούς ατομικούς αριθμούς (Z). Όπως παρατηρούμε στην Εικόνα 1.4 ο άνθρακας (δηλαδή το στοιχείο με το πολύ χαμηλό $Z=6$) στην ενεργειακή περιοχή που μας ενδιαφέρει (περίπου από 20 keV και άνω) έχει % πιθανότητά να αλληλεπιδράσει φωτοηλεκτρικά που μειώνεται ραγδαία καθώς αυξάνεται η ενέργεια των φωτονίων. Στο αργίλιο, το οποίο και αυτό έχει μικρό ατομικό αριθμό $Z=37$, αυξάνεται η % πιθανότητα του να αλληλεπιδράσει φωτοηλεκτρικά σε σύγκριση με τον άνθρακα αλλά και πάλι καθώς αυξάνουμε την ενέργεια των φωτονίων αυξάνεται και η πιθανότητα του να σκεδαστεί ανελαστικά. Στον χαλκό (ο οποίος έχει μεσαίο $Z=29$) βλέπουμε ότι σχεδόν πάντα αλληλεπιδρά

μέσω φωτοηλεκτρικής απορρόφησης. Τέλος, παρατηρούμε ότι στον μόλυβδο (το στοιχείο με το υψηλό $Z=82$) κυριαρχεί το φαινόμενο της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης για κάθε ενέργεια φωτονίων. Δηλαδή, παρατηρούμε ότι όσον αφορά την δική μας επιδίωξη για αλληλεπίδραση μέσω φωτοηλεκτρικού φαινομένου τα πιο βαριά στοιχεία έχουν καλύτερη συμπεριφορά [1].



Εικόνα 1.4 Σχετική συνεισφορά των τρόπων αλληλεπίδρασης για

υψηλούς, μεσαίους και χαμηλούς ατομικούς αριθμούς (Z) συνάρτησε της ενέργειας στην περιοχή 0-100 keV [1] .

Γενικά, η συνολική απορρόφηση των στενών, παράλληλων και μονοχρωματικών ακτίνων - X κατά την διέλευσή τους από ομογενή ύλη (και μέσω φωτοηλεκτρικής απορρόφησης και μέσω σκέδασης) περιγράφεται από τον εκθετικό νόμο :

$$\frac{dI}{I} = - \mu^* \cdot dx$$

όπου I είναι η ένταση της δέσμης της ακτινοβολίας σε ένα τυχαίο σημείο του στόχου και μ^* είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης ακτίνων - X από το υλικό. Επίσης, ορίζουμε τον μαζικό συντελεστή απορρόφησης μ , ο οποίος εκφράζει την απορρόφηση που υφίσταται η δέσμη όταν διέρχεται από την μονάδα μάζας του υλικού και έχει διαστάσεις (cm^2/g) [3] .

1.1.4 Δίδυμη γέννηση

Η δίδυμη γέννηση αναφέρεται γενικά στην δημιουργία ενός στοιχειώδους σωματιδίου και του αντισωματιδίου του, για παράδειγμα η δημιουργία ηλεκτρονίου και ποζιτρονίου, ενός μιονίου και αντιμιονίου ή ενός πρωτονίου και αντιπρωτονίου από ένα ουδέτερο μποζόνιο, όπως είναι το φωτόνιο κοντά σε ένα πυρήνα.

Για να συμβεί η δίδυμη γέννηση η εισερχόμενη ενέργεια της αλληλεπίδρασης πρέπει να είναι υψηλότερη από ένα κατώφλι για να δημιουργηθεί το ζευγάρι (τουλάχιστον η συνολική ενέργεια ηρεμίας των δύο σωματιδίων) και πρέπει να διατηρούνται και η ενέργεια και η ορμή. Συγκεκριμένα, για να μετατραπεί η ενέργεια ενός φωτονίου σε ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου - ποζιτρονίου η ενέργεια του φωτονίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από $2 * 0.511 \text{ MeV} = 1.022 \text{ MeV}$. Οπότε, στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν θα μας απασχολήσει αυτό το είδος αλληλεπίδρασης καθώς απαιτεί ενέργειες τάξης MeV και πάνω.

1.2 Ανιχνευτές Φασματοσκοπίας Ακτίνων - X

Η ανίχνευση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας X γίνεται μέσω ανιχνευτών ημιαγωγών, οι οποίοι είναι ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Βασίζονται στην ανίχνευση φορέων φορτίου (οπές και ηλεκτρόνια) που παράγονται στους ημιαγωγούς από την ενέργεια που αποθέτουν τα φωτόνια γ . Οι συνήθεις ανιχνευτές ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στην φασματοσκοπία ακτίνων - X είναι :

Ανιχνευτές Διόδου Πυριτίου ($Si(PIN)$). Οι ανιχνευτές αυτοί κατά κανόνα αποτελούνται από ένα παχύ στρώμα πυριτίου 300 μm με μια ενεργό περιοχή από 7 μέχρι 25 mm^2 διάμετρο. Οι ανιχνευτές $Si(PIN)$ προσφέρουν καλά χαρακτηριστικά απόδοσης χωρίς να χρειάζονται κρυογονική ψύξη, καθώς η ψύξη μέσω του φαινομένου Peltier (θερμοηλεκτρική ψύξη) είναι επαρκής. Η ανάλυση τους είναι από 145 eV μέχρι 260 eV στο πλήρες πλάτος μισό μέγιστο (full width at half maximum, FWHM) στα 5.9 keV (κορυφή K_a του Μαγγανίου (Mn) στην οποία μετράται συνήθως το FWHM) και το ενεργειακό εύρος ανίχνευσης είναι 1 μέχρι 20 keV με συμβατικά μετρητικά συστήματα [2].

Ανιχνευτές Ολίσθησης Πυριτίου (*Silicon Drift Detectors* , *SDD*). Οι ανιχνευτές αυτοί έχουν ως υλικό πυρίτιο υψηλής καθαρότητας με πολύ χαμηλό ρεύμα διαρροής. Η υψηλή καθαρότητα επιτρέπει την χρήση Peltier ψύξης αντί του παραδοσιακού υγρού άζωτου. Το χαρακτηριστικό των ανιχνευτών ολίσθησης πυριτίου είναι το εγκάρσιο ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από μια σειρά κυκλικών ηλεκτροδίων που ωθούν τους φορείς αγωγιμότητας να ολισθαίνουν σε ένα μικρό ηλεκτρόδιο συλλογής. Η έννοια της ολίσθησης των φορέων αγωγιμότητας επιτρέπει σαφώς υψηλότερους ρυθμούς καταγραφής παλμών (count rates) σε συνδυασμό με πολύ χαμηλή χωρητικότητα του ανιχνευτή. Η ανάλυση τους είναι από 125 eV μέχρι 140 eV στο FWHM στα 5.9 keV και το ενεργειακό εύρος ανίχνευσης είναι από 1 μέχρι 25 keV με απόδοση πάνω από 25% και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ενέργειες εκτός αυτού του εύρους με χαμηλότερη απόδοση [2].

Ανιχνευτές Διόδου Λιθίου Πυριτίου ($Si(Li)$). Οι ανιχνευτές αυτοί αποτελούνται από ένα παχύ κρύσταλλο πυριτίου πάχους από 2 μέχρι 5 mm με χρυσές επαφές στις άκρες του. Ο κρύσταλλος πυριτίου αποτελείται από μια εσωτερική περιοχή "εμφυτευμένη" με λίθιο η οποία κοιτάει το δείγμα και μια γειτονική περιοχή χωρίς λίθιο. Έτσι δημιουργείται μια επαφή p-i-n η οποία αποτελείται από την μπροστινή επαφή, την εσωτερική περιοχή με το λίθιο και την περιοχή χωρίς λίθιο. Οι ανιχνευτές αυτοί ψύχονται με υγρό άζωτο για να αποφευχθεί η αυθόρμητη ολίσθηση των ιόντων λιθίου τα οποία έχουν πολύ μεγάλη κινητικότητα (mobility) μέσα σε ημιαγωγούς, έχουν ανάλυση από 130 eV μέχρι 148 eV στο FWHM στα 5.9 eV , το ενεργειακό εύρος ανίχνευσης είναι από 1 μέχρι 25 keV με απόδοση πάνω από 25%, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ενέργειες μεγαλύτερες από 25 keV [4].

Ανιχνευτές Γερμανίου Υψηλής Καθαρότητας (High purity germanium detectors, HPGe detectors). Οι ανιχνευτές αυτοί αποτελούνται από έναν κρύσταλλο γερμανίου με παχιές επαφές από λίθιο έτσι ώστε να ενισχύεται το σήμα. Το ενεργειακό εύρος ανίχνευσης είναι από 40 keV μέχρι 10 MeV με λεπτά παράθυρα απο ίνες άνθρακα ή βηρύλλιο, η διακριτική ικανότητα είναι περίπου 150 eV στα 5.9 keV FWHM. Η ψύξη τους γίνεται με υγρό άζωτο [6].

Ανιχνευτές Τελλουριούχου Καδμίου - Ψευδαργύρου (Cadmium-

zinc-telluride, CZT) . Οι ανιχνευτές αυτοί αποτελούνται από ένα κράμα από τελλουριούχο κάδμιο και τελλουριούχο ψευδάργυρο και μπορούν να λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση τους είναι 311 eV στο FWHM στα 5.9 keV και το ενεργειακό εύρος ανίχνευσης είναι από 40 keV μέχρι 100 keV [2].

Ανιχνευτές Ιωδιούχου Υδραργύρου (HgI_2). Είναι ανιχνευτές ακτίνων - X με διαχωρισμό βάσει ενέργειας που βασίζονται σε υψηλής καθαρότητας ημιαγώγιμο κρύσταλλο ιωδιούχου υδραργύρου. Η βασική αρχή των συσκευών αυτών είναι ότι προσφέρουν σχετικά καλή απόκριση ενέργειας (περίπου 250 eV στα 5.9 keV) με μικρού βαθμού ψύξη Peltier. Ακόμη, η απόδοση ανίχνευσης επεκτείνεται σε υψηλότερες ενέργειες από τις συσκευές πυριτίου, επιτρέποντας την χρήση τους στην μέτρηση των φασμάτων φθορισμού υψηλότερης ενέργειας. Ωστόσο, μπορεί να εμφανισθούν επικαλύψεις κορυφών σε κάποιες εφαρμογές λόγω των κορυφών διαφυγής του Υδραργύρου και του Ιωδίου [2].

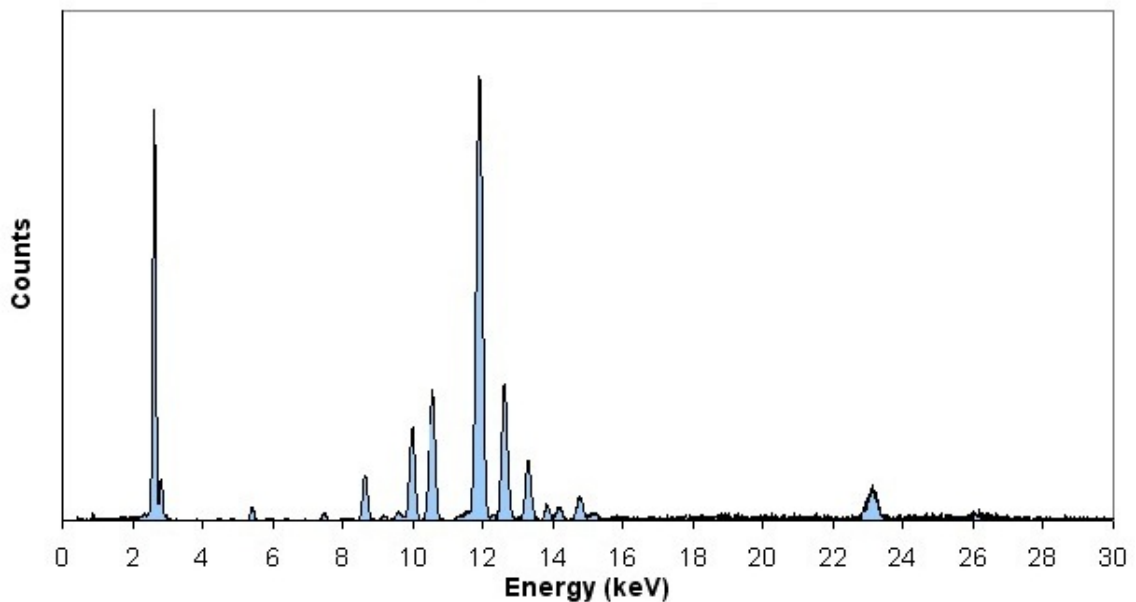
Οι κορυφές διαφυγής (escape peaks), οι οποίες αναφέρουμε, είναι τεχνητές κορυφές που δημιουργούνται από την απορρόφηση μέρους της ενέργειας του εισερχόμενου φωτονίου από το υλικό του ανιχνευτή. Στην περίπτωση μας το υλικό του ανιχνευτή είναι πυρίτιο, το οποίο έχει ενέργεια αποδιέγερσης $K_1 E_{Si} = 1.74$ keV, επομένως κάθε πιθανή κορυφή διαφυγής θα εμφανιστεί σε ενέργεια $E_{προσπιπτον} - E_{Si}$.

Παρατηρούμε ότι η ενεργειακή διακριτική ικανότητα κάθε ανιχνευτή προσδιορίζεται στην κορυφή K_a του μαγγανίου (Mn). Αυτό συμβαίνει διότι οι εταιρίες που κατασκευάζουν ανιχνευτές χρησιμοποιούν ισοτοπική πηγή σιδήρου (Fe, A=55) για να ελέγχουν και να βαθμονομήσουν τους ανιχνευτές τους. Η πηγή σιδήρου εκπέμπει ακτίνα - X στα 5.985 keV δηλαδή μόλις λίγα eV πάνω από την K_a του μαγγανίου και μπορεί, επομένως, να την διεγείρει πολύ ισχυρά.

Όπως παρατηρούμε, υπάρχει ένα εύρος ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση των χαρακτηριστικών ακτίνων - X. Η επιλογή του κατάλληλου ανιχνευτή εξαρτάται από τις διεργασίες που επιθυμούμε να φέρει εις πέρας καθώς και από τους διαθέσιμους οικονομικούς πόρους. Αρχικά, οι ανιχνευτές διόδου πυριτίου λιθίου αποτελούν μια καλά πιστοποιημένη τεχνολογία με την οποία συγκρίνονται άλλες συσκευές. Για παράδειγμα, οι ανιχνευτές ολίσθησης πυριτίου προσφέρουν σημαντικό πλεονέκτημα στην επίδοση σε σύγκριση με τους ανιχνευτές διόδου λιθίου πυριτίου εξαιτίας της ικανότητάς τους για καταγραφή υψηλού ρυθμού παλμών χωρίς την ανάγκη για κρυογονική ψύξη. Ωστόσο, αυτοί οι ανιχνευτές είναι σημαντικά πιο ακριβοί. Ακόμη, οι ανιχνευτές διόδου πυριτίου είναι συμπαγής και υποκαθιστούν ολόένα και περισσότερο τους ανιχνευτές διόδου πυριτίου λιθίου καθώς προσφέρουν παρόμοια χαρακτηριστικά επίδοσης χωρίς την ανάγκη για κρυογονική ψύξη. Επιπλέον, το κύριο πλεονέκτημα των ανιχνευτών γερμανίου υψηλής καθαρότητας είναι ότι η αποδοτικότητά τους ξεπερνά κατά πολύ αυτή των ανιχνευτών πυριτίου. Ωστόσο, συνήθως δεν

χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές της φασματοσκοπίας ακτίνων - X καθώς οι κορυφές διαφυγής του γερμανίου προκαλούν επικαλύψεις και απαιτούν ψύξη με υγρό άζωτο για να επιτύχουν την βέλτιστη επίδοση [4].

Ένα τυπικό φάσμα ακτίνων - X βλέπουμε στην Εικόνα 1.5. Το συγκεκριμένο φάσμα έχει προέλθει από ανιχνευτή ολίσθησης πυριτίου (SDD) αλλά την ίδια μορφή έχει κάθε φάσμα ακτίνων - X, από όποιον από τους παραπάνω ανιχνευτές έχει προέλθει, καθώς διαθέτουν παραπλήσια χαρακτηριστικά. Τα φάσματα μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους στο εύρος κάθε κορυφής, όπου ουσιαστικά αυτό ορίζει το FWHM δηλαδή την ενεργειακή διακριτική ικανότητα του ανιχνευτή [5].



Εικόνα 1.5 Τυπικό φάσμα ακτίνων - X [5]

1.3 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας ακτίνων - X

Ο φθορισμός ακτίνων - X βρίσκει εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος πεδίων που περιλαμβάνει :

- **Γεωλογία, Μεταλλουργία και Περιβάλλον** . Ο φθορισμός των ακτίνων - X είναι μια καθιερωμένη τεχνική που χρησιμοποιείται για έρευνες στην γεωλογία και στην μεταλλουργία, όπως ποσοτική ανάλυση των ρυπαντών στο έδαφος, ταυτοποίηση ραδιενεργών στοιχείων (π.χ. ουράνιο), ανάλυση της σύνθεσης πετρωμάτων και ορυκτών, ανάλυση εδαφών, εξόρυξη (π.χ. μέτρηση της ποιότητας του μεταλλεύματος), ανάλυση ιχνοστοιχείων σε εδάφη, ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων σε φίλτρα αέρα καθώς και ανάλυση θαλάσσιων ιζημάτων.
- **Επιστήμες της Τέχνης και της Αρχαιολογίας** . Οι επιμελητές μουσείων και οι αρχαιολόγοι χρησιμοποιούν φασματοσκοπία ακτίνων -X για να λάβουν σημαντικές πληροφορίες για τα εκθέματά τους (πίνακες ζωγραφικής, γλυπτά κλπ). Για παράδειγμα, ανιχνεύουν προϊόντα διάβρωσης και βρίσκουν τρόπους συντήρησης, πιστοποιούν την αυθεντικότητα, εξετάζουν μέταλλα που περιέχονται σε κράματα και μελετούν χρώματα, χρωστικές ουσίες και μελάνια που περιέχονται σε εκθέματα.
- **Ιατρική** . Ο φθορισμός των ακτίνων - X χρησιμοποιείται σε ολόένα και μεγαλύτερο αριθμό εφαρμογών πάνω στον τομέα της ιατρικής. Αποτελεί ένα σημαντικό κλινικό εργαλείο στην σάρωση του θυροειδούς καθώς χρησιμοποιείται στην χαρτογράφηση της κατανομής του ιωδίου στον θυροειδή. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται στην ανάλυση του αίματος, των νυχιών και των τριχών.
- **Κοσμηματοποιία** . Ο φθορισμός ακτίνων - X χρησιμοποιείται και από χρυσοκόους με σκοπό την μέτρηση της περιεκτικότητας των κοσμημάτων σε πολύτιμα μέταλλα.
- **Βιομηχανία χρωμάτων, καυσίμων και χημική βιομηχανία** . Μέσω φθορισμού ακτίνων - X μπορούμε να ελέγξουμε συγκεντρώσεις βαρέων και τοξικών μετάλλων σε χρώματα καθώς και να προσδιορίσουμε την καθαρότητα καυσίμων υλών, όπως περιεκτικότητα αργού πετρελαίου σε θείο.

