

CERTIFIKOVANÁ METODIKA

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza

Ing. Radek Prokeš

doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.

Praha 2018

CERTIFIKOVANÁ METODIKA

Konfokální rentgenová fluorescenční analýza

Ing. Radek Prokeš

doc. Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.

Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

České vysoké učení technické v Praze

2018

Metodika je určena pro:

- laboratoře provádějící nedestruktivní výzkum uměleckých děl (např. chemicko-technologickou laboratoř Národní galerie v Praze)
- pracovníky památkové péče v muzeích, galeriích a dalších památkových institucích
- restaurátorské ateliéry
- laboratoře (i vysokoškolské) provádějící výzkum struktury různých vícevrstevných vzorků

Jména oponentů metodiky:

doc. Jaroslav J. Alt ak. mal.

Fakulta restaurování Univerzity Pardubice

Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Ing. Lenka Zamrazilová

Akademie výtvarných umění

U Akademie 4, 170 22 Praha 7

Metodika vznikla za podpory projektu **NAKI DF13P01OVV010**

„Historické technologie a moderní metody průzkumu. Interpretační možnosti specializovaných metod průzkumu děl středověkého umění s využitím inovativních technologií.“

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	3
1. Úvod	4
2. Princip klasické a konfokální rentgenové fluorescenční analýzy	5
2.1 Rentgenová fluorescenční analýza (RFA)	5
2.2 Konfokální μ -RFA	6
3. Teoretický popis konfokální μ -RFA	7
4. Laboratorní přístroj pro konfokální μ -RFA	9
4.1 Zdroj primárního záření X	10
4.2 Polykapilární optika	12
4.3 Detektor charakteristického záření X	16
4.4 Další součásti přístroje a jeho celkové uspořádání	17
4.5 Ustavení konfokální geometrie	19
5. Testovací a kalibrační měření	23
5.1 Test stability	23
5.2 Velikost konfokálního objemu a prostorové rozlišení	25
6. Měření hloubkových profilů	28
7. Zpracování spekter hloubkových profilů	31
7.1 Načtení spektra a jeho energetická kalibrace	32
7.2 Identifikace prvků přítomných ve vzorku	34
7.3 Manuální fit spektra	34
7.4 Hromadné fitování sady spekter	38
7.5 Vykreslení hloubkového profilu	40
8. Metody pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA	42
8.1 Monochromatické primární záření X	43
8.2 Spojité primární záření X	47
9. Příklad aplikace konfokální μ -RFA	53
10. Reference	57

Seznam použitých zkratk a symbolů

FJFI	Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
FWHM	Full width at half maximum (šířka Gaussovy funkce v polovině maxima)
KDAIZ	Katedra dozimetrie a aplikace ionizujícího záření
PIXE	Particle-induced X-ray Emission
PyMCA	Python Multichannel Analyzer
RFA	rentgenová fluorescenční analýza
μ -RFA	mikro rentgenová fluorescenční analýza
SDD	Silicon Drift Detector
E_0	energie primárního záření X
E_i	energie charakteristického záření X
E_{ef}	efektivní excitační energie
KP	velikost kroku posunu aparatury při měření hloubkového profilu
N	celkový počet bodů při měření hloubkového profilu
T	celková doba měření jednoho hloubkového profilu
$Z_{poč}, Z_{konc}$	počáteční, resp. koncová souřadnice při měření hloubkového profilu
Q	plošná hmotnost vzorku
Z	protonové číslo prvku
$T_E(E_0), T_D(E_i)$	transmisní funkce primární, resp. sekundární optiky
$\sigma_E(E_0), \sigma_D(E_i)$	velikost ohniska primární, resp. sekundární optiky
ψ	úhel mezi primární optikou a normálou k povrchu vzorku
ϑ	úhel mezi sekundární optikou a normálou k povrchu vzorku
θ_c	kritický úhel dopadu
σ_{Fi}	účinný průřez tvorby charakteristického záření X o energii E_i
x	souřadnice polohy středu konfokálního objemu
ρ_i	lokální hustota prvku (součin hustoty vzorku a hmotnostního zlomku prvku)
φ_0	intenzita toku primárního záření X
$\varphi_i(E_0, E_i, x)$	hloubkový průběh intenzity charakteristického záření X o energii E_i
$\mu_{lin}^*(E_0, E_i, x)$	efektivní lineární součinitel zeslabení
$\eta'_i(E_0, E_i, x)$	funkce citlivosti přístroje pro konfokální μ -RFA
$\eta_i(E_0, E_i)$	integrální citlivost přístroje pro konfokální μ -RFA
$\sigma_i^x(E_0, E_i)$	velikost konfokálního objemu ve směru kolmice k povrchu vzorku

Pozn.: Uvedený seznam neobsahuje zkratky a symboly všeobecně známé nebo použité jen ojedinelé s vysvětlením v textu.

1. Úvod

Konfokální (mikro) rentgenová fluorescenční analýza (konfokální μ -RFA) v současnosti představuje relativně novou, avšak v některých laboratořích na světě již dobře zavedenou metodu nedestruktivní analýzy prvkového složení vzorků. Zásadní výhoda konfokální μ -RFA oproti konvenční RFA spočívá v získání informace o hloubkovém rozložení prvků ve vzorku. První důkaz praktické využitelnosti konfokální μ -RFA, publikovaný roku 2003 v Německu, nastínil velký potenciál této metody a inspiroval několik laboratoří po celém světě k sestavení vlastních zařízení pro konfokální μ -RFA, ať už s použitím synchrotronu či rentgenových trubic. Spolu s vývojem instrumentace a řešením konstrukčních otázek byl postupně rozvíjen i teoretický popis konfokální μ -RFA. Byl zformulován model konfokálního objemu a odvozeny základní rovnice intenzity detekovaného signálu. Vznik této teorie později umožnil zabývat se vývojem procedur pokročilého (semi)kvantitativního vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA. Přesto však některé problémy nebyly zatím uspokojivě vyřešeny, a jsou tedy předmětem aktuálního výzkumu. Konfokální μ -RFA nicméně doposud prokázala velký význam při zkoumání vícevrstvých vzorků, a to např. při analýzách obrazů a maleb, rukopisů, pergamenů a dalších uměleckých děl, a to zejména díky schopnosti nedestruktivně rozlišit jednotlivé podpovrchové vrstvy obsažené ve vzorku s výborným rozlišením řádu desítek mikrometrů.

Tato metodika si klade za cíl uceleně popsat a vysvětlit nejdůležitější aspekty konfokální μ -RFA a poskytnout praktický návod na využití této metody pro analýzu neznámých vzorků, a to zejména děl kulturního dědictví. Při tvorbě metodiky vycházeli autoři z poznatků a zkušeností získaných na základě experimentů na doposud jediném českém přístroji pro konfokální μ -RFA, který byl zkonstruován na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze. Protože vývoj konfokální μ -RFA na světě ještě zatím nedospěl do fáze sériové výroby kompaktních komerčních zařízení a v rámci České republiky se jedná o zcela novou metodu, pojednává tato metodika detailněji i o jednotlivých součástech přístroje pro konfokální μ -RFA a jeho celkovém uspořádání ve snaze vysvětlit problematiku konstrukce a kalibrace s ohledem na případné sestavení nového zařízení. Jednotlivé principy a příklady výsledků popsané v této metodice však neslouží jako pouhá charakterizace jednoho konkrétního přístroje. Platnost uvedených informací je obecná a je podložena odkazy na další zdroje, zejména zahraniční odbornou literaturu. I přes snahu poskytnout hlubší teoretický popis klade metodika důraz zejména na praktické použití konfokální μ -RFA; je zde tedy podrobně rozebrán nejen postup analýzy vzorku laboratorním přístrojem pro konfokální μ -RFA, ale i návod na zpracování naměřených spekter a získání výsledné informace. V závěru metodiky je pro názornost uveden konkrétní příklad konfokální μ -RFA vícevrstvého vzorku spolu s interpretací výsledků.

2. Princip klasické a konfokální rentgenové fluorescenční analýzy

2.1 Rentgenová fluorescenční analýza (RFA)

V současnosti existuje řada analytických metod pro zkoumání prvkového složení vzorků. Jednou z nich je i rentgenová fluorescenční analýza (RFA). Tato metoda funguje na principu tzv. rentgenové fluorescence, což je emise fotonového záření (tzv. charakteristického záření X) z atomového obalu daného prvku. Toto vyzařování je způsobeno interakcí primárního záření ze zdroje s elektrony atomů ve vzorku. Primárním zářením je v případě RFA záření X nebo γ , ale pro buzení fluorescence lze principiálně využít i další typy záření, např. protony (metoda PIXE). Po dopadu fotonu primárního záření X do atomového obalu může dojít k fotoefektu, a tedy vyražení elektronu ze své pozice. Protože tento stav není pro atom energeticky výhodný, volné místo (vakance) po elektronu je ihned zaplněno jiným elektronem z vyšší energetické hladiny. Při tomto přeskočení dojde k uvolnění energie odpovídající rozdílu energií obou hladin ve formě fotonu charakteristického záření X. Prvkovou analýzu pomocí RFA lze provádět na základě faktu, že frekvence, resp. energie charakteristického záření X jednoznačně závisí na protonovém čísle Z prvku, který je emituje. Tuto závislost vyjadřuje tzv. Moseleyův zákon:

$$\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n}, \quad (1)$$

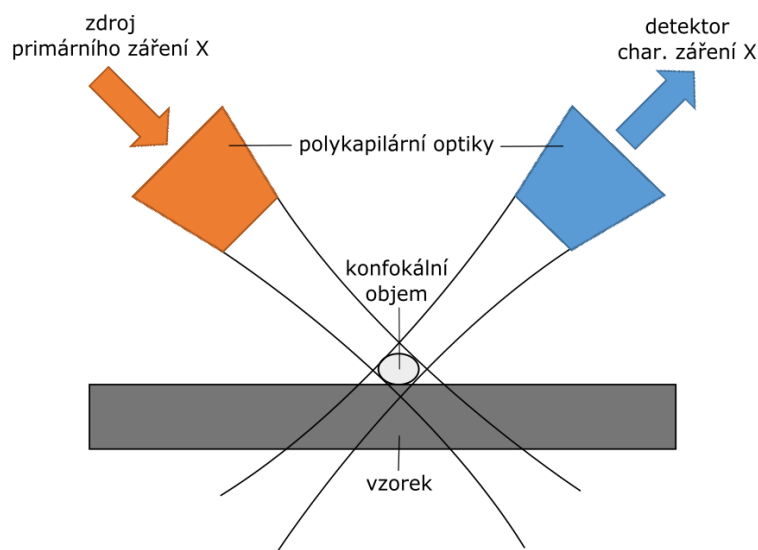
kde ν je frekvence char. záření X, R je Rydbergova konstanta, n je hlavní kvantové číslo příslušné hladiny a S_n je konstanta stejná pro dané n . Po dosazení číselných hodnot výše uvedených parametrů pro určitou konkrétní hladinu a vyjádření závislosti ve smyslu energie char. záření X platí např. pro energii E_k fotonů čáry K_α vztah:

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

V praktickém provedení RFA tedy označujeme analyzovaný vzorek zářením X (nejčastěji používaným zdrojem jsou rentgenové trubice) a detekujeme charakteristické záření X, a to obvykle spektrometrickým polovodičovým detektorem. RFA je dnes široce využívanou metodou nejen ve vědě, ale i v průmyslu, a to zejména díky své jednoduchosti, rychlosti a univerzálnosti. Komerčně se vyrábí přenosné i ruční RFA analyzátoři. Kromě zjištění přítomnosti či nepřítomnosti daného prvku (kvalitativní RFA) je možno touto metodou určovat i koncentrace prvků ve vzorku (kvantitativní analýza). Podstatnou výhodou RFA je její nedestruktivnost, což je vlastnost požadovaná např. při výzkumu vzácných památek, archeologických nálezů či cenných historických děl. Prvkové složení v rámci povrchu vzorku lze měřit s výborným prostorovým rozlišením při aplikaci tzv. mikro-RFA (μ -RFA), kdy je svazek primárního záření X dopadající na vzorek fokusován do bodu o velikosti 10 – 20 μm . K fokusaci záření X se často používá kapilární, resp. polykapilární optika (viz kap. 4.2). Jistou nevýhodou RFA je nemožnost analyzovat lehké prvky, protože energie jejich char. záření X je pro detekci příliš nízká. Většinou lze pomocí RFA měřit prvky v rozsahu od Al po U.

2.2 Konfokální μ -RFA

Dalším omezením klasické RFA je nemožnost analyzovat vzorky hloubkově, tedy získat informaci o prostorovém rozložení prvků ve vzorku. Je to způsobeno tím, že při klasické RFA (i μ -RFA) je kumulativně detekováno char. záření X přicházející do detektoru z různých hloubek blízko povrchu vzorku, tudíž na základě tohoto signálu nelze rozlišit jednotlivé podpovrchové vrstvy. Touto metodou tedy zjišťujeme pouze průměrné prvkové složení tenké vrstvy vzorku o jisté maximální tloušťce omezené absorpčními efekty primárního i char záření X. Existuje však modifikace klasické RFA, která umožňuje měřit hloubkově rozlišené prvkové složení vzorku. Tato metoda se nazývá konfokální RFA (konfokální μ -RFA). Fyzikální princip určování prvkového složení u konfokální μ -RFA se od klasické RFA neliší - rozdílnost obou metod spočívá v geometrickém uspořádání. U konfokální μ -RFA je před detektorem umístěna sekundární (kolimační) optika, která vymezuje prostor, ze kterého může být char. záření X detekováno. Primární záření X je, stejně jako v případě μ -RFA, fokusováno polykapilární optikou. Pokud se poloha těchto polykapilárních optik nastaví tak, aby se jejich ohniska překrývala, vznikne v prostoru pomyslný objem (tzv. konfokální objem), který představuje sondu konfokálního μ -RFA spektrometru (viz obr. 1).



Obr. 1. Schéma uspořádání konfokální μ -RFA.

Analýza vzorku touto metodou nejčastěji probíhá měřením tzv. hloubkových profilů. To znamená, že zkoumaný vzorek je kolmo na svůj povrch skenován konfokálním objemem a měří se závislost relativní intenzity char. záření X určitého prvku na hloubce ve vzorku. Z takto vytvořených hloubkových profilů lze potom usuzovat na prostorové rozložení daného prvku ve vzorku. Druhou možností je měřit jeden vybraný bod v určité hloubce pod povrchem vzorku. A konečně třetí (časově nejnáročnější) varianta je kompletní 3D mapování prvkového rozložení ve vzorku (pohyb konfokálního objemu nejen v ose kolmé k povrchu vzorku, ale i v osách rovnoběžných s povrchem). Nejčastěji se však provádí měření hloubkových profilů.

Aplikací konfokální μ -RFA nelze dosáhnout větších analyzovaných hloubek než v případě klasické RFA (maximálně 1 mm v lehkých matricích, v těžších matricích pouze desítky až stovky μm), protože absorpční efekty se uplatňují stejně u obou metod. Velký přínos konfokální μ -RFA však spočívá v možnosti rozlišení jednotlivých podpovrchových vrstev díky vymezení malého objemu, ze kterého analyzovaný signál přichází. Za autory myšlenky konfokální μ -RFA jsou považováni W. Gibson a M. Kumakhov, kteří v roce 1993 publikovali práci o nových potenciálních aplikacích ve vědě, medicíně a průmyslu, které byly umožněny na základě objevu šíření a fokusace záření X kapilární optikou [1]. O pět let později byl proveden první experiment zahrnující přidání kolimační optiky před detektor a nastavení konfokálního uspořádání [2]. První praktická aplikace konfokální μ -RFA na světě byla publikována v roce 2003 [3]. Tato práce popisuje sestavení konfokálního μ -RFA spektrometru s využitím synchrotronu jako zdroje primárního záření X a analýzu barviv dvou miniatur z Mughalské říše datované z 18. století. Od té doby bylo na světě sestaveno několik aparatur pro konfokální μ -RFA, a to s využitím jak synchrotronu, tak rentgenových trubic. Dosud publikované práce ukázaly, že konfokální μ -RFA je velice vhodnou metodou pro nedestruktivní analýzy prostorového rozložení prvků v různých typech vzorků. Obzvláště velké uplatnění tato metoda nachází při zkoumání vícevrstvých vzorků, jako jsou obrazy či malby.

3. Teoretický popis konfokální μ -RFA

V roce 2005 byl v práci [4] poprvé publikován teoretický model konfokálního objemu včetně odvození základních rovnic popisujících intenzitu char. záření X v konfokálním uspořádání. Tato kapitola si klade za cíl objasnit fyzikální základy metody konfokální μ -RFA a uvést některé vztahy nutné pro pochopení procesu vzniku výsledné informace skryté v získaných hloubkových profilech. Z poznatků a rovnic uvedených v této kapitole lze potom vycházet při procesu pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA (viz kap. 8).

Komplexní popis všech jevů (včetně matricových) majících vliv na intenzitu detekovaného char. záření X v konfokální geometrii je velice obtížný, zvláště v případě spojitého spektra primárního záření X. Z důvodu zjednodušení bude v celém následujícím textu uvažována pouze varianta měření hloubkových profilů, tedy posun konfokálního objemu jenom v jedné souřadnici kolmo na povrch vzorku.

Uvažujme nejprve excitaci monochromatickým zdrojem primárního záření X o energii E_0 . Distribuce $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ char. záření X o energii E_i prvku i závisí na jeho *lokální hustotě* ρ_i a na tzv. *funkci citlivosti* $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ přístroje pro konfokální μ -RFA:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \int_0^D \eta'_i(E_0, E_i, \zeta - x) \rho_i(\zeta) \exp\left(-\int_0^{\zeta} \mu_{in}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) d\zeta, \quad (3)$$

kde D je tloušťka vzorku. Lokální hustota prvku ρ_i vyjadřuje jeho hustotu v konfokálním objemu, která se může výrazně měnit (nejedná se o hustotu prvku jako takového). Parametr μ_{lin}^* představuje tzv. *efektivní lineární součinitel zeslabení*, pro který platí:

$$\mu_{lin}^*(E_0, E_i, x) = \sum_{j=1}^n \rho_j(x) \left(\frac{\mu_j(E_0)}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta} \right), \quad (4)$$

kde n je celkový počet prvků ve vzorku, $\mu_j(E_0)$ je hmotnostní součinitel zeslabení pro energii excitace E_0 a $\mu_j(E_i)$ je hmotnostní součinitel zeslabení pro energii E_i char. záření X. Úhel ψ představuje úhel mezi primární optikou a normálou k povrchu vzorku a úhel ϑ značí úhel mezi sekundární optikou a normálou k povrchu vzorku. Funkce citlivosti $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ vyjadřuje odezvu spektrometru pro danou energii E_i . Uvažujeme-li pouze měření hloubkových profilů (a tedy redukci tří prostorových souřadnic pouze na jednu), má funkce citlivosti tvar Gaussovy funkce:

$$\eta'_i(E_0, E_i, x) = \varphi_0 \sigma_{Fi} \frac{\eta_i(E_0, E_i)}{\sqrt{2\pi\sigma_i^x}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_i^x}\right), \quad (5)$$

kde φ_0 je intenzita toku primárního záření X a σ_{Fi} je účinný průřez tvorby char. záření X. V rovnici (5) jsou představeny dva důležité kalibrační parametry: $\eta_i(E_0, E_i)$ a σ_i^x . Parametr η_i vyjadřuje *integrální citlivost* přístroje pro konfokální μ -RFA a je určen transmisí $T_{E/D}$ primární/sekundární optiky a velikostí ohnisek $\sigma_{E/D}$ primární/sekundární optiky:

$$\eta_i(E_0, E_i) = \frac{\Omega \varepsilon T_E(E_0) T_D(E_i)}{\sqrt{8\pi}} \frac{\sigma_D(E_i)^2}{\sqrt{\sigma_E(E_0)^2 + \sigma_D(E_i)^2}}, \quad (6)$$

kde Ω je prostorový úhel detekce a ε je detekční účinnost. Integrální citlivost má rozměr délky a popisuje, s jakou citlivostí bude přístroj detekovat určitou energii char. záření X, liší se tedy pro různé E_i . Parametr σ_i^x vyjadřuje *velikost konfokálního objemu* ve směru kolmice k povrchu vzorku. Ze vztahu (5) plyne, že σ_i^x určuje standardní odchylku Gaussovského profilu funkce citlivosti. Tento parametr je obdobně jako integrální citlivost určen velikostmi ohnisek obou optik:

$$\sigma_i^x(E_0, E_i) = \sqrt{\sigma_E(E_0)^2 \cos^2(\psi) + \sigma_D(E_i)^2 \sin^2(\psi)}. \quad (7)$$

Protože pro danou excitační energii E_0 se hodnoty parametrů η_i a σ_i^x budou s různou energií char. záření X měnit, musí být určeny pro každý analyzovaný prvek, resp. pro každou energii E_i zvlášť. Kalibrační procedura pro zjištění hodnot těchto parametrů bývá založena na měření různých homogenních standardů (např. tenkých folií). Detailněji je způsob zjištění parametru σ_i^x popsán v kapitole 5.2.

Integrací rovnice (3) a s využitím vztahu (5) lze získat závislost průběhu intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ char. záření X o energii E_i prvku i na pozici středu konfokálního objemu v hloubce pod povrchem vzorku, která je vyjádřena souřadnicí x :

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \frac{\varphi_0 \sigma_{Fi} \eta_i \rho_i}{2} \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - x_0)] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \sigma_i^x)^2}{2}\right] \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) \right], \quad (8)$$

kde x_0 je pozice povrchu vzorku. Rovnice (8) však platí pouze pro monochromatický zdroj primárního záření X s energií E_0 . V případě laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA využívajícího jako zdroj primárního záření X rentgenovou trubici, která produkuje spojité spektrum záření X, je nutná integrace této rovnice přes celé spektrum. Budou tak nasčítány všechny příspěvky primárního záření X, a to od energie E_i^{ABS} odpovídající absorpční hraně linky i char. záření X až po maximální energii E^{MAX} spektra primárního záření X. Pak lze psát:

$$\varphi_i(E_i, x) = \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} \frac{\varphi_0 \sigma_{Fi} \eta_i \rho_i}{2} \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - x_0)] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \sigma_i^x)^2}{2}\right] \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin}^* \sigma_i^{x^2} - x}{\sqrt{2} \sigma_i^x}\right) \right] dE. \quad (9)$$

Integrace přes celé primární spektrum přináší výrazné zkomplikování vztahu pro průběh intenzity char. záření X, a to zejména z toho důvodu, že kalibrační parametry η_i a σ_i^x dle vztahů (6) a (7) nezávisí jen na energii char. záření X, ale mění se i s energií primárního záření X.

4. Laboratorní přístroj pro konfokální μ -RFA

Zařízení pro konfokální μ -RFA sestává ze tří nejdůležitějších součástí: zdroje primárního záření X, optických prvků pro fokusaci, resp. kolimaci záření X (polykapilární optiky) a detektoru charakteristického záření X. Historicky nejdříve byla konfokální μ -RFA realizována s využitím synchrotronu jako zdroje primárního záření X. Dnes na světě existuje několik synchrotronových pracovišť s nainstalovaným konfokálním μ -RFA systémem, např. na německých synchrotronech HASYLAB [5], BESSY a ANKA, v USA na synchrotronu CHESS [6], ve Francii na ESRF atd. O něco později byly sestaveny první laboratorní přístroje pro konfokální μ -RFA využívající rentgenové trubice [7, 8]. Laboratorní konfokální μ -RFA spektrometr byl zkonstruován i v České republice, a to na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření (KDAIZ) FJFI ČVUT v Praze [9]. Následující podkapitoly pojednávají detailněji o jednotlivých komponentách laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA.

4.1 Zdroj primárního záření X

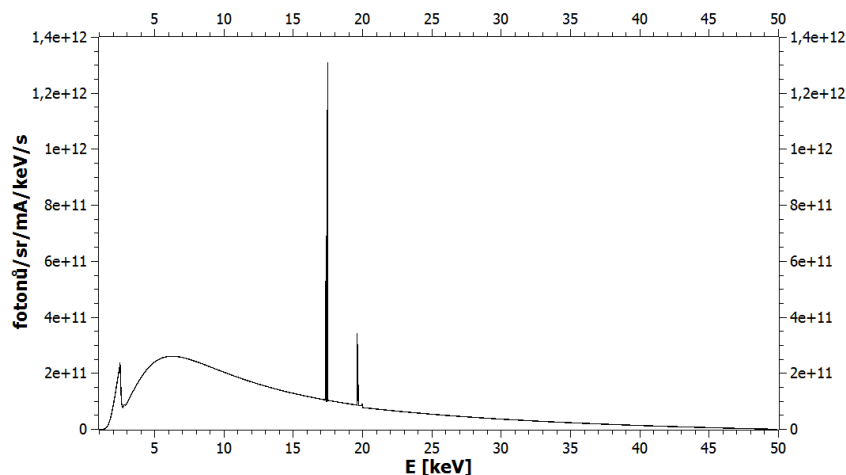
Jako zdroj primárního záření X se v laboratorních přístrojích pro konfokální μ -RFA používají rentgenové trubice, které jsou založeny na následujícím principu. Ze žhavené katody (wolframového vlákna) jsou termoemisí uvolňovány elektrony, které jsou urychleny napětím a dopadají na anodu, na které se prudce zabrzdí. Většina energie elektronů se přemění na teplo a zbytek energie se uvolní ve formě brzdného záření X. Účinnost tvorby brzdného záření X aproximativně popisuje Kramersův vztah [10]:

$$\eta = 9,2 \cdot 10^{-10} Z \cdot V, \quad (10)$$

kde Z je protonové číslo materiálu anody a V je napětí. Ze vztahu (10) je patrné, že účinnost produkce brzdného záření X je velmi nízká (nepřesáhne 1%), anoda se tedy velmi zahřívá a je nutné ji chladit (nejčastěji vzduchem). Intenzita I brzdného záření vyjadřuje celkovou intenzitu fotonů všech energií a platí pro ni přibližný vztah [10]:

$$I = 1,2 \cdot 10^{-9} i \cdot Z \cdot V \cdot (V + 16,3 \cdot Z), \quad (11)$$

je tedy přímo úměrná proudu elektronů i , druhé mocnině napětí V a protonového čísla Z . Spektrum záření X vycházejícího z rentgenky je superpozicí spojitého spektra brzdného záření X a diskrétního spektra charakteristického záření X materiálu anody (viz obr. 2).



