

**(2)**

***Zastosowanie fluorescencji  
rentgenowskiej wzbudzanej źródłami  
promieniotwórczymi do  
pomiarów grubości powłok***



**POLITECHNIKA WARSZAWSKA**

Wydział Fizyki, 2009 r.

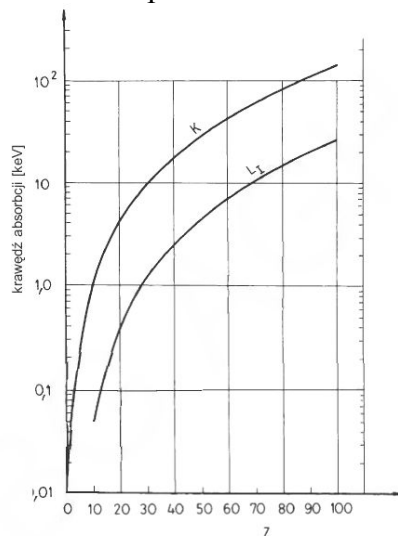
## Spis Treści

1. Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej (XRF) .....	2
2. Detekcja promieniowania fluorescencyjnego .....	3
3. Energetyczna zdolność rozdzielcza detektorów promieniowania X i gamma .....	7
4. Źródła promieniowania stosowane do wzbudzania promieniowania fluorescencyjnego. ....	9
5. Pomiary grubości powłok metodą fluorescencji rentgenowskiej.....	10
Literatura .....	11

## 1. Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej (XRF)

Jednym z rodzajów promieniowania wtórnego generowanego w materii pod wpływem promieniowania pierwotnego jest charakterystyczne fluorescencyjne promieniowanie X wzbudzanych atomów.

Wzbudzenie atomów następuje w wyniku zjawiska absorpcji fotoelektrycznej polegającego na wybijaniu przez fotony elektronów związanych na wewnętrznych powłokach elektronowych w atomach. Zjawisko takie może zajść na danej powłoce, na przykład K lub L w atomie pod warunkiem, że energia fotonów promieniowania pierwotnego (wzbudzającego) jest większa od odpowiedniej krawędzi absorpcji, to znaczy energii wiązania elektronu na danej powłoce. Krawędzie K i  $L_1$  absorpcji fotoelektrycznej w funkcji liczby atomowej  $Z$  absorbenta przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Krawędzie absorpcji fotoelektrycznej K i  $L_1$  (energii wiązania elektronów w atomie) w funkcji liczby atomowej  $Z$

Atom wzbudzony po emisji elektronu z któregoś z poziomów wewnętrznych jest układem niestabilnym. Powrót do stanu równowagi polega na „przeskoku” elektronu z poziomu wyższego na miejsce zwolnione po elektronie wyemitowanym. Na przykład, po wzbudzeniu atomu na poziomie K mogą nastąpić przejścia elektronowe z poziomów L, M itp., prowadzące z kolei do powstania wolnych miejsc na tych poziomach. Powoduje to dalsze przeskoki elektronów ze stanów coraz wyższych. Takie przegrupowania elektronów wewnątrz atomu zachodzą dopóty, dopóki atom jako całość nie osiągnie minimum energii potencjalnej dozwolonego przez zakaz Pauliego. Całe to zjawisko kaskadowego odwzbudzenia się atomu zachodzi na ogół w czasie rzędu  $10^{-8}$  sekundy.

Z każdym przeskokiem elektronu z poziomu wyższego na niższy związany jest ubytek energii, która może być wyemitowana w postaci fotonu charakterystycznego promieniowania X (fluorescencyjnego). Energie fotonów tego promieniowania są określone wzorem

$$(h\nu)_{j,i} = E_j - E_i \quad (1)$$

gdzie:

$E_j$ ,  $E_i$  – energie wiązania elektronów na poziomach  $j$ ,  $i$  między którymi nastąpiło przejście elektronu.