Αξίζει εδώ να τονιστεί ότι ο ανάλυση μέσω φθορισμού των ακτίνων - X είναι μια μέθοδος ανάλυσης η οποία τα τελευταία χρόνια, λόγω της τεχνολογικής εξέλιξης, μπορεί να εφαρμοστεί φορητά. Αυτό αποτελεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα για όλους τους τομείς των εφαρμογών της [2].

2 Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία φαίνεται στην Εικόνα 2.1. Η πειραματική μας διάταξη αποτελείται από μια πηγή ακτίνων - X, μια βάση για τον στόχο και ένα φασματόμετρο, τα οποία είναι ενσωματωμένα πάνω σε μια βασική πλάκα, καθώς και ένα φορητό υπολογιστή με τον οποίο συνδέουμε την πηγή αλλά και το φασματόμετρο.



Εικόνα 2.1 Πειραματική διάταξη

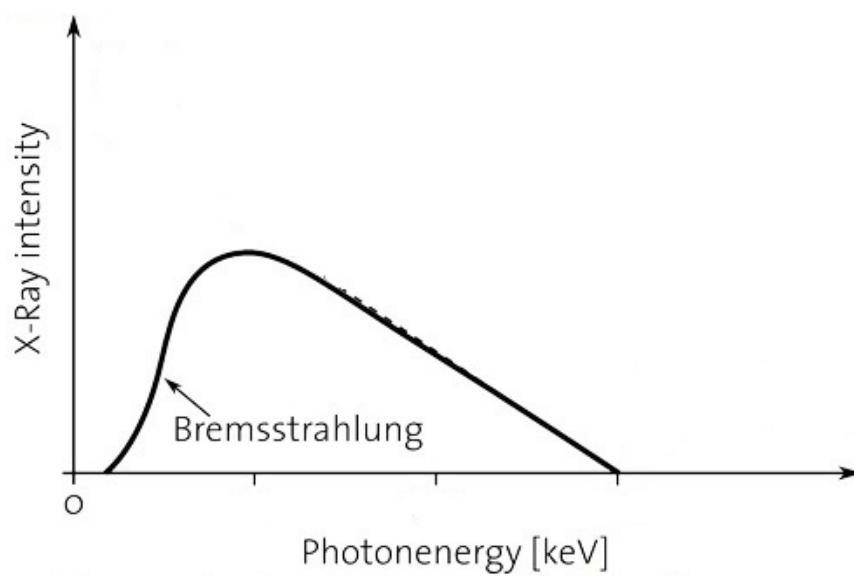
2.1 Πηγή Ακτίνων - X

Για την παραγωγή των ακτίνων - X χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές προσεγγίσεις δηλαδή φθορισμός μέσω μιας πρωταρχικής πηγής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (καθοδικός σωλήνας ακτίνων - X, ακτίνες - X και γάμμα από ραδιενεργά υλικά) ή μέσω δεσμών φορτισμένων σωματιδίων (ηλεκτρόνια, πρωτόνια, σωματίδια - α κλπ).

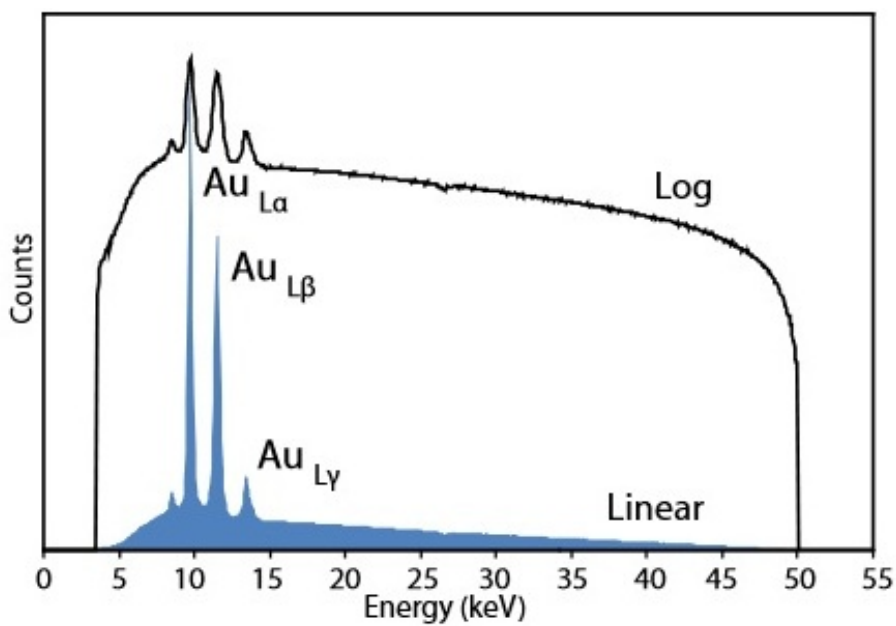
Η πηγή που χρησιμοποιήσαμε είναι μια μικροσκοπική καθοδική λυχνία ακτίνων - X της εταιρίας Amptek (Miniature X - Ray Source, Mini - X) με δυνατότητα ρύθμισης της τάσης (10 kV - 50 kV) και του ρεύματος (5 μ A -200 μ A) μέσω καλωδίου USB και σύνδεση με υπολογιστή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Η παραγωγή των ακτίνων - X γίνεται μέσω ακτινοβολίας πέδησης (Bremsstrahlung). Συγκεκριμένα, μέσα στην γεννήτρια υπάρχει νήμα, το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος, και καθώς το θερμαίνουμε εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται λόγω διαφοράς δυναμικού και χτυπούν στην άνοδο. Κάποιες από τις συγκρούσεις καταλήγουν στην εκπομπή συνεχούς φάσματος ακτίνων - X, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 2.3 και χαρακτηρίζεται ως λευκή ακτινοβολία. Ωστόσο, επειδή δεν επιδιώκουμε το φάσμα εκπομπής της λυχνίας να είναι συνεχές, μέσα στην πηγή είναι τοποθετημένο ένα φύλλο χρυσού (Au) το οποίο λειτουργεί ως απορροφητής ώστε να μονοχρωματίζει την δέσμη επιλεκτικά εκεί που είναι οι αιχμές απορρόφησης του χρυσού. Δηλαδή στο φύλλο χρυσού προσπίπτουν τα φωτόνια από την άνοδο, αλληλεπιδρούν με φωτοηλεκτρικό φαινόμενο (κατά βάση) με τα άτομα χρυσού και εκπέμπεται το φάσμα της Εικόνας 2.4. Έτσι, το φάσμα εκπομπής της πηγής μετατρέπεται τελικά σε αυτό της Εικόνας 2.4.



Εικόνα 2.2 Πηγή Ακτίνων - X της εταιρίας Amptek



Εικόνα 2.3 Φάσμα *Bremsstrahlung*



Εικόνα 2.4 Φάσμα εκπομπής πηγής

Εν συνεχεία, μπροστά από την πηγή τοποθετήσαμε δύο φίλτρα, ανάμεσα

στην πηγή και το δείγμα ώστε να τροποποιήσουμε ακόμα περισσότερο το φάσμα της πηγής. Γενικά, τα φίλτρα τα τοποθετούμε ώστε να ενισχύσουμε συγκεκριμένες περιοχές ενέργειας του φάσματος. Αρχικά, τοποθετήσαμε ένα φίλτρο από Βολφράμιο (W) πάχους 25.4 μm , ώστε μέσα από τις αιχμές απορρόφησης των στοιβάδων K (69, 508 keV) και L (LI : 12.090, LII : 11.535, LIII : 10.198) του Βολφραμίου να μπορέσουμε να διεγείρουμε καλύτερα όσα στοιχεία έχουν αιχμές απορρόφησης κοντά σε αυτές τις ενέργειες. Ακόμα, βάζουμε και ένα φίλτρο από Αργίλιο (Al) πάχους περίπου 1 mm ώστε να φιλτράρονται οι ακτίνες - X χαμηλής ενέργειας προκειμένου να κόβονται οι πολύ χαμηλές οι οποίες είτε δεν θα φτάσουν καν στον στόχο είτε θα απορροφηθούν μέσα στο δείγμα.

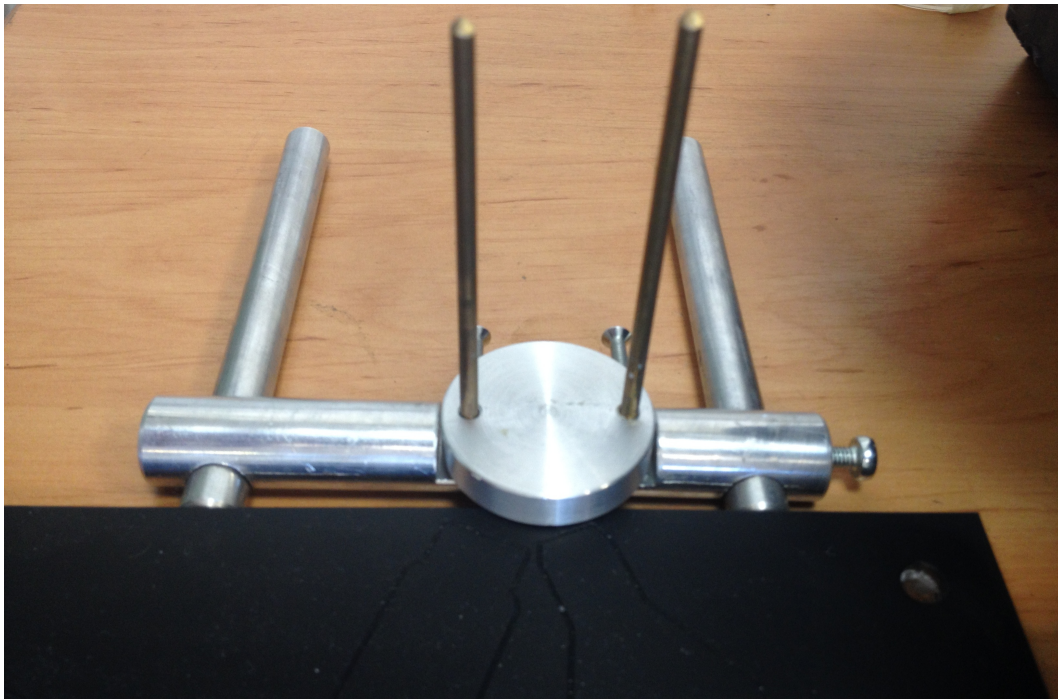
Επιπρόσθετα, τοποθετήσαμε ένα κατευθυντήρα δέσμης από ορείχαλκο με προσθήκες αλουμινίου με διάμετρο οπής 2 mm, έτσι ώστε μόνο οι ακτίνες - X οι οποίες εκπέμπονται από την άνοδο και ταξιδεύουν παράλληλα σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση (ώστε να δημιουργούνται καθαρά σήματα) να περνάνε και οι υπόλοιπες να μπλοκάρονται από το υλικό του ευθυγραμμιστή. Έτσι, επομένως, έχουμε δημιουργήσει στενές δέσμες ακτίνων - X, με εύρος όσο το άνοιγμα του κατευθυντήρα.

2.2 Βάση Στόχου και Ακτινοπροστασία

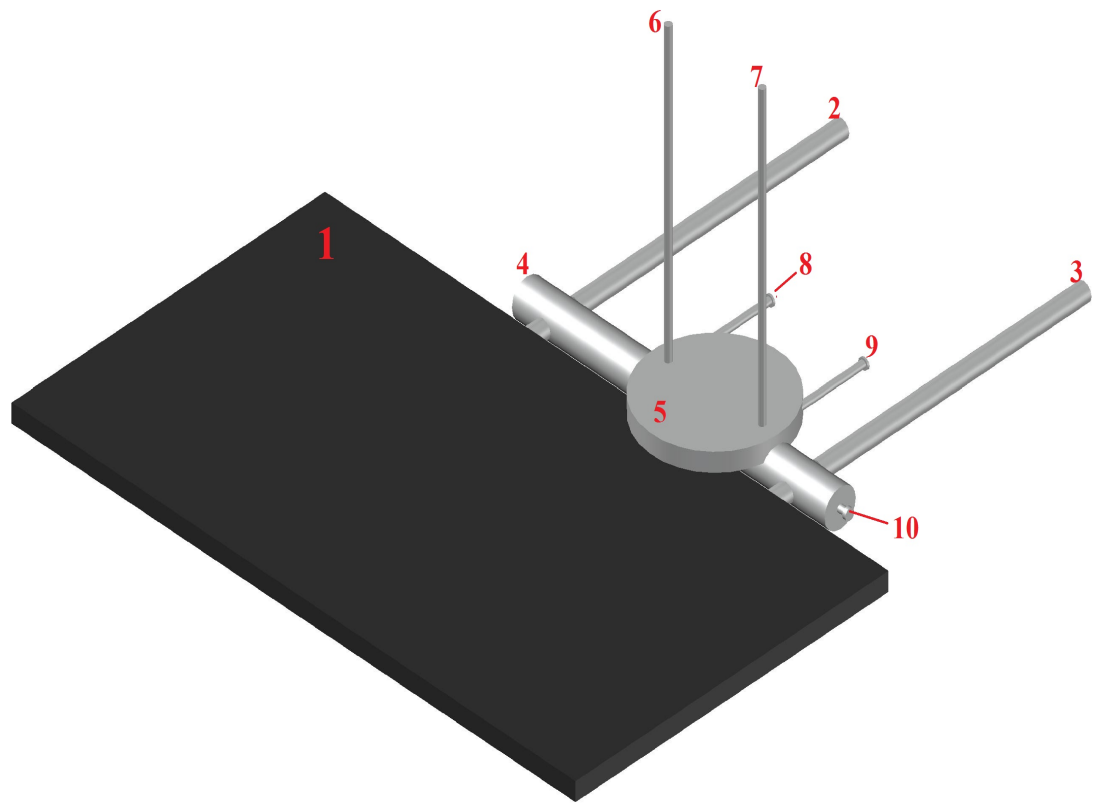
Η βάση για τους στόχους που κατασκευάσαμε φαίνεται στην Εικόνα 2.5. Το κύριο σκεπτικό κατασκευής της βάσης με αυτόν τον τρόπο ήταν η δυνατότητα να μετακινείται ανάλογα με το υπό ανάλυση δείγμα και την λειτουργία που θέλουμε να επιτελέσουμε. Σημαντικό πλεονέκτημα της κατασκευής αυτής είναι η δυνατότητα μετακίνησης του δείγματος κατά τους άξονες x, y, z. Συγκεκριμένα στις Εικόνες 2.6(a), 2.6(β), 2.6(γ) και 2.6(δ) βλέπουμε πιο αναλυτικά τον τρόπο λειτουργίας της βάσης. Αρχικά, έχουμε την πλακέτα με τον αριθμό 1, πάνω στην οποία είναι ενσωματωμένα το φασματόμετρο, η πηγή καθώς και η βάση. Οι ράβδοι 2 και 3 είναι ακίνητες, ενσωματωμένες στην πλακέτα και διαπερνούν κάθετα την ράβδο 4, η οποία έχει την δυνατότητα να μετακινείται πάνω στις ράβδους 2 και 3 κατά τον άξονα x και να μένει ακίνητη στο σημείο που εμείς επιθυμούμε μέσω της βίδας σύσφιξης 10. Η στρογγυλή επιφάνεια 5 διαπερνά κάθετα τις ράβδους 6 και 7 και στηρίζεται σε αυτές μέσω των βιδών σύσφιξης 8 και 9. Έτσι, δίνουμε την δυνατότητα στην επιφάνεια 5, πάνω στην οποία τοποθετούμε το προς ανάλυση δείγμα, να μετακινείται κατά τον άξονα y. Επομένως, παρατηρούμε ότι με αυτήν την κατασκευή έχουμε δυνατότητα μετακίνησης του δείγματος κατά τον άξονα x, μέσω της ράβδου 4, κατά τον άξονα y, μέσω της επιφάνειας 5 και κατά τον άξονα z καθώς μπορούμε να τοποθετήσουμε το δείγμα σε όποιο σημείο της επιφάνειας 5 επιθυμούμε. Η ευελιξία της κατασκευής αυτής είναι ιδανική για την ρύθμιση της επιθυμητής στερεάς γωνίας, ώστε μετακινώντας το δείγμα πιο κοντά ή πιο μακριά από την πλακέτα 1 να

αυξάνουμε και να ελαττώνουμε τον ρυθμό γεγονότων στον ανιχνευτή. Ακόμη είναι ιδανική και για την μελέτη της ομοιογένειας των δειγμάτων καθώς μας επιτρέπει να ακτινοβολούμε το δείγμα μας σε πολλά σημεία. Η δυνατότητα αυτή της ακτινοβολήσης ενός στόχου σε πολλά σημεία είναι ιδιαίτερως χρήσιμη για την ποιοτική μελέτη δειγμάτων, π.χ. κοσμημάτων που συνήθως αποτελούνται από παραπάνω από ένα διαφορετικά χρώματα ανάλογα με το σημείο.

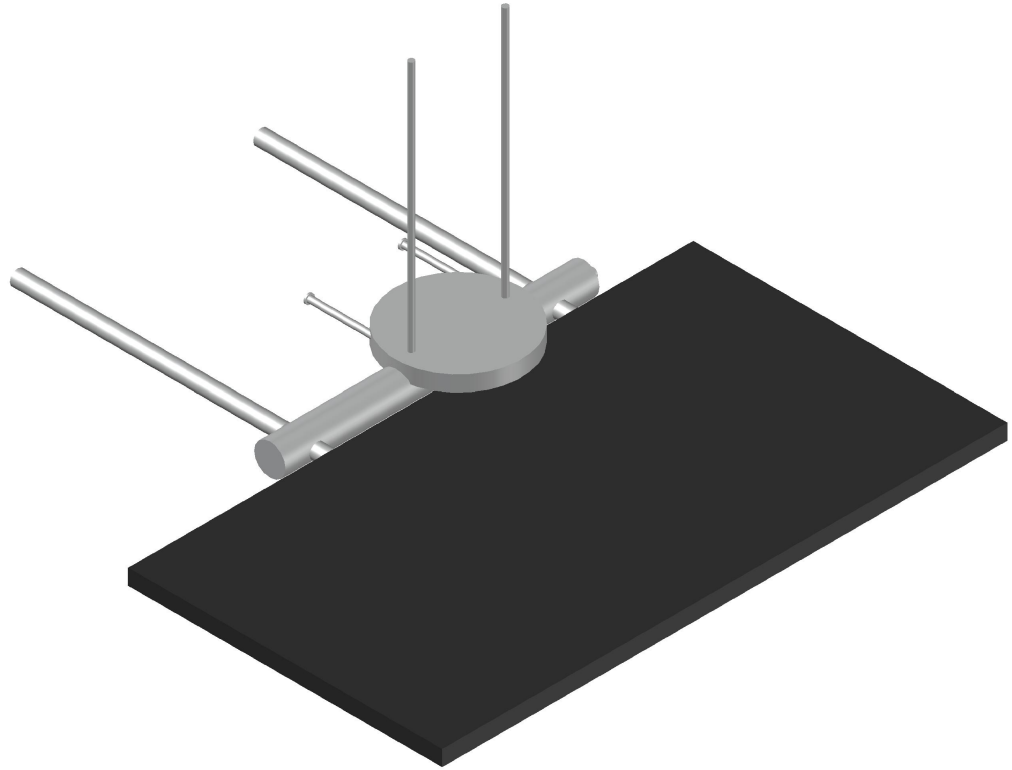
Επίσης, ένα άλλο ζήτημα που έρχηζε προσοχής ήταν το υλικό από το οποίο θα κατασκευαζόταν η βάση. Η βάση κατασκευάστηκε από ελαφρύ υλικό ώστε να μην δημιουργεί χαρακτηριστικές ακτίνες - X οι οποίες ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και δίνουν λάθος πληροφορίες στο φάσμα για το περιεχόμενο του υπό ακτινοβολήση στόχου.