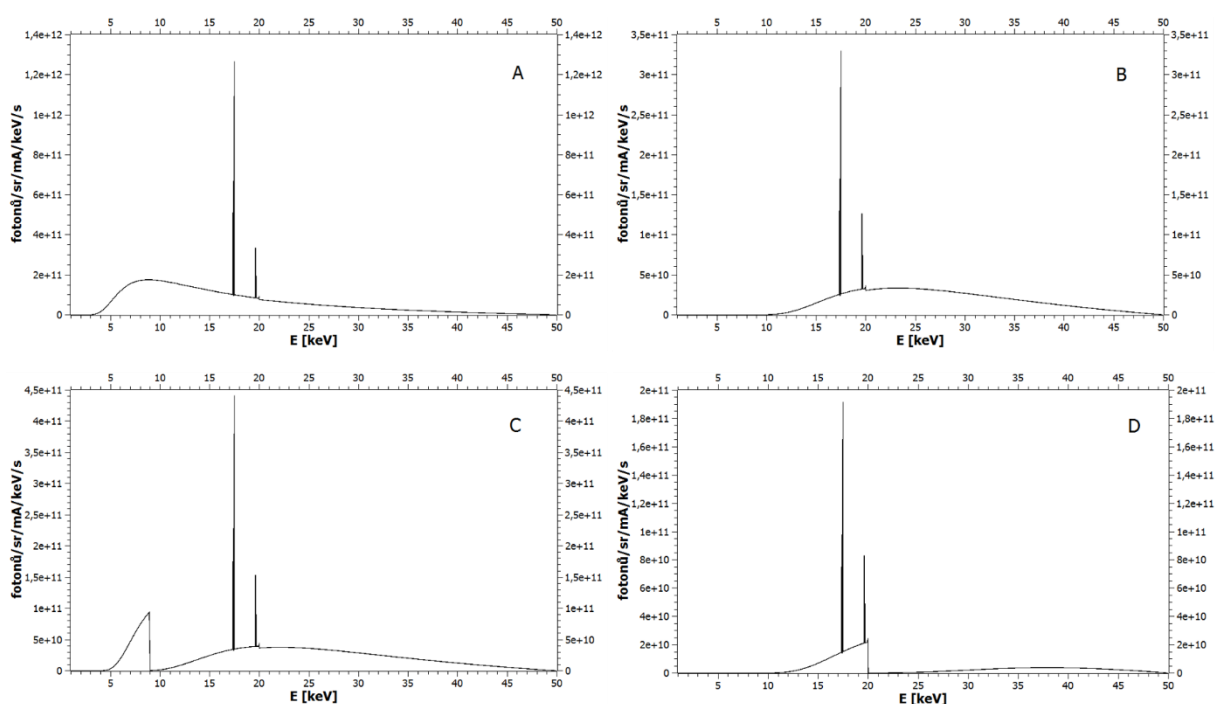
Obr. 2. Příklad spektra záření X rentgenové trubice (Mo anoda, napětí 50 kV, výstupní Be okénko tloušťky 125 μ m, bez filtrace).

Maximální energie spektra brzdného záření X je určena napětím V na anodě podle tzv. Duanova - Huntova zákona [10]:

$$E_{max} = e \cdot V, \quad (12)$$

kde e je náboj elektronu. Např. při napětí 30 kV bude maximální energie spektra brzdného záření X rovna 30 keV a žádné vyšší energie už nemohou být ve spektru pozorovány.

Tvar spektra primárního záření X lze ovlivnit filtrací. Na obr. 3 jsou uvedeny příklady spekter rentgenky s Mo anodou při napětí 50 kV s použitím různých filtrů. Všechna spektra byla vytvořena pomocí programu PyMCA, o kterém podrobněji pojednává kapitola 7. Nízkoenergetické kontinuum brzdného záření X představuje často neúčinnou složku spektra primárního záření X, protože většinou nepřispívá k tvorbě char. záření X, ale pouze zvyšuje pozadí v naměřených spektrech ve formě rozptýleného záření. Toto kontinuum lze dobře zeslabit např. hliníkovým filtrem o tloušťce 1 mm (viz obr. 3B). Někdy je vhodné filtrací vytvořit spektrum blízké monochromatickému. Pro tento účel se použije filtr ze stejného prvku, z něhož je vyrobena anoda. Takovýto filtr propouští zejména linky char. záření X daného prvku a kontinuum brzdného záření je velmi potlačeno (viz obr. 3D). Je to způsobeno tím, že energie char. záření X je jen o trochu nižší, než je energie absorpční hrany daného prvku, tedy v oblasti energie char. záření X je zeslabení tímto filtrem nejmenší.



Obr. 3. Příklady spekter záření X rentgenové trubice (Mo anoda, napětí 50 kV) s použitím různých filtrů: A – filtr Al 25 μm , B – filtr Al 1 mm, C – filtr Cu 25 μm , D – filtr Mo 100 μm .

Zdroje primárního záření X vhodné pro konstrukci laboratorního konfokálního $\mu\text{-RFA}$ spektrometru jsou vzduchem chlazené rentgenky s nižším výkonem (50 – 100 W) a napětím do 50 kV, tzv. Coolidgeova typu. Častým materiálem anody je molybden, ale také se používá Au, Rh, Ag či W. Dodavateli těchto rentgenek jsou např. firmy X-Ray Optical Systems (XOS), Amptek Inc., Newton Scientific Inc., Oxford Instruments, Moxtek a další. Aby byla fokusace primárního záření X přidanou polykapilární optikou co nejúčinnější, je vhodné, aby velikost zdroje (ohniska rentgenky) byla srovnatelná s velikostí výsledného ohniskového bodu na

povrchu vzorku. Z tohoto důvodu jsou v konfokální μ -RFA často využívány tzv. mikrofokusační rentgenové trubice, ve kterých je svazek elektronů dopadající na anodu zaostřen magnetickými čočkami. Velikosti ohnisek takovýchto rentgenových trubic jsou řádově desítky μm v závislosti na jejich výkonu. Např. firma Hamamatsu prodává mikrofokusační rentgenku L9181-02 s velikostí ohniska $5\ \mu\text{m}$ při výkonu $4\ \text{W}$, $20\ \mu\text{m}$ při výkonu $16\ \text{W}$ a $40\ \mu\text{m}$ při výkonu $39\ \text{W}$ [11]. Firma Oxford Instruments nabízí rentgenovou trubicí Pinnacles 50 kV s velikostí ohniska $10\ \mu\text{m}$ při výkonu $3\ \text{W}$ [12]. Velmi vhodným zdrojem primárního záření X jsou také kompaktní systémy tvořené rentgenovou trubicí s připojenou polykapilární optikou pro fokusaci svazku. Takovéto modulární zdroje vyrábějí např. firmy XOS nebo IFG (Institute for Scientific Instruments GmbH).

Výkon (nejen) mikrofokusačních rentgenových trubic je omezen zejména tepelnou kapacitou anody a její tepelnou vodivostí. Povrchová teplota anody nesmí překročit bod tání kovu, ze kterého je vyrobena, jinak by došlo k jejímu roztavení. Toto omezení výkonu bylo překonáno novým způsobem realizace anody, a to tzv. liquid-metal-jet technologií. Jedná se o anodu z tekutého kovu, resp. ze slitiny kovů (Ga, In a Sn). Anoda z roztavené slitiny přirozeně regeneruje konvekci, čímž je dosažena obrovská účinnost chlazení. Výhodou je tedy mnohem větší možný tok elektronů (podmínka neroztavení anody zde odpadá), a tudíž mnohem vyšší tok fotonů z rentgenky. Příkladem takovéto rentgenové trubice může být např. MetalJet D2+ 70 kV od švédské firmy Excillum [13]. Tato rentgenka má maximální výkon $250\ \text{W}$ při velikosti ohniska $20\ \mu\text{m}$ (FWHM) a toku $3,3 \cdot 10^{10}$ fotonů/(s $\cdot\text{mm}^2\cdot\text{mrad}^2$) pro linku Ga K_{α} . Výrobce udává minimální velikost ohniska je $5\ \mu\text{m}$ (FWHM). Rentgenka má katodu s dlouhou životností (LaB_6).

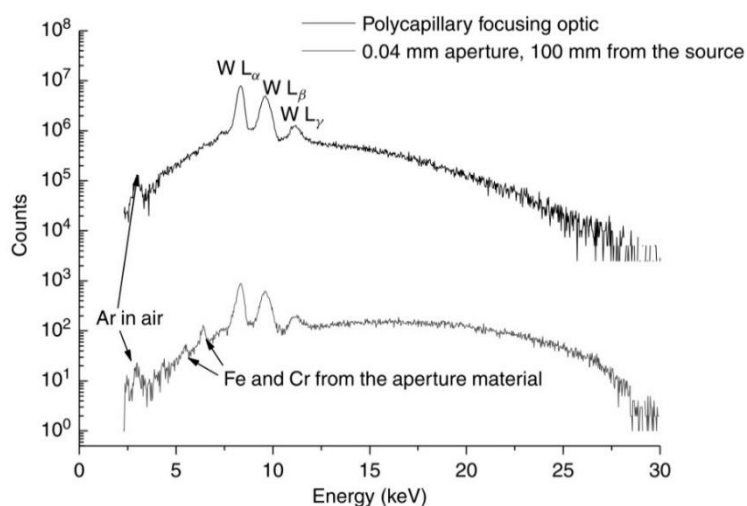
4.2 Polykapilární optika

Druhou nezbytnou součástí přístroje pro konfokální μ -RFA jsou rentgenové optiky sloužící pro transport jak primárního, tak charakteristického záření X. Hlavním účelem použití rentgenové optiky je vytvoření úzkých fokusovaných svazků záření X, bez nichž by nebylo možné konfokální μ -RFA (ani klasickou μ -RFA) realizovat. Díky fokusaci záření X lze získat lepší prostorové rozlišení, které je dáno velikostí (šířkou) svazku. Dalším přínosem fokusace je dosažení vysoké intenzity záření X, přičemž platí, že s rostoucí intenzitou svazku primárního záření X roste citlivost metody a klesá doba měření. Kvantitativně lze zvýšení intenzity vyjádřit parametrem *zisk intenzity* (v angl. literatuře „*intensity gain*“), který představuje poměr hustoty toku záření X v ohnisku optiky a hustoty toku stejného svazku záření procházejícího pouze přes otvorový kolimátor (bez fokusace).

Existuje několik způsobů, jak fokusovat záření X. Jednu možnost představuje difrakce, k čemuž se využívá struktura zvaná FZP („*Fresnel zone plates*“). Jedná se o soustavu prstenců složených z vrstvy absorpčního materiálu (např. Au) naneseného na vrstvě transparentního materiálu. Na těchto prstencích záření X podstupuje difrakci, což umožňuje fokusovat svazek do velmi malých rozměrů. Např. práce [14] uvádí dosažení laterálního rozlišení pouhých 40

nm pro fotony s energiemi 8 – 10 keV. Další možností fokusace záření X je využití tzv. CRL struktury („*compound refractive lens*“), což je soustava konkávních čoček vyrobených z materiálu s nízkým Z, které fokusují záření X na principu lomu (refrakce) [15].

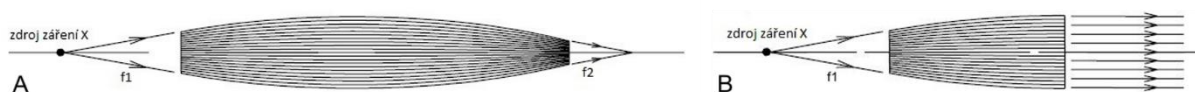
Zřejmě nejčastěji se však fokusace záření X provádí pomocí tzv. kapilární, resp. polykapilární optiky. Autorem této myšlenky byl v roce 1974 profesor Muradin A. Kumakhov. Kapilární optika je v podstatě tenká dutá trubička vyrobená nejčastěji ze skla. Při dopadu záření X na stěnu kapiláry pod vhodným úhlem dochází k totálnímu odrazu záření X - tímto způsobem lze docílit přenosu záření X kapilárou. Při vhodném zakřivení kapiláry lze svazek po výstupu z optiky fokusovat. Na základě úspěšné výroby a použití jednoduché kapilární optiky bylo možné vynalézt koncept tzv. polykapilární optiky, která je vyvíjena od počátku 90. let 20. století. Polykapilární optika je tvořena obrovským množstvím jednotlivých kapilár, které jsou spojeny k sobě a tvoří tak kompaktní fokusační element. Výhodou oproti jednoduché kapilární optice je to, že záření vstupující do polykapilární optiky je sbíráno z mnohem většího prostorového úhlu, a do optiky tudíž vstupuje více fotonů. Další výhodou je o několik řádů vyšší zisk intenzity, který u polykapilární optiky může dosáhnout hodnoty až 10^4 (viz obr. 4).



Obr. 4. Srovnání spekter primárního záření X po průchodu otvorovým kolimátorem a polykapilární optikou [16].

Polykapilární optika představuje nenahraditelnou součást instrumentace konfokální μ -RFA. V současnosti vyráběné polykapilární optiky, tzv. monolitického typu, jsou tvořeny tenkými kapilárami spojenými k sobě tepelným procesem; jejich počet může dosahovat až několik set tisíc. Výroba těchto optik je technologicky velmi náročná a snahou je vyvíjet optiky s co nejmenší možnou velikostí ohniska – v současnosti lze dosáhnout pouhých 10 - 20 μ m. Podle účelu jejího použití lze polykapilární optiku dělit na dvě základní skupiny - fokusační a kolimační. Schematicky jsou oba typy znázorněny na obr. 5. Fokusační optika sbírá primární záření X ze zdroje, přenáší je a na výstupu fokusuje do mikrometrového ohniska.

V rámci kolimační optiky jsou rozlišovány tzv. PCC optiky („*polycapillary conical collimators*“) a PHL optiky („*polycapillary half-lenses*“). PCC optiky jsou tvořeny rovnými rozbíhavými kapilárami a slouží pro vedení divergentního svazku, zatímco PHL optiky mají zakřivené kapiláry s rovnoběžnými výstupními konci a používají se pro vytvoření kvazi-rovnoběžných svazků záření X. Pro účely popisu konfokální μ -RFA bude pojem „primární optika“ v následujícím textu označovat fokusační polykapilární optiku připojenou k výstupu rentgenové trubice za účelem fokusace primárního záření X. Obdobně pod pojmem „sekundární optika“ budeme rozumět kolimační polykapilární optiku umístěnou před vstupním okénkem detektoru.



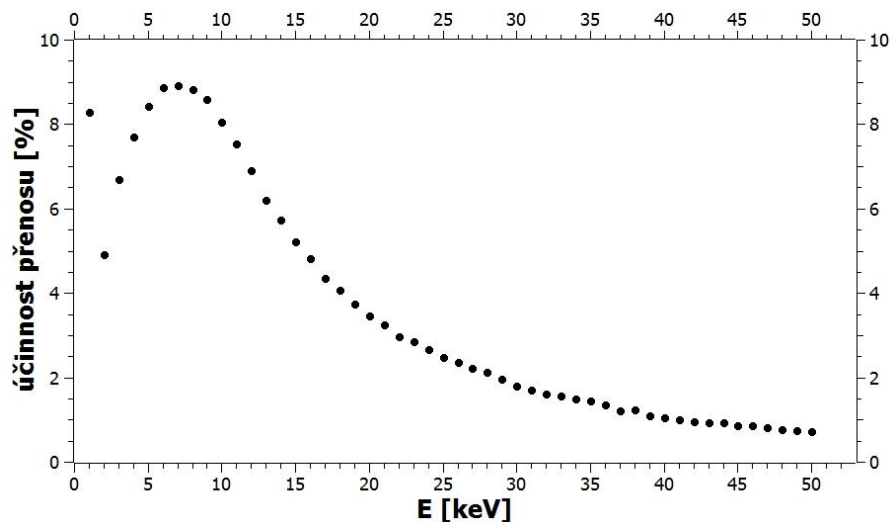
Obr. 5. Schematické znázornění fokusační (A) a kolimační (B) polykapilární optiky (typ PHL).

V polykapilární optice se záření X šíří na základě mnohonásobného totálního odrazu od stěn jednotlivých kapilár. Aby však nedocházelo k lomu záření X v materiálu kapiláry a jeho následné absorpci, hodnota úhlu dopadu θ záření X na vnitřní stěnu kapiláry je omezena podmínkou $\theta < \theta_c$, kde symbol θ_c označuje tzv. kritický úhel. Hodnota θ_c tedy představuje limitní podmínku pro možné úhly dopadu. Vztah pro θ_c lze odvodit ze vztahu pro index lomu s využitím Snellova zákona. V případě kapilár z borosilikátového skla a energií záření X od 5 do 30 keV platí pro θ_c přibližný vztah [16]:

$$\theta_c (\text{mrad}) \sim \frac{30}{E (\text{keV})}. \quad (13)$$

Ze vztahu (13) plyne, že (poly)kapilární optika funguje z hlediska přenosu záření X jako filtr vyšších energií. Je to dáno tím, že s rostoucí energií záření X se hodnota θ_c zmenšuje, a pro totální odraz je tedy dovolen menší rozsah možných úhlů dopadu θ , což v důsledku způsobí relativní pokles počtu fotonů vyšších energií. Tuto vlastnost polykapilárních optik lze prakticky vyjádřit prostřednictvím tzv. *účinnosti přenosu (%)*, což je veličina definovaná jako poměr počtu fotonů na výstupním konci polykapilární optiky k počtu fotonů do optiky vstupujících.

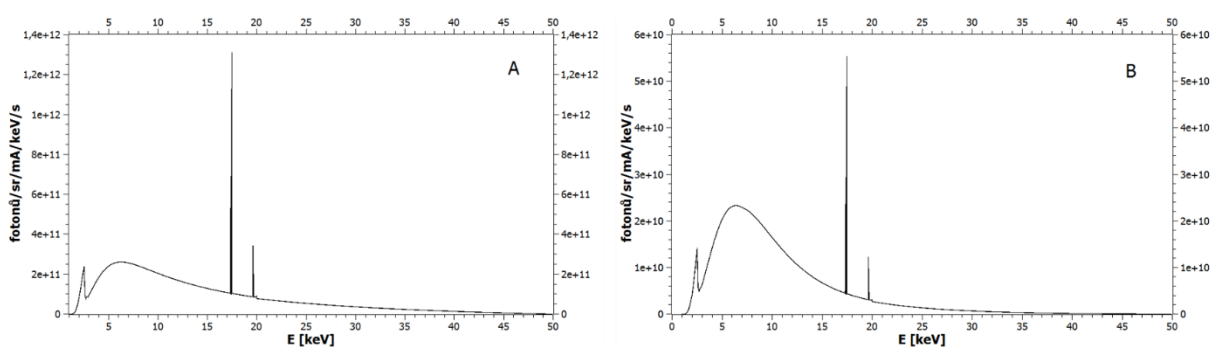
Závislost účinnosti přenosu na energii záření X je charakteristika jedinečná pro každou optiku. Jako příklad je na obr. 6 uvedena křivka účinnosti přenosu polykapilární fokusační optiky, která tvoří primární optiku v konfokálním μ -RFA spektrometru zkonstruovaném na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze [9]:



Obr. 6. Závislost účinnosti přenosu záření X na jeho energii pro polykapilární fokusační optiku.

Z dat uvedených na obr. 6 si lze povšimnout, že účinnost přenosu záření X polykapilární optikou je poměrně nízká – např. pro energie 20 keV a vyšší nedosahuje ani 4%. Tato data byla získána od výrobce optiky (XOS) na základě matematické simulace účinnosti přenosu pro konkrétní polykapilární optiku. Obecně u ostatních optik se mohou tyto hodnoty mírně odlišovat, ale tvar závislosti účinnosti přenosu záření X na energii zůstane stejný.

Důsledkem nesterjného přenosu záření X různých energií polykapilární optikou je pozměnění spektra záření X z RTG trubice, ke které je optika připojena. Za primární excitační spektrum v konfokální μ -RFA je pak nutno uvažovat právě toto modifikované spektrum záření X (viz obr. 7).



Obr. 7. Vliv polykapilární optiky na spektrum záření X z RTG trubice. A – spektrum záření X bez optiky (Mo anoda, napětí 50 kV, bez filtrace), B – spektrum téže RTG trubice (stejně napětí i tok fotonů) s připojenou polykapilární optikou s účinností přenosu dle obr. 6.

Na obr. 7 je porovnání spektra záření X pouze z rentgenové trubice (7A) a spektra záření X ze stejné trubice po průchodu připojenou polykapilární optikou (7B). Je pozorovatelný nejen

celkový pokles počtu fotonů u všech energií, ale zejména výrazné potlačení vyšších energií, což způsobí relativní vzrůst nízkoenergetického kontinua. Je však patrné, že dominantní složkou spektra primárního záření X zůstává charakteristické záření X materiálu anody (v příkladu spekter na obr. 7 je to linka K_{α} (Mo) = 17,4 keV). V případě potřeby lze zvýšené kontinuum nízkých energií potlačit vhodně zvoleným filtrem (viz obr. 3).

Dalším důležitým parametrem polykapilárních optik je velikost jejich ohniska, pro kterou platí [17]:

$$\sigma = 2\theta_c \cdot f_2 + D_c, \quad (14)$$

kde f_2 je výstupní ohnisková vzdálenost (viz obr. 5) a D_c je vnitřní průměr jednotlivých kapilár na výstupním konci polykapilární optiky. Hodnota D_c je velmi malá, lze ji často zanedbat. Pod symbolem σ přesně vzato rozumíme šířku svazku záření X v polovině maxima (FWHM) v ohniskovém bodě. Důležitým důsledkem vztahu (14) je fakt, že s rostoucí energií záření X se ohnisko polykapilární optiky zmenšuje. Důvodem je opět zmenšování hodnoty kritického úhlu s rostoucí energií. Dále ze vztahu (14) plyne, že malého ohniska lze (z hlediska výroby optiky) dosáhnout volbou krátké výstupní ohniskové vzdálenosti f_2 . Avšak nevýhodou malé hodnoty f_2 je zmenšení pracovního (manipulačního) prostoru mezi výstupem optiky a vzorkem. Velikost ohniska primární i sekundární optiky jsou parametry, které ovlivňují velikost konfokálního objemu σ_i^x , jak je patrné ze vztahu (7).

4.3 Detektor charakteristického záření X

Třetí základní součást aparatury pro konfokální μ -RFA představuje detektor charakteristického záření X. V případě konfokální μ -RFA (a samozřejmě i klasické RFA) se tedy jedná o spektrometrii nízkoenergetického fotonového záření s energiemi v rozsahu jednotek – desítek keV. K tomuto účelu lze obecně využít tři typy detektorů: scintilační, proporcionální a polovodičové. Jedním z nejdůležitějších kritérií omezujících výběr vhodného detektoru je požadavek na jeho vysokou energetickou rozlišovací schopnost, protože v (konfokální) μ -RFA je nutné rozlišit energie blízké v řádu pouhých stovek eV (např. linky K_{α} a K_{β} jednoho prvku). Energetickou rozlišovací schopnost určuje množství energie nutné pro vytvoření jednotky informace v detektoru, která je ze všech výše zmíněných typů detektorů nejmenší u těch polovodičových, proto se v konfokální μ -RFA používá v podstatě jen tento typ detektoru.

Pro detekci char. záření X je nejčastěji používaným polovodičovým materiálem křemík. V principu lze použít i jiné typy polovodičových detektorů, např. CdTe nebo Ge detektory, které mají díky vyššímu Z lepší interakční vlastnosti s fotonovým zářením, ale jejich podstatnou nevýhodou je tvorba únikových píků a vyšší četnost pulzů pozadí. Navíc pro nízkoenergetické char. záření X nedosahují takových hodnot energet. rozlišovací schopnosti jako Si detektory, proto jsou využívány spíše pro detekci fotonů s energiemi desítky – stovky keV.