Ponieważ energie wiązania (krawędzie absorpcji) zależą jednoznacznie od liczby atomowej  $Z$  promieniującego atomu, przeto energia fotonów określonej linii

promieniowania fluorescencyjnego jest wielkością charakterystyczną dla każdego pierwiastka. Zależność tę można przedstawić w postaci:

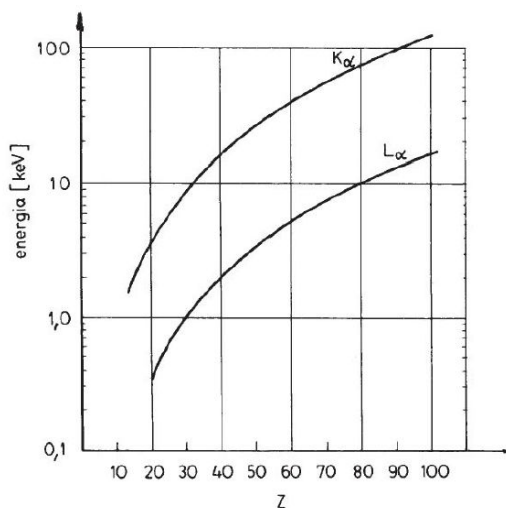
$$(h\nu)_{j,i} = a(Z-b)^2 \quad (2)$$

gdzie:

$Z$  – liczba atomowa promieniującego atomu,

$a, b$  – stałe.

Wyrażone wzorem (2) zależności dla linii  $K_\alpha$  i  $L_\alpha$  promieniowania fluorescencyjnego przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Energje linii emisyjnych  $K_\alpha$  i  $L_\alpha$  promieniowania  $X$  w funkcji liczby atomowej  $Z$  promieniującego atomu

Ta właściwość promieniowania charakterystycznego pierwiastków czyni ją przydatną do analizy składu substancji. Na wykorzystaniu tego promieniowania opiera się jedna z podstawowych radiometrycznych metod analizy składu chemicznego różnych materiałów, jaką jest rentgenowska analiza fluorescencyjna.

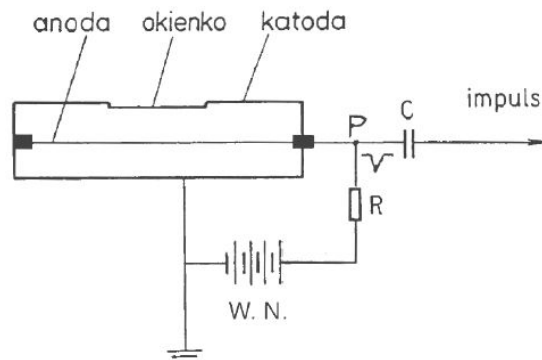
## 2. Detekcja promieniowania fluorescencyjnego

W analizie fluorescencyjnej wykorzystuje się metody detekcji zmieniające energię promieniowania na sygnały elektryczne w formie impulsów napięcia. Liczba impulsów rejestrowana w funkcji czasu daje informację o intensywności promieniowania które dociera do detektora. W pewnych typach liczników pomiar wysokości impulsów pozwala określać energię rejestrowanych fotonów. Wyróżnia się różne typy detektorów w zależności od sposobu absorpcji energii fotonu w detektorze oraz od zachodzących w nim efektów wtórnych. Najczęściej w analizie fluorescencyjnej stosowane są liczniki proporcjonalne, liczniki scyntylacyjne oraz detektory półprzewodnikowe.

Licznik proporcjonalny stanowi jeden z typów detektorów gazowych obok komory jonizacyjnej i licznika Geigera-Mullera. Różnią się one zakresami stosowanych napięć pracy oraz ciśnieniem i składem chemicznym gazu wypełniającego objętość czynną.

Liczniki proporcjonalne mają najczęściej postać kondensatora cylindrycznego lub pudełkowego. Elektrode wewnętrzną (anodę), zwaną elektrodą zbiorczą, tworzy cienki drut napięty na izolatorach w osi komory. Elektrode zewnętrzną (katodę) stanowią ścianki komory będące równocześnie częścią jej obudowy (rys. 3). Elektroda ta znajduje się zwykle na potencjale zerowym, a wysoki potencjał dodatni zasilający detektor jest

podawany na drut anody przez opór roboczy  $R$ . Wnętrze licznika wypełnia się różnymi mieszankami gazów w zależności od przeznaczenia detektora. Od właściwego doboru mieszanki gazowej zależy poprawność pracy licznika.



