

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza
vrstevnatých vzorků

Autor: Bc. Kateřina Limburská
Vedoucí: prof. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.
Konzultant: Ing. Pavel Novotný, Ph.D.
Akademický rok: 2023/2024



Katedra: KDAIZ

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: Bc. Kateřina Limburská

Studijní program: Jaderné inženýrství

Specializace: Aplikovaná fyzika ionizujícího záření

Název práce: Konfokální rentgenová fluorescenční analýza vrstevnatých vzorků
(česky)

Název práce: Confocal X-ray fluorescence analysis of stratified samples
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s aktuálně užívanými metodami konfokální rentgenové fluorescenční analýzy (RFA).
2. Zaměřte se na zdokonalení výpočetního postupu pro stanovení hloubkových profilů, aby zahrnoval lokální hustoty jednotlivých prvků a dokázal předpovědět relativní i absolutní intenzity charakteristického záření.
3. Pokuste se provést kalibraci přístroje na katedře KDAIZ pro kvantitativní nebo semi-kvantitativní konfokální RFA pomocí referenčních materiálů známého složení.
4. Výpočetní postup aplikujte na reálné vzorky s vrstevnatou strukturou změřené na KDAIZ, např. vzorky malby s anorganickými pigmenty.
5. Ověřte možnost použití pixelového polovodičového detektoru s rentgenovou optikou pro konfokální RFA.

Doporučená literatura:

- [1] TSUJI, Kouichi, Jasna INJUK a René VAN GRIEKEN, ed. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. Wiley, 2004. ISBN: 9780471486404.
- [2] JANSSENS, Koen H.A., Freddy C.V. ADAMS a Anders RINDBY, ed. *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. ISBN 978-0471-97426-0.
- [3] PROKEŠ, Radek a Tomáš TROJEK. *Konfokální rentgenová fluorescenční analýza, certifikovaná metodika MK*, Praha, 2018.

Jméno a pracoviště vedoucího diplomové práce:

prof. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.
České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
Břehová 7
115 19 Praha 1

Jméno a pracoviště konzultanta diplomové práce:

Ing. Pavel Novotný, Ph.D.
České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
Břehová 7
115 19 Praha 1

Datum zadání diplomové práce: 10. 3. 2023

Termín odevzdání diplomové práce: 8. 1. 2024

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.




.....
garant programu


.....
vedoucí katedry


.....
děkan

V Praze dne 10.3.2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze9.5.2024.....

.....*K. Limburská*.....
Bc. Kateřina Limburská

Poděkování

Děkuji prof. Ing. Tomáši Trojkovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování diplomové práce věnoval. Dále děkuji své mamince, která mi dodávala obrovskou podporu po celou dobu mého studia.

Bc. Kateřina Limburská

Název práce: **Konfokální rentgenová fluorescenční analýza vrstevnatých vzorků**

Autor: Bc. Kateřina Limburská

Obor: Jaderné inženýrství - aplikovaná fyzika ionizujícího záření

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: prof. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D., FJFI ČVUT v Praze, Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Abstrakt: Tato diplomová práce se zabývá konfokální rentgenovou fluorescenční (XRF) analýzou vícevrstevných vzorků. Metoda umožňuje získat hloubkovou distribuci prvků reprezentující jednotlivé vrstvy uvnitř vzorku v podobě hloubkových křivek, které znázorňují intenzitu změřeného charakteristického záření X daného prvku v závislosti na poloze konfokálního objemu. Diplomová práce přináší vylepšení výpočetního postupu pro stanovení hloubkových křivek vzorků obsahující více tenkých homogenních vrstev různého složení se zahrnutím informace o lokální atomové hustotě určitého prvku v daném místě vzorku. Tento postup je dále aplikován na provedení kvantitativní kalibrace přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze pro vzorky obsahující různé koncentrace mědi. Zároveň je v práci ověřena stabilita použitého přístroje. V další části je provedena kvantitativní analýza vícevrstevného vzorku malby obsahující dvě barevné vrstvy, které jsou tvořeny nehomogenním pigmentem. V poslední části je uveden popis pixelového polovodičového detektoru, který s použitím rentgenové trubice, přináší nový způsob, jakým lze provádět konfokální XRF analýzu.

Klíčová slova: konfokální rentgenová fluorescenční (XRF) analýza, polykapilární optika, hloubkové profily, kvantitativní analýza

Title: **Confocal X-ray fluorescence analysis of stratified samples**

Author: Bc. Kateřina Limburská

Abstract: This diploma thesis deals with confocal X-ray fluorescence (XRF) analysis of multilayer samples. The method allows to obtain the depth distribution of the elements representing the different layers within the sample in the form of depth curves, which show the intensity of the measured characteristic X-ray radiation of a given element as a function of the position of the confocal volume. The thesis presents an improved procedure for determining the depth curves of samples containing multiple thin homogeneous layers of different compositions, incorporating information about the local atomic density of a particular element at a given location inside the sample. This procedure is further applied to perform quantitative calibration of the confocal XRF instrument at KDAIZ FJFI CTU in Prague for samples containing different copper concentrations. At the same time, the stability of the used instrument is verified. In the next part, a quantitative analysis of a multilayer painting sample containing two layers formed by inhomogeneous pigment dye is performed. In the last section, a description of a pixel semiconductor detector is given, which, using an X-ray tube, provides a new way in which confocal XRF analysis can be performed.

Key words: confocal X-ray fluorescence (XRF) analysis, polycapillary optics, depth profiles, quantitative analysis

Obsah

Úvod	10
1 Princip konfokální XRF	12
1.1 Rentgenová fluorescenční analýza	12
1.2 Konfokální rentgenová fluorescenční analýza	13
1.3 Zdroje primárního záření X a detekce charakteristického záření X . .	14
1.4 Fokusace svazku	16
2 Aktuální využití konfokální XRF	18
2.1 Aplikace konfokální XRF	18
2.2 Kvantitativní analýza	20
3 Kalibrace přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ pro kvantitativní analýzu	23
3.1 Instrumentace konfokální XRF	23
3.2 Výpočet hloubkových profilů	24
3.3 Kalibrace pro kvantitativní analýzu	28
3.4 Spektrum primárního záření X	36
3.5 Stabilita přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ	39
4 Kvantitativní analýza reálného vzorku	43
4.1 Zkoumaný vzorek deskové malby	43
4.2 Výpočet hloubkových křivek	45
5 Pixelový polovodičový detektor ve spojení s XRF	52
5.1 Aparatura	52
5.2 Aplikace s CXC kamerou	54
5.3 Konfokální XRF analýza s CXC kamerou	56
6 Závěr a diskuze výsledků	63

Literatura

66

Příloha

72

Úvod

Konfokální rentgenová fluorescenční (XRF) analýza je analytická metoda umožňující nedestruktivní hloubkovou prvkovou analýzu vícevrstevných vzorků. Uspořádáním polykapilární optiky u detektoru a zdroje záření X se překrytím ohnisek obou optik vytvoří tzv. konfokální objem, který definuje omezenou oblast, ze které je možné získat informaci o prvkovém složení v daném místě vzorku. Pohybem konfokálního objemu skrz vzorek ve směru kolmo na povrch vzorku lze s konfokální XRF metodou zkoumat 2D hloubkovou prvkovou distribuci. Výsledkem měření s konfokální XRF je tzv. hloubkový profil vyjadřující závislost detekované intenzity charakteristického záření X různých prvků v závislosti na poloze konfokálního objemu.

Metoda je použitelná v široké oblasti různých odvětví (materiálový výzkum, geologie, biologie atd.). Díky své nedestruktivnosti ale nachází využití především při výzkumu uměleckých děl – malby, fresky, keramika, sochy atd. Práce poskytuje přehled aplikací s přístrojem pro konfokální XRF analýzu v různých světových laboratořích. Součástí přehledu využití metody jsou zmíněné i práce, které se zabývají kvantitativní analýzou, která je oproti kvalitativní analýze velice komplexní úlohou. Sestrojení modelu konfokálního objemu představuje náročný úkol, kdy je třeba brát v potaz parametry polykapilární optiky spolu s typem zdroje primárního záření X a zároveň složení samotné matrice zkoumaného vzorku. Dosud však nebyl publikován verifikovaný postup výpočtu hloubkových křivek pro provedení kvantitativní kalibrace přístroje pro konfokální XRF.

Cílem práce je zdokonalit výpočetní postup z předešlé bakalářské práce zabývající se stanovením hloubkových křivek pro vzorky složené z více homogenních vrstev různého složení. Výpočet navíc zahrnuje kvantitativní informaci o lokální atomové hustotě daného prvku uvnitř konfokálního objemu. Dále je součástí práce popsána absolutní kalibrace přístroje pro konfokální XRF nacházející se na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze na základě předmětů obsahující různé koncentrace mědi. Intenzita charakteristického záření X je ovlivněna mnoha faktory, které jsou v práci diskutovány. Zároveň se práce zabývá ověřením stability použité aparatury, což je hlavní překážkou pro provedení úspěšné kvantitativní kalibrace přístroje.

Následně je výpočet hloubkových křivek aplikován na reálný vzorek sestávající z dvou vrstev měděnky a olovnaté běloby. Ve výpočtu je pro hloubkovou křivku reprezentující měděnku zahrnut předpoklad nehomogenní struktury dané vrstvy v podobě různé lokální atomové hustoty Cu vlivem proměnlivého poměru pigmentu a pojiva nebo přítomnosti pigmentových zrn.

V další části práce je uveden popis rentgenové kamery (polovodičový pixelový

detektor), která spolu se zdrojem záření X představuje aparaturu umožňující provedení konfokální XRF analýzy bez existence konfokálního objemu. Na základě měření vícevrstvého vzorku je ověřena použitelnost aparatury s pixelovým polovodičovým detektorem pro konfokální XRF analýzu.

1. Princip konfokální XRF

1.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF – X-ray fluorescence analysis) je nedestruktivní analytická metoda, která využívá spektrometrii charakteristického záření X pro stanovení prvkového složení vzorku. Součástí metody je zdroj rentgenového záření, které dopadá na zkoumaný vzorek. Záření X interaguje ve vzorku především fotoelektrickým jevem. Pokud má záření X energii větší než vazbová energie elektronu v některé z elektronových slupek, dojde k předání energie na vázaný elektron, který opustí danou slupku. Nejbližší hladiny elektronového obalu jsou pojmenovány písmeny K, L, M, N, přičemž k fotoefektu nejvíce dochází na slupce K – poměr pravděpodobností fotoefektu na slupkách K, L, M je přibližně 20:4:1 [1]. Na místě po elektronu zůstane ve slupce vakance, kterou zaplní elektron z vyšší energetické hladiny. Při přeskočení elektronu z vyšší energetické hladiny na slupku s vakancí dojde k vyzáření rentgenového záření (charakteristické záření X) s energií, která odpovídá energetickému rozdílu těchto dvou energetických hladin. Energie vyzářeného charakteristického záření X je specifická pro každý prvek s atomovým číslem Z . Vztah energie charakteristického záření X s atomovým číslem prvku byl odvozen v roce 1913 anglickým fyzikem Henrym Moseleyem [2]. Moseleyův zákon se vyjádří jako:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n}, \quad (1.1)$$

kde ν je frekvence charakteristického záření X, R je Rydbergova konstanta, n hlavní kvantové číslo a S_n je konstanta pro dané n . Moseleyův zákon lze přepsat např. pro energii charakteristického záření X E_K pro čáru K_α (přeskok elektronu ze slupky L na K) vztahem [3]:

$$E_K = 10,25 \cdot (Z - 1)^2 \text{ eV}. \quad (1.2)$$

S rostoucím protonovým číslem Z se energie charakteristického záření X E_K zvyšuje. Pravděpodobnost interakce fotonového záření s látkou pomocí fotoefektu je závislá na energii záření X a silně závislá protonovém čísle Z zkoumaného materiálu (závislost přibližně Z^5). Proto metoda využívá záření X v energetickém rozmezí obvykle 1-40 keV, a ke zkoumání jsou vhodné materiály s vyšším protonovým číslem. Metoda je omezená detekcí prvků s protonovým číslem $Z < 11$ – prvky lehčí než sodík. Omezení je dáno vyzářeními Augerova elektronu a nízkým fluorescenčním výtěžkem pro nízké energie charakteristického záření X. Emise Augerova je konkurenční jev k vyzáření energie při přeskočení elektronu mezi slupkami elektronového obalu formou charakteristického záření X. Fluorescenční výtěžek ω

určuje pravděpodobnost vyzáření charakteristického záření X při excitaci určité slupky v elektronovém obalu. Pravděpodobnost vyzáření Augerova elektronu je dána jako $1 - \omega$ a zvyšuje se pro nižší Z zkoumaného prvku. Jelikož má Augerův elektron krátký dosah v látce, nepřispívá k výsledné odezvě v detektoru. K obtížné detekci charakteristického záření X prvků s nižším Z dále přispívá efekt samoabsorpce záření ve vzorku. Prvky s nízkým Z emitují nízké energie charakteristického záření X o jednotkách keV, které se snadno absorbuje v samotném vzorku nebo ve vzduchu mezi vzorkem a detektorem.

Detekci charakteristického záření X v polovodičovém detektoru je vytvořeno spektrum počtu impulsů charakteristického záření X v závislosti na energii fotonů. Spektrum energií je diskrétní a závislosti prvků s protonovým číslem Z na energii detekovaného záření udává vztah (1.1). Prvková analýza se provádí identifikací a přiřazením píků ve změřeném energetickém spektru k jednotlivým prvkům pomocí tabelovaných hodnot z [4]. Pro vybuzení linek charakteristického záření X při fotoefektu na nejbližší slupce K je potřebné rentgenové záření o energii vyšší než energie K-prahu (označení v tabulkách) pro jednotlivé prvky.

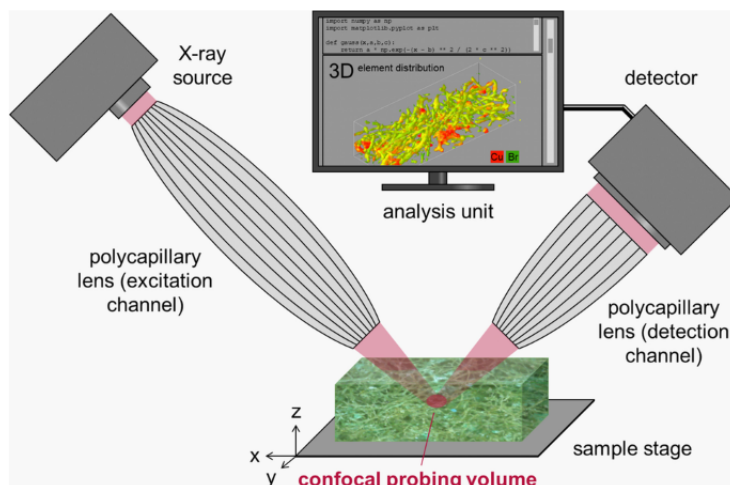
Metoda je hojně využívána v různých odvětvích, které zahrnují materiálový výzkum, biologii, geologii nebo archeologii. Největší výhodou je nedestruktivnost při zkoumání vzorku, a proto metoda nachází využití hlavně při zkoumání uměleckých děl jako je např. keramika, sklo, malby, fresky atd. V současné době je možné provádět pomocí této metody i in-situ měření vzorků. K tomuto měření se využívají přenosné XRF spektrometry [5].

1.2 Konfokální rentgenová fluorescenční analýza

U klasické XRF není primární záření X nijak fokusováno, a tak svazek dopadá na větší plochu vzorku a prochází pod povrch vzorku několik desítek až stovek mikrometrů v závislosti na složení vzorku. K prvkové analýze se poté využívá charakteristické záření X, které je detekováno ze všech různých hloubek zkoumaného vzorku. Pro analýzu vzorků, které obsahují více vrstev s odlišným složením, je vhodné umět rozlišit, z jaké hloubky pochází detekované charakteristické záření X náležící určitému prvku. Tuto vlastnost splňuje tzv. konfokální rentgenová fluorescenční analýza – modifikace klasické XRF, která využívá fokusační a kolimační polykapilární optiku připojenou ke zdroji záření X a před detektor charakteristického záření X. Aparatura pro konfokální XRF je stejná jako klasická XRF pouze s přidáním polykapilární optiky. Pokud se uspořádá fokusační a polykapilární optika tak, že se ohniska optik překrývají, vznikne tzv. konfokální objem, který definuje a omezuje oblast ve vzorku, ze kterého se detekuje charakteristické záření X. Pokud se konfokální objem pohybuje skrz vzorek ve směru kolmém na povrch vzorku, je možné stanovit hloubkové prvkové složení zkoumaného materiálu v jednotlivých hloubkách pod jeho povrchem. Měření probíhá po několika mikrometrových krocích konfokálního objemu, kdy se v různých hloubkách naměří energetické spektrum charakteristického záření X. Výsledkem měření s konfokální XRF je tzv. hloubková křivka, která znázorňuje 2D závislost intenzity charakteristického záření X na poloze konfokálního objemu pro jeden bod v měřeném vzorku. V současné

době je možné s fokusační a kolimační optikou dosáhnout konfokálního objemu o velikosti 10-20 mikrometrů [6]. Pokud se vzorek skládá např. z několika vrstev, které jsou tvořeny sloučeninami s různými prvky, v naměřeném grafu budou znázorněny hloubkové křivky prvků, které reprezentují jednotlivé vrstvy. Z rozložení hloubkových křivek a jejich relativního posunu lze vyhodnotit prostorové uspořádání vrstev ve vzorku včetně přibližného stanovení šířky vrstev, pokud se jedná o tenké vícevrstvé vzorky. Nevýhodou oproti klasické XRF může představovat podstatně delší doba měření – desítky minut až hodin v závislosti na počtu měřených kroků při pohybu konfokálního objemu skrz vzorek. Pro 3D hloubkovou prvkovou analýzu je nutné pohybovat s konfokálním objemem i v rovině rovnoběžné s povrchem zkoumaného vzorku – viz obrázek 1.1.

Maximální hloubka, do které je možné vzorek analyzovat s konfokálním objemem, aniž by se polykapilární optika dotýkala povrchu zkoumaného vzorku a zároveň je z této hloubky detekován nenulový signál kvůli absorpci záření X ve vzorku, závisí na mnoha faktorech jako: energie primárního záření X, energie emitovaného charakteristického záření X, úhel, který svírá fokusační a kolimační optika s povrchem vzorku a jeho složení [7].



Obrázek 1.1: Konfokální objem a schéma uspořádání aparatury konfokální XRF [8]. Pomocí metody je možné provádět 3D prvkovou analýzu vzorku.

1.3 Zdroje primárního záření X a detekce charakteristického záření X

Pro rentgenovou fluorescenční analýzu existuje několik druhů zdrojů záření X. První zdroj záření X představuje synchrotronový zdroj, který emituje fotonové monoenergetické záření v řádu desítek až stovek keV [9]. Synchrotronové záření vzniká vlivem zakřivení dráhy relativistického elektronu pomocí magnetického pole v kruhovém urychlovači. Výhodou synchrotronových zdrojů je vyšší zisk toku záření oproti ostatním zdrojům záření X (rentgenové trubice) a získání lepšího

prostorového rozlišení – lze dosáhnout velikosti konfokálního objemu až $10 \mu\text{m}$ [10]. Sychrotronové zdroje záření X se ovšem obvykle v běžných laboratořích pro měření s konfokální XRF tolik nevyužívají kvůli vysokým provozním nákladům a velkým rozměrům zařízení. V současné době existují laboratoře s konfokální XRF na několika sychrotronových zařízeních po celém světě. Konkrétně BESSY, Hasylab a ANKA v Německu, ESRF ve Francii, CHESS v USA, zařízení v Pekingu v Číně, v USA a LNLS v Brazílii [10].

Zdroj primárního záření X nejčastěji používaný pro XRF je rentgenová trubice. Emise záření X z rentgenky je založena na následujícím principu. Ze žhavené katody jsou emitovány elektrony, které jsou urychlovány napětím mezi katodou a anodou na energii E danou vztahem:

$$E = e \cdot V, \quad (1.3)$$

kde e je elementární náboj elektronu a V napětí mezi elektrodami. Při průchodu elektronů anodou dojde k jejich zbrzdění za přeměny většiny jejich energie na teplo. Pouze malá část energie elektronů se emituje ve formě brzděného záření – záření X. Spektrum energií fotonového záření X (v eV) je spojitě s maximální energií danou napětím nastaveným na rentgenové trubici (v kV). Vlivem interakce primárního záření X s materiálem anody se ve spektru rovněž nachází odpovídající píky charakteristického záření X daného prvku obsaženém v anodě – nejčastěji W, Rh nebo Mo. Pro přístroj, který se nachází na KDAIZ ČVUT v Praze, se ve spektru primárního záření X nachází píky charakteristického záření X pro energie 17,478 keV a 19,607 keV, které odpovídají linkám $K_{\alpha}(\text{Mo})$ a $K_{\beta}(\text{Mo})$ – terčík anody je tedy z molybdenu. Velikost konfokálního objemu dosažená za použití RTG trubice je v rozmezí několika mikrometrů větší, než je tomu u zařízení se sychrotronovým zdrojem, a je ovlivněna především konstrukcí polykapilární optiky. Nejdůležitější rozdíl však spočívá v toku záření X, který poskytuje RTG trubice menší oproti sychrotronu, což má za následek nižší prvkové citlivosti přístroje pro konfokální XRF s RTG trubicí přibližně o jeden až dva řády [10]. Citlivost laboratorního přístroje s rentgenkou je ovšem dostatečná např. pro hloubkovou prvkovou analýzu objektů náležejících do odvětví uměleckých děl [11].

Pro detekci charakteristického záření X se nejčastěji využívají polovodičové detektory. Emitované energie charakteristického záření X (linky K a L) pro jednotlivé prvky obsažené ve zkoumaných vzorcích se pohybují v rozmezí 1-40 keV. Pro konfokální XRF jsou nejvíce využívány především SDD detektory (silicon drift detectors), které jsou vyrobeny z monokrystalu čistého křemíku o tloušťce několika stovek μm [12]. Dříve se používaly Si(Li) detektory – křemíkové detektory driftované lithiem. Výhodou SDD detektorů je, že nevyžadují chlazení kapalným dusíkem oproti Si(Li) detektorům, a chlazení je zajištěno Peltierovým jevem [13]. Součástí SDD detektoru jsou elektrody uspořádané do soustředných prstenců, což umožňuje lepší sběr náboje a měření vyšší četnosti impulsů.

Pro identifikaci jednotlivých linek charakteristického záření X je třeba, aby detektor poskytoval vysoké energetické rozlišení, které je dáno množstvím energie potřebné pro vytvoření náboje v detektoru. Detekce charakteristického záření X je založena na následujícím principu. Krystal křemíku je polovodič zapojený v závěrném směru, jehož vnitřní struktura je tvořena vodivostním, zakázaným a valenčním pásem, ve kterém se nachází elektrony. Foton dopadající na krystal

křemíku předá elektronům dostatečnou energii na přeskok z valenčního pásu do vodivostního pásu za vzniku N párů elektron-díra. Nabité částice jsou poté sebrány na elektrodách. Výsledný proudový impuls je úměrný počtu sebraných nábojů. Pro počet vytvořených párů elektron-díra a energii dopadajícího fotonu E platí následující vztah:

$$N = \frac{E}{w}, \quad (1.4)$$

kde w je energie potřebná pro vytvoření jednoho páru elektron-díry [13]. Pro Si je w rovno přibližně 3 eV, což je hlavním důvodem, proč mají polovodičové SDD detektory dobrou rozlišovací schopnost oproti jiným druhům detektorů fotonového záření – proporcionalní nebo scintilační detektory. SDD detektor od společnosti Amptek, který je součástí aparatury pro konfokální XRF na KDAIZ, má energetickou rozlišovací schopnost 122 eV pro energii 5,9 keV [14].

1.4 Fokusace svazku

Pro dosažení tenkého svazku fotonů X v konfokální XRF analýze se používá polykapilární optika umístěná za RTG trubici (fokusační optika) a před detektorem (kolimační optika). Spojením mnoha dutých skleněných kapilár je možné fokusovat svazek záření X do ohniska o velikosti jednotek až desítek mikrometrů [3]. Přenos fotonů skrz kapiláry je založen na tzv. totálním odrazu, díky kterému jsou fotony fokusovány do malé oblasti [9]. Fotony dopadají na stěny kapiláry pod různými úhly. Pokud foton dopadne na stěnu kapiláry pod úhlem menším, než je kritický úhel, dojde k totálnímu odrazu pod úhlem totožným s úhlem dopadu. Při úhlu dopadu na stěnu kapiláry, který je roven kritickému úhlu, se svazek pohybuje ve směru rovnoběžném s povrchem kapiláry [15]. Pokud je úhel dopadu větší než kritický úhel, fotony jsou absorbovány materiálem kapiláry. Kritický úhel Θ_C je závislý na energii dopadajícího záření X E (v keV) podle vztahu [16]:

$$\Theta_C(\text{mrad}) \sim \frac{30}{E}, \quad (1.5)$$

pro E v rozmezí od 5 keV až do 30 keV. Kritický úhel se zmenšuje s rostoucí energií fotonového záření, což má za následek menší účinnosti přenosu pro vysokoenergetické fotony, a tedy nižší intenzitu svazku záření X na výstupu optiky. Účinnost přenosu je definována jako poměr počtu fotonů dopadajícího záření X ku počtu fotonů, které prošly skrz optiku. Pro fotony o energii vyšší než 20 keV je účinnost přenosu menší než 4 % [3].

Velikost ohniska (průměr) D_{spot} polykapilární optiky je dána vztahem [15]:

$$D_{spot} = D_{out} + 2\Theta_C \cdot d_2, \quad (1.6)$$

kde D_{out} je vnitřní průměr kapilár u výstupu polykapilární optiky a d_2 je výstupní ohnisková vzdálenost – vzdálenost mezi koncem polykapilární optiky a ohniskem. Pro velikost ohniska mezi 15 až 25 μm je výstupní ohnisková vzdálenost přibližně 8 mm [8]. Obecně platí, že s rostoucí energií fotonového záření se ohnisko zmenšuje kvůli menší hodnotě kritického úhlu Θ_C , ale zároveň má svazek v ohnisku menší

intenzitu. Velikost ohniska určuje šířku svazku fotonového záření v polovině maxima (FWHM) v ohniskovém bodě [3]. V ohnisku dosahuje svazek primárního záření X nejmenší šířky.