Existují tři typy vhodných křemíkových detektorů: Si(Li) detektory (driftované lithiem), Si-PIN a SDD detektory. Po dlouhou dobu byl nejrozšířenějším typem Si(Li) detektor, jehož výhodou je vysoká detekční účinnost umožněná poměrně velkou tloušťkou aktivní oblasti detektoru. Hlavní nevýhodou Si(Li) detektoru je však nutnost jeho chlazení tekutým dusíkem na teplotu 77 K. Detektory tohoto typu jsou však stále využívány např. v synchrotronové (konfokální) μ -RFA [7]. Si-PIN a SDD detektory představují malé kompaktní detektory vhodné pro laboratorní použití, jejichž podstatnou výhodou je, že nevyžadují chlazení tekutým dusíkem, ale jsou chlazeny termoelektricky na základě Peltierova jevu. Detekční jednotku Si-PIN detektoru tvoří vlastní (intrinsický) monokrystal polovodiče, který má na okrajích vytvořené vrstvy typu p a n vodivosti. Zapojením této p - i - n struktury v závěrném směru dojde ke vzniku vyprázdněné oblasti s nízkou koncentrací minoritních nosičů náboje a tudíž velmi malým proudem. V důsledku toho mají detektory Si-PIN výbornou energetickou rozlišovací schopnost. Např. detektor XPIN[®]-XT od firmy Moxtek s aktivní plochou 6 mm² má energet. rozlišovací schopnost 148 eV (5,9 keV) [18]. Zřejmě nejčastěji využívaným detektorem v současných laboratorních přístrojích pro konfokální μ -RFA je typ SDD (Silicon Drift Detector). Princip funkce je podobný detektoru Si-PIN. Oba typy se však liší strukturou elektrod pro sběr náboje: detektor SDD využívá elektrody prstencového tvaru, díky čemuž lze výrazně zvětšit jeho aktivní plochu (až 150 mm²). Detektory SDD jsou použitelné při vyšších četnostech impulsů a mají ještě lepší energet. rozlišovací schopnost než Si-PIN detektory; např. detektor X-123SDD od firmy Amptek dosahuje hodnoty pouhých 125 eV (5,9 keV) [19]. Dalšími výrobci SDD detektorů jsou např. firmy Ketek, Hitachi High-Technologies, Röntec či Bruker.

4.4 Další součásti přístroje a jeho celkové uspořádání

Doposud publikované práce o sestavených konfokálních μ -RFA spektrometrech ukazují, že jednotlivé přístroje se od sebe v různých konstrukčních detailech liší, ale přesto existuje několik vlastností, které jsou společné pro všechny z nich. V této kapitole je popsáno uspořádání typického laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA a jsou zde uvedeny jeho další důležité součásti. V přístroji pro konfokální μ -RFA tedy svazek primárního záření X vystupuje z fokusační polykapilární optiky připojené k RTG trubici a dopadá na vzorek. Ve vzorku vybuzené char. záření X prochází skrz kolimační polykapilární optiku do detektoru. Obě optiky svírají vzájemně úhel 90° a jejich přesné polohy jsou nastaveny tak, aby byl vytvořen konfokální objem (viz kap. 4.5). Konfokální μ -RFA měřeného vzorku je pak realizována jeho postupným skenováním konfokálním objemem kolmo na povrch vzorku.

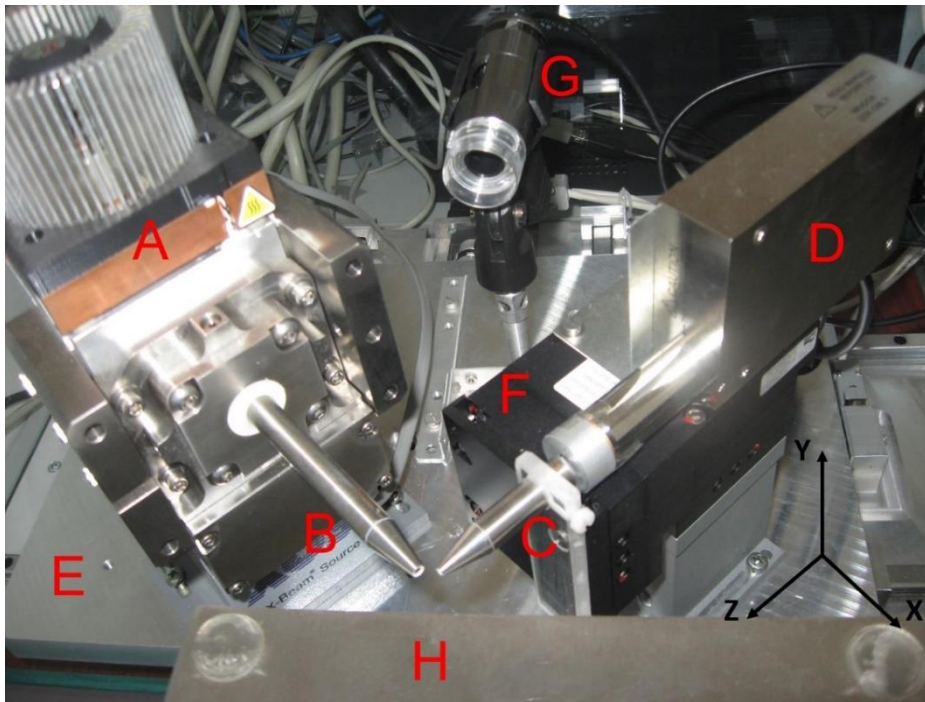
Vzájemný pohyb vzorku vůči polykapilárním optikám lze zajistit dvěma možnými způsoby. První možností je umístit vzorek na pohyblivý poziční systém (motorizovanou plošinku) umožňující pohyb vzorku ve všech třech osách s velmi malým krokem. Některé poziční systémy umožňují i rotaci vzorku, a tedy přesné nastavení úhlu, který svírá povrch vzorku s koncem optik. Varianta pohyblivého vzorku je častým řešením v případě analýz drobných, snadno manipulovatelných předmětů. Druhou možností je ponechat měřený vzorek jako stacionární a zvolit namísto toho pohyblivý systém optik. Toto je volba při konstrukci přístroje pro

konfokální μ -RFA těžkých či rozměrných objektů, jako jsou např. velké obrazy. V takovém případě jsou výše popsané základní komponenty přístroje upevněny na pohyblivé, nejčastěji kovové plošině či desce. Pohyb této plošiny po jednotlivých krocích potom zajišťuje postupné zasouvání konfokálního objemu pod povrch stacionárního vzorku. Pro oba způsoby realizace pohybu je však nezbytně nutné, aby minimální velikost kroku (buď pozičního systému pro vzorek, nebo kovové plošiny) byla výrazně menší, než je prostorové rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA (viz kap. 5.2). Rozumnou a často volenou velikostí kroku posunu při konfokální μ -RFA ve směru kolmém na povrch vzorku je např. hodnota 5 μm . Pohyb vzorku či systému optik je ovládán přes PC prostřednictvím softwaru, který by měl umožňovat nastavení důležitých parametrů pro měření hloubkových profilů (např. prostorové souřadnice skenování). Tento poziční software dále musí správně komunikovat s detektorem pro zajištění nabírání a ukládání spekter v každém kroku skenování.

Jsou dvě možnosti, jak umístit sekundární optiku konfokálního μ -RFA spektrometru před vstupním okénkem detektoru. První možností je fixní připojení optiky k detektoru tak, aby byla zajištěna co největší prostupnost kolimovaného svazku char. záření X do vstupního okénka detektoru. V některých přístrojích však bývá sekundární optika umístěna na malé motorizované plošině pohyblivé ve všech osách X, Y a Z. Tato plošina ovládaná přes PC potom umožňuje pohyb kolimační optiky v prostoru (ideálně s velikostí kroku pod 1 μm a dostatečným rozsahem pohybu ve všech osách). Výhodou této konfigurace je možnost flexibilního nastavení konfokálního uspořádání. Z testovacích experimentů na konfokálním μ -RFA spektrometru na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze vyplynulo, že změnou polohy sekundární optiky lze významně ovlivnit výkonnostní parametry přístroje (hloubkové rozlišení, intenzita detekovaného signálu). Navíc je možno sekundární optiku posunout zcela mimo vstupní okénko detektoru a přepnout tak přístroj pro konfokální μ -RFA do uspořádání pro μ -RFA.

Další důležitou součástí přístroje pro konfokální μ -RFA je zobrazovací zařízení pro vizualizaci měřeného bodu na povrchu vzorku, což usnadňuje jeho polohování. K tomuto účelu může sloužit např. optický mikroskop s připojenou kamerou. Řešením také může být optický stereomikroskop s děličem svazku pro současné vizuální pozorování povrchu vzorku a pořizování fotografií připojeným digitálním fotoaparátem. Další možností je použít digitální mikroskopickou kameru pro pozorování zvětšeného obrazu měřeného bodu na monitoru PC. Pro precizní polohování vzorku a zjištění absolutní polohy jeho povrchu lze přístroj navíc opatřit triangulačním laserovým senzorem s prostorovým rozlišením řádu jednotek μm .

Z důvodu radiační ochrany personálu ovládajícího přístroj pro konfokální μ -RFA je třeba odstínit rozptýlené záření X vznikající při jeho provozu. Proto bývá celý přístroj zasazen do skleněného stínicího boxu. Tloušťka skleněných stěn by měla být dostatečná k tomu, aby došlo ke snížení příkonů dávkových ekvivalentů na úroveň přírodního pozadí. Fotografie na obr. 8 ukazuje uspořádání konfokálního μ -RFA spektrometru zkonstruovaného na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze.



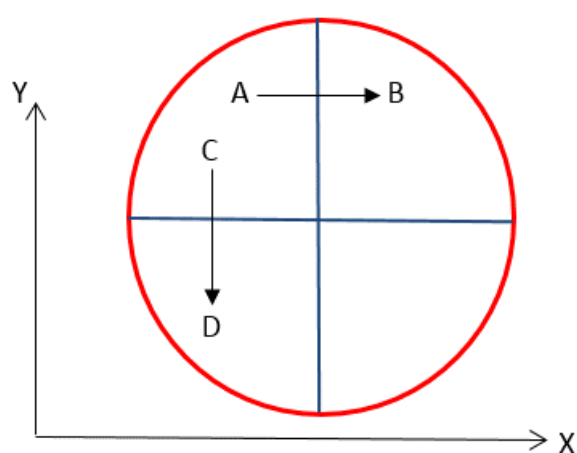
Obr. 8. Příklad uspořádání přístroje pro konfokální μ -RFA [9]: A – RTG trubice, B – primární polykapilární optika, C – sekundární polykapilární optika, D – detektor, E – kovová plošina pro pohyb přístroje, F – motorizovaná plošina pro pohyb sekundární optiky, G – mikroskopická kamera, H – nastavitelná plošina pro umístění vzorku.

4.5 Ustavení konfokální geometrie

Zřejmě nejdůležitějším krokem konstrukce přístroje pro konfokální μ -RFA je ustavení konfokálního uspořádání. Znamená to nalézt takovou polohu primární a sekundární optiky v prostoru, kdy dojde k přesnému překryvu jejich ohnisek, čímž se vytvoří konfokální objem, který je zdrojem analytické informace. Hledání konfokálního uspořádání představuje časově poměrně náročnou proceduru, ale v principu ji stačí podstoupit jen jednou, protože po jejím úspěšném provedení lze navždy zafixovat polohu sekundární optiky. V případě pohyblivé sekundární optiky se do ovládacího softwaru uloží nalezené prostorové souřadnice odpovídající konfokální poloze - je-li optika posunuta do jiného místa, lze ji pak kdykoliv rychle přemístit zpět do polohy odpovídající konfokální geometrii. Samotný proces nastavování konfokálního uspořádání nebývá až na některé výjimky [20] v publikacích o konfokálních μ -RFA přístrojích detailněji rozebírán. Obecně by však správné ustavení konfokální geometrie mělo zahrnovat následující tři kroky:

- a. Nalezení pozice ohniska primární optiky
- b. Umístění kalibračního vzorku do ohniska primární optiky
- c. Nastavení polohy sekundární optiky.

Pozici ohniska primární optiky lze nalézt pomocí tzv. metody wire-scan nebo knife-edge scan. V principu obě metody slouží k měření příčného průřezu svazku záření X. V případě metody wire-scan se přes příčný průřez svazku primárního záření X postupně posouvá tenké kovové vlákno (v horizontální a vertikální rovině) a měří se závislost celkového počtu detekovaných impulsů char. záření X materiálu vlákna na jeho pozici. Schematicky je princip metody wire-scan znázorněn na obr. 9 – dvě kovová vlákna ve tvaru kříže (modře) jsou zasazena do kruhového držáku (červeně). Horizontální scan příčného průřezu svazku záření X vláknem představuje pohyb tohoto vzorku (nebo svazku záření X) ve směru šipky z bodu A do bodu B (nebo naopak), vertikální scan potom analogicky pohyb z bodu C do bodu D (nebo naopak).



Obr. 9. Schéma měření šířky svazku primárního záření X metodou wire-scan.

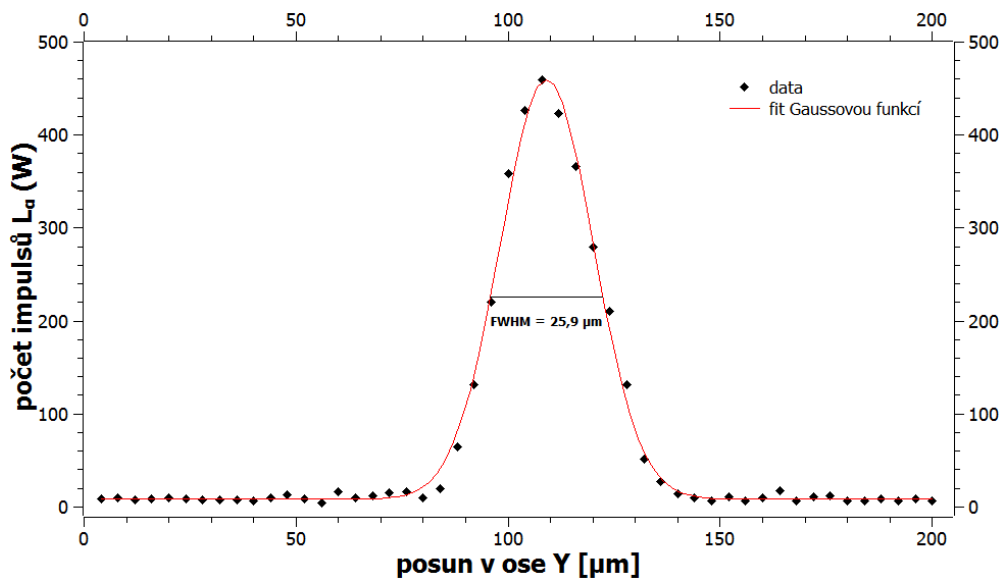
Výsledkem metody wire-scan je závislost počtu impulsů char. záření X materiálu vlákna na jeho pozici, která má tvar Gaussovy funkce. Šířka této Gaussovy funkce v polovině maxima (FWHM) potom vyjadřuje rozměry svazku záření X v příslušném směru.¹

Na obr. 10 je příklad výsledku měření příčného průřezu svazku záření X metodou wire-scan (ve vertikálním směru podle obr. 9). Uvedená data byla naměřena na přístroji pro konfokální μ -RFA v laboratořích Mezinárodní agentury pro atomovou energii v Seibersdorfu.² Jako vzorek byl použit kříž z tenkých vláken wolframu tloušťky 4 μm v mylarové folii, jako celek zasazený do kovového držáku tvaru kruhu. Měření metodou wire-scan probíhalo při napětí 45 kV a proudu 20 mA.

¹ vzhledem k velmi malé šířce vlákna (jednotky μm) lze často zanedbat příspěvek šířky vlákna $FWHM_v$ k experimentálně zjištěné hodnotě $FWHM_{exp}$ Gaussovy funkce - korektně totiž pro šířku svazku $FWHM_s$ platí

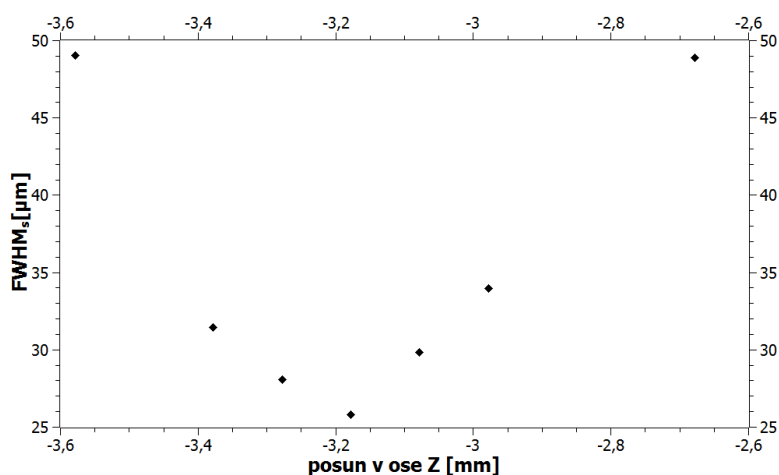
$$FWHM_s = \sqrt{FWHM_{exp}^2 - FWHM_v^2}$$

² laboratoře „Nuclear Sciences and Applications“, IAEA, Seibersdorf, Rakousko



Obr. 10. Výsledky měření šířky svazku primárního záření X metodou wire-scan.

U metody knife-edge scan se do příčného průřezu svazku nasouvá nůž nebo tenká fólie s ostrou hranou. Takto získáme scan profilu hrany, tedy závislost počtu zaznamenaných impulsů char. záření X na pozici folie. Naměřenou závislost lze matematicky popsat tzv. Gaussovou chybovou funkcí, která je definovaná jako: $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$. Derivací této funkce je Gaussova funkce. Velikost svazku záření X metodou knife-edge scan lze tedy analogicky zjistit určením FWHM této Gaussovy funkce. Obě výše popsané metody měření průřezu svazku záření X jsou co výsledku ekvivalentní, jejich volba závisí na praktických možnostech laboratoře (dostupnost tenké fólie vs. dostupnost vlákna). Porovná-li se rozměr svazku primárního záření X zjištěný metodou wire-scan nebo knife-edge scan v různých vzdálenostech od konce primární optiky, dostane se závislost podobná výsledkům na obr. 11.



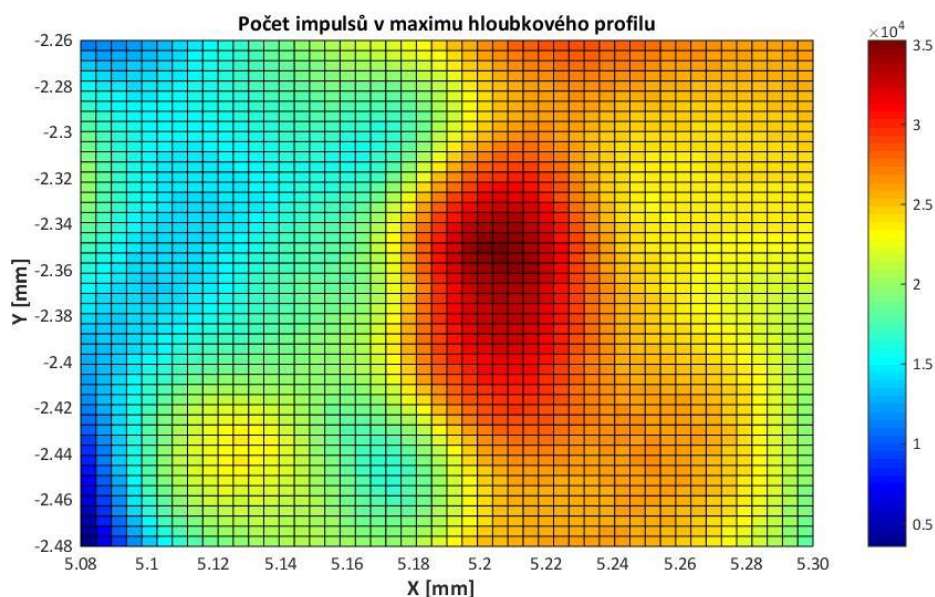
Obr. 11. Hodnoty šířky svazku primárního záření X změřených metodou wire-scan (vertikální směr) v různých pozicích wolframového vlákna v ose Z (osa rovnoběžná s primární optikou).

Výsledky uvedené na obr. 11 ukazují, že s rostoucí vzdáleností od konce optiky se svazek primárního záření X nejprve zužuje, až dosáhne ohniskového bodu, a potom se znovu rozšiřuje. Ohniskovému bodu primární optiky tedy odpovídá bod největší fokusace svazku primárního záření X, tedy místo s nejmenší hodnotou jeho průřezu.

Druhým krokem hledání konfokálního uspořádání je přesné umístění kalibračního vzorku do již nalezeného ohniska primární optiky. Kalibračním vzorkem může být např. kovová fólie. Tloušťka této fólie by měla být jistým kompromisem mezi dvěma protichůdnými požadavky. Z důvodu požadavku na co nejpřesnější umístění fólie do ohniska primární optiky by měla být její tloušťka co nejmenší. Zároveň, z důvodu co největší úspory času, by ale tloušťka fólie měla zajistit dostatečně velký signál char. záření X v následných měřeních souvisejících s hledáním optimální polohy sekundární optiky. Rozumným kompromisem může být kovová fólie o tloušťce 50 – 100 μm . Samozřejmě však lze použít i tenkou folii (stejnou jako při měření velikosti svazku záření X metodou knife-edge scan). Přesné umístění fólie do ohniska primární optiky je nelehký úkol. Jednou z možností je nastavení pozice fólie s pomocí mikroskopu s výstupem do PC. Využije se přitom určitý rozsah hloubek ostroty mikroskopu - ostrý obraz se nastaví do vzdálenosti odpovídající ohniskové vzdálenosti primární optiky. Pak lze na monitoru pozorovat zvětšený povrch vzorku a nastavit jeho polohu tak, aby jeho obraz byl co nejostřejší. Druhou možností je použití triangulačního laserového senzoru.

Posledním, zřejmě časově nejnáročnějším krokem nastavování konfokálního upořádání je hledání optimální polohy sekundární optiky na základě jejího pohybu ve směru os X, Y a Z (viz obr. 8). Při tom je měřeno char. záření X materiálu fólie umístěné v ohnisku primární optiky. V případě, že je sekundární optika fixně připevněna k detektoru, je nutný pohyb celé soustavy optika + detektor. Z tohoto hlediska je tedy výhodnější umístit sekundární optiku na motorizovanou plošinku, díky které je optika pohyblivá nezávisle na detektoru. Cílem hledání konfokálního uspořádání je najít takovou polohu sekundární optiky v prostoru, ve které bude intenzita char. záření X nejvyšší [20]. Nejprve je třeba nalézt alespoň přibližně rozsah poloh optiky v prostoru, kde je vůbec detekován měřitelný signál char. záření X. Systematicky se potom konfokální poloha hledá tak, že sekundární optika se postupně posouvá s určitým krokem ve všech osách v rámci nalezené oblasti signálu a v každé poloze se provede měření hloubkového profilu fólie. Získaná závislost počtu impulsů na hloubce je v případě použití tenké fólie analogická výsledkům na obr. 10. Kritériem pro porovnávání jednotlivých souřadnic může být počet impulsů char. záření X v maximu hloubkového profilu. V případě, že software ovládající pohyb sekundární optiky umožňuje nastavit její posun ve všech třech osách automaticky, lze provést komplexní hledání maxima signálu v celém 3D prostoru: pro každý krok posunu optiky v ose Z se naměří celkem $n \times m$ hloubkových profilů, kde n , resp. m je počet kroků posunu optiky v ose X, resp. Y (viz obr. 8). Pokud se posun optiky nastavuje manuálně, je většinou z důvodu časové náročnosti nutné tuto proceduru zjednodušit a hledat maximum signálu postupně v jednotlivých osách. Lze to provést např. tak, že se optika posouvá nejprve ve směru osy Z. V každém kroku v ose Z se změří hloubkový profil fólie. Najde se tak souřadnice Z_{max} , které odpovídá nejvyšší počet impulsů v maximu ze všech hloubkových profilů. Pak se

sekundární optika umístí do této polohy Z_{\max} a analogicky se hledají souřadnice X_{\max} a Y_{\max} posunem optiky v rovině XY (viz obr. 12). Nalezené souřadnice (X_{\max} , Y_{\max} , Z_{\max}) pak představují konfokální polohu sekundární optiky.



Obr. 12. Hledání konfokální polohy sekundární optiky v rovině XY. Uvedená data byla získána měřením na přístroji pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze [9].

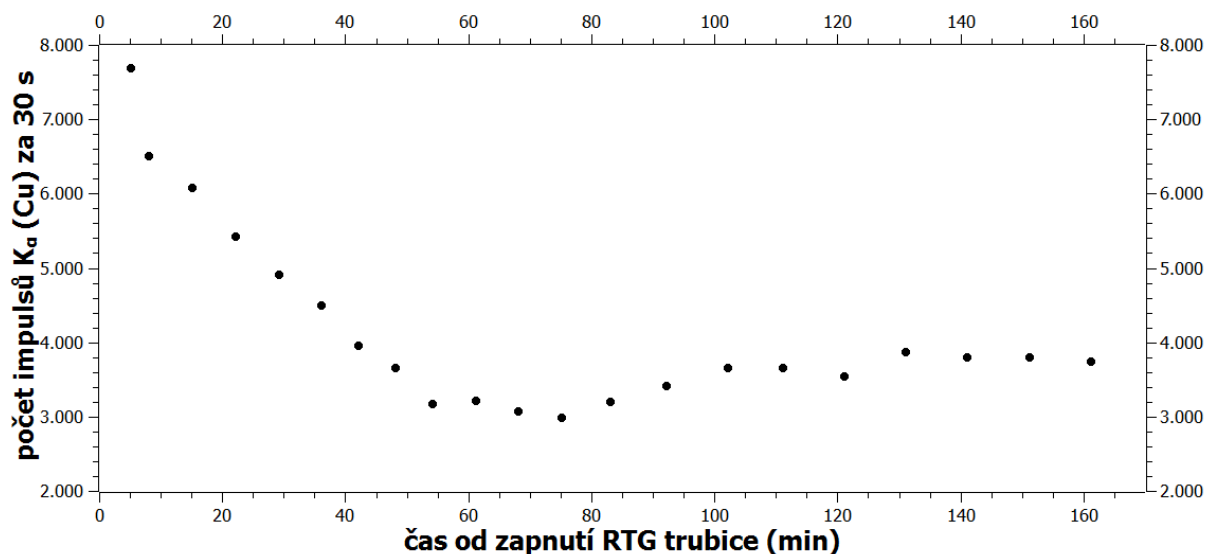
5. Testovací a kalibrační měření

Po ustavení konfokálního uspořádání je již možné přístroj použít pro konfokální μ -RFA neznámých vzorků. Před tím je však ještě vhodné provést sérii experimentů, které mohou sloužit jak pro ověření stability přístroje, tak pro zjištění hodnot některých parametrů důležitých např. pro vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA.