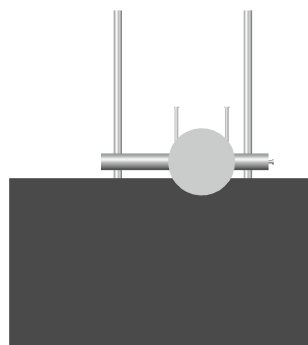
Εικόνα 2.5 *Βάση Στόχου*



Εικόνα 2.6(α) Προοπτικό σχέδιο βάσης 1



Εικόνα 2.6(β) Προοπτικό σχέδιο βάσης 2

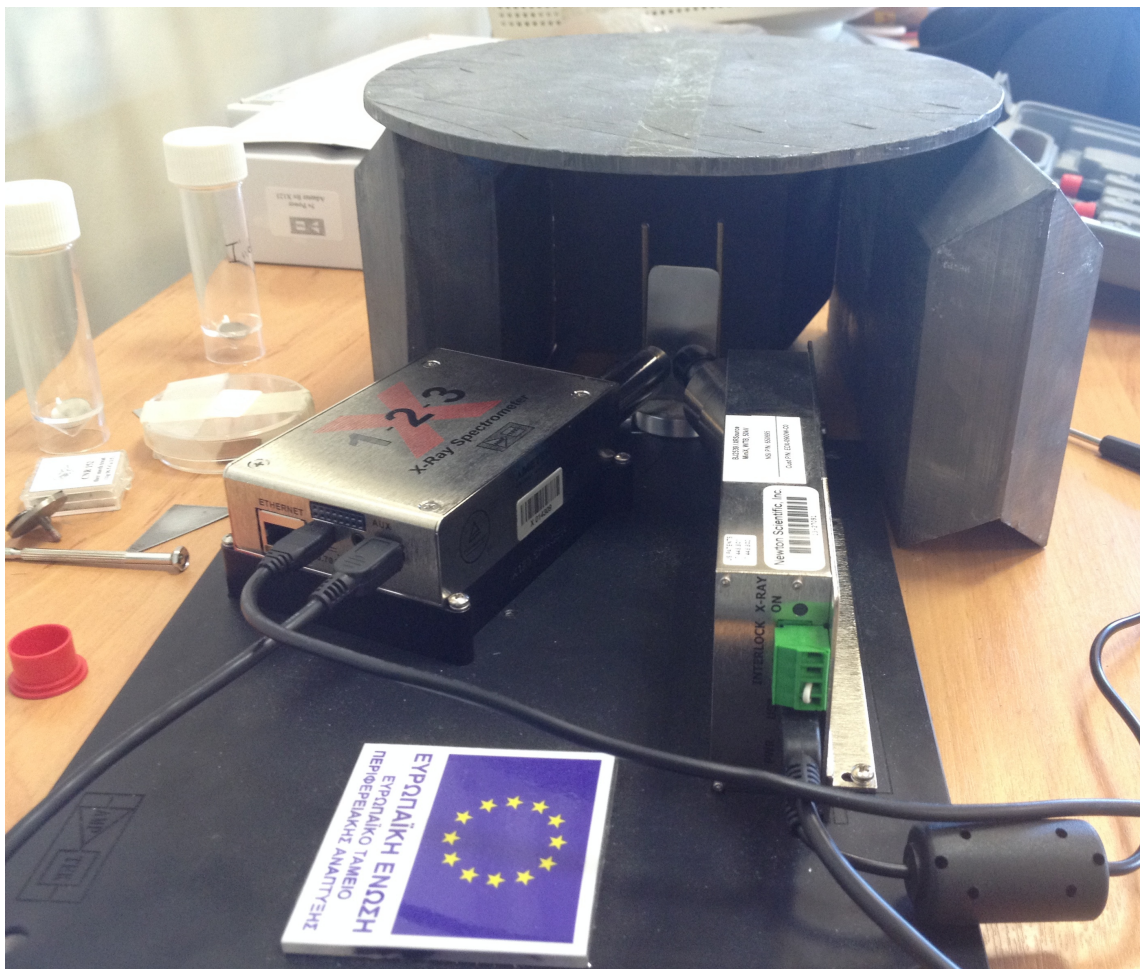


Εικόνα 2.6: (γ) Κάτοψη Βάσης



(δ) Πλάγια Όψη Βάσης

Όσον αφορά την προστασία από τις ακτίνες - X, οι οποίες απορροφώνται καλύτερα από άτομα με βαρύς πυρήνες, χρησιμοποιήσαμε μόλυβδο (Pb) ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Συνήθως ένα φύλλο μολύβδου πάχους 1 mm είναι αρκετό αλλά εμείς είχαμε στην διάθεση μας κομμάτια με μεγαλύτερο πάχος και χρησιμοποιήσαμε αυτά [6].



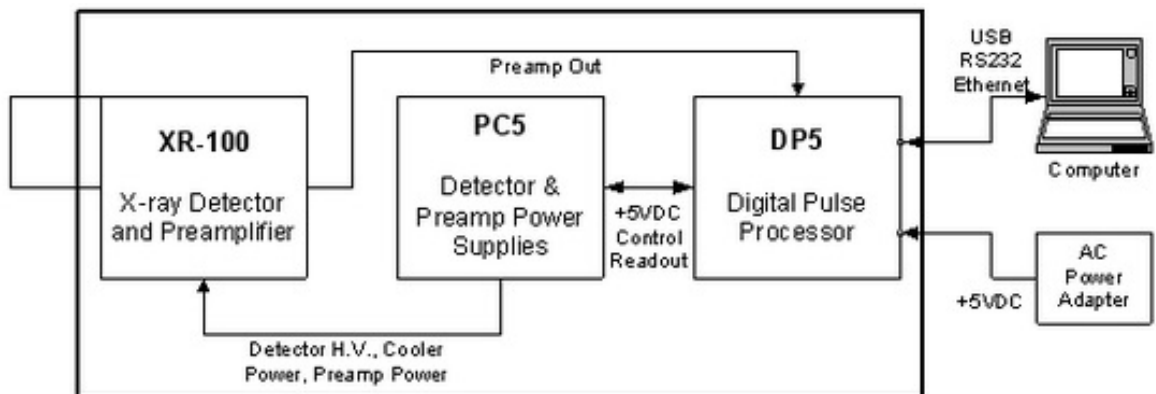
Εικόνα 2.7 Προστασία από ακτίνες - X

2.3 Ανιχνευτής και Ηλεκτρονικά

Η συσκευή που χρησιμοποιήσαμε είναι το Φασματόμετρο X-123 ακτίνων - X με ανιχνευτή διόδου πυριτίου (SiPIN) και παράθυρο βηρυλλίου 25.4 μm της εταιρίας Amptek (X-123 Complete Spectrometer with Si-PIN Detector), το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 2.8. Το φασματόμετρο περιλαμβάνει τον ανιχνευτή των ακτίνων - X (SiPIN), τον προενισχυτή, το θερμοηλεκτρικό σύστημα ψύξης και τον ψηφιακό επεξεργαστή σημάτων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.9 [5].



Εικόνα 2.8 Φασματόμετρο Ακτίνων - X



Εικόνα 2.9 Αρχιτεκτονική X-123 και διάγραμμα σύνδεσης

Συγκεκριμένα, ο ανιχνετής ακτίνων - X *SiPIN* της εταιρίας Amptek που χρησιμοποιήσαμε έχει διακριτική ικανότητα από 145 μέχρι 260 eV FWHM στα 5.9 eV, βέλτιστο ενεργειακό εύρος από 1 μέχρι 40 keV και δυνατότητα καταγραφής πάνω από $2 \cdot 10^5$ γεγονότα ανά δευτερόλεπτο. Γενικά, οι ανιχνευτές πυριτίου ανήκουν στην κατηγορία των ανιχνευτών ημιαγωγών (ή στερεάς κατάστασης) και βασίζονται στην ανίχνευση φορέων φορτίου (οπές και ηλεκτρόνια) που παράγονται στον ημιαγωγό από την ενέργεια που εναποθέτουν τα φωτόνια. Συγκεκριμένα, τα εισερχόμενα στον ανιχνευτή φωτόνια αλληλεπιδρούν (μέσω φωτοηλεκτρικού φαινομένου και φαινομένου Compton) με τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους του υλικού, το οποίο ionίζεται και γίνεται στιγμιαία αγωγιμο. Έτσι ένα ηλεκτρόνιο όταν λάβει αρκετή ενέργεια μεταπίπτει στην ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω του ένα κενό με θετικό φορτίο, το οποίο ονομάζεται οπή. Επομένως, δημιουργείται ένα ζευγάρι ηλεκτρονίου - οπής δηλαδή δημιουργείται ένα ρεύμα (οπές και ηλεκτρόνια) το οποίο ιδανικά είναι ανάλογο της ενέργειας που εναποτέθηκε από το εισερχόμενο σωματίδιο. Το ρεύμα αυτό σαρώνεται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό (τάση) στον κρύσταλλο ως ένας παλμός φορτίου, ο οποίος με την σειρά του αποτελεί την βάση για την ποιοτική ανίχνευση του γεγονότος καθώς ταυτόχρονα φέρει και ένα μέτρο της ενέργειας του απορροφούμενου σωματιδίου. Η αναλογία μεταξύ φορτίου και εναποτιθέμενης ενέργειας είναι το κλειδί για την ενεργειακή φασματοσκοπία από την οποία αυτά τα συστήματα επιτρέπουν την μέτρηση φάσματος. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος πάνω στο σύστημα θερμοηλεκτρικής ψύξης μαζί με το τρανζίστορ επίδρασης πεδίου σε συνδυασμό με έναν προσαρμοσμένο προενισχυτή.

Το σύστημα θερμοηλεκτρικής ψύξης μειώνει τον ηλεκτρονικό θόρυβο στον ανιχνευτή και τον προενισχυτή αλλά είναι διαφανές για τον χρήστη, δηλαδή λειτουργεί σαν ένα σύστημα σε θερμοκρασία δωματίου. Ο προενισχυτής χρη-

σιμοποιεί μια νέα τεχνική εισάγοντας παλμούς επαναφοράς μέσω της σύνδεσης υψηλής τάσης προς τον ανιχνευτή. Ο ψηφιακός επεξεργαστής σημάτων είναι ο DP5 ο οποίος αντικαθιστά και τον ενισχυτή διαμόρφωσης και τον πολυκαναλικό αναλυτή (MCA) που συναντάμε στα περισσότερα αναλογικά συστήματα. Ο ψηφιακός επεξεργαστής σήματος ψηφιοποιεί την έξοδο του προενισχυτή εφαρμόζοντας ψηφιακή επεξεργασία του σήματος σε πραγματικό χρόνο, ανιχνεύει το πλάτος της κορυφής (ψηφιακά) και καταχωρεί αυτή την τιμή στην μνήμη ιστογράμματος που διαθέτει, δημιουργώντας έτσι ένα φάσμα ενέργειας. Το φάσμα αυτό μεταδίδεται μέσω καλωδίου USB στον υπολογιστή του χρήστη. Αξίζει εδώ να τονιστεί ότι το σήμα που δημιουργείται από την εισερχόμενη δέσμη έχει πλάτος ανάλογο της εισερχόμενης ενέργειας. Έτσι, ο ψηφιακός επεξεργαστής σήματος έχει έξι βασικούς άξονες λειτουργίας για να επιτελέσει τις λειτουργίες ενός αναλογικού προφίλτρου, ενός ψηφιακού - αναλογικού μετατροπέα, ενός ψηφιακού διαμορφωτή σήματος, μιας λογικής για επιλογή παλμών, μιας λογικής για το ιστόγραμμα και μιας διασύνδεσης του υλικού (hardware) με το λογισμικό [5].

2.3.1 Εφαρμογή DPPMCA

Το σύστημα μας έχει όλα τα ηλεκτρονικά μέσα στο φασματόμετρο οπότε ρυθμίζουμε όλες τις παραμέτρους μέσα από την εφαρμογή DPPMCA.

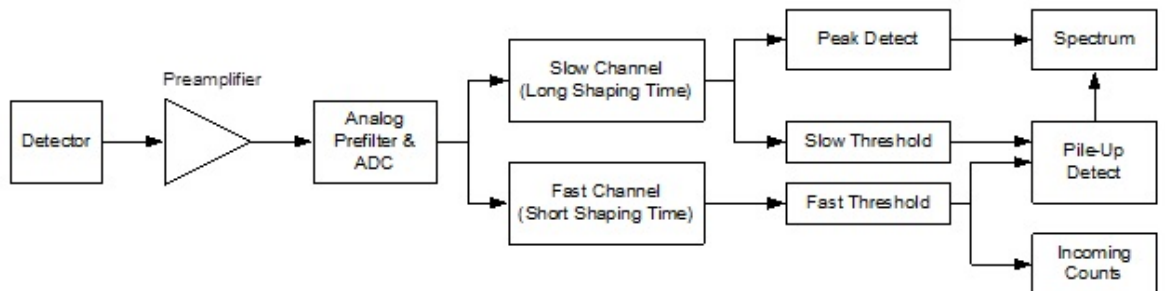
Αρχικά, για να αλλάξουμε οποιαδήποτε ρύθμιση ανοίγουμε το παράθυρο MCA \Rightarrow acquisition setup. Έτσι μεταβαίνουμε στο παράθυρο DPP Configuration απο το οποίο μπορούμε να αλλάξουμε τις τιμές της ενίσχυσης (gain), του κατωφλίου του γρήγορου και του αργού καναλιού (fast and slow thresholds), του χρόνου διαμόρφωσης (shaping time) και γενικά όλων των παραμέτρων που μπορούν να αλλάξουν και αφορούν τον ανιχνευτή και τα ηλεκτρονικά του [5].

- **Καρτέλα MCA**

Στην καρτέλα MCA μπορούμε να ρυθμίσουμε τον αριθμό των καναλιών (MCA / MCS Channels), το κατώφλι του αργού καναλιού του χρόνου διαμόρφωσης (slow threshold), το οποίο είναι ένα ποσοστό επί του αριθμού των συνολικών καναλιών, και τον χρόνο που θα πραγματοποιείται η μέτρηση (Preset Acquisition Time). Στο σημείο αυτό αξίζει να εξηγήσουμε τα δύο κανάλια του ψηφιακού - αναλογικού μετατροπέα καθώς το σύστημα μας είναι λίγο διαφορετικό από τα συνηθισμένα.

Σχηματικά, στην Εικόνα 2.10, βλέπουμε τι συμβαίνει από τον ανιχνευτή μέχρι το τελικό φάσμα. Αρχικά, έχουμε δύο εξόδους από τον ψηφιακό - αναλογικό μετατροπέα. Η μια έξοδος οδηγεί στο αργό κανάλι το οποίο έχει μεγάλο χρόνο διαμόρφωσης και αντιπροσωπεύει ουσιαστικά που 'κόβεται' ο παλμός του σήματος ώστε να καταχωρηθεί γρήγορα και να

μετρηθεί ο επόμενος. Ύστερα ανιχνεύεται η κορυφή και διαμορφώνεται το φάσμα. Η άλλη έξοδος του ψηφιακού - αναλογικού μετατροπέα είναι λίγο πιο πολύπλοκη. Οδηγεί στο γρήγορο κανάλι, το οποίο έχει μικρό χρόνο διαμόρφωσης, και απλά καταμετρά τον ρυθμό των εισερχόμενων γεγονότων (input count rate). Έτσι, αν ο αριθμός των παλμών που κατέγραψε το γρήγορο κανάλι είναι μεγαλύτερος από αυτόν που κατέγραψε το αργό σημαίνει ότι έχουμε επικαλύψεις (pile-ups) και απορρίπτονται οι παλμοί (pile-up rejection). Οπότε, μετά από αυτόν τον έλεγχο για επικαλύψεις κορυφών παίρνουμε το φάσμα μας. Το αργό και το γρήγορο κατώφλι (slow and fast threshold) μας επιτρέπουν να ρυθμίζουμε τις τιμές του αργού και του γρήγορου χρόνου διαμόρφωσης.



Εικόνα 2.10 Επεξεργασία σήματος

Επομένως ο διαμορφωμένος παλμός πρέπει να πέσει από την κορυφή κατά τουλάχιστον την τιμή του αργού κατωφλίου ώστε να καταγραφεί από το σύστημα μας. Η ρύθμιση στο συγκεκριμένο πρόγραμμα είναι σε ποσοστό από την πλήρη κλίμακα(%) που σημαίνει ότι το 1% αντιστοιχεί σε 10.24 από τα 1024 κανάλια. Ακόμα, μπορούμε να ρυθμίσουμε τον διαχωριστή χαμηλού επιπέδου (low lever discriminator) ο οποίος δεν μας δείχνει στο φάσμα όσα κανάλια έχουμε εμείς ρυθμίσει. Ωστόσο, αξίζει εδώ να τονιστεί ότι το σύστημα καταναλώνει χρόνο για να καταχωρήσει τα γεγονότα και απλά δεν τα εμφανίζει στο φάσμα, συνεπώς επιβαρύνουν τον νεκρό χρόνο (dead time) της μέτρησης μας.

- **Καρτέλα Shaping**

Στην καρτέλα Shaping έχουμε την δυνατότητα να ρυθμίσουμε τον χρόνο διαμόρφωσης (Peaking time) δηλαδή τον χρόνο όπου κόβεται ο

παλμός, ώστε το σύστημα να μην χάνει χρόνο να τον μετρά ολόκληρο, για να καταγραφεί ο επόμενος. Ο χρόνος διαμόρφωσης αντιπροσωπεύει έναν συμβιβασμό ανάμεσα στην επιθυμητή βέλτιστη ενεργειακή διακριτική ικανότητα (energy resolution, FWHM) και του ρυθμού καταγραφής γεγονότων (counting rate). Ακόμα, ενεργοποιούμε την απόρριψη των επικαλύψεων (Pile-Up Rejection(PUR)) και ρυθμίζουμε το κατώφλι του γρήγορου καναλιού (Fast Threshold) ,το οποίο αριθμητικά παριστάνει αριθμό καναλιών και τον γρήγορο χρόνο διαμόρφωσης (Fast Peaking Time).

- **Καρτέλα Gain**

Στην καρτέλα Gain μπορούμε να ρυθμίσουμε την τιμή της ενίσχυσης (gain) δηλαδή τα γεγονότα (counts) ανά κανάλι. Ουσιαστικά το gain αντιπροσωπεύει πώς απλώνεται και συμπιέζεται ένα φάσμα. Η ενίσχυση είναι αντιστρόφως ανάλογη της κλίμακας πλήρους ενέργειας (full scale energy), δηλαδή αν θέλουμε να διπλασιάσουμε την κλίμακα πλήρους ενέργειας, υποδιπλασιάζουμε την ενίσχυση. Η συνολική ενίσχυση είναι το γινόμενο του coarse * fine τα οποία συνδυάζονται κατάλληλα ώστε να μας δώσουν τη ζητούμενη ενίσχυση.