Vzájemným překrytím ohnisek fokusační a kolimační polykapilární optiky je zformován konfokální objem. Skenováním tenké fólie, jejíž tloušťka je mnohem menší oproti velikosti konfokálního objemu, a u které je tedy možné zanedbat samoabsorpci charakteristického záření X, lze určit velikost konfokálního objemu [3]. Pro naměřenou hloubkovou křivku tenké fólie (tloušťky obvykle menší než 10 μm) se provede fit Gaussovou funkcí s předpisem:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(\frac{-(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.7)$$

kde μ označuje polohu středu Gaussovy křivky a parametr σ určuje šířku křivky. Pak velikost konfokálního objemu odpovídá parametru σ z fitu Gaussovou funkcí. Prostorové rozlišení je dáno jako šířka píku křivky v polovině maxima – FWHM (full width at half maximum), dané vzorcem [3]:

$$\text{FWHM} \approx 2,35 \cdot \sigma. \quad (1.8)$$

Pokud jsou od sebe dva objekty vzdálené více jak velikost FWHM, lze je pomocí konfokálního objemu od sebe rozlišit.

S rostoucí energií záření X se konfokální objem zmenšuje vlivem zmenšujícího se kritického úhlu Θ_C , což má za následek lepší prostorové rozlišení pro energie v přibližném rozmezí 5-20 keV. V bakalářské práci [17] byl proveden experiment, kterým se určilo prostorové rozlišení aparatury přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ skenováním tenkých fólií o složení s různým protonovým číslem Z . Pro fólie složené z prvků s vyšším Z byla hodnota FWHM menší, než pro fólie složené z lehčích prvků.

2. Aktuální využití konfokální XRF

2.1 Aplikace konfokální XRF

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza představuje významný nástroj v různých oblastech vědy a průmyslu díky své schopnosti nedestruktivně a hloubkově analyzovat vzorky s vysokým prostorovým rozlišením. Metoda byla poprvé popsána v roce 1993 autory Gibson a Kumakhov v práci [18]. O pár let později byl proveden první experiment, který popisoval funkci kolimační optiky umístěné u detektoru [19]. První praktická aplikace metody pak byla publikována v roce 2003 na Technické univerzitě v Berlíně [7]. Předmětem výzkumu byly dvě malby miniatur s označením MIK I 5004 č. 3 a 10 (uchované v Muzeu indického umění v Berlíně), u kterých byla předpokládána doba vzniku za existence Mughalské říše v období mezi lety 1526-1858. Aparatura pro konfokální XRF využívala jako zdroj primárního záření X synchrotronový zdroj BESSY II. S konfokální XRF byl změřen hloubkový profil, který potvrdil vícevrstvou strukturu malby, s prostorovým rozlišením 10 μm . Detekce prvku Zn ve spodní vrstvě miniatury č. 10 vedla k potvrzení pochybností o pravosti miniatur, jejichž kopie byly často tvořeny v 19. století.

Během posledních 20 let bylo v laboratořích po celém světě sestaveno několik aparatur pro konfokální XRF využívající synchrotronový urychlovač nebo rentgenku jako zdroj primárního záření X. Dosud publikované práce ukázaly, že konfokální XRF metoda je velmi vhodná pro analýzu 2D nebo 3D distribuce prvků v různých typech vzorků a lze ji využít v široké škále oborů. Tato metoda se stala nedílnou součástí např. materiálového výzkumu, geologie a biologie. Především ale metoda nachází využití pro nedestruktivní výzkum uměleckých děl, což vede lepšímu porozumění historie a kulturního významu těchto objektů [20].

Práce [21] pojednává o aplikaci konfokální XRF jako nástroji pro kontrolu kvality materiálů. Konkrétně byla pomocí metody zkonstruovaná hloubková 2D mapa distribuce prvků uvnitř farmaceutické tablety Elevit B9 užívané ženami v těhotenství. Dále metoda našla využití při zobrazování neznámých těles s nízkou hustotou a nízkým Z (jako jsou např. plasty nebo organické materiály), které mohou být obsaženy v jídle [22].

Další zajímavá a netradiční aplikace je popsána v [23] z roku 2014, kde byly zkoumány kusy karosérie automobilu, které obsahují několik vrstev laků a barviv. Výsledky měření mohou sloužit jako důkazní materiál ve forenzním vyšetřování

kriminální činnosti související s tajnou opravou poškozeného fragmentu karosérie pachatelem po zavinění dopravní nehody.

Jak již bylo zmíněno, konfokální XRF je hlavně využívána pro nedestruktivní výzkum různých uměleckých objektů jako jsou malby, keramika, skleněné objekty, sochy, kovové předměty atd. Práce [12] publikovaná v roce 2012 představuje podrobný přehled o využití metody v oblasti kulturního dědictví. Zkoumání uměleckých děl je možné do hloubky stovek mikrometrů v závislosti na složení objektu. Díky této vlastnosti lze detekovat a rekonstruovat např. skrytý obraz pod povrchem vrchní vrstvy malby. Článek [24] popisuje využití přístroje pro analýzu kopie díla „Zahrada v Daubigny“ od Vincenta Van Gogha z roku 1890. Existují celkem tři verze tohoto obrazu, které jsou vystaveny v Uměleckém muzeu v Basileji, ve Van Goghově muzeu v Amsterdamu a dále v Muzeu umění v Hirošimě. První dva obrazy obsahují malbu kočky, kdežto poslední zmíněná verze nacházející se v Hirošimě má malbu kočky přemalovanou zelenou barvou. Pro výzkum s konfokální XRF byla vytvořena kopie obrazu s malbou kočky překrytou další barevnou vrstvou. Následným hloubkovým skenováním obrazu s konfokální XRF v různých bodech v oblasti, kde se nacházela kočka, byla provedena rekonstrukce skryté malby pod povrchem uměleckého díla.

Reiche a spol. v práci [25] zkoumali vrstvy maleb ze série renesančních obrazů „Famous Men“ z kolekce nacházející se v Louvru pomocí přístroje pro konfokální XRF – LouX^{3D}, jehož součástí je polykapilární fokusační a kolimační optika, rentgenová trubice s Rh terčíkem a SDD detektor. Změřením hloubkových profilů v různých místech obrazu byly odhaleny přemalby u portrétů Platóna a Aristotela. U Platónova obrazu byla identifikována vrstva červené barvy obsahující prvky Fe a Pb, která překrývala zelenou vrstvu obsahující Cu, pro znázornění Platónova oděvu. Navíc bylo zjištěno, že Aristoteles byl původně na obraze zobrazen s červenou štolou (zdobená šerpa jako součást liturgického oděvu v katolické církvi), namalovanou vrstvou rumělky (HgS), kterou charakterizuje prvek Hg. Červená barva byla později přemalována fialovou barvou (charakterizovaná prvkem Pb a obsahující dále Ca, Zn a Fe). Tento experiment potvrdil použití konfokální XRF za účelem získání informací o historických uměleckých malbách a možnost rekonstrukce původní malby.

I když jsou obrazy obsahující tenké barevné vrstvy velmi vhodné pro hloubkovou analýzu, konfokální XRF lze také použít ke zkoumání povrchové topografie uměleckých děl – např. keramiky [26]. V článku [27] byl také studován povrch keramického střepu bílo-modrého porcelánu z 20. století.

Práce [28] zveřejněná v roce 2011 popisuje první analytický výzkum týkající se originálních portugalských kusů glazované keramiky z Coimbry a Lisabonu, což byla dvě hlavní produkční centra glazované keramiky v období mezi 16. až 18. stoletím. Odborníci rozlišovali výrobky pocházející z těchto dvou měst pouze na základě barvy a textury, což v některých případech vedlo k nesprávnému označení původu daného kusu. Použitím klasické a konfokální XRF spolu se skenovacím elektronovým mikroskopem byla provedena analýza tloušťky glazury, pigmentů a zkoumání rozhraní barevné glazury a keramiky. Rozptýlení prvků v glazuře je různé v závislosti na složení glazury, teplotě výpalu a samotném použitém pigmentu. Měřeními byly získány hloubkové profily pro jednotlivé prvky obsažené

v různých vrstvách ve vzorcích, které umožnily nahlédnutí do hloubkové kompozice obou skupin vzorků, odhalující rozdílné vlastnosti glazur. Pro vzorky pocházející z Coimby bylo odhaleno menší rozptýlení prvků pigmentů v glazurách, které jsou tak koncentrovány spíše na povrchu keramiky, což vede k mírně odlišnému vzhledu samotných keramických kusů. Byly tak prokázány odlišné výrobní procesy pro obě výrobní centra i co se týče např. použité teploty při vypalování keramiky.

Pro zkoumání uměleckých historických předmětů se obvykle používá více různých metod, jejichž výsledky dohromady umožní získat podrobnou analýzu různých vlastností daného předmětu. Spojení více metod využívající XRF analýzu s přístroji na KDAIZ je popsáno v článku [29] z roku 2022. Článek se zabýval určením distribuce toxických prvků v kuse omítky ze stěny místní fary v Potštátu, jelikož se dříve toxické prvky běžně používaly pro tvorbu barev použitých v historických budovách. Kus odebrané omítky, jejíž stáří je odhadováno na 150-200 let, byl tvořen třemi barevnými vrstvami. Pro bodovou analýzu omítky byla použita klasická XRF. V různých místech se v omítce vyskytovaly např. prvky: P, S, K, Fe, Cu, Zn, Sr a také toxické prvky As a Pb. Následně bylo provedeno na kuse omítky obsahující odhalené všechny tři barevné vrstvy makro-XRF skenování – plošné skenování s přístrojem pro konfokální XRF bez použití polykapilární optiky. Vzniklé plošné prvkové mapy odhalily obsah Cu a As v zelené vrstvě omítky, což může značit použití pařížské zeleně (Paris green), která se dříve používala pro tvorbu historických nástěnných dekorací. Následně se pomocí přístroje pro konfokální XRF vyhodnotila hloubková distribuce toxických prvků arsenu a olova pro určitou oblast zkoumaného kusu omítky. Ve všech vrstvách se nacházel jak arsen tak stopy olova. Arsen se nacházel především v zelené vrstvě omítky. Spojení různých metod využívající detekci charakteristického záření X tak umožnilo identifikaci a zobrazení hloubkového rozložení toxických prvků uvnitř omítky.

Celkově lze tedy konstatovat, že konfokální rentgenová fluorescenční analýza nabízí široké uplatnění napříč různými disciplínami.

2.2 Kvantitativní analýza

Přístroj pro konfokální XRF umožňuje provádět především kvalitativní analýzu zkoumaného vzorku. Kvalitativní analýza spočívá v prostém stanovení prvků z naměřených energetických spekter a následném zobrazení hloubkových křivek pro zjištění hloubkové distribuce analyzovaných prvků. Kvantitativní analýza je velmi náročná a dosud neexistuje platný univerzální postup pro vyhodnocení naměřených dat z hlediska určení koncentrací prvků uvnitř neznámé matrice zkoumaného vzorku. Pro kvalitativní analýzu se obvykle pro porovnání více hloubkových křivek (zastupující jednotlivé vrstvy ve zkoumaném vzorku) provádí normování intenzity charakteristického záření X pro dané prvky, a výška hloubkové křivky tedy nijak nerefluktuje lokální atomovou hustotu určitého prvku v různých polohách konfokálního objemu. Pro kvantitativní analýzu je potřeba zobrazit v hloubkových profilech skutečný naměřený počet nebo četnost impulsů na ose y. Výška hloubkové křivky pak reflektuje lokální atomovou hustotu uvnitř konfokálního objemu v dané hloubce zkoumaného vzorku.

Překážkou pro provedení kvantifikace z naměřeného hloubkového profilu nebo provedení výpočtu hloubkových křivek je proměnlivá velikost konfokálního objemu, která závisí na energii záření X [30]. Velikost konfokálního objemu je určena překryvem ohnisek pro fokusační a kolimační optiku. V kapitole 1.4 je popsáno, jak se mění velikost výstupního ohniska pro polykapilární optiku v závislosti na energii záření X. Intenzita výstupního svazku primárního záření X z polykapilární optiky rovněž závisí na energii záření, které prochází optikou. S rostoucí energií primárního záření X emitovaného z rentgenky se velikost ohniska pro fokusační optiku snižuje a zároveň má svazek záření X nižší intenzitu. Dále je intenzita i energie svazku v konfokálním objemu závislá na absorpci záření X v látce – pro nízké energie dochází k větší absorpci záření X při průchodu vrstvami uvnitř vzorku. Tyto skutečnosti ovlivňují velikost konfokálního objemu, která se mění s hloubkou uvnitř vzorku a v závislosti na energii záření X. Naměřená intenzita charakteristického záření X je pak daná lokální atomovou hustotou daného prvku uvnitř konfokálního objemu. Jelikož je velikost konfokálního objemu proměnlivá, je také ovlivněna naměřená intenzita charakteristického záření X [30]. Výsledná detekovaná intenzita charakteristického záření X je navíc také závislá na absorpci záření při průchodu vrstvou látky z konfokálního objemu ke vstupu kolimační polykapilární optiky. Hlavní výzvou pro navržení validní kvantifikační metody je popis konfokálního objemu v závislosti na energii a intenzitě záření X [12].

V posledních dvaceti letech bylo publikováno několik prací, které se zabývají sestrojením modelů pro kvantifikaci prvků uvnitř vzorku o neznámém složení z naměřeného hloubkového profilu. Navíc dosud navržené postupy pro získání prvkové koncentrace vyžadují znalost hustoty matrice včetně všech prvků přítomných ve vzorku. Komplexní kvantitativní metodika pro konfokální XRF neznámých vícevrstvých vzorků do této chvíle nebyla publikována.

Práce [31] z roku 2004 se zabývala první kvantitativní analýzou fragmentů olejových maleb z 16. století, které byly poskytnuty Slovinským národním muzeem. Další skupinu zkoumaných vzorků představovaly moderní auto-laky, které byly vybrány kvůli své složité vícevrstvé struktuře. Měřením se synchrotronovým zdrojem bylo prokázáno prostorové rozlišení konfokálního objemu o velikosti $30\ \mu\text{m}$, které umožňovalo určit složení a tloušťku jednotlivých vrstev zkoumaných vzorků. Dále byl vyvinut analytický model pro kvantitativní analýzu, který uvažoval sférický tvar konfokálního objemu. Rovněž model zahrnoval absorpci záření X okolními vrstvami materiálu mimo konfokální objem a vybuzení sekundárního záření X v těchto okolních vrstvách. Modelem byly určeny poměry koncentrací prvků v jednotlivých vrstvách, ale následně model nebyl ověřen pro standardy známého složení – kalibrace nebyla provedena absolutně.

O rok později byl zveřejněn výzkum [32], který se rovněž zabýval sestrojením modelu konfokálního objemu elipsoidního tvaru, ve kterém je zahrnuta informace o intenzitě záření X v závislosti na parametrech fokusační a kolimační polykapilární optiky. Celkově model poskytuje informaci o citlivosti konfokálního XRF spektrometru a zároveň práce prezentuje první experimentální potvrzení platnosti navrženého fyzikálního modelu za použití tenkých homogenních standardů, které byly složeny z jednoho prvku.

Práce [12] a [30] přináší přehled kvantifikace konfokální XRF do roku 2012,

kdy byly obě práce publikovány. Články zmíněné v těchto pracích se ovšem zabývají kvantifikací konfokální XRF pouze s použitím monoenergetického záření X, které je produkováno na synchrotronovém zdroji. Jak již bylo zmíněno, velikost konfokálního objemu je silně závislá na energii záření X, které prochází polykapilární optikou. Použití rentgenky jako zdroje záření X se spojitým energetickým spektrem představovalo v konstrukci komplexních kvantifikačních modelů značnou obtížnost.

Jedna z prvních prací zabývajících se kvantifikací vícevrstvých vzorků pro konfokální XRF s použitím rentgenky byla zveřejněna v roce 2014, kdy pro kalibraci přístroje byly použity tenké fólie obsahující jeden prvek a standardy skla o známém složení [33]. Navržený model využívá aproximaci efektivní velikosti ohniska v závislosti na fokusační polykapilární optice. Další práce popisující metodu kvantifikace je např. [34].

Při měření hloubkového profilu je možné detekovat v konfokálním objemu, který je situován v jedné vrstvě vícevrstvého vzorku, charakteristické záření X prvku, který se nachází v sousední vrstvě. To je způsobeno sekundární excitací pomocí vybuzeného charakteristického záření X daného prvku, které je emitováno z konfokálního objemu v dané vrstvě. Práce [35] z roku 2015 objasňuje proces sekundární excitace a zavádí mozaikový model pro kvantifikaci metody konfokální XRF využívající rentgenku s Mo terčíkem. Vzorek je složen ze dvou tenkých vrstev měděných fólií ($5\ \mu\text{m}$), mezi které je vložen Co film ($25\ \mu\text{m}$). Všechny vrstvy jsou proloženy kaptonovými fóliemi s různými tloušťkami ($7,5\ \mu\text{m}$, $75\ \mu\text{m}$ a $150\ \mu\text{m}$). Následně se změřil hloubkový profil pro prvky Cu a Co. Z výsledků prezentovaných ve článku je patrná detekce charakteristického záření X Co v hloubce vzorku, kde se konfokální objem již nacházel ve vrstvě měděné fólie. Sekundární excitace atomů Co emitovaných charakteristickým zářením X mědi tedy může ovlivnit výsledný hloubkový profil. V navrženém kvantifikačním modelu pro konfokální XRF se uvažoval heterogenní vzorek složený z jednotlivých buněk o různém složení v podobě mozaiky. Výsledná kvantifikace brala v potaz zeslabení detekovaného záření X z dané buňky okolními buňkami bez uvážení sekundární excitace.

Dále byl navržen postup pro korekci efektu absorpce charakteristického záření X, které pochází z hlubších vrstev vzorku okolními vrstvami, což ovlivňuje výslednou detekovanou intenzitu pro vrstvy ve větší hloubce. V práci [36] je uvažován zdroj spojitého primárního záření X. Metoda byla ověřena na obrazu obsahující více vrstev při měření s přístrojem pro konfokální XRF.

V disertační práci [6], která se zabývá přístrojem pro konfokální XRF nacházejícím se na KDAIŽ, jsou popsány kvantifikační metody z hlediska použití monoenergetického zdroje záření X nebo zdroje produkující spojitě energetické spektrum záření X. Pro polychromatickou excitaci jsou velice podrobně shrnuty a vysvětleny dvě dosud používané metody kvantifikace - metoda „efektivního ohniska“ a metoda „efektivní energie“.

Práce [8] publikovaná v roce 2023 přináší nejnovější shrnutí kvantifikačních metod včetně aplikací konfokální XRF v různých odvětvích. Dosud však nebyl publikován postup pro výpočet hloubkových křivek umožňující kvantifikaci matrice vzorku o neznámém složení.

3. Kalibrace přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ pro kvantitativní analýzu

3.1 Instrumentace konfokální XRF

Přístroj pro konfokální rentgenovou fluorescenční analýzu byl navržen a zkonstruován na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze. Aparatura se skládá ze zdroje rentgenového záření a polovodičového detektoru z křemíku. U rentgenky a detektoru je umístěna polykapilární fokusační a kolimační optika.

RTG trubice fleX-Beam je komerční přístroj od společnosti XOS [37]. FleX-Beam je kompaktní generátor záření X (o nízkém výkonu 50 Watt), který kombinuje zdroj rentgenového záření a přesně zarovnanou fokusační polykapilární optiku. Průměr svazku primárního záření X (FWHM) je nižší než $15\ \mu\text{m}$ pro čáru $K_{\alpha}(\text{Mo})$ (17,4 keV) v oblasti výstupního ohniska, které se nachází přibližně 4 mm od koncového bodu fokusační optiky [38]. Vstupní ohnisková vzdálenost fokusační polykapilární optiky je 20 mm. Zdroj rentgenového záření a rentgenová optika jsou předem seřizeny a uzamčeny ve své poloze, což zajišťuje vyrovnaní zdroje/optiky a stabilitu výstupní intenzity a polohy ohniska optiky. Pro měření se obvykle na zdroji napětí, který zajišťuje napájení rentgenky, nastaví parametry maximálního napětí 50 kV a velikosti proudu 1 mA [39]. Součástí přístroje je také integrovaný bezpečnostní shutter a chlazení rentgenky (vzduchem). Terčik anody je vyrobený z molybdenu.

Kolimační polykapilární optika umístěná před detektorem je rovněž produktem od společnosti XOS. Vstupní ohnisko kolimační optiky o velikosti FWHM $20\ \mu\text{m}$ pro energii 17,4 keV se nachází ve vzdálenosti 3,5 mm [20]. Správným geometrickým uspořádáním obou polykapilárních optik je při překryvu ohnisek definován konfokální objem s FWHM přibližně $30\ \mu\text{m}$ pro $K_{\alpha}(\text{Cu})$.

Sekundární rentgenové záření je po průchodu kolimační optikou následně detekováno v polovodičovém detektoru FAST SDDTM od společnosti Amptek [14]. Jedná se o křemíkový driftový detektor s aktivní plochou $25\ \text{mm}^2$ a tloušťkou $500\ \mu\text{m}$. Tento druh detektoru, který je schopen zaznamenat až 1 000 000 impulzů za sekundu, poskytuje vynikající energetické rozlišení 122 eV pro energii 5,9 keV. Vstup detektoru je chráněn tenkým okénkem z Be o tloušťce $12,5\ \mu\text{m}$.

Jednotlivé části aparatury jsou umístěny na podstavnu pohyblivou x-y plošinu ovládanou přes počítačový software (viz obrázek 6.1 v příloze). Při pohybu

plošiny směrem kolmo na povrch vzorku se konfokální objem posouvá do hloubky zkoumaného vzorku. Velikost jednoho posunu je možné zvolit až 1 μm . Obvykle se ale pro měření nastaví krok posunu o větší velikosti 5 μm kvůli dostatečné stabilitě přístroje. Součástí aparatury je také kamera, pomocí které je možné při měření vzorku snímat konce polykapilární fokusační a kolimační optiky, a identifikovat tak přibližnou polohu konfokálního objemu, který se nachází mezi konci obou optik. Měřicí část přístroje je uložena ve skleněném boxu o rozměrech 60 cm \times 60 cm \times 40 cm a tloušťce stěny 1 cm, který poskytuje radiační ochranu uživatele před nežádoucím ozářením. Dávkový příkon rozptýleného rentgenového záření, které může vznikat při měření, dosahuje až stovek $\mu\text{Sv/hod}$ [38].

3.2 Výpočet hloubkových profilů

Výsledkem měření s konfokální XRF je tzv. hloubkový profil. Intenzity charakteristického záření X prvků, které jsou identifikovány v energetických spektrech z měření v různých polohách konfokálního objemu uvnitř vzorku, tvoří jednotlivé hloubkové křivky. Pro vícevrstvé vzorky obvykle jeden prvek reprezentuje vždy jednu homogenní vrstvu uvnitř vzorku. Podle vzájemného posunu hloubkových křivek lze přibližně stanovit hloubkové rozložení vrstev uvnitř vzorku. Tvar hloubkové křivky je ovlivněn několika faktory.

Uvažujme homogenní vzorek o velké tloušťce a při měření s konfokální XRF se konfokální objem nachází v určité hloubce x pod povrchem vzorku. Z rentgenové trubice je emitováno primární záření X, které je následně zeslabeno při průchodu vrstvou látky do konfokálního objemu v hloubce x . Počet fotonů primárního záření X, které projdou do konfokálního objemu, závisí jednak na lineárním součiniteli zeslabení daného materiálu pro danou energii fotonů μ_1 a také na úhlu, který svírá fokusační optika s povrchem vzorku φ_1 . Intenzita charakteristického záření X, které je detekováno v detektoru, závisí na následujících parametrech. Uvažujme výslednou hloubkovou křivku pouze od intenzity čáry K_α pro daný prvek i . V konfokálním objemu se nachází určitý počet atomů n_i prvku i . Detekované charakteristické záření X má místo původu definované tímto malým objemem uvnitř vzorku. Na atomech prvku i nastane fotoelektrický jev na slupce K následovaný přeskokem elektronu ze slupky L na K. Poté dojde k vyzáření fotonů charakteristického záření X o energii $K_\alpha(i)$. Počet fotonů sekundárního záření, které vzniknou v konfokálním objemu, je následně zeslaben průchodem skrz vzorek do kolimační optiky a detektoru. Toto zeslabení tedy závisí na lineárním součiniteli zeslabení materiálu vzorku pro energii charakteristického záření X $K_\alpha(i)$ - μ_2 a úhlu φ_2 , který svírá kolimační optika s povrchem vzorku. Fluence fotonů charakteristického záření X pro čáru $K_\alpha(i)$ z hloubky x pro malou tloušťku vzorku dx nacházející se v konfokálním objemu je dána vztahem [17]:

$$d\phi_{K_\alpha} = \frac{\tau n_i}{4\pi L^2} \cdot \frac{dx}{\sin(\varphi_1)} \cdot K_K \cdot K_{K_\alpha} \cdot \omega_K \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\mu_1 x}{\sin(\varphi_1)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\mu_2 x}{\sin(\varphi_2)}\right), \quad (3.1)$$

kde N je počet fotonů primárního záření X, τ vyjadřuje pravděpodobnost interakce fotonů záření X s atomy prvku i fotoelektrickým jevem, K_K - pravděpodobnost, že

fotoelektrický jev nastane na slupce K, $K_{K\alpha}$ - pravděpodobnost přeskočení elektronu ze slupky L na K a ω_K - fluorescenční výtěžek, který vyjadřuje pravděpodobnost vyzáření fotonu charakteristického záření X oproti konkurenčnímu jevu vyzáření Augerova elektronu. L vyjadřuje vzdálenost konfokálního objemu a vstupu kolimační optiky.

Intenzita charakteristického záření X pro tenkou homogenní vrstvu lze vyjádřit Gaussovou křivkou:

$$G(x, \mu, \sigma, a) = \frac{a}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.2)$$

kde μ vyjadřuje střed polohy tenké homogenní vrstvy, σ definuje šířku Gaussovy křivky a a - výšku maxima křivky.

Rychlost náběhu a šířka hloubkové křivky pro jednu tenkou vrstvu je dána především velikostí konfokálního objemu, který ovlivňuje prostorové rozlišení (FWHM). FWHM je pak definováno vztahem:

$$FWHM = 2,35 \cdot \sigma, \quad (3.3)$$

kde σ je parametr z Gaussovy křivky, ale charakterizuje také velikost konfokálního objemu. V bakalářské práci [17] byla pomocí měření tenkých kovových fólií o šířce několika mikrometrů s konfokální XRF zjištěna závislost FWHM (a tedy velikost konfokálního objemu) na emitované energii charakteristického záření X. S rostoucí energií emitovaného charakteristického záření X E , dochází k poklesu FWHM daným vztahem: [17]:

$$FWHM(\mu\text{m}) = -4 \cdot E + 67, \quad (3.4)$$

pro energie v rozmezí 3,5-10 keV. Pro tento interval energií záření X se tedy velikost konfokálního objemu zmenšuje s rostoucí energií, což má za následek rychlejšího nárůstu a menší šířku Gaussovy křivky pro tenkou vrstvu o homogenním složení.