5.1 Test stability

Jedním z nejdůležitějších počátečních experimentů je měření stability toku detekovaného char. záření X. Po zapnutí RTG trubice dochází ke změnám teplot v různých částech přístroje. Zahřívání rentgenky může způsobit to, že poloha jejího ohniska (místa dopadu elektronů) se vlivem teplotní roztažnosti materiálu anody nepatrně vychýlí. Protože primární optika přenáší primární záření X z ohniska RTG trubice, dojde při mírném vychýlení ohniska rentgenky k mírnému posunu ohniskového bodu primární optiky. Primární optika je navíc připojena k RTG trubici, takže vlivem vedení tepla se může i tato optika mírně zahřát, což může vyvolat malou změnu v přenosu primárního záření X. Tyto jevy se potom v důsledku projeví změnami intenzity toku char. záření X procházejícího sekundární optikou. Proto je vhodné uskutečnit experiment pro zjištění stability toku char. záření X po delší době od zapnutí RTG trubice.

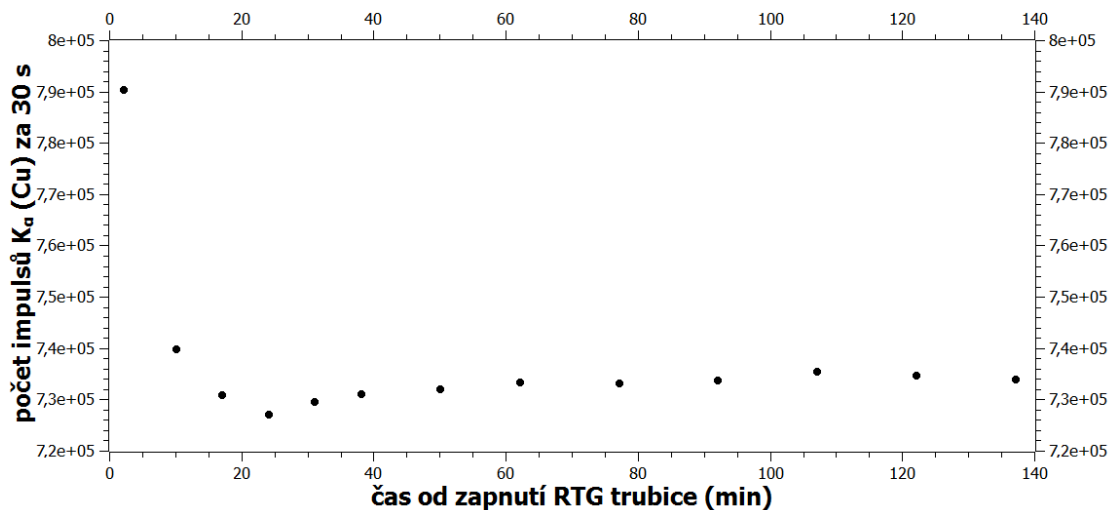
Jako praktický příklad testu stability lze uvést následující experiment provedený na přístroji pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze [9]. Jako vzorek byl použit standard mosazi (78,8 % Cu). Konfokální objem byl posunut do určité hloubky ve vzorku odpovídající maximu hloubkového profilu a po celou dobu experimentu se nacházel v této poloze. Měření probíhalo tak, že od okamžiku zapnutí RTG trubice byl v pravidelných několikaminutových intervalech zapínán detektor a po živou dobu 30 s bylo nabíráno spektrum char. záření X. Napětí bylo 50 kV a proud 1 mA. Byl vyhodnocen detekovaný počet impulsů linky K_{α} (Cu) v závislosti na době od zapnutí RTG trubice. Výsledek tohoto měření je na obr. 13.



Obr. 13. Test stability toku char. záření X (uspořádání pro konfokální μ -RFA).

Data na obr. 13 ukazují časovou závislost toku char. záření X ze vzorku v konfokálním uspořádání. Tento experiment byl později zopakován ještě jednou pro vyloučení náhodné závislosti. Absolutní hodnoty naměřeného počtu impulsů se samozřejmě mírně lišily od výsledků prvního měření, ale trend závislosti počtu impulsů na době od zapnutí RTG kopíroval výsledek prvního provedení experimentu – nejprve lze pozorovat pokles intenzity char. záření X až na méně než poloviční hodnoty a až po cca 60 minutách od zapnutí RTG trubice se počet impulsů char. záření X ustálil na přibližně konstantní hodnotě.

Pro zjištění případného vlivu sekundární optiky na stabilitu toku char. záření X je možno provést analogický experiment pouze s tím rozdílem, že sekundární optika se umístí mimo vstupní okénko detektoru. Přístroj se tak přepne z konfokálního uspořádání do režimu pro μ -RFA. Data na obr. 14 ukazují výsledky tohoto experimentu, který probíhal za zcela shodných podmínek jako výše uvedený test stability toku v konfokálním režimu, pouze s rozdílem, že sekundární optika byla posunuta mimo vstupní okénko detektoru. Bylo měřeno stále stejné místo na povrchu vzorku mosazi při napětí 50 kV, proudu 1 mA a době měření 30 s. Tento experiment byl později zopakován a bylo opět dosaženo stejné závislosti jako na obr. 14.



Obr. 14. Test stability toku char. záření X (uspořádání pro μ -RFA).

Výsledek testu stability v uspořádání pro klasickou μ -RFA ukazuje, že počet impulsů se ustálil mnohem dříve, než tomu bylo v případě konfokálního uspořádání. Z toho plyne, že na pozdější ustálení detekovaného toku char. záření X má zřejmě vliv sekundární optika. Může to být způsobeno tím, že mírný posun ohniska primární optiky způsobí s časem proměnnou míru překryvu ohnisek obou optik v konfokálním uspořádání, a tedy změnu toku char. záření X. Praktickým důsledkem testu stability pro používání tohoto přístroje v režimu pro konfokální μ -RFA je tedy to, že RTG trubice by měla být zapnuta již přibližně hodinu před zahájením vlastního měření pro ustálení toku char. záření X. Při zanedbání této nestability v první hodině měření by mohlo dojít k relativnímu nadhodnocení počtu impulsů char. záření X u některých bodů hloubkového profilu. Uvedené výsledky jsou samozřejmě platné jen pro konkrétní přístroj a jeho dané uspořádání. U ostatních přístrojů pro konfokální μ -RFA může výsledek testu stability vypadat zcela jinak.

5.2 Velikost konfokálního objemu a prostorové rozlišení

Velikost konfokálního objemu vyjadřuje parametr σ_i^x zavedený vztahem (7). Znalost parametru σ_i^x je užitečná pro účely pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA (viz kap. 8). Prostorové rozlišení přístroje pro konfokální μ -RFA v hloubkovém směru (kolmém k povrchu vzorku) souvisí s velikostí konfokálního objemu a slouží pro získání představy o tloušťce vrstev rozlišitelných daným přístrojem pro konfokální μ -RFA. Velikost konfokálního objemu σ_i^x a prostorové rozlišení lze přímo určit na základě měření hloubkových profilů tenkých vzorků. Tenkým vzorkem je myšlen takový vzorek, jehož tloušťka je zanedbatelná nebo velmi malá vzhledem k velikosti konfokálního objemu a který se tudíž vyznačuje zanedbatelnou samoabsorbpcí char. záření X. Těmto požadavkům vyhovují např. tenké folie o tloušťkách do 10 μ m. V takovém případě průběh intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ char. záření X o energii E_i přímo odráží profil funkce citlivosti $\eta'_i(E_0, E_i, x)$ přístroje pro konfokální μ -RFA, protože

platí, že $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ je přímo úměrná plošné hmotnosti Q (g/cm²) vzorku [4]. Rovnici (3) pak lze přepsat do výrazně jednoduššího tvaru:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \eta'_i(E_0, E_i, x) \cdot Q. \quad (15)$$

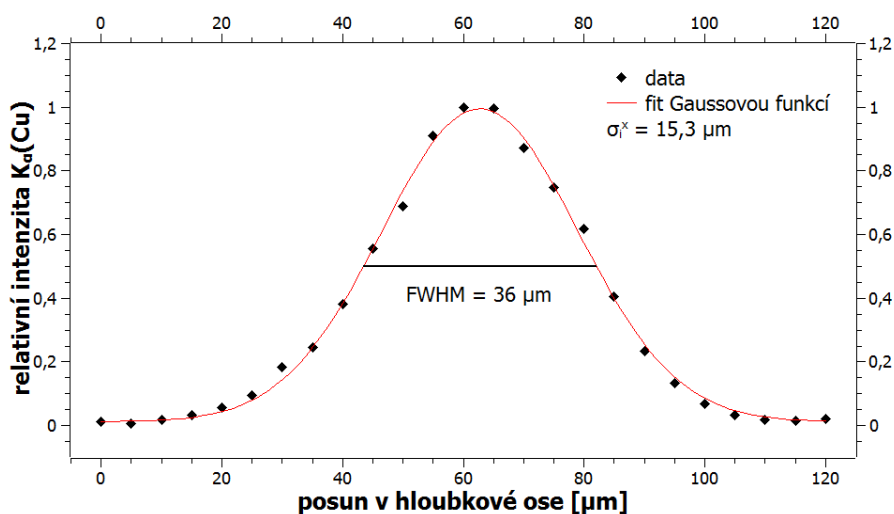
V případě excitace spojitým spektrem primárního záření X tato rovnice přejde do tvaru:

$$\varphi_i(E_i, x) = Q \cdot \int_{E_i^{ABS}}^{E_i^{MAX}} \eta'_i(E, E_i, x) dE. \quad (16)$$

Prakticky lze velikost konfokálního objemu σ_i^x určit na základě měření hloubkového profilu tenké fólie. Jak plyne ze vztahu (15), naměřený hloubkový profil se proloží Gaussovou funkcí, jejíž směrodatná odchylka σ potom odpovídá parametru σ_i^x [21]. Jako prostorové (hloubkové) rozlišení přístroje pro konfokální μ -RFA (pro danou energii E_i) se potom uvažuje hodnota FWHM této Gaussovy funkce [7]. Je nutno podotknout, že někteří autoři publikovaných článků o konfokální μ -RFA veličiny σ_i^x a prostorové rozlišení (FWHM) zaměňují, ale v principu se jedná o dvě různé hodnoty, protože platí následující vztah mezi směrodatnou odchylkou σ Gaussovy funkce a její šířkou v polovině maxima (FWHM):

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2} \cdot \sigma \approx 2,3548 \cdot \sigma. \quad (17)$$

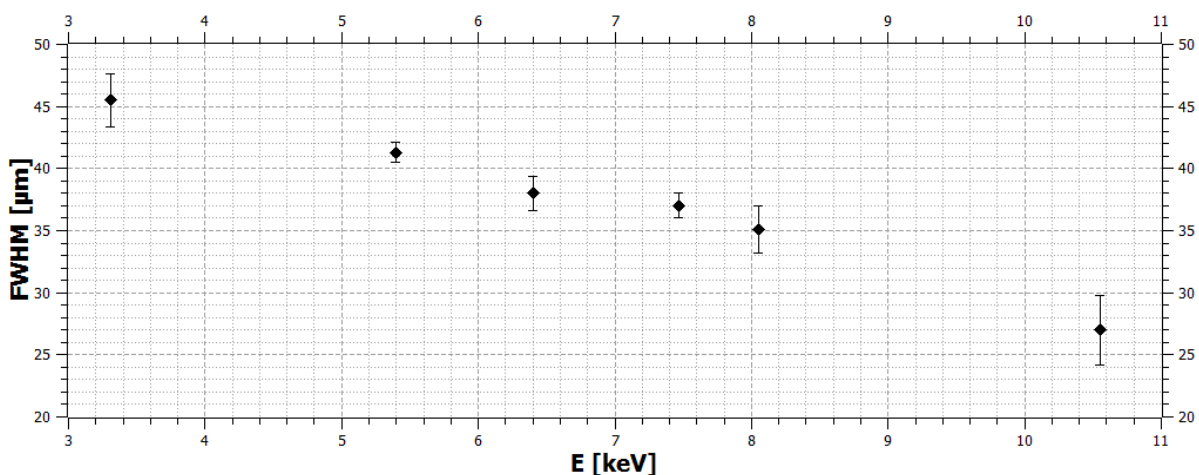
Pro názornost je na obr. 15 uveden příklad hloubkového profilu tenké Cu folie tloušťky 7 μ m spolu se zjištěnými parametry σ_i^x a FWHM. Měření bylo provedeno na přístroji pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze [9]. Hloubkový profil folie byl měřen při napětí 50 kV a proudu 1 mA s dobou měření jednoho bodu 60 s.



Obr. 15. Měření velikosti konfokálního objemu σ_i^x a prostorového rozlišení (FWHM).

Velikost konfokálního objemu σ_i^x a prostorové rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA se mění s energií primárního a char. záření X. Kritický úhel θ_c polykapilární optiky se dle vztahu (13) zmenšuje s rostoucí energií přenášeného záření X, tudíž se s rostoucí energií zmenšuje i ohnisko polykapilární optiky - vztah (14). Protože velikost konfokálního objemu σ_i^x je dle vztahu (7) určena velikostmi ohnisek primární a sekundární optiky, lze vyvodit důsledek, že s rostoucí energií primárního a char. záření X se zmenšuje σ_i^x , tudíž se zlepšuje prostorové rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA. V případě excitace spojitým spektrem primárního záření X může vyvstat otázka, zda bude zvolené napětí na RTG trubici ovlivňovat velikost σ_i^x a prostorového rozlišení. Logicky lze usoudit, že ano, protože podle Duanova - Huntova zákona se s napětím na anodě mění maximální energie spektra brzdného záření X. V práci [21] je popsán experiment, který na tuto otázku odpověděl. Měřením hloubkových profilů šesti různých tenkých fólií při různých napětích na RTG trubici bylo zjištěno, že pro danou fólii jsou odchylky velikostí konfokálního objemu σ_i^x změřené při různých napětích jen asi 1%. Důvodem takto nízkých odchylek je zejména to, že nejvýznamnější složkou spektra primárního záření X jsou linky char. záření X materiálu anody, které mají zdaleka největší intenzitu ze všech energií (viz obr. 2) a které se s napětím na RTG trubici nemění. V prvním přiblížení lze tedy zanedbat závislost velikosti konfokálního objemu σ_i^x a prostorového rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA na napětí na dané RTG trubici. Tato aproximace je samozřejmě platná jen za podmínky splnění následujících dvou předpokladů: nemění se materiál anody a linky char. záření X materiálu anody nejsou nijak potlačeny (filtrací nebo nízkou účinností přenosu polykapilární optiky).

Je užitečné změřit závislost velikosti konfokálního objemu σ_i^x či prostorového rozlišení (FWHM) na energii char. záření X a získat tak představu o výkonnosti přístroje pro konfokální μ -RFA z hlediska rozlišování jednotlivých vrstev daných prvků. Na obr. 16 je uvedena závislost prostorového rozlišení (FWHM) na energii char. záření X přístroje pro konfokální μ -RFA na KDAIZ JFJI ČVUT v Praze [9]. Z experimentálních dat uvedených na obr. 16 je patrný výše zdůvodněný pokles FWHM s rostoucí energií char. záření X.



Obr. 16. Závislost prostorového rozlišení (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA na energii char. záření X.

6. Měření hloubkových profilů

Jak již bylo nastíněno v úvodu (kap. 2.2), konfokální μ -RFA neznámého vzorku může být realizována různými způsoby, a to podle druhu požadované informace. Pokud je cílem zjistit prvkové složení pouze jednoho vybraného bodu v předem určené hloubce pod povrchem vzorku, stačí naměřit jedno spektrum char. záření X odpovídajícího bodu. Druhou možností je měřit 2D rozložení prvků ve smyslu rovinných řezů rovnoběžných s povrchem vzorku v určité hloubce pod jeho povrchem. Časově nejnáročnější variantou konfokální μ -RFA, která se ale běžně neprovádí, je měření prvkového rozložení v určitém objemu pod povrchem vzorku pro získání 3D mapy prvkového složení.

Tato kapitola uvádí praktický postup nejčastějšího provedení konfokální μ -RFA neznámého vzorku - měření hloubkových profilů. Cílem je získat závislost relativní intenzity char. záření X detekovaných prvků na hloubce ve vzorku. Při měření hloubkových profilů se tedy aparatura pro konfokální μ -RFA pohybuje tak, aby bylo zajištěno nasouvání konfokálního objemu po diskretních krocích do hloubky vzorku v přímce kolmé k jeho povrchu. V každém kroku hloubkového posunu je změřeno spektrum char. záření X. Jednotlivá spektra jsou potom vyhodnocena - pro každý krok posunu konfokálního objemu je zjištěno množství detekovaného char. záření X daného prvku. Vykreslením závislosti relativní intenzity char. záření X daného prvku na hloubce ve vzorku se získá jeho hloubkový profil, který vypovídá o hloubkové distribuci prvku pod povrchem vzorku.

Pracovní postup při měření hloubkových profilů lze shrnout do následujících bodů:

1. Umístění analyzovaného vzorku
 - a. Nastavení polohy vzorku pomocí plošiny, držáků, fixačních zařízení apod.
 - b. Detailní výběr analyzovaného bodu pomocí zařízení pro vizualizaci povrchu vzorku (např. mikroskopické kamery)
2. Příprava aparatury pro měření
 - a. Zapnutí RTG přístroje a nastavení požadovaných hodnot napětí a proudu
 - b. Zapnutí softwaru pro ovládání pohybu aparatury (a komunikujícího s detektorem pro zajištění měření a ukládání spekter v každém kroku posunu)
 - c. Kontrola umístění sekundární optiky v souřadnicích odpovídajících konfokální poloze (je-li optika pohyblivá), případně přesun optiky do této polohy
3. Nastavení parametrů měření
 - a. Volba absolutního rozsahu analýzy (nalezení počáteční a koncové hloubkové souřadnice, případně zadání počtu měřených bodů)
 - b. Volba velikosti kroku posunu
 - c. Volba doby měření jednoho spektra
4. Zahájení měření hloubkového profilu
 - a. Nastavení cesty pro automatické ukládání jednotlivých spekter do souboru
 - b. Spuštění automatického skenování.

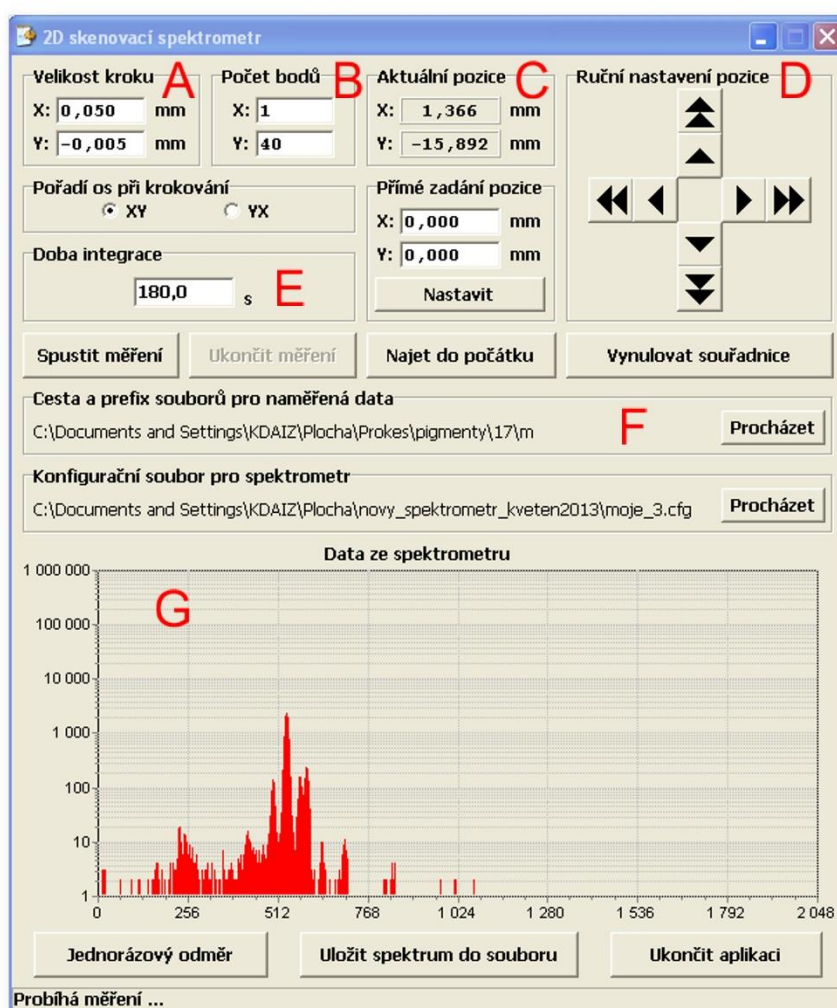
Z hlediska umístění vzorku je potřeba zajistit co největší přesnost (povrch vzorku by měl s primární optikou svírat úhel 45° , aby bylo zajištěno skenování konfokálním objemem kolmo na povrch vzorku). Důležité je také pevně vzorek zafixovat, protože sebemenší chvění vzorku způsobí kolísání polohy konfokálního objemu, které se v důsledku projeví nepřesnostmi a fluktuacemi ve výsledném hloubkovém profilu. V některých případech je požadována vysoká reprodukovatelnost umístění vzorku, kterou zajistí užití přesného pozičního systému pro umístění vzorku (např. motorizované plošinky s držákem) v kombinaci s laserovým měřením pozice povrchu vzorku. Toto řešení je velmi vhodné pro aparatury určené pro konfokální μ -RFA drobných vzorků. Přesná znalost souřadnice polohy povrchu vzorku velmi usnadní hledání oblasti signálu (absolutního rozsahu analýzy). V aparaturách pro konfokální μ -RFA objemnějších vzorků (např. velké obrazy) často nelze analyzované vzorky umístit na polohovací systém o mikrometrové přesnosti, je tedy nutno při každém měření hloubkového profilu nejprve najít povrch vzorku, a určit tak počáteční souřadnici hloubkového skenování. Postupuje se tak, že po zafixování polohy vzorku se systém optik přisune blízko povrchu vzorku (do vzdálenosti přibližně odpovídající ohniskové vzdálenosti primární optiky) a začne se nabírat spektrum char. záření X. Nejprve se většinou nedetekuje žádný signál (resp. pouze signál pozadí), protože konfokální objem je ještě vně vzorku. Po jistém přiblížení optik k povrchu vzorku se ve spektru objeví náhlý vzrůst signálu, protože konfokální objem pronikl do určité hloubky pod povrchem vzorku. Je-li hloubková osa (kolmá na povrch vzorku) označena jako osa Z, pak počáteční souřadnice polohy pro měření hloubkového profilu $Z_{poč}$ by měla odpovídat situaci, kdy růst spektra char. záření X je již bezpečně rozeznatelný od fluktuujícího signálu pozadí, ale ještě není příliš prudký, protože jinak by ve výsledném hloubkovém profilu nebyl zahrnut povrch vzorku a vrstvy nejbližší pod povrchem (hloubkový profil by začínal na nenulové relativní intenzitě char. záření X). Dále je vhodné najít koncovou souřadnici skenování Z_{konc} , která odpovídá takovému bodu v hloubce vzorku, ze kterého už vlivem absorpce nepřichází žádný (nebo jen velmi malý) signál char. záření X. Velikost kroku posunu KP je nutno volit tak, aby byl výrazně menší, než je hodnota prostorového rozlišení (FWHM); zároveň ale musí být dostatečně velký z hlediska minimálního nastavitelného posunu krokových motorů pohyblivé plošiny, aby byla zajištěna reprodukovatelnost jednotlivého kroku posunu. Často volenou velikostí KP je hodnota $5 \mu\text{m}$. Na základě znalosti absolutního rozsahu měření (rozdíl koncové Z_{konc} a počáteční $Z_{poč}$ hloubkové souřadnice) a velikosti kroku posunu KP lze jednoduše určit celkový počet měřených hloubkových bodů N :

$$N = \frac{Z_{konc} - Z_{poč}}{KP} + 1. \quad (18)$$

Posledním důležitým parametrem měření hloubkových profilů je doba nabírání jednoho spektra t_1 . Ta bývá volena podle intenzity signálu char. záření X. V případě velké intenzity signálu postačuje volit např. $t_1 = 60 \text{ s}$, často je ale nutná vyšší hodnota ($120 \text{ s} - 240 \text{ s}$). Limitací při volbě t_1 je požadavek na rozumnou dobu trvání celého měření hloubkového profilu.

Celková doba měření jednoho hloubkového profilu T se může výrazně lišit. Logicky je doba T určena součinem hodnot N a t_1 , které však významně závisí na typu analyzovaného vzorku. V případě vzorků sestávajících z lehčích matric může absolutní rozsah měření dosahovat i 200 μm , což při volbě $KP = 5 \mu\text{m}$ a $t_1 = 120 \text{ s}$ znamená hodnotu $T = 82$ minut. Naopak v případě měření vzorků obsahujících těžké prvky (Hg, Pb apod.) je jejich char. záření X v matici výrazněji zeslabováno, takže absolutní rozsah měření se může pohybovat pouze kolem 100 μm , což při zadání stejných hodnot parametrů KP a t_1 jako v předchozím příkladu znamená zkrácení doby T na 42 minut.