Rys. 3. Ogólny schemat układu detektora gazowego

W bocznej ścianie licznika znajduje się cienkie okienko (z berylu, miki lub tworzyw sztucznych) przez które promieniowanie mierzone wpada do objętości czynnej licznika. Foton o energii  $h\nu_0$  przechodząc przez licznik może ulec absorpcji w atomie gazu i uwolnić elektron o energii  $E_k = h\nu_0 - E_w$  gdzie  $E_w$  – energia wiązania elektronu w atomie. Wzbudzony w ten sposób atom wraca do stanu podstawowego, emitując z kolei foton charakterystycznego promieniowania bądź też elektron Augera o określonej energii kinetycznej. Energia elektronów Augera jest całkowicie absorbowana w gazie licznika, natomiast fotony charakterystycznego promieniowania X gazu mogą „uciekać” z przestrzeni czynnej licznika. Możliwa jest też bezpośrednia jonizacja gazu przez promieniowanie wchodzące do licznika na skutek rozproszenia komptonowskiego, jednak pomija się je ze względu na mały przekrój czynny na rozpraszanie w stosunku do absorpcji fotoelektrycznej.

Uwolniony z atomów gazu fotoelektron oraz elektron Augera jonizują dalsze atomy gazu. Powstaje w liczniku pewna liczba  $N_0$  par nośników ładunku w postaci jonów i elektronów  $N_0 = h\nu_0 / \varepsilon$  . gdzie  $\varepsilon$  - średnia energia potrzebna do wytworzenia jednej pary jon-elektron (zależy od rodzaju gazu).

Wytworzone ładunki poruszają się w polu elektrycznym licznika przyspieszając i zderzając się z atomami gazu. Natężenie pola zwłaszcza w pobliżu anody osiąga duże wartości i elektrony mogą uzyskiwać energie przewyższające energię jonizacji atomów gazu. Następuje jonizacja wtórna o charakterze lawinowym. Proces ten nazywamy wzmocnieniem gazowym. Ilościową miarą tego rodzaju wzmocnienia jest współczynnik wzmocnienia gazowego  $M$  zdefiniowany wzorem

$$M \stackrel{def}{=} \frac{N}{N_0} \quad (3)$$

gdzie:

$N$  – całkowita liczba par nośników ładunku zbieranych na elektrodach,

$N_0$  – liczba par nośników wytworzonych w procesie jonizacji pierwotnej.

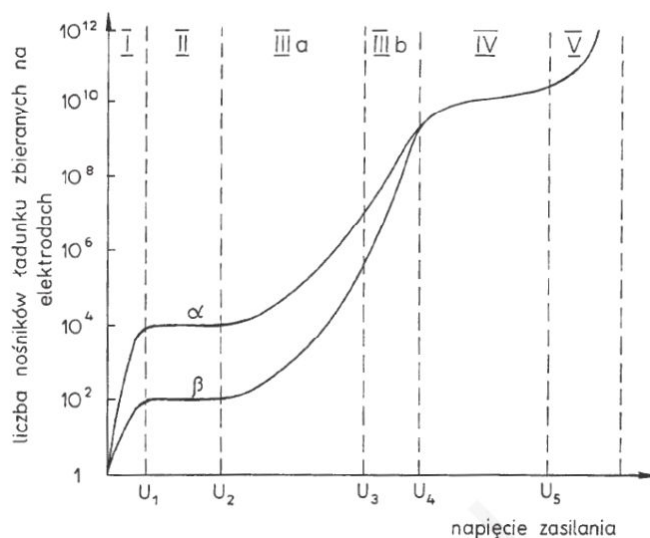
Współczynnik wzmocnienia gazowego zależy silnie od napięcia pracy, rodzaju i ciśnienia gazu oraz od parametrów geometrycznych licznika. Ponieważ liczba jonów  $N_0$  wytworzonych przez promieniowania X w liczniku jest stosunkowo mała więc w celu uzyskania dostatecznie wysokich impulsów należy zapewnić możliwie duże wzmocnienie gazowe. Możliwość taką stwarza zastosowanie odpowiedniej mieszanki gazów. Jako

główny składnik mieszaniny gazowej stosuje się jeden z gazów szlachetnych, argon, krypton lub ksenon. Są to gazy ciężkie a więc zapewniające dostatecznie silną absorpcję promieniowania w objętości czynnej licznika. Do detekcji bardzo miękkiego promieniowania X korzystniej jest stosować liczniki napełnione neonem.

Domieszka gazu wieloatomowego lub innych gazów, do gazu szlachetnego zapobiega szkodliwym procesom występującym w pobliżu katody (wybijanie fotoelektronów z katody, rekombinacja jonów gazu na katodzie), które mogą prowadzić do pojawienia się dodatkowych fałszywych impulsów oraz pozwala uzyskać duże wzmocnienie gazowe. Wskutek ruchu elektronów i jonów w liczniku w jego obwodzie przepływa prąd powodujący impulsowy spadek potencjału na oporze  $R$  (Rys. 3). Amplituda tego impulsu zależy między innymi od liczby zebranych ładunków. Istotny jest fakt, że przy odpowiednim potencjale anody amplituda otrzymywanych impulsów może zależeć liniowo od energii fotonu rejestrowanego promieniowania zaabsorbowanej w gazie licznika.