Uvažujme homogenní vrstvu, kterou lze složit z několika tenkých homogenních vrstev stejného složení materiálu. Hloubkovou křivku této vrstvy lze poté vyjádřit jako součet odezev charakteristického záření X od jednotlivých tenkých vrstev, které jsou reprezentovány Gaussovými křivkami s různými koeficienty μ . Čím více vrstev bude přítomno ve vzorku, tím bude postupně narůstat výška hloubkové křivky. S určitým počtem vrstev již maximum hloubkové křivky zůstane konstantní a přidáním dalších vrstev se výška hloubkové křivky již měnit nebude - hloubková křivka dosáhne svého nasycení. Při měření hloubkových křivek reálných vzorků ovšem ve větších hloubkách konfokálního objemu uvnitř vzorku naměřená intenzita charakteristického záření X postupně klesá k nulovým hodnotám, i když se vzorek skládá z tlusté homogenní vrstvy, a konfokální objem se ve větší hloubce vzorku stále ve vrstvě nachází. Tento pokles naměřeného signálu ve větší hloubce je způsoben zeslabováním emitovaného charakteristického záření X při průchodu vrstvou okolního materiálu vzorku mezi konfokálním objemem v dané hloubce a vstupem kolimační optiky. Navíc je intenzita charakteristického záření X ovlivněna také zeslabováním primárního záření X okolním materiálem vzorku při průchodu do větší hloubky, kde se nachází konfokální objem. Koeficient zeslabení intenzity

charakteristického záření X prvku p o energii $E_{X,p}$ při průchodu homogenní vrstvou o tloušťce d o složení k je dán vztahem [16]:

$$Z_k(d, E_{X,p}) = \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{E_{RTG},k} \rho \frac{d}{\sin(\varphi_1)} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{E_{X,p},k} \rho \frac{d}{\sin(\varphi_2)} \right], \quad (3.5)$$

kde E_{RTG} je energie primárního záření X a $\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{E,k}$ je hmotností součinitel zeslabení pro materiál vzorku k pro danou energii záření E a ρ – hustota materiálu k .

Celková intenzita charakteristického záření X pro homogenní vrstvu o tloušťce $M \cdot d$ je dána jako součet Gaussových křivek, které reprezentují M tenkých vrstev stejného složení o tloušťce d . Parametr μ každé hloubkové křivky odpovídá různé hloubce, ve které se středy jednotlivých tenkých vrstev nacházejí. Zároveň je intenzita každé vrstvy vynásobena koeficientem zeslabení $Z(d)^N$, kde N vyjadřuje počet tenkých vrstev, které se nachází mezi povrchem vzorku a danou vrstvou. Pro příspěvek první vrstvy je koeficient zeslabení roven $Z(d)^0 = 1$ za předpokladu nulového zeslabení primárního záření X a emitovaného rentgenového záření při průchodu tenkou vrstvou, která se nachází na povrchu. Druhá vrstva již přispěje k celkové intenzitě méně svojí intenzitou (vyjádřenou Gaussovou křivkou) s koeficientem $Z(d)^1$, atd. Pokud uvažujeme homogenní vrstvu o tloušťce $M \cdot d$, kde první tenká vrstva začíná v hloubce h , pak intenzita I charakteristického záření X prvku p jedné vrstvy o složení k se středem $\mu \geq h$ pro $x \in (0, h + M \cdot d)$ nabývá hodnot [17]:

$$I(x, \mu, E_{X,p}, k) = Z_k(d, E_{X,p})^N \cdot G(x, \mu, \sigma_k, a_k), \quad (3.6)$$

kde $N = \frac{\mu-h}{d}$, $N = 0, 1, \dots, M$ a μ značí polohu středu dané tenké vrstvy. Celková intenzita charakteristického záření X homogenní vrstvy I_{final} je pak součet intenzit od jednotlivých tenkých vrstev. Pro libovolné $x \in (0, h + M \cdot d)$ platí:

$$I_{final,p} = \sum_{i=0}^M I(x, h + i \cdot d, E_{X,p}, k). \quad (3.7)$$

Uvažujme vícevrstvý vzorek, který se skládá ze dvou homogenních vrstev o celkové tloušťce $M \cdot d + N \cdot d$, povrch vzorku je umístěn v hloubce h . První homogenní vrstva, kterou charakterizuje prvek p , je složena s M tenkých vrstev o tloušťce d a složení k a koeficient zeslabení pro jednu tenkou vrstvu je $Z_k(d, E_{X,p})$. Druhá homogenní vrstva o složení l (charakterizována prvkem q) je tvořena celkem N tenkými vrstvami a stejné tloušťce d s příslušným koeficientem zeslabení $Z_l(d, E_{X,q})$. Pro vyjádření celkové intenzity charakteristického záření X pro prvek q druhé vrstvy je nutné uvést příspěvky jednotlivých tenkých vrstev. Pro libovolné $x \in (0, h + d \cdot (M + N))$ je intenzita charakteristického záření X pro q tenké vrstvy o složení l se středem v hloubce $\mu \geq h + M \cdot d$ dána vztahem:

$$I(x, \mu, E_{X,q}, l) = Z_k(d, E_{X,q})^M \cdot Z_l(d, E_{X,q})^{\frac{\mu-(h+M \cdot d)}{d}} \cdot G(x, \mu, \sigma_l, a_l), \quad (3.8)$$

kde σ_l a a_l závisí na složení homogenní vrstvy obsahující prvek q . $Z(d)_k(d, E_{X,q})^M$ vyjadřuje zeslabení rentgenového záření při průchodu celou homogenní vrstvou z M tenkých vrstev o složení k . Celková intenzita charakteristického záření X pro q

- $I_{final,q}$ se vyjádří jako součet jednotlivých intenzit I :

$$I_{final,q} = \sum_{i=0}^N I(x, h + d \cdot (M + i), E_{X,q}, l), \quad (3.9)$$

kde $x \in (0, h + d \cdot (M + N))$.

Pokud je složení jedné homogenní vrstvy definováno směsí různých prvků, pak se hmotnostní součinitel zeslabení pro danou energii E vyjádří [17]:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_E = \sum_i w_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{i,E}, \quad (3.10)$$

kde i je prvek součástí daného materiálu o koncentraci w_i . Pokud je složení materiálu popsáno hmotnostním zastoupením jednotlivých sloučenin m_i , pak se koncentrace w_i prvku i v látce vypočte podle:

$$w_i = \frac{A_r \cdot k}{M} \cdot m_i, \quad (3.11)$$

kde A_r je relativní atomová hmotnost, k - počet atomů prvku i ve sloučenině a M - relativní atomová hmotnost sloučeniny.

Hmotnostní součinitel zeslabení pro energii charakteristického záření X E_l určitého prvku i se určí z tabelovaných hodnot [40]. V těchto tabulkách jsou uvedeny ovšem hmotnostní součinitele zeslabení pouze pro určité energie v násobcích 2 keV, 5 keV nebo 10 keV. Energie charakteristického záření X nenabývá pro většinu prvků těchto hodnot, a proto se hmotnostní součinitel zeslabení pro energii E_l vypočte podle sousedních tabelovaných hodnot energií E_k a E_m , pro které platí $E_k < E_l < E_m$. Vztah mezi hmotnostním součinitelem zeslabení a energií lze obecně vyjádřit:

$$\log\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{i,E} = \log(E^a \cdot c), \quad (3.12)$$

kde

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \mu_m \quad (3.13)$$

Koeficienty a , c se určí řešením soustavy dvou rovnic o dvou neznámých s použitím známých tabelovaných hodnot koeficientů pro energie E_k a E_m :

$$\mu_{m,k} = E_k^a \cdot c, \quad (3.14)$$

$$\mu_{m,m} = E_m^a \cdot c. \quad (3.15)$$

Koeficienty a a c se poté vypočtou jako:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{\mu_{m,m}}{\mu_{m,k}}\right)}{\ln\left(\frac{E_m}{E_k}\right)}, \quad (3.16)$$

$$c = \frac{\mu_{m,k}}{E_k^a}. \quad (3.17)$$

Výsledný hmotnostní součinitel zeslabení μ_m pro energii E_l prvku i je:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{i,E_l} = E_l^a \cdot c. \quad (3.18)$$

3.3 Kalibrace pro kvantitativní analýzu

Pro kvalitativní analýzu zkoumaného vzorku zobrazuje hloubkový profil většinou závislost relativní intenzity charakteristického záření X na poloze konfokálního objemu. Z relativního posunu poloh maxim jednotlivých hloubkových křivek lze pak přibližně určit prostorové rozložení vrstev ve vzorku či tloušťku jednotlivých vrstev. Metoda je omezená pouze maximální hloubkou, ze které je možné v konfokálním objemu detekovat nenulovou intenzitu rentgenového záření. V závislosti na složení daného vzorku je možné analyzovat vzorek do hloubky přibližně 300 μm kvůli absorpci primárního nebo sekundárního záření při průchodu vrstvou analyzovaného materiálu.

Pro kvantitativní analýzu je nutné použít absolutní hodnoty naměřené intenzity charakteristického záření X. Ve vztahu (3.2) pro výpočet intenzity charakteristického záření X pro jednu tenkou homogenní vrstvu určuje parametr a výšku maxima simulované hloubkové křivky. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole 3.2 – naměřená intenzita charakteristického záření X pro určitý prvek i závisí na počtu atomů daného prvku, které se nachází v konfokálním objemu. Čím více atomů prvku i je přítomno uvnitř citlivého objemu, tím větší bude naměřená odezva fotonů sekundárního záření X. Díky tomuto předpokladu by parametr a měl odpovídat lokální atomové hustotě měřeného prvku uvnitř vzorku. Pokud je vzorek tvořen sloučeninou několika prvků a známe hmotnostní zastoupení prvků ve sloučenině, pak lze určit lokální atomovou hustotu pro daný prvek i jako součin koncentrace prvku ve sloučenině a celkové hustoty zkoumaného materiálu [30]. Pokud je vrstva složena pouze z jednoho prvku, pak lokální atomová hustota přímo odpovídá hmotnostní hustotě materiálu.

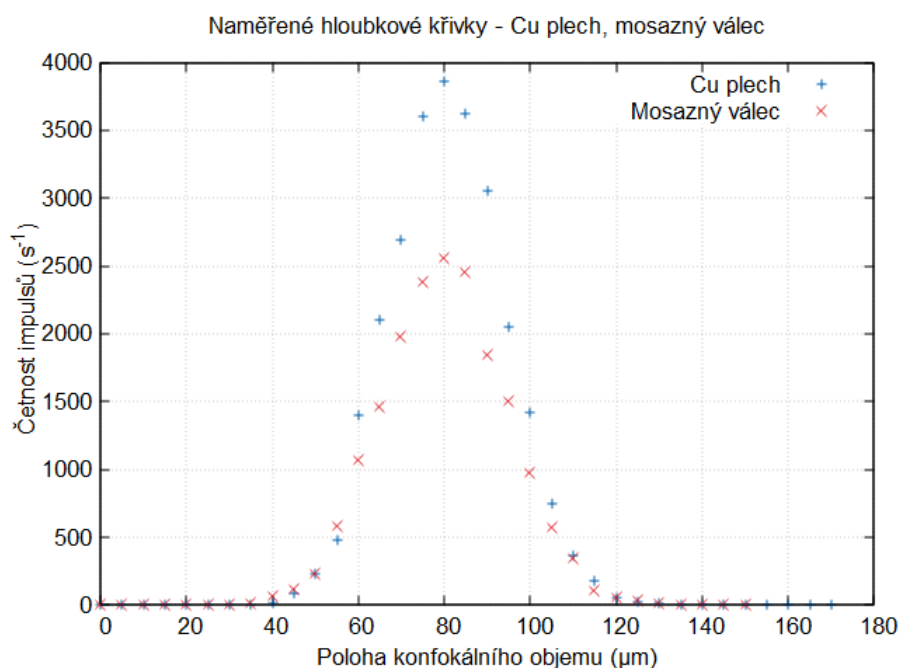
Pro provedení kvantitativní analýzy vícevrstvého vzorku je nejprve nutné zkalkulovat přístroj pro konfokální XRF na KDAIZ s použitím vzorků o přesně známém prvkovém složení včetně koncentrací všech prvků. Pro kalibraci byly vybrány tři předměty obsahující měď - tenká měděná fólie o přibližné tloušťce 7 μm (100 % Cu), měděný plech (100 % Cu) o tloušťce 1 mm a mosazný válec (78,8 % Cu a 21,2 % Zn). V navržené metodě stanovení hloubkových profilů se vždy porovnává naměřená hloubková křivka s výpočtem hloubkové křivky. Ve výpočtech hloubkových křivek se objevují tyto parametry:

- a – intenzita charakteristického záření X detekovaného v detektoru pro daný prvek,
- σ – velikost konfokálního objemu (prostorové rozlišení),
- $Z(d)$ – koeficient zeslabení záření X v jedné tenké vrstvě o tloušťce d ,
- μ – poloha středu tenké vrstvy v dané hloubce vzorku,
- M – celkový počet tenkých vrstev.

Pomocí konfokální XRF byly naměřeny hloubkové křivky jednotlivých předmětů obsahující Cu. Pro kvantitativní kalibraci se porovnávají hloubkové křivky pro dvojice předmětů: Cu plech a Cu fólie, Cu plech a mosazný válec. V každé dvojici

představoval měděný plech referenční materiál, vůči kterému se provádělo porovnání naměřených výsledků druhého použitého předmětu. Předměty ve dvojici vždy byly měřeny konfokální XRF s velmi malým časovým odstupem pro zajištění dostatečné stability přístroje. Napětí na rentgence bylo nastaveno na 50 kV a proud 1 mA. Měření hloubkových křivek se provádělo s velikostí jednoho kroku 5 μm a dobou měření jednoho kroku 30 s.

Na obrázku 3.1 jsou znázorněny naměřené hloubkové křivky prvku Cu pro první dvojici předmětů: Cu plech a mosazný válec. Osa x znázorňuje polohu konfokálního objemu během měření a osa y vyjadřuje četnost naměřených impulsů pro intenzitu charakteristického záření X linek $K_{\alpha}(\text{Cu}) + K_{\beta}(\text{Cu})$. Poloha hloubkové křivky pro mosaz byla posunuta po ose x tak, aby se začátek nárůstu obou hloubkových křivek nacházel v přibližně stejné poloze, a tak bylo možné výšky hloubkových křivek jednoduše porovnat.



Obrázek 3.1: Porovnání naměřených hloubkových křivek pro dvojici předmětů Cu plech a mosazný válec. Osa y znázorňuje četnost sečtených detekovaných intenzit charakteristického záření X pro linky $K_{\alpha}(\text{Cu})$ a $K_{\beta}(\text{Cu})$.

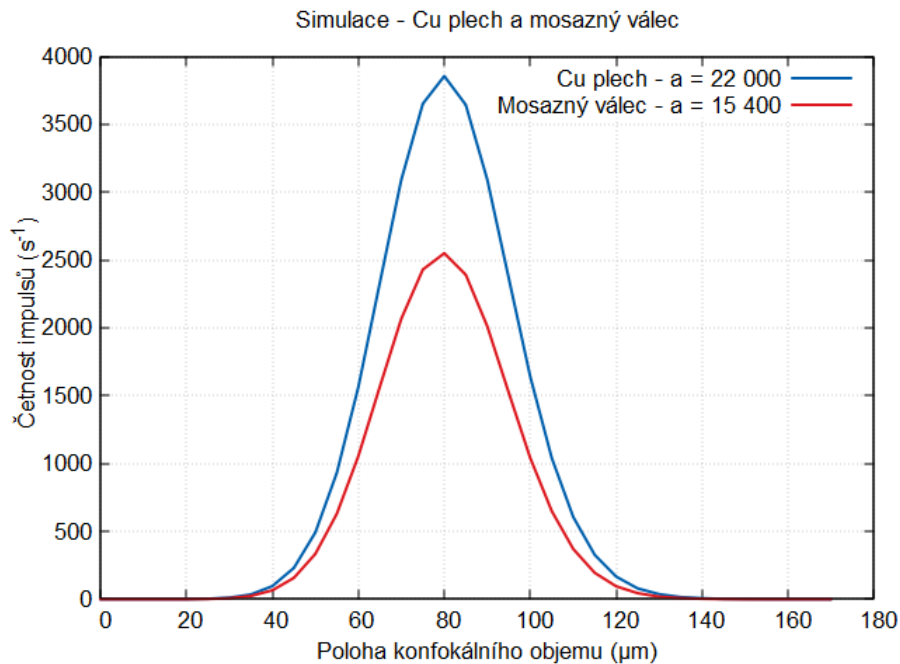
Následně se vytvořily simulace na základě jednotlivých naměřených hloubkových křivek pro detekované charakteristické záření X prvku Cu v měřených předmětech. Rentgenové spektrum je spojitě s intervalem energií až do 50 keV. Předpokládá se, že energie nižší než 10 keV téměř nepřispívají k emisi charakteristického záření X $K_{\alpha}(\text{Cu})$ ve větších hloubkách materiálu a fotony záření X jsou u měřených předmětů okamžitě pohlceny ve vrchních vrstvách zkoumaného vzorku. Z tabulek [42] je hodnota energie K-prahu pro Cu 8,980 keV – pro vybuzení linky $K_{\alpha}(\text{Cu})$ je tedy potřeba ozařovat vzorek energiemi primárního záření X vyššími, než je tato hraniční energie. Naopak pro fotony s energií vyšší než 20 keV je velice malá účinnost přenosu skrz polykapilární optiku, a nepřispívají tedy k buzení sekundárního záření

Parametry simulace	Cu plech	Mosazný válec
Hustota materiálu ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	8,96	8,66
Koncentrace Cu (%)	100	78,8
a	22000	15400
σ	14,1	14,1
$Z(d = 1 \mu\text{m})$	0.85	0.84
Poloha první vrstvy (μm)	75	75
Nasyčená vrstva	53 vrstev	47 vrstev

Tabulka 3.1: Parametry vystupující ve výpočtu hloubkové křivky Cu plechu a mosazného válce z obrázku 3.2.

X ve vzorku. Z výše zmíněných důvodů se koeficient $Z(d)$ určil podle rovnice (3.5) s efektivní energií primárního záření X $E_{RTG} = 15 \text{ keV}$. Energie charakteristického záření X pro měď $E_{X,Cu} = 8,047 \text{ keV} - K_{\alpha}(\text{Cu})$. Koeficient σ lze stanovit pro tuto energii záření X podle vztahů (3.3) a (3.4). Tloušťka jedné tenké homogenní vrstvy je $d = 1 \mu\text{m}$. Hustota mosazi se určila pomocí zjištění hmotnosti válce a změřením jeho rozměrů jako $\rho_{mosaz} = 8,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Hustota mědi je $\rho_{Cu} = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [41].

Na obrázku 3.2 jsou znázorněny simulace hloubkových křivek pro dvojici předmětů Cu plech a mosazný válec. V tabulce 3.1 jsou zaznamenány parametry, které vystupují v jednotlivých simulacích.



Obrázek 3.2: Simulace hloubkových křivek pro dvojici předmětů Cu plech a mosazný válec.

V simulacích byla poloha první vrstvy po úpravě stejná a počet vrstev v simulaci odpovídal nasycené vrstvě o nekonečné tloušťce. S rostoucím počtem vrstev v simulaci narůstá i výška maxima hloubkové křivky. Pro určitý počet vrstev dosáhne

křivka svého nasycení a přidáním dalších vrstev již tvar hloubkové křivky není nijak ovlivněn. Cu plech i mosazný válec totiž měly tloušťku materiálu větší, než je omezený dosah konfokálního objemu v látce. Zeslabení naměřených intenzit ve větší hloubce je jistě způsobeno samoabsorpcí záření X v samotném vzorku. Pro obě simulace se lišily výsledné hodnoty parametru a . Dle předpokladu parametr a souvisí s lokální atomovou hustotou v konfokálním objemu. Jelikož je zastoupení mědi v obou vzorcích různé, musí se v této souvislosti odlišovat i parametry a vystupující v simulacích. Měděný plech má 100% koncentraci mědi, která odpovídá parametru $a = 22000$. Jelikož je koncentrace Cu v mosazném válci (78,8 %) menší než v Cu plechu, v konfokálním objemu se při měření mosazného válce nachází jistě nižší počet atomů Cu než pro čistou měď v případě měření Cu plechu. Tuto skutečnost reflektuje nižší parametr a odpovídající lokální atomové hustotě v simulaci hloubkové křivky pro mosazný válec v porovnání s čistou mědí (Cu plech). Lokální atomová hustota Cu v konfokálním objemu ρ_{at} se spočítá jako součin hmotnostní hustoty materiálu a procentuálního zastoupení prvku v matici (koncentrace). V případě Cu plechu:

$$\rho_{at,Cu} = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 100 \% = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (3.19)$$

a pro mosazný válec

$$\rho_{at,mosaz} = 8,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 78,8 \% = 6,82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (3.20)$$

Výsledný poměr lokálních atomových hustot pro oba vzorky je:

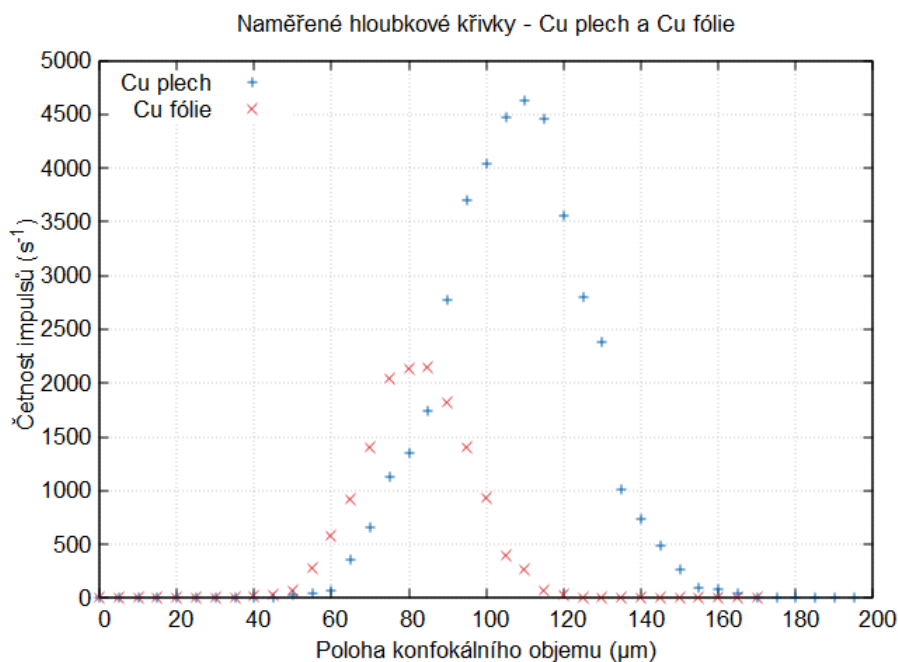
$$\frac{6,82}{8,96} \cdot 100 \% = 76.1 \% \quad (3.21)$$

Pro simulace získáme poměrem parametrů a výsledné procentuální zastoupení atomů Cu v konfokálním objemu v mosazném válci:

$$\frac{15400}{22000} \cdot 100 \% = 70,0 \% \quad (3.22)$$

Tímto způsobem byla provedena kvantitativní kalibrace přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ. Určené procentuální zastoupení atomů Cu v mosazném válci ze simulací se mírně odlišuje od skutečné hodnoty. To může být dáno případnou nestabilitou přístroje, která je více popsána v kapitole 3.5.

Pro ověření kalibrace byla změřena s přístrojem pro konfokální XRF na KDAIZ další dvojice předmětů obsahující měď: Cu plech a tenká měděná fólie s tloušťkou přibližně 7 μm . Oba předměty obsahují pouze Cu. Na obrázku 3.3 jsou znázorněny naměřené hloubkové křivky pro součet intenzit od linek $K_{\alpha}(\text{Cu}) + K_{\beta}(\text{Cu})$ pro měřené vzorky. Při zpracování dat nedošlo ke změně polohy hloubkových křivek tak, aby se povrch nacházel v přibližné stejné poloze konfokálního objemu. Následně byla provedena simulace hloubkové křivky pro Cu plech. Parametry v simulaci se určily podobně jako u předchozí dvojice předmětů. Šířka tenké vrstvy pro výpočet koeficientu zeslabení $Z(d)$ je $d = 1 \mu\text{m}$. Energie primárního záření, která se nejvíce podílí na vybuzení K_{α} linky Cu, byla ponechána na $E_{RTG} = 15 \text{ keV}$. Pro Cu plech simulace hloubkové křivky rovněž odpovídá nasycené vrstvě Cu o nekonečné hloubce kvůli velké šířce plechu. Výsledné porovnání naměřené hloubkové křivky a simulace



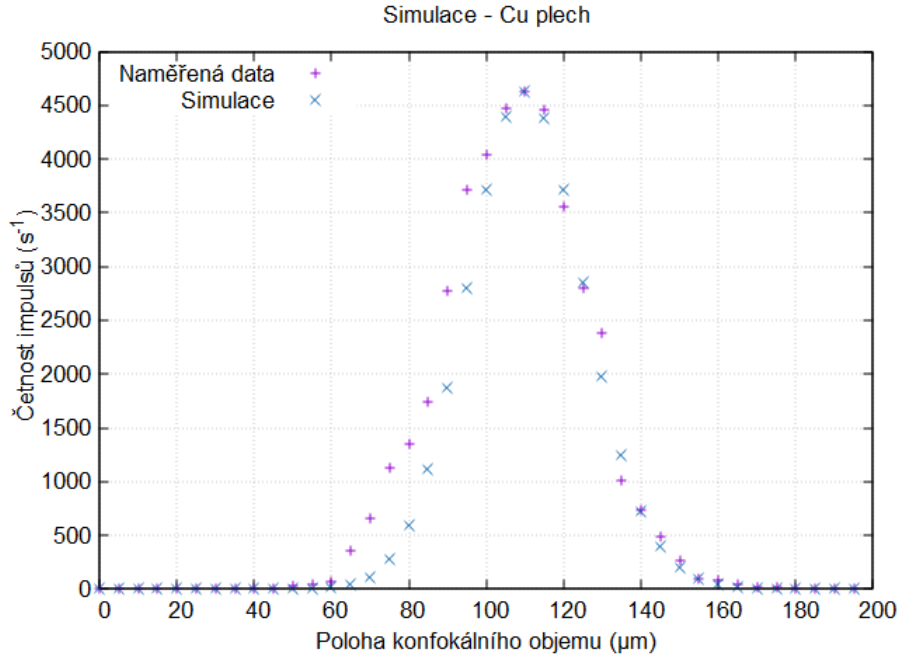
Obrázek 3.3: Naměřené hloubkové křivky pro Cu plech a Cu fólii.