- **Καρτέλα Power**

Στην καρτέλα αυτή ρυθμίζουμε την θερμοκρασία στην οποία θα ψυχθεί ο ανιχνευτής μέσω του φαινομένου Peltier (Cooler Temperature), σε Kelvin . Μια θερμοκρασία 220 K είναι τυπική. Επιπρόσθετα, ρυθμίζουμε την Υψηλή Τάση Πόλωσης (High Voltage Bias) δηλαδή την τάση πόλωσης που παράγεται απο την τροφοδοσία υψηλής τάσεως. Κάθε ανιχνευτής έχει μια πόλωση που συνίσταται από τον κατασκευαστή.

- **Καρτέλα AUX misc**

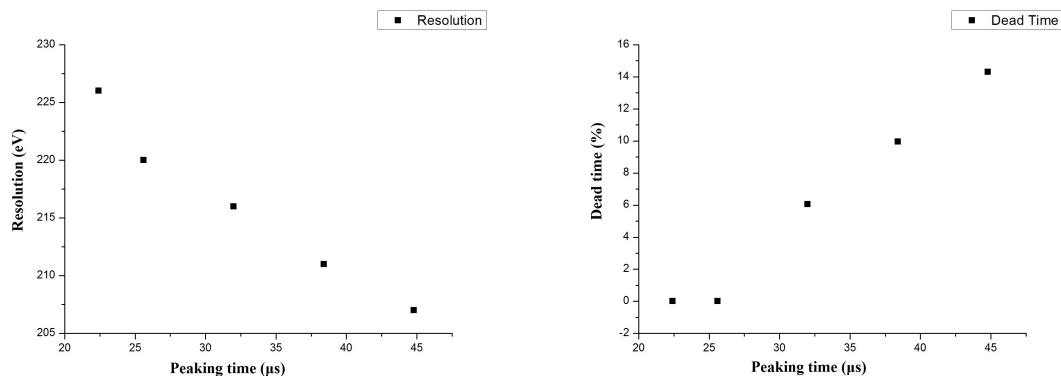
Στην καρτέλα αυτή έχουμε τρεις βοηθητικές εξόδους τάσης για τα σήματα που συναντώνται πιο συχνά. Η Shaped Output είναι πολύ χρήσιμη για να απεικονίζει το σχήμα του παλμού και να εντοπίζει πιθανές πηγές θορύβου. Η ADC Input χρησιμοποιείται για να επιβεβαιώσει ότι το κύκλωμα εισόδου είναι σωστά ρυθμισμένο. Τέλος, η Pile-Up χρησιμοποιείται για να δούμε τους παλμούς που επικαλύπτονται [5].

2.3.2 Βελτιστοποίηση Συστήματος

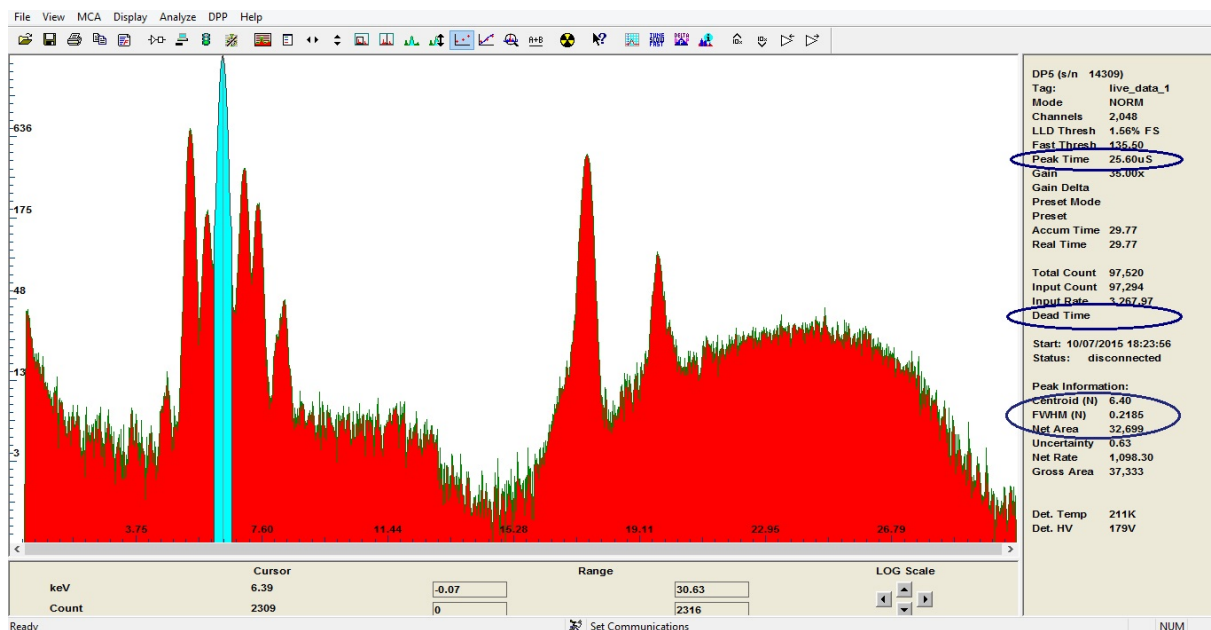
Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί το σύστημα μας να λειτουργεί με την μέγιστη αποτελεσματικότητα είναι αρκετοί, καθώς ανάλογα με τον στόχο που

βάζουμε πρέπει να αλλάζουμε και τις ρυθμίσεις. Στην προκειμένη περίπτωση, με τον ευθυγραμμιστή και τα φίλτρα που είχαμε ήδη τοποθετήσει, η διαδικασία που ακολουθήσαμε ήταν η εξής.

Αρχικά, αυξήσαμε τον αριθμό των καναλιών στα 2048 και την ενίσχυση από το 30 στο 35. Η αλλαγή αυτή προφανώς μας αύξησε τον νεκρό χρόνο στο 24%. Γενικά, ο νεκρός χρόνος υπολογίζεται από τον αριθμό των γεγονότων που χάνονται από το αργό κανάλι και για να θεωρούμε αξιόπιστες τις μετρήσεις μας πρέπει ο νεκρός χρόνος να είναι μηδενικός (οπωσδήποτε μικρότερος από 10%). Έτσι μειώνουμε τον χρόνο διαμόρφωσης στα 25,6μs και βλέπουμε τον νεκρό χρόνο να μειώνεται. Κάνουμε έναν έλεγχο για την ανάλυση του συστήματος μας και παρατηρούμε ότι στην κορυφή του Fe στο FWHM είναι 219 eV ενώ από τον κατασκευαστή δίνεται 195 eV στη κορυφή του Mn (δηλαδή η ανάλυση για την κορυφή του Fe πρέπει να είναι λίγο μεγαλύτερη από ότι στην κορυφή του Mn) , δηλαδή έχουμε επιτύχει μια πολύ καλή συμφωνία. Αυξάνουμε ολοένα και περισσότερο τον χρόνο διαμόρφωσης και ελέγχουμε τον νεκρό χρόνο και την ανάλυση του συστήματος και κάνοντας γραφικές παραστάσεις των μετρήσεων μας παρατηρούμε ότι :



αυξάνοντας τον χρόνο διαμόρφωσης μειώνεται η διακριτική ικανότητα (δηλαδή πηγαίνει προς την επιθυμητή τιμή) αλλά ταυτόχρονα αυξάνεται και ο νεκρός χρόνος. Επομένως, διαπιστώνουμε πειραματικά ότι πράγματι ο χρόνος διαμόρφωσης αντιπροσωπεύει έναν συμβιβασμό ανάμεσα στην επιθυμητή διακριτική ικανότητα και τον νεκρό χρόνο. Έτσι διαλέγουμε ως βέλτιστο χρόνο διαμόρφωσης τα 25.6μs που δεν έχουν καθόλου νεκρό χρόνο και δίνουν ανάλυση 219 eV στην κορυφή του Fe , όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.11, η οποία μας δείχνει το φάσμα σε λογαριθμική κλίμακα.



Εικόνα 2.11 Χρόνος Διαμόρφωσης - Νεκρός χρόνος - FWHM (ανάλυση)

Στη συνέχεια, κάναμε μεταβολές μόνο στο κατώφλι του αργού καναλιού για το οποίο γνωρίζουμε από τον κατασκευαστή ότι για τον ελάχιστο θόρυβο πρέπει να είναι από 1% μέχρι 20%. Έτσι, αλλάζοντας το κατώφλι του αργού καναλιού σε αυτό το εύρος και παρακολουθώντας τα συνολικά γεγονότα (γιατί το αργό κατώφλι επηρεάζει τον θόρυβο), την ανάλυση (η οποία δεν αλλάζει σημαντικά) και τον νεκρό χρόνο καταλήγουμε ότι η βέλτιστη τιμή για το κατώφλι του αργού καναλιού είναι 1%.

Το επόμενο που πρέπει να προσέξουμε είναι το κατώφλι του γρήγορου καναλιού. Παίρνοντας τιμές από 140 μέχρι 500 και παρακολουθώντας τον νεκρό χρόνο, την ανάλυση, τα γεγονότα που μετρώνται από το γρήγορο κανάλι του ανιχνευτή και τα συνολικά γεγονότα καταλήγουμε ότι η καλύτερη δυνατή ανάλυση με μηδενικό νεκρό χρόνο είναι για γρήγορο κατώφλι 140 κανάλια. Ακόμη, παρατηρήσαμε ότι τα συνολικά γεγονότα δεν αλλάζανε σε αντίθεση με τα εισερχόμενα στον ανιχνευτή γεγονότα τα οποία μειώνονταν όσο αυξάναμε το κατώφλι του γρήγορου καναλιού, το οποίο είναι αναμενόμενο.

Τέλος, η τελευταία παράμετρος που πρέπει να ρυθμίσουμε είναι ο γρήγορος χρόνος διαμόρφωσης, ο οποίος μπορεί να πάρει μόνο συγκεκριμένες τιμές από το πρόγραμμα 200, 400, 800, 1600, 3200. Παρακολουθώντας τον νεκρό χρόνο, την ανάλυση, τα εισερχόμενα γεγονότα και τα συνολικά γεγονότα καταλήγουμε ότι η βέλτιστη τιμή του γρήγορου χρόνου διαμόρφωσης είναι 200 ns.

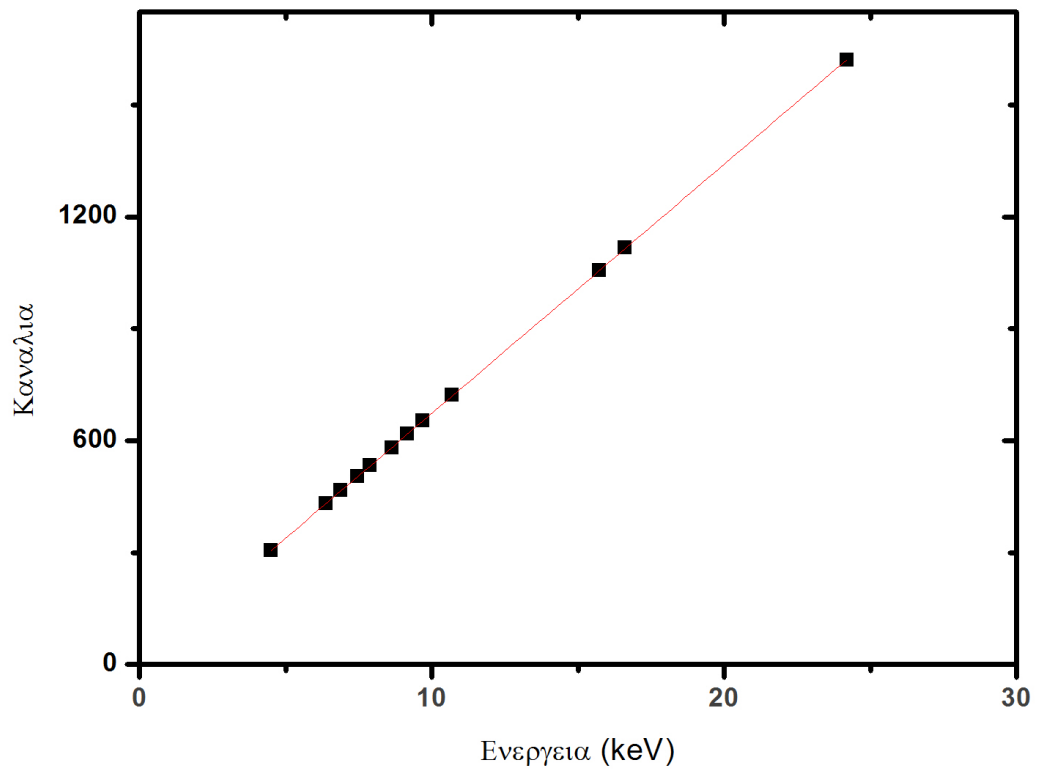
Επιπρόσθετα, ένας ακόμα παράγοντας που μας επιτρέπει να ελέγξουμε τον νεκρό χρόνο, τον ρυθμό των συνολικών γεγονότων και την ανάλυση είναι η τάση της πηγής. Μειώνοντας την τάση της πηγής έχουμε λιγότερα γεγονότα και με τον τρόπο αυτό μπορούμε να μην αυξήσουμε τον νεκρό χρόνο και να διατηρήσουμε την ανάλυση στα ίδια επίπεδα. Οι τιμές της τάσης που χρησιμοποιούμε εμείς ανήκουν στο εύρος 20-30 keV ανάλογα με τον στόχο.

2.3.3 Βαθμονόμηση Συστήματος

Η βαθμονόμηση του συστήματος ουσιαστικά αντιστοιχεί τα κανάλια σε ενέργειες. Έτσι, αν έχουμε καθαρούς (πρότυπους) στόχους από στοιχεία γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία σε ποιά ενέργεια θα εμφανιστεί η κάθε κορυφή και βλέπουμε από το φάσμα σε ποιο κανάλι εμφανίζεται η κάθε κορυφή, επομένως μπορούμε να πραγματοποιήσουμε την αντιστοιχία καναλιού και ενέργειας. Συγκεκριμένα, στην παρούσα πειραματική διάταξη χρησιμοποιήσαμε πρότυπους στόχους από τα στοιχεία που βλέπουμε στον παρακάτω πίνακα :

Στοιχείο	Κανάλι	Ενέργεια(keV)
Τιτάνιο (Ti)	306	4.510
Σίδηρος (Fe)	431	6.403
Κοβαλτίο (Co)	467	6.930
Νικέλιο (Ni)	504	7.477
Ψευδάργυρος (Zn)	581	8.638
Ζιρκόνιο (Zr)	1057	15.774
Νιόβιο (Nb)	1116	16.614
Ίνδιο (In)	1621	24.207
Χάφνιο (Hf)	533	7.898
Ιρίδιο (Ir)	618	9.173
Ιρίδιο (Ir)	722	10.706
Χρυσός (Au)	653	9.711

Για τα πιο βαριά στοιχεία χρησιμοποιούνται οι L_a και L_b κορυφές ενώ για τα πιο ελαφριά οι K_a και K_b , έτσι ώστε να καλύψουμε όσο πιο ευρύ φάσμα ενεργειών μπορούμε. Κάνοντας την γραφική παράσταση καναλιών ως συναρτήση της ενέργειας (Εικόνα 2.12) βλέπουμε ότι η σχέση τους είναι εξαιρετικά γραμμική με μικρά σφάλματα στις παραμέτρους, δηλαδή η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν $y = a + b * x$, με $b = 66.81$ [κανάλια/keV] με σφάλμα 0.06 [κανάλια/keV] και $a = 4.88$ [κανάλια] με σφάλμα 0.61[κανάλια].



Εικόνα 2.12 *Βαθμονόμηση Συστήματος*

Αξιίζει εδώ να αναφέρουμε ότι μια κορυφή του φάσματος για να την βαθμονομήσουμε αλλά και να την αναλύσουμε, δηλαδή για να την θεωρήσουμε αξιόπιστη, πρέπει να έχει καλή στατιστική, απαιτούμε δηλαδή το σχετικό σφάλμα \sqrt{N}/N , όπου N ο αριθμός των γεγονότων μέσα στην κορυφή, να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο.

3 Εφαρμογές

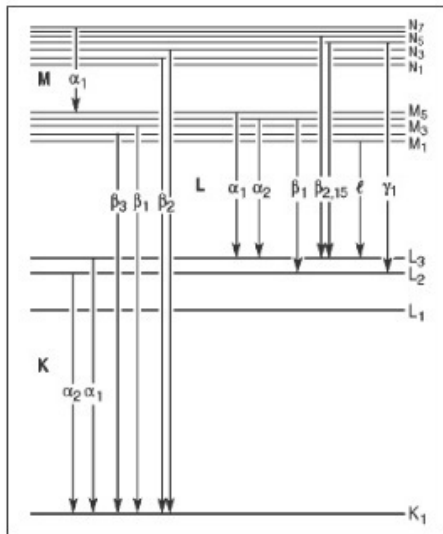
3.1 Ανάλυση Φάσματος

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετήσουμε τα φάσματα που παίρνουμε από τους υπό ακτινοβολήση στόχους, οπότε θεωρείται χρήσιμο να κατανοήσουμε τι πληροφορίες μας δίνει ένα φάσμα ακτίνων - X.

Αρχικά, όταν δημιουργηθεί μια οπή σε ένα εσωτερικό τροχιακό τότε αυτή καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο από κάποια άλλη στοιβάδα, δηλαδή συμβαίνει φωτονική αποδιέγερση. Έστω ότι υπάρχει μια οπή στην K στοιβάδα, τότε μπορεί να καλυφθεί από κάποιο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται αρχικά είτε στην L_2 είτε στην L_3 υποστοιβάδα. Ωστόσο, η οπή στην K στοιβάδα μπορεί να καλυφθεί και από ηλεκτρόνιο της M,N,... υποστοιβάδας. Στην Εικόνα 3.1 βλέπουμε κάποιες πιθανές μεταβάσεις και την ονοματολογία τους για αρχικές οπές στην K στοιβάδα και στις L υποστοιβάδες. Δηλαδή, αν η οπή αρχικά βρίσκεται στην L_3 υποστοιβάδα και καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο της M_1 υποστοιβάδας, τότε η μετάβαση ονομάζεται L_1 . Ωστόσο, δεν είναι δυνατές όλες οι μεταβάσεις καθώς υπάρχουν κάποιοι κανόνες επιλογής, οι οποίοι είναι:

$$\Delta n \neq 0, \Delta l = \pm 1, \Delta j = 0, \pm 1$$

όπου n είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός, l είναι ο κβαντικός αριθμός της τροχιακής στροφορμής και j είναι ο κβαντικός αριθμός της ολικής στροφορμής.