Ponieważ amplituda impulsów w liczniku proporcjonalnym jest stosunkowo mała, nie przekraczająca kilku miliwoltów, liczniki te wymagają specjalnych przedwzmacniaczy. Ponadto silna zależność amplitudy impulsów od napięcia pracy licznika powoduje, że w pomiarach spektrometrycznych liczniki te wymagają dobrej stabilizacji wysokiego napięcia zasilania.

Przy obniżaniu napięcia na liczniku pole elektryczne staje się za słabe na wywołanie jonizacji lawinowej. Detektor pracuje wówczas jako komora jonizacyjna w której nie występuje wzmocnienie gazowe. Z drugiej strony przy zbyt dużych napięciach przechodzimy najpierw do zakresu ograniczonej proporcjonalności (Rys.4) a następnie do zakresu wyładowań jakie zachodzą w licznikach Geigera-Mullera. Impulsy stają się wówczas znacznie wyższe i niezależne od energii fotonów absorbowanych w liczniku.



Rys. 4. Zakresy napięcia w gazowych detektorach jonizacyjnych: I - zakres rekombinacji; II - zakres komory jonizacyjnej; III a - zakres proporcjonalności; III b - zakres ograniczonej proporcjonalności; IV - zakres geigerowski; V - zakres wyładowania ciągłego

Rysunek Rys. 4 przedstawia graficznie zakresy pracy różnych liczników gazowych przy rejestracji promieniowania alfa i beta. Dla fotonów promieniowania X i gamma wykres jest podobny tylko liczba nośników ładunku odpowiednio niższa.

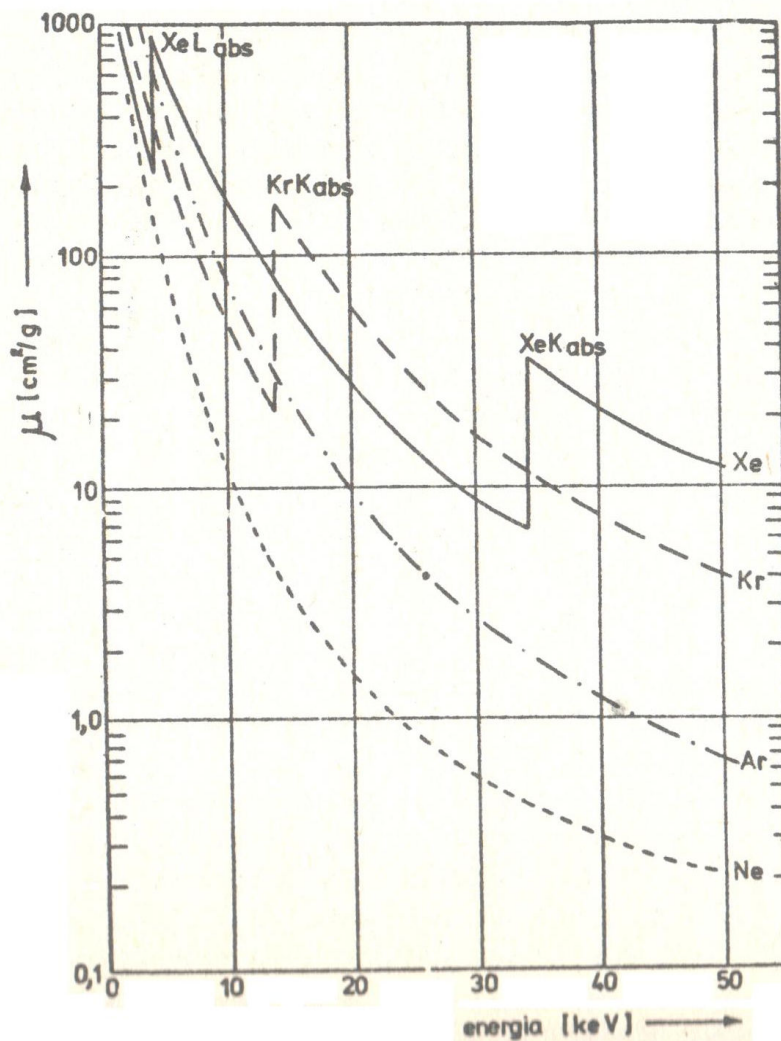
W licznikach proporcjonalnych poza impulsami odpowiadającymi energii kwantów promieniowania mierzonego pojawiają się dodatkowe impulsy, tworzące tzn „**pik ucieczki**” o amplitudzie mniejszej w stosunku do piku głównego, którego amplituda jest proporcjonalna do sumarycznej energii kinetycznej fotoelektronów i elektronów Augera jonizujących gaz w liczniku. Ponieważ emisja elektronów Augera jest tylko możliwym ale nie koniecznym sposobem powrotu atomu wzbudzonego do stanu podstawowego, może zamiast elektronów Augera wystąpić emisja charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego gazu. Promieniowanie to jest słabo pochłaniane w gazie licznika i jego część ucieka. W związku z tym część impulsów wytworzonych w liczniku ma amplitudy mniejsze w stosunku do głównej liczby impulsów. Powstaje pik zwany **pikiem ucieczki** przesunięty w stosunku do piku głównego o energię promieniowania charakterystycznego gazu wypełniającego licznik. Ponieważ za piki ucieczki „odpowiedzialne” jest promieniowanie charakterystyczne gazu mogą one występować przy detekcji promieniowania o energiach przewyższających krawędź absorpcji fotoelektrycznej gazu licznika. Wartości tych krawędzi dla gazów stosowanych w licznikach proporcjonalnych oraz energetyczne przesunięcie piku ucieczki w stosunku do piku głównego przedstawia Tabela 1.