Na obr. 17 je příklad uživatelského rozhraní softwaru pro ovládání pohybu aparatury pro konfokální μ -RFA spolu s vyznačenými parametry měření hloubkových profilů [9].



Obr. 17. Program pro ovládání pohybu skenovací plošiny přístroje pro konfokální μ -RFA [9].

Hloubková osa je zde vyznačena jako osa Y; osa X je rovnoběžná s povrchem vzorku. Nastavitelné parametry: A – velikost kroku posunu, B – počet měřených hloubkových bodů, C – ukazatel aktuální polohy plošiny (slouží pro nalezení souřadnic $Y_{poč}$ a Y_{konc}), D – manuální pohyb plošiny v obou osách X a Y, E – doba nabírání jednoho spektra, F – adresa souboru pro ukládání jednotlivých spekter, G – aktuální nabírané spektrum char. záření X.

Po nastavení hodnot výše popsaných parametrů je možno zahájit automatické měření hloubkového profilu (automatický posun plošiny, nabírání spekter char. záření X v každém kroku měření a ukládání spekter do souboru). Ještě před samotným spuštěním měření je vhodné případně vyčkat určitou dobu z důvodu ustálení signálu (podle výsledků testu stability přístroje – viz kap. 5.1). Po uplynutí celkové doby měření hloubkového profilu T je měření ukončeno a v souboru s výsledky by mělo být uloženo celkem N spekter char. záření X.

7. Zpracování spekter hloubkových profilů

Pro vytvoření hloubkových profilů prvků identifikovaných ve vzorku je zapotřebí určit čistou plochu píku (počet impulsů po odečtení pozadí) vybrané linky char. záření X daného prvku, a to v každém z N naměřených spekter. Velmi vhodným programem pro zpracování sady naměřených spekter z (konfokální) RFA je např. program PyMCA (Python Multichannel Analyzer) [22, 23]. Tento software byl vyvinut v European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), hlavním autorem je V. Armando Solé. PyMCA umožňuje identifikaci přítomných prvků na základě energetické kalibrace spekter, přesné prokládání píků char. záření X analytickými funkcemi, a tedy zjišťování ploch píků, automatické hromadné zpracování velkého počtu spekter a mnoho dalších funkcí. Fyzikální věrohodnost PyMCA je zajištěna tak, že jsou v něm zahrnuty přesné hodnoty energeticky závislých účinných průřezů fotoefektu včetně parciálních účinných průřezů pro jednotlivé podslupky (L_1 , L_2 a L_3). PyMCA dokonce obsahuje kompletní popis slupky M – implementaci parciálních účinných průřezů fotoefektu na pěti podslupkách M-slupky, což umožňuje použití tohoto programu pro zpracování nízkoenergetických spekter [22]. Výhodou programu je to, že je volně dostupný pro nekomerční použití. Jistou nevýhodou může být fakt, že k PyMCA zatím nebyl vytvořen žádný ucelený manuál, pouze několik návodů pro začátečníky na webových stránkách programu [23]. Základní práce s programem je však poměrně intuitivní a navíc existuje aktivní elektronický mailing list, díky němuž lze získat odpověď na případné otázky a nejasnosti od samotného autora programu. První verze programu PyMCA byla zveřejněna v roce 2006 a od té doby vznikla celá řada vylepšených verzí obohacených o pokročilejší funkce. Cílem této kapitoly je poskytnout praktický návod na zpracování spekter z konfokální μ -RFA pomocí programu PyMCA, a to v rozsahu nezbytném pro účel vytvoření hloubkových profilů jednotlivých prvků. S naměřenými spektry je tedy potřeba provést následující úkony:

- a. Načtení spektra a jeho energetická kalibrace
- b. Identifikace prvků přítomných ve vzorku
- c. Nafitování spekter a zjištění ploch píků char. záření X (manuálně či automaticky)
- d. Vykreslení hloubkového profilu.

O těchto jednotlivých bodech blíže pojednávají následující podkapitoly.

7.1 Načtení spektra a jeho energetická kalibrace

Naměřené spektrum char. záření X lze v PyMCA otevřít volbou karty *File* >> *Open* >> *Data Source*. Program umí otevřít přibližně 9 různých typů souborů, přičemž nejběžnějšími formáty souborů spekter z detektoru jsou .spec, .dat a .mca. Pro zobrazení spektra stačí kliknout na záložku *MCA* v pravém horním okně. V grafu pod záložkou se objeví spektrum v lineárním měřítku, tedy závislost počtu impulsů na čísle kanálu - zatím bez energetické kalibrace (viz obr. 18). Lineární měřítko spektra lze změnit na logaritmické kliknutím na ikonu *Log*.



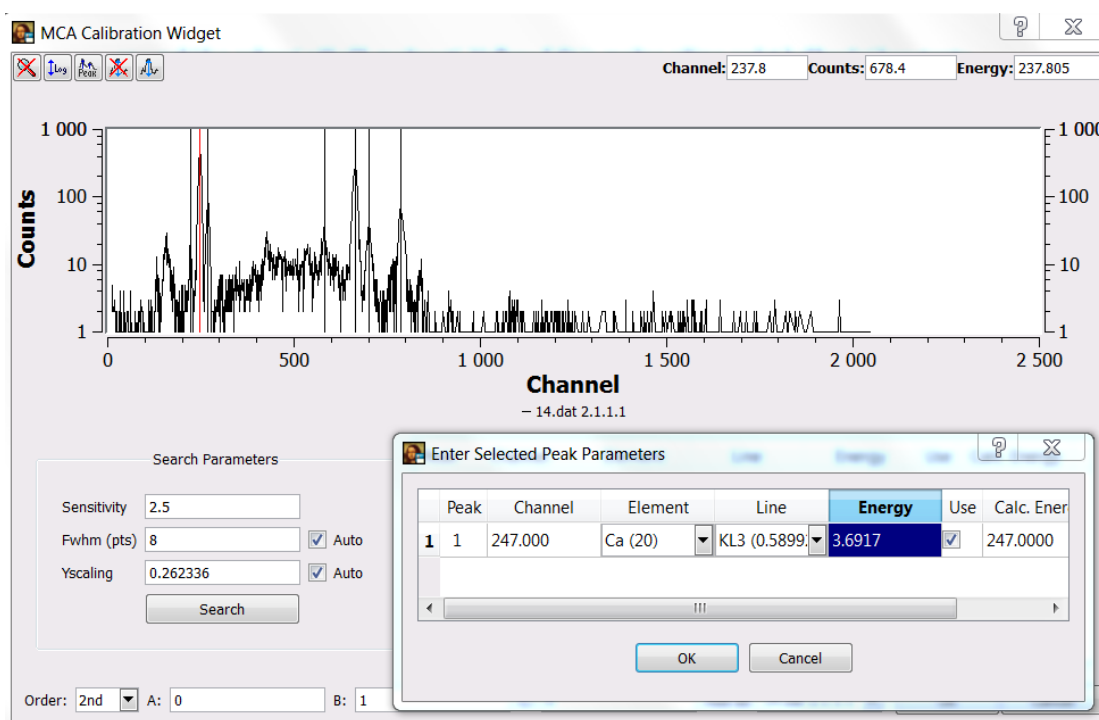
Obr. 18. Zobrazení spektra z konfokální μ -RFA v programu PyMCA.

Nejprve je nutno provést energetickou kalibraci spektra, jejímž výsledkem je změna vodorovné osy spektra z hodnot kanálů na hodnoty energií. Jestliže měření probíhalo na již energeticky zkalibrovaném detektoru a kalibrační konstanty jsou uloženy ve spektru, stačí pouze z nabídky *Calibration* vybrat možnost *Original (from Source)* a vodorovná osa se změní z hodnot kanálů na hodnoty energií. Tato nejjednodušší možnost se však příliš nedoporučuje, protože často jsou kalibrační konstanty programem nečitelné nebo nejsou ve spektru uloženy vůbec, a PyMCA pak nastaví energetickou kalibraci automaticky jako 1 keV na kanál, což samozřejmě neodpovídá realitě.

Lepší metodou je změřit nejprve standard (homogenní vzorek o známém prvkovém složení) a vytvořit si energetickou kalibraci pomocí spektra tohoto standardu. Pro tyto účely samozřejmě postačuje provést jen jedno měření spektra char. záření X standardu v libovolné hloubce pod jeho povrchem, případně na jeho povrchu. Pokud je toto spektrum naměřeno při

srovnatelných podmínkách jako hloubkový profil neznámého vzorku (zejména stejné napětí a proud), je možno použít kalibraci vytvořenou na základě spektra standardu pro všech N spekter hloubkového profilu. Po kliknutí na kartu *Calibrate* se zobrazí několik možností. Volbou *Edit* je možno přímo zadat kalibrační konstanty, volbou *Load* lze nahrát již dříve vytvořený kalibrační soubor a kliknutím na *Save* lze uložit vytvořenou kalibraci do souboru.

Vytvoření vlastní energetické kalibrace se provede vybráním možnosti *Compute* – otevře se nové okno se spektrem (viz obr. 19). Nejdříve je možno vybrat řád kalibračního polynomu *Order* (vlevo dole). Dále lze změnit přednastavené hodnoty parametrů *Sensitivity*, *Fwhm (pts)* a *Yscaling*, které mají vliv na citlivost vyhledání píků ve spektru. Např. se zmenšující se hodnotou parametru *Sensitivity* roste počet vyhledaných píků apod. Většinou však stačí ponechat přednastavené hodnoty těchto parametrů. Po vybrání možnosti *Search* se ve spektru vyhledají a označí jednotlivé píky, z nichž některé odpovídají linkám char. záření X známých prvků obsažených ve standardu, takže je lze identifikovat. Po kliknutí na určitý pík ve spektru se otevře nové okno pro výběr prvku a energie onoho píku char. záření X. Značení základních linek char. záření X v PyMCA je následující: $K_{\alpha 1} = KL3$, $K_{\beta 1} = KM3$, $L_{\alpha 1} = L3M5$, $L_{\beta 1} = L2M4$ atd. Z důvodu co největší přesnosti kalibrace je vhodné pro identifikaci vybírat píky v rámci celého rozsahu spektra. Po zadání dostatečného počtu píků pro kalibraci stačí kliknout na *OK* a PyMCA automaticky vypočítá hodnoty kalibračních konstant. Tato nově vytvořená energetická kalibrace se v záložce *Calibration* v původním okně objeví pod názvem spektra, na kterém byla vytvořena. Z důvodu opětovného použití kalibrace ji lze příkazem *Save* uložit do souboru typu *.calib*.



Obr. 19. Energetická kalibrace spektra char. záření X vzorku se známým složením.

7.2 Identifikace prvků přítomných ve vzorku

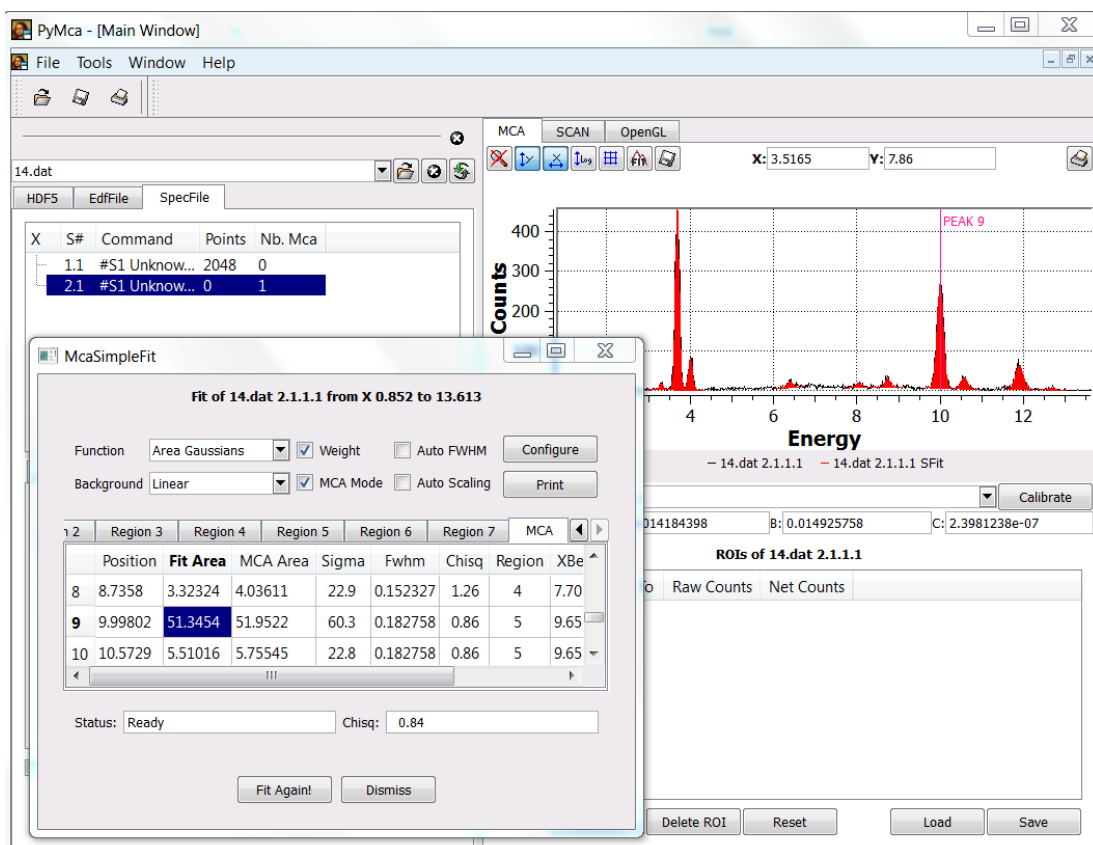
Po vytvoření kalibračního souboru už je možné určit přítomné prvky v naměřených spektrech hloubkového profilu neznámého vzorku na základě tabelovaných hodnot energií char. záření X. Vhodné je postupně otevřít několik spekter, která přibližně odpovídají počátku, středu a konci měření hloubkového profilu, protože lze předpokládat, že prvkové složení se s hloubkou může měnit (zvláště při analýzách vícevrstevných vzorků). Stačí pak nahrát energetickou kalibraci a podle energií píků char. záření X určit všechny přítomné prvky ve všech fázích hloubkového profilu. Před zahájením fitování spekter je také nutné vybrat zájmové píky char. záření X, jejichž intenzita bude vyhodnocována, protože hloubkový profil určitého prvku pak bude vytvořen na základě intenzity signálu vždy jednoho vybraného píku char. záření X daného prvku. Pro lehké prvky lze uvažovat intenzitu linky K_{α} , pro těžší prvky (např. Pb, Hg apod.) pak intenzitu linky L_{α} .

Při určování přítomnosti prvků v neznámém vzorku je třeba dát pozor na „falešné“ signály, které se za určitých podmínek mohou ve spektrech objevit. Z hlediska sumačních píků, které často představují nežádoucí signál, má konfokální μ -RFA oproti klasické RFA výhodu, protože díky mnohem nižší celkové intenzitě detekovaného signálu se sumační píky ve spektrech z konfokální μ -RFA prakticky nevytváří. Problémem ale mohou být únikové píky, které vznikají, když při detekci fotonu char. záření X o určité energii E z krystalu detektoru unikne foton char. záření X prvku, ze kterého je krystal tvořen, tedy foton $K_{\alpha 1}$ křemíku o energii 1,74 keV. V důsledku toho je ve spektru vytvořen pík o energii $E - 1,74$ keV, který představuje „falešný“ signál. Např. pokud je ve vzorku přítomna měď s významným zastoupením, může se ve spektru objevit únikový pík mědi na energii $8,04$ keV $- 1,74$ keV = $6,3$ keV, který může být při nepřesné kalibraci zaměněn za pík $K_{\alpha 1}$ železa o energii 6,4 keV. Dalším „falešným“ signálem ve spektru může být případná přítomnost relativně malého píku, jehož intenzita však zůstává pořád stejná a nemění se se změnou polohy konfokálního objemu v hloubce vzorku. Může se jednat o fotony pozadí, fotony rozptýleného záření či fotony char. záření X materiálu některých součástí přístroje pro konfokální μ -RFA (např. kovového povrchu polykapilární optiky), které ale do detektoru neprošly sekundární polykapilární optikou, ale pronikly do něj přímo nepatrnou mezerou mezi výstupním koncem sekundární optiky a vstupním okénkem detektoru. Je tedy třeba při konstrukci přístroje pro konfokální μ -RFA dbát na to, aby sekundární optika byla buď pevně připevněna k okénku detektoru, anebo v případě pohyblivé varianty umístěna před okénkem detektoru tak, aby tato mezera byla co nejmenší. Obecně je třeba při identifikaci prvků ve vzorku vycházet z reálné představy o jeho složení.

7.3 Manuální fit spektra

Pro zjištění množství char. záření X určitého prvku v každém z N naměřených spekter hloubkového profilu je nutno tato spektra nafitovat, tedy proložit vhodnou funkcí. PyMCA nabízí dvě základní možnosti manuálního fitování spekter. Po kliknutí na ikonu *FIT* nad spektrem lze vybrat buď možnost *Simple*, nebo *Advanced fit*.

Pro účely tvorby hloubkových profilů plně dostačuje základní možnost fitování spekter, kterou představuje *Simple fit*. Program automaticky vyhledá píky ve spektru a proloží je vhodně zvolenou funkcí. Kritériem citlivosti vyhledávání píků je opět jako v případě kalibrace parametr *Sensitivity* - zcela postačuje ponechat přednastavenou hodnotu *Sensitivity* = 2,5. Dále lze vybrat z několika funkcí fitu (programem přednastavený je plošný Gausián) a z několika druhů pozadí (lineární, konstantní, příp. bez pozadí). Po provedení *Simple fitu* se otevře nové okno s tabulkou obsahující několik informací o každém naitovaném píku, např. jeho pozice, odchylka fitu, FWHM píku apod. Nejdůležitější informací z hlediska tvorby hloubkových profilů představuje velikost daného píku char. záření X, která je vyjádřena hodnotou parametru *Fit Area* (viz obr. 20). V případě energeticky zkalibrovaného spektra toto číslo vyjadřuje relativní velikost signálu, v případě fitování spektra bez energetické kalibrace hodnota *Fit Area* přímo značí čistou plochu píku (počet impulsů po odečtení pozadí). Pro vytvoření hloubkového profilu pomocí metody *Simple fit* je tedy potřeba postupně naitovat všech *N* naměřených spekter a u každého spektra si zaznamenat hodnoty parametru *Fit Area* všech vybraných píků char. záření X, které reprezentují identifikované prvky.



Obr. 20. Fitování spektra char. záření X metodou *Simple fit*.

Druhá možnost manuálního fitu spektra, metoda *Advanced fit*, je pokročilejší varianta fitu, která za určitých okolností umožňuje výpočet koncentrací prvků přítomných ve vzorku. Pro provedení *Advanced fitu* je však nutné předem vytvořit tzv. konfigurační vstupní soubor, který co nejdříve popisuje aparaturu pro konfokální μ -RFA a současně i podmínky měření spekter char. záření X neznámého vzorku. Na přesnosti a věrohodnosti popisu experimentu prostřednictvím konfiguračního souboru pak závisí přesnost výsledků *Advanced fitu*. Vytváření konfiguračního souboru může být poměrně zdlouhavé, avšak při konfokální μ -RFA s použitím stejné aparatury a za stejných podmínek měření lze odpovídající konfigurační soubor používat opakovaně (pouze s malými úpravami z důvodu měření odlišných vzorků). Vytvoření konfiguračního souboru je také nezbytné pro hromadné fitování sady spekter, které je popsáno v následující kapitole.

Po zvolení možnosti *Fit >> Advanced* se otevře nové okno (*McaAdvancedFit*) s načteným spektrem. Pro vytvoření kalibračního souboru je nutno kliknout na kartu *Configure* - otevře se okno s několika záložkami, ve kterých lze nastavit jednotlivé podmínky experimentu. Tyto záložky konfiguračního souboru lze pomyslně rozdělit do tří skupin podle toho, jakou část experimentu popisují. První skupina záložek (*FIT*, *PEAKS* a *PEAK SHAPE*) se týká samotného fitování spekter. Na kartě *FIT* lze např. vybrat funkci fitu spektra, typ pozadí, počet iterací fitování, rozsah naitované části spektra atd. Dále lze rozhodnout, zda při fitu (ne)uvažovat sumační píky, píky zpětného rozptylu, únikové píky apod. Na záložce *PEAKS* je nutno určit prvky identifikované ve vzorku a vybrat jejich píky char. záření X, které mají být fitovány. Záložka *PEAK SHAPE* slouží pro optimalizaci tvaru píků a zadání jejich „*tailingu*“. Např. rozdíl mezi tvary „*short tail*“ a „*long tail*“ spočívá v tom, že oblast pod „*short tail*“ je uvažována jako součást píku, zatímco oblast náležící k „*long tail*“ nikoliv. Zde většinou stačí ponechat přednastavené hodnoty.

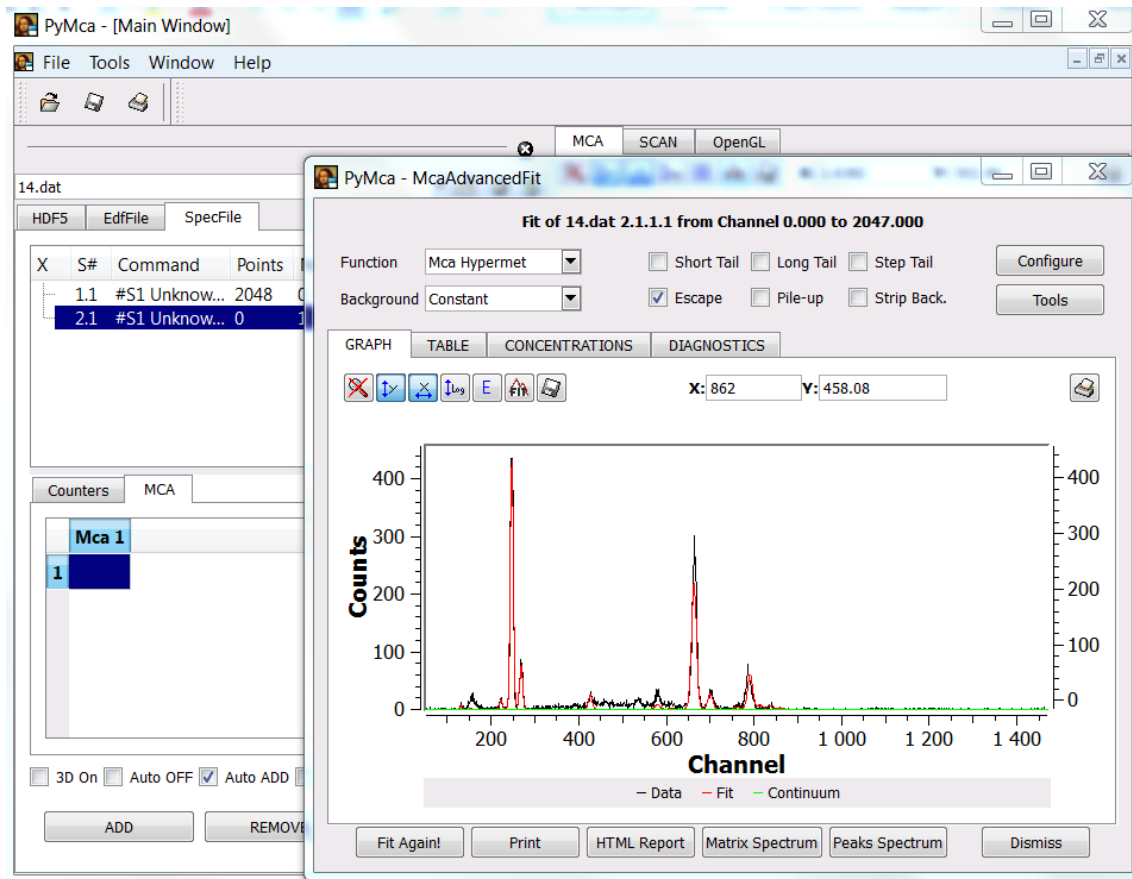
Druhá skupina záložek (*BEAM a DETECTOR*) je určena pro zadání podmínek měření, tedy pro popis zdroje primárního záření X a detektoru char. záření X. Na kartě *BEAM* lze po otevření záložky *Open X-ray Tube Setup* zadat napětí na anodě a její materiál. V případě, že rentgenová trubice je transmisní, lze zadat i tloušťku anody. Dále je možno vybrat materiál výstupního okénka a případně i použitého filtru a jejich odpovídající tloušťky. Kliknutím na *Plot Continuum* se ve spodním okně vykreslí spektrum záření X z rentgenové trubice odpovídající hodnotám výše popsaných parametrů. Volbou příkazu *Export To Fit* je pak toto spektrum exportováno do tabulky vpravo od okna ve formě posloupnosti diskretních energií, přičemž každé energii odpovídá určitá váha (součet vah všech energií je jednička). Je nutno poznamenat, že takto zadané spektrum záření X ještě neodpovídá skutečnému spektru primárního záření X v konfokální μ -RFA, protože zde nelze explicitně zahrnout vliv polykapilární optiky na spektrum (viz kap. 4.2 a obr. 7). Tento problém je možno vyřešit následovně. Nejprve lze vytvořit spektrum záření X odpovídající konkrétní rentgenové trubici postupem uvedeným výše, exportovat toto spektrum do tabulky a příkazem *Save Table* jej uložit do souboru (typu .csv). Pak lze toto spektrum přenásobit funkcí účinnosti přenosu dané primární polykapilární optiky, která je připojena k rentgenové trubici. Takto modifikované spektrum, které už dobře

aproximuje spektrum primárního záření X v konfokální μ -RFA, lze potom nahrát do kalibračního souboru příkazem *Load Table*. Na kartě *DETECTOR* se nejprve vybere druh použitého detektoru (kromě nejběžnějšího Si detektoru PyMCA nabízí materiály Ge, CdTe, HgI₂ a GaAs) a zadá se počet únikových píků. Dále je nutno vložit parametry energetické kalibrace (pokud už nejsou automaticky načteny podle kalibrace provedené v předchozím kroku). Konfigurace detektoru se dokončí zadáním hodnot elektronického šumu, pile-up a Fano faktoru, přičemž lze opět ponechat přednastavené hodnoty těchto parametrů.