Τελική κατάσταση οπής	Αρχική κατάσταση οπής			
	K	L _I	L _{II}	L _{III}
L _I				
L _{II}	K α_{22}			
L _{III}	K α_{21}			
M _I			L η	L ζ
M _{II}	K β_{23}	L β_{24}		L ζ
M _{III}	K β_{21}	L β_{23}	L β_{17}	L δ
M _{IV}	K $\beta_{25'}$	L β_{10}	L β_{11}	L α_{22}
M _V	K $\beta_{25''}$	L $\beta_{9'}$		L α_{21}
N _I			L γ_{5}	L β_{6}
N _{II}	K $\beta_{22'}$	L γ_{2}		
N _{III}	K $\beta_{22''}$	L γ_{3}		
N _{IV}	K β_{24}		L γ_{1}	L β_{15}
N _V	K β_{24}			L β_{2}
N _{VI}			L ν	
N _{VII}			L ν	
O _I		L γ_{4}	L γ_{6}	L β_{7}
O _{II}	K δ_{22}	L γ_{4}		
O _{III}	K δ_{21}			
O _{IV}			L γ_{6}	L β_{5}
O _V				L β_{5}

Εικόνα 3.1 Πιθανότερες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις όταν δημιουργηθεί οπή σε έναν ατομικό φλοιό

Κάθε άτομο έχει την δική του ατομική δομή επομένως οι ενέργειες των φωτονίων που εκπέμπονται από τις φωτονικές αποδιεγέρσεις είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο. Αυτό έχει ως συνέπεια ότι η μέτρηση της ενέργειας των εκπεμπόμενων φωτονίων από τον στόχο επιτρέπει την ταυτοποίηση των στοιχείων που βρίσκονται μέσα στον στόχο. Συγκεκριμένα, ο τρόπος με τον οποίο εργαζόμαστε είναι ο εξής : για κάθε κορυφή που σχηματίζεται στο φάσμα προσδιορίζουμε την ενέργειά της, και συγκρίνουμε την τιμή της με αυτές της βιβλιογραφίας. Όταν ταυτοποιηθεί η τιμή τότε βρήκαμε το στοιχείο μέσα στο δείγμα μας. Με τον ίδιο τρόπο εργαζόμαστε για κάθε κορυφή στο φάσμα μας.

Ωστόσο, υπάρχει περίπτωση η τιμή της ενέργειας της κορυφής του φάσματος να μην ταυτοποιείται με καμία τιμή της βιβλιογραφίας. Σε αυτήν την περίπτωση εξετάζουμε το ενδεχόμενο η κορυφή αυτή να είναι κορυφή διαφυγής (escape peak). Αν η κορυφή αυτή δεν είναι ούτε κορυφή διαφυγής τότε μπορούμε να ελέγξουμε αν είναι κορυφή επικάλυψης. Οι κορυφές επικάλυψης εμφανίζονται λόγω της παρουσίας πολλών στοιχείων στο δείγμα και έχουν ως ενέργεια το άθροισμα των ενεργειών δύο άλλων κορυφών του φάσματος. Αυτό συμβαίνει όταν δύο φωτόνια εισέρχονται ακριβώς την ίδια χρονική στιγμή στον ανιχνευτή

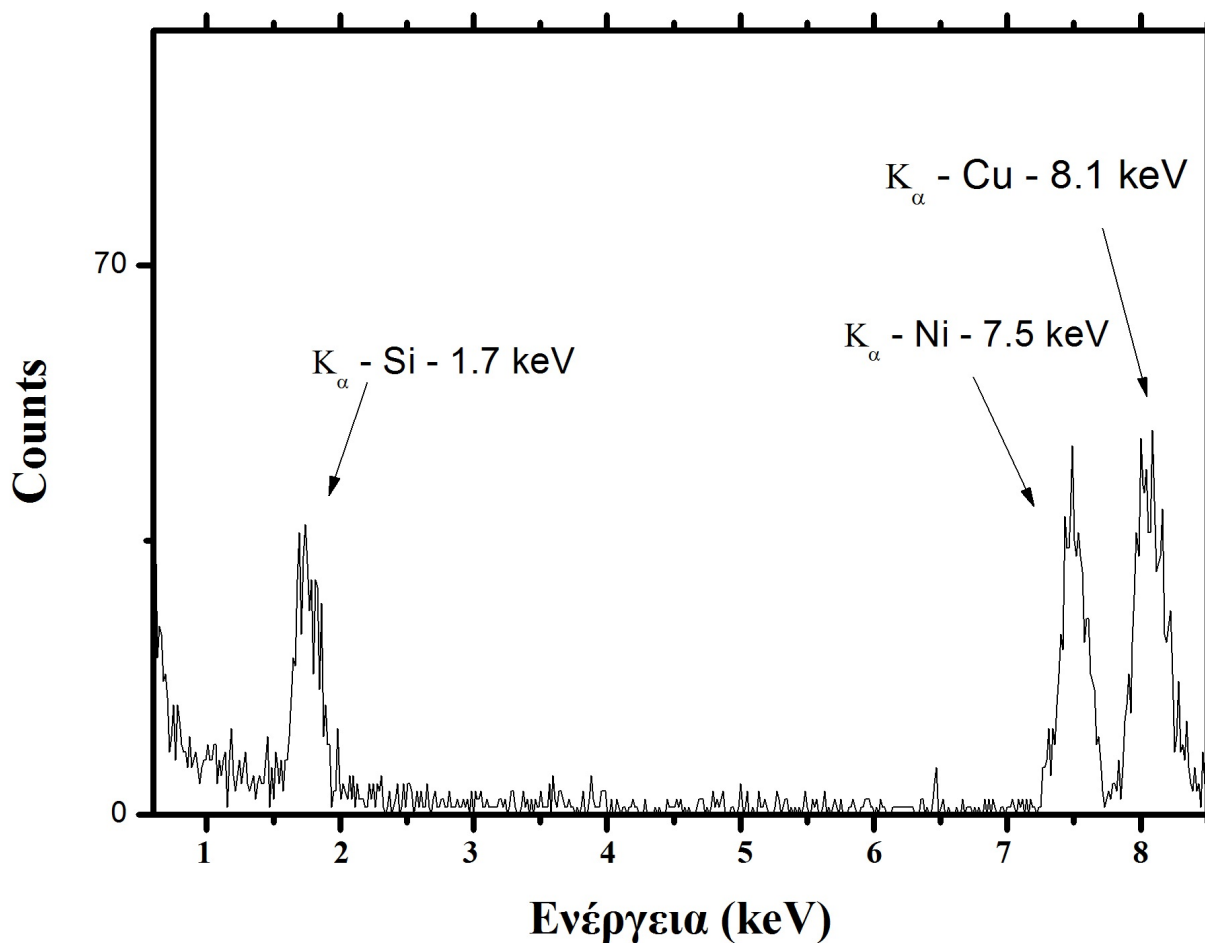
και δεν απορρίπτονται από αυτόν(pile-up rejection). Αν δεν ισχύει κανένα από τα δύο ενδεχόμενα που περιγράψαμε παραπάνω τότε μπορούμε να ελέγξουμε την βαθμονόμηση του συστήματος μας ή να ελέγξουμε αν η συγκεκριμένη κορυφή βρίσκεται στα όρια της βαθμονόμησης μας και σε αυτήν την περίπτωση η ενέργεια της δεν μπορεί να θεωρηθεί απολύτως αξιόπιστη.

Γενικά, για την ανάλυση των φασμάτων υπάρχουν πολλές μέθοδοι οι οποίες μεταβάλλουν την γενικότερη εικόνα του φάσματος. Αυτό συνεπάγεται την χρήση κάποιων τεχνικών που χρησιμοποιούν φίλτρα ώστε να μειώσουν τον θόρυβο ή το συνεχές υπόβαθρο. Στην επεξεργασία των φασμάτων συνήθως εφαρμόζονται ψηφιακά φίλτρα για την εξομάλυνση και την αναζήτηση κορυφών, τα οποία γίνονται καλύτερα κατανοητά στον χώρο Fourier . Ωστόσο, δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια τέτοια τεχνική στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας.

3.2 Ποιοτική Ανάλυση

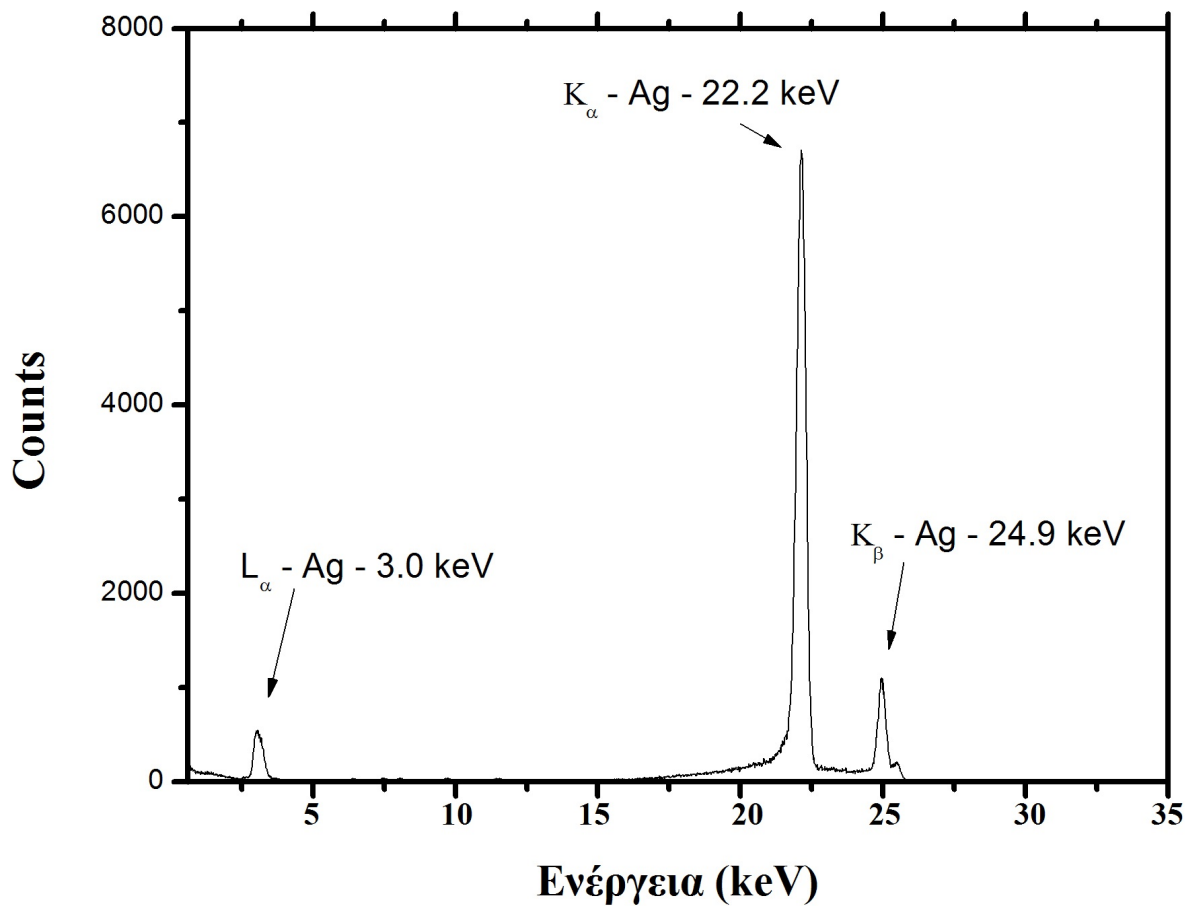
- Γνωστά δείγματα

Ο πρώτος στόχος που ακτινοβολήσαμε ήταν ένα κράμα το οποίο γνωρίζαμε ότι περιείχε Πυρίτιο (Si) με ατομικό αριθμό $Z = 14$, Νικέλιο (Ni) με ατομικό αριθμό $Z = 28$ και Χαλκό (Cu) με ατομικό αριθμό $Z = 29$. Το φάσμα του κράματος φαίνεται στην Εικόνα 3.2 και πράγματι διαπιστώνουμε ότι περιέχει αυτά τα τρία στοιχεία καθώς στο φάσμα εμφανίζονται οι κορυφές K_{α} του Πυριτίου, του Νικελίου και του Χαλκού στα $1.7keV$, $7.5keV$ και $8.1keV$ αντίστοιχα. Ακόμη παρατηρούμε ότι δεν βλέπουμε καμία από τις L κορυφές των τριών στοιχείων καθώς είναι κάτω από $1keV$ και επομένως είναι τόσο χαμηλοενεργειακές που δεν περνάνε ούτε το παράθυρο του ανιχνευτή ενώ υφίστανται και σημαντική ενδοαπορρόφηση και από τον ίδιο τον στόχο. Αξίζει να τονίσουμε ότι το πυρίτιο που φαίνεται στην Εικόνα 3.2 είναι το στοιχείο με τον χαμηλότερο ατομικό αριθμό ($Z=14$) που μπορέσαμε να μετρήσουμε. Πειραματικά διαπιστώσαμε ότι δεν είναι δυνατόν να μετρήσουμε αργίλιο ($Z=13$) με συμβατικό μετρητικό σύστημα.



Εικόνα 3.2 Φάσμα κράματος *Si, Ni, Cu*

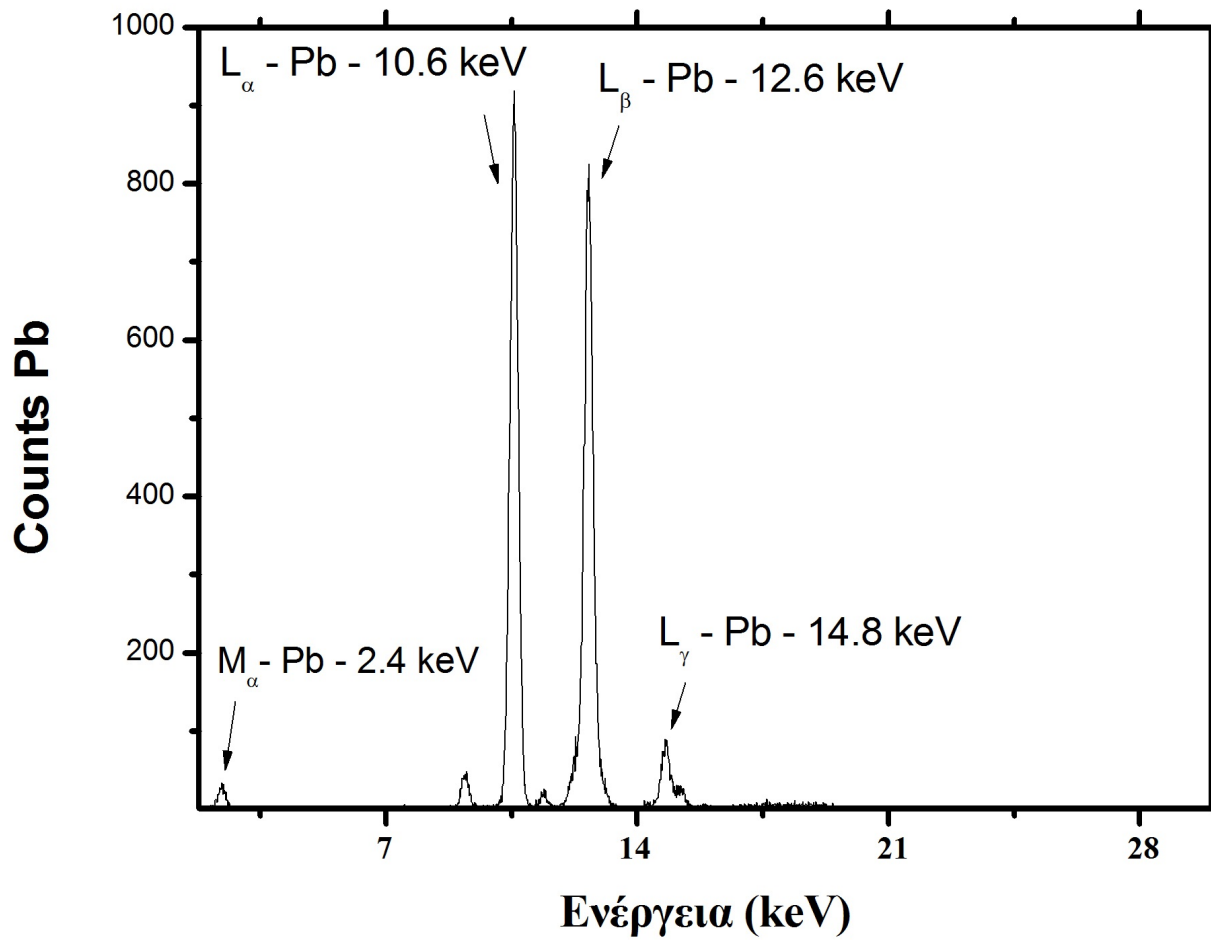
Έτσι επιβεβαιώνουμε τα στοιχεία του κράματος. Ο δεύτερος στόχος που ακτινοβολήσαμε ήταν καθαρός Άργυρος (Ag) με ατομικό αριθμό $Z = 47$ και το φάσμα φαίνεται στην Εικόνα 3.3. Στο φάσμα φαίνονται η κορυφή K_a στα 22.2keV με πολύ καλή στατιστική (188415 γεγονότα μέσα στην κορυφή), η K_b στα 24.9keV καθώς και η L_a στα 3.0keV . Επιπρόσθετα, δίπλα στην K_b κορυφή παρατηρούμε μια μικρή κορυφή που φαίνεται λίγο ενωμένη με την K_b κορυφή. Αυτή είναι η κορυφή $K_{b,2}$ στα 25.5keV , η οποία σχεδόν επικαλύπτεται με την K_b . Εν κατακλείδι, διαπιστώνουμε ότι στο φάσμα μας είναι ορατές και οι K και οι L αποδιεγέρσεις.