***Tabela 1** Krawędzie absorpcji fotoelektrycznej i wydajności fluorescencji dla poziomu K gazów szlachetnych stosowanych w licznikach proporcjonalnych oraz energetyczne przesunięcie  $\Delta E$  piku ucieczki od piku głównego w tych licznikach.*

<b>Gaz</b>	<b>Z</b>	<b><math>K_{\text{abs}}</math> [keV]</b>	<b><math>\omega_f</math></b>	<b><math>\Delta E</math> [keV]</b>
<b>Ne</b>	10	0,87	0,008	0,8
<b>Ar</b>	18	3,2	0,097	2,9
<b>Kr</b>	36	14,32	0,629	12,6
<b>Xe</b>	54	34,58	0,876	29,8

W Tabeli 1 podano również wartość **wydajności fluorescencji**  $\omega_f$ , którą definiuje się jako stosunek liczby fotonów promieniowania fluorescencyjnego danej serii (np. K) emitowanych w określonym czasie do liczby wszystkich atomów wzbudzonych w tym czasie na tym poziomie (K). Od wartości tej zależy stosunek wysokości piku ucieczki do piku głównego. Wydajność fluorescencji rośnie z liczbą atomową Z. Zatem im cięższy jest gaz wypełniający licznik tym wyższy będzie pik ucieczki w stosunku do piku naturalnego. W związku z tym w licznikach neonowych pików tych praktycznie się nie obserwuje. W licznikach z ksenonem natomiast pik ucieczki przewyższa około trzykrotnie pik główny.

W pomiarach z użyciem detektorów proporcjonalnych interesująca jest nie tyle wydajność fluorescencji lecz przede wszystkim **wydajność detekcji**. Definiuje się ją jako stosunek liczby fotonów rejestrowanych przez detektor do liczby fotonów wpadających w tym czasie do objętości czynnej licznika. Ponieważ główną rolę w detekcji promieniowania X odgrywa absorpcja fotoelektryczna fotonów w gazie licznika a ona zależy od masowego współczynnika absorpcji  $\mu$  oraz masy powierzchniowej  $m$  ( $m = \rho d$  gdzie  $\rho$  - gęstość gazu,  $d$ -wymiar licznika w kierunku padania wiązki), więc ilościowym wskaźnikiem wydajności wewnętrznej detektora jest iloczyn  $\mu\rho$ . Jako wskaźnik wydajności różnych liczników o tych samych parametrach geometrycznych i tym samym ciśnieniu gazu można przyjąć w przybliżeniu sam masowy współczynnik absorpcji gazu licznika. Zależność wartości tych współczynników od energii promieniowania X dla różnych gazów przedstawia Rys 5.



Rys. 5 Masowe współczynniki absorpcji promieniowania X w gazach licznikowych w funkcji energii fotonów.