Třetí typ záložek (*ATTENUATORS*, *MATRIX* a *CONCENTRATIONS*) slouží pro specifikaci materiálu vzorku, geometrie měření a dalších faktorů důležitých z hlediska provedení kvantitativní RFA. Přestože tyto záložky nejsou pro účely zjišťování ploch píků a tvorby hloubkových profilů zásadní, je vhodné je také vyplnit, a to alespoň z důvodu jistoty správného fungování hromadného fitu sady spekter. V záložce *ATTENUATORS* se do odpovídajících kolonek zadají všechny vrstvy různých materiálů (a jejich tloušťky), kterými prochází jak svazek primárního záření X (kolonka *Beam Filters*), tak i char. záření X (kolonka *Filters*). Do kolonky *Matrix* je třeba zadat alespoň přibližně složení měřeného vzorku, což je samozřejmě při analýze neznámého vzorku problém, ale zde stačí alespoň hrubě odhadnout procentuální množství přítomných prvků na základě velikostí píků jejich char. záření X. Pokud je vzorek složen z více vrstev, lze do kolonky *Matrix* vybrat možnost *Multilayer* s tím, že jednotlivé vrstvy budou specifikovány v následující záložce *MATRIX*. Pro účely vytvoření nového materiálu slouží okno *Material Editor* (pod tabulkou zeslabujících vrstev), kde lze zadat jednotlivé prvky tvořící daný materiál a jejich koncentrace. V záložce *MATRIX* lze kromě složení jednotlivých vrstev vzorku zadat geometrii měření (úhel dopadu svazku primárního záření X a úhel výstupu char. záření X vzhledem k povrchu vzorku). Když není vzorek složen z více vrstev, je nutné zaškrtnout alespoň první vrstvu povrchu vzorku (*Layer0*) a zadat její přibližné složení. Záložka *CONCENTRATIONS* upravuje způsob výpočtu koncentrací přítomných prvků. Je možno zde zadat tok primárního záření, dobu měření, aktivní plochu detektoru a vzdálenost mezi vzorkem a detektorem. Tato záložka se však při zpracování spekter z konfokální μ -RFA z hlediska tvorby hloubkových profilů nevyužije.

Novější verze PyMCA obsahují základní uživatelské rozhraní programu XMI-MSIM, což je volně dostupný software pro modelování spektrální odezvy energeticky disperzních RFA spektrometrů na základě Monte Carlo simulací [24]. Poslední záložkou karty *Configure* je u PyMCA verze 4.7.0. a novějších záložka *XRFMC*, kde lze nastavit konfiguraci některých parametrů programu XMI-MSIM, což umožňuje vygenerovat v okně *Advanced* fitu spektrum char. záření X metodou Monte Carlo.

Takto vytvořený konfigurační soubor je z důvodu opakovaného použití vhodné uložit (příkazem *Save* do souboru typu .cfg). Kliknutím na *OK* se zavře okno *Configure*. Nyní je možno provést *Advanced* fit kliknutím na ikonu *Fit Again!* v okně *McaAdvancedFit*. Spektrum se proloží vybranou funkcí (viz obr. 21) a poté je možno zkontrolovat výsledek fitu kliknutím na záložku *Table*, kde se zobrazí informace o každém nafitovaném píku. Nejdůležitější hodnotou z hlediska tvorby hloubkových profilů je opět parametr *Fit Area* jako v případě *Simple* fitu.

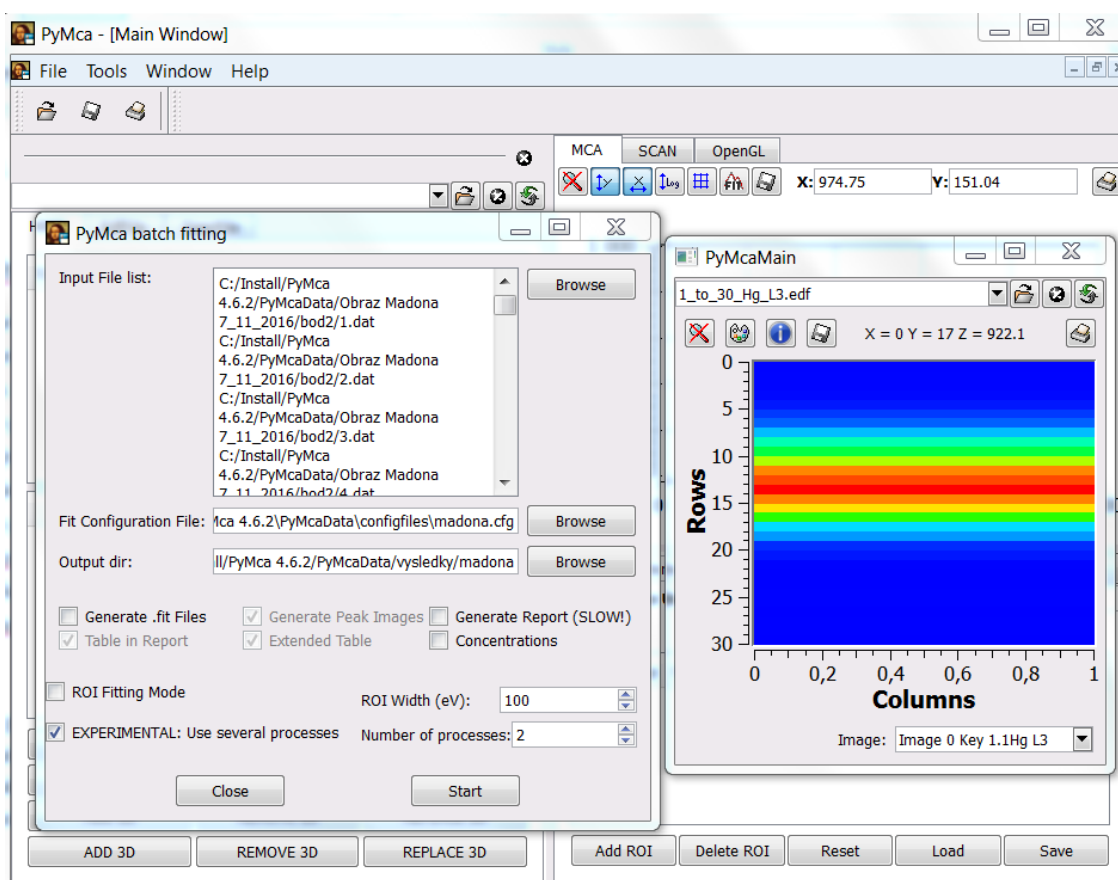


Obr. 21. Fitování spektra char. záření X metodou *Advanced fit*.

7.4 Hromadné fitování sady spekter

Kromě výše popsaných možností manuálního fitu jednotlivých spekter char. záření X program PyMCA také umožňuje automaticky nafitovat větší počet spekter najednou, což může výrazně urychlit proces zpracování dat (nejen) z konfokální μ -RFA. Tato funkce např. nachází významné uplatnění v případě 2D μ -RFA, kdy lze s jejím využitím vytvořit plošnou mapu rozložení prvků jako výsledek z plošného skenování určité části povrchu vzorku. V PyMCA je tento způsob zpracování spekter nazván „*batch fitting*“ a slouží pro hromadné nafitování většího počtu spekter s použitím stejného konfiguračního souboru. Tuto funkci lze tedy využít pro automatické zpracování sady N spekter z měření hloubkového profilu. Je však předem nutné vytvořit vstupní konfigurační soubor, který by měl zohlednit veškeré podmínky měření (viz kap. 7.3). Funkci „*batch fitting*“ lze spustit kliknutím na záložku *Tools* \gg *Batch Fitting* na horní liště základního okna programu – otevře se nové okno (viz levé podokno na obr. 22). Do pole *Input File list* se nahrají vstupní soubory (sada N spekter z měření hloubkového profilu), pak se připojí odpovídající konfigurační soubor a vloží se cesta cílového adresáře pro uložení výsledků. Je možno vytvořit výstup z fitu každého jednotlivého spektra zaškrtnutím možnosti *Generate .fit Files*. Pro urychlení celkové doby trvání procesu „*batch fitting*“ lze spustit více paralelních procesů zaškrtnutím možnosti *EXPERIMENTAL: Use several processes*. Hromadné

fitování spekter se zahájí po kliknutí na *Start*. Po ukončení procesu se objeví nové okno *PyMcaMain* s výsledkem (viz pravé podokno na obr. 22). Protože styl zobrazení výsledků v tomto okně je přizpůsoben fitování spekter z 2D skenování, jsou výsledky vykresleny ve smyslu plošné mapy (řádky × sloupce). Modrá barva značí nejmenší intenzitu dané linky char. záření X, červená barva pak největší. V případě zpracování sady N spekter z měření hloubkového profilu jsou výsledky zobrazeny jako jednosloupcový vektor s N řádky. Např. v ukázce použití „*batch fitting*“ na obr. 22 jsou znázorněny výsledky fitování 30 spekter hloubkového profilu a je zobrazena intenzita linky L_{α} rtuti. Z těchto výsledků je tedy např. patrné, že největší intenzita char. záření X rtuti byla zjištěna ve čtrnáctém spektru hloubkového profilu. Kromě těchto vizuálních výsledků by se po správném provedení procedury „*batch fitting*“ mělo ve výstupním adresáři vygenerovat několik složek s různými typy výstupních souborů. V případě, že byla zaškrtnuta možnost *Generate .fit Files*, bude ve složce *FIT* pro každé spektrum vytvořen textový soubor s veškerými informacemi o fitu daného spektra. Ve složce *HTML* jsou uloženy obrázky jednotlivých nafitovaných spekter a také webové dokumenty pro přehledné zobrazení výsledků. Z praktického hlediska tvorby hloubkových profilů je důležitá složka *IMAGES* obsahující textový soubor, ve kterém jsou souhrnně vypsány čisté plochy píků všech vybraných linek char. záření X ve všech N spektrech z měření hloubkového profilu.

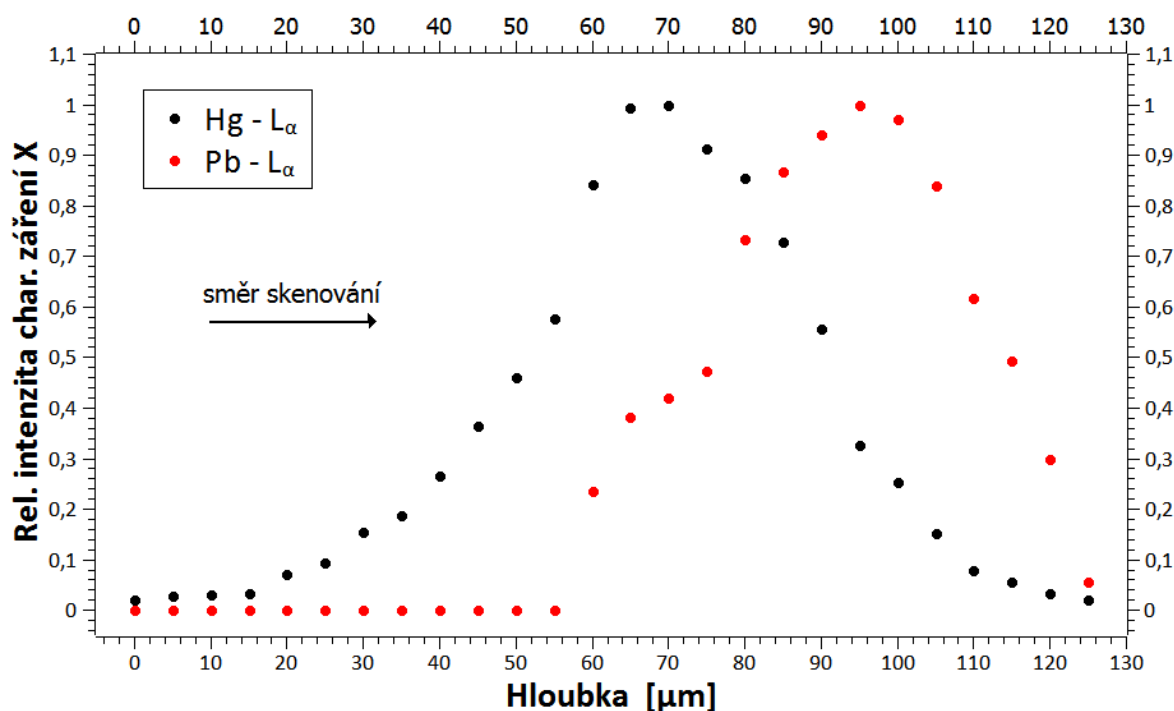


Obr. 22. Fitování sady spekter char. záření X metodou „*batch fitting*“.

7.5 Vykreslení hloubkového profilu

V předchozí kapitole byly popsány různé možnosti fitování spekter. Metoda *Simple fit* a *Advanced fit* poskytují (s použitím správně vytvořeného konfiguračního souboru) shodné výsledky. Výhodou *Simple fit* je to, že není třeba věnovat čas přípravě konfiguračního souboru (stačí pouze provést energetickou kalibraci), na druhou stranu je při využití této metody nutno ručně otevřít a postupně naitovat všech N spekter. Tuto nevýhodu eliminuje funkce „*batch fitting*“, která nabízí automatizaci práce se spektry, avšak s podmínkou vytvoření konfiguračního souboru.

Ať už je volba metody fitování spekter jakákoliv, jejím výsledkem je - pro každou zvolenou linku char. záření X - vždy posloupnost celkem N hodnot parametru *Fit Area*, který značí buď relativní velikost signálu, nebo přímo počet impulsů v daném píku. Posledním krokem základního zpracování dat z konfokální μ -RFA je vykreslení hloubkových profilů. Cílem je tedy graficky znázornit závislost relativní intenzity určité linky char. záření X na hloubce ve vzorku. Stačí jednoduše znormovat hodnoty parametru *Fit Area* k číslu 1 a vynést do grafu posloupnost všech N hodnot tohoto parametru v závislosti na velikosti posunu konfokálního objemu do hloubky vzorku, která je jednoznačně určena na základě znalosti velikosti kroku posunu KP a pořadí určitého spektra. K tomuto účelu lze využít běžné programy jako Excel, Matlab, QtiPlot a další. Ve výsledném hloubkovém profilu jsou znázorněny intenzity vybraných linek char. záření X všech identifikovaných prvků najednou. Příklad hloubkového profilu z konfokální μ -RFA je uveden na obr. 23.



Obr. 23. Příklad výsledků konfokální μ -RFA vícevrstvého vzorku v podobě hloubkového profilu identifikovaných prvků.

Graf na obr. 23 ukazuje výsledky konfokální μ -RFA vícevrstvého vzorku. Měření bylo provedeno na aparatuře pro konfokální μ -RFA na KDAIZ FJFI ČVUT v Praze [9]. Napětí na rentgence bylo 50 kV a proud 1 mA, jednotlivá spektra byla nabírána po dobu 3 minut s krokem posunu o velikosti 5 μ m. Celkem bylo naměřeno 26 spekter, tedy celková doba měření tohoto hloubkového profilu dosáhla 78 minut a absolutní rozsah měření byl 125 μ m. Analyzovaný vzorek sestával ze dvou tenkých vrstev pigmentů. Spodní vrstva obsahovala minium (Pb_3O_4), vrchní vrstvu tvořila rumělka (HgS). Pro tvorbu hloubkového profilu tohoto vzorku byly tedy vybrány linky char. záření X olova a rtuti, konkrétně jejich L_α linky. Z výsledků na obr. 23 je patrné, že obě vrstvy pigmentů lze na základě měření hloubkového profilu rozlišit a vzorek považovat za vícevrstvý, protože hloubkové profily prvků Pb a Hg jsou relativně posunuty vůči sobě, a to navíc ve správném pořadí ve smyslu posunu konfokálního objemu do hloubky pod povrchem vzorku. Další příklad aplikace konfokální μ -RFA vícevrstvého vzorku spolu s interpretací získaných výsledků je uveden v kapitole 9.

Dosud popsaný způsob tvorby hloubkových profilů lze nazvat kvalitativním vyhodnocením dat z konfokální μ -RFA. Umožňuje tedy rozlišit jednotlivé vrstvy ve vícevrstvěném vzorku, určit jejich pořadí a na základě vzájemného posunu hloubkových profilů jednotlivých prvků i přibližně usoudit na tloušťku detekovaných vrstev. Pokročilejší, tzv. kvantitativní vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA by mělo zajistit přesné určování tlouštěk jednotlivých vrstev a koncentrací prvků v nich obsažených. To představuje poměrně náročný úkol, protože naměřené hloubkové profily jsou poznamenány matricovými jevy a některými dalšími efekty, které kvantitativní vyhodnocení dat výrazně komplikují. Jedním z matricových jevů je absorpce primárního i char. záření X v materiálu vzorku, která v lepším případě pouze deformuje hloubkový profil měřených prvků a v horším případě zamezí detekci některých prvků, které se nachází v příliš velké hloubce pod povrchem vzorku nebo mají příliš nízkou energii char. záření X. Druhým účinkem matrice ovlivňujícím množství detekovaného char. záření X je sekundární excitace, a tedy buzení char. záření X určitého prvku linkou char. záření X s vyšší energií. Oba zmíněné jevy výrazně závisí nejen na množství zájmových prvků, ale i na složení celé matrice vzorku. Další velmi podstatný efekt mající vliv na tvar hloubkového profilu představuje nenulová velikost konfokálního objemu. V ideálním případě, kdyby byl konfokální objem infinitezimálně malý, by teoreticky hloubkový profil narostl z nulové intenzity na maximální v jednom bodě, který by odpovídal souřadnici, ve které konfokální objem celý pronikl pod povrch vzorku, a začátek vrstvy by tak byl dobře definován. Protože ve skutečnosti má konfokální objem nezanedbatelnou velikost, narůstá intenzita char. záření X určitého prvku v hloubkovém profilu postupně. Strmost tohoto nárůstu je dána prostorovým rozlišením (FWHM) přístroje pro konfokální μ -RFA, které se mění s energií primárního a char. záření X. Důsledkem všech výše zmíněných vlivů je, že hloubkový profil neodráží přesně tloušťku jednotlivých vrstev a profil koncentrace daného prvku v hloubce ve vzorku. Následující kapitola uvádí několik možných přístupů k těmto efektům v kontextu pokročilejšího vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA.

8. Metody pokročilého vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA

Podobně jako v kapitole 6 bude i problematika kvantitativní konfokální μ -RFA popsána pouze v kontextu měření hloubkových profilů, tedy při posunu konfokálního objemu jen v jedné souřadnici. Jak již bylo nastíněno v předchozí kapitole, kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů z konfokální μ -RFA by mělo umožnit rekonstrukci tlouštěk jednotlivých vrstev a zjištění množství prvků přítomných v těchto vrstvách. Zásadní rozdíl konfokální μ -RFA oproti klasické (μ)-RFA spočívá v tom, že informace obsažená ve spektrech z konfokální μ -RFA je funkcí pozice. Tento rozdíl lze nejlépe ilustrovat na příkladu kvantitativní analýzy tenkých vzorků (se zanedbatelnou samoabsorpcí), a to z hlediska porovnání množství $\varphi_i(x)$ detekovaného char. záření X o určité energii E_i . V případě klasické (μ)-RFA platí [4]:

$$\varphi_i(x) = \varphi_0 \sigma_{Fi} K Q, \quad (19)$$

kde φ_0 je intenzita toku primárního záření X, σ_{Fi} je účinný průřez tvorby char. záření X o energii E_i , Q (g/cm^2) je plošná hmotnost vzorku a K je kalibrační konstanta, která nezávisí na poloze. Jak již bylo ukázáno v kapitole 5.2, u konfokální μ -RFA platí pro $\varphi_i(x)$ vztah:

$$\varphi_i(x) = \eta'_i(x) \cdot Q = \varphi_0 \sigma_{Fi} \frac{\eta_i}{\sqrt{2\pi\sigma_i^x}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_i^{x^2}}\right) Q. \quad (20)$$

Z porovnání těchto vztahů plyne, že v případě konfokální μ -RFA je na pozici nezávislá kalibrační konstanta K z klasické RFA nahrazena výrazem:

$$K \rightarrow \frac{\eta_i}{\sqrt{2\pi\sigma_i^x}} \exp\left(\frac{-x^2}{2\sigma_i^{x^2}}\right), \quad (21)$$

kteřý je funkcí polohy (hloubky) x konfokálního objemu ve vzorku a kalibračních parametrů přístroje pro konfokální μ -RFA (integrální citlivosti η_i a velikosti konfokálního objemu σ_i^x). Vypracování postupu pro kvantitativní konfokální μ -RFA je tedy mnohem náročnější než v případě konvenční RFA, protože prostorový popis matricových jevů v hloubce vzorku je komplikovaný, a to zejména v případě excitace spojitým spektrem primárního záření X.

Dalším rysem sběru dat u konfokální μ -RFA je skutečnost, že k detekovanému signálu při měření hloubkových profilů mohou přispívat pouze ty atomy, které se při postupném skenování vzorku ocitnou v konfokálním objemu. Základní veličinou ovlivňující absolutní množství detekovaného char. záření X u konfokální μ -RFA je tudíž lokální hustota prvku ρ_i . Lokální hustota ρ_i je dána součinem celkové hustoty vzorku a hmotnostním zlomkem (koncentrací) daného prvku [25] a představuje tak míru počtu atomů daného prvku. V dalším textu je popsána problematika kvantitativní konfokální μ -RFA s využitím monochromatického i spojitého primárního záření X.

8.1 Monochromatické primární záření X

Doposud bylo vypracováno několik modelů kvantitativního zpracování dat z konfokální μ -RFA s použitím monochromatického primárního záření X. V roce 2004 byla publikována práce [26], která jako první popisuje proceduru vyhodnocení koncentrací prvků na základě hloubkových profilů z konfokální μ -RFA. Primárním zářením X byl monoenergetický svazek fotonů o energii 21 keV ze synchrotronu. Naměřené hloubkové profily vícevrstevných vzorků barviv byly analyzovány pomocí výpočtu intenzity char. záření X na základě fundamentálních parametrů a s předpokladem kulového konfokálního objemu. Výsledek kvantitativního vyhodnocení představovala rekonstrukce profilů koncentrací prvků přítomných v barvivech, avšak vyvinutý analytický model nebyl ověřen na standardech.

V roce 2008 I. Mantouvalou a kol. publikovala metodu kvantitativní konfokální μ -RFA umožňující rekonstrukci složení a tlouštěk vrstevnatých vzorků [27]. Správnost navrženého modelu byla ověřena na vlastních referenčních materiálech vyvinutých za tímto účelem. Prakticky byl navržený algoritmus použit např. při výzkumu korozních vrstev na historických skleněných objektech [28] či při konfokální μ -RFA fragmentů Svitků od Mrtvého moře [29].

Pro názornost zde bude podrobněji rozebrán postup určování koncentrací prvků ve vrstevnatých vzorcích pomocí konfokální μ -RFA s monochromatickou excitací, který vypracovali Paweł Wróbel a Mateusz Czyzycki [30]. Metoda je založena na přímé dekonvoluci hloubkových profilů naměřených prvků. Teoretická podstata tohoto přístupu vychází z určitého zjednodušení vztahu (3), který obecně udává intenzitu $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ char. záření X o energii E_i v konfokální geometrii s využitím monochromatického primárního záření o energii E_0 . Exponenciální člen v této rovnici, který popisuje zeslabení primárního i char. záření X, lze rozdělit na dva členy:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\int_0^{\zeta} \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) &= \\ &= \exp\left(\int_{\zeta}^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right), \end{aligned} \quad (22)$$

kde x je souřadnice polohy středu konfokálního objemu v hloubce ve vzorku. První člen pravé strany rovnice (22) vyjadřuje zeslabení uvnitř konfokálního objemu. Druhý člen určuje zeslabení primárního a char. záření X ve vzorku od jeho povrchu do hloubky x . Protože tento druhý člen nezávisí na souřadnici ζ udávající hloubku dané tenké měřené vrstvy, lze ho ve vztahu (3) vyjmout z hlavního integrálu, který nasčítává příspěvky k $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ z celé tloušťky vzorku (od 0 do D):

$$\begin{aligned} \varphi_i(E_0, E_i, x) &= \\ &= \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \int_0^D \eta_i'(E_0, E_i, \zeta - x) \rho_i(\zeta) \exp\left(\int_{\zeta}^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) d\zeta. \end{aligned} \quad (23)$$

Nyní lze zavést do vztahu (23) aproximaci, která povede ke zjednodušení problému na prakticky aplikovatelnou úroveň. V případě vzorků, které sestávají z matic z lehkých prvků absorbujících záření X jen slabě, a při uvažování malého konfokálního objemu lze zanedbat exponenciální člen v hlavním integrálu popisující zeslabení uvnitř konfokálního objemu:

$$\exp\left(\int_{\zeta}^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \approx 1, \quad (24)$$

a tedy při této aproximaci přejde rovnice (23) do tvaru:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \int_0^D \eta_i'(E_0, E_i, \zeta - x) \rho_i(\zeta) d\zeta. \quad (25)$$

Lze si povšimnout, že integrál od 0 do D na pravé straně rovnice (25) představuje konvoluci funkce citlivosti η_i' přístroje pro konfokální μ -RFA s lokální hustotou ρ_i daného prvku ovlivněnou absorpcí primárního i char. záření X, kterou vyjadřuje exponenciální člen. Vztah (25) lze tedy přepsat takto:

$$\varphi_i(E_0, E_i, x) = \eta_i'(E_0, E_i, \zeta - x) * \left(\rho_i(\zeta) \cdot \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right) \right), \quad (26)$$

kde * je konvoluční operátor. Pro určení profilů lokální hustoty ρ_i detekovaných prvků je tedy zapotřebí, aby byly provedeny následující dvě procedury:

- a. Dekonvoluce naměřených hloubkových profilů
- b. Korekce na absorpci primárního a char. záření X.