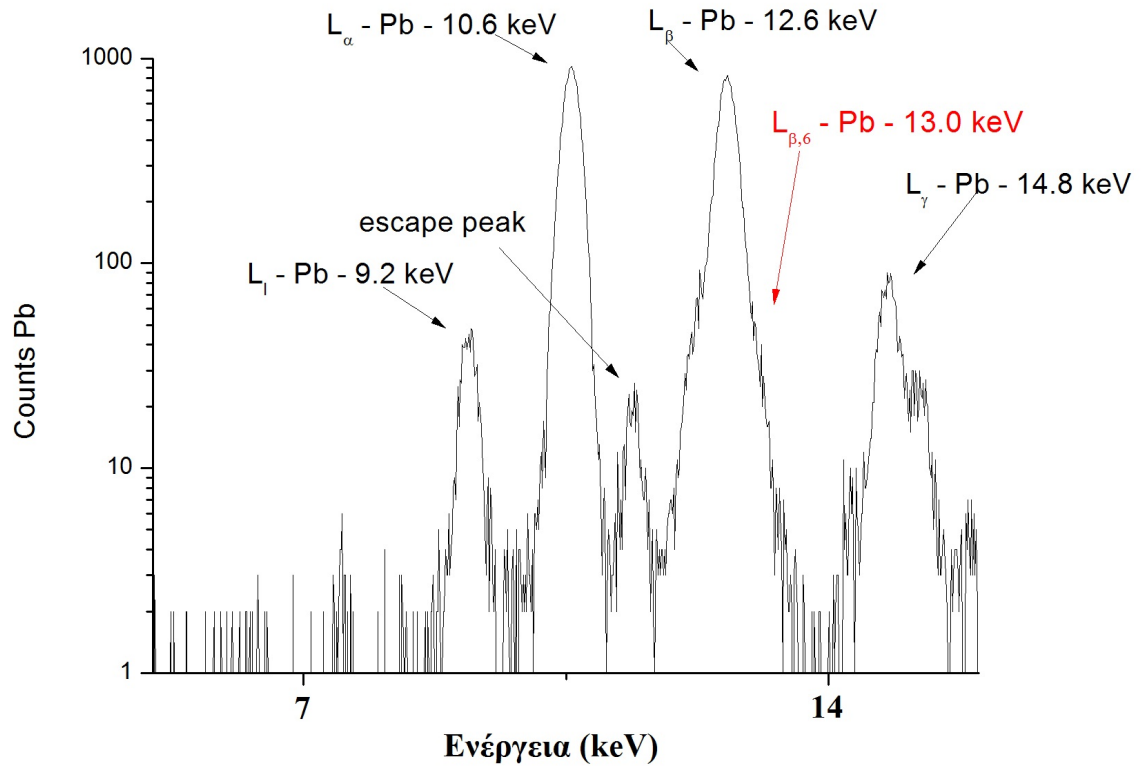
Εικόνα 3.3 Φάσμα καθαρού Αργύρου (Ag)

Ο επόμενος στόχος που ακτινοβολήσαμε ήταν καθαρός Μολυβδος (Pb) με ατομικό αριθμό $Z = 82$. Το φάσμα του φαίνεται στην Εικόνα 3.4 και βλέπουμε τις κορυφές L_α , L_β και L_γ στα 10.6keV , 12.6keV και 14.8keV αντίστοιχα. Μάλιστα, οι κορυφές L_α και L_β έχουν καλή στατιστική με την L_α να έχει περίπου 17300 γεγονότα και την L_β περίπου 18100. Ακόμη, παρατηρούμε ότι δεν βλέπουμε καμία κορυφή K του μολύβδου. Αυτό συμβαίνει διότι όλες οι κορυφές K του μολύβδου έχουν ενέργεια περίπου 80keV και είναι δύσκολο να διεγείρουμε τόσο μεγάλη ενέργεια (τα 85keV είναι επιπέδου ακτίνας γ). Αλλά έστω ότι βρίσκουμε τρόπο και την διεγείρουμε, υπάρχει πρόβλημα και στο να την καταγράψουμε καθώς ο ανιχνευτής μας είναι πυριτίου, δηλαδή έχει χαμηλή απόδοση στις πολύ

υψηλές ενέργειες. Επιπρόσθετα, στο φάσμα του μολύβδου παρατηρούμε ότι υπάρχουν τρεις ακόμα κορυφές στις οποίες δεν αναφερθήκαμε. Η πρώτη, η οποία εμφανίζεται στα 9.2keV είναι η L_I . Υπάρχει μια κορυφή δίπλα στην L_γ η οποία σχεδόν επικαλύπτεται και δεν είναι και πολύ καλά σχηματισμένη στα 15.2keV η οποία είναι η $L_{\gamma,3}$. Υπάρχει και μια ακόμα κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 11.4keV είναι κορυφή διαφυγής από την $L_{\beta,6}$ η οποία έχει ενέργεια 13.0keV , καθώς $(11.4 + 1.74) = 13.1\text{keV}$ δηλαδή περίπου 13.0keV . Η διαφορά 0.1keV δεν μας ενοχλεί καθώς η κορυφή δεν είναι πολύ καλά σχηματισμένη και δεν θεωρείται πλήρως αξιόπιστη. Ωστόσο η κορυφή $L_{\beta,6}$ δεν εμφανίζεται στο φάσμα επειδή περιλαμβάνεται στην κορυφή L_β στα 12.6keV καθώς οι ενέργειες τους είναι πολύ κοντινές. Αυτό φαίνεται πιο καθαρά στην Εικόνα 3.5 η οποία παριστάνει το φάσμα του μολύβδου σε λογαριθμική κλίμακα και φαίνεται καλύτερα η κορυφή L_β η οποία στα 13.0keV κάνει ένα μικρό κύρωμα. Η αδυναμία του συστήματος να ξεχωρίσει τις δύο αυτές κορυφές οφείλεται στην ενεργειακή διακριτική ικανότητα του συστήματος μας.



Εικόνα 3.4 Φάσμα καθαρού Μολύβδου (Pb)

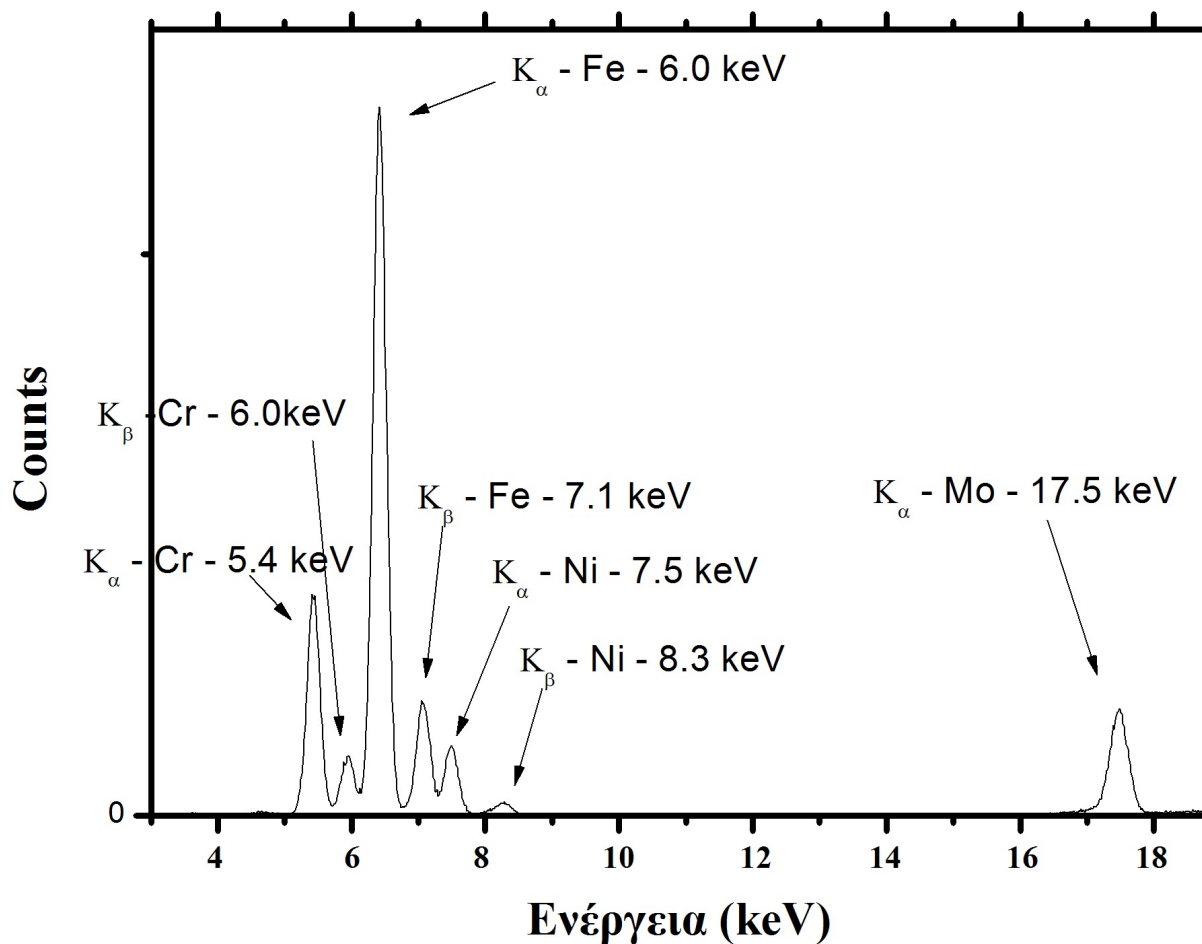


Εικόνα 3.5 Φάσμα καθαρού Μολύβδου (Pb) σε λογαριθμική κλίμακα

- **Άγνωστα δείγματα**

Το πρώτο άγνωστο δείγμα που ακτινοβολήσαμε ήταν ένα κράμα. Στην πραγματικότητα γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι πρόκειται για ανοξείδωτο χάλυβα αλλά σκοπός μας είναι να βρούμε ποιά μέταλλα περιέχει. Το φάσμα που πήραμε ήταν αυτό της Εικόνας 3.6. Όπως φαίνεται από το φάσμα το κράμα περιέχει σίδηρο (Fe), χρώμιο (Cr), νικέλιο (Ni) και μολυβδαίνιο (Mo). Επομένως, επιβεβαιώνουμε ότι το κράμα μας είναι ανοξείδωτος χάλυβας. Οι ανοξείδωτοι χάλυβες είναι κράματα σιδήρου - άνθρακα - χρωμίου και μπορεί να περιέχουν και άλλα κραματικά στοιχεία όπως νικέλιο, μολυβδαίνιο, μαγγάνιο κλπ. Στην περίπτωση μας περιέχει σίδηρο, χρώμιο, νικέλιο και μολυβδαίνιο. Είναι πιθανό το κράμα μας να περιέχει και άνθρακα τον οποίο εμείς με τον φθορισμό των ακτίνων - X

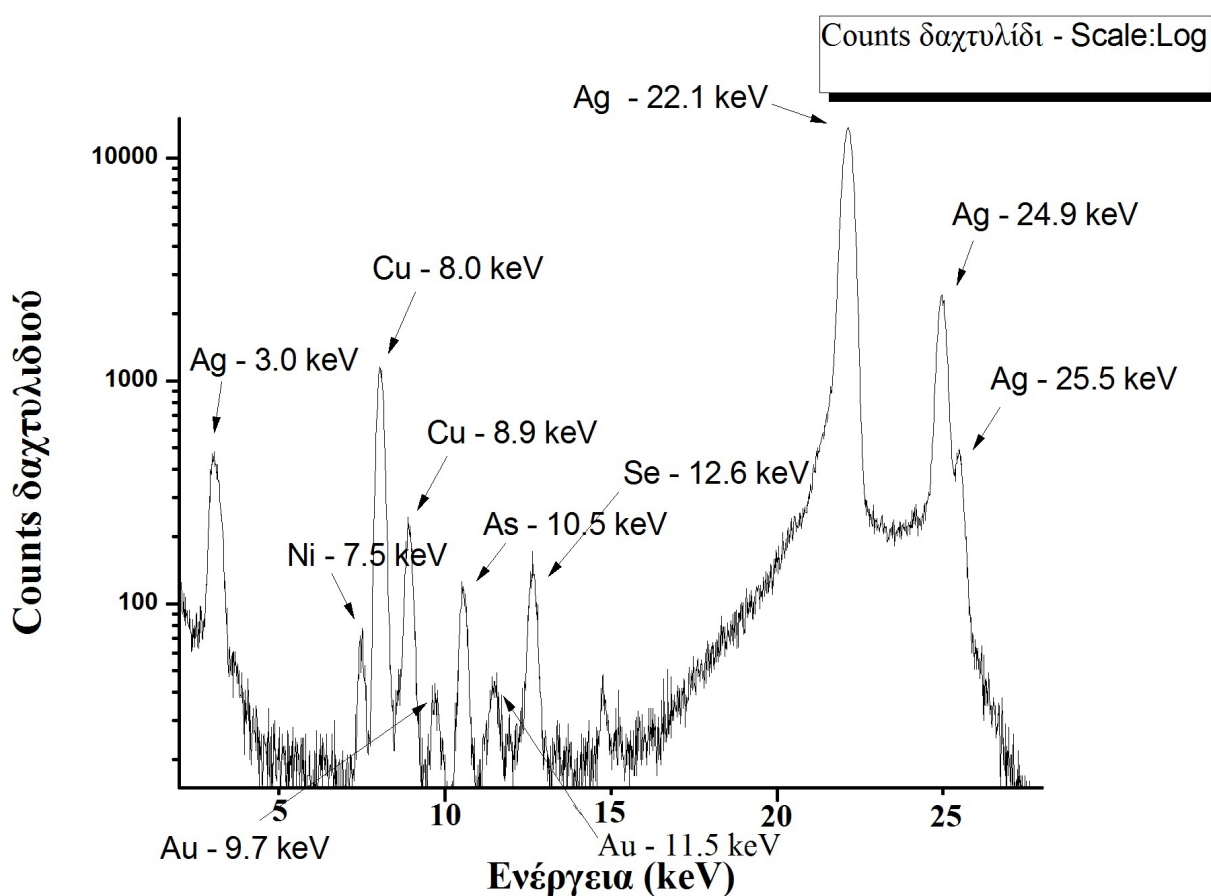
δεν μπορούμε να δούμε καθώς δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι ότι τον διεγείρουμε αφού έχει αιχμή απορρόφησης στα 0.3keV αλλά και να τον διεγείρουμε τόσο χαμηλοενεργειακές ακτίνες - X δεν θα περάσουν το παράθυρο του ανιχνευτή.



Εικόνα 3.6 Φάσμα κράματος

Ο επόμενος στόχος που ακτινοβολήσαμε ήταν ένα δαχτυλίδι. Το φάσμα του δαχτυλιδιού φαίνεται στην Εικόνα 3.7 σε λογαριθμική κλίμακα. Όπως φαίνεται το δαχτυλίδι έχει άργυρο (Ag), χαλκό (Cu), χρυσό (Au), νικέλιο (Ni), αρσενικό (As), και σελήνιο (Se). Το σελήνιο γενικά βρίσκεται ως πρόσμειξη σε ορυκτά θειούχων μετάλλων και παράγεται ως

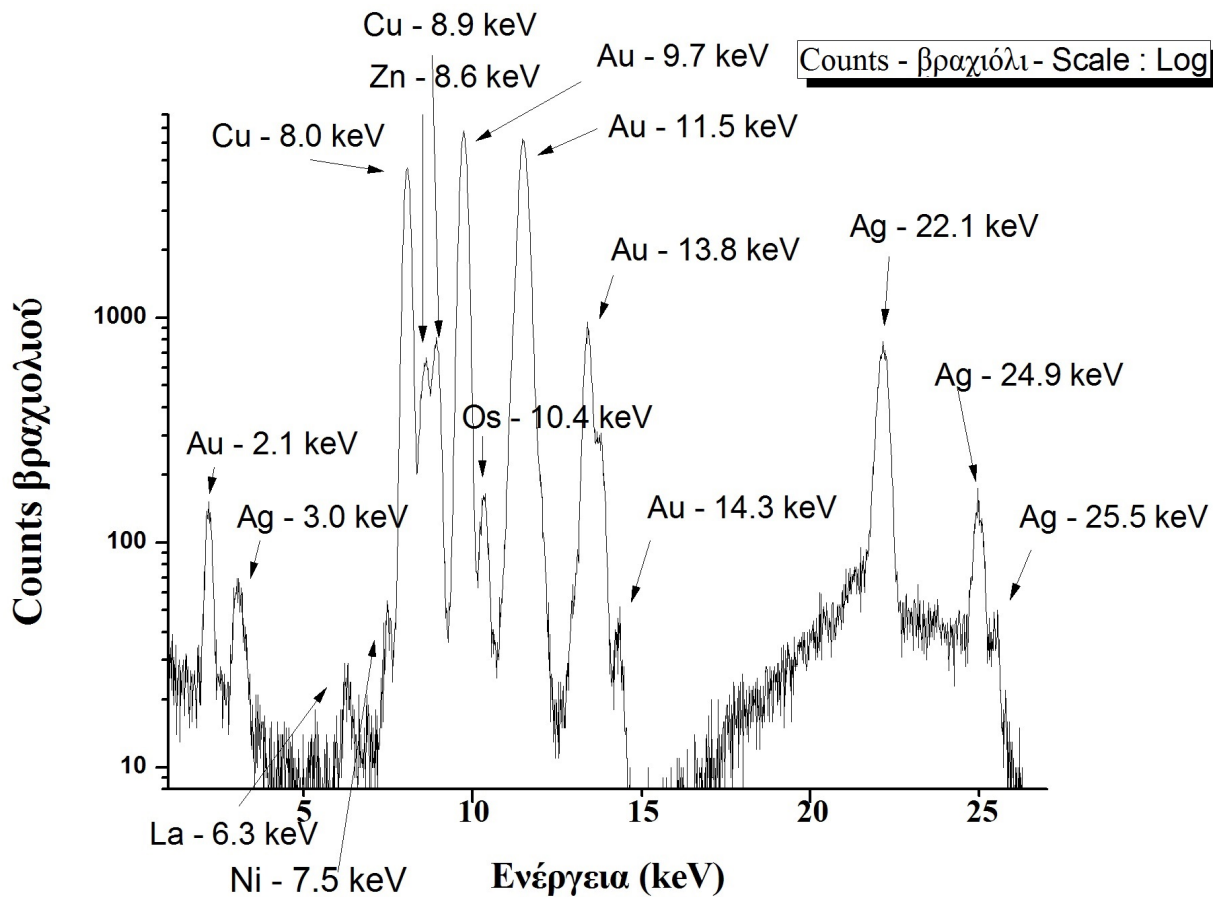
παραπροϊόν της επεξεργασίας αυτών των ορυκτών, περισσότερο κατά την παραγωγή του χαλκού, οπότε δεν μας παραξενεύει η εύρεσή του μέσα στο δαχτυλίδι. Επίσης, υπάρχει μια κορυφή στα 14.7keV η οποία είναι πιθανόν να είναι άθροιση των κορυφών του αργύρου στα 3.0keV και του χρυσού στα 11.5keV που μας δίνουν μια κορυφή στα 14.5keV . Η διαφορά των 0.2keV δεν μας ενοχλεί καθώς η κορυφή άθροισης δεν είναι καλά σχηματισμένη και δεν μπορούμε να αποφανθούμε ξεκάθαρα σε ποιά ενέργεια είναι η κορυφή της.



Εικόνα 3.7 Φάσμα Δαχτυλιδιού σε λογαριθμική κλίμακα

Στη συνέχεια ακτινοβολήσαμε ένα βραχιόλι. Το φάσμα του βραχιολιού φαίνεται στην Εικόνα 3.8 σε λογαριθμική κλίμακα και τα στοιχεία τα οποία βλέπουμε είναι χρυσός (Au), άργυρος (Ag), χαλκός (Cu) καθώς και ψευδάργυρος

(Zn), λανθάνιο (La), νικέλιο (Ni) και όσμιο (Os). Όλα τα στοιχεία που βρήκαμε μέσα στο βραχιόλι χρησιμοποιούνται για την κατασκευή κοσμημάτων οπότε θεωρούμε ότι η ανάλυση μας ήταν πλήρης.



Εικόνα 3.8 Φάσμα Βραχιολιού σε λογαριθμική κλίμακα

Επομένως, με βάση τα παραπάνω πειράματα και τις αναλύσεις τους μπορούμε να αποφανθούμε ότι βλέπουμε στοιχεία μικρού Z π.χ. πυρίτιο, μεσαίου Z π.χ. νικέλιο, χαλκό και άργυρο καθώς και υψηλού Z π.χ. χρυσό και μόλυβδο. Έτσι, καταλήγουμε ότι η μέθοδος φθορισμού ακτίνων - X μπορεί να μας δώσει ποιοτικά αποτελέσματα για οποιονδήποτε στόχο. Ωστόσο, η μέθοδος εμφανίζει αδυναμία στα πολύ ελαφριά στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z = 13$ και κάτω, δηλαδή δεν μπορεί να ανιχνεύσει αλουμίνιο και όλα τα ελαφρύτερα στοιχεία με

συμβατικά μετρικά συστήματα, δηλαδή αν δεν χρησιμοποιηθούν ανιχνευτές με υπέρλεπτο παράθυρο.