Parametry simulace	Cu plech
Hustota materiálu ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	8,96
Koncentrace Cu (%)	100
a	26450
σ	14,1
$Z(d = 1 \mu\text{m})$	0,85
Poloha první vrstvy (μm)	105
Nasyčená vrstva	53 vrstev

Tabulka 3.2: Parametry pro výpočet hloubkové křivky Cu plechu na obrázku 3.4.

pro Cu plech je znázorněno na obrázku 3.4, parametry vystupující v simulaci jsou uvedeny v tabulce 3.2. Následně byl proveden výpočet hloubkového profilu pro tenkou měděnou fólii. Jelikož je složení měděné fólie totožné s plechem, byly ve výpočtu pro fólii použity fixní parametry získané ze simulace plechu. Mezi volné parametry ve výpočtu patří poloha první vrstvy a počet tenkých vrstev o tloušťce $1 \mu\text{m}$, jelikož má fólie předpokládanou tloušťku nižší než je nasycená vrstva mědi. Parametr a byl použit stejný jako pro výpočet hloubkové křivky plechu kvůli totožné lokální atomové hustotě. Výška hloubkové křivky pro fólii je ovlivněna počtem vrstev, které tvoří vzorek, jejichž intenzita se sčítá pro různou polohu konfokálního objemu podle vzorce (3.7). Na obrázku 3.5 je porovnání naměřené hloubkové křivky a simulací obsahující různý počet tenkých vrstev. Čím vyšší je počet vrstev, tím roste výška maxima vypočtených hloubkových křivek. Naměřené hloubkové křivce nejvíce odpovídá hloubková křivka, která je tvořena vrstvou mědi o tloušťce $4 \mu\text{m}$, což je v rozporu s předpokládanou tloušťkou fólie – $7 \mu\text{m}$.

K fólii neexistuje certifikát, který uvádí přesnou tloušťku fólie. Proto byla tloušťka



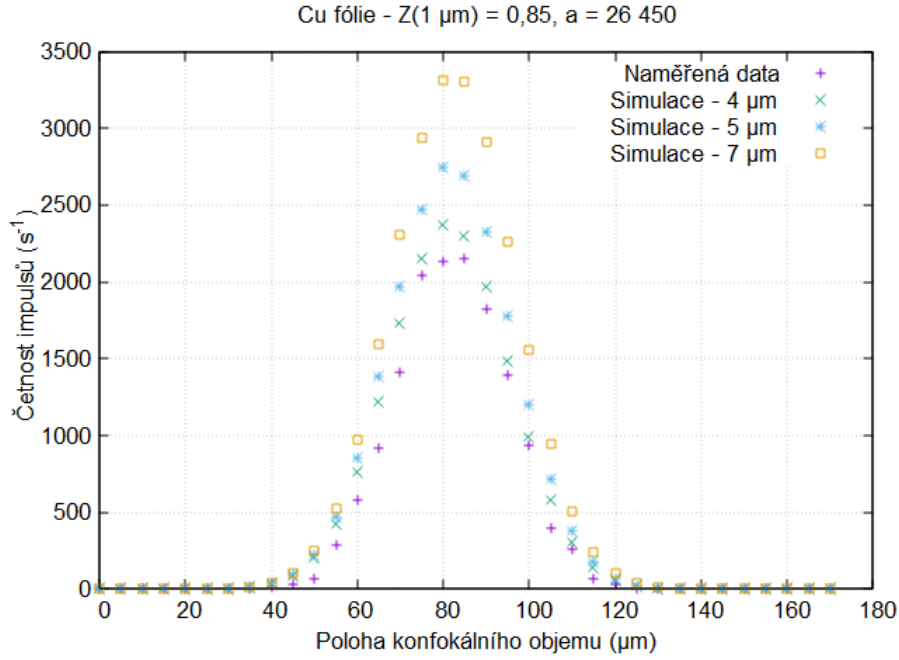
Obrázek 3.4: Porovnání simulace hloubkové křivky měděného plechu se vstupními parametry (viz tabulka 3.2) s naměřenou hloubkovou křivkou.

fólie experimentálně změřena následující metodou. Pro změření tloušťky fólie byly použity tři předměty, které se skládaly z následujících prvků - Fe, Ge, Sr. Přístrojem s klasickou XRF bylo provedeno vždy měření samotného předmětu z Fe, Ge nebo Sr a následně se provedlo měření stejného vzorku, na jehož povrch se umístila měděná fólie. Geometrické uspořádání předmětu a aparatury zůstává stejné i po umístění tenké fólie na povrch vzorku. Tímto způsobem se získalo celkem 6 energetických spekter, které obsahují píky linek K_α a K_β pro tři zmíněné prvky. Pro intenzity píků platí následující vztah:

$$\left(\frac{P_{K_\alpha}}{P_{K_\beta}}\right)_{Foil} = \left(\frac{P_{K_\alpha}}{P_{K_\beta}}\right)_{NoFoil} \cdot \left(\frac{e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K_\alpha} \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin\varphi_1}}}{e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K_\beta} \cdot \rho \cdot \frac{x}{\sin\varphi_1}}}\right), \quad (3.23)$$

kde $\left(\frac{P_{K_\alpha}}{P_{K_\beta}}\right)_{Foil}$ a $\left(\frac{P_{K_\alpha}}{P_{K_\beta}}\right)_{NoFoil}$ značí poměr počtu impulsů v píkách K_α a K_β pro daný prvek (Fe, Ge nebo Sr) v naměřeném energetickém spektru za přítomnosti fólie (*Foil*) nebo bez překrytí povrchu fólií (*NoFoil*). $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K_x}$ je hmotnostní součinitel zeslabení pro danou K-linku v mědi, který se vypočte pro jednotlivé energie charakteristického záření X daných prvků podle interpolace z tabulek NIST [40] podle rovnice (3.18). ρ je hustota Cu – 8,96 g · cm⁻³. x je tloušťka fólie a φ_1 – úhel, který svírá svazek sekundárního záření X směřující do detektoru s povrchem vzorku. V experimentálním uspořádání je $\varphi_1 = 50^\circ$. Vzorec vyjadřuje závislost poměru intenzit K-linek pro dané prvky v závislosti na přítomnosti vrstvy mědi o tloušťce x . Upravením rovnice se tloušťka měděné fólie spočítá jako:

$$x = \frac{\sin\varphi_1}{\rho} \cdot \left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K_\beta} - \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K_\alpha}\right]^{-1} \cdot \ln\left[\left(\frac{P_{K_\alpha}}{P_{K_\beta}}\right)_{Foil} \cdot \left(\frac{P_{K_\beta}}{P_{K_\alpha}}\right)_{NoFoil}\right] \quad (3.24)$$



Obrázek 3.5: Vypočtené hloubkové profily pro různé tloušťky Cu fólie v porovnání naměřenou hloubkovou křivkou.

Zjištění počtu impulsů v pících K-linek v naměřených energetických spektrech proběhlo fitováním píků Gaussovou funkcí za přítomnosti pozadí:

$$f(x, \mu, \sigma, a, b, c) = a \cdot \exp\left(\frac{-(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) + b \cdot x + c. \quad (3.25)$$

Čistou plochu píku (počet impulsů) lze poté stanovit pomocí hodnot parametrů z fitu podle vzorce:

$$P = a \cdot \sigma \cdot \sqrt{2\pi}. \quad (3.26)$$

Nejistota čisté plochy píku se určí podle vzorce pro nejistotu nepřímého měření:

$$u_P = \sqrt{u_a^2 \left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)^2 + u_\sigma^2 \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)^2} = P \cdot \sqrt{\left(\frac{u_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{u_\sigma}{\sigma}\right)^2}. \quad (3.27)$$

Nechť tloušťka měděné fólie:

$$x(P_{K_\alpha, Foil}, P_{K_\beta, Foil}, P_{K_\alpha, NoFoil}, P_{K_\beta, NoFoil}) = A \cdot \ln \left[\left(\frac{P_{K_\alpha}}{P_{K_\beta}} \right)_{Foil} \cdot \left(\frac{P_{K_\beta}}{P_{K_\alpha}} \right)_{NoFoil} \right], \quad (3.28)$$

kde

$$A = \frac{\sin \varphi_1}{\rho} \cdot \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{K_\beta} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{K_\alpha} \right]^{-1}. \quad (3.29)$$

Pak se nejistota tloušťky měděné fólie u_x spočte rovněž podle vzorce pro nejistotu nepřímého měření jako:

$$u_x = \left[u_{P_{K_\alpha, Foil}}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial P_{K_\alpha, Foil}} \right)^2 + u_{P_{K_\beta, Foil}}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial P_{K_\beta, Foil}} \right)^2 + u_{P_{K_\beta, NoFoil}}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial P_{K_\beta, NoFoil}} \right)^2 + u_{P_{K_\alpha, NoFoil}}^2 \left(\frac{\partial x}{\partial P_{K_\alpha, NoFoil}} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (3.30)$$

Finální tvar nejistoty u_x se získá dosazením a následnou úpravou jako:

$$u_x = A \sqrt{\left(\frac{u_{P_{K\alpha, Foil}}}{P_{K\alpha, Foil}}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_{K\beta, Foil}}}{P_{K\beta, Foil}}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_{K\beta, NoFoil}}}{P_{K\beta, NoFoil}}\right)^2 + \left(\frac{u_{P_{K\alpha, NoFoil}}}{P_{K\alpha, NoFoil}}\right)^2}. \quad (3.31)$$

V tabulce 3.3 jsou porovnány získané hodnoty tloušťky měděné fólie x získané z měření klasickou XRF za použití všech materiálů z prvků Fe, Ge a Sr a z výpočtu podle (3.24) a (3.31). Pro každý podkladový materiál (Fe, Ge, Sr) je změřená tloušťka

	x (μm)	u_x (μm)
Fe	8,33	0,49
Ge	9,55	0,18
Sr	6,86	1,03

Tabulka 3.3: Spočtené tloušťky Cu fólie x s nejistotou u_x podle rovnic (3.24) a (3.31) a z měření s klasickou XRF s použitím materiálů z Fe, Ge a Sr.

Cu fólie vypočtená pomocí poměrů $\left(\frac{P_{K\alpha}}{P_{K\beta}}\right)_{Foil}$ a $\left(\frac{P_{K\alpha}}{P_{K\beta}}\right)_{NoFoil}$ různá. Umístění fólie na povrch podkladového materiálu ovlivní, jaké energie nejvíce přispívají k vybuzení příslušných K-linek. Spektrum primárního záření X není monoenergetické. Různé energie jsou ve svazku zastoupeny s různou intenzitou. Železo má energii K-prahu 7,111 keV. Umístěním tenké vrstvy Cu fólie, která působí jako 'filtr' nižších energií, ovlivní spektrum rentgenového svazku procházející fólií až do podkladového materiálu (z Fe), ale také intenzitu emitovaných K-linek charakteristického záření X od železa. To má za následek, že fólie může výrazně ovlivnit výslednou spočtenou tloušťku x . Naopak pro materiály s protonovým číslem ($Z_{Ge} = 32$, $Z_{Sr} = 38$) vyšším, než je protonové číslo Cu ($Z_{Cu} = 29$), jsou potřeba k vybuzení příslušných K-linek charakteristického záření X vyšší energie primárního rentgenového svazku. Pro Ge je energie K-prahu 11,103 keV a pro vybuzení K-linek od Sr je potřeba minimální energie 16,106 keV, což je energie blízká lince $K_{\alpha}(\text{Mo}) = 17,478$ keV, která je součástí spektra primárního svazku záření X s vysokou intenzitou. Cu fólie slouží jako filtr nízkých energií primárního ale i sekundárního záření X tak nehraje pro Ge a především pro Sr velkou roli, a lze proto uvažovat zdroj primárního záření X jako monoenergetický. Materiál, který poskytuje nejspolehlivější odhad tloušťky měděné fólie je tedy Sr.

Dalším důvodem, proč se hodnoty x liší pro jednotlivé podkladové materiály, může být proměnlivá homogenita fólie. I přes stejnou geometrii podkladového materiálu a přístroje pro klasickou XRF docházelo během experimentu k manipulaci Cu fólie, která může mít v různých místech odlišnou tloušťku. Při překrytí fólie měřeného vzorku mohla být ozařována primárním svazkem od rentgenky vždy různá část fólie s různou tloušťkou a to mohlo vést k rozdílným poměrům počtu impulsů v naměřených píčích. Měření se každopádně potvrdil rozměr předpokládané tloušťky Cu fólie, který je rozmezí v 7-10 μm , což je v rozporu s odhadovanou tloušťkou fólie pomocí výpočtu hloubkového profilu - 4 μm (viz obrázek 3.5).

3.4 Spektrum primárního záření X

Jak již bylo zmíněno výše – energetické spektrum primárního záření X z rentgenky se při průchodu tenkou fólií může měnit. Fotony s nízkou energií mohou být v tenké fólii absorbovány a na vybuzení charakteristického záření X podkladového materiálu, který je umístěn pod fólií, se podílí fotony s vyšší energií. Fólie v tomto případě slouží jako 'filtr' nízkých energií. V simulaci pro měděnou fólii se při výpočtu koeficientu zeslabení $Z(d = 1 \mu\text{m})$ uvažuje efektivní energie primárního záření X, která se podílí na vybuzení K-linky mědi, s hodnotou $E_{RTG} = 15 \text{ keV}$ pro všechny tenké vrstvy daného materiálu pro libovolnou hloubku. Z experimentu, pomocí kterého se určila tloušťka fólie, ovšem vyplývá, že na vybuzení charakteristického záření X mědi na povrchu fólie, se můžou spíše podílet fotony o nižších energiích než 15 keV. Nejnižší možná energie fotonů, které dokážou vybudit K-linku Cu, je 8,980 keV – energie K-prahu (viz tabulky [42]). Naopak ve větších hloubkách interagují s atomy látky fotony X o vyšších energiích. Lze tak očekávat, že při průchodu záření X fólií budou s atomy mědi interagovat především fotony s energií v rozmezí 9-12 keV. Nakonec se provedl výpočet několika hloubkových profilů s různými hodnotami parametru efektivní energie primárního záření X – E_{RTG} , který ovlivňuje výsledný koeficient zeslabení pro jednu tenkou vrstvu mědi – $Z_{Cu}(d = 1 \mu\text{m}, E_{X,Cu})$ pro charakteristické záření X $K_{\alpha}(\text{Cu})$ o energii 8,047 keV. V závislosti na různých hodnotách E_{RTG} vypočtený hloubkový profil obsahuje různý počet tenkých homogenních vrstev (viz tabulka 3.4) tak, aby kopíroval naměřený hloubkový profil Cu fólie.

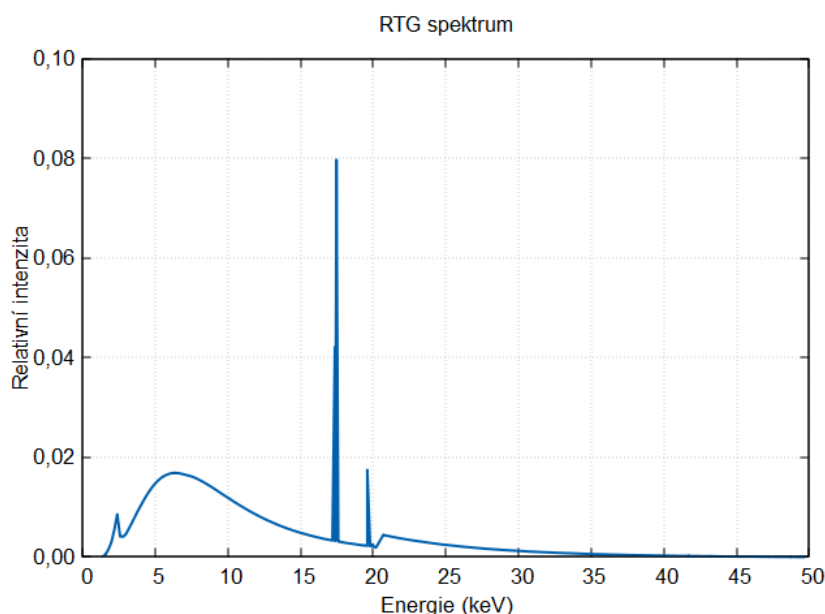
E_{RTG} (keV)	$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{E_{RTG},Cu}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$Z_{Cu}(1 \mu\text{m}, E_{X,Cu})$	Počet vrstev
15,0	74,05	0,85	4
12,0	133,44	0,79	4
11,0	167,89	0,76	5
10,0	215,90	0,71	6
9,2	262,86	0,67	8

Tabulka 3.4: Proměnlivé parametry ve výpočtech hloubkových profilů v závislosti na různé volbě efektivní energie primárního záření X E_{RTG} .

S klesající efektivní energií primárního svazku záření X roste hmotnostní součinitel zeslabení mědi pro energii E_{RTG} , což má za následek klesající koeficient zeslabení pro jednu tenkou vrstvu o tloušťce 1 μm pro výsledné emitované charakteristické záření X linky $K_{\alpha}(\text{Cu})$. Čím vyšší je energie záření X, tím dochází k menšímu zeslabování při průchodu tloušťkou dané vrstvy. Toto zjištění přispívá k potvrzení hypotézy proměnlivého spektra energií primárního svazku záření X při průchodu různou tloušťkou měděného materiálu. Pro sestavení hloubkové křivky Cu, která kopíruje svou šířkou i výškou naměřený hloubkový profil, je s klesající efektivní energií E_{RTG} potřeba v simulaci navyšovat počet vrstev, které svým signálem přispívají do hloubkové křivky.

Pro další zkoumání, s jakou energií se podílejí fotony primárního záření X na buzení charakteristického záření X v závislosti na různé hloubce uvnitř materiálu, byl proveden výpočet s využitím metody Monte Carlo (MC). Simulace obsahovala

bodový zdroj záření X se spojitým energetickým spektrem, vzorek a dále bodový 4π detektor, který zaznamenával fluenci fotonů X (tally 5). Vzorek byl postupně tvořen různě tlustými vrstvami se složením o 100% koncentraci Cu. Simulace pomocí MC metody spočívala ve výpočtu detekované intenzity charakteristického záření X od K-linky Cu bodovým detektorem v závislosti na tloušťce měděné vrstvy. Tloušťka mědi dosahovala hodnot od $1 \mu\text{m}$ až $20 \mu\text{m}$ a pro každou simulaci se tloušťka materiálu zvyšovala o $1 \mu\text{m}$. Energetické spektrum primárního záření X (viz obrázek 3.6), které bylo použito v MC simulaci, bylo získáno předchozími experimenty s MC metodou a mělo by odpovídat spektru primárního záření X pro přístroj konfokální XRF na KDAIZ. Energetické spektrum rentgenky je spojitě v rozmezí energií 0-50 keV, jelikož je na rentgence připojeno vždy napětí 50 kV. Terčík anody je vyroben z molybdenu, a proto jsou ve spektru zastoupeny energie charakteristického záření X $K_{\alpha}(\text{Mo}) = 17,478 \text{ keV}$ a $K_{\beta}(\text{Mo}) = 19,607 \text{ keV}$ s vysokými intenzitami.



Obrázek 3.6: Energetické spektrum primárního záření X z rentgenky, které bylo použito pro Monte Carlo simulaci. Ve spektru jsou zastoupeny K-linky Mo z terčíku anody s vysokými intenzitami.

Pomocí MC metody bylo získáno celkem 20 simulací. Pro různé tloušťky měděné vrstvy byl zaznamenán součet fluence v bodovém detektoru pro linky $K_{\alpha 1}(\text{Cu}) = 8,047 \text{ keV}$ a $K_{\alpha 2}(\text{Cu}) = 8,027 \text{ keV}$ - viz obrázek 3.7. Následně se pro každou simulaci získal rozdíl intenzity I oproti předchozí simulaci s vrstvou mědi tenčí o $1 \mu\text{m}$:

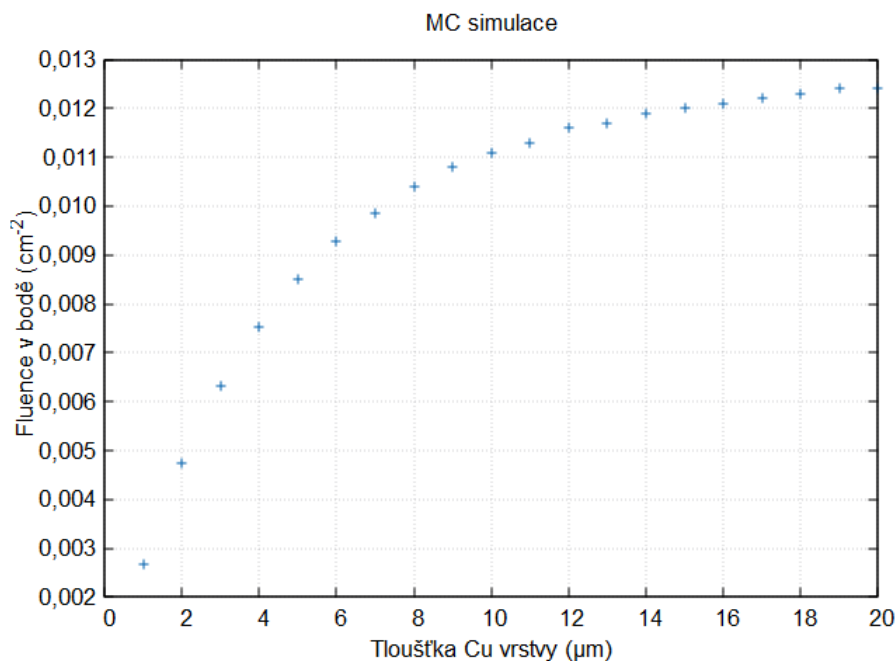
$$R_i = I_i - I_{i-1}, \quad (3.32)$$

kde i je tloušťka dané vrstvy pro $i = 2, 3, \dots, 20 \mu\text{m}$. Relativní příspěvek každé přidané tenké vrstvy Cu o tloušťce $1 \mu\text{m}$ je poté dán poměrem získaných rozdílů:

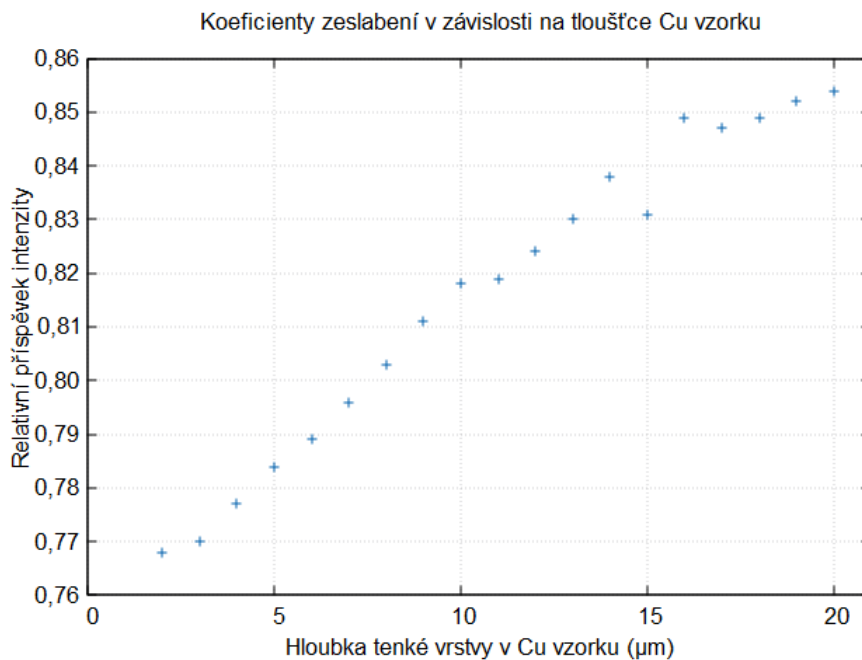
$$Z_i = \frac{R_{i-1}}{R_i}, \quad (3.33)$$

kde Z_i vyjadřuje také koeficient zeslabení pro primární záření X a emitované charakteristické záření X $K_{\alpha}(\text{Cu})$ při průchodu jednou tenkou vrstvou o tloušťce

1 μm v dané hloubce i . Vypočtené koeficienty zeslabení $Z_i(d = 1 \mu\text{m})$ pro jednotlivé tenké vrstvy ve vzorku mědi jsou zobrazeny v grafu na obrázku 3.8.



Obrázek 3.7: Součet fluence v bodovém detektoru z MC simulací pro linky K_{α} mědi v závislosti na tloušťce vrstvy mědi.



Obrázek 3.8: Relativní příspěvek intenzity charakteristického záření X $K_{\alpha}(\text{Cu})$ pro jednotlivé vrstvy nacházející se v různé hloubce i měděného vzorku. Hodnoty byly získány z experimentu využívající metodu MC.

Z obrázku 3.7 intenzita detekované linky charakteristického záření X $K_{\alpha}(\text{Cu})$ narůstá s větší tloušťkou Cu vrstvy exponenciálně. Teoreticky pro určitý počet vrstev daného materiálu následně dojde k nasycení křivky a s větší tloušťkou materiálu se již detekovaná intenzita měnit nebude. To je způsobeno především zeslabením primárního záření X ve větších hloubkách vzorku nebo následná samoabsorpce sekundárního záření X při průchodu vrstvou materiálu do detektoru. V tomto případě i pro materiál o tloušťce $20 \mu\text{m}$ ještě k nasycení podle tvaru křivky nedošlo.

Koeficient zeslabení $Z_i(d = 1 \mu\text{m})$ tenké vrstvy o tloušťce d , která se nachází v hloubce i uvnitř vzorku, se s hloubkou i zvyšuje. Koeficient zeslabení je zároveň závislý na efektivní energii primárního rentgenového záření X E_{RTG} , která se v dané hloubce podílí na vybuzení charakteristického záření X pro měď. Podle tabulky 3.4 se koeficient zeslabení tenké vrstvy zvyšuje pro zvyšující se energii E_{RTG} . Ze získaných dat ze simulace tedy vyplývá, že čím se tenká vrstva mědi nachází ve větší hloubce materiálu, tím se pro vybuzení K-linky mědi v dané hloubce uplatňují vyšší energie primárního záření X. Nižší energie záření X jsou vrstvami v menší hloubce filtrovány. Hodnoty Z_i nabývají hodnot od 0,76 až 0,85 pro hloubku tenké vrstvy 1-20 μm , což odpovídá efektivní energii primárního záření X E_{RTG} v přibližném rozmezí 11-15 keV.

Pro modifikaci výpočtu hloubkové křivky Cu fólie byly pro jednotlivé tenké vrstvy, které tvoří vzorek měděné fólie, použity vypočtené koeficienty Z_k v hloubce $k = 1, 2, \dots, 20 \mu\text{m}$:

$$Z_i = \prod_{k=1}^i Z_k, \quad (3.34)$$

kde Z_i je výsledný koeficient zeslabení pro danou tenkou vrstvu v dané hloubce i . Aby se vypočtená hloubková křivka shodovala s naměřenou hloubkovou křivkou Cu fólie, simulace hloubkové křivky byla tvořena 4 vrstvami o celkové tloušťce $4 \mu\text{m}$, což není v souladu s předpokládanou reálnou tloušťkou fólie 7-10 μm . Modifikace výpočtu hloubkové křivky, ve které byla zahrnuta proměnlivá vlastnost spektra primárního záření X v závislosti na tloušťce zkoumaného materiálu, nepřispěla k potvrzení kvantitativní kalibrace.