Aby bylo možné provést dekonvoluci naměřeného hloubkového profilu $\varphi_i(E_0, E_i, x)$, je nejprve nutné určit tvar funkce citlivosti η_i' , a to pro každý prvek zvlášť. Tuto kalibraci lze uskutečnit na základě konfokální μ -RFA tenké fólie. Nejjednodušší možnost určení η_i' potom představuje proklad hloubkového profilu Gaussovou funkcí s využitím vztahů (15) a (5), jak již bylo popsáno v kapitole 5.2. Druhou (přesnější) možností je proložit hloubkový profil tenké fólie obecnější závislostí (8) a na základě tohoto prokladu zjistit hodnotu parametru σ_i^x a následně s využitím vztahu (5) určit pro každý prvek funkci citlivosti η_i' . Výhodou této druhé metody je to, že funkce $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ ve vztahu (8) bere v úvahu vliv tloušťky fólie z hlediska absorpce záření X.

Obecně je cílem dekonvoluce najít řešení x konvoluční rovnice ve formě $y = h * x$, kde $*$ je konvoluční operátor a symbol y značí výsledný (naměřený) signál. Funkce h je tzv. funkce rozmazání, která se v angl. literatuře značí jako PSF („point spread function“). V případě konfokální μ -RFA tedy y představuje naměřený hloubkový profil $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ určitého prvku, hledaným řešením x je jeho profil lokální hustoty ρ_i modifikovaný absorpcí a funkce rozmazání h má smysl funkce citlivosti η'_i přístroje pro konfokální μ -RFA. Konvoluce $y = h * x$ může být zapsána jako soustava lineárních rovnic ve tvaru:

$$y(n) = h(0)x(n) + h(1)x(n-1) + \dots + h(N)x(n-N), \quad (27)$$

což lze přepsat jako

$$y = Hx, \quad (28)$$

kde H je tzv. konvoluční matice. Na první pohled se může zdát, že hledané řešení x konvoluční rovnice může být získáno jednoduše jako $x = yH^{-1}$, ale to většinou není možné, protože matice H je velmi často singulární, a tak neexistuje její inverzní matice H^{-1} . Vyřešení problému spočívá v převedení dekonvoluce na minimalizační úlohu, a tedy hledání takového řešení \hat{x} , které minimalizuje součet:

$$\min_x \|y - H\hat{x}\|_2^2 + \lambda \|\hat{x}\|_2^2, \quad (29)$$

kde $\lambda > 0$ je parametr ovlivňující vyhlazení nalezeného řešení. Hodnota parametru λ by měla být zvolena experimentálně, a sice jako kompromis mezi co nejlepším vyhlazením a zároveň co nejlepším odhadem původního signálu x . Pro účely vlastního numerického řešení této minimalizační úlohy lze zvolit některou z možných metod, jako jsou např. regularizace či diagonalizace [31, 32]. V práci [30] byla použita metoda regularizace s tím, že naměřený hloubkový profil i hledaný profil lokální hustoty ρ_i byly uvažovány jako diskrétní funkce pozice konfokálního objemu. Analyzovaný vzorek byl pomyslně rozdělen na sérii tenkých vrstev, jejichž počet odpovídal počtu měřených hloubkových bodů. Tloušťka každé vrstvy Δx tak byla rovna velikosti kroku posunu konfokálního objemu. Po provedení dekonvoluce lze zapsat rovnici (26) jako:

$$\varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x) = \rho_i(x) \cdot \exp\left(-\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right), \quad (30)$$

takže pro profil lokální hustoty ρ_i daného prvku platí:

$$\rho_i(x) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x) \cdot \exp\left(\int_0^x \mu_{lin}^*(E_0, E_i, \xi) d\xi\right). \quad (31)$$

Pro určení profilu lokální hustoty ρ_i je tedy ještě nutno provést korekci dekonvoluovaného hloubkového profilu $\varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x)$ na zeslabení, kterou ve vztahu (31) vyjadřuje exponenciální člen.

Prakticky lze korekci na zeslabení provést pomocí iterativního algoritmu [30], který představuje diskrétní verzi vztahu (31). Lokální hustoty ρ_i daného prvku se vypočítají postupně ve všech tenkých vrstvách od povrchu do hloubky vzorku se zohledněním zeslabení od všech n prvků obsažených ve vrstvách předchozích. V případě první (povrchové) vrstvy je lokální hustota přímo dána:

$$\rho_i(x_1) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x_1), \quad (32)$$

protože první vrstva není ovlivněna absorpcí v žádné předchozí vrstvě. Lokální hustota ρ_i prvku i ve druhé vrstvě bude určena vztahem:

$$\rho_i(x_2) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x_2) \cdot \exp\left(\Delta x \sum_{j=1}^n \rho_j(x_1) \left(\frac{\mu_j(E_0)}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta}\right)\right). \quad (33)$$

Tento algoritmus lze opakovat pro třetí vrstvu atd., takže obecně pro lokální hustotu ρ_i ve vrstvě m platí:

$$\rho_i(x_m) = \varphi_{i,dekonv}(E_0, E_i, x_m) \cdot \exp\left(\Delta x \sum_{k=1}^{m-1} \sum_{j=1}^n \rho_j(x_k) \left(\frac{\mu_j(E_0)}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta}\right)\right). \quad (34)$$

Aby bylo možno přepočítat profily lokálních hustot ρ_i , získané výše uvedeným způsobem, na koncentrace prvků, musí být známa jak hustota matrice vzorku, tak i hustoty všech prvků (nebo sloučenin obsahujících tyto prvky).

Správnost uvedené metody kvantitativního zpracování hloubkových profilů z konfokální μ -RFA byla v práci [30] ověřena dvěma způsoby. V prvním případě se jednalo o rekonstrukci koncentrací prvků v hypotetickém vícevrstevném standardu, který sestával z pěti vrstev obsahujících různé koncentrace Cu a Zn v matrici z polyetylenu. Byly vygenerovány hypotetické hloubkové profily těchto dvou prvků, které byly následně vyhodnoceny výše popsaným postupem. Dále byl tento model verifikován také experimentálně, a to na základě konfokální μ -RFA vícevrstevných standardů s využitím monochromatického svazku primárního záření X o energii 20,5 keV na synchrotronu DORIS III v Hamburku. V obou případech bylo ověřeno, že tato metoda umožňuje s dobrou přesností vyhodnotit tloušťky jednotlivých vrstev a koncentrace prvků v nich obsažených.

Nespornou výhodou uvedené procedury kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů je její relativní jednoduchost v porovnání s dalšími možnými přístupy. Je však nutno mít na paměti, že navržený postup je kvůli zanedbání absorpce záření X v konfokálním objemu použitelný jen v případě lehkých, slabě absorbujících matic nebo pro dostatečně malé konfokální objemy. Obě podmínky proto v důsledku limitují použitelnost této metody při analýzách lehkých prvků: jednak se jejich char. záření X výrazněji zeslabuje a zároveň se konfokální objem s klesající energií char. záření X zvětšuje.

8.2 Spojité primární záření X

Kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů z konfokální μ -RFA v případě excitace spojitým spektrem primárního záření X je mnohem komplikovanější než v případě monochromatické excitace. Jak bylo ukázáno v kapitole 3, závislost průběhu intenzity $\varphi_i(E_0, E_i, x)$ char. záření X o energii E_i je totiž nutné integrovat přes celý interval všech přispívajících energií - viz vztah (9), navíc popis matricových jevů (zeslabení, sekundární excitace) představuje v konfokální geometrii pro spojitě spektrum primárního záření X náročný úkol. Zatím bylo tudíž publikováno jen velmi málo prací, které se zabývají řešením tohoto problému, přičemž doposud navržené postupy zjišťování koncentrací prvků vyžadují znalost hustoty matrice i všech přítomných prvků. Ucelená metodologie kvantitativní konfokální μ -RFA neznámých vícevrstvých vzorků s využitím laboratorního přístroje však zatím publikována nebyla [33]. V následujícím textu jsou popsány dvě možné metody kvantitativního vyhodnocení dat z konfokální μ -RFA s polychromatickou excitací.

V roce 2014 byla publikována práce popisující kvantitativní rekonstrukci hloubkových profilů a kalibraci laboratorního přístroje pro konfokální μ -RFA [21]. Navržená metoda využívá zjednodušujícího přístupu v podobě tzv. efektivní velikosti ohniska primární optiky, což bude dále označováno zkráceně jako aproximace „*efektivního ohniska*“. Problém excitace spojitým spektrem primárního záření X spočívá zejména v určení kalibračních parametrů $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$, které oba závisí jak na energii E_i char. záření X, tak i na energii E_0 primárního záření X. Pro zjištění integrální citlivosti přístroje $\eta_i(E_0, E_i)$ je nezbytné určit funkce transmise $T_E(E_0)$ primární a $T_D(E_i)$ sekundární optiky spolu s velikostmi jejich ohnisek $\sigma_E(E_0)$, resp. $\sigma_D(E_i)$. Pro korektní určení velikosti těchto dvou kalibračních parametrů $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ by tedy bylo nutné naměřit velké množství referenčních materiálů obsahujících různé prvky pro pokrytí intervalu všech požadovaných E_i , a to současně při všech možných excitačních energiích E_0 spojitěho primárního záření X, což je z praktického hlediska v podstatě vyloučeno.

Zjednodušení tohoto problému spočívá v předpokladu, že lze za určitých podmínek zanedbat změnu velikosti konfokálního objemu $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ se změnou napětí na dané RTG trubici [21], což bylo detailněji okomentováno v kapitole 5.2. Důsledkem toho je zavedení tzv. *efektivního ohniska primární optiky* $\sigma_E^{ef}(E_i)$, které nezávisí na energii E_0 , a tzv. *modifikované integrální citlivosti* $\tilde{\eta}_i(E_i)$:

$$\tilde{\eta}_i(E_i) = \frac{\Omega \varepsilon T_D(E_i)}{\sqrt{8\pi}} \frac{\sigma_D(E_i)^2}{\sqrt{\sigma_E^{ef}(E_i)^2 + \sigma_D(E_i)^2}}, \quad (35)$$

pomocí které lze přepsat původní vztah (6) pro integrální citlivost $\eta_i(E_0, E_i)$:

$$\eta_i(E_0, E_i) = \tilde{\eta}_i(E_i) T_E(E_0). \quad (36)$$

Podobně lze na základě aproximace „*efektivního ohniska*“ zavést tzv. *modifikovanou velikost konfokálního objemu* $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$:

$$\tilde{\sigma}_i^x(E_i) = \sqrt{\sigma_E^{ef}(E_i)^2 \cos^2(\psi) + \sigma_D(E_i)^2 \sin^2(\psi)}. \quad (37)$$

Jak je vidět ze vztahů (35) a (37), tyto modifikované kalibrační parametry $\tilde{\eta}_l(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ již nezávisí na energii primárního záření E_0 , ale jsou funkcemi pouze energie E_i char. záření X, takže je lze určit na základě kalibračních měření tenkých fólií či sady standardních referenčních materiálů se známým složením, jak bude popsáno dále. Ze zavedení *modifikované integrální citlivosti* $\tilde{\eta}_l(E_i)$ a ze vztahu (36) plyne podstatná výhoda metody „*efektivního ohniska*“, a sice fakt, že transmisní funkce primární optiky $T_E(E_0)$ může být uvažována jako součást intenzity toku $\varphi_0(E_0)$ primárního záření X:

$$\varphi_0(E_0)T_E(E_0) \rightarrow \tilde{\varphi}_0(E_0), \quad (38)$$

takže funkci $T_E(E_0)$ lze určit zvlášť - nezávisle na kalibračních parametrech $\tilde{\eta}_l(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$. Na základě výše uvedených úvah a vztahů je možno v rovnici (9), vyjadřující průběh intenzity $\varphi_i(E_i, x)$ char. záření X o energii E_i , nahradit kalibrační parametry $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ jejich modifikovanými verzemi $\tilde{\eta}_l(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$, a tak lze přepsat vztah (9) do tvaru:

$$\begin{aligned} \varphi_i(E_i, x) = & \frac{\tilde{\eta}_l(E_i)\rho_i}{2} \int_{E_i^{ABS}}^{E_i^{MAX}} \tilde{\varphi}_0(E)\sigma_{Fi}(E) \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - x_0)] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^*\tilde{\sigma}_i^x)^2}{2}\right] \times \\ & \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{lin}^*\tilde{\sigma}_i^{x2} - x}{\sqrt{2}\tilde{\sigma}_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{lin}^*\tilde{\sigma}_i^{x2} - x}{\sqrt{2}\tilde{\sigma}_i^x}\right) \right] dE. \end{aligned} \quad (39)$$

Proces kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů založený na metodě „*efektivního ohniska*“ tedy zahrnuje následující tři kroky:

- a. Určení transmisní funkce $T_E(E_0)$ primární optiky
- b. Kalibrace přístroje - určení parametrů $\tilde{\eta}_l(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ s využitím vztahu (39)
- c. Kvantifikace hloubkových profilů.

Funkci transmise $T_E(E_0)$ lze nalézt několika různými způsoby, a to nejjednodušeji na základě spekter změřených s primární optikou a bez ní [34], což je však možno aplikovat pouze u těch přístrojů, které nemají primární optiku pevně zafixovanou k RTG trubici. Další možnost představuje procedura založená na měření tenkých fólií se známou plošnou hmotností v uspořádání pro klasickou μ -RFA [35, 36], která využívá určování tzv. geometrických konstant. V případě klasické μ -RFA je primární záření X fokusováno polykapilární optikou a char. záření X je detekováno přímo bez průchodu sekundární optikou. Pro toto uspořádání existuje tzv. geometrická konstanta G_i [10], která je definována tak, že její velikost závisí pouze na dané konkrétní geometrii vzorek – detektor a nemění se s energií E_i char. záření X:

$$G_i = \frac{\varphi_i \sin \psi \exp(\mu_{vzd,i} D_{vzd})}{\varepsilon_i W_i \rho D \varphi_0 \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} I_0(E) T_E(E) \sigma_{Fi}(E) dE}, \quad (40)$$

kde φ_i je intenzita char. záření X, ψ je úhel mezi primární optikou a normálou k povrchu vzorku, $\mu_{vzd,i}$ je lineární součinitel zeslabení ve vzduchu pro daný prvek (resp. energii E_i jeho char. záření X), D_{vzd} je vzdálenost mezi vzorkem a detektorem, ε_i je detekční účinnost, W_i je hmotnostní zlomek prvku i , součin ρD značí plošnou hmotnost vzorku a φ_0 je celková intenzita primárního záření X. V integrálu ve jmenovateli symbol $I_0(E)$ značí normalizovanou distribuci spektra, tzn. váhu energie E ve spektru primárního záření X, $T_E(E)$ je transmisní funkce primární optiky a $\sigma_{Fi}(E)$ je účinný průřez tvorby char. záření X linky i .

Lze předpokládat, že hodnota takto zavedené geometrické konstanty G_i bude stejná pro všechny prvky (jejich linky i char. záření X), protože závisí pouze na geometrii, resp. na vzdálenosti D_{vzd} mezi vzorkem a detektorem, která je dostatečně velká v porovnání s velikostí ozařované plochy při μ -RFA. Funkce $I_0(E)$ a $\sigma_{Fi}(E)$ lze určit s využitím vhodných dostupných programů či databází (více na str. 50 v souvislosti s tzv. metodou „*efektivní energie*“). Transmisní funkci $T_E(E)$ lze aproximovat tzv. logaritmicke-normálním rozdělením [35]:

$$T_E(E) = T_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi\omega E}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[\frac{\ln(E/E_c)}{\omega}\right]^2\right\}, \quad (41)$$

kde T_0 , A , ω a E_c jsou parametry tohoto rozdělení. Proces hledání transmisní funkce primární optiky $T_E(E)$ tedy spočívá v měření tenkých standardních fólií (jednoprvkových či víceprvkových) v uspořádání pro klasickou μ -RFA a vyhodnocením jejich geometrických konstant G_i . Z experimentálního hlediska je nutno zajistit konstantní D_{vzd} pro všechny měřené fólie. Funkci $T_E(E)$ lze potom určit nalezením konkrétních hodnot parametrů T_0 , A , ω a E_c , pro které jsou si jednotlivé hodnoty G_i co nejbližší. Jinak řečeno, cílem je nalézt takové hodnoty T_0 , A , ω a E_c , které minimalizují směrodatnou odchylku geometrických konstant G_i .

Druhým krokem kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů metodou „*efektivního ohniska*“ je kalibrace přístroje pro konfokální μ -RFA, která se provede měřením hloubkových profilů kalibračních vzorků se známým složením, hustotou a tloušťkou. Cílem této procedury je zjistit funkce závislosti kalibračních parametrů $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ na energii E_i char. záření X. Jako vzorky vhodné pro kalibraci lze volit sadu tenkých jednoprvkových fólií doplněnou nějakým standardním referenčním materiálem obsahujícím více prvků³. Proces kalibrace se potom provede nabitováním jednotlivých hloubkových profilů uvažovaných prvků obsažených v kalibračních vzorcích rovnicí (39), přičemž jako vstupní parametry prokladu se zadají známé hodnoty ρ_i , $\tilde{\varphi}_0(E)$, $\sigma_{Fi}(E)$, μ_{in}^* a D . Výsledkem fitu je pak určení hodnot $\tilde{\eta}_i(E_i)$, $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ a pozice povrchu vzorku x_0 .

³ rovnice (39) je platná obecně (i pro tlusté vzorky), je tedy vhodné pro kalibraci kromě tenkých fólií využít i další standardní referenční materiály, např. skleněný standard NIST SRM 1412 obsahující prvky K, Ca, Ba, Zn a Pb.

Pro provedení kvantifikace, a tedy zjištění profilů koncentrací zájmových prvků, je nutno vztah (39) doplnit o členy vyjadřující zeslabení záření X ve všech vrstvách předcházejících vrstvě v hloubce x pod povrchem vzorku:

$$\begin{aligned} \varphi_i(E_i, x) = & \frac{\tilde{\eta}_i}{2} \sum_k \rho_k \int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} \tilde{\varphi}_0(E) \sigma_{Fi}(E) \times \left[\prod_{j=1}^{k-1} \exp[-\mu_{lin}^*(d_j - d_{j-1})] \right] \times \\ & \times \exp[-\mu_{lin}^*(x - d_{k-1})] \times \exp\left[\frac{(\mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^x)^2}{2}\right] \times \\ & \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{d_k + \mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^x - x}{\sqrt{2} \tilde{\sigma}_i^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{d_{k-1} + \mu_{lin}^* \tilde{\sigma}_i^x - x}{\sqrt{2} \tilde{\sigma}_i^x}\right) \right] dE, \end{aligned} \quad (42)$$

kde souřadnice d_k odpovídá poloze začátku k -té vrstvy. Uvedený teoretický model „*efektivního ohniska*“ byl ověřen nejprve vyhodnocením koncentrací prvků obsažených v homogenním standardním referenčním materiálu *Breitländer BR D3* (multikomponentní skleněný standard). S využitím vztahu (40) byly hledány koncentrace těch prvků obsažených ve standardu, jejichž energie char. záření X ležely v intervalu energií uvažovaných při měření kalibračních funkcí $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$. Ostatní (známé) prvky obsažené ve standardu, jejichž energie char. záření X se nacházely mimo tento interval, byly považovány za matrici. Jako vstupní parametr fitu byla dále zadána známá hustota standardu. Koncentrace většiny zájmových prvků v tomto homogenním skleněném standardu (Ca, Fe, Zn, W, Ga, Ge, Sb, Pb a Bi) byly určeny s relativní chybou kolem 10%. Druhým vzorkem použitým pro ověření přesnosti této metody byl vícevrstvý polymerní vzorek sestávající z pěti dobře definovaných vrstev obsahujících ZnO s různou koncentrací. Výsledkem vyhodnocení byly profily koncentrace ZnO a tloušťky jednotlivých vrstev, přičemž bylo dosaženo relativních odchylek do 5% v porovnání se skutečnými hodnotami.

Metoda aproximace „*efektivního ohniska*“ tedy představuje vhodný způsob, jak eliminovat nevýhodu závislosti kalibračních parametrů $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$ na energii primárního záření X. Pro zjišťování koncentrací prvků je nutné nejprve provést pečlivou kalibraci přístroje pro konfokální μ -RFA pomocí sady tenkých fólií a tlustých homogenních standardů s cílem určit funkce $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$. Experimentálně bylo ověřeno, že metoda aproximace „*efektivního ohniska*“ poskytuje uspokojivé výsledky kvantitativního vyhodnocení hloubkových profilů dobře definovaných standardů. Nevýhodou této metody je však její omezená aplikovatelnost při analýzách reálných vzorků, protože pro kvantifikaci založenou na vztahu (42) je nutno zadat alespoň přibližný odhad hustoty jednotlivých vrstev i složení matrice vzorku. Nepřesná znalost těchto parametrů u neznámých vzorků v kombinaci s problémem neostrých hranic jednotlivých vrstev vlivem difúze může vést k mnohem větším nepřesnostem výsledných koncentrací. Další nevýhoda metody „*efektivního ohniska*“ spočívá ve skutečnosti, že procedury kalibrace a kvantifikace založené na vztazích (39) a (42) vyžadují obtížné numerické vyřešení integrace přes spojitý energetický interval od energie E_i^{ABS} absorpční hrany linky i char. záření X do maximální energie E^{MAX} spektra primárního záření X.

V témže roce však byla publikována poněkud odlišná metoda kvantifikace, založená na tzv. aproximaci „*efektivní energie*“, která tuto nutnost integrace eliminuje [36]. Základní myšlenka spočívá v převedení problému „spojité“ excitace na problém „monoenergetické“ excitace. Řešením je tedy nahrazení spojitého spektra primárního záření X jedinou, tzv. „*efektivní*“ energií E_{ef} , která bude představovat reprezentativní energii s ekvivalentním účinkem jako celý interval energií od E_i^{ABS} do E^{MAX} . Pro danou linku i char. záření X lze hodnotu této *efektivní energie* $E_{i,ef}$ spočítat jako vážený aritmetický průměr všech energií v tomto intervalu:

$$E_{i,ef} = \frac{\int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} I_0(E) T_E(E) \sigma_{Fi}(E) E dE}{\int_{E_i^{ABS}}^{E^{MAX}} I_0(E) T_E(E) \sigma_{Fi}(E) dE}, \quad (43)$$

kde $I_0(E)$ opět značí normalizovanou distribuci spektra, $T_E(E)$ transmisní funkci primární optiky a $\sigma_{Fi}(E)$ účinný průřez tvorby char. záření X linky i .

Obdobně, jako byly v metodě „*efektivního ohniska*“ představeny tzv. *modifikované kalibrační parametry* $\tilde{\eta}_i(E_i)$ a $\tilde{\sigma}_i^x(E_i)$ nezávisící na energii primárního záření E_0 , lze v tomto případě zavést tzv. *efektivní kalibrační parametry* $\eta_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i)$ a $\sigma_{i,ef}^x(E_{i,ef}, E_i)$, které budou opět nahrazovat původní parametry $\eta_i(E_0, E_i)$ a $\sigma_i^x(E_0, E_i)$. Výhodou tohoto přístupu je, že *efektivní kalibrační parametry* $\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ se pro dané spektrum primárního záření X (a tedy pro danou hodnotu $E_{i,ef}$) budou měnit pouze s energií E_i char. záření X, takže je lze zase určit na základě měření hloubkových profilů standardních vzorků. Dále z aproximace „*efektivní energie*“ plyne, že tzv. *efektivní lineární součinitel zeslabení* μ_{lin}^* , zavedený vztahem (4), bude záviset na této konkrétní $E_{i,ef}$:

$$\mu_{lin,ef}^* = \mu_{lin}^*(E_{i,ef}, E_i, x) = \sum_{j=1}^n \rho_j(x) \left(\frac{\mu_j(E_{i,ef})}{\cos \psi} + \frac{\mu_j(E_i)}{\cos \vartheta} \right), \quad (44)$$

kde n je celkový počet prvků ve vzorku, $\mu_j(E_{i,ef})$ je hmotnostní součinitel zeslabení prvku j pro excitační energii $E_{i,ef}$ a $\mu_j(E_i)$ je hmotnostní součinitel zeslabení téhož prvku pro detekovanou energii E_i char. záření X. Analogicky bude dále uvažována hodnota σ_{Fi} účinného průřezu tvorby char. záření X právě pro tuto *efektivní energii*: $\sigma_{Fi,ef} = \sigma_{Fi}(E_{i,ef})$.