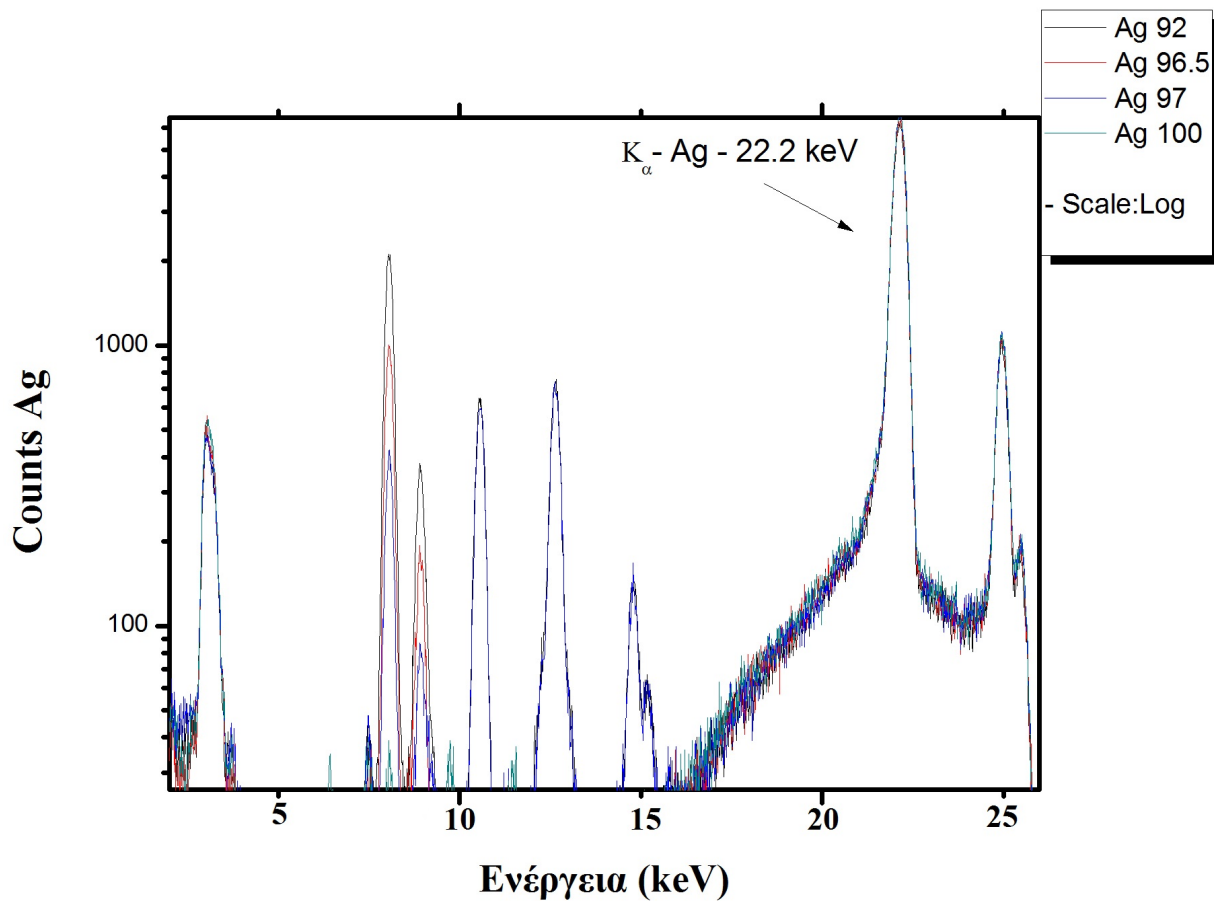
3.3 Ποσοτική Ανάλυση

Εν συνεχεία εκτελέσαμε κάποια πειράματα για να εξετάσουμε κατά πόσο μπορεί η μέθοδος φθορισμού ακτίνων - X να μας δώσει αξιόπιστα ποσοτικά αποτελέσματα. Η μέθοδος που επιλέξαμε ήταν η σύγκριση με δείγματα αναφοράς (standard samples). Εναλλακτικά, ποσοτικές μελέτες μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (fundamental parameters), η οποία βασίζεται σε πλήρη θεωρητική προσέγγιση που επιτρέπει τον υπολογισμό των θεωρητικών εντάσεων των ακτίνων - X που εκπέμπονται από κάθε στοιχείο ενός δείγματος γνωστής ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης.

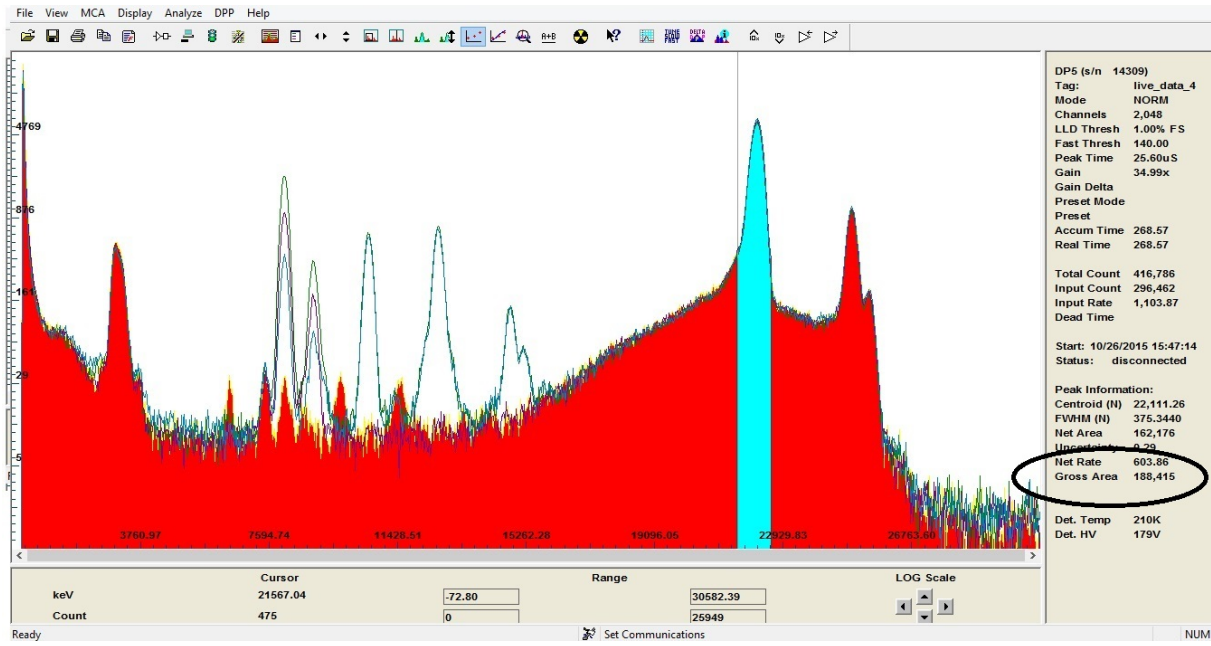
• Άργυρος

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήσαμε ήταν τέσσερα κράματα αργύρου με επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε άργυρο 92, 96.5, 97, 100. Επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε το 92% Ag και το 100% Ag ως δείγματα αναφοράς ενώ το 96.5% Ag και το 97% Ag ως άγνωστα δείγματα που επιδιώκουμε να προσδιορίσουμε την επί τοις εκατό περιεκτικότητά τους σε άργυρο. Αρχικά, πήραμε τα φάσματα και των τεσσάρων κραμάτων στον ίδιο χρόνο, στην ίδια γεωμετρία και με τις ίδιες ρυθμίσεις στον ανιχνευτή και την πηγή, τα οποία φαίνονται στην Εικόνα 3.9 σε λογαριθμική κλίμακα. Επιλέγουμε την κορυφή αργύρου με την καλύτερη στατιστική, στην περίπτωση μας η K_a , στην οποία θα βασιστούμε για την ανάλυση μας και βρίσκουμε πόσα γεγονότα περιέχει. Για να το κάνουμε αυτό χρησιμοποιούμε το πρόγραμμα καταγραφής του φάσματος και μαρκάρουμε την περιοχή που μας ενδιαφέρει και καταγράφουμε τα γεγονότα που περιέχει. Για το δείγμα καθαρού αργύρου (100%) η διαδικασία αυτή φαίνεται στην Εικόνα 3.10 από την οποία βλέπουμε ότι η κορυφή περιέχει 188415 γεγονότα. Να σημειωθεί εδώ ότι οι περιοχές αυτές επιλέχθηκαν πολύ προσεκτικά ώστε να είναι οι ίδιες για κάθε κράμα. Ωστόσο στην εικόνα 3.9 φαίνεται σαν όλα τα δείγματα να έχουν τον ίδιο αριθμό γεγονότων μέσα στην κορυφή K_a . Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει και φαίνεται έτσι λόγω της μικρής κλίμακας που χρησιμοποιήσαμε ώστε να φαίνεται όλο το φάσμα και οι διαφορές γίνονται ορατές όταν εστιάσουμε στην κορυφή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.11. Μέσω των δειγμάτων αναφοράς (επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε άργυρο 92%,100%) κατασκευάζουμε την γραφική παράσταση η οποία παριστάνει τα γεγονότα μέσα στην K_a κορυφή συναρτήσει της επί τοις εκατό περιεκτικότητας σε άργυρο, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 3.12. Η εξίσωση ευθείας η οποία προκύπτει

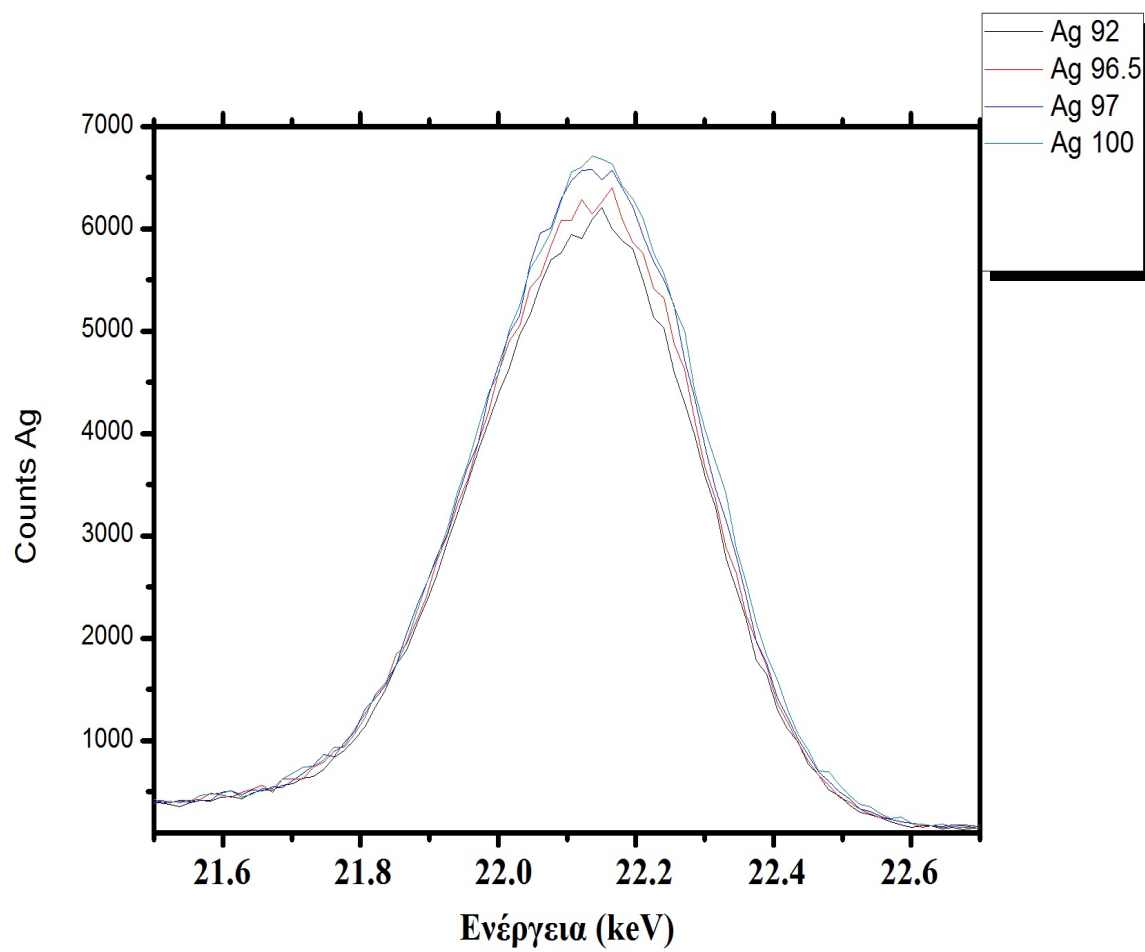
από τα δύο αυτά σημεία είναι της μορφής $y = a + b * x$ με $a = -1967.5$ και $b = 2081.125$. Στη συνέχεια, από τα φάσματα των άγνωστων δειγμάτων που έχουμε πάρει βρίσκουμε πόσα γεγονότα υπάρχουν μέσα στην εκάστοτε κορυφή K_a και από την γραφική παράσταση γεγονότων στην κορυφή K_a (Counts K_a) συναρτήσει της επί τοις εκατό (%) ποσότητας αργύρου βρίσκουμε την περιεκτικότητα των άγνωστων δειγμάτων σε άργυρο. Έτσι, το δείγμα που γνωρίζουμε ότι περιέχει 96.5% ποσότητα αργύρου πειραματικά βρήκαμε ότι περιέχει 95.2% ποσότητα αργύρου, και το δείγμα που περιέχει 97% ποσότητα αργύρου πειραματικά βρήκαμε ότι περιέχει 98.4%, δηλαδή αποκλίσεις από τις τιμές αναφοράς 1.3% και 1.4% αντίστοιχα. Επομένως, παρατηρούμε ότι έχουμε πολύ καλή προσέγγιση των τιμών περιεκτικότητας σε άργυρο. Να σημειώσουμε εδώ ότι στην γραφική παράσταση της Εικόνας 3.12 φαίνεται σαν τα άγνωστα σημεία να απέχουν πολύ από την ευθεία, δηλαδή να έχουν μεγάλο σφάλμα, αλλά κάτι τέτοιο όπως είδαμε δεν συμβαίνει και απλά η γραφική παράσταση είναι σε μικρή κλίμακα ώστε να βλέπουμε καθαρά τα πειραματικά σημεία.



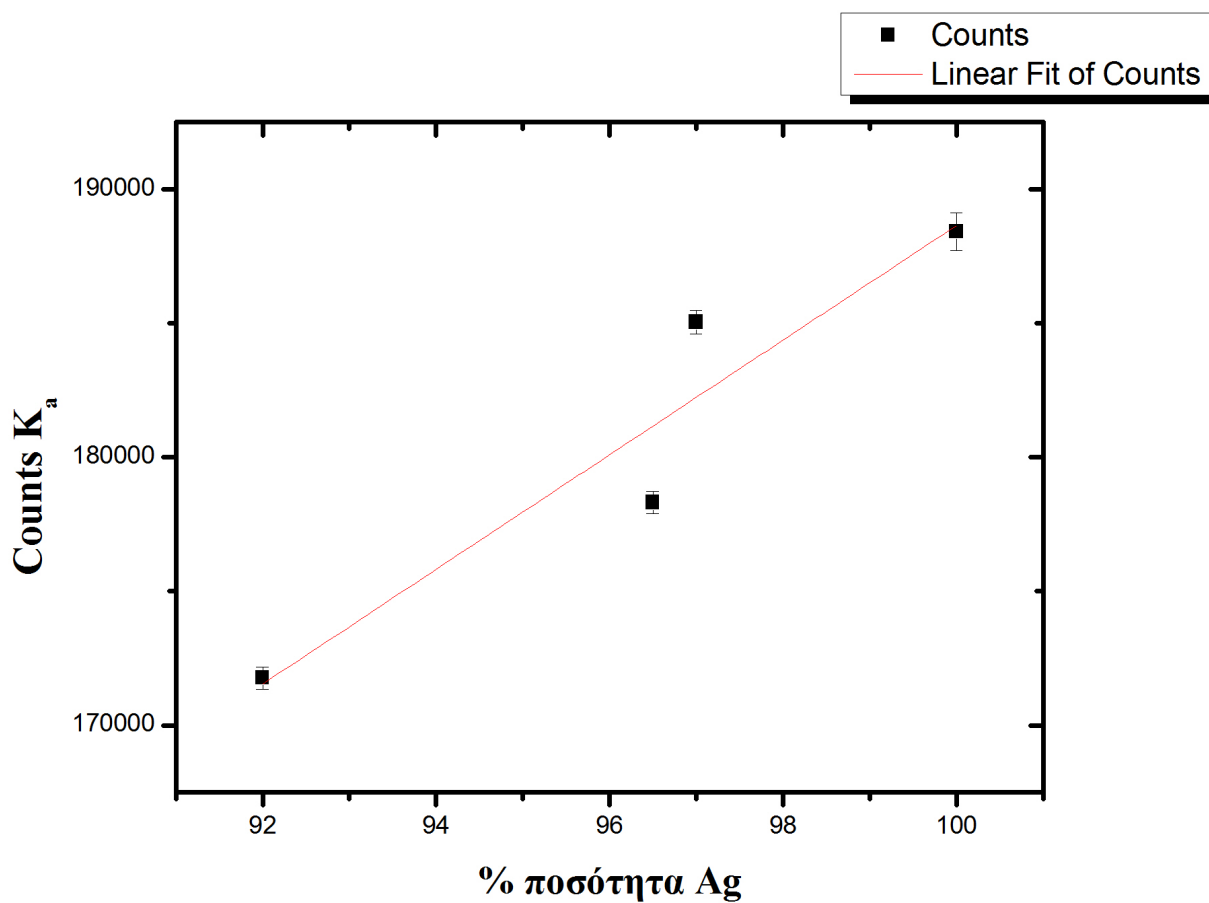
Εικόνα 3.9 Φάσματα γραμάτων αργύρου (Ag) σε λογαριθμική κλίμακα