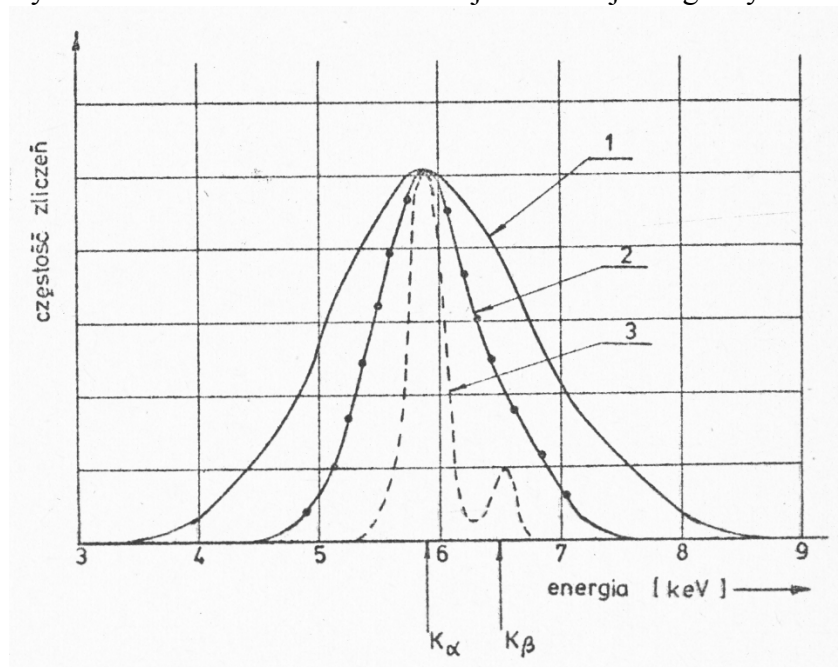
Wielkość masowego współczynnika absorpcji gazu nie jest całkowicie miarodajnym czynnikiem dla doboru najlepszego wydajnościowo licznika proporcjonalnego. W analizie fluorescencyjnej istotnym parametrem licznika jest jego wydajność w pikie głównym odpowiadającym energii promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka natomiast opisany współczynnik  $\mu$  określa wydajność detekcji łącznie z pikiem ucieczki. Na przykład dla ksenonu wysoka absorpcja w gazie promieniowania o energii powyżej 34,6 keV nie świadczy o dużej wydajności w pikie głównym ponieważ duża część energii pozostaje w pikie ucieczki. Dlatego liczniki ksenonowe używa się zwykle do detekcji promieniowania o energiach poniżej 34 keV.

### 3. Energetyczna zdolność rozdzielcza detektorów promieniowania X i gamma.

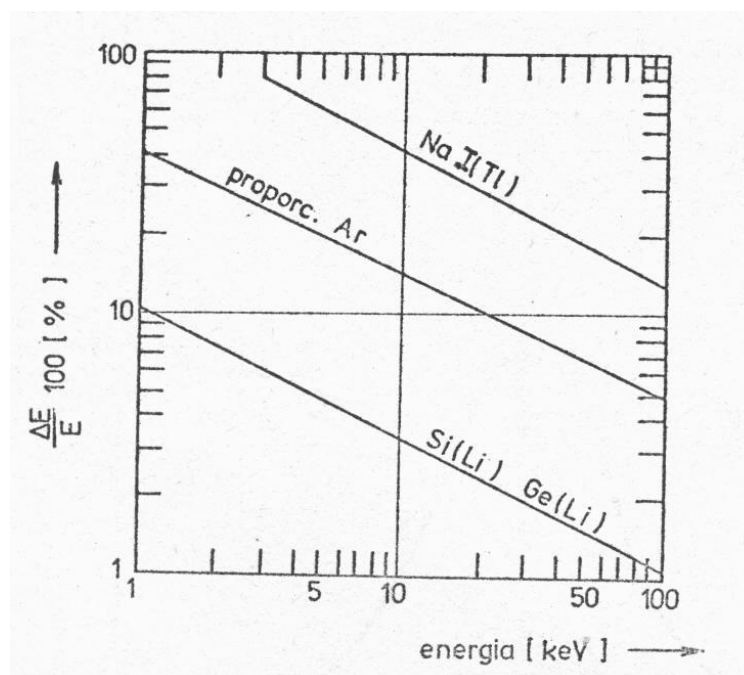
Impulsy z detektorów promieniowania otrzymane przy naświetlaniu ich monoenergetycznym promieniowaniem X nie są jednakowej wysokości lecz tworzą rozmyty pik wokół wartości centralnej. Wynika to ze statystycznego charakteru zjawisk fizycznych zachodzących w liczniku o których była mowa wyżej. Szerokość pik w połowie jego wysokości zwana „szerokością połówkową” określa z definicji energetyczną zdolność rozdzielczą danego układu pomiarowego. Wielkość ta może wyrażać się w bezwzględnych wartościach energii  $\Delta E$  lub w wartościach względnych  $\Delta E/E$ . Zdolność