Pro výpočet *efektivní energie* $E_{i,ef}$ dle vztahu (43) je třeba znát normalizovanou distribuci spektra $I_0(E)$ primárního záření X pro zvolené napětí a materiál anody rentgenové trubice, kterou lze určit např. s využitím již diskutovaného programu PyMCA či pomocí softwaru QXAS vyvinutém v laboratořích Mezinárodní agentury pro atomovou energii v Seibersdorfu [37]. Hodnoty $\sigma_{Fi}(E)$ účinného průřezu tvorby char. záření X linky i lze získat např. z databází NIST XCOM: Photon Cross Sections Database [38] či z knihovny Xraylib [39]. Třetím faktorem, jehož znalost je nezbytná pro výpočet $E_{i,ef}$, je transmisní funkce $T_E(E)$ primární optiky. Tuto funkci je možno určit jedním z možných způsobů již diskutovaných v souvislosti s metodou „*efektivního ohniska*“ (např. měřením geometrických konstant G_i).

Po určení funkcí $T_E(E)$, $I_0(E)$ a s využitím tabelovaných hodnot $\sigma_{Fi}(E)$ lze na základě vztahu (43) vypočítat efektivní energie $E_{i,ef}$ pro libovolné prvky, resp. jejich linky i char. záření X. Pro daný prvek může být tato hodnota $E_{i,ef}$ uvažována jako jediná excitační energie, čímž dojde ke zjednodušení problému excitace spojitým spektrem primárního záření X na případ monochromatické excitace. Pro kvantitativní vyhodnocení hloubkových profilů lze tedy nyní uplatnit jeden z možných způsobů uvedených v kapitole 8.1, např. je možno zcela analogicky aplikovat metodu přímé dekonvoluce [30]. Stejně tak lze využít proceduru kvantitativního vyhodnocení publikovanou v práci [27], která předcházela vzniku metody „*efektivního ohniska*“, a představuje tak její pozměněnou verzi pro případ monochromatické excitace. Postup kvantifikace tudíž obnáší stejné tři kroky jako u metody „*efektivního ohniska*“, přičemž nalezení $T_E(E)$ je již splněno. Následuje tedy kalibrace přístroje, což nyní znamená určení efektivních kalibračních parametrů $\eta_{i,ef}(E_{i,ef}, E_i)$ a $\sigma_{i,ef}^x(E_{i,ef}, E_i)$. Toto lze opět provést měřením standardních referenčních vzorků, jak již bylo popsáno na str. 48, a nafitováním výsledných hloubkových profilů rovnicí (45), která je analogií vztahu (8) udávajícího průběh intenzity $\varphi_i(E_i, x)$ char. záření X o energii E_i při monochromatické excitaci:

$$\varphi_i(E_i, x) = \frac{\varphi_0 \sigma_{Fi,ef} \eta_{i,ef} \rho_i}{2} \times \exp[-\mu_{in,ef}^* (x - x_0)] \times \exp\left[\frac{(\mu_{in,ef}^* \sigma_{i,ef}^x)^2}{2}\right] \times \\ \times \left[\operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + D + \mu_{in,ef}^* \sigma_{i,ef}^x{}^2 - x}{\sqrt{2} \sigma_{i,ef}^x}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x_0 + \mu_{in,ef}^* \sigma_{i,ef}^x{}^2 - x}{\sqrt{2} \sigma_{i,ef}^x}\right) \right]. \quad (45)$$

Výsledkem kalibrace je určení závislostí efektivních kalibračních parametrů $\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ na energii E_i char. záření X. Třetím krokem vyhodnocení je kvantifikace, a tedy nalezení koncentrací přítomných prvků. Vztah (45) je nutno opět rozšířit o korekci na absorpci záření X. Obsahuje-li vzorek n homogenních vrstev o tloušťkách D_k , bude celkové množství $\varphi_i(E_i, x)$ detekovaného char. záření X o energii E_i dáno součtem příspěvků ze všech n vrstev s opravou na absorpci ve vrstvách předcházejících, takže lze psát:

$$\varphi_i(E_i, x) = \sum_{l=1}^n \prod_{k=1}^{l-1} \exp(-\mu_{in,ef}^* D_k) \varphi_{l,i}(E_i, x), \quad (46)$$

kde $\varphi_{l,i}(E_i, x)$ je příspěvek od l -té vrstvy určený vztahem (45). Metoda „*efektivní energie*“ byla v práci [36] ověřena na základě kvantitativní konfokální μ -RFA dvou vícevrstevých polymerních standardů s nízkou hustotou (pod 1 g/cm^3), které byly speciálně připraveny za tímto účelem. První vzorek sestával z pěti vrstev dopovaných oxidem zinku střídavě oddělených čistou polymerní maticí. Druhý standard obsahoval střídající se vrstvy oxidů zinku a mědi. Koncentrace Cu a Zn ve všech vrstvách byly známy. Tloušťky vrstev těchto vzorků byly zjištěny pozorováním jejich tenkých příčných řezů optickým mikroskopem. Byla provedena rekonstrukce tlouštěk vrstev a koncentrací Zn a Cu v těchto vrstvách s využitím jak metody přímé dekonvoluce, tak i fitováním hloubkových profilů vztahem (46). Obě metody poskytly konzistentní výsledky tlouštěk a koncentrací s relativními odchylkami řádu jednotek %.

Bylo tedy prokázáno, že metoda „*efektivní energie*“ poskytuje správné výsledky v případě analýz vzorků s lehkými maticemi, které se vyznačují slabou samoabsorbpcí. Otázkou však zůstává její použitelnost pro vzorky s výraznější absorpcí. Aproximace „*efektivní energie*“ totiž zanedbává změnu distribuce primárního záření X s rostoucí hloubkou pod povrchem vzorku. Vlivem výraznější samoabsorpce dojde k významnějšímu potlačení nižších energií ve spektru primárního záření X, takže hodnota $E_{i,ef}$ se bude s rostoucí hloubkou zvětšovat. V důsledku toho dojde i ke změně kalibračních parametrů $\eta_{i,ef}$ a $\sigma_{i,ef}^x$ a hodnoty efektivního lineárního součinitele zeslabení $\mu_{lin,ef}^*$. Z tohoto důvodu může být metoda „*efektivní energie*“ nepoužitelná pro vzorky s větší hustotou, jako jsou např. některé pigmenty ve vícevrstvých malbách – platnost metody pro tyto typy vzorků zatím nebyla ověřena.

9. Příklad aplikace konfokální μ -RFA

V této kapitole je uvedena ukázka použití laboratorní konfokální μ -RFA, a sice analýza experimentálního vzorku v podobě obrázku dvou rybek namalovaného moderními temperovými barvami (UMTON Artistic Colors), který byl původně vytvořen za účelem výzkumu metodologie RFA analýzy maleb s využitím přenosných přístrojů pro RFA [40]. Výhodou tohoto vzorku je přítomnost několika vícevrstvých oblastí tvořených překryvem barev obsahujících různé prvky. Konfokální μ -RFA vybraného bodu na obrázku tak může pro účely metodiky posloužit jako praktický příklad aplikace této metody při zkoumání vícevrstvých vzorků maleb. Pro konfokální μ -RFA vzorku byl zvolen bod odpovídající pravé části spodní bubliny mezi oběma rybkami. Fotografie celého vzorku je v levé části obr. 24; oblast odpovídající analyzovanému bodu je označena červenou elipsou a je detailněji zobrazena na fotografii z mikroskopické kamery v pravé části obr. 24.

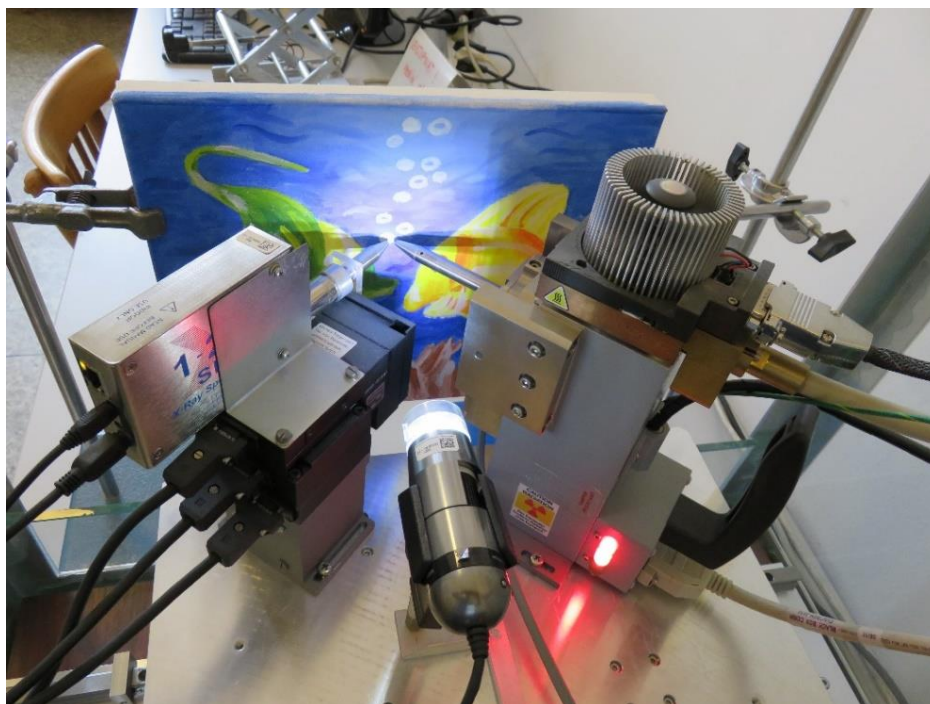


Obr. 24. Vlevo: fotografie celého obrázku dvou rybek. Vpravo: detailní fotografie analyzovaného bodu, nacházejícího se uprostřed konců primární (napravo) a sekundární (nalevo) polykapilární optiky.

Ze znalosti složení použitých temperových barev a na základě výsledků analýzy prvkového složení různě barevných částí obrázku metodou klasické RFA, publikovaných v práci [40], si lze utvořit představu o očekávatelných výsledcích, které by měla poskytnout konfokální μ -RFA. Vrchní vrstvu analyzovaného bodu (bílou bublinku) tvoří barva s výrazným obsahem Zn a pod ní se nachází modrá vrstva obsahující Co.

Konfokální μ -RFA výše popsaného vzorku byla provedena s využitím laboratorního přístroje zkonstruovaného na KDAIZ JFJI ČVUT v Praze [9]. Měřený obrázek byl uchycen z boku dvěma vertikálními stojany a umístěn svisle před výstupní konce polykapilárních optik tak, aby jeho povrch vzhledem k optikám svíral úhel 45° . Hrubým posunem kovové plošiny pro pohyb přístroje byly optiky přiblíženy k zájmové oblasti. Pomocí pozorování zvětšeného obrazu povrchu vzorku mikroskopickou kamerou byl následně jemným posunem kovové plošiny vybrán analyzovaný bod (viz obr. 24 vpravo). Postupem uvedeným v kap. 6 byla poté nalezena oblast signálu (počáteční $Z_{poč}$ a koncová Z_{konc} hloubková souřadnice). Ze zjištění absolutního rozsahu analýzy a s ohledem na velikost kroku posunu byla v programu zadána požadovaná hodnota N počtu měřených kroků hloubkového profilu. Na základě zhodnocení intenzity detekovaného signálu byla zvolena vhodná doba nabírání jednoho spektra.

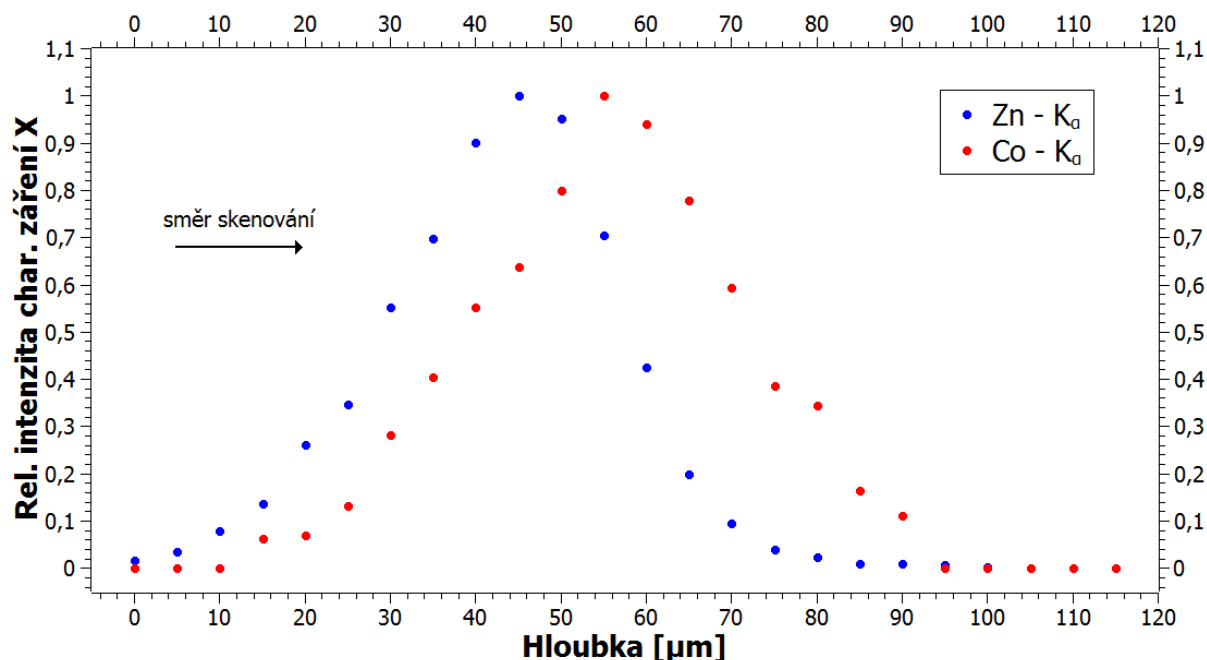
Konfokální μ -RFA tohoto vzorku tedy probíhala při napětí 50 kV a proudu 1 mA. Krok posunu aparatury byl $5 \mu\text{m}$ a doba měření spektra v jednom hloubkovém kroku činila 120 s. Absolutní rozsah měření byl $115 \mu\text{m}$, takže celkem bylo nabráno 24 spekter a celková doba měření tohoto hloubkového profilu dosáhla 48 minut. Na obr. 25 je fotografie uspořádání tohoto experimentu.



Obr. 25. Experimentální uspořádání při konfokální μ -RFA obrázku.

Postupem uvedeným v kapitole 7 bylo v programu PyMCA metodou „batch fitting“ zpracováno všech 24 naměřených spekter. Na základě identifikace přítomných prvků ve spektrech byl ve vytvořeném konfiguračním souboru zadán požadavek na fitování píků následujících dvou vybraných linek char. záření X: K_{α} (Co) = 6,93 keV a K_{α} (Zn) = 8,63 keV. Po provedení hromadného fitování naměřených spekter byl ve výstupním adresáři vygenerován soubor obsahující posloupnosti 24 hodnot čistých ploch píků těchto dvou linek char. záření X. Každý z těchto 24 členů posloupnosti vyjadřuje množství detekovaného char. záření X daného prvku v určitém kroku posunu konfokálního objemu pod povrchem vzorku. Znormováním těchto posloupností k číslu 1 a vynesení jejich závislosti na hloubce ve vzorku byl pomocí programu QtiPlot vytvořen výsledný hloubkový profil analyzovaného bodu (viz obr. 26).

Z výsledků uvedených na obr. 26 si lze povšimnout prokazatelného vzájemného posunu relativních intenzit K_{α} (Zn) a K_{α} (Co), který poukazuje na vrstevnatou strukturu měřeného bodu, přestože rozdíl maxim jejich intenzit není velký (jedná se o tenké vrstvy). Dále lze vidět, že nárůst relativní intenzity K_{α} (Zn) je strmější než nárůst intenzity K_{α} (Co). Tato skutečnost je způsobena zvětšující se hodnotou prostorového rozlišení (FWHM) s klesající energií char. záření X (viz kap. 5.2). Z výsledků měření je tedy možno usoudit, že vrchní vrstva obsahuje Zn a spodní Co. Hloubkové profily jednotlivých prvků získané pomocí konfokální μ -RFA tak potvrzují očekávanou představu o struktuře vrstev měřeného bodu.



Obr. 26. Výsledek konfokální μ -RFA analyzovaného bodu na obrázku dvou rybek.

Výše uvedená ukázka konfokální μ -RFA demonstruje velký praktický význam této metody při studiu složení a struktury vrstev analyzovaných vzorků. Již první práce popisující aplikaci konfokální μ -RFA při zkoumání vrstev pigmentů na malbách, která byla publikována v roce 2005 [7], nastínila do budoucna velký potenciál této metody. Při analýzách historických a uměleckých děl může měření hloubkových profilů pomocí konfokální μ -RFA představovat komplementární metodu ke klasickému odběru vzorků pro účely zjištění jejich stratigrafie, či jej zcela nahradit. Např. při výzkumu maleb s využitím konfokální μ -RFA lze neinvazivně rozlišit vrstevnatou strukturu použitých pigmentů či detekovat různé podmalby. Výsledky aplikace této metody tak mohou poskytnout důležité informace pro historiky umění či restaurátory s ohledem na případný vhodný restaurátorský zásah. Na základě detekce skrytých podpovrchových vrstev může konfokální μ -RFA posloužit i při odhalení případných falsifikátů uměleckých děl. Největší výhodou konfokální μ -RFA je její nedestruktivnost, která může být při výzkumu vzácných historických objektů a děl kulturního dědictví zásadní z hlediska výběru vhodné metody pro jejich studium.

10. Reference

- [1] W. Gibson, M. A. Kumakhov. Applications of x-ray and neutron capillary optics. *Proc. SPIE 1736, X-Ray Detector Physics and Applications*, 1993.
- [2] A. Bzhaumikhov, N. Langhoff, J. Schmalz, R. Wedell, V. I. Beloglazov, N. F. Lebedev. Polycapillary conic collimator for micro-XRF. *Proc. SPIE 3444, X-Ray Optics, Instruments, and Missions*, 1998.
- [3] B. Kanngießler, W. Malzer, I. 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*. 2003, 211, vyd. 2, s. 259-264.
- [4] W. Malzer, B. Kanngießler. A model for the confocal volume of 3D micro X-ray fluorescence spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, 60, s. 1334-1341.
- [5] K. Janssens, K. Proost, G. Falkenberg. Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocus beamline: characteristics and possibilities. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004, 59, 10-11, s. 1637-1645. ISSN 05848547.
- [6] A. R. Woll, J. Mass, C. Bisulca, R. Huang, D. H. Bilderback, S. Gruner a N. Gao. Development of confocal X-ray fluorescence (XRF) microscopy at the Cornell high energy synchrotron source. *Applied Physics A*. 2006, 83, vyd. 2.
- [7] B. Kanngießler, W. Malzer, A. F. Rodriguez, I. Reiche. Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, 60, s. 41-47.
- [8] B. M. Patterson, G. J. Havrilla. Three-dimensional elemental imaging using a confocal X-ray fluorescence microscope. *American Laboratory*. 2006, 38.
- [9] T. Trojek, R. Prokeš, R. Šefců, H. Bilavčíková, T. Čechák. Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017, 137, s. 238-242.
- [10] R. van Grieken, A. Markowicz. *Handbook of X-ray spectrometry*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, c2002. ISBN 0824706005.
- [11] Hamamatsu – Microfocus X-ray sources – Microfocus X-ray source L9181-02 [online]. [cit. 2016-09-07]. URL: <http://www.hamamatsu.com/jp/en/L9181-02.html>.
- [12] Oxford Instruments – Microfocus X-ray Systems - Pinnacles 50 kV Microfocus X-ray Source [online]. [cit. 2016-09-07]. URL: <https://www.oxford-instruments.com/products/x-ray-tubes-and-integrated-sources/microfocus-x-ray-systems/pinnacles-50kv-microfocus-x-ray-source>.

- [13] Excillum – Products and Services – MetalJet Sources [online]. [cit. 2016-09-05]. URL: <http://www.excillum.com/products-and-services/metaljet-x-raysources/metaljet-d2-70kv.html>.
- [14] Y. S. Chu, et al., Hard-x-ray microscopy with Fresnel zone plates reaches 40 nm Rayleigh resolution, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 92, 103119.
- [15] A. Snigirev, V. Kohn, I. Snigireva, B. Lengeler. A compound refractive lens for focusing high-energy X-rays, *Nature*, 1996, 384, č. 6604, s. 49-51.
- [16] K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby: Microscopic X-ray Fluorescence Analysis, John Wiley & Sons Ltd, 2000, ISBN 0-471-97426-9.
- [17] T. Sun, X. Ding. Determination of the properties of a polycapillary x-ray lens. *X-ray Spectrometry*, 2006, 35, č. 2, s. 120-124.
- [18] Moxtek – X-ray Products – X-ray Detectors – Si-PIN X-ray Detectors [online]. [cit. 2016-10-11]. URL: <http://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/XPIN-XT-X-ray-Detector-DET-DATA-1002.pdf>.
- [19] Complete X-Ray Spectrometer X-123SDD [online]. [cit. 2016-10-11]. URL: <http://amptek.com/products/x-123sdd-complete-x-ray-spectrometer-with-silicon-drift-detector-sdd/>.
- [20] R. D. Perez, H. J. Sánchez, M. Rubio, C. A. Perez. Analysis of thin intermediate layers by confocal μ -XRF. *X-Ray Spectrometry*, 2011, 40(1), s. 19-23.
- [21] I. Mantouvalou, T. Wolff, Ch. Seim, V. Stoytschew, W. Malzer, B. Kanngießer. Reconstruction of Confocal Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy Depth Scans Obtained with a Laboratory Setup. *Analytical Chemistry*. 2014, 86, s. 9774-9780.
- [22] V. A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, 62, vyd. 1.
- [23] PyMCA [online]. [cit. 2016-12-20]. URL: <http://pymca.sourceforge.net/index.html>.
- [24] XMI-MSIM [online]. [cit. 2017-01-02]. URL: <https://github.com/tschoonj/xmimsim/wiki>.
- [25] I. Mantouvalou, W. Malzer, B. Kanngießer. Quantification for 3D micro X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, 77, s. 9-18.
- [26] Ž. Šmit, K. Janssens, K. Proost, I. Langus. Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2004, 219-220, s. 35-40.

- [27] I. Mantouvalou, W. Malzer, I. Schaumann, L. Lühl, R. Dargel, C. Vogt, B. Kanngießer. Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2008, 80(3), s. 819-826.
- [28] B. Kanngießer, I. Mantouvalou, W. Malzer, T. Wolff, O. Hahn. Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2008, 23(6), s. 814-819.
- [29] I. Mantouvalou, T. Wolff, O. Hahn, I. Rabin, L. Lühl, M. Pagels, W. Malzer, B. Kanngießer. 3D Micro-XRF for Cultural Heritage Objects: New Analysis Strategies for the Investigation of the Dead Sea Scrolls. *Analytical Chemistry*. 2011, 83, s. 6308-6315.
- [30] P. Wrobel, M. Czyzycki. Direct deconvolution approach for depth profiling of element concentrations in multi-layered materials by confocal micro-beam X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*. 2013, 113, s. 62-67.
- [31] C. R. Vogel. Computational methods for inverse problems. Philadelphia: SIAM, 2002. ISBN 9780898715507.
- [32] I. Selesnick. Least squares with examples in signal processing. Connexions. 2013 Apr 17. [online]. [cit. 2017-01-24]. URL: <http://cnx.org/content/m46131/1.1/>.
- [33] K. Laclavetine, F. J. Ager, J. Arquillo, M. Á. Respaldiza, S. Scrivano. Characterization of the new mobile confocal micro X-ray fluorescence (CXRF) system for in situ non-destructive cultural heritage analysis at the CNA: μ XRF-CONCHA. *Microchemical Journal*. 2016, 125, s. 62-68.
- [34] D. Wegrzynek, R. Mrocza, A. Markowicz, E. Chinea-Cano, S. Bamford. Experimental evaluation of X-ray optics applied for microanalysis. *X-Ray Spectrom*. 2008, 37, s. 635-641.
- [35] T. Wolff, W. Malzer, I. Mantouvalou, O. Hahn, B. Kanngießer. A new fundamental parameter based calibration procedure for micro X-ray fluorescence spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011, 66(2), s. 170-178.
- [36] P. Wrobel, D. Wegrzynek, M. Czyzycki, M. Lankosz. Depth Profiling of Element Concentrations in Stratified Materials by Confocal Microbeam X-ray Fluorescence Spectrometry with Polychromatic Excitation. *Analytical Chemistry*. 2014, 86(22), s. 11275-1280.
- [37] IAEA. QXAS Quantitative X-ray Analysis System [online]. [cit. 2017-02-16]. URL: http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/IAEA-CMS-21_CD_web/PDF/CMS_21.pdf.
- [38] NIST. XCOM: Photon Cross Sections Database [online]. [cit. 2017-02-16]. URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/html/xcom1.html>.
- [39] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. S. del Rio, V. A. Solé, C. Ferrero, L. Vincze. The xraylib library for X-ray-matter interactions. Recent developments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011, 66(11-12), s. 776-784.

[40] T. Trojek, D. Trojková. Several approaches to the investigation of paintings with the use of portable X-ray fluorescence analysis. *Radiation Physics and Chemistry*. 2015, 116, s. 321-325.