Εικόνα 3.10 Εύρεση γεγονότων σε κορυφή K_a Αργύρου



Εικόνα 3.11 *Εστίαση στην κορυφή ανάλυσης (K_{α}) των φασμάτων αργύρου(Ag)*

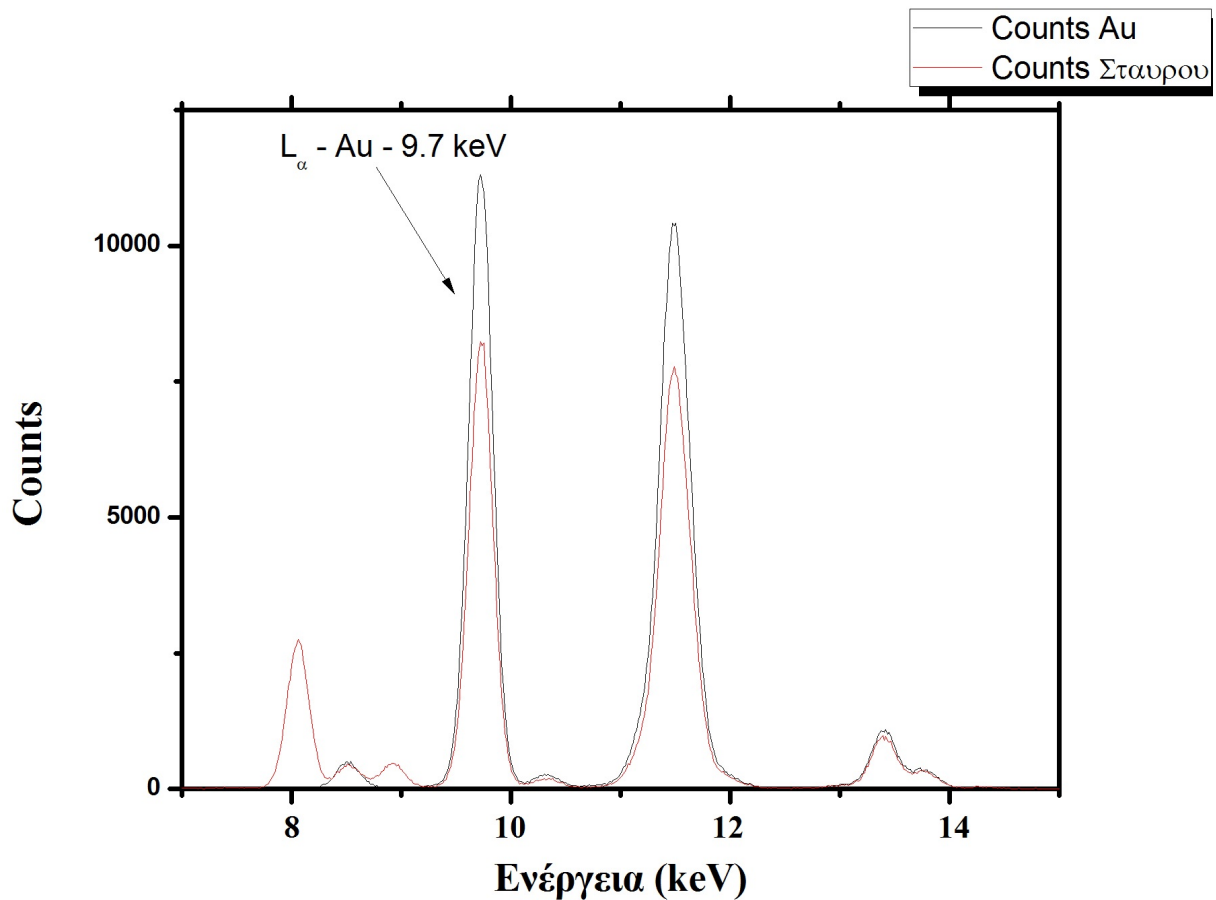


Εικόνα 3.12 Ποσοτικοποίηση αργύρου (Ag)

- Χρυσός

Το επόμενο στοιχείο που επιδιώξαμε να ποσοτικοποιήσουμε ήταν ο χρυσός. Το δείγμα αναφοράς ήταν καθαρός χρυσός (100%) και το άγνωστο δείγμα ήταν ένας σταυρός, ο οποίος φέρει χτύπημα από αργυροχρυσόχοο ότι περιέχει 75% ποσότητα χρυσού. Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία που ακολουθήσαμε και στην προηγούμενη περίπτωση και τα φάσματα τα οποία πήραμε φαίνονται στην Εικόνα 3.13. Η κορυφή στην οποία θα βασίσουμε την ανάλυση μας είναι η L_{α} του χρυσού η οποία φαίνεται στο φάσμα μας. Αυτή τη φορά έχουμε μόνο ένα δείγμα αναφοράς οπότε δεν χρειάζεται να κάνουμε γραφική παράσταση, παρά μόνο διαίρεση των γεγονότων στην κορυφή L_{α} . Στην κορυφή του καθαρού χρυσού

καταγράψαμε 206051 γεγονότα ενώ στην κορυφή του σταυρού 149156 γεγονότα. Έτσι πειραματικά βρίσκουμε 72.4% ποσότητα χρυσού στον σταυρό, δηλαδή απόκλιση από την τιμή αναφοράς 2.6%. Παρατηρούμε επομένως ότι η απόκλιση από την τιμή αναφοράς αυξήθηκε κατά περίπου 1.2% αλλά παρολαύτα η προσέγγιση της θεωρητικής τιμής είναι και πάλι πολύ καλή.



Εικόνα 3.13 Φάσματα χρυσού (Au)

Επομένως, πειραματικά διαπιστώνουμε ότι μπορούμε να κάνουμε ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο των δειγμάτων αναφοράς με πολύ καλή ακρίβεια αρκεί το δείγμα μας να είναι ομογενές και το άγνωστο, προς ανάλυση, δείγμα να έχει την ίδια βασική μήτρα με το δείγμα αναφοράς.

Η ομοιογένεια επιδιώκεται επειδή τα φωτόνια δεν μεταφέρουν πληροφορία βάθους (ασάφεια), αφού, σε ένα ανομοιογενές δείγμα έχουμε άνιση διείσδυση της προσπίπτουσας ακτίνας - X. Δηλαδή αν θέλουμε να αναλύσουμε ένα κράμα εις βάθος η ανάλυση με φθορισμό ακτίνων - X δεν θα μας δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε ποσοτικό επίπεδο. Για παράδειγμα, υπάρχει περίπτωση να πάρουμε το ίδιο φάσμα από έναν στόχο που περιέχει πυρίτιο μπροστά και χρυσό πίσω με ένα κράμα που περιέχει χρυσό σε μήτρα πυριτίου. Μερικώς αυτό το πρόβλημα μπορεί να επιλυθεί αν στην θέση του πυριτίου βάλουμε άργυρο. Τότε, στις δύο περιπτώσεις τα φάσματα θα είναι διαφορετικά καθώς στον στόχο με τον άργυρο μπροστά και τον χρυσό πίσω η δέσμη που βγαίνει από τον χρυσό θα είναι πολύ εξασθενημένη καθώς θα βγαίνει από πολύ μεγάλο βάθος και μάλιστα στην ακραία περίπτωση που ο άργυρος μπροστά έχει πολύ μεγάλο πάχος μπορεί να μην φτάσει καθόλου στον ανιχνευτή (εξαρτάται και από το όριο ανίχνευσης του ανιχνευτή). Αντίθετα στον στόχο χρυσού σε μήτρα αργύρου θα φαίνεται καθαρά η κορυφή του χρυσού καθώς είναι κατανεμημένος ομογενώς μέσα στο κράμα και άρα και στην επιφάνεια του. Εν γένει όμως, αυτή την αδυναμία των σωματιδίων γ δεν μπορούμε να την λύσουμε με μια μέτρηση, πρέπει να αλλάξουμε το φύλλο που μονοχρωματίζει την δέσμη ώστε να τροποποιήσουμε το φάσμα που στέλνουμε στο στόχο μας και έτσι να αλλάξουμε την ενδοαπορρόφηση που θα έχει το φάσμα αλλά και πάλι δεν θα πάρουμε μετρήσεις ακριβείας σε ποσοτικό επίπεδο σε σύγκριση βέβαια με τις πυρηνικές τεχνικές που χρησιμοποιούν φορτισμένα σωματίδια (RBS, ERGA, resonant PIGE, NRA).

Ακόμη, επιδιώκουμε το άγνωστο δείγμα με το δείγμα αναφοράς να έχουν την ίδια βασική μήτρα. Αυτό συμβαίνει διότι αν έχουν διαφορετική μήτρα σημαίνει ότι έχουν διαφορετικούς συντελεστές ενδοαπορρόφησης και, όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 1 μέσα από τον εκθετικό νόμο, η απώλεια ενέργειας της δέσμης επηρεάζεται από τον συντελεστή ενδοαπορρόφησης μ , επομένως κάθε υλικό προκαλεί διαφορετική απώλεια ενέργειας στην δέσμη, τόσο στην εξερχόμενη όσο και στην εισερχόμενη στο στόχο. Δηλαδή αν στην προκειμένη περίπτωση ο σταυρός περιείχε 25% χρυσό και 75% χαλκό τότε η ανάλυση δεν θα είχε ακρίβεια γιατί θα βλέπαμε τον χρυσό από πολύ μεγαλύτερο πάχος μήτρας χαλκού δηλαδή θα βλέπαμε άλλο πάχος στόχου. Αυτό θα συνέβαινε επειδή οι χαμηλοενεργειακές L του χρυσού θα έπρεπε να περάσουν κυρίως ένα πάχος από χαλκό και όχι από χρυσό που είχαν στο παράδειγμα μας, δηλαδή έχει να κάνει με το βάθος από το οποίο η ενδοαπορρόφηση δεν θα ήταν κρίσιμη. Δηλαδή, το βασικό στοιχείο της μήτρας καθορίζει τα χαρακτηριστικά του φάσματος. Εδώ αξίζει να σημειώσουμε ότι σαφώς υπάρχει και διαφορά στην διείσδυση του φάσματος εισόδου αλλά επειδή αυτό αφορά ενέργειες πολλών keV δεν είναι τόσο κρίσιμο όσο το βάθος από το οποίο μπορούν να εξέλθουν οι χαρακτηριστικές, χαμηλής ενέργειας ακτίνες - X που επιδιώκουμε.

Για να κατανοήσουμε εις βάθος τα προβλήματα που προκύπτουν στην πο-

σοτική ανάλυση θεωρείται χρήσιμο εδώ να κάνουμε μια σύντομη αναφορά στα φαινόμενα μήτρας. Αρχικά, η ποσοτική ανάλυση βασίζεται στο γεγονός ότι υπάρχει μια σχέση μεταξύ της έντασης φθορισμού των ακτίνων - X που προέρχονται από στοιχεία του δείγματος και των συγκεντρώσεων τους. Η σχέση αυτή ωστόσο δεν είναι απολύτως γραμμική λόγω των διαφορών στοιχείων ή της μήτρας που περιβάλλει κάθε άτομο του προς ανάλυση στοιχείου. Τα φαινόμενα που προκαλούν τα στοιχεία της μήτρας ονομάζονται φαινόμενα μήτρας. Τα φαινόμενα μήτρας είναι ο συνδυασμός των φαινομένων ενίσχυσης και απορρόφησης. Φαινόμενα ενίσχυσης έχουμε όταν η ακτίνα φθορισμού που έχει παραχθεί από στοιχείο μήτρας έχει αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρει το στοιχείο προς ανάλυση που βρίσκεται στο δείγμα. Αυτό συνήθως συμβαίνει όταν το προς ανάλυση στοιχείο είναι ελαφρύ και βρίσκεται σε μήτρα κάποιου βαριού στοιχείου. Αντίθετα, καθώς το δείγμα βομβαρδίζεται από ακτίνες - X συμβαίνουν τα φαινόμενα εξασθένησης καθώς η μήτρα απορροφά τις προσπίπτουσες ακτίνες - X της δέσμης αλλά και αυτές που εκπέμπονται από το προς ανάλυση στοιχείο. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει κατά κανόνα όταν η ενέργεια της δέσμης που έχει εκπεμφθεί από το προς ανάλυση στοιχείο έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την αιχμή απορρόφησης της μήτρας. Τότε απορροφάται η ενέργεια και έτσι μειώνεται η ένταση της δέσμης από το προς ανάλυση στοιχείο, σε αναλογία με την συγκέντρωση του στοιχείου της μήτρας που απορρόφησε την ενέργεια. Τα πιο συχνά φαινόμενα μήτρας συμβαίνουν για τις K_a γραμμές των στοιχείων μεσαίου ατομικού αριθμού και όταν ο ατομικός αριθμός των δύο στοιχείων διαφέρει κατά ένα ή δύο [2].

Στην ανάλυση των ακτίνων - X χρησιμοποιούνται τέσσερις διαφορετικοί τύποι παραμέτρων επιρροής (influence coefficients) για να διορθωθούν τα φαινόμενα μήτρας. Οι πιο κατάλληλοι για την ανάλυση μη ομογενών δειγμάτων ή όταν δεν είναι δυνατό να εξαλείψουμε άλλα προβλήματα όπως μέγεθος σωματιδίων είναι οι εμπειρικές παράμετροι επιρροής πολλών στοιχείων (Empirical Multi-Element Influence Coefficients). Βασίζονται στην πειραματική παρατήρηση του μεγέθους των συνολικών φαινομένων μήτρας (ενίσχυση και απορρόφηση) κάθε στοιχείου στο υπό ανάλυση στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο δείγμα, συμβολίζονται e_{ij} και μπορούν να προσδιοριστούν από τον αλγόριθμο των Lanchance - Traill. Οι τρόποι αντιμετώπισης των φαινομένων αυτών θα αποτελέσουν το αντικείμενο κάποιας μελλοντικής εργασίας, με τη χρήση αλγορίθμων που θα επιτρέπουν τη μελέτη της ποσοτικής στοιχειομετρίας ομογενών στόχων χωρίς τη χρήση φασμάτων πρότυπων στόχων αναφοράς.

4 Συμπεράσματα - Προοπτικές

Στην παρούσα εργασία, εγκαταστήσαμε μια καινούργια πειραματική διάταξη, κατασκευάσαμε μια ευέλικτη βάση για τους στόχους, βελτιστοποιήσαμε την λειτουργία του φασματομέτρου και εκτελέσαμε πειράματα ποιοτικής και ποσοτικής ανάλυσης, τα οποία μας έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα σε κάθε πείραμα. Επομένως, πλέον υπάρχει στο εργαστήριο Πυρηνικής Φυσικής μια αξιόπιστη συσκευή, βαθμονομημένη και έτοιμη για την εκτέλεση πειραμάτων.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαπιστώνουμε ότι στο επίπεδο της ποιοτικής ανάλυσης μπορούμε να εξάγουμε ικανοποιητικά συμπεράσματα για οποιονδήποτε στόχο αλλά αντιμετωπίζουμε πρόβλημα με τα πολύ ελαφρά στοιχεία. Στο επίπεδο της ποσοτικής ανάλυσης με την μέθοδο των δειγμάτων αναφοράς αντιμετωπίζουμε το πρόβλημα της ομοιογένειας του δείγματος και την ανάγκη της ίδιας μήτρας του άγνωστου δείγματος με το δείγμα αναφοράς. Ωστόσο, η ακρίβεια των μετρήσεων μας επηρεάζεται σε περιπτώσεις όπου το δείγμα μας δεν έχει λεία επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή αντιμετωπίζουμε πρόβλημα καθώς η επιφάνεια του αναλυόμενου δείγματος δεν τοποθετείται ακριβώς στο επίπεδο που τοποθετήθηκε το δείγμα αναφοράς κατά την βαθμονόμηση. Ακόμα και μια μικρή ασυμφωνία μεταξύ του επιπέδου αναφοράς και της αναλυόμενης επιφάνειας έχει σημαντική επίπτωση στις μετρούμενες ακτίνες - X οπότε κρίθηκε αναγκαία η μελέτη τέτοιων φαινομένων ανώμαλης επιφάνειας και έχει προταθεί και ένα θεωρητικό μοντέλο. Επίσης, παράγοντας που επηρεάζει την ακρίβεια των μετρήσεων μας είναι το μέγεθος των σωματιδίων καθώς η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Τα μεγέθη των σωματιδίων πρέπει να είναι μικρά και ίδια σε όλο το δείγμα αλλιώς μπορεί να διαπιστωθούν παραποιήσεις στα φάσματα. Για παράδειγμα, ακόμα και αν υπάρχει η ίδια συγκέντρωση αναλυόμενου στοιχείου στο δείγμα αν το δείγμα περιέχει λεπτά σωματίδια η συγκέντρωση του αναλυόμενου θα φανεί μεγαλύτερη απ' ό,τι αν το δείγμα περιέχει μεγαλύτερους κόκκους. Επομένως, για να μειωθούν τέτοια σφάλματα τα κοκκώδη δείγματα πρέπει να αλέθονται και να σχηματίζουν ένα ομοιόμορφο και μικρού κλάσματος σωματιδίων δείγμα [2].

Εν κατακλείδι, εξετάζοντας σφαιρικά την φασματοσκοπία ακτίνων - X θα μπορούσε κανείς να καταλήξει ότι φέρει μερικά πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα ως μέθοδος. Κάποια από αυτά είναι η σχετικά απλοποιημένη ανάλυση λόγω της απλότητας του φάσματος, η ποικιλία των μορφών που μπορεί να έχει το προς ανάλυση υλικό, καθώς μπορούμε να αναλύσουμε στερεά, υγρά, αέρια, σκόνη (διαπιστώθηκε πειραματικά), κλπ και σε κάποιες περιπτώσεις να αναλύσουμε δείγμα όπου παραπάνω από μια μορφές (φάσεις) συνυπάρχουν αλλά και το γεγονός ότι είναι πολύ γρήγορη και μη καταστρεπτική μέθοδος. Επιπρόσθετα, όπως διαπιστώσαμε μπορούμε να αναλύσουμε ένα μεγάλο εύρος στοιχείων ταυτόχρονα με πληροφορίες "ζωντανού" χρόνου και οι απαιτήσεις για την προ-

ετοιμασία του δείγματος είναι συνήθως μηδαμινές και τα συστήματα συνήθως περιλαμβάνουν δείγματα σε μια ποικιλία μεγεθών, σχημάτων και μορφών [1].

Η ευελιξία και η ευκολία στην χρήση της φασματοσκοπίας των ακτίνων - X ήδη αξιοποιείται σε μεγάλο βαθμό καθώς χρησιμοποιείται κατά κόρον φορητά σε διάφορους τομείς. Οι μελλοντικές βελτιώσεις των φορητών συσκευών φθορισμού ακτίνων - X (XRF) θα κατευθύνονται στο να μετατρέψουν τους αναλυτές σε συσκευές που λύνουν προβλήματα παίρνοντας αποφάσεις παρά στο να παράγουν αριθμούς. Ακόμα, κανείς μπορεί να είναι σίγουρος ότι η μελλοντική πρόοδος που θα γίνει στα ηλεκτρονικά και στην τεχνολογία των ανιχνευτών θα βρεί τρόπο να συμπεριληφθεί στις φορητές συσκευές και άρα στους αναλυτές ακτίνων - X. Μια τέτοια πρόοδος στα εργαλεία της φασματοσκοπίας ακτίνων - X θα οδηγήσει σε νέες εφαρμογές οι οποίες θα έρθουν να προστεθούν αλλά και να εξελίξουν τις ήδη υπάρχουσες [2].

Αναφορές

- [1] Rolf Woldseth, Ph.D., "X-Ray Energy Spectrometry" , 1973
- [2] Philip J Potts and Margaret West, "Portable X- ray Fluorescence Spectrometry : Capabilities for In Situ Analysis" , 2008
- [3] Rene E. Van Grieken and Andrzej A. Markowicz, "Handbook of X - Ray Spectrometry", Second Edition , 1984
- [4] Analytical Methods Committee Report, "Evaluation of Analytical Instrumentation : Part XX , Instrumentation for Energy Dispersive X - ray Fluorescence Spectrometry" , 2005
- [5] Amptek XRF Kit Manual
- [6] Glenn F. Knoll, "Radiation Detection and Measurement", Fourth Edition
- [7] Εργαστηριακές Ασκήσεις Ατομικής και Μοριακής Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, 6ο εξάμηνο, Άσκηση ΑΤ 3 "Ο νόμος του Moseley με τη μέθοδο των χαρακτηριστικών ακτίνων - X από ραδιενεργούς πυρήνες"