Vlivem proměnlivosti intenzity energetického spektra primárního záření X s hloubkou materiálu by rovněž mohl být proměnlivý parametr velikosti konfokálního objemu σ , který je fixní pro všechny simulace. Jelikož ale velikost konfokálního objemu primárně závisí na energiích emitovaných K-linek charakteristického záření X mědi, jejichž hodnoty jsou konstantní a nezávislé na hloubce, lze tak pro výpočty hloubkových křivek uvažovat i konstantní velikost konfokálního objemu.

3.5 Stabilita přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ

Pro objasnění důvodu, proč je z výpočtu hloubkového profilu získána tloušťka fólie menší než skutečná tloušťka, je potřeba ověřit také stabilitu přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ. Dvojice vzorků s obsahem Cu, které jsou použity pro kvantitativní kalibraci (Cu plech + mosazný válec a Cu plech + Cu fólie), byly

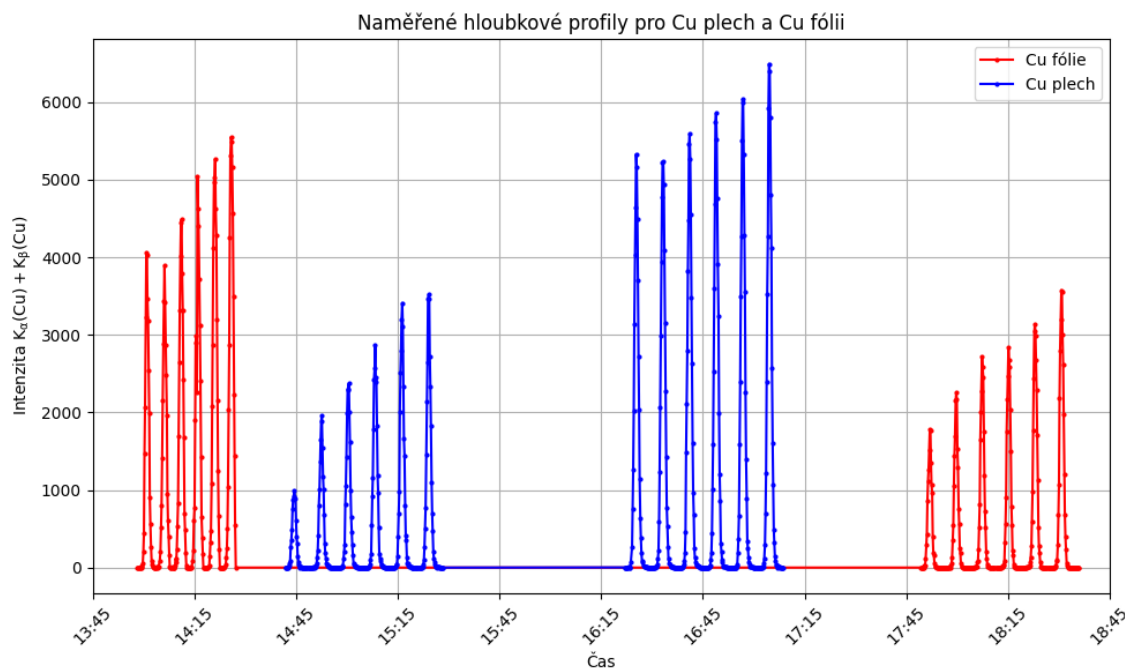
vždy měřeny s přístrojem pro konfokální XRF s velice malým časovým odstupem mezi měřeními kvůli zajištění dostatečné stability přístroje. Pro ověření stability přístroje byl proveden následující experiment. Pro dvojici vzorků Cu plech a Cu fólie byly změřeny hloubkové profily v několika různých bodech zkoumaných vzorků těsně po sobě. Průběh měření obou předmětů probíhal následovně. Před měřením je nutné mít dostatečně nažhavenou rentgenku pro zajištění v čase neproměnlivé intenzity svazku, která je deklarovaná samotným výrobcem XOS. Rentgenka proto byla v provozu již 2 hodiny před samotným měřením. Následně proběhlo měření s konfokální XRF prvního předmětu Cu fólie. Fólie byla skenována konfokálním objemem v 27 krocích po 5 μm , měření jednoho kroku trvalo vždy 10 s. Následně se přístroj posunul díky pohyblivé plošině v rovině rovnoběžné s povrchem vzorku o 15 μm a následovalo měření hloubkového profilu v novém místě vzorku. První sada měření byla provedena v časovém rozmezí 13:58-14:27, bylo tak naměřeno celkem 6 hloubkových křivek. Druhá sada měření 6 hloubkových křivek v různých místech Cu fólie se stejnými parametry měření byla získána z časového úseku 17:47-18:35. V čase mezi sadami měření pro Cu fólii bylo provedeno měření rovněž dvou sad hloubkových křivek Cu plechu. Parametry měření Cu plechu s konfokální XRF jsou následující: měření jedné hloubkové křivky obsahuje skenování 45 bodů s délkou jednoho kroku 5 μm a dobou měření 10 s. Po měření jedné hloubkové křivky došlo k posunu aparatury ve vodorovné rovině s povrchem vzorku o 15 μm . První sada 6 hloubkových profilů byla získána v časovém intervalu 14:41-15:28 a druhá sada stejného počtu hloubkových profilů byla naměřena v čase 16:22-17:08. Na obrázku 3.9 jsou znázorněny součty naměřených intenzit pro charakteristického záření X $K_{\alpha}(\text{Cu}) + K_{\beta}(\text{Cu})$ v jednotlivých bodech měření hloubkových křivek pro oba předměty v závislosti na čase.

V grafu na obrázku 3.9 lze pozorovat postupný nárůst výšek jednotlivých hloubkových křivek s časem pro všechny 4 sady měření Cu fólie a Cu plechu. Intenzita charakteristického záření X pro první sadu měření Cu fólie je dokonce vyšší než při měření Cu plechu v přibližném časovém intervalu 14:45-15:30, což je v rozporu s předpokládaným výsledkem. Tedy, že maximum hloubkové křivky pro Cu plech by mělo nabývat vyšších hodnot kvůli nasycení detekované intenzity ve větší hloubce Cu plechu oproti Cu fólii, u které se nasycení nedosáhne právě kvůli malé tloušťce. Tabulka 3.5 uvádí průměrný relativní nárůst hodnot maxim Δ_M jednotlivých hloubkových křivek pro všechny 4 sady měření. Hodnota maxima

Sada	Vzorek	Interval měření	Δ_M (%)
1	Cu folie	13:58-14:27	7
2	Cu plech	14:41-15:28	32
3	Cu plech	16:22-17:08	4
4	Cu folie	17:47-18:35	15

Tabulka 3.5: Přehled naměřených sad hloubkových profilů pro dva vzorky a jejich relativní nárůst hodnot maxim Δ_M .

hloubkové křivky je M , pak průměrný relativní nárůst maxim hloubkové křivky pro



Obrázek 3.9: Naměřené sady hloubkových křivek pro součet detekovaných intenzit linek $K_{\alpha}(\text{Cu}) + K_{\beta}(\text{Cu})$ v závislosti na čase pro dvojici předmětů Cu fólie a Cu plech.

jednotlivé sady naměřených hloubkový křivek lze spočítat jako:

$$\Delta_M = \frac{\sum_{i=2}^6 \left(\frac{M_i}{M_{i-1}} - 1 \right) * 100 \%}{5}. \quad (3.35)$$

Přístroj pro konfokální XRF je velice citlivé zařízení, které je umístěno v laboratoři na speciálním stole, který slouží k tlumení otřesů a vibrací okolního prostředí. I přesto bylo již v minulosti prokázáno, že i např. přítomnost člověka v místnosti, kde probíhá měření s přístrojem, může ovlivnit výsledky měření. I malé pohyby mohou zapříčinit změnu polohy ohnisek obou polykapilárních optik nacházejících se u rentgenky a detektoru. I malé posunutí polohy ohniska optiky o pár μm vede k neúplnému překrytí ohnisek polykapilárních optik a to může způsobit změnu intenzity rentgenového záření v konfokálním objemu. Z výsledků měření na obrázku 3.9 lze zpozorovat výrazné změny naměřených intenzit pro jednotlivé sady hloubkových křivek. Po ukončení měření každé sady došlo vždy k vypnutí rentgenky a mezi 1. a 2. sadou a 3. a 4. i k výměně vzorku. Při vypnutí zdroje rentgenového záření dochází v rentgence ke spuštění shutteru, což způsobí zachvění přístroje. Vlivem zachvění může dojít k posunu fokusační optiky umístěné u rentgenky, což může přispět ke změně geometrického uspořádání konfokálního objemu. Při výměně vzorků mohlo také dojít k nechtěnému dotyku a změně geometrie optiky, což je ale vysoce nepravděpodobné. Růst intenzity hloubkových křivek během měření jednotlivých sad ovšem není nijak ovlivněn faktorem přítomností člověka. Měření každé sady probíhalo zcela automaticky a v místnosti se v průběhu měření nikdo nenacházel – pouze vždy při spuštění každé sady měření.

Další důležitý faktor, který může ovlivnit stabilitu přístroje pro konfokální XRF je teplotní pnutí uvnitř zdroje primárního záření X. Ve zdroji dochází k dopadu urychlených elektronů na terčik. Kvůli teplotní roztažnosti materiálu se poloha ohniska dopadajících elektronů na anodu může měnit. V závislosti na změně polohy ohniska s časem poté generované rentgenové záření vstupuje do optiky různými směry, což ovlivní polohu výstupního ohniska fokusační optiky. Pokud se ohniska obou optik zcela nepřekryjí, velikost konfokálního objemu se změní. To má za následek dosažení různé intenzity rentgenového záření během měření uvnitř konfokálního objemu i přes deklarovanou v čase neměnnou intenzitu záření X emitované ze zdroje primárního svazku od výrobce rentgenky.

Při měření s přístrojem i po několika hodinách jeho provozu nedochází ke stabilizaci naměřených výsledků a hloubkové křivky se pro stejný vzorek s časem velice liší. Pro každou sadu měření lze pozorovat postupný nárůst naměřených intenzit K-linek charakteristické záření X mědi. Bylo tak prokázáno, že dané uspořádání aparatury přístroje pro konfokální XRF na KDAIZ není dostatečně stabilní, aby umožňovalo provést kvantitativní kalibraci způsobem popsaným v kapitole 3.3. Porovnáváním naměřených hloubkových křivek kalibračních dvojic předmětů nelze získat přesnou informaci o reálné atomové hustotě uvnitř zkoumaného materiálu, jelikož v čase dochází k nárůstu detekované intenzity charakteristického záření X. Při kalibračním měření dvojice Cu fólie a Cu plechu došlo nejdříve k měření fólie s následným měřením plechu. Naměřená hloubková křivka pro plech může být nestabilitou přístroje nadhodnocena vůči hloubkové křivce fólie, a proto nelze naměřené hloubkové křivky vzájemně porovnávat, a odhadnout tak reálnou tloušťku fólie pomocí výpočtu hloubkové křivky.

S aparaturou na KDAIZ tedy nelze provádět kvantitativní analýzu neznámých vzorků za použití absolutních hodnot intenzit charakteristického záření X v hloubkových křivkách jednotlivých standardů. Kvantitativní analýzu lze ovšem provádět odlišným způsobem a využít relativních poměrů detekovaných píků od fotonů charakteristického záření X různých prvků přítomných ve vzorku se známou koncentrací. Při použití této metody pak nezáleží na časově proměnlivé detekované intenzitě charakteristického záření X kvůli nestabilitě přístroje.

4. Kvantitativní analýza reálného vzorku

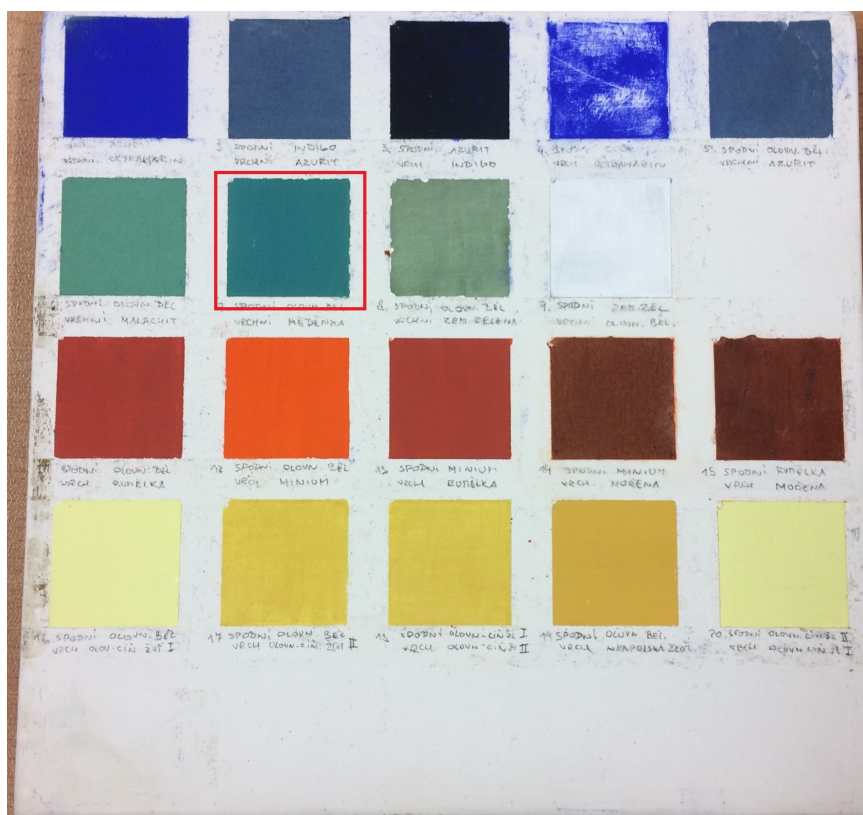
I přes nedostatečnou stabilitu přístroje konfokální XRF na KDAIZ pro provedení kvantitativní kalibrace je v této práci popsán pokus o aplikaci navrženého postupu pro výpočet hloubkových křivek (viz kapitola 3.2) na reálný vícevrstvý vzorek. Navržený zjednodušený výpočet hloubkových křivek totiž nijak neodporuje fyzikálním principům interakce ionizujícího záření s látkou. Jelikož se konfokální XRF nejčastěji používá v oblasti umění a nejvíce konkrétně pro analýzu maleb, byl pro výzkum v této práci vybrán vzorek obsahující vrstvy z anorganických pigmentů. Tento vzorek je pro aplikaci navrženého výpočtu vhodný z následujícího důvodu. Pigment je anorganická nebo organická látka, která není rozpustná ve vodě ani v jiných rozpouštědlech (pojivech). Vrstvy často obsahují shluky částic pigmentu – tzv. zrna, které vzniknou při nedostatečném rovnoměrném smíchání čistého pigmentu s pojivem. V místě, kde se zrno nachází, je vyšší lokální atomová hustota daného materiálu. Jedna vrstva pigmentu, jejíž součástí jsou i zrna, tak obsahuje místa s různou lokální atomovou hustotou, což se může promítnout i do tvaru naměřeného hloubkové profilu.

Cílem této práce není stanovit přesnou skutečnou lokální atomovou hustotu měřeného materiálu, nýbrž aplikovat navržený postup výpočtu hloubkových profilů k odhalení případných nehomogenit, detekovat místa s různou lokální atomovou hustotou a určit přibližnou tloušťku jednotlivých vrstev uvnitř vzorku.

4.1 Zkoumaný vzorek deskové malby

Zkoumaný vzorek je součástí vzorníku, který obsahuje několik segmentů s různými kombinacemi dvou překrývajících se pigmentových vrstev. Paleta byla připravena v chemicko-technologické laboratoři Národní galerie v Praze [38]. Jedná se o dřevěnou paletu s rozměry $25 \times 25 \text{ cm}^2$ rozdělenou na 20 segmentů o velikosti $3 \times 3 \text{ cm}^2$. Postup přípravy vzorníku barevných vrstev se snažil napodobit malířskou techniku tvorby deskových maleb českých sbírek z období 14. a 15. století uložených v Národní galerii v Praze. Na dřevěný panel byla nejdříve nanášena vrstva králíčího kožního klihu (Rabbit-skin glue), který se používá jako součást podkladové vrstvy šepsu (gesso) pro přípravu a zajištění hladkého povrchu dřeva na deskovou malbu [43]. Na podklad byly poté nanášeny vrstvy nejběžnějších pigmentů používaných ve středověku jako např. azurit, indigo, olovnatá běloba, rumělka, ultramarín atd. Pojivo pigmentů je tvořeno emulzí vody a vaječného žloutku v určitém poměru.

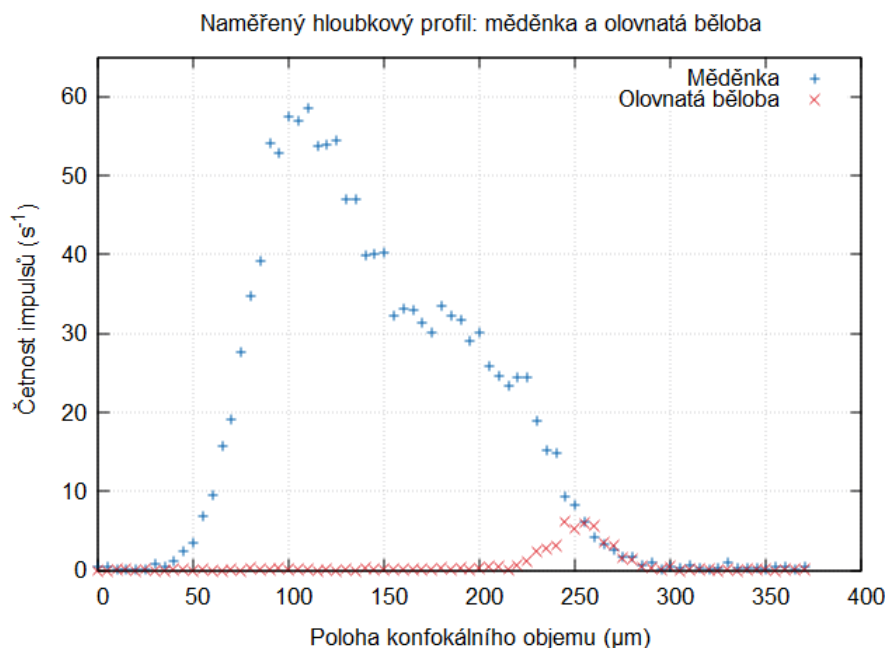
Obvyklý poměr mezi pigmentem a pojivem byl 1:1, tj. přibližně 0,5-4 g pigmentu na 1-4 ml H₂O s 1-2 ml žloutku. U některých pigmentů se poměr mírně liší v závislosti na absorpci vody. Tloušťky vrstev jednotlivých pigmentů dosahují přibližně 5-100 μm. Paleta pigmentů je znázorněna na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Paleta pigmentů vyrobená v Národní galerii v Praze. Zkoumaný vzorek je ohraničen červeně.

Zkoumaný vzorek na paletě pigmentů (označený červeným ohraničením na obrázku 4.1) se skládá z podkladové vrstvy olovnaté běloby ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), která je překrytá vrstvou rumělky ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$). Odhadovaná tloušťka vrchní vrstvy pigmentu je přibližně 100 μm. S konfokální XRF bylo provedeno měření celkem 17 hloubkový profilů zkoumaného vzorku. Jeden hloubkový profil obsahuje 75 naměřených bodů po krocích o velikosti 5 μm. Po naměření jednoho hloubkového profilu v jednom bodě došlo k posunutí aparatury o 30 μm ve směru rovnoběžném s povrchem vzorku s následným naměřením dalšího hloubkového profilu. Doba měření jednoho kroku byla 20 s. Napětí na rentgence bylo nastaveno na 50 kV a proud 1 mA. Na obrázku 6.3 v příloze je zobrazen průběh měření hloubkových křivek pro vrchní vrstvu měděnky v čase. S rostoucím časem měření se intenzita hloubkových křivek mění a narůstá. To je způsobeno nejspíše nestabilitou měřícího přístroje. Dále je třeba vzít v potaz nehomogenitu reálného vzorku. Poslední tři hloubkové křivky vykazují již nevýraznou změnu detekované intenzity charakteristického záření X mědi a pro podrobnější analýzu byl vybrán předposlední naměřený hloubkový profil (viz obrázek 4.2). První vrstvu měděnky charakterizuje Cu a spodní vrstvu olovnaté běloby – Pb. Pro jednotlivá naměřená energetická

spektra došlo k sečtení intenzit charakteristického záření X od linek $K_\alpha + K_\beta$ v případě Cu a $L_\alpha + L_\beta$ pro Pb.



Obrázek 4.2: Naměřený hloubkový profil zkoumaného vzorku, který se skládá z vrstvy olovnaté běloby překrytou měděnkou.

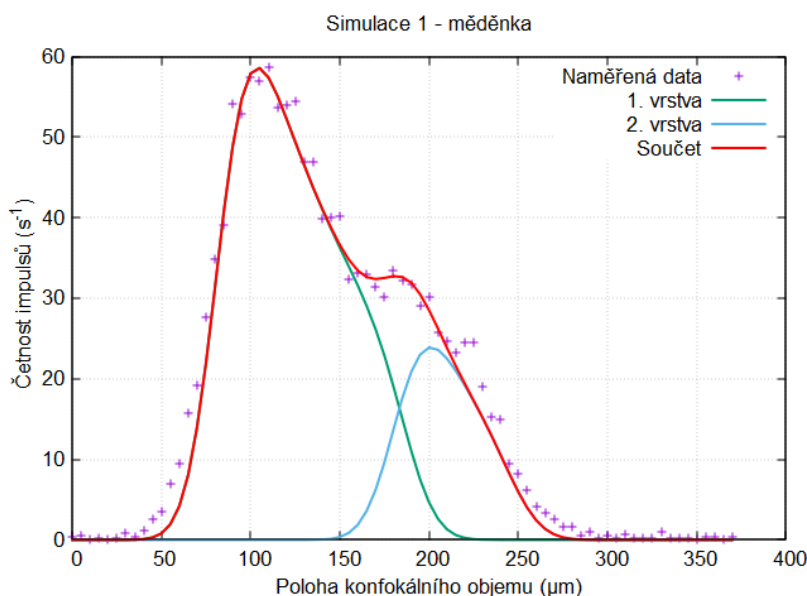
Pro obecný vzorek s homogenní tlustou vrstvou lze pro naměřenou hloubkovou křivku obvykle pozorovat konstantní rychlost poklesu ve větší hloubce. Z hloubkového profilu na obrázku 4.2 si lze ale povšimnout stagnace poklesu hloubkové křivky pro měď v oblasti polohy konfokálního objemu 150-200 μm . To může indikovat nehomogenitu lokální atomové hustoty uvnitř konfokálního objemu v různé hloubce vzorku. Proměnlivá lokální atomová hustota ovlivňuje koeficient zeslabení $Z(d)$ vrstvy (o tloušťce d) pro záření X.

4.2 Výpočet hloubkových křivek

Pro prvky Cu a Pb, které charakterizují jednotlivé vrstvy, byl proveden výpočet hloubkových křivek, které se skládají z příspěvků jednotlivých tenkých vrstev o tloušťce 5 μm s homogenním složením. Tloušťka jedné tenké vrstvy byla zvolena jako 5 μm , jelikož se jedná o nehomogenní vzorek s širokými vrstvami o přibližné tloušťce 100 μm a prostorové rozlišení 1 μm nehraje velkou roli v analýze tohoto vzorku. Vrstva měděnky je rozdělena na dvě homogenní vrstvy s rozdílným koeficientem zeslabení pro jednotlivé tenké vrstvy. Následně se příspěvky intenzity charakteristického záření X pro $K_\alpha(\text{Cu})$ těchto dvou vrstev sečtou. Jak již bylo zmíněno, vrstvy pigmentu byly vytvořeny smícháním určitého poměru samotného pigmentu a pojiva. Tento poměr je odhadovaný jako 1:1, ale následným vyschnutím vody uvnitř pojiva může být výsledný poměr vyšší. V oblasti zrna pak může být

až 100% zastoupení pigmentu. Poměr pigment:pojivo nakonec ovlivňuje výsledný koeficient zeslabení pro jednu tenkou vrstvu.

Jelikož poměr pigmentu a použitého pojiva není přesně známý, může existovat více kombinací poměrů pro dvě vrstvy tvořící výslednou hloubkovou křivku měděnky. Rovněž může k nejednoznačnému výsledku přispívat hloubkové rozdělení těchto dvou vrstev. Výpočet hloubkové křivky druhé vrstvy měděnky s odlišným poměrem pigmentu a pojiva, která se nachází ve větší hloubce než první vrstva, byl proveden podle vztahů (3.8) a (3.9). Na obrázcích 4.3 a 4.4 jsou znázorněny výsledné hloubkové křivky, které se skládají ze dvou homogenních vrstev s různými koeficienty zeslabení. Parametry jednotlivých hloubkových křivek jsou uvedeny v tabulkách 4.1 a 4.2 pro hloubkové křivky na obrázcích 4.3 a 4.4. Ve výpočtu není zahrnuto proměnlivé spektrum záření X, jelikož není známé přesné složení dané vrstvy, která má navíc nejspíše nehomogenní složení. Proto mají všechny tenké vrstvy náležející dané hloubkové křivce totožný koeficient zeslabení vypočtený podle vztahu (3.5) pro $E_{RTG} = 15 \text{ keV}$ a $E_X = 8,047 \text{ keV} - K_\alpha(\text{Cu})$.



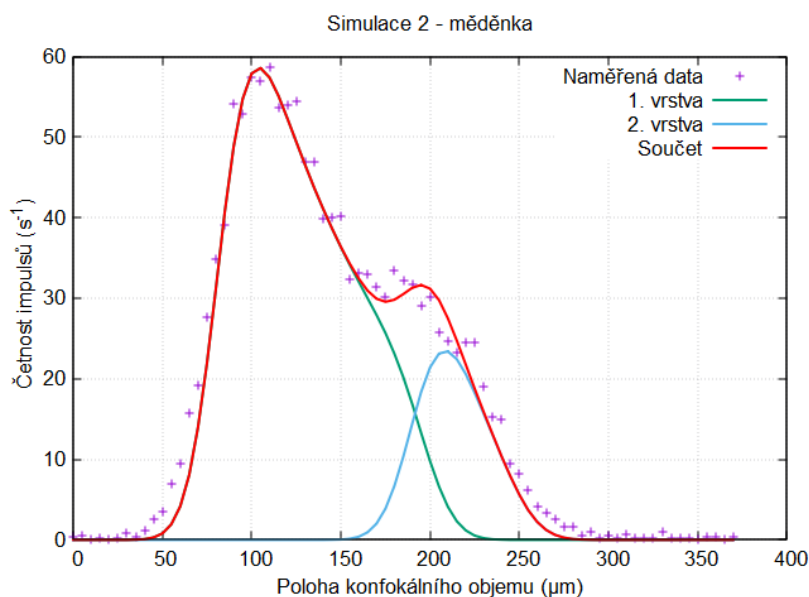
Obrázek 4.3: První varianta simulace hloubkového profilu pro vrstvu měděnky, která je složená ze dvou vrstev s různými poměry pigmentu a pojiva. Parametry simulací jsou v tabulce 4.1.