rozdzielcza detektora zależy od energii  $E_0$  rejestrowanego promieniowania przy czym bezwzględna szerokość pików rośnie z  $E_0$ , względna szerokość pików maleje ze wzrostem energii  $E_0$ . Przyjęło się dla detektorów promieniowania X podawać zdolność rozdzielczą dla standardowych energii np. linii  $K_\alpha$  Mn,  $^{241}\text{Am}$ . Widma otrzymane przy użyciu różnych typów detektorów dla  $E_0 = 5,9\text{keV}$  przedstawia Rys 6 zaś przeciętne zdolności rozdzielcze dla tych detektorów w zależności od rejestrowanej energii Rys 7.



Rys. 6 Widma promieniowania charakterystycznego  $K_\alpha$  Mn otrzymane w układach z różnymi typami detektorów. 1 - licznik scyntylacyjny NaJ(Tl) 1 mm, 2 – licznik proporcjonalny, 3 – detektor półprzewodnikowy Si(Li)



Rys. 7 Względne zdolności rozdzielcze różnych detektorów w zależności od energii rejestrowanego promieniowania.

#### 4. Źródła promieniowania stosowane do wzbudzania promieniowania fluorescencyjnego.

Atomy można wzbudzać za pomocą cząstek naładowanych lub fotonów o odpowiedniej energii. W klasycznej rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej wykorzystuje się jako źródło fotonów lampy rentgenowskie. W metodzie radioizotopowej stosuje się głównie źródła izotopowe, chociaż postęp w produkcji miniaturowych lamp rentgenowskich małej mocy jest tak duży, że coraz częściej nawet do prostych przyrządów stosujących niskorozdzielczą analizę wykorzystuje się lampy rentgenowskie.

Źródła izotopowe to izotopy promieniotwórcze naturalne lub sztuczne tworzone w wyniku reakcji jądrowych zachodzących podczas bombardowania różnych pierwiastków neutronami lub cząstkami naładowanymi. Do takich często stosowanych w praktyce izotopów należy zaliczyć:  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{241}\text{Am}$  oraz  $^{238}\text{Pu}$  ostatnio wycyfany z użycia. Tabela 2 podaje podstawowe parametry tych źródeł.

Ponieważ czasem trudno wytworzyć drogą przemian jądrowych źródło o odpowiedniej energii i czasie półrozpadu do niedawna stosowano również źródła przetwornikowe  $\beta$ -x w których promieniowanie X jest generowane przez hamowanie cząstek beta na materiale bazy. Jako źródeł promieniowania  $\beta$  używano się izotopy  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ . Obecnie źródła te są zastępowane nowoczesnymi bardzo małymi lampami rentgenowskimi.

*Tabela 2 Parametry najczęściej stosowanych źródeł w radioizotopowej analizie fluorescencyjnej*

Isotop promieniotwórczy	Czas T połowicznego rozpadu	Rodzaj promieniowania	Energia użyteczna
Fe – 55	1,7 lat	Mn K X	5,9 keV
Pu – 138	86,4 lat	U L X	12 – 17 keV
Cd – 109	1,3 lat	Ag K X	22,1 keV
Am - 241	458 lat	gamma	59,6 keV

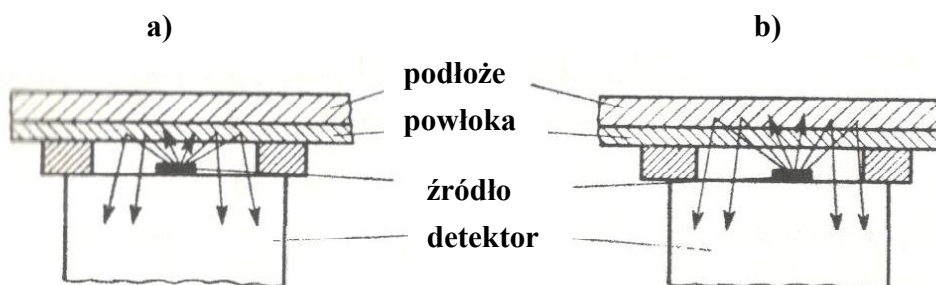
Źródła wzbudzające dobiera się do określonego zagadnienia pomiarowego mając na względzie:

- możliwość wzbudzenia określonych pierwiastków (czasem nie wzbudzania innych które przeszkadzają w pomiarach)
- czas życia danego źródła (parametrem czas półrozpadu danego izotopu)
- kształt i wymiar źródła (potrzeba naświetlania dużej powierzchni – źródła dyskowe lub pierścieniowe, potrzeba pomiaru na małej powierzchni np. grubość ścieżki druku w układach elektronicznych – źródła punktowe)

Na ogół przyrządy przeznaczone do konkretnych zastosowań wyposażone są w jedno, odpowiednio dobrane źródło. Istnieją też przyrządy w których można wymieniać źródło wzbudzające i ustawiać geometrię pomiaru w zależności od potrzeby.

### 5. Pomiary grubości powłok metodą fluorescencji rentgenowskiej.

Grubość powłoki naniesionej na podłoże można mierzyć wzbudzając i mierząc promieniowanie fluorescencyjne powłoki lub podłoża (Rys. 8) jeśli można je rozdzielić.



Rys. 8 Geometria fluorescencyjnej metody pomiaru grubości powłok, a) pomiar promieniowania wzbudzonego w powłoce, b) pomiar promieniowania fluorescencyjnego wzbudzonego w podłożu.

Dla detektorów o stosunkowo małej zdolności rozdzielczej jak liczniki proporcjonalne pomiar możliwy jest dla różnicy liczb atomowych  $\Delta Z > 4$ . Dla pierwiastków powłoki i podłoża o mniejszej różnicy liczb atomowych można wykonać pomiar stosując źródło promieniowania pierwotnego o energii poniżej progu absorpcji materiału o wyższym  $Z$ . Trudność polega na możliwości uzyskania źródła o określonej energii.

Przy wzbudzaniu promieniowania fluorescencyjnego w materiale powłoki zależność pomiędzy intensywnością wzbudzonego promieniowania  $I$  a grubością powłoki  $x$  można przedstawić w postaci wzoru

$$I = I_w \left( 1 - e^{-(\mu_0 + \mu_f)\rho x} \right) + I_p \quad (4)$$

gdzie:

- $I_w$  - natężenie promieniowania fluorescencyjnego powłoki dla grubości przekraczającej grubość nasycenia
- $\mu_0$  - masowy współczynnik pochłaniania promieniowania wzbudzającego w materiale powłoki
- $\mu_f$  - masowy współczynnik pochłaniania promieniowania fluorescencyjnego powłoki w materiale powłoki
- $\rho$  - gęstość materiału powłoki
- $I_p$  - natężenie promieniowania od nie pokrytego podłoża (w oknie promieniowania powłoki)
- $x$  - grubość powłoki

Przy wzbudzaniu promieniowania fluorescencyjnego w materiale podłoża powyższa zależność przyjmuje postać:

$$I = I_p e^{-(\mu_0 + \mu_f)\rho x} \quad (5)$$

gdzie:

- $I_p$  - natężenie promieniowania od nie pokrytego podłoża (w oknie promieniowania podłoża),

$\mu_f$  - masowy współczynnik pochłaniania promieniowania fluorescencyjnego podłoża w materiale powłoki.

Szacuje się, że maksymalna mierzalna grubość wynosi  $x_{\max} \approx \frac{3}{(\mu_0 + \mu_f)\rho}$ ,

zaś minimalna mierzalna grubość  $x_{\min} \approx \frac{0,05}{(\mu_0 + \mu_f)\rho}$ .

Należy podkreślić, że minimalna mierzalna grubość może być ograniczona przez uzyskiwaną dokładność zliczeń i przez szkodliwe promieniowanie zakłócające (np. promieniowanie rozproszone lub tło).

### Literatura

1. Bohdan Dziunikowski. *Podstawy rentgenowskiej radioizotopowej analizy fluorescencyjnej*. Skrypty uczelniane AGH Nr 680, Kraków 1979r.
2. Bohdan Dziunikowski. *Energy dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. PWN, Warszawa 1989r.