НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

На правах рукопису

Дрозденко Михайло Олександрович

УДК 621.386.12

the

ФОРМУВАННЯ ЕЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В РЕНТГЕНІВСЬКИХ МЕТОДАХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Спеціальність 01.04.20 – фізика пучків заряджених частинок

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Сторіжко Володимир Юхимович,

доктор фізико-математичних наук,

академік НАН України

Суми - 2017

Вступ	. 5			
Розділ 1 Фізичні основи рентгенівського випромінювання	. 12			
1.1 Збудження рентгенівського випромінювання	. 12			
1.1.1 Збудження неперервного випромінювання	. 13			
1.1.2 Збудження характеристичного випромінювання	. 17			
1.2 Інтенсивність характеристичного рентгенівського	С			
випромінювання	. 19			
1.3 Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною	. 20			
1.4 Джерела рентгенівського випромінювання	. 22			
1.4.1 Рентгенівські трубки	. 22			
1.4.2 Синхротронне випромінювання	. 27			
1.5 Реєстрація характеристичних рентгенівських квантів	. 29			
1.6 Фактори, що впливають на характеристики рентгенівського				
випромінювання				
Висновки до першого розділу	. 31			
Розділ 2 Багатоцільова мікроаналітична рентгенівська установка	. 33			
2.1 Механізм збудження характеристичного рентгенівського	Э			
випромінювання пучками прискорених електронів	. 33			
2.2 Джерело електронів на базі катода прямого розжарювання	. 40			
2.3 Вакуумна система	. 48			
2.3.1 Система вакуумної відкачки	. 48			
2.3.2 Контролер виміру вакууму	. 50			
2.4 Розрахунок об'єктивної лінзи	. 53			

Зміст

2.5 Вплив електричного поля просторового заряду на фізичні

2.6 Методика та результати чисельного моделювання руху

2.6.1 Обґрунтування та використання метолу кінцевих

- 2.7
- 2.7.2

2.7.1

- 2.7.3
- 2.7.4
- 2.7.5 Оцінка геометричних розмірів плями електронного пучка 86
- 2.8
- 2.9 2.10
- Модель вторинної мішені для лабораторної установки 92 2.11
- - 3.1

 - 3.2 3.3

3.4	Прикладне використання рентгенфлуоресцентного аналізу 1	08
Висн	новки до третього розділу 1	19
Виснов	вки 1	21
Літерат	тура 1	23

Вступ

Актуальність теми. Останнім часом відбувається бурхливий розвиток рентгенівських методів дослідження, який пов'язаний зі створенням джерел когерентного рентгенівського випромінювання (PB) з рекордною яскравістю та досягненням в технології рентгенівської оптики. На жаль, габарити надмірно висока вартість та джерел синхротронного випромінювання не залишають шансів широкого їх використання в лабораторних умовах, клініках, промислових технологіях і ін. В цих умовах надзвичайно актуальною є розробка нових компактних джерел РВ з високою яскравістю та когерентністю. Розробка компактних джерел РВ активно ведеться як в напрямку підвищення параметрів рентгенівських трубок, так і в напрямках використання джерел на базі прискорювачів іонів, потужних лазерів та плазмових установок.

Для реалізації рентгенівських методів дослідження необхідним є джерело PB. На теперішній час основними джерелами PB є синхротрони, ізотопи та рентгенівські трубки. радіоактивні Але використання синхротронного випромінювання супроводжується надто високими фінансовими витратами, що не завжди є виправданим. Іншим недоліком синхротронів є неможливість проведення дослідження об'єктів, які не можна перемістити в лабораторію (настінний живопис, габаритні історичні пам'ятки тощо). В свою чергу, використання радіоактивних ізотопів потребує особливої уваги при обробці даних через постійну втрату інтенсивності джерела. Але головним недоліком є проблеми, що зумовлені зберігання, транспортування законодавчими вимогами щодо та ізотопів. Таким найбільш використання радіоактивних чином. розповсюдженими джерелами РВ є рентгенівські трубки.

В рентгенівських трубках іонізуюче випромінювання генерується через взаємодію електронного пучка з мішенню (анодом), а отже і

головною задачею при генерації РВ для дослідження матеріалів та речовин є формування електронних пучків.

Від параметрів електронного пучка, що генерує випромінювання в рентгенівській трубці, в значній мірі залежать аналітичні можливості обладнання для рентгенівського аналізу. При цьому різноманіття видів рентгенівських трубок забезпечує гнучкість при проведенні того чи іншого експерименту, але існують специфічні задачі, які потребують індивідуального підходу. Тому питання формування електронних пучків для збудження PB, створення лабораторних установок на їх основі та проведення рентгенівських методів дослідження є актуальними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відділі ядерно-фізичних досліджень Інституту прикладної фізики НАН України. Робота безпосередньо пов'язана з тематичним планом Інституту та є частиною наступних робіт: «Розробка науково-дослідних багатоцільової установки рентгенівського мікроаналізу Інституту прикладної фізики НАН України» (державний реєстраційний №0110U000721, термін виконання 20 -20 рр.); «Розроблення джерел рентгенівського випромінювання з високою яскравістю та створення на їх основі лабораторних установок для реалізації методів мікрорентгенофлуоресцентного аналізу, мікрорентгенівської дифракції, рентгенівської комп'ютерної мікротомографії» (державний реєстраційний №0110U004712, термін виконання 2010-2014 рр.). Частина експериментальної роботи була проведена в лабораторії Міжнародної агенції з атомної енергії в рамках міжнародних проектів: RER/8/015 «Використання ядерних методів для визначення характеристик і збереження пам'яток культурної спадщини в Європейському регіоні» та RER/0/034 «Оптимізація характеризації, збереження та захисту артефактів культурної спадщини». Здобувач брав участь у дослідженнях в якості відповідального виконавця.

<u>Мета і задачі роботи.</u> *Метою роботи є* – дослідження фізичних закономірностей формування електронних та рентгенівських пучків для задач рентгенівського аналізу та створення лабораторної установки на базі прецизійного джерела електронів.

Для досягнення поставленої мети у дисертаційній роботі розв'язуються наступні задачі:

• визначення оптимальних параметрів катодного вузла для отримання струму електронного пучка не менше 1 мА;

• розрахунок та моделювання електронно-оптичної схеми з можливістю фокусування пучка електронів на мішені;

• створення багатоцільової лабораторної установки для реалізації рентгенівських методів дослідження матеріалів та речовин;

• розробка та експериментальна апробація методики визначення чутливості рентгенфлуоресцентних спектрометрів;

• проведення експериментального дослідження об'єктів методами рентгенфлуоресцентного аналізу та рентгенівської радіографії.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси при формуванні електронних та рентгенівських пучків для реалізації рентгенівських методів аналізу матеріалів та речовин.

Предмет дослідження – параметри пучка електронів, який генерує рентгенівське випромінювання та практичне використання цього випромінювання.

Методи дослідження:

 метод скінчених інтегралів при формуванні електронного пучка;

метод рентгенфлуоресцентного аналізу;

• метод рентгенівської радіографії;

метод елементної чутливості рентгенфлуоресцентного аналізу;

• метод фундаментальних параметрів.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше запропоновано та експериментально реалізовано джерела електронів на базі модель триелектродного площинного вольфрам-ренієвого катоду непрямого розжарювання, яка відрізняється від раніше відомих можливістю змінювати геометрію розташування електродів.

2 Вперше теоретично встановлено експериментально та підтверджено оптимальні параметри розташування електродів катодного вузла для формування електронного пучка з метою отримання джерела рентгенівського випромінювання з високою яскравістю 3a умови максимізації часу життя площинного вольфрам-ренієвого катоду непрямого розжарювання.

3. Запропоновано модель рентгенівського спектрометра з вторинною мішенню, яка відрізняється від класичної моделі наявністю полікапілярних рентгенівських лінз в проміжках проходження рентгенівських променів. Це дозволяє значно підвищити аналітичні характеристики рентген флуоресцентних спектрометрів.

 Вперше застосовано елементну чутливість рентгенфлуоресцентних спектрометрів для порівняння аналітичних можливостей приладів.

<u>Практичне значення наукових результатів.</u> Під час виконання дослідження в ШФ НАН України було розраховано, змодельовано та реалізовано джерело електронів на базі площинного вольфрам-ренієвого катоду непрямого розжарювання з регульованою геометрією електродів. Це дозволило отримати нове джерело рентгенівського випромінвання з можливістю фокусування електронного пучка на мішені, яке стало основою багатоцільової установки з реалізованими

рентгенфлуоресцентним радіографічним та методами дослідження матеріалів та речовин. Результати, отримані при дослідженні особливостей електронних пучків, можуть бути формування використані при електронно-променевих розрахунках проектуванні приладів та та пристроїв.

Створено апаратуру та аналітичні методики можуть бути використані для дослідження різноманітних матеріалів та речовин, біологічних зразків, електронних компонентів, археологічних артефактів тощо. Вдосконалена методика порівняльного аналізу рентгенівських спектрометрів може бути використана для більш якісного підбору апаратури під конкретні об'єкти дослідження. Запропонована схема рентгенівського спектрометра з вторинною мішенню та полікапілярною оптикою має неабиякий потенціал не лише з аналітичної та дослідницької точок зору, але й з економічної, за умови комерційного виробництва.

Адаптовано та використано методику визначення товщини тонких шарів золота методом РФА.

<u>Особистий внесок здобувача.</u> Всі основні результати дисертаційної роботи отримані автором самостійно або за його безпосередньої участі. Постановка мети і завдань дослідження та обговорення одержаних результатів проводилися спільно з науковим керівником академіком НАН України В.Ю. Сторіжко, а також з к.ф.-м.н. О.М. Бугаєм.

Автор відіграв провідну роль у створенні багатоцільової лабораторної установки для реалізації рентгенівських методів дослідження матеріалів та речовин в ІПФ НАН України. В роботах [1] - [6] автором детально описано створену електронну гармату з площинним вольфрам-Досліджено ренієвим катодом непрямого розжарювання. процес формування електронного пучка при його проходженні від катоду до мішені для генерації РВ. Здобувачем визначено оптимальні параметри розташування електродів катодного вузла для формування електронного

пучка з метою отримання джерела PB з високою яскравістю за умови максимізації часу життя площинного вольфрам-ренієвого катоду непрямого розжарювання. Проведено апробацію джерела РВ для реалізації РФА та рентгенівської радіографії. В роботі [7] дисертантом було запропоновано обґрунтовано нову модель геометрії та рентгенфлуоресцентного спектрометра вторинною мішенню 3 та полікапілярної рентгенівської використанням оптики, на ЩО був отриманий відповідний патент. В роботі [8] здобувачем запропоновано та описано детальну методологію розрахунку елементної чутливості, яку можна застосувати до рентгенфлуоресцентних спектрометрів будь-якого типу як для кількісного РФА так і для порівняння аналітичних можливостей спектрометрів. В роботах [9], [10] автором адаптовано та використано методику визначення товщини тонких шарів золота через відношення інтенсивностей характеристичних ліній L_a/L_b. Визначено найбільш вірогідні товщини позолоти елементів з латуні.