V tabulkách s koeficienty simulací značí $Z(5 \mu\text{m}, E_{X,Cu})$ koeficient zeslabení pro charakteristické záření X $K_\alpha(\text{Cu})$ v tenké vrstvě o tloušťce $5 \mu\text{m}$ se složením daného poměru pigmentu měděnky a pojiva, který je rovněž uveden v tabulce. Různé koeficienty zeslabení pro dvě vrstvy, které tvoří výslednou hloubkovou křivku měděnky pro intenzitu charakteristického záření X mědi, indikují proměnlivou lokální atomovou hustotu uvnitř zkoumané vrstvy měděnky. Lokální atomová hustota se promítá do koeficientu zeslabení, ale také do koeficientu a . Tyto dva parametry jsou navzájem provázané.

Srovnáním, jak se mění složení jednotlivých vrstev a parametr a , který definuje lokální atomovou hustotu, lze určit, který odhad odpovídá lépe skutečnosti.

Parametry simulace	Vrstva 1	Vrstva 2
a	400	630
σ	14,1	14,1
$Z(5 \mu\text{m}, E_{X,Cu})$	0,94	0,91
Poloha vrstvy (μm)	85-180	180-245
Tloušťka vrstvy (μm)	95	65
Pigment:pojivo	55:45	70:30
Hustota ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,690	2,082

Tabulka 4.1: Koeficienty vystupující ve výpočtu hloubkových křivek, které jsou znázorněny na obrázku 4.3 pro vrstvu měděnky.



Obrázek 4.4: Druhá varianta simulace hloubkového profilu pro vrstvu měděnky, která je složená ze dvou vrstev s různými poměry pigmentu a pojiva. Parametry simulací jsou v tabulce 4.2.

Parametry simulace	Vrstva 1	Vrstva 2
a	400	800
σ	14,1	14,1
$Z(5 \mu\text{m}, E_{X,Cu})$	0,94	0,87
Poloha vrstvy (μm)	85-190	190-245
Tloušťka vrstvy (μm)	105	55
Pigment:pojivo	55:45	85:15
Hustota ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,690	2,709

Tabulka 4.2: Koeficienty vystupující ve výpočtu hloubkových křivek, které jsou znázorněny na obrázku 4.4 pro vrstvu měděnky.

Lokální atomová hustota se spočte jako součin hustoty materiálu a procentuálního zastoupení složky pigmentu. Pro první variantu výpočtu hloubkové křivky je poměr parametrů a jednotlivých vrstev:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{400}{630} = 0,635 \quad (4.1)$$

a poměr navržených atomových hustot:

$$\frac{\rho_{at,1}}{\rho_{at,2}} = \frac{1,690 \cdot 0,55}{2,082 \cdot 0,70} = 0,638. \quad (4.2)$$

Tyto dva poměry se téměř shodují.

Pro druhou simulaci je srovnání parametrů následující:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{400}{800} = 0,500, \quad (4.3)$$

$$\frac{\rho_{at,1}}{\rho_{at,2}} = \frac{1,690 \cdot 0,55}{2,709 \cdot 0,85} = 0,404. \quad (4.4)$$

Dvě různé simulace se liší složením i rozložením jednotlivých vrstev. Porovnáním poměrů parametrů a a lokálních atomových hustot ρ_{at} se pro druhou simulaci poměry neshodují tak přesně, jako u první simulace. Parametr a je totiž ovlivněn i počtem tenkých vrstev, které tvoří dvě hlavní vrstvy v měděnce. Hloubkové rozložení vrstvy 2 v druhém výpočtu hloubkové křivky měděnky tedy není správně odhadnuto, i když se tvar vypočtené hloubkové křivky podobá naměřené hloubkové křivce.

Následně byl proveden výpočet hloubkové křivky pro podkladovou vrstvu olovnaté běloby, která je reprezentována naměřenou intenzitou charakteristického záření X od L-linek olova – $L_\alpha(\text{Pb}) + L_\beta(\text{Pb})$. Pro určení absolutní výšky maxima hloubkové křivky je třeba určit koeficient zeslabení pro jednotlivé tenké vrstvy olovnaté běloby. Určení koeficientů zeslabení, pokud je vrstva překryta vrstvou s odlišným složením – v tomto případě dvěma vrstvami měděnky s různými poměry použitého pigmentu a pojiva, se provedlo podle rovnic (3.8) a (3.9). Ve výpočtu pro hloubkovou křivku Pb se uvažovalo složení vrstvy měděnky podle první simulace – vrstva měděnky je tvořena 20 tenkými vrstvami se zastoupením 55 % měděnky a 45 % pojiva a dalšími 14 vrstvami se zastoupením 70 % pigmentu a 30 % pojiva. Pro tyto dvě vrstvy s odlišným zastoupením pigmentu měděnky se vypočítaly jednotlivé koeficienty zeslabení pro energii charakteristického záření X $L_\alpha(\text{Pb}) = 10,549 \text{ keV}$ jako:

$$Z_{55\% \text{ Cu}}(5 \mu\text{m}, 10,549 \text{ keV}) = 0,90, \quad (4.5)$$

$$Z_{70\% \text{ Cu}}(5 \mu\text{m}, 10,549 \text{ keV}) = 0,85. \quad (4.6)$$

Jelikož není přesně známý poměr pigmentu olovnaté běloby a pojiva, byl pro výpočet použit poměr 50:50. Pro toto složení vrstvy obsahující Pb byl vypočten koeficient zeslabení:

$$Z_{50\% \text{ Pb}}(5 \mu\text{m}, 10,549 \text{ keV}) = 0,88. \quad (4.7)$$

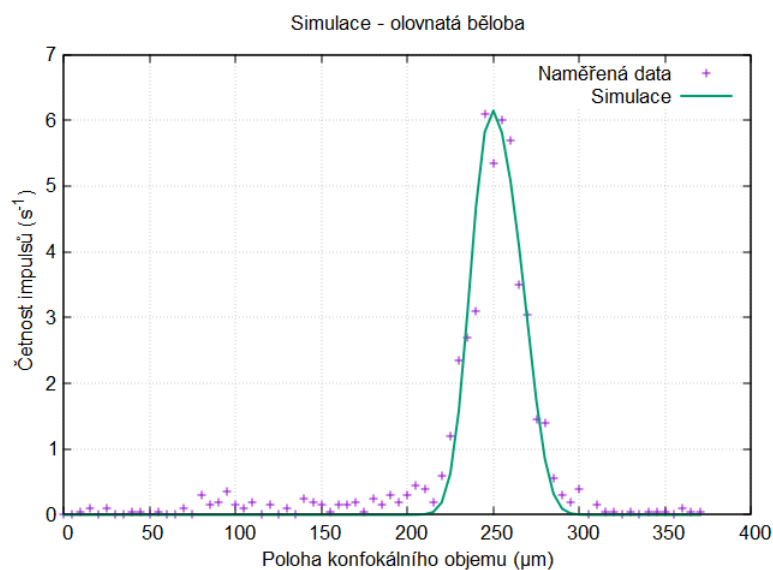
Pro určení intenzity $L_\alpha(\text{Pb})$ pro jednotlivé tenké vrstvy olovnaté běloby o tloušťce $d = 5 \mu\text{m}$ ze vzorce (3.8), se musí příspěvek každé vrstvy vynásobit koeficienty zeslabení pro dvě vrstvy měděnky, které se umocní na počet jednotlivých tenkých vrstev:

$$I(x, \mu, E_{X, L_\alpha(\text{Pb})}, 50\% \text{ Pb}) = Z_{55\% \text{ Cu}}(d, E_{X, L_\alpha(\text{Pb})})^{20} \cdot Z_{70\% \text{ Cu}}(d, E_{X, L_\alpha(\text{Pb})})^{14} \cdot Z_{50\% \text{ Pb}}(d, E_{X, L_\alpha(\text{Pb})})^{\frac{\mu - (h + M \cdot d)}{d}} \cdot G(x, \mu, \sigma_{\text{Pb}}, a_{\text{Pb}}), \quad (4.8)$$

a po dosazení číselných hodnot:

$$I(x, \mu, E_{X, L_\alpha(\text{Pb})}, 50\% \text{ Pb}) = 0,90^{20} \cdot 0,85^{14} \cdot 0,88^{\frac{\mu - (h + M \cdot d)}{d}}, \quad (4.9)$$

kde M je počet tenkých vrstev tvořící vrstvu olovnaté běloby, který se získá z porovnání simulace hloubkové křivky a naměřené hloubkové křivky tak, aby se vzájemně shodovaly – viz obrázek 4.5. Parametry výpočtu hloubkové křivky jsou uvedeny v tabulce 4.3. Tvar hloubkové křivky pro Pb není moc ovlivněn složením uvažované vrstvy měděnky – to ovlivní zeslabení signálu charakteristického záření X pro Pb a tedy hlavně výšku samotné hloubkové křivky.



Obrázek 4.5: Simulace hloubkového profilu pro vrstvu olovnaté běloby. Parametry použité ve výpočtu hloubkové křivky jsou uvedeny v tabulce 4.3.

Jelikož je naměřený signál pro vrstvu olovnaté běloby velmi nízký a zároveň nebyla provedena kvantitativní kalibrace přístroje pro olovo, není možné provést kvantitativní analýzu pro zjištění lokální atomové hustoty uvnitř této vrstvy. Z výpočtu lze odhadnout přibližný začátek a konec vrstvy uvnitř naměřeného vzorku. Vrstva olovnaté běloby je tvořena 7 tenkými homogenními vrstvami o tloušťce $5 \mu\text{m}$ a pokud ve výpočtu dochází ke zvyšování počtu těchto vrstev, dochází i k rozšiřování hloubkové křivky do větší hloubky. Tato tloušťka vrstvy Pb

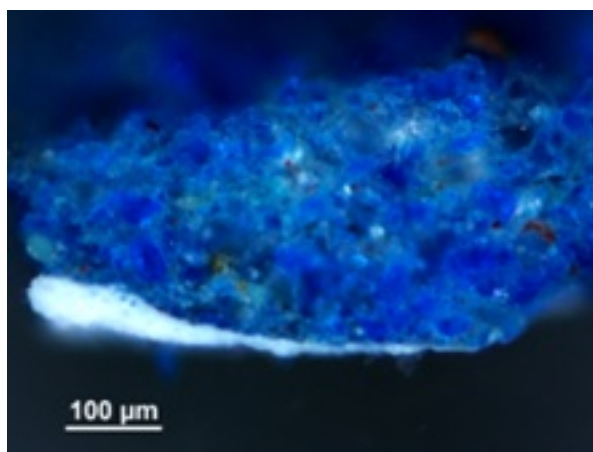
Parametry simulace	Olovnatá běloba
a	3500
σ	8,8
$Z(5 \mu\text{m}, E_{X,L\alpha}(\text{Pb}))$	0,88
Poloha vrstvy (μm)	240-275
Tloušťka vrstvy (μm)	35
Pigment:pojivo	50:50
Hustota ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,720

Tabulka 4.3: Parametry sloužící pro výpočet hloubkové křivky olovnaté běloby na obrázku 4.5

není dostatečně velká pro nasycení hloubkové výsledné hloubkové křivky, a lze tedy odhadnout skutečnou tloušťku dané vrstvy olovnaté běloby.

I když se vrstva olovnaté běloby nachází pod vrstvou měděnky o tloušťce přibližně $160 \mu\text{m}$, je signál od Pb stále viditelný. A to i přesto, že je energie charakteristického záření $X L_{\alpha}(\text{Pb}) = 10,549 \text{ keV}$ velmi blízká energii K-prahu pro Cu ($8,980 \text{ keV}$), což znamená vysokou absorpci L-linek Pb ve vrstvě obsahující Cu.

Z výpočtu hloubkové křivky pro měděnku vyplývá, že se povrch vzorku nachází v poloze konfokálního objemu $85 \mu\text{m}$ a konec vrstvy v hloubce $160 \mu\text{m}$ pod povrchem vzorku v poloze $245 \mu\text{m}$. První tenká vrstva ve výpočtu pro olovnatou bělobu je ovšem umístěna v poloze $240 \mu\text{m}$, což může naznačovat vzájemné překrytí obou vrstev. Při vytváření reálných vzorků vrstev maleb nelze dosáhnout přesného překrytí vrstev pigmentů tak, aby nedošlo k jejich promíchání. Poloha konce vrstvy měděnky a začátku vrstvy olovnaté běloby proto poukazuje na nehomogenitu daného vzorku.



Obrázek 4.6: Průřez vícevrstevným vzorkem pigmentu č. 5, který se skládá z olovnaté běloby překrytou vrstvou azuritu.

Pro ukázkou rozložení pigmentových vrstev byl v Národní galerii proveden výřez části vzorku číslo 5 nacházející se v pravém horním rohu na deskové paletě – viz obrázek 4.1. Vzorek se skládá z horní vrstvy azuritu, který překrývá vrstvu olovnaté běloby. Průřez vzorku byl zobrazen optickým mikroskopem – viz obrázek

4.6. Na obrázku je vidět uspořádání jednotlivých vrstev anorganických pigmentů. Dále řez potvrzuje nehomogenitu vzorku v podobě proměnlivé tloušťky obou vrstev, promíchání vrstev nebo existence zrn.

Z vypočtené hloubkové křivky je potvrzena nehomogenita vrstvy měďenky, která v měřeném bodě obsahuje místa s různou lokální atomovou hustotou pro atomy Cu. To může být způsobeno nerovnoměrným vysycháním pojiva uvnitř pigmentové vrstvy nebo samotnými krystaly pigmentu měďenky, které mají větší velikost. Podle hloubkového rozložení obou vrstev měďenky i olovnaté běloby je pak potvrzena návaznost jednotlivých vrstev. S přístrojem pro konfokální XRF na KDAIZ byla také určena přibližná tloušťka jednotlivých vrstev. Dále byla prokázána nestabilita přístroje opakovaným měřením zkoumaného vzorku (viz obrázek v příloze 6.3), kdy dochází v čase k nárůstu detekované intenzity charakteristického záření X pro K-linky Cu v jednotlivých energetických spektrech.

5. Pixelový polovodičový detektor ve spojení s XRF

V rámci této kapitoly je popsána aparatura přístroje pro konfokální XRF analýzu s použitím pixelového polovodičového detektoru, který se nachází na KDAIZ. Detektor představuje CXC kamera a využívá se převážně v aplikaci plošné XRF analýzy při mapování povrchu vzorků. Práce si klade za cíl ověřit použitelnost této metody pro konfokální XRF analýzu a identifikovat měřením s CXC kamerou rozložení vrstev ve vícevrstevném vzorku.

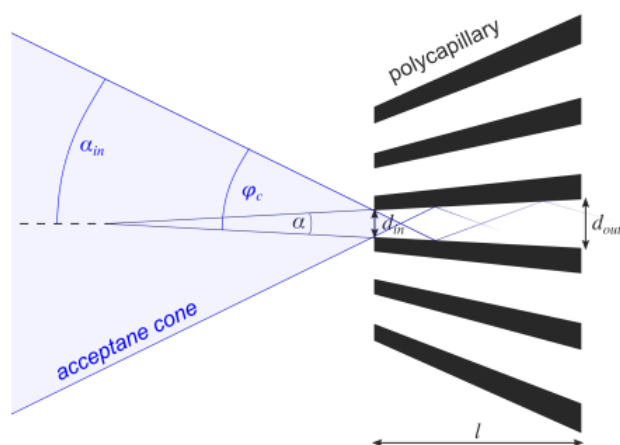
5.1 Aparatura

Aparatura se skládá ze zdroje záření X a rentgenové kamery. Dále je součástí aparatury polykapilární optika instalovaná k rentgence a také připojena k detektoru. Zdroj rentgenového záření představuje rentgenka stejného typu jakého využívá přístroj pro konfokální XRF sestavený na KDAIZ. Rentgenová trubice je blíže popsána v kapitole 3.1.

Barevná rentgenová kamera (CXC – Color X-ray Camera) je systém rentgenového zobrazovacího spektrometru s pnCCD detektorem s rozlišením 264×264 pixelů od společnosti PNDetector [44]. PnCCD je křemíkový detektor s vysokou energetickou rozlišovací schopností, který byl původně vyvinut pro aplikace při astronomických misích [45]. Kameru lze používat ve dvou módech – v kombinaci s polykapilární optikou nebo bez optiky a je opatřena vstupním okénkem z Be o tloušťce $50 \mu\text{m}$. Přístroj se dodává s elektronickým systémem, systémem sběru dat a kompletním softwarovým balíčkem umožňujícím obsluhu kamery a vizualizaci obrazu snímků a spekter z kamery. CXC přístroj slouží pro záznam XRF spekter v jednotlivých pixelech, které reprezentují polohu vybuzeného charakteristického záření X ze vzorku pomocí rentgenky. PnCCD je pixelový polovodičový detektor z křemíku s aktivní plochou senzoru $12,7 \text{ mm} \times 12,7 \text{ mm}$ (161 mm^2) a 264×264 (celkem 69,696) pixely. Šířka jednoho pixelu je $48 \mu\text{m}$. Unikátní vlastností CCD je schopnost přesně určit množství generovaných elektronů v každém pixelu. Každý pixel tak funguje jako individuální energeticky disperzní bodový detektor a CCD jako celek plní funkci spektroskopického zobrazovače. Při interakci fotonů (charakteristického) záření X s pnCCD vznikají nábojové impulsy, jejichž výška odpovídá energii detekovaného fotonu. Vzniklé náboje jsou odečítány, zesilovány a přenášeny do ADC v digitálním řídicím modulu. Signál je dále přenášen na paměťovou kartu, kde dochází k ukládání jednotlivých snímků z kamery do počítače. Elektronika na čipu v

kombinaci s plně sloupcovým paralelním čtením poskytuje provoz s nízkým šumem přibližně $3 e^-/\text{pixel}$ a snímkovou frekvencí (frame rate) až 1000 Hz. Toto uspořádání a nastavení umožňuje velmi rychlý sběr dat. Při spektroskopických měřeních je třeba zvolit takovou snímkovou frekvenci, aby bylo dosaženo co nejlepšího spektroskopického výkonu. Lze tak získat vynikající energetické rozlišení (145 eV pro $K_\alpha(\text{Mn}) - 5,9 \text{ keV}$) a vysokou kapacitu zpracování náboje (až 400 000 e^- na pixel). Výsledkem měření s CXC kamerou je matice dat o rozměru $264 \times 264 \times 2000$, kdy v každém pixelu je možné naměřit jednotlivé energetické spektrum dopadajících fotonů sekundárního záření emitovaných ze vzorku v rozsahu energií 200 eV až 30 keV.

Ke kameře je připojena polykapilární optika s přenosem fotonů emitovaných ze vzorku do jednotlivých pixelů kamery v poměru 1:1. Průměr kapilár dosahuje velikosti $15 \mu\text{m}$ až $30 \mu\text{m}$. Princip činnosti polykapilární optiky je založen na efektu totálního odrazu. Pod kritickým úhlem úplného odrazu φ_C , který závisí především na materiálu kapiláry a energii fotonů, nabývá koeficient přenosu hodnot blízkých se 100 % [46]. V důsledku toho je charakteristické záření X, které se odráží na vnitřním povrchu jednotlivých kapilár, velmi účinně přenášeno optikou. Rentgenová polykapilární optika ovšem zajišťuje transport fotonů k pixelům pomocí kapilár pouze pro určitý úhel dopadu fotonů na stěny kapilár. Fotony, které dopadají pod velkým úhlem na stěny kapilár nejsou přeneseny k pixelovému detektoru. To má za následek detekce fotonů sekundárního záření X pouze v některých pixelech na určitém místě aktivní plochy CXC kamery, které odpovídá určitému bodu na ploše analyzovaného vzorku, ze kterého bylo vybuzeno a emitováno sekundární záření. Existují dva druhy polykapilární optiky – zvětšující a takové, které transportují rentgenové záření v poměru 1:1. Obrázek 5.1 znázorňuje schéma fotonů, které jsou úspěšně transportovány kapilárou pokud dopadají na kapiláru ze směru uvnitř kužele vymezeným úhlem α_{in} . Pro přenos fotonů skrz optiku s poměrem 1:1 musí být



Obrázek 5.1: Schéma polykapilární optiky umístěné u detektoru. Úhel α_{in} vymezuje maximální úhel dopadu fotonů na optiku pro úspěšný přenos a detekci v jednotlivých pixelech CXC kamery [46].

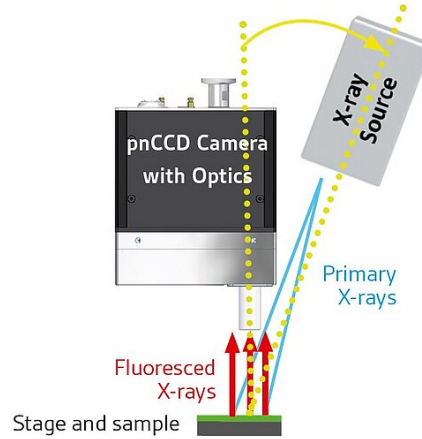
úhel dopadu α_{in} menší nebo roven kritickému úhlu úplného odrazu φ_C . Na obrázku je ovšem znázorněna zvětšující optika s výstupním průměrem kapilár větším než

vstupní průměr a úhlem vymežujícího kužele α_{in} , který je definován vztahem [46]:

$$\alpha_{in} \approx \varphi_C + \frac{\alpha}{2}, \quad (5.1)$$

kde α je úhel kónického otvoru kapiláry. Pro optické zvětšení se používají kónicky tvarované polykapilární optiky s faktorem zvětšení až $M = 10$ [46].

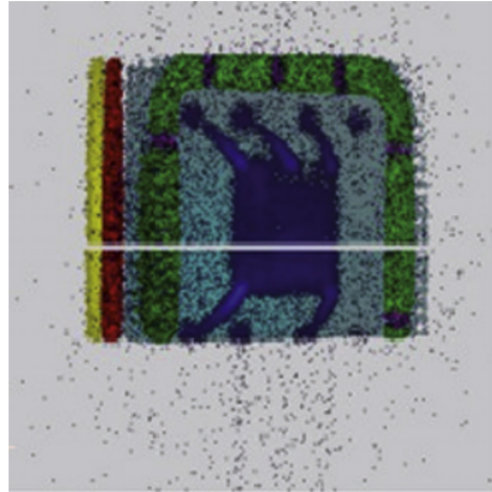
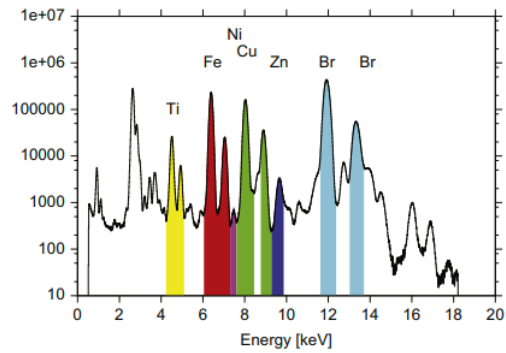
Přímá, paralelní optika je ideální pro zobrazování v poměru 1:1, pro který je $\alpha = 0$. Tato specifická geometrie kapiláry zajišťuje dobré prostorové rozlišení optiky, díky čemuž nachází využití např. pro vizualizaci nerovných objektů.



Obrázek 5.2: Schéma aparatury pro plošné XRF mapování s CXC kamerou [48].

5.2 Aplikace s CXC kamerou

CXC umožňuje vysoce výkonné rentgenové zobrazování s vynikajícím prostorovým a energetickým rozlišením pro širokou škálu experimentálních a laboratorních využití. Zajímavým příkladem CXC je její použití v oblasti celoplošného μ XRF mapování – Full-Field Micro X-ray Fluorescence (FF- μ XRF) – viz obrázek 5.2. U této metody ozařuje široký svazek záření X celý vzorek nebo pouze část vzorku v závislosti na jeho velikosti. Ve vzorku je vybuzeno charakteristické záření X, které je následně detekováno v CXC kameře. Pomocí polykapilární optiky, která se nachází u detektoru, se zachovává prostorová koherence obrazu v naměřených snímcích CXC kamerou. Odezvy všech pixelů jsou sestaveny do obrazu rentgenového spektra, kde je v každém jednotlivém pixelu uloženo úplné spektrum rentgenového záření emitovaného z určitého místa vzorku. Na jeho základě lze identifikovat píky prvků a vytvořit falešně barevné obrazy prvků v celé aktivní ploše detektoru. Plošný snímek se získá pomocí jednoho statického měření s CXC kamerou, kdy je vzorek ozařován rentgenovým svazkem i několik hodin. Měření s použitím CXC kamery umožňuje detekci jednotlivých, lokálně koncentrovaných prvků v jednom zobrazení. Pro zvýšení prostorového rozlišení nad velikost pixelu pnCCD lze CXC vybavit zvětšovací polykapilární optikou.



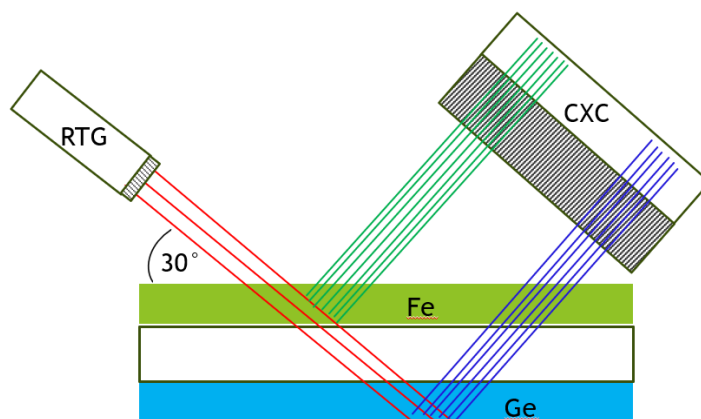
Obrázek 5.3: Horní obrázek – XRF spektrum, kde jsou barevně vyznačeny jednotlivé píky charakteristického záření X odpovídající určitým prvkům, ze kterých se skládá SIM Karta. Dolní obrázek – výsledek měření plošného skenování s CXC kamerou a barevné znázornění jednotlivých prvků identifikovaných v naměřených spektrech v pixelech detektoru [47].

System CXC v kombinaci s polykapilární optikou poskytuje prostorově rozlišitelný prvkový obraz vzorku. Toho lze využít například k prvkové analýze různých předmětů nebo také k zobrazování biologických vzorků [48]. Práce [47] představuje aplikaci s CXC kamerou, která byla použita pro mapování plošné distribuce prvků, které jsou součástí SIM karty. SIM karta byla ze zadní strany ozářena monochromatickým synchrotronovým svazkem o energii 17 keV, doba měření byla 1 h. Celé XRF spektrum je zobrazeno na horním obrázku 5.3. Oblasti intervalů pro charakteristické záření X náležející šesti prvkům byly v energetickém spektru označeny tak, aby vznikl obrázek plošného mapování, kde jsou jednotlivé pixely kamery zvýrazněny barevně podle identifikovaných prvků z naměřených spekter – viz spodní obrázek 5.3.

5.3 Konfokální XRF analýza s CXC kamerou

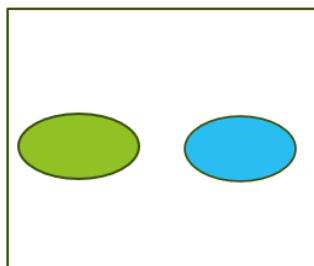
Jedním z cílů diplomové práce je ověřit možnost použití polovodičového detektoru s rentgenovou optikou pro konfokální XRF analýzu. CXC kamera nachází využití zatím pouze pro plošné mapování vzorků a dosud nebyla publikována žádná práce, která by se zabývala použitím CXC kamery pro identifikaci hloubkového rozložení vrstev ve vzorku.

Pro experimentální provedení konfokální XRF analýzy byl měřen s CXC kamerou vícevrstvý vzorek, který obsahoval dvě vrstvy z prášků s vysokým obsahem Fe a Ge (vrchní a spodní vrstva). Tyto vrstvy byly odděleny plastem o přibližné tloušťce 2 mm. Schéma experimentu je zobrazeno na obrázku 5.4. RTG trubice svírá s povrchem vzorku úhel 30° . Prozářením vzorku rentgenovým svazkem je z vrstvy Fe a Ge emitováno rentgenové záření. Pro spodní vrstvu bylo zvoleno Ge kvůli vyšší energii charakteristického záření X ($K_\alpha(\text{Ge}) = 9,885 \text{ keV}$, které nesmí být zcela pohlceno při průchodu vrchní vrstvou železa až do detektoru. Vzhledem k umístění prostřední vrstvy plastu ve vzorku se předpokládá detekce charakteristického záření X odpovídající Fe a Ge v různých částech detektoru, a to kvůli přímé polykapilární optice u CXC kamery. Obrázek 5.5 znázorňuje očekávaný výsledek plošného mapování vzorku s rentgenovou kamerou, kde jsou barevně označeny detekované intenzity charakteristického záření X jednotlivých prvků z různých vrstev vzorku – zeleně Fe, modře Ge.



Obrázek 5.4: Experimentální schéma měření vícevrstvého vzorku s CXC kamerou a rozložení vrstev ve vzorku.

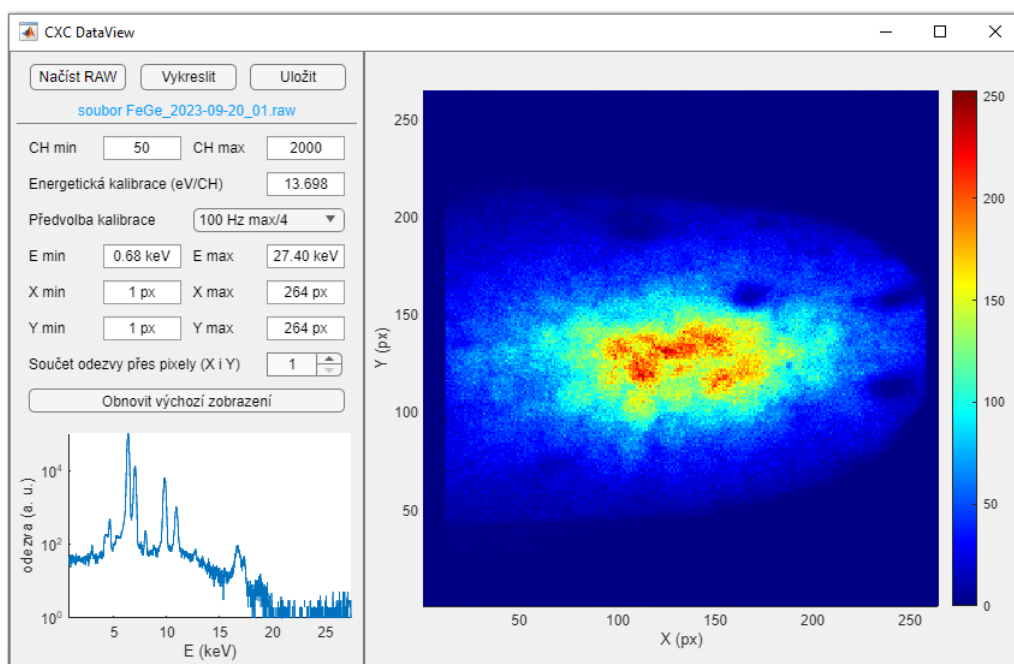
Při měření s CXC kamerou byla nastavena snímková frekvence (frame rate) na 100 Hz. Celkový náboj vytvořený každým detekovaným fotonem v pixelovém detektoru je na čipu zesílen. Zesílení bylo nastaveno na hodnotu 'max/4', za předpokladu rozmezí energií detekovaných fotonů mezi 0-20 keV. Režim resetování byl nastaven na 'framewise' a určuje, zda resetovací pulz vynuluje čítací anodu po jednotlivých řádcích (linewise) nebo po každém kompletním naměřeném snímku (framewise). Pro spektroskopická měření se vždy používá 'framewise reset'. Řádkový reset (linewise) má nižší spektroskopické rozlišení, ale na druhou stranu je přístroj schopen pracovat s vyššími četnostmi vyčítání. Napětí na rentgenové trubici odpovídalo 50 kV, proud 1 mA. Doba měření byla 5 hod, kdy celkový počet snímků



Obrázek 5.5: Předpokládaný výsledek měření vícevrstvého vzorku s CXC kamerou. Barevně jsou znázorněny detekované intenzity charakteristického záření X Fe (zelená) a Ge (modrá) v různých pixelech detektoru.

podle snímkové frekvence dosáhl $100 \cdot 3600 \cdot 5 = 180000$ snímků. Na obrázku 6.2 v příloze je experimentální uspořádání přístroje a zkoumaného vzorku při měření s rentgenovou kamerou.

Výsledkem měření s CXC kamerou je soubor s příponou '.raw', který představuje matici dat o velikosti $264 \times 264 \times 2000$. V každém pixelu je uloženo energetické spektrum znázorňující intenzitu jednotlivých fotonů o různých energiích zaznamenaných v detektoru během celého měření. Ke kameře je k dispozici počítačový software 'CXC DataView', pomocí kterého je možné zobrazit naskenovaný obraz – viz obrázek 5.6. Kliknutím na tlačítko 'Načíst RAW' se nahraje



Obrázek 5.6: Počítačový software CXC DataView, který umožňuje zobrazení naměřených dat s CXC kamerou.

do počítačového programu soubor s naměřenými daty. Následně se v levé dolní části okna zobrazí energetické spektrum, které znázorňuje součet intenzit jednotlivých energetických spekter ze všech pixelů aktivní plochy detektoru. V energetickém

spektru je možné identifikovat píky K_α a K_β pro prvky Fe a Ge s energiemi $K_\alpha(\text{Fe}) = 6,403 \text{ keV}$, $K_\beta(\text{Fe}) = 7,057 \text{ keV}$ a $K_\alpha(\text{Ge}) = 9,885 \text{ keV}$, $K_\beta(\text{Ge}) = 10,981 \text{ keV}$. V programu je již přednastavena energetická kalibrace, která převádí čísla kanálů ve spektru na ose x na energie v keV. Pro získání snímku prostorového rozložení naměřených intenzit charakteristického záření X příslušejícím prvkům Fe a Ge, je potřeba stanovit parametry 'CH min' a 'CH max'. Tyto dvě hodnoty určují dolní a horní hranici intervalu energií ve spektrech pro všechny pixely, ze kterého jsou sečteny intenzity všech detekovaných fotonů, které měly energii náležící v tomto intervalu. Pro vykreslení snímku intenzit detekovaných fotonů charakteristického záření X pro Ge byly zvoleny hodnoty: CH-min = 680 a CH-max = 830, což odpovídá intervalu energií 9,315-11,369 keV pro píky $K_\alpha(\text{Ge}) + K_\beta(\text{Ge})$. Pro Fe: CH-min = 430 a CH-max = 540 s intervalem energií 5,890-7,397 keV pro $K_\alpha(\text{Fe}) + K_\beta(\text{Fe})$. Kliknutím na tlačítko 'Vykreslit' a 'Uložit' se aktualizuje snímek pro zadané hodnoty energetického intervalu a vygeneruje se datový soubor s maticí o rozměru 264×264 . Číselná hodnota v každém pixelu vyjadřuje součet intenzit detekovaných fotonů z definovaného energetického intervalu podle CH-min a CH-max. Tak lze vykreslit výsledný snímek pro plošně naměřené intenzity Fe a Ge CXC kamerou – viz obrázky 5.7a a 5.7b.

Z naměřených 2D map rozložení impulsů je barevně znázorněna intenzita detekovaného charakteristického záření X daných prvků. Pro železo dosahují naměřené intenzity vyšších hodnot než pro Ge. To je způsobeno absorpcí charakteristického záření X Ge při průchodu vrstvou Fe a plastu do detektoru. Pro tento experiment bylo záměrně vybráno Ge, jelikož emituje dostatečně vysokou energii charakteristického záření X pro detekci v CXC kameře i přes nežádoucí absorpci okolními vrstvami. Detekované intenzity prvků jsou dostatečně vysoké pro provedení analýzy vzorku. Polohy pixelů s maximální naměřenou intenzitou se pro oba prvky liší, to umožňuje identifikovat rozložení jednotlivých vrstev uvnitř analyzovaného vzorku. Pro Fe je poloha středu maxima intenzity charakteristického záření X v přibližné oblasti ($X = 150$, $Y = 130$). Pro Ge se střed maximální intenzity detekovaného záření nachází v přibližné oblasti ($X = 0$, $Y = 130$). Výsledky měření jsou v souladu s teoretickým předpokládaným výsledkem na obrázku 5.5.

Pro srovnání polohy maxim intenzit pro oba prvky byly sestrojeny grafy (viz obrázky 5.8a, 5.8b), které znázorňují součet impulsů pro všechny řady pixelů podél osy X. Pro Ge lze z grafu 5.8b vyhodnotit, že se maxima intenzity charakteristického záření X Ge nachází jistě i mimo aktivní plochu detektoru. CXC kamera nezaznamenala veškeré emitované záření ze vzorku. Ovšem ze vzájemného posunutí polohy maxima pro obě křivky lze rozpoznat, že se vzorek skládá z několika vrstev. Šířka píky je daná především velikostí dopadajícího svazku rentgenového záření. To je ovlivněné úhlem, který svírá fokusační optika RTG trubice s povrchem vzorku. Čím je úhel menší, tím svazek bude ozařovat větší plochu vzorku a rozložení intenzit emitovaného záření ze vzorku bude detekovat více pixelů v ose X. Tento úhel ale také zajišťuje detekování rentgenového záření (z různých vrstev vzorku) v odlišných pixelech detektoru. Pokud by RTG svazek dopadal např. kolmo na povrch vzorku, naměřené intenzity jednotlivých prvků by byly zaznamenány ve stejných částech detektoru. Šířka svazku je rovněž ovlivněna vzdáleností RTG trubice od povrchu vzorku. I přes umístění fokusační polykapilární optiky k RTG trubici

se vzorek při měření nacházel ve větší vzdálenosti, než je ohnisko zdroje, a tím byla ozářená plocha vzorku větší, než je aktivní plocha detektoru. Pro naměření výsledné 2D mapy intenzit prvků, která se shoduje s teoretickým výsledkem měření na obrázku 5.5, by se musela RTG trubice spolu s polykapilární optikou umístit blíže povrchu vzorku. Vzdálenost maxim intenzit obou vrstev je dále ovlivněno tloušťkou plastu. Čím je tloušťka plastu větší a úhel svírající dopadajícím svazkem záření X s povrchem vzorku menší, tím se maxima detekovaných intenzit pro oba prvky vzdalují.

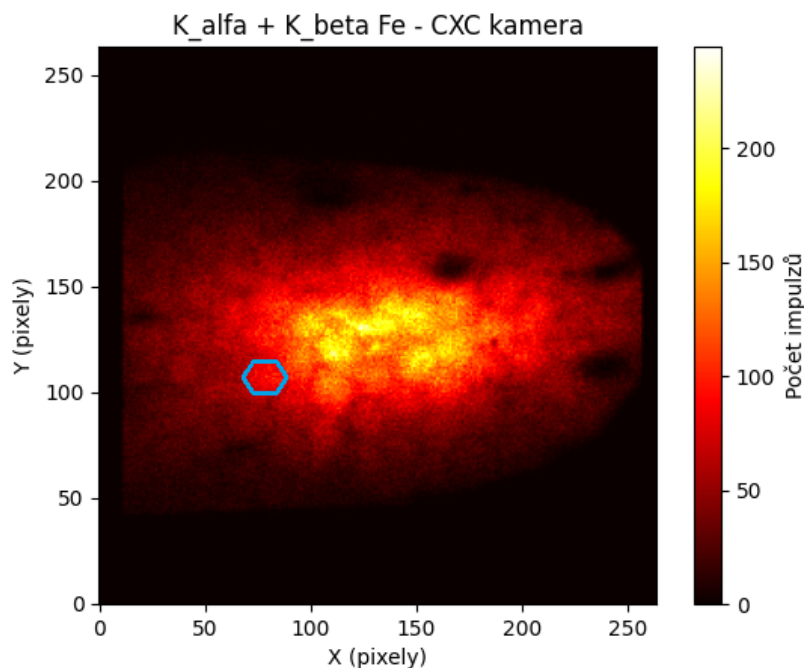
Prostorové rozlišení jednotlivých snímků je dané vzdáleností optiky (u detektoru) od povrchu vzorku. Čím se optika nachází od vzorku ve větší vzdálenosti, tím jsou detekovány v pixelech impulsy z větší plochy vzorku a tím se mění i rozmazání (ostrost) snímku. Detekovaná intenzita záření se ovšem měnit nemusí.

Ve snímcích naměřených 2D map intenzit lze pozorovat několik artefaktů. Je možné si povšimnout ve snímku na obrázku 5.7a několika kruhových oblastí s nulovou intenzitou jako jsou např. tři oblasti – $(X = 160, Y = 160)$, $(X = 240, Y = 120)$ a $(X = 240, Y = 160)$. Tyto tři kruhové oblasti s nulovou intenzitou se vyskytují i ve snímku na obrázku 5.7b pro Ge, avšak polohy všech tří oblastí jsou posunuty po ose X o přibližně 60 pixelů v záporném směru. To může být zapříčiněno poškozením optiky, která se nachází u RTG trubice. Zároveň zaujímají tyto oblasti s nulovou intenzitou ve snímku pro Ge více pixelů aktivní plochy detektoru než ve snímku pro Fe. Svazek záření X vycházející z optiky u rentgenky se v různé vzdálenosti od konce optiky rozšiřuje, což se projeví i různou intenzitou svazku záření X, který prochází měřeným vícevrstevným vzorkem. Pro pixely v oblasti $X = 0$ a $X = 264$ jsou naměřené intenzity nulové – viz grafy na obrázcích 5.8a, 5.8b. Tyto řady pixelů nebyly v průběhu měření aktivní. Dále je možné zejména ze snímku 2D mapy Fe (viz obrázek 5.7a – šestiúhelník označen modrou barvou) identifikovat šestiúhelníkové útvary vyplňující celou plochu snímku. Tento efekt je zapříčiněn vlivem optiky – kapiláry tvoří jednotlivé proutky, které jsou uspořádány do šestiúhelníků.

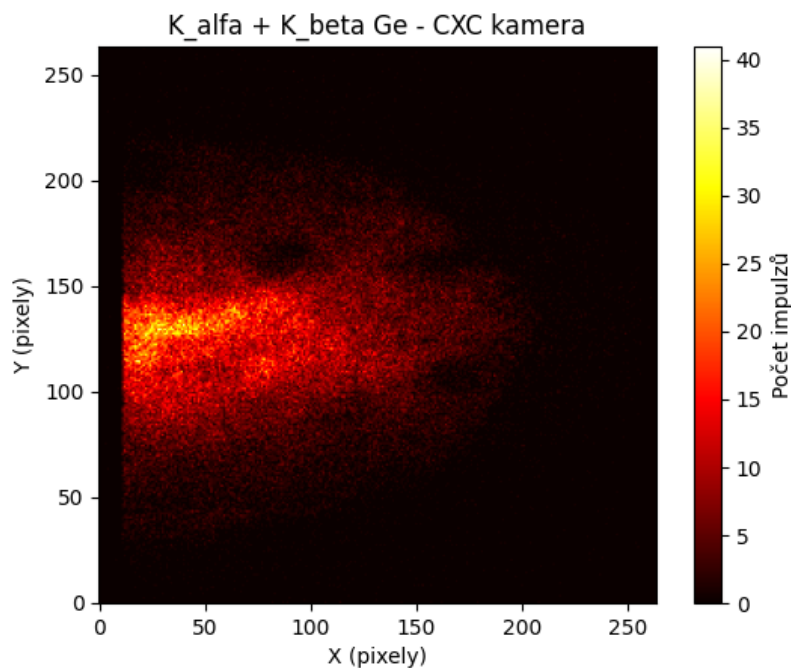
Měřením vzorku pomocí CXC rentgenové kamery byla prokázána přítomnost jednotlivých vrstev Fe a Ge ve vzorku. Konfokální XRF analýzu vícevrstevných vzorků lze provádět i pomocí CXC kamery. Intenzity charakteristického záření X prvků odpovídající jednotlivým vrstvám v různé hloubce zkoumaného vzorku se zobrazí na jiném místě aktivní plochy detektoru a pro následné vyhodnocení jsou dostatečně vysoké. Zatímco u metody klasické konfokální XRF s bodovým detektorem je nutné pomocí umístění fokusační a kolimační polykapilární optiky zajistit překryv ohnisek obou optik, a tak sestrojít konfokální objem, při použití CXC kamery tento krok odpadá. U metody využívající rentgenovou kameru je nutné pouze zajistit uspořádání aparatury a vzorku tak, aby svazek emitovaného sekundárního záření dopadal na plochu detektoru. Nevýhodou měření s CXC kamerou je vyšší časová náročnost měření oproti klasické konfokální XRF analýze. Pro dosažení dostatečně velké naměřené intenzity sekundárního záření je nutné ozařovat vzorek i několik hodin. Srovnání časové náročnosti jednotlivých metod závisí ale i převážně na uspořádání vrstev ve vzorku, jejich složení a tloušťce. Výše popsané experimentální uspořádání slouží jako makrokonfokální analýza vzorků, jelikož je svazek primárního záření X široký a plocha vzorku, ze které bylo emitováno sekundární záření X, byla

větší než aktivní plocha detektoru.

Vyhodnocením výsledků měření s použitím CXC kamery byla potvrzena funkčnost uspořádání aparatury pro provedení konfokální XRF analýzy a zkoumání této metody je perspektivní pro další práci. Předmětem dalšího výzkumu by bylo vhodné ověřit, zda metoda může poskytnout kvantitativní analýzu jednotlivých vrstev jako např. stanovení tloušťky. Dále by bylo vhodné prozkoumat možnosti úpravy rentgenové optiky, aby svazek primárního záření dopadal na menší plochu vzorku, a tedy by přibyla možnost zkoumat i vzorky o menších rozměrech s vysokým prostorovým rozlišením a provádět tak μ XRF konfokální analýzu.

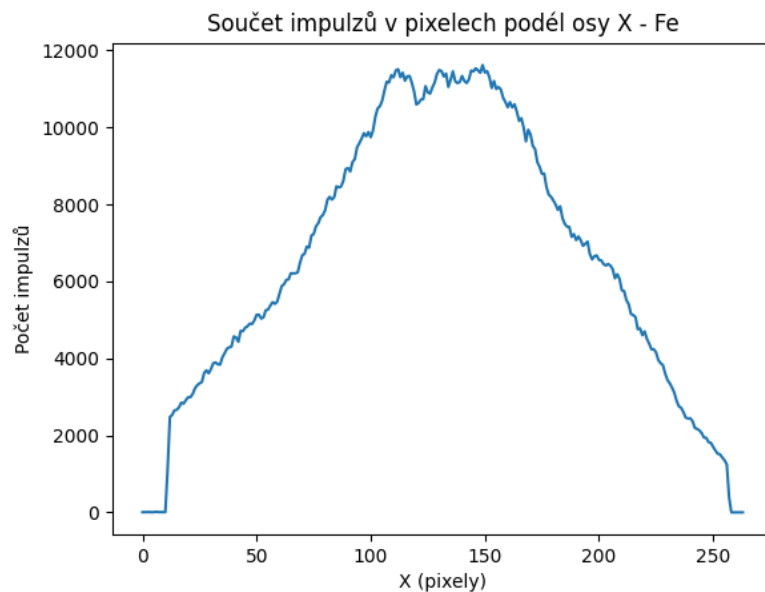


(a) Snímek naměřený CXC kamerou pro detekované intenzity charakteristického záření X pro píky $K_{\alpha}(\text{Fe}) + K_{\beta}(\text{Fe})$ v jednotlivých pixelech CXC kamery. Modrý šestiúhelník znázorňuje artefakt ve snímku, který je důsledkem uspořádání jednotlivých kapilár do proutků ve tvaru šestiúhelníků.

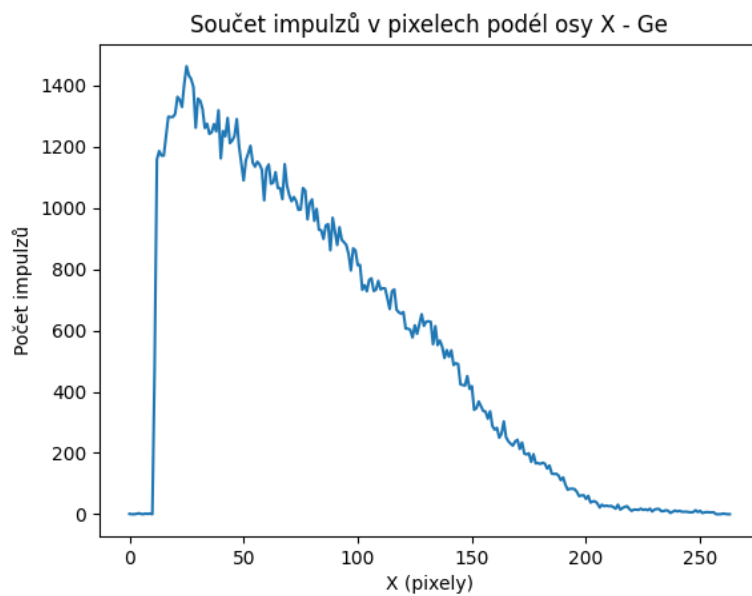


(b) Snímek naměřený CXC kamerou pro detekované intenzity charakteristického záření X pro píky $K_{\alpha}(\text{Ge}) + K_{\beta}(\text{Ge})$ v jednotlivých pixelech CXC kamery.

Obrázek 5.7: Výsledky měření vícevrstvého vzorku (Fe, plast, Ge) s CXC kamerou.



(a) Součet impulzů v jednotlivých řadách pixelů podél osy X z naměřeného snímku na obrázku 5.7a pro Fe.



(b) Součet impulzů v jednotlivých řadách pixelů podél osy X z naměřeného snímku na obrázku 5.7b pro Ge.

Obrázek 5.8: Součet impulzů v řadách podél osy X z naměřených snímků na obrázcích 5.7a, 5.7b.

6. Závěr a diskuze výsledků

Diplomová práce pojednává o konfokální rentgenové fluorescenční analýze se zaměřením na výzkum vzorků obsahující více homogenních vrstev různého složení. V práci je popsán princip metody. Dále je v kapitole 2 poskytnut ucelený přehled aktuálního využití metody konfokální XRF, kterou lze aplikovat v široké škále různých odvětví – jako např. materiálový výzkum, geologie, biologie nebo kontrola kvality materiálů. Jelikož je konfokální XRF metoda nedestruktivní, je vhodná především pro výzkum uměleckých a historických předmětů – fresky, malby, sochy, kovové předměty a keramika. Pro analýzu různých vlastností zkoumaného vzorku se často uplatňuje kombinace odlišných metod ve spojení s konfokální XRF.

Kvantitativní vyhodnocení s konfokální XRF analýzou doposud představuje velmi obtížný úkol. Přehled aplikací rovněž zahrnuje práce zabývající se kvantifikací měřených vzorků. Dosud publikované práce se zaměřovaly na vytvoření modelu konfokálního objemu, který zahrnuje parametry definované konstrukcí polykapilární optiky a použitého zdroje záření X. Pro monoenergetické záření X, který poskytuje synchrotronový zdroj, již byl navržen a verifikován postup pro kvantitativní kalibraci přístroje pro konfokální XRF. Pokud zdroj emituje spojitě energetické spektrum záření X, je velikost konfokálního objemu proměnlivá vlivem vlastností polykapilární optiky. Velikost ohniska a intenzita svazku vystupujícího z konce fokusační optiky je silně závislá na energii fotonového záření emitovaného z rentgenky. Velikost a intenzitu svazku záření X v konfokálním objemu také ovlivňuje složení matrice, kterou záření X prochází, a tím dochází k absorpci fotonového svazku, jak pro primární záření X, tak i emitované charakteristické záření X detekované v detektoru. Dosud nebyl publikován verifikovaný postup pro kalibraci a výpočet hloubkových křivek včetně kvantitativní analýzy prvků obsažených v matici zkoumaného vzorku o neznámém složení.

V diplomové práci je navržen modifikovaný postup pro výpočet hloubkových profilů z předešlé bakalářské práce. Výpočet zahrnuje parametr a , který odpovídá lokální atomové hustotě prvku nacházející se v konfokálním objemu. Dále výpočet obsahuje informaci o zeslabování svazku záření X při průchodu skrz vrstvu zkoumaného materiálu včetně sestavení hloubkových křivek pro vzorek složený z více homogenních vrstev různého složení.

Pro kvantitativní kalibraci přístroje pro konfokální XRF, který se nachází na KDAIZ, byly použity následující vzorky: měděný plech (referenční vzorek), tenká měděná fólie a mosazný válec (složený z Cu a Zn). Následně bylo provedeno měření hloubkových křivek pro charakteristické záření X K-linky mědi pro dvojice předmětů Cu plech + Cu fólie a Cu plech + mosazný válec. Pro jednotlivé předměty byly

zároveň vypočteny hloubkové křivky, které byly vzájemně porovnávány s ohledem na parametr a určující lokální atomovou hustotu Cu. Pro výpočet parametru vyjadřujícího zeslabení záření X při průchodu tenkou vrstvou materiálu o tloušťce $d - Z(d)$ byla uvažována střední efektivní energie primárního záření X jako 15 keV, i když je skutečné energetické spektrum spojitě. Porovnáním parametrů a pro dvojici Cu plechu a mosazného válce se určila výsledná koncentrace Cu v mosazi jako 70,0 % oproti skutečné koncentraci – 76,1 %. Rozdílné hodnoty mohou být způsobeny nestabilitou měřicího přístroje. Pro druhou dvojici předmětů (Cu plech a Cu fólie), byl ve výpočtu hloubkové křivky Cu fólie uvažován fixní parametr a , který měl stejnou hodnotu jako ve výpočtu v případě Cu plechu, jelikož oba předměty obsahují 100% koncentraci mědi. Aby vypočtená hloubková křivka kopírovala tvar naměřené hloubkové křivky Cu fólie, byla ve výpočetním modelu uvažována tloušťka fólie přibližně 4 μm , což je v rozporu s předpokládanou tloušťkou 7 μm . Proto byla pomocí metody klasické XRF změřena tloušťka fólie s použitím předmětů obsahující Fe, Ge a Sr. Na základě poměrů píků K_α a K_β s a bez fólie umístěné na povrchu daného vzorku byla určena tloušťka fólie mezi 6 až 10 μm , která se lišila pro jednotlivé prvky. Pro Fe mohlo docházet k absorpci charakteristického záření X při průchodu Cu fólií kvůli nízké emitované energii oproti prvkům Ge a Sr. Cu fólie tak složí jako filtr nízkých energií záření X.

Dále byla zkoumána závislost uvažované tloušťky Cu fólie a použité střední efektivní energie primárního záření X ve výpočtu hloubkové křivky tak, aby se vypočtená hloubková křivka shodovala s naměřenými hodnotami. Se snižující se efektivní energií záření X se v modelu zvyšovala uvažovaná tloušťka fólie. Primární záření X obsahuje spojitě energetické spektrum a pro vybuzení charakteristického záření X Cu v měděné fólii se mohou více uplatňovat nižší energie záření X, než je tomu tak ve větší hloubce měděného plechu, kde jsou nižší energie primárního záření X absorbovány vrchními vrstvami Cu. Následně byla provedena Monte Carlo simulace, pomocí které byl zjištěn proměnlivý koeficient zeslabení $Z(d)$ pro jednotlivé vrstvy mědi nacházející se v různých hloubkách měděného vzorku o tloušťce 1-20 μm , což poukazuje na různé energie ve spojitěm spektru primárního záření X uplatňující se pro vybuzení charakteristického záření X Cu v různých hloubkách vzorku. I přes uvážení proměnlivé střední efektivní energie primárního záření X v různých hloubkách modelu měděné fólie se však pro uvažovanou tloušťku 6-10 μm vypočtená hloubková křivka neshodovala s naměřenou hloubkovou křivkou.

V další části byla ověřována stabilita aparatury pro konfokální XRF na KDAIZ. Opakovaným měřením hloubkových křivek pro Cu plech a Cu fólii docházelo s časem měření k relativnímu nárůstu výšek maxim hloubkových křivek v řádu jednotek až desítek % oproti předešlé naměřené hloubkové křivce – viz tabulka 3.5 a obrázek 3.9. Nestabilita aparatury může být nejspíše způsobena teplotní roztažností materiálu tvořící terčík uvnitř rentgenky. Vlivem teplotní roztažnosti se může měnit poloha ohniska dopadajících elektronů na terčík, což má za následek proměnlivého směru dopadajícího rentgenového záření na vstup fokusační optiky. Následně se změní i poloha ohniska výstupního fokusovaného svazku primárního záření X, která definuje polohu a velikost konfokálního objemu včetně proměnlivé intenzity rentgenového svazku uvnitř konfokálního objemu. Konfokální XRF je díky přesnému nastavení fokusační a kolimační polykapilární optiky definující konfokální objem velice citlivé

zařízení na jakékoliv otřesy aparatury, které může způsobit i přítomnost člověka při měření hloubkových profilů. Během soustavného měření se ovšem uživatel v místnosti, kde je aparatura uložena, nenacházel. Proto mohla být stabilita přístroje ovlivněna pouze při výměně vzorku. Dále může být nastavení konfokálního objemu ovlivněno vypnutím rentgenky, kdy dojde k hlasitému spuštění shutteru a zachvění celé aparatury.

Jelikož se v čase mění naměřená intenzita hloubkových křivek pro stejný vzorek, není s aparaturou nacházející se KDAIZ možné provést absolutní kalibraci pro následnou kvantifikaci prvku Cu obsaženém v neznámém vzorku navrženým způsobem. Nestabilita přístroje mohla zapříčinit podhodnocení detekované intenzity naměřené hloubkové křivky pro Cu fólii nebo naopak k nadhodnocení změřeného signálu pro Cu plech, což vedlo k nesprávnému určení tloušťky fólie v modelu hloubkové křivky. Dále nestabilita mohla ovlivnit vypočtený odhad koncentrace Cu v mosazném váleci.

I přes neúspěšně provedenou kalibraci byl výpočet hloubkových křivek aplikován na reálný vzorek malby obsahující dvě vrstvy pigmentů různé tloušťky – spodní vrstva olovnaté běloby překrytá vrstvou měděnky. Z tvaru naměřené hloubkové křivky pro Cu reprezentující vrstvu měděnky vznikl předpoklad nehomogenního složení vrstvy měděnky s různou lokální atomovou hustotou Cu. Výpočet hloubkové křivky pro měděnku tedy obsahoval dvě vrstvy o různém složení s daným poměrem pigment a pojivo. Naměřené hloubkové křivce nejvíce odpovídaly dvě varianty vypočtené hloubkové křivky s různými tloušťkami vrstev a proměnlivými poměry pigmentu a pojiva. Ve výpočtech byla zanedbána proměnlivá hodnota střední efektivní energie primárního záření X – byla použita fixní energie 15 keV. Pro každou variantu výpočtu se určil poměr získaných parametrů a pro dvě vrstvy, který reflektuje poměr atomových hustot, které závisí na uvažovaném poměru pigmentu a pojiva pro jednotlivé vrstvy. Poměry se shodují pro variantu vrstvy měděnky obsahující první vrstvu s poměrem pigment:pojivo jako 55:45 a druhá vrstva s poměrem 70:30. To může potvrzovat existenci zrn pigmentu uvnitř pigmentové vrstvy. Bez kalibrace ovšem není možné zjistit skutečné složení dané vrstvy a s výpočtem lze dosáhnout více řešení, které jsou ovlivněny např. také tloušťkou uvažovaných vrstev. Výpočtem hloubkové křivky pro Pb reprezentující spodní vrstvu olovnaté běloby byla určena přibližná tloušťka vrstvy. Podle parametrů, které definují polohu začátku a konce obou vrstev, můžou být vrstvy barev na rozhraní promíchané.

Poslední část práce se věnuje použití pixelového polovodičového detektoru (CXC kamera) ve spojení s rentgenovou trubicí pro provedení konfokální XRF analýzy vzorku obsahující vrstvu Fe, plastu a Ge. Pokud svazek primárního záření X dopadá na vzorek pod dostatečně malým úhlem, je možné s CXC kamerou identifikovat podle polohy pixelu, který detekoval signál charakteristického záření X z daného bodu vzorku, prostorové rozložení jednotlivých vrstev ve vzorku. Z naměřených snímků pro detekovanou intenzitu charakteristického záření X pro Fe a Ge, se maxima intenzit nacházela v různé oblasti plochy pixelového detektoru. Získané výsledky potvrzují funkčnost uspořádání aparatury pro provedení konfokální XRF s pixelovým detektorem a zkoumání této metody je perspektivní pro další práci, co se týče např. kvantitativní analýzy vzorků nebo určení tloušťky vrstev.

Literatura

- [1] Interakce rentgenových fotonů (2), 2011. In: SÚKUPOVÁ, Lucie. Lucie Súkupová [online]. [cit. 2024-02-04]. Dostupné z: <http://www.sukupova.cz/interakce-rentgenovych-fotonu-2/>
- [2] MOSELEY, H.G.J., 2009. XCIII. The high-frequency spectra of the elements. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science [online]. 2009-04-08, 26(156), 1024-1034 [cit. 2024-02-04]. ISSN 1941-5982. Dostupné z: doi:10.1080/14786441308635052
- [3] PROKEŠ, Radek a Tomáš TROJEK. Konfokální rentgenová fluorescenční analýza. Praha, 2018. Certifikovaná metodika MK.
- [4] X-Ray Data Booklet: Section 1.2 X-RAY EMISSION ENERGIES [online]. [cit. 2024-02-04]. Dostupné z: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-2.html
- [5] Handheld/Mobile/Portable XRF Spectrometers [online]. In: BRUKER. [cit. 2024-02-14]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/elemental-analyzers/handheld-xrf-spectrometers.html>
- [6] PROKEŠ, Radek, 2021. Konfokální rentgenová fluorescenční analýza. Disertační práce.
- [7] KANGIESSER, Birgit, Wolfgang MALZER a Ina REICHE. A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up – First archaeometric applications. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms [online]. 2003, 211(2), 259-264 [cit. 2023-11-27]. ISSN 0168583X. Accessible from: doi:10.1016/S0168-583X(03)01321-1
- [8] HEIMLER, Korbinian, Christine GOTTSCHALK a Carla VOGT, 2023. Confocal micro X-ray fluorescence analysis for the non-destructive investigation of structured and inhomogeneous samples. Analytical and Bioanalytical Chemistry [online]. 415(21), 5083-5100 [cit. 2024-02-16]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-023-04829-x
- [9] TSUJI, Kouichi, Jasna INJUK a Rene VAN GRIEKEN, ed. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. Wiley, 2004. ISBN 0-471-48640-X.

- [10] KANNGIESSER, B., W. MALZER, I. MANTOUVALOU, D. SOKARAS a A. G. KARYDAS, 2012. A deep view in cultural heritage—confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. *Applied Physics A* [online]. 106(2), 325-338 [cit. 2024-03-02]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-011-6698-0
- [11] KANNGIESSER, Birgit, Wolfgang MALZER, Alexis Fuentes RODRIGUEZ a Ina REICHE, 2005. Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 60(1), 41-47 [cit. 2024-04-20]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2004.10.012
- [12] KANNGIESSER, B., W. MALZER, I. MANTOUVALOU, D. SOKARAS a A. G. KARYDAS. A deep view in cultural heritage—confocal micro X-ray spectroscopy for depth resolved elemental analysis. *Applied Physics A* [online]. 2012, 106(2), 325-338 [cit. 2023-11-16]. ISSN 0947-8396. Accessible from: doi:10.1007/s00339-011-6698-0
- [13] GERNDT, Josef a Petr PRŮŠA. *Detektory ionizujícího záření. 2., přeprac. vyd.* V Praze: České vysoké učení technické, 2011. ISBN 978-800-1047-101.
- [14] FAST SDD® Ultra High Performance Silicon Drift Detector [online]. In: AMPTEK. [cit. 2024-03-18]. Dostupné z: <https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/fast-sdd-x-ray-detectors-for-xrf-eds/fast-sdd-silicon-drift-detector>
- [15] BECKHOFF, Burkhard, habil. Birgit KANNGIESSER, Norbert LANGHOFF, Reiner WEDELL a Helmut WOLFF, ed., 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg [cit. 2024-04-24]. ISBN 978-3-540-28603-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-540-36722-2
- [16] JANSSENS, Koen H. A., F. ADAMS a Anders RINDBY. *Microscopic x-ray fluorescence analysis*. New York: Wiley, 2000. ISBN 0-471-97426-9.
- [17] LIMBURSKÁ, Kateřina, 2022. *Konfokální rentgenová fluorescenční analýza homogenní vrstev*. Bakalářská práce. FJFI ČVUT v Praze.
- [18] Gibson, W. M., Kumakhov, M. A. and Hoover, R. B. *Applications of X-ray and neutron capillary optics*. In pp. 172–189 (1993).
- [19] BZHAUMIKHOV, Aniouar A., Richard B. HOOVER, Arthur B. C. WALKER II, Norbert LANGHOFF, J. SCHMALZ, R. WEDELL, Valentin I. BELOGLAZOV a N. F. LEBEDEV. Polycapillary conic collimator for micro-XRF [online]. In: . 1998-11-19, 430- [cit. 2023-12-02]. Accessible from: doi:10.1117/12.331258
- [20] PROKEŠ, Radek, Václava ANTUŠKOVÁ, Radka ŠEFCŮ, Tomáš TROJEK, Štěpánka CHLUMSKÁ a Tomáš ČECHÁK, 2018. Investigation of color layers of Bohemian panel paintings by confocal micro-XRF analysis. *Radiation Physics*

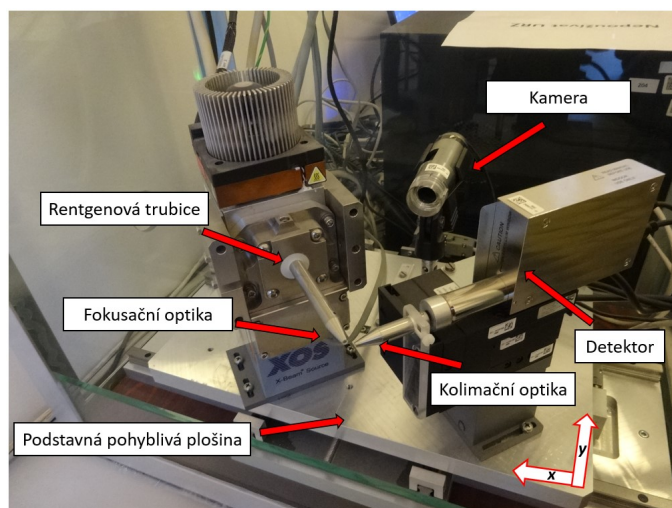
- and Chemistry [online]. 151, 59-64 [cit. 2023-12-09]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2018.05.006
- [21] MAZEL, Vincent, Ina REICHE, Virginies BUSIGNIES, Philippe WALTER a Pierre TCHORELOFF. Confocal micro-X-ray fluorescence analysis as a new tool for the non-destructive study of the elemental distributions in pharmaceutical tablets. *Talanta* [online]. 2011, 85(1), 556-561 [cit. 2023-11-01]. ISSN 00399140. Accessible from: doi:10.1016/j.talanta.2011.04.027
- [22] LI, Fangzuo, Zhiguo LIU, Tianxi SUN, Yongzhong MA a Xunliang DING. Confocal three-dimensional micro X-ray scatter imaging for non-destructive detecting foreign bodies with low density and low-Z materials in food products. *Food Control* [online]. 2015, 54, 120-125 [cit. 2023-12-04]. ISSN 09567135. Accessible from: doi:10.1016/j.foodcont.2015.01.043
- [23] SUN, Tianxi, Zhiguo LIU, Guangfu WANG, et al. Application of confocal X-ray fluorescence micro-spectroscopy to the investigation of paint layers. *Applied Radiation and Isotopes* [online]. 2014, 94, 109-112 [cit. 2023-12-03]. ISSN 09698043. Accessible from: doi:10.1016/j.apradiso.2014.07.019
- [24] NAKANO, Kazuhiko, Atsushi TABE, Susumu SHIMOYAMA a Kouichi TSUJI. Visualizing a black cat drawing hidden inside the painting by confocal micro-XRF analysis. *Microchemical Journal* [online]. 2016, 126, 496-500 [cit. 2023-11-17]. ISSN 0026265X. Accessible from: doi:10.1016/j.microc.2016.01.007
- [25] REICHE, Ina, Katharina MÜLLER, Myriam EVENO, Estelle ITIÉ a Michel MENU, 2012. Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-X-ray fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 27(10) [cit. 2024-04-14]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c2ja30157a
- [26] YI, Longtao, Min QIN, Kai WANG, Xue LIN, Shiqi PENG, Tianxi SUN a Zhiguo LIU, 2016. The three-dimensional elemental distribution based on the surface topography by confocal 3D-XRF analysis. *Applied Physics A* [online]. 122(9) [cit. 2024-04-14]. ISSN 0947-8396. Dostupné z: doi:10.1007/s00339-016-0393-0
- [27] ZHAO, Guangcui, Tianxi SUN, Zhiguo LIU, et al. The application of confocal technology based on polycapillary X-ray optics in surface topography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. 2013, 721, 73-75 [cit. 2023-12-03]. ISSN 01689002. Accessible from: doi:10.1016/j.nima.2013.04.028
- [28] GUILHERME, A., J. COROADO, J.M.F. DOS SANTOS, L. LÜHL, T. WOLFF, B. KANNGIESSER a M.L. CARVALHO, 2011. X-ray fluorescence (conventional and 3D) and scanning electron microscopy for the investigation of Portuguese polychrome glazed ceramics: Advances in the knowledge of the manufacturing techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*

- [online]. 66(5), 297-307 [cit. 2024-04-14]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2011.02.007
- [29] TROJEK, T. a M. HLOŽEK, 2022. Confocal XRF imaging for determination of arsenic distribution in a sample of historic plaster. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 200 [cit. 2024-04-17]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2022.110201
- [30] MANTOUVALOU, Ioanna, Wolfgang MALZER a Birgit KANNGIESSER, 2012. Quantification for 3D micro X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 77, 9-18 [cit. 2024-04-17]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2012.08.002
- [31] ŠMIT, Ž., K. JANSSENS, K. PROOST a I. LANGUS, 2004. Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 219-220, 35-40 [cit. 2023-12-03]. ISSN 0168583X. Dostupné z: doi:10.1016/j.nimb.2004.01.024
- [32] MALZER, Wolfgang a Birgit KANNGIESSER, 2005. A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 60(9-10), 1334-1341 [cit. 2024-04-17]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2005.07.006
- [33] MANTOUVALOU, Ioanna, Timo WOLFF, Christian SEIM, Valentin STOYTSCHEW, Wolfgang MALZER a Birgit KANNGIESSER, 2014. Reconstruction of Confocal Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy Depth Scans Obtained with a Laboratory Setup. *Analytical Chemistry* [online]. 2014-10-07, 86(19), 9774-9780 [cit. 2023-12-04]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac502342t
- [34] SUN, X P, X Y ZHANG, Y B WANG, et al., 2020. The quantitative analysis of several metal elements in a solution by the confocal X-ray fluorescence thin-sample approach. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2020-02-01, 770(1) [cit. 2024-04-20]. ISSN 1757-8981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/770/1/012076
- [35] TSUJI, Kouichi, Atsushi TABE, Peter WOBRAUSCHECK a Christina STRELI, 2015. Secondary excitation process for quantitative confocal 3D-XRF analysis. *Powder Diffraction* [online]. 30(2), 109-112 [cit. 2024-04-20]. ISSN 0885-7156. Dostupné z: doi:10.1017/S0885715615000251
- [36] WRÓBEL, Pawel M., Piotr FRACZEK a Marek LANKOSZ, 2016. New Approaches for Correction of Interlayer Absorption Effects in X-ray Fluorescence Imaging of Paintings. *Analytical Chemistry* [online]. 2016-02-02, 88(3), 1661-1666 [cit. 2023-12-04]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.5b03613
- [37] FleX-Beam [online]. In: XOS USA. [cit. 2024-03-04]. Dostupné z: <https://www.xos.com/flex-beam/product?id=51857794343>

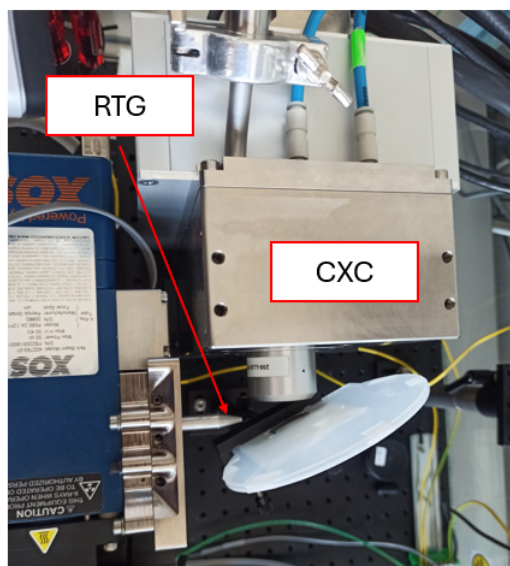
- [38] TROJEK, Tomáš, Radek PROKEŠ, Radka ŠEFCŮ, Hana BILAVČÍKOVÁ a Tomáš ČECHÁK, 2017. Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 137, 238-242 [cit. 2024-04-11]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2016.02.031
- [39] TROJEK, Tomáš, Ladislav MUSÍLEK a Radek PROKEŠ, 2019. Depth of layers in historical materials measurable by X-ray fluorescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry* [online]. 155, 239-243 [cit. 2024-03-18]. ISSN 0969806X. Dostupné z: doi:10.1016/j.radphyschem.2018.06.047
- [40] X-Ray Mass Attenuation Coefficients. Physical Measurement Laboratory [online]. [cit. 2024-04-02]. Dostupné z: <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [41] REFERENCE TABLES [online]. In: NIST. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://www.nist.gov/ncnr/sample-environment/sample-mounting/reference-tables>
- [42] X-ray Absorption Edges [online]. BIOMOLECULAR STRUCTURE CENTER, UNIVERSITY OF WASHINGTON, SEATTLE, WA 98195-7742. [cit. 2024-03-23]. Dostupné z: http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html
- [43] ABDOLLAHZADEH JAMALABADI, Mohammad Yaghoub, Noemi ZABARI a Łukasz BRATASZ, 2021. Three-dimensional numerical and experimental study of fracture saturation in panel paintings. *Wood Science and Technology* [online]. 55(6), 1555-1576 [cit. 2024-04-04]. ISSN 0043-7719. Dostupné z: doi:10.1007/s00226-021-01328-z
- [44] The pnCCD Color X-Ray Camera® (CXC) [online], 2014. In: PNDETECTOR. [cit. 2024-03-04]. Dostupné z: <https://pndetector.de/products-applications/product/the-pncdd-color-x-ray-camera-cxc/#12>
- [45] GÜDEL, M., 2009. A decade of X-ray astronomy with XMM-Newton. *Astronomy & Astrophysics* [online]. 500(1), 595-596 [cit. 2024-03-05]. ISSN 0004-6361. Dostupné z: doi:10.1051/0004-6361/200912208
- [46] NOWAK, S. H., A. BJEUMIKHOV, J. VON BORANY, et al., 2015. Examples of XRF and PIXE imaging with few microns resolution using SLcam® a color X-ray camera. *X-Ray Spectrometry* [online]. 44(3), 135-140 [cit. 2024-03-05]. ISSN 0049-8246. Dostupné z: doi:10.1002/xrs.2590
- [47] ORDAVO, I., S. IHLE, V. ARKADIEV, et al., 2011. A new pnCCD-based color X-ray camera for fast spatial and energy-resolved measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* [online]. 654(1), 250-257 [cit. 2024-03-05]. ISSN 01689002. Dostupné z: doi:10.1016/j.nima.2011.05.080

- [48] The pnCCD Color X-Ray Camera® (CXC): Full-Field Micro X-ray Fluorescence (FF- μ XRF) [online]. In: PNDETECTOR. [cit. 2024-03-05]. Dostupné z: <https://pndetector.de/products-applications/product/the-pncdd-color-x-ray-camera-cxc/#7>

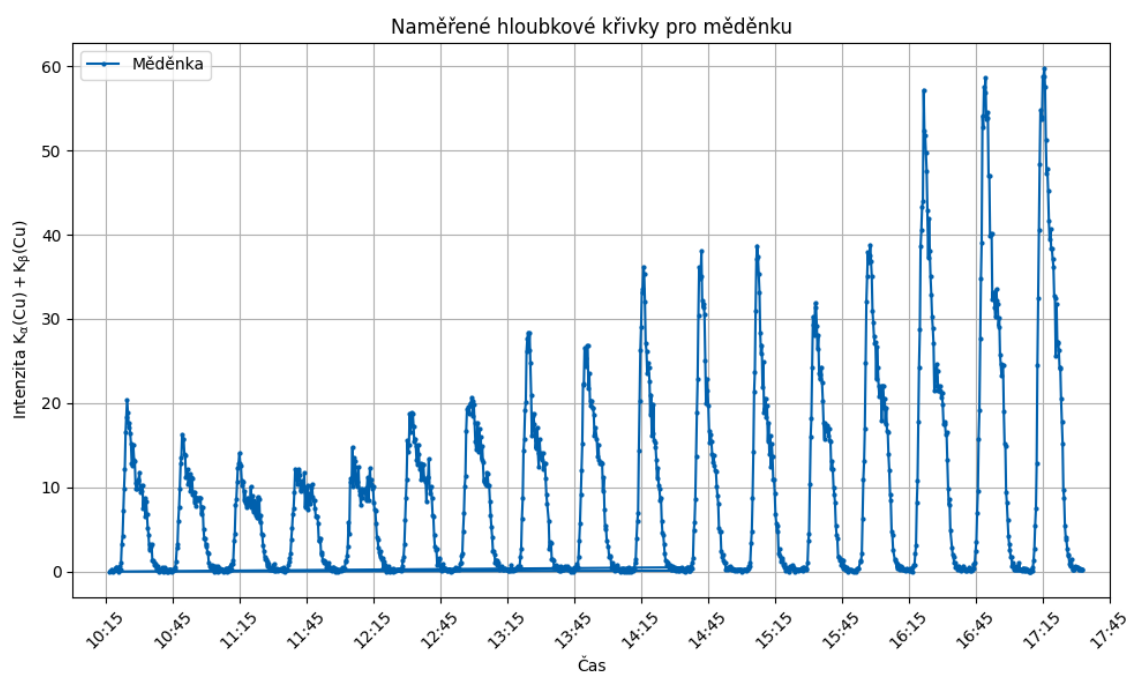
Příloha



Obrázek 6.1: Aparatura přístroje pro konfokální rentgenovou fluorescenční analýzu na KDAIZ [17].



Obrázek 6.2: Měření vícevrstvého vzorku (Fe, plast, Ge) s CXC kamerou, jejíž součástí je polykapilární optika. Jako zdroj rentgenového záření je RTG trubice.



Obrázek 6.3: Naměřená sada hloubkových křivek pro součet detekovaných intenzit linek $K_{\alpha}(\text{Cu}) + K_{\beta}(\text{Cu})$ v závislosti na čase pro vrstvu pigmentu měděnky.