результати роботи Апробація результатів дисертації. Основні доповідалися та обговорювалися на таких конференціях та семінарах: 61ша щорічна конференція по застосуванню рентгенівського аналізу «Denver X-ray Conference 2012» (м. Денвер, США, 6-10 серпня 2012), Європейська конференція з рентгенівської спектрометрії «EXRS-2012» (м. Відень, Австрія, 18-22 червня 2012), Європейська конференція з рентгенівської спектрометрії «EXRS-2014» (м. Болонья, Італія, 15-20 червня 2014), 2-я міжнародна науково-практична конференція «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, Україна, 27-30 серпня 2014) та Спільний семінар МЦТФ-МАГАТЕ «Досягнення в області рентгенівської апаратури і пристроїв для застосувань в області культурної спадщини» (м. Трієст, Італія, 13-17 червня 2015).

<u>Публікації.</u> Основні матеріали дисертації опубліковані у 10 наукових працях, з них 4 статті в реферованих наукових журналах (Вісник ХНУ, Хray Spectrometry, Журнал нано- та електронної фізики, Nanomaterials: Applications & Properties – 2016), 1 патент України, частина розділу в монографії «Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине» та 4 праці, що опубліковані як тези в збірниках наукових праць міжнародних конференцій.

<u>Структура та обсяг роботи.</u> Дисертаційна робота складається зі вступу, трьох оригінальних розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Обсяг дисертації складає 131 сторінка, у тому числі 52 рисунка та 13 таблиць. Список використаних джерел містить 84 найменування.

Розділ 1 Фізичні основи рентгенівського випромінювання

Вперше рентгенівське випромінювання (РВ) було зареєстровано Вільгельмом Рентгеном в 1895 році [11]. Було встановлено, ці промені здатні проникати крізь непрозорі предмети та їх здатність поглинатися в цих предметах тим вища чим більший порядковий номер поглинача в таблиці Менделєєва. Таким чином можна було отримувати інформацію про внутрішній склад та будову об'єктів.

1.1 Збудження рентгенівського випромінювання

РВ, що генерується за рахунок гальмування зарядженої частинки в електричному полі, називають гальмівним. В рентгенівських трубках виникає при бомбардуванні прискореними електронами матеріалу мішені. Потрапляючи в електричне поле ядра атома мішені прискорений електрон випромінює частину своєї кінетичної енергії в якості рентгенівського кванту.

$$hv = E_0 - E_1$$
, (1.1)

де h - стала Планка, ν - частота випромінювання, E_0 - початкова енергія електрона, E_1 - енергія електрона після взаємодії з електричним полем атома.

Таким чином гальмівне випромінювання має безперервний спектр з різкою границею з короткохвильового боку, таким чином $\lambda_{\kappa p}$ - критична мінімальна довжина хвилі. Це пов'язано з можливістю повної передачі кінетичної енергії електрона рентгенівському кванту. Згідно з (1.1):

$$\lambda_{\kappa p}[\mu M] = \frac{c}{V_{\kappa p}} = \frac{hc}{E_0} = \frac{hc}{eU_0} \approx \frac{1,24}{U[\kappa B]},\tag{1.2}$$

де c - швидкість світла, U_0 - напруга, що прискорює електрон.

У випадку, коли один з електронів атому мішені вибивається прискореним електроном, протоном чи іншою прискореною частинкою, квантом гальмівного або характеристичного (з більшою енергією іншого матеріалу) випромінювання, таким чином атом переходить у збуджений стан. Утворена вакансія заповнюється електроном з вищих енергетичних рівнів. Завдяки цьому процесу атом переходить у нормальний стан та випромінює так званий характеристичний квант, з енергією, що відповідає різниці енергетичних рівнів. Оскільки різниця між рівнями, а отже і енергія характеристичних квантів унікальна для кожного з елементів таблиці Менделєєва, то це випромінювання можна однозначно віднести до того чи іншого елементу. Таким чином воно його характеризує. Переходи електронів можуть бути без випромінювання, але в рамках даного такі дослідження переходу враховуються. Вірогідність не випромінювального переходу характеризується перерізом іонізації.

1.1.1 Збудження неперервного випромінювання

В роботах [12] та [13] показано енергетичний розподіл гальмівного випромінювання від товстої мішені. До теперішнього часу ці емпіричні роботи являються найбільш повними та показують наступний розподіл:

$$I(\nu)d\nu = i \left[aZ(\nu_0 - \nu) + bZ^2 \right] d\nu , \qquad (1.3)$$

де I(v)dv - інтенсивність безперервного спектру РВ в діапазоні частот (v,v+dv), i - струм пучка електронів, що бомбардує мішень, Z - атомний номер матеріалу мішені, V_0 - максимальна частота, вище якої інтенсивність дорівнює 0 (див. співвідношення (1.2)), a та b - константи, які залежать від атомного номера мішені, прискорюючої напруги та критичної довжини хвилі.

Другий доданок у виразі (1.3) набагато менший за перший, тому, зазвичай, їм нехтують.

Якщо провести заміну:

$$a' = a \frac{e^2}{2h^2}; \ b' = b \frac{e}{h},$$
 (1.4)

то отримуємо повну інтегровану інтенсивність:

$$I = i \left(a' Z U_0^2 + b' Z^2 U_0 \right).$$
(1.5)

Приблизне значення $b'/a' \approx 16,3 B$. Таким чином ефективність E_f переходу енергії електронного пучка в енергію рентгенівських квантів всіх можливих частот за умови (1.2) виражається наступним співвідношенням:

$$E_{ff} = \frac{I}{U_0 i} = a' Z (U_0 + 16, 3Z) .$$
 (1.6)

Значення коефіцієнту a' встановлене експериментально, та показано в роботі [14]: $a' = (1, 2 \pm 0, 1) \cdot 10^{-9}$.

В роботі Крамерса [15] представлено найбільш повне та успішне пояснення, з точки зору квантової теорії, всіх властивостей безперервного рентгенівського спектру. Використовуючи принципи відповідності, Крамерс знайшов наступний вираз для енергетичного розподілу безперервного рентгенівського спектру, генерованого з тонкої мішені:

$$I(v)dv = \frac{16\pi^2 A Z^2 e^5}{3\sqrt{3}m_0 U_0 c^3} dv, \quad v < v_0,$$

$$I(v)dv = 0, \qquad v > v_0,$$
(1.7)

де А - атомарна маса матеріалу мішені.

З урахуванням закону Томсона-Уіддінтона [16], а саме зменшення швидкості електронів в матеріалі товстої мішені, Крамерс виразив інтенсивність безперервного рентгенівського спектру для товстої мішені:

$$I(v)dv = \frac{8\pi e^2 h}{3\sqrt{3}lm_0c^3}Z(v_0 - v)dv , \qquad (1.8)$$

де *l* константа та приблизно дорівнює 6. Таким чином ефективність збудження рентгенівських фотонів, розрахована за законом Крамерса, відповідає $E_{ff} = 9,2 \cdot 10^{-10} ZU_0$. Що кількісно узгоджується з результатами експериментів Куленкамфа [17]: $E_{ff} = 15 \cdot 10^{-10} ZU_0$.



Рисунок 1.1 – Процес самопоглинання в мішені

Слід зазначити, що реальний розподіл неперервного рентгенівського спектру описується виразом (1.8) лише частково. Оскільки фактично не враховується самопоглинання рентгенівських квантів речовині мішені та ефект зворотного розсіювання електронів. Важливість точного опису безперервного рентгенівського спектру важко переоцінити. Спектральна інтенсивність відіграє вирішальне значення при застосування методів фундаментальних параметрів та матричних корекцій при кількісному рентген флуоресцентному аналізі.

В роботі [18] була запропонована методика для більш точного опису реального розподілу інтенсивності з рентгенівською трубки. Був врахований один з найголовніших факторів – самопоглинання, згідно зі схемою представленою на рисунку 1.1.

Якщо розглянути більш детально процес збудження PB, то видно, що перед тим, як вийти за межі речовини, в якій відбулося виникнення кванту, останній проходить певну відстань в межах цієї речовини. Таким чином, якщо розглянути точку P, в якій відбулася взаємодія, на відстані x від поверхні мішені, то кванти з інтенсивністю $i_{\psi,0}(\lambda)$ мають пройти відстань $x/\sin\psi$ до точки Q, де ψ - кут виходу PB з матеріалу. Тоді, згідно з законом Бугера-Ламберта, інтенсивність PB в точці Q буде:

$$i_{\psi}(\lambda) = i_{\psi,0}(\lambda) e^{-\frac{\mu_{A,\lambda}}{\sin\psi}\rho_A x}, \qquad (1.9)$$

де ρ_A - щільність матеріалу A, $\mu_{A,\lambda}$ - масовий коефіцієнт поглинання PB з довжиною хвилі λ в речовині A.

Таким чином вираз для інтенсивності безперервного PB з урахуванням самопоглинання квантів в речовині джерела прийме вигляд:

$$I_{\psi}(\lambda) = \int_{0}^{x_{\max}} I_{0,\psi}(\lambda, x) e^{-\frac{\mu_{A,\lambda}}{\sin\psi}\rho_{A}x} dx . \qquad (1.10)$$

1.1.2 Збудження характеристичного випромінювання

Одночасно з процесами гальмування прискореного електрону в матеріалі мішені, може відбутися пружна реакція з одним з електронів атому мішені. Результатом такої реакції, при наявності достатньої енергії у електрона, буде вибивання електрону з внутрішньої електронної оболонки атома, іншими словами відбудеться іонізація атома [19]. Надлишкова енергія іона буде відповідати енергії, необхідній для видалення електрону у стані спокою за межі атома. Таким чином, якщо буде вибитий електрон з K оболонки, то вакансію, що з'явилася може заповнити електрон з L оболонки. Цей перехід буде супроводжуватися виникненням кванту $K\alpha$ та вакансією в L оболонці атома. Якщо вакансія в K оболонці буде заповнена електроном з М оболонки, то виникне, так званий $K\beta$ квант. Вакансії, що з'явилися після переходу на K оболонку в L або M оболонці будуть заповнені з подальших електронних оболонок атома.

Характеристичними ці кванти називають через те, що для кожного хімічного елемента властиві свої, унікальні довжини хвиль для переходу на кожен з енергетичних рівнів. Ця енергія практично не залежить від хімічної сполуки, до якої входить елемент. Тому довжина хвилі може слугувати ідентифікатором хімічного елементу, іншими словами характеризувати його.

Назви характеристичних ліній відповідають:

 $K\alpha$: якщо вакансію на K оболонці заповнює електрон з L оболонки; $K\beta$: якщо вакансію на K оболонці заповнює електрон з M оболонки; $L\alpha$: якщо вакансію на L оболонці заповнює електрон з M оболонки; $L\beta$: якщо вакансію на L оболонці заповнює електрон з N оболонки;

*М*α: якщо вакансію на *М* оболонці заповнює електрон з *N* оболонки і т.д. [20]

Слід зазначити, що електрон може бути вибитий не тільки іншим електроном, а й квантом рентгенівського випромінювання. Це означає, що фотон, який виник в результаті переходу електрона з однієї енергетичної оболонки на іншу, може бути поглинутий всередині цього атома. Це призведе до виникнення, так званого, Оже електрону [21].

Таким чином виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання є результат іонізації внутрішньої електронної оболонки атома, що може з'явитися в наслідок взаємодії зарядженої частинки (таких як електрон, протон, α -частинка, тощо) або фотона з відповідною енергією з атомом. Вірогідність іонізації, або як ще називають переріз іонізації, внутрішньої оболонки хімічного елемента *i* електроном показана в роботах [22] [23]- [24] і відповідає:

$$Q_i = \pi e^4 n_s b_s \frac{\ln U}{U E_{c,i}^2} \tag{1.11}$$

де $U = E/E_{c,i}$ - перевищення напруги, що визначається як співвідношення початкової енергії електрона в кожній точці траєкторії до необхідної енергії для іонізації атома елемента i, $E_{c,i}$ - критична енергія виходу (або ще називають, як енергія зв'язку), n_s, b_s - константи для відповідної електронної оболонки:

$$s = K$$
: $n_s = 2, b_s = 0,35;$
 $s = L$: $n_s = 8, b_s = 0,25.$

Функція перерізу іонізацій Q_i суттєво залежить від перенапруги, та доходить до максимуму при $U \cong 3-4$ [25], [26].

Взагалі вірогідність іонізації внутрішньої оболонки атома зарядженою частинкою показана в роботі [27]:

$$\sigma_{s} = \frac{8\pi r_{0}^{2} q^{2} f_{s}}{Z^{4} \eta_{s}} , \qquad (1.12)$$

де $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-15} \ m$ - класичний радіус електрона, q - заряд частинки, Z - атомарний номер матеріалу мішені, f_s - коефіцієнт, що залежить від хвильової функції електронів для конкретної оболонки, η_s - функція енергії іонізуючої частинки.

У випадку електромагнітного випромінювання (рентгенівського або іонізація внутрішньої оболонки гамма), атома € результатом фотоелектричного ефекту. Цей ефект передбачає поглинання іонізуючого фотона та фотоелектричне вибиття електрона з атома, який при цьому залишається збудженому стані. Кінетична енергія вибитого V фотоелектрона складає різницю між енергією фотона hv та енергії зв'язку електрона Е_с (критична енергія виходу).

1.2 Інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання

Як зазначено вище, утворена електронна вакансія може бути заповнена як безвипромінювальним переходом, так і переходом з випромінюванням рентгенівського кванту. Вірогідність того, що вакансія в атомарному рівні або підрівні буде заповнена електроном шляхом радіоактивного переходу називають флуоресцентним виходом (утворюється флуоресцентний рентгенівський квант).

Інтенсивність флуоресцентного випромінювання значно залежить від природи його виникнення, як результат взаємодії атома з рентгенівським випромінюванням, електронами або зарядженим частинками.

1.3 Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною

Взаємодією рентгенівських або гамма фотонів з речовиною можна назвати процес поглинання або відхилення фотонів від початкового пучка. Головними чинниками, що впливають на процес взаємодії є тип мішені (електрон, атом тощо) та спосіб взаємодії (поглинання, відбиття тощо). Причому кожен з процесів не залежить один від одного та від природи виникнення початкового фотона. Імовірність кожного з цих багатьох конкуруючих незалежних процесів можуть бути виражені як переріз взаємодії на один атом, на один електрон, або одне ядро в матеріалі мішені. Таким чином, ймовірність того, що відбудеться взаємодія з матеріалом при проходженні фотонів крізь тонкий шар цього самого матеріалу складе суму всіх ймовірних перерізів взаємодій фотонів:

$$\sigma_{tot} = \tau + \sigma_R + \sigma_C + \dots, \tag{1.13}$$

де τ - вірогідність повного фотоелектричного поглинання (складається з ймовірностей взаємодії на *K*, *L* і т.д. оболонках), σ_R , σ_C - ймовірність когерентного та комптонівського розсіювання відповідно.

Якщо вираз (1.13) помножити на кількість атомів в одному кубічному сантиметрі поглинача, то отримуємо лінійний коефіцієнт послаблення на 1 *см*:

$$\mu^* = \sigma_{tot} \rho \frac{N_0}{A} . \qquad (1.14)$$

В свою чергу, масовий коефіцієнт поглинання $\mu(cm^2/r)$ відповідає відношенню лінійного коефіцієнта до щільності матеріалу мішені.

Таким чином, для тонкого (лінійні розміри пучка спів розмірні з довжиною хвилі), монохроматичного, паралельного рентгенівського пучка має місце співвідношення:

$$I = I_0 e^{-\mu^* t}$$
(1.15)

де *t* – товщина мішені.

Вираз (1.15) показує ослаблення інтенсивності пучка фотонів, що пройшов крізь однорідну однокомпонентну мішень. Якщо матеріал поглинача складається з різних хімічних сполук, то масовий коефіцієнт поглинання може бути приблизно вирахуваний з коефіцієнтів окремих хімічних елементів *і* наступним чином:

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} W_i \mu_i \quad , \tag{1.16}$$

де W_i - масова частка *i*-го елемента.

Слід зазначити, що даний вираз не враховує молекулярні, хімічні або кристалічні зміни в матеріалі в процесі виникнення сполук, тому (1.16) має похибку: при енергії фотонів більшу за 10 кеВ похибка складає менше 2%, але при малих енергіях (10-100еВ) – може становити до 100% [28].

У випадку, коли пучок рентгенівських променів має суттєві геометричні розміри, то слід враховувати геометричні фактори джерела та поглинача. В такому разі слід розділити початковий пучок на деяку кількість «тонких» пучків. Якщо мішень складна та багатокомпонентна, слід враховувати ефекти вторинного збудження рентгенівських фотонів. Але, загалом, залежність поглинання залишається експоненційною.

1.4 Джерела рентгенівського випромінювання

1.4.1 Рентгенівські трубки

Найбільш розповсюдженим джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівські трубки. Вони представляють собою електровакуумні прилади для отримання рентгенівських променів. Сучасні рентгенівські трубки будуються за принципами описаними Куліджем в 1913 році [29] та складаються з: захисного корпусу, електронної гармати, яка генерує потік електронів, спрямованих на анод, сам анод з тугоплавкого матеріалу та берилієвого вікна для виходу рентгенівських променів з вакуумного середовища [30].

Рентгенівські трубки розрізняють за:

способом отримання потоку електронів: з автоемісійним або термоемісійним катодом [31]. Головною перевагою перших є простота конструкції та дешевизна виготовлення (зазвичай представляють собою вольфрамовий тонкий V-образний дріт, крізь який пропускають струм), других - можливість використання матеріалів з меншою роботою виходу електронів, що дає можливість отримувати електронні пучки значної потужності (кілька десятків мА). Також існують іонні рентгенівські трубки, в яких вільні електрони виникають при бомбардуванні холодного катоду іонами. Але такі трубки не набули широкого розповсюдження для структурного аналізу речовини.

- часом випромінювання: постійні та імпульсні.

- величиною (площею) електронної плями на аноді: макрофокусні та мікрофокусні. В [32] показано типове

співвідношення потужності для мікрофокусних трубок до діаметру плями на мішені як $P[Bm] \approx D[_{MKM}]$.

- методом фокусування електронного пучка: електростатичні, магнітні, електромагнітні. [33]

- Типом геометрії: з бічним вікном, прольотною мішенню та кінцевим вікном.

Розглянемо більш детально рентгенівські трубки з різною геометрією, бо, здебільшого, від неї залежать фізичні властивості рентгенівського спектру, що випромінюється.

Геометрія з бічним вікном. Модель рентгенівської трубки з бічним вікном є найбільш старою та найбільш розповсюдженою серед інших для використання в енергодисперсійних рентгенівських спектрометрах. Такі трубки гарно показали себе як для високовольтних так і для високострумових операцій. На рисунку 1.2 показана принципова схема побудови даних пристроїв.

Зазвичай такі трубки працюють в діапазоні енергій від 5 кВ до 50 кВ та їх потужність може досягати 50 кВт. При цьому трубка охолоджується лише повітрям (без додаткового рідинного охолодження). Більш потужні (100 кВт та більше) потребують рентгенівські трубки рідинного охолодження катоду через те, що лише 1-3 % енергії електронів переходіть в енергії квантів випромінювання, інша енергія виділяється в якості тепла. Для охолодження використовують оборотну систему з охолоджуючою рідиною (зазвичай водою). Також одним з методів охолодження аноду є його обертання навколо своєї осі, таким чином точка локального нагріву постійно зміщується. Така схема охолодження широко розповсюджена серед медичних рентгенівських трубок (для стоматології тощо).

Енергетичний спектр рентгенівських квантів, що виходять крізь рентгенівське вікно здебільшого залежить від матеріалу аноду, кута нахилу аноду відносно вікна, прискорюючої напруги та від товщини та

матеріалу самого вікна. Матеріал аноду залежить від задач, які будуть вирішуватися при використанні даної трубки. Найбільш розповсюджені комерційні рентгенівські трубки мають аноди з Rh, Ag або W. Але використовують більш широкий перелік матеріалів, обмеженнями до яких є лише підтримання температурного режиму локального нагріву в точці взаємодії електронного пучка з анодом. Найбільш розповсюдженим матеріалом рентгенівських вікон є берилієва фольга завтовшки 50-250 мкм через наднизьке поглинання рентгенівського випромінювання.



Рисунок 1.2 – Рентгенівська трубка з бічним вікном

Слід зазначити, що спектр рентгенівських трубок, особливо для трубок з високою потужністю, не постійний та може змінюватися з часом. Це обумовлено випаровуванням матеріалів катоду (змінюється струм електронного пучка) та аноду (змінюються локальні кути).

Геометрія з кінцевим вікном. Конструкторська специфіка рентгенівських трубок з кінцевим вікном показана на рисунку 1.3. За принципом дії та параметрами трубки цього типу схожі на рентгенівські трубки з бічним вікном. Але головною перевагою даної моделі є те, що напрям руху рентгенівських квантів, що виходять крізь берилієве вікно, близький до нормалі аноду. Така геометрія допомагає мінімізувати самопоглинання квантів в матеріалі аноду, що особливо важливо для роботи з низькоенергетичним рентгенівським випромінюванням. [34] В таких трубках висока додатна напруга прикладається до аноду (катод знаходиться під потенціалом 0), що дозволяє мінімізувати ефект нагріву рентгенівського вікна електронами. Це дає можливість використовувати тонші берилієві плівки для виготовлення вікна, що також дає свій вплив при дослідженні низько енергетичних спектрів.



Рисунок 1.3 – Рентгенівська трубка з кінцевим вікном

Іншою перевагою даної моделі є те, що відстань від джерела рентгенівського випромінювання до досліджуваного зразку набагато менша ніж у трубок з бічним вікном.

Геометрія з прольотною мішенню. Конструкція рентгенівських трубок з прольотною мішенню основана на трубках з кінцевим вікном, але в цій схемі металева мішень-анод знаходиться паралельно та в безпосередній близькості до берилієвого вікна (рисунок 1.4) [30].

Таким чином прискорені електрони взаємодіють з тонкою мішенню, генеруючи при цьому рентгенівські кванти, які в свою чергу проходять крізь матеріал мішені без значних втрат (оскільки мішень тонка) та крізь берилієве вікно в зовнішнє середовище [35]. Зазвичай такі трубки містять в собі систему фокусування електронного пучка, задля отримання точкового джерела рентгенівського випромінювання. Що дозволяє успішно

використовувати такі трубки разом з полікапілярними рентгенівськими лінзами [36].



Рисунок 1.4 – Рентгенівська трубка з прольотною мішенню

В якості матеріалу аноду, зазвичай, використовують вольфрам, через його тугоплавкість. Товщина мішені залежить від напрямків використання трубки та коливається в межах від 5 мкм до 50 мкм. При цьому, задля забезпечення надійності такої конструкції (через тиск атмосфери), використовують берилієве вікно товщиною 0,25-0,5 мм. Тонка мішень передбачає використання слабоструменевих електронних пучків (до 100 Вт).

Така геометрія дозволяє значно зменшити рівень тормозного випромінювання в області низьких енергій через поглинання квантів матеріалом мішені.

Але, як показано в роботі [37], незважаючи на ці переваги такі трубки не ефективні при роботі з малою напругою через значне поглинання квантів в матеріалі мішені та незначну можливу інтенсивність порівняно з іншими видами рентгенівських трубок.

1.4.2 Синхротронне випромінювання

Синхротронне випромінювання, або як ще його називають магнітногальмівне, виникає в наслідок зміни траєкторії руху зарядженої частинки під впливом магнітного поля, що рухається в даному полі. До початку 1950-х років цей ефект розглядався, як паразитний, але дуже скоро стало ясно, що його можна використовувати, як джерело електромагнітного випромінювання з високою яскравістю [38]. Оскільки спектральний діапазон синхротронного випромінювання перекриває спектри починаючи з γ - випромінювання до радіохвиль, тому в рамках даної роботи будемо розглядати лише як джерело м'якого рентгенівського випромінювання [39][40] - [41].

Детальні огляди класичної та квантової теорій синхротронного випромінювання проведені в роботі Тернова [42]. Особливу увагу було приділено фізичним основам та принципам виникнення синхротронного випромінювання. Перші детальні роботи, щодо вивчення випромінювання, яке виникає при русі зарядженої частинки по круговій орбіті були зроблені Шоттом в 1907 році [43].

Схема типового синхротрона представлена на рисунку 1.5.



Рисунок 1.5 - Схема синхротрона

Основними елементами, що входять в склад такого прискорювального комплексу є: джерело електронів (або позитронів) та лінійний прискорювач 1, кільцевий попередній прискорювач 2, який розганяє частинки до енергії 100 МеВ. Основною «робочою» частиною синхротрона є накопичувальне кільце 3, яке формується за допомогою поворотних магнітів 4. Кінцеві станції 5, на яких проводяться фізичні експерименти показані як на рисунку 1.5.

випромінювання, Синхротронне ЯК правило, генерується на поворотних магнітах синхротронного кільця. Для збільшення яскравості синхротронного випромінювання використовують періодичну систему Розміщують електромагнітів. такі пристрої на прямих ділянках накопичувального кільця. Траєкторія електронного пучка всередині такої структури вигинається таким чином, що не відбувається загального зміщення від прямолінійного руху (рисунок 1.6). Під впливом останнього електромагніту електронний пучок відхиляється та продовжує рух в наступній прямолінійній ділянці.



Рисунок 1.6 – Генерація синхротронного випромінювання

Головною перевагою джерела синхротронного випромінювання є те, що воно поляризоване в площині кільцевого руху заряджених частин (ефект Соколова-Тернова [44]. Також важливою характеристикою синхротронного випромінювання є його когерентність [45], [46] через ультра-релятивістські швидкості заряджених частин (електронів, позитронів) [47].

На жаль, через високу вартість будівництва та обслуговування, в Україні не існує жодного синхротронного прискорювального комплексу.

1.5 Реєстрація характеристичних рентгенівських квантів

На теперішній час найбільш широко використовуються кремнієві малогабаритні детектори рентгенівського випромінювання. Типова структура такого детектора показана на рисунку 1.7. Детектор має структуру *p-i-n* діодного типу. Діод може пропускати електричний струм тільки в одному напрямку (механізм випрямлення).



Рисунок 1.7 – Структура кремнієвого детектора [48]

При подачі напруги на електроди струм може виникати лише в одному напрямку. Коли рентгенівський квант потрапляє в активну *i* зону виникає електронно-дірков пара, які під впливом електричного поля рухаються до електродів. Миттєве значення струму одиночного імпульсу пропорційне енергії падаючого рентгенівського, і, таким чином, енергію рентгенівських променів можна знайти шляхом вимірювання висоти імпульсу струму. Енергетично дисперсійні рентгенівські детектори використовують в комплексі з попереднім підсилювачем, підсилювачем та АЦП, для обробки даних за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення.

1.6 Фактори, що впливають на характеристики рентгенівського випромінювання

Найбільш розповсюдженим методом збудження рентгенівських променів в лабораторних умовах є використання рентгенівських трубок шляхом бомбардування аноду електронним променем. Вихідний спектр з рентгенівської трубки складається з двох основних компонент: гальмівного випромінювання, що утворюється процесами втрати енергії електрона в матеріалі анода та характеристичного, яке формується при збудженні та переході в нормальний стан атома матеріалу мішені.

Гальмівна здебільшого частина спектра характеризується високоенергетичним краєм, який визначається напругою прискорення електронного пучка (1.7) та інтенсивністю, яка залежить не тільки від струму електронного пучка, а саме кількості електронів, які взаємодіють з анодом, але й від форми та матеріалу аноду, з матеріалу якого виходять кванти. Через поглинання гальмівного випромінювання в матеріалі аноду, в рентгенівських трубках з бічним вікном анод встановлюють під кутом 6-8° для зменшення інтенсивності вихідного спектра в низько енергетичній частині. Загалом гальмівне випромінювання вважають паразитним через їх подальше когерентне відбиття від досліджуваного зразка, то дослідники намагаються максимально знизити його випромінювання. Одним з методів є використання моделі спектрометра з вторинною мішенню.

Характеристична частина спектра залежить лише від матеріалу аноду (мішені) та можливості електронного пучка перевести атом в збуджений стан для генерації цього характеристичного фотона.

З іншого боку час проведення рентгенфлуоресцентного аналізу з використанням макро- рентгенівського пучка не критичний, але при проведенні картування або конфокального аналізу, коли необхідно сканувати кілька тисяч точок, час стає надважливим фактором дослідження. Інтенсивність як гальмівного так і характеристичного випромінювання прямо пропорційно залежить кількості електронів, що взаємодіють з анодом (мішенню) за час проведення експерименту (струм електронного пучка).

Для проведення мікро- рентген флуоресцентного (картування, аналіз вкраплень тощо) та конфокального аналізу необхідно мати мікрорентгенівський пучок, який можна формувати шляхом використання коліматорів використання рентгенівських або шляхом лінз. Для рентгенівських трубок найбільш ефективним € використання полікапілярних лінз, але для отримання рентгенівського променя з максимальною яскравістю необхідно мати точкове (мінімально можливе) джерело рентгенівського випромінювання. З іншого боку, для проведення рентгенівської радіографії необхідно мати джерело рентгенівського випромінювання з особливими властивостями: точкове джерело або випромінювання з наближеними до паралельних променями.

Висновки до першого розділу

Найбільш розповсюдженим методом генерації рентгенівського випромінювання є результат взаємодії електронного пучка з матеріалом мішені. Це дозволяє отримати необхідні параметри рентгенівського випромінювання для конкретного експерименту.

Рентгенівські методи дослідження матеріалів потребують певних параметрів рентгенівського джерела. В свою чергу, найбільше поширення набули рентгенівські трубки через простоту конструкції та використання. Але для досягнення конкретної мети слід провести чітке формування електронного пучка під потрібну задачу.

Оскільки генерація рентгенівського випромінювання внаслідок взаємодії прискореного електрона з матеріалом мішені відбувається в напрямках гальмівного та характеристичного випромінювання, слід враховувати обидві складові отриманого спектру.

Від параметрів електронного пучка та геометричного розташування мішені, а також матеріалу самій мішені, в значній мірі залежить інтенсивність та енергетична характеристика первинного спектру.

Таким чином першочерговою задачею при проведенні рентгенівських методів дослідження стає формування електронного пучка в якості джерела рентгенівського випромінювання. Фізичні властивості первинного рентгенівського випромінювання визначають якість та можливості подальшого проведення неруйнівних рентгенівських методів дослідження.

Розділ 2 Багатоцільова мікроаналітична рентгенівська установка

2.1 Механізм збудження характеристичного рентгенівського випромінювання пучками прискорених електронів

Окремі спектральні лінії характеристичного рентгенівського випромінювання (ХРВ) генеруються при випромінювальних переходах електронів на вакансії у внутрішні електронні оболонки з зовнішніх. Вакансії утворюються прискореними зарядженими частинками, якщо їх кінетична енергія перевищує енергію зв'язку даної електронної оболонки. Переходи електронів в утворену вакансію з верхніх енергетичних рівнів відбувається спонтанно, так як процес йде з пониженням енергії атома. Різниця енергій початкового E_{n1} та кінцевого E_{n2} стаціонарного станів електрона може випромінюючи у вигляді фотона з енергій:

$$\varepsilon = E_{n1} - E_{n2} \quad . \tag{2.1}$$

Якщо вакансія утворилася в першому електронному шарі (з головним квантовим числом n = 1), то можливі випромінювальні переходи електронів з оболонок з головними квантовими числами n > 1 в утворену вакансію. При цьому генеруються характеристичні лінії *К*-серії. Окремі спектральні лінії утворюються переходами з різних енергетичних рівнів (рисунок 2.1).

На рисунку 2.1 суцільні горизонтальні лінії позначають середні енергії електронних шарів. Розщепленням енергетичних рівнів в даній схемі нехтується.

Решта серії ХРВ генеруються при заповненні вакансій в інших електронних шарах. *L*-серія виникає в результаті заповнення вакансій в *L*-шарі, тобто в електронних оболонках 2s і 2p.



Рисунок 2.1 – Схема виникнення спектральних ліній ХРВ *К*-серії (а) та *L* – серії (б)

З вищевикладеного випливає, що кожній серії характеристичного рентгенівського випромінювання відповідає гранична напруга збудження. Певна серія виникає в спектрі, коли кінетична енергія T_e прискорених частинок перевищить енергію зв'язку електронів у відповідному електроном шарі атомів матеріалу анода, тобто коли виконується нерівність:

$$T_e > |E_n| \tag{2.2}$$

де E_n - енергія атомного електрона в стаціонарному стані з головним квантовим числом *n* [49]. При виконанні нерівності (2.2) генерується ціла серія ХРВ, утворена випромінювальними переходами електронів на вакансії із стаціонарних станів з головними квантовими числами, що перевищують n (рисунок 2.1). Наприклад, якщо кінетична енергія T_e перевищить енергію зв'язку енергію зв'язку електронів в першому електронному шарі (електронній оболонці 1s) атома матеріалу мішені, то почнуть виникати вакансії в цьому *К*-шарі, а потім заповнюватися, відповідно до схеми на рисунку 2.1.а. Таким чином формується *К*-серія ХРВ. Якщо $T_e > |E_2|$, то утворюються вакансії в *L*-шарі атома мішені і формується *L*-серія ХРВ (рисунок 2.1.б).

3i структури енергетичних рівнів атомів випливає, шо 3i енергії прискорених частинок збільшенням спочатку відбувається генерування довгохвильових серій XPB. a потім все більш короткохвильових. Так як $|E_1| > |E_2|$, то *K*-серія ХРВ виникає при більш високих енергіях прискорених частинок, ніж *L*-серія для того ж хімічного елемента. [49]

Кількість рентгенівських квантів, що виникають в тонкому шарі завтовшки dx на глибині x в матеріалі:

$$dN = \omega \sigma(x) n dx dN_e(x) e^{\frac{-\mu x}{\cos \alpha}} \varepsilon \frac{d\Omega}{4\pi} , \qquad (2.3)$$

де ω - вихід флуоресцентного випромінювання; $\sigma(x)$ - перетин іонізації на глибині x, де електрон має енергію E(x); n - кількість атомів в одиниці об'єму; $N_e(x)$ - кількість електронів пучка на глибині x; μ коефіцієнт поглинання рентгенівського випромінювання; α - кут реєстрації або кут вихода фотона з мішені (рисунок 2.2); ε та d Ω ефективність та тілесний кут детектора.

На рисунку 2.2 схематично показана схема дослідження процесу генерації характеристичного рентгенівського випромінювання, де 1 – пучок електронів, 2 – мішень, 3 – рентгенівське випромінювання з тонкого шару dx, 4 – детектор, E_0 - початкова енергія електронів. Запропонована методика розрахунку зареєстрованих квантів шляхом розрахунку кількості квантів з тонких шарів матеріалу мішені. Таким чином повний вихід, що

реєструється детектором визначається інтегруванням виразу (2.3). При цьому потрібно врахувати, що існує деяка енергія електронів $E_{\kappa p}$, при якій електрон ще може викликати іонізацію атома мішені, та при енергії електрона меншої за критичну, останній вже не зможе вибити електрон з енергетичної оболонки атома.



Рисунок 2.2 – Геометрія експерименту

У виразі (2.3) враховується послаблення електронного пучка в міру проходження електронів через їх зворотне розсіювання та взаємодію з атомами мішені.

Як показано в [50], частка зворотне розсіяних електронів залежить від атомного номера Z і майже не залежить від енергії:

$$\eta = -0,0254 + 0,016 \cdot Z - 1,86 \cdot 10^{-4} \cdot Z^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} \cdot Z^3.$$
(2.4)

Оскільки між глибиною x та енергією електронів E на цій глибині є зв'язок через гальмівну здатність матеріалу S(E), то в (2.3) зручно провести заміну ndx = dE/S(E), де гальмівна здатність буде виражена в
одиницях виміру, звичайно використовуваних в ядерно-фізичних методах аналізу (10⁻¹⁵ eB4cm²/атом [51]:

$$dN = \omega \sigma(E) \frac{dE}{S(E)} dN_e(E) e^{-\mu \int_{E_0}^{E} \frac{dE'}{S(E') \cos \alpha}} \varepsilon \frac{d\Omega}{4\pi} .$$
 (2.5)

Оскільки $dN_e(E) = (1 - \eta) dN_e(E_0)$, де E_0 - початкова енергія електронів в пучку, то кількість фотонів, що генеруються одним електроном в шарі такої товщини, де електрон втрачає енергію dE, в тілесному куті 1 стерадіан:

$$Y(E)dE = \frac{dN_{\phi}}{dN_{e}d\Omega} = \frac{\varepsilon\omega}{4\pi} \frac{\sigma(E)}{S(E)} (1-\eta) e^{\frac{-\mu x(E)}{\cos\alpha}} dE \quad .$$
(2.6)

Повний вихід фотонів в тілесному куті 1 стерадіан, що генеруються одним електроном відповідає:

$$Y = \int_{E_0}^{E_{\kappa p}} \frac{\sigma(E)}{S(E)} (1 - \eta) e^{-\frac{\mu x(E)}{\cos \alpha}} dE \quad .$$
 (2.7)

Отриманий вираз (2.7) був використаний для розрахунку кількості реєстрованих квантів характеристичного рентгенівського випромінювання для *К*-серії міді. Для розрахунку перерізу іонізації *К*-оболонки використано вираз отриманий Бете [52]:

$$\sigma_{nl} = \frac{\pi e^4}{E_{nl}^2} Z_{nl} b_{nl} \frac{\ln(C_{nl} U_{nl})}{U_{nl}} , \qquad (2.8)$$

де $U_{nl} = E/E_{nl}$, E - енергія падаючого електронного пучка, E_{nl} - енергія зв'язку електронів в nl оболонці, Z_{nl} - кількість електронів в nl оболонці, b_{nl} та C_{nl} - параметри Бете для nl оболонки.

Для К-оболонки значення $b_k \cong 0,90$ та $c_k \cong 0,60 \div 0,75$ для легких атомів в енергій електронів $4 < U_k < 25$. Для міді $E_k = 8,979$ кэВ та інтервал енергій електронів, для якого справедливий вибір зазначених вище параметрів Бете, такий: 35 < E < 225 кэВ.

Коефіцієнт поглинання рентгенівських променів для Cu дорівнює $\mu = 458,7 \text{ см}^{-1}$ [53].

Гальмівну здатність матеріалу можна знайти одним з трьох можливих методів:

1) через гальмівну здатність матеріалу для протонів [51], що мають ту ж саму швидкість, так як гальмівна здатність залежить від швидкості, а не від енергії;

 зі співвідношення Бете для втрат енергії на одиниці шляху в матеріалі:

$$\frac{dE}{dx} = -2\pi e^4 n \frac{Z}{E} \left[\ln\left(\frac{E}{J}\right) - \frac{1}{2}\ln\left(2\right) + \frac{1}{2} \right], \qquad (2.9)$$

яке справедливе при $E_e < 50$ кеВ, де середній потенціал іонізації:

$$J = (9,76 \cdot Z + 58,5 \cdot Z^{-0,19}) \cdot 10^{-3} \text{ keB}; \qquad (2.10)$$

3) через довжину пробігу електронів в матеріалі за Канайє-Окаяме:

$$R_{KO} = \frac{0.0276 \cdot A \cdot E_0^{1.67}}{Z^{0.889} \rho} .$$
 (2.11)

Необхідно зазначити, що довжина пробігу електронів більше області генерації рентгенівського випромінювання, так як електрон для іонізації атома повинен володіти значною енергією (для міді значення мінімальної енергії електронів, при якій перетин іонізації залишається позитивним, а саме 13,8 кеВ для $C_k = 0,65$).

Якщо визначити гальмівну здатність із співвідношення Бете [52] з врахуванням виразу (2.10) для середнього потенціалу іонізації, вихід рентгенівського випромінювання дає інтеграл:

$$Y = -\frac{\varepsilon\omega}{8\pi} (1-\eta) \frac{Z_{nl} b_{nl}}{ZE_{nl}} \int_{E_0}^{E_{\kappa p}} \frac{\ln(C_{nl} U_{nl})}{\ln\left(\frac{E\sqrt{e}}{J\sqrt{2}}\right)} e^{\frac{\mu}{2\pi e^4 n z \cos\alpha} \int_{E_0}^{E} \frac{x dx}{\ln\left(\frac{x\sqrt{e}}{J\sqrt{2}}\right)}} dE \quad .$$
(2.12)

Для ε =1, ω =0,445, μ =458,7 см⁻¹, α =45°, J=313,9·10⁻³ кеВ, η =0,3024, n=8,48·10²² см⁻³ отримані дані згідно запропонованій методиці представлені в таблиці та порівняні з відомими з [53] для різних, найбільш показових енергій..

Табл. 2.1

Інтенсивність рентгенівського випромінювання з Cu, нормоване на 1 електрон електронного пучка

Напруга прискорення, кВ	15.5	20.2	25.2	30.1	35.2	40.0
Теоретичне значення, 10 ⁴ [53]	0.37	0.83	1.38	1.99	2.65	3.31
Експериментальне значення, 10 ⁴ [53]	0.412	1.09	1.97	3.13	4.32	5.84
Результати розрахунку, 10 ⁴	0.102	0.470	1.047	1.722	2.486	3.227

Результати розрахунку згідно запропонованій методиці для енергій електронного пучка $E_0 < 35$ кеВ можна розглядати лише як оціночні через недостатність даних для параметрів Бете. З таблиці видно, що при наближенні енергії до 40 кеВ, результати розрахунків згідно запропонованій методиці критично наближуються до приведених в літературних джерелах. Очевидно, що експериментальні дані вищі за теоретичні через недостатньо уточнені коефіцієнти та не враховані всі процеси збудження характеристичного рентгенівського випромінювання.

Отримані результати дозволяють оцінити потік рентгенівського випромінювання для бажаного електронного пучка зі струмом 1 мА.

2.2 Джерело електронів на базі катода прямого розжарювання

Розроблення джерела рентгенівського випромінювання з високою яскравістю та створення на їх основі лабораторних установок для реалізації методу рентгенфлуоресцентного аналізу (РФА), було поділено на такі етапи:

- розрахунок катодного вузла, як ключового елемента джерела рентгенівського випромінювання, розробка електронної гармати;
- розробка систем транспортування та фокусування електронного пучка, забезпечення високого вакууму в усіх високовакуумних блоках;
- створення елементів для практичного застосування джерела рентгенівського випромінювання з метою реалізації методів неруйнівного аналізу матеріалів.

Оскільки однією з головних задач, що вирішувалися в даній роботи, це створення точкового джерела рентгенівського випромінювання з можливим подальшим використанням полікапілярної рентгенівської

оптики, то була врахована необхідність використання лінзи для фокусування електронного пучка на мішені. Для реалізації поставленої мети було прийнято рішення сформувати сфокусований до діаметру близько 50 мкм електронний пучок струмом не менше 1 мА. Задля цього в якості основи майбутньої лабораторної установки був використаний виведений з експлуатації електронний мікроскоп PEM-101M (виробництва BAT «Selmi»). Таке рішення дало змогу використовувати вже наявні вакуумну камеру, систему вакуумної відкачки та камеру взаємодії з гоніометром без значних вдосконалень. Але головною проблемою PEM-101M є незначний струм електронного пучка (~50 мкА).

Для досягнення необхідного струму (~1 мА) електронного пучка та фокусування його на мішені-конверторі було розглянуто декілька варіантів, для кожного з яких було проведено розрахунки та комп'ютерне моделювання.

Ескізне креслення оптичної схеми джерела рентгенівського випромінювання (ДРВ) на базі електронного мікроскопа РЭМ-101 показане на рисунку 2.3.

Рекомендована електрична міцність поверхні ізолятора згідно літературних даних [54], що працює без пробою в вакуумі, складає $U_{p1} = 0,9 \text{ кB/мм}$. Поверхня ізолятора, що працює в діелектричній рідині, – $U_{p2} = 0,8 \text{ кB/мм}$. Найбільш прийнятним є керамічний матеріал на основі оксиду алюмінію Al₂O₃. Найбільш перспективною для виготовлення ізолятора є кераміка BK-94-1, що її рекомендовано для виготовлення високовольтних ізоляторів, які працюють з постійним струмом.

Виходячи з електрофізичних, хімічних та механічних властивостей оксидних керамік, визначено конфігурацію та геометричні розміри ізолятора.

Оскільки потенціал в ізоляторі розподіляється від катодного вузла до корпусу джерела електронів пропорційно об'ємному опору, найкращою

буде однокаскадна форма ізолятора у вигляді зрізаного конусу з максимальним потенціалом на катодному вузлі.



Рисунок 2.3- Принципова оптична схема ДРВ

Напруга живлення (низьковольтний потенціал розжарювання та високовольтний потенціал прискорення) катодного вузла повинна подаватися по високовольтному кабелю.

Для стабільної роботи джерела електронів та для запобігання електричним пробоям у внутрішню порожнину ізолятора має заливатися діелектрична рідина. Внутрішня порожнина ізолятора має бути герметично розділена від зовнішньої порожнини ізолятора, що працює в вакуумі.

Довжина поверхні ізолятора розраховується за формулою:

$$L = \frac{U_{\text{приск}}}{U_{p1}(U_{p2})},\tag{2.13}$$

де L – довжина утворюючої робочої поверхні зрізаного конуса в *мм*; $U_{приск}$ – прискорюючи напруга джерела електронів в *кВ*; U_{p1} – поверхнева електрична міцність ізолятора в вакуумі в *кВ/мм*; U_{p2} – поверхнева електрична міцність ізолятора в діелектричній рідині в *кВ/мм*;

Для зовнішньої поверхні (в вакуумній порожнині) $L_1 = 55,5$ мм.

Для внутрішньої поверхні (в порожнині діелектричної рідини) $L_1 = 62,5$ мм.

Для стабільної роботи джерела електронів приймаємо полуторний запас по довжині поверхні ізолятора. У зв'язку з цим твірна зовнішньої та внутрішньої поверхні конуса буде рівна відповідно 83,25 мм та 93,75 мм. Враховуючи те, що внутрішня поверхня ізолятора має значно більшу відстань до корпуса джерела електронів, розміри ізолятора визначаємо по зовнішній (вакуумній) твірній конуса.

В якості діелектричної рідини застосовуємо касторову олію, як найбільш доступний нейтральний матеріал з високою електричною міцністю.

Підведення напруг живлення на катодний вузол має здійснюватися по високовольтному кабелю через герметичний цоколь. Цоколь та катодний вузол мають бути такими самими, як у просвічуючих електронних мікроскопах, так як вони мають великі геометричні розміри, що дозволяє здійснювати відвід тепла від катодного вузла без застосування спеціального охолодження. Тип високовольтного кабелю вибирається виходячи з робочої напруги джерела електронів 50 кВ. Враховуючи те, що в джерелі живлення є трансформатор та у випадку електричних пробоїв в вакуумі напруга джерела зростає, необхідно обрати кабель з полуторним запасом за діелектричною міцністю, тобто не менше 75 кВ. Найбільш прийнятним є 4-х жильний кабель на 110 кВ 4КВЭЛ-110.

Розрахунки для системи корекції електронного пучка та об'єктивної лінзи були виконаний у відповідності з методиками, викладеними в літературі [55], [56]. Але система відхилення була згодом демонтована задля скорочення відстані між анодом та мішенню (об'єктом).

Розрахунок нитки розжарення катода виконано для типових діаметрів нитки розжарювання 0,15 та 0,2 *мм* у відповідності до методик, що їх викладено в літературі [57], [58].

Розрахунок густини струму емісії катода виконано у відповідності до методик, що їх викладено в літературі [59].

$$j_s = AT^2 e^{-\varphi e_{kT}}, \qquad (2.14)$$

де A - константа, що залежить від матеріалу катода, для вольфраму A = 60; T - температура катода; φ - робота виходу матеріалу катода, для вольфраму $\varphi = 4,5$ еВ; k - стала Больцмана $8,6 \cdot 10^{-5}$ еВ/К.

Залежність густини струму емісії від температури катода представлений в таблиці 2.2. Як видно, густина струму змінюється майже в 4 рази при зміні температури розжарювання катоду з 2600 К до 2800 К.

Залежність густини струму від температури катода

Температура катода Т, К	2600	2650	2700	2750	2800
Густина струму емісії j_s , A/см ²	0,74	1,126	1,67	2,495	3,629

Повний струм катода дорівнює $J_s = j_s S_{\text{поверхні волоска}} / 2$ (вниз емітує тільки половина поверхні катода), $S_{\text{поверхні волоска}} = \pi dl$:

Табл. 2.3

Залежність струму катода від його діаметру та температури

Температура катода Т, К	2600	2650	2700	2750	2800
Струм з катода J_s , мА, d0,15	0,26	0,395	0,588	0,876	1,06
Струм з катода J_s , мА, d0,2	0,34	0,527	0,784	1,17	1,41

Залежність терміну служби катода від його температури:

$$\tau = 4, 2 \cdot 10^{-4} \frac{d}{\mu}, T = 2600 \text{ K} \rightarrow \mu = 0, 27 \cdot 10^{-7}$$
, (2.15)

де *τ* - термін служби; *d* - діаметр волоска катода; *μ* - швидкість випаровування, що залежить від температури катода.

За такою методикою було розраховано термін служби катода для типових температурних режимів роботи. Результати розрахунку представлені в таблиці 2.4.

Результати розрахунку означають, що через досить короткий час буде необхідно змінювати катоди на нові.

Температура катода Т, К	2600	2650	2700	2750	2800
Термін служби <i>т</i> , год, d 0,15	227	99	62	27	18
Термін служби $ au$, год, d 0,2	302	132	82	36	24

Залежність терміну служби катода від температури катода

При чому швидке випаровування матеріалу катоду буде мати суттєвий вплив на параметри електронного пучка, що погано відлазиться на роботі всієї системи в цілому. Очевидно, що термін служби при критичних умовах (при температурах 2750 К та 2800 К) є надто коротким для проведення експериментів з дослідження матеріалів, але для попереднього дослідження електронно-оптичної системи можливе використання катодів V-типу прямого розжарювання.

Розрахунок струму, що виходить з гармати, при різних діаметрах постійної діафрагми

Розрахунок виконано за умови забезпечення на об'єкті струму 1 мА.

Радіус пучка, що входить до об'єктної лінзи, визначається внутрішнім діаметром екранної трубки, тобто розміром c = 6 мм. Це і визначає діаметр пучка, що входить до об'єктної лінзи – $\alpha_0 = 1,12 \cdot 10^{-2}$.

В такому випадку радіус постійної діафрагми повинен дорівнювати $r_{\text{діафр}} = 1,23 \text{ мм}$ (приймемо $r_{\text{діафр}} = 1,25 \text{ мм}$).

Апертура пучка, що виходить з гармати α_n , за прискорюючої напруги 50 кВ та струмі пучка $I_n \approx 1$ мА дорівнює $\alpha_n = 1, 4 \cdot 10^{-2}$ (визначено експериментально на приладі РЕМ-108 виробництва ВАТ «SELMI»).

Розглянуто два випадки:

1-ий випадок – діаметр постійної діафрагми дорівнює 2,5 мм; 2-ий випадок – діаметр постійної діафрагми дорівнює 2,0 мм.



Рисунок 2.4 – До розрахунку струму та апертури пучка з гармати

Розраховано силу струму електронного пучка для випадку постійної діафрагми діаметром 2,5 мм. Виходячи із залежності $I_0/I_n = \alpha_0^2/\alpha_n^2$, знаходимо струм, що виходить із гармати $I_n = I_0(\alpha_n/\alpha_0)^2 = 1,56$ мА.

На постійній діафрагмі буде виділятися тепло $P_{\text{нагр}} = 28 \text{ Br}$.

Аналогічно, для 2-ого випадку — Ø 2,0 мм. Апертура α_0 дорівнюватиме $\alpha_0 = e/110 = 9,09 \cdot 10^{-3}$, струм з гармати дорівнюватиме $I_n = 2.37$ мА, та тепло, що виділяється на діафрагмі відповідає $P_{\text{нагр}} = 68,5$ Вт.

Таким чином, в конструкції джерела рентгенівського випромінювання необхідно передбачити окремий блок діафрагми, що охолоджується водою для забезпечення стабільної роботи обладнання. Визначено діаметр кроссовера для наступних умов розрахунку: T = 2800 K; $j_s = j_0 = 3,629 \text{ A/cm}^2$.

1) Для
$$I_{rapмaru} = 1,56$$
 MA (постина длафрагма $\emptyset 2,5$ MM)
 $d_{\text{крос}} = \sqrt{\frac{4I_n}{j_s \pi}} = 234 \text{ мкм};$
2) для $I_{rapмaru} = 2,37$ мA (постійна діафрагма $\emptyset 2,0$ мм)
 $d_{\text{крос}} = \sqrt{\frac{4I_n}{j_s \pi}} = 288 \text{ мкм}.$

Згідно розрахунків, представлених в таблиці 2.4, вольфрамового катоду прямого розжарювання достатньо для проведення невеликої серії експериментів, але недостатньо для рутинного аналізу зразків. Крім того, емісійна здатність такого катоду буде нестабільна через досить швидке випаровування матеріалу. Тому наступним етапом стала розробка катодного вузла на базі гармати Пірса (п.2.4).

2.3 Вакуумна система

Одним з необхідних елементів розробленої системи є вакуумне обладнання, яке можна поділити на дві основні частини: систему вакуумної відкачки, що безпосередньо створює умови наднизького тиску, та систему виміру та контролю вакууму. Особливі вимоги до якості вакуумної системи висуває спіраль розжарювання нового катода (описаний в п. 2.7) через те, що вона вкрита оксидом алюмінію та швидко руйнується при розжаренні та поганих вакуумних умовах.

2.3.1 Система вакуумної відкачки

Через відсутність необхідності в растровій системі мікроскопу та задля підвищення швидкості відкачки вакуумної камери та колони,

остання була скорочена. Була вилучена растрова система з PEM-101M, яка не становить інтересу на даному етапі розробки багатофункціональної лабораторної установки на базі мікрофокусного рентгенівського джерела для реалізації методу РФА. Це дало можливість скоротити довжину колони на 20 см, але змусило переробити систему відкачки та контролю вакууму. Система контролю форвакууму не зазнала значних змін. Контроль високого вакууму був виконаний на базі вакууметра Varian 524-2. Він має ряд переваг порівняно з ПМІ-2, яка стояла раніше, найголовнішою з яких є те, що цей вимірювач має холодний катод та може працювати в умовах поганого вакууму, при цьому він не зазнає пошкоджень та має тривалий термін роботи.



Рисунок 2.5 – Схема вакуумної комутації

На рисунку 2.5 показана схема вакуумної комутації та індикатори контролю вакууму. Позначення на рисунку:

NL - форвакуумний насос;

NM - магніторозрядний насос;

VE1-VE5 - форвакуумні клапани, використовуються для відкачки на форвакуум на напуску атмосферного тиску;

VM1, VM2 - високовакуумні клапани, використовуються для підключення магніторозрядного насосу;

РТ1-РТ4 - лампові вимірювачі вакууму типу ПМТ;

VH - клапан для відсічки основної робочої камери та катодного простору;

W - клапан напуску атмосфери;

HV - вимірювач високого вакууму типу Varian 524-2.

Ця система дозволяє досягати робочого тиску за 1,5-2 години після проведення регламентних робіт в вакуумній камері, заміни катода тощо. Загалом, не зважаючи на те, що в вакуумній системі всі з'єднання виконані за допомогою гумових прокладок, залишковий тиск через 16 годин після зупинки відкачки становить 4-5 Па.

2.3.2 Контролер виміру вакууму

В процесі роботи над проектом були перевірені та налагоджені всі вузли системи вакуумної відкачки. Отриманий тиск був не гірше $4 \cdot 10^{-4}$ Па. Для ефективного контролю вакууму створено нову систему індикації вакууму. Індикація розташована на панелі керування та зручно відображає значення тиску в усіх контрольних точках.

Контролер вимірювання та індикації вакууму виконано на базі мікроконтроллера ADuC847A. Для живлення контролеру необхідна напруга +12B (300мA). Функціонально в склад контролера вимірювання та індикації вакууму входять:

- 8-ми канальний 24-х розрядний сігма-дельта АЦП, чотири канали якого приймають вхідні сигнали вимірюваних датчиків вакууму (типу

ПМТ). В зв'язку з тим, що діапазон вимірювальних сигналів знаходиться в межах 0-10мВ, на входах контролера використані буферні підсилювачі (AD8552) з коефіцієнтами підсилювання 100, що дозволяє отримати точність порядку декількох одиниць мкВ;

- 3-х провідний синхронний послідовний інтерфейс SPI, який використовується для підключення зовнішнього табло динамічної індикації. На табло відображаються дані з усіх чотирьох датчиків, причому індикація виводиться в одиницях тиску (Па), в діапазоні з 0 до 6 Па з точністю 3 знаки після коми, а вище 6 Па – 2 знаки після коми, система автоматично визначає який діапазон слід відображати для зручного розуміння оператором;

- інтерфейс RS232 (опціонально USB) дозволяє виводити на комп'ютер інформацію датчиків як в одиницях мВ, так і в одиницях Па. Інтерфейсні команди дозволяють проводити разовий/циклічний вивід показань, а також керувати яскравістю індикаторів.



Рисунок 2.6 – Типова крива градуювання для перетворювача ПМТ-4М

У зв'язку з тим, що в якості датчиків вакууму використовуються перетворювачі манометричні термопарні типу ПМТ-4М, які мають нелінійну залежність е.р.с. від тиску (представлено на рисунку 2.6). Залежність представлена в інструкції до використання та отримана емпіричним шляхом. Крива була апроксимована крива перетворювача ПМТ-4М та представлена як три функції третього порядку на різних проміжках е.р.с.. Вид апроксимації, що була застосована – регресія. Вона полягає в знаходженні параметрів деякої функції регресії, при якій графік цієї функції проходить в «хмарі» вузлових точок, забезпечуючи найменшу середньоквадратичне похибка їх подання. На відміну від інтерполяції, при регресії знайдена функція не дає точного значення ординат в вузлових точках - вона просто мінімізує похибка обчислень в цих точках.

Для вирішення завдань регресії була використана функція ядра програмного пакету MathLab Fit: Fit [data, funs, vars]. Ця функція шукає наближення для списку даних data методом найменших квадратів у вигляді лінійної комбінації функцій funs змінних vars. Дані data можуть мати форму {{xl, yl, ..., f1}, {x2, y2, ..., f2}, ...}, де число координат x, y, ... дорівнює числу змінних в списку vars.

Також дані data можуть бути представлені у формі {f 1, f 2, = ..} з однієї координатою, що приймає значення 1, 2 ... Аргумент funs може бути будь-яким списком функцій, які залежать тільки від об'єктів vars.

Таким чином були отримані наступні функції для вказаних нижче інтервалів.

$$P = 38,66181 - 22,90194 \cdot E + 5,40011 \cdot E^{2} - 0,45848 \cdot E^{3},$$

$$p = 6 \in [0,843;4,487];$$

$$P = 9,45641 - 1,94661 \cdot E + 0,15055 \cdot E^{2} - 0,00514 \cdot E^{3},$$

$$p = 170,83529 - 51,72285 \cdot E + 5,25365 \cdot E^{2} - 0,17895 \cdot E^{3},$$

де $E \in [9,314;10]$.

Саме така інтерпретація кривої є найбільш зручною та точної при програмуванні мікроконтролеру.

2.4 Розрахунок об'єктивної лінзи

В якості об'єктної лінзи для джерела рентгенівського випромінювання буде використана об'єктна лінза з параметрами полюсного наконечника $D_1 = 31 \text{ мм}, D_2 = 10 \text{ мм}; S = 4 \text{ мм}$ та розміром щілини S = 2 мм, що є типовою для РЕМ-101М.

Присутність щілини приводить до зменшення сферичних аберацій об'єктивної лінзи при роботі на великих робочих відрізках (WD), що призводить в свою чергу до зменшення діаметру зонду на мішені.

Розрахунок об'єктивної лінзи був зроблений для двох випадків:

1) без урахування роботи щілини;

2) з урахуванням роботи щілини.

Розрахунок об'єктивної лінзи без урахування роботи щілини для робочої відстані WD=60 мм добре описаний в літературі з електронної мікроскопії та для нашого випадку представлений нижче.

$$U_{50\,\rm KB}^* = 52440\,\rm B \ , \tag{2.16}$$

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f_{\text{OI}}}; f_{\text{OI}} = \frac{ab}{a+b} = 60 \text{ MM} , \qquad (2.17)$$

$$f_{\min} = 0.5\sqrt{s^2 + 0.45\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2} = 7.16 \text{ MM}$$
, (2.18)

$$\frac{f_{\text{раб}}}{f_{\text{min}}} = 8,4 \rightarrow \frac{NI_{\text{p}}}{NI_{0}} = 0,23 \cdot D_{cp}/s = 5, \ NI_{\text{p}} = 695 \text{ Авит}.$$



Рисунок 2.7 – Розрахунок об'єктної лінзи

$$M_{\rm on}^* = \frac{a - f_{\rm on}}{f_{\rm on}} = 7,9;$$
(2.19)

$$NI_0 = 3020$$
 Авит.

Розрахунок проведено для двох випадків, які описані вище, а саме для постійної діафрагми діаметром 2,5 мм та 2,0 мм. Відповідно геометрично зменшений розмір зонду дорівнює $d_{\text{геом}} = 29$ мкм та $d_{\text{геом}} = 36$ мкм, що відповідає технічному завдання для створення точкового джерела рентгенівського випромінювання – розміри пучка електронів на мішені до 50 мкм.

Індукція магнітного поля на вісі в точці О розраховано наступним чином:

$$B_0 = \frac{\mu_0 \cdot NI}{\sqrt{s^2 + 0,45D_{\rm cp}^2}} = 0,061\,{\rm T}.$$
(2.20)

Оптична сила лінзи визначено як:

$$k^{2} = 0,22 \cdot 10^{11} \frac{B_{0}^{2} d^{2}}{U^{*}} = 0,0736.$$
 (2.21)

Коефіцієнт сферичної аберації об'єктивної лінзи:

$$C_{\rm cch} = \frac{2 \cdot d}{\pi^3 \cdot (k^2)^3} = 1113 \,\,\text{MM.}$$
(2.22)

Розрахунок апертури об'єктивної лінзи ($\alpha_{\text{ол}}$) для двох випадків, як зазначено вище:

a)
$$\alpha_0 = 1,13 \cdot 10^{-2}$$
; $C = 6,0 \text{ MM}$, $\alpha_{\text{OII}} = c/f_{\text{OII}} = 10^{-1}$; (2.23)

6)
$$\alpha_0 = 9, 1 \cdot 10^{-3}; C = 4,86 \text{ MM}, \alpha_{OII} = c/f_{OII} = 8, 1 \cdot 10^{-2}.$$
 (2.24)

Розрахунок діаметру електронного пучка на мішені також розраховано для двох випадків постійної діафрагми та різних робочих відстаней. Головною відмінністю в розрахунках є кут об'єктної лінзи:

а) збільшення діаметру зонду за рахунок сферичної аберації:

$$d_{c\phi} = 0,5C_{c\phi} \cdot \alpha_{OI}^{3} = 556 \text{ мкм } d_{3OH, dy} = \sqrt{d_{reom}^{2} + d_{c\phi}^{2}} = 556 \text{ мкм.}$$
(2.25)
;
б) $d_{c\phi} = 0,5C_{c\phi} \cdot \alpha_{OI}^{3} = 295 \text{ мкм } d_{3OH, dy} = \sqrt{d_{reom}^{2} + d_{c\phi}^{2}} = 297 \text{ мкм.}$

Для робочої відстані WD=50 мм

$$f_{\text{ол}} = \frac{ab}{a+b} = 52,7 \text{ мм}.$$

 $\frac{f_{\text{раб}}}{f_{\text{min}}} = 7,36; \ \frac{NI_{\text{p}}}{NI_{0}} = 0,25; \ NI_{\text{p}} = 755 \text{ AB}; \ M_{\text{ол}} = 9,2^{*}.$

а) постійна діафрагма Ø2,5 мм; б) постійна діафрагма Ø2,0 мм. Геометричне зменшення розміру зонду дорівнює:

а)
$$d_{\text{геом}} = 25 \text{ мкм}$$
; б) $d_{\text{геом}} = 31 \text{ мкм}$;
 $B_0 = 0,066 \text{ T}$; $k^2 = 0,0862$; $C_{c\phi} = 692 \text{ мм}$.

Розрахунок діаметру електронного пучка на мішені з урахуванням кута об'єктної лінзи:

а)
$$d_{c\phi} = 0.5C_{c\phi} \cdot \alpha_{OJ}^3 = 346$$
 мкм ; $d_{30HJy} = 347$ мкм ;
б) $d_{c\phi} = 184$ мкм $d_{30HJy} = 186$ мкм ;

Аналогічно для WD=38 мм, WD=35 мм, WD=28 мм та інш..



щілиною при різних робочих відрізках WD

Табл. 2.5

WD, мм	0	7	14	21	28	35	38	50	60
I, A	1,73	1,48	1,3	1,18	1,095	1,02	0,99	0,92	0,86
АW _{ол} , (30 кВ)	1590	1360	1196	1085	1007	938	910	846	792
АW _{ол} , (50 кВ									
перерахунок)	2067	1768	1555	1410	1309	1219	1183	1115	1055
(а=500 мм)									
АW _{ол} , (50 кВ)									
розрахунок	2355	1548	1235	1050	949	859	823	755	695
(а=535 мм)									
АW _{ол} , (50 кВ)	Насич	240	320	360	360	360	360	360	360
розрахунок	(50H)	270	520	500	500	500	500	500	500

Результати розрахунку об'єктивної лінзи з урахування розміру WD

Розрахунок об'єктивної лінзи з урахуванням роботи щілини виконаний за методикою, описаною в [60]. Результати розрахунку представлені в таблиці 2.5

Таким чином коефіцієнт перерахунку складає $K = U_{50 \text{ kB}}^* / U_{30 \text{ kB}}^* = 1, 3$.

Розрахунок прольотної щілини для напруги прискорення *U*=50 кВ представлений нижче.

Для визначення ролі щілини в роботі об'єктивної лінзи розглянуто вид електронних траєкторій, які входять в дзвоноподібні поля різної сили паралельно до оптичної осі (див. рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Вид електронних траєкторій, які входять в дзвоноподібні поля різної сили паралельно до оптичної вісі

Згідно графіку на рисунку 2.8, робота щілини при WD=60, 50, 40, 30 та 20 аналогічна, так як на щілину в усіх випадках приходиться 360 Авит. AW_ш=360Авит; D₁=D₂=31 мм; s=2 мм. – параметри щілини.

$$L = \sqrt{s^2 + 0.45 \cdot D^2} = 20.9 \text{ MM}; \qquad (2.26)$$

$$B_{0 \text{ III}} = 0,0216 \text{ T}.$$

$$B_{Z9} = \frac{B_0}{1 + \left(\frac{Z}{d}\right)^2} = 0,012 \text{ T}; \quad B_{Z18} = \frac{B_0}{1 + \left(\frac{Z}{d}\right)^2} = 0,005 \text{ T}.$$

Розрахунок полюсного наконечника з урахуванням роботи щілини (U=50 кВ).

Для WD = 60 мм:

$$AW_{n.h.} = 695 \text{ AB}; d = 6,87 \text{ мм}; L = 14,32 \text{ мм};$$

 $B_0 = 0,061 \text{ T}; B_{Z_9} = 0,022 \text{ T};$
 $B_{Z_{18}} = 0,0077 \text{ T}; B_{0 \text{ общ}} = 0,066 \text{ T};$
 $B_{0 \text{ общ}} = 0,029 \text{ T}.$
щели

Робота щілини призводить до наступного:

1. Збільшується магнітна індукція B_0 на осі лінзи – з 0,061 T до 0,066 T.

2. Збільшується півширина поля *d* полюсного наконечника – з 6,87 мм до 8,5 мм.

3. Це призводить до збільшення оптичної сили об'єктивної лінзи, яка дорівнює

$$K^{2} = 0,22 \cdot 10^{11} \frac{B_{0}^{2} \cdot d^{2}}{U^{*}}.$$
(2.27)



Рисунок 2.10 – Розподіл магнітного поля в ОЛ з урахуванням роботи щілини (WD=60)

Збільшення оптичної сили лінзи призводить до зменшення сферичної аберації.

4. За рахунок допоміжного фокусування променя полем щілини зменшується розмір C, що призводить до зменшення апертурного кута об'єктивної лінзи $\alpha_{0.л.}$ та, відповідно, до зменшення діаметру зонда на об'єкті.

5.
$$K^2_{\text{п.н. сумм.}} = 0,22 \cdot 10^{11} = 0,132; \ \omega = \sqrt{1 + K^2} = 1,06.$$

Зменшення розміру С за рахунок фокусування щілини дорівнює:

$$y = \frac{1}{\omega} \frac{\sin \omega}{\sin \varphi} = 0,939$$
 при $\frac{z}{d} = 0 \rightarrow \varphi = 90^{\circ}.$

Таким чином, для постійної діафрагми Ø2,5 та Ø2,0.

Для випадку Ø2,5 отримуємо:

C = 5,63 мм - з урахуванням роботи щілини; $f_{0.n} = 60$ мм.

$$\alpha_{\text{о.л.}} = \frac{C}{f_{\text{о.л.}}} = 9,3 \cdot 10^{-2}; C_{c\phi} = \frac{2d}{\pi^3 (K^2)^3} = 238 \text{ мм};$$

 $d_{c\phi} = \frac{1}{2} C_{c\phi} \cdot (\alpha_{o.л.})^3 = 95 \text{ мкм};$

 $d_{\text{геом}} = 29 \text{ мкм}; d_{30\text{нда}} = 99 \text{ мкм}.$

Для випадку Ø2,0 отримано:

С=4,56 мм - з урахуванням роботи щілини.

$$\alpha_{\text{о.л.}} = 7, 6 \cdot 10^{-2}; C_{c\phi} = 238 \text{ мм};$$

 $d_{c\phi} = \frac{1}{2} C_{c\phi} \cdot (\alpha_{\text{о.л.}})^3 = 52 \text{ мкм};$
 $d_{\text{геом}} = 36 \text{ мкм}; d_{30\text{нда}} = 63 \text{ мкм}.$

Для WD=50 мм:

$$AW_{\text{п.н.}} = 755 \text{ Авит;}$$

 $B_0 = 0,066 \text{ T; } Bz_9 = 0,024 \text{ T;}$
 $Bz_{18} = 0,0084 \text{ T; } B_{0 \text{ m}} = 0,0216 \text{ T;}$
 $Bz_{\Pi,\Pi} = 0,012 \text{ T; } Bz_{\Pi,\Pi} = 0,005 \text{ T;}$
 $B_{0 \text{ общ}} = 0,071 \text{ T;}$
 $R_{\Pi,\Pi,\text{ сумм}}^2 = 0,135;$
 $\omega = 1,065; y = 0,934.$



Рисунок 2.11 – Розподіл магнітного поля ОЛ з урахуванням роботи щілини (WD=50 мм)

Для постійна діафрагма Ø2,5, C=5,6 мм - з урахуванням роботи щілини; $f_{\rm o.r.}=52,7$ мм.

$$\alpha_{\text{0.л.}} = \frac{C}{f_{\text{0.л.}}} = 1,06 \cdot 10^{-1}; C_{\text{сф}} = 210 \text{ мм};$$
 $d_{\text{сф}} = 125 \text{ мкм}; d_{\text{геом}} = 25 \text{ мкм};$
 $d_{\text{зонда}} = 127 \text{ мкм}.$

Для постійна діафрагма Ø2,0, C = 4,54 мм - з урахуванням роботи щілини $\alpha_{_{0.Л.}} = 8,6 \cdot 10^{-2};$ $d_{_{c\phi}} = 66$ мкм; $d_{_{reom}} = 31$ мкм; $d_{_{30Hda}} = 73$ мкм.

Аналогічні розрахунки для WD=40 мм, WD=30 мм, WD=20 мм



Рисунок 2.12 – Залежність діаметру зонду на об'єкті від робочого відрізку з урахуванням та без роботи щілини

а) діаметр постійної діафрагми Ø 2,5 мм ; б) діаметр постійної

діафрагми Ø 2,0 мм

Табл. 2.6

Підсумкові дані розрахунку об'єктивної лінзи з урахуванням роботи цілини для діаметру постійної діафрагми 2,5 мм

WD, MM	AW, заг	АW, п.н.	AW, щіл ини	<i>f</i> _{о.л.} , мм	К ² _{ОЛ}	<i>Ф</i> _{ОЛ}	$y \\ (z=0)$	С, мм	$\alpha_{\rm o.n.} = \frac{C}{f_{\rm o.n.}}$	С _{сф} , ММ	d _{геом} мкм	$d_{{ m c}\phi},$ мкм	d _{зонду} мкм
60	1055	695	360	60	0,133	1,06	0,939	5,63	9,3·10 ⁻²	238	29	95	99
50	1155	755	360	52,7	0,135	1,065	0,934	5,6	1,06.10-1	210	25	125	127
40	1172	812	360	44,4	0,155	1,075	0,923	5,54	1,24.10-1	160	21	152	153
30	1284	924	360	35,9	0,20	1,095	0,903	5,41	1,51.10-1	120	17	206	206
20	1390	1030	360	27	0,242	1,11	0,887	5,32	1,97·10 ⁻¹	96	12	368	368

Табл. 2.7

Підсумкові дані розрахунку об'єктивної лінзи з урахуванням роботи

WD, mm	AW, заг	АW, п.н.	AW, щіл	<i>f</i> _{о.л.} , мм	<i>K</i> ² _{ОЛ}	<i>Ф</i> _{ОЛ}	$y \\ (z=0)$	С, мм	$\alpha_{\text{O.A.}} = \frac{C}{f_{\text{O.A.}}}$	С _{сф} , ММ	d _{геом} МКМ	d _{сф} , мкм	<i>d</i> _{зонду} МКМ
60	1055	695	360	60	0,133	1,06	0,939	4,56	7,6.10-2	238	36	52	63
50	1155	755	360	52,7	0,135	1,065	0,934	4,54	8,6.10-2	210	31	66	73
40	1172	812	360	44,4	0,155	1,075	0,923	4,48	1,0.10-2	160	26	80	85
30	1284	924	360	35,9	0,20	1,095	0,903	4,39	1,2.10-1	120	21	109	111
20	1390	1030	360	27	0,242	1,11	0,887	4,31	1,6.10-1	96	15	195	195

цілини для діаметру постійної діафрагми 2,0 мм

2.5 Вплив електричного поля просторового заряду на фізичні параметри електронно-оптичної системи

При розрахунку параметрів електронно-оптичної системи для транспортування пучка заряджених частинок обов'язково слід враховувати просторовий заряд, складовими якого є самі частинки пучка. В нашому випадку просторовий заряд буде формувати зміну поперечного перерізу пучка при русі від катоду до мішені. Оскільки електронний пучок є сукупністю однойменних заряджених. частинок, всередині нього є просторовий заряд електронів, що створює власне електричне поле. З іншого боку, рухомі по близьким траєкторіях електрони можна розглядати як лінійні струми, що створюють власні магнітні поля. Електричне поле просторового заряду створює силу, яка прагне розширити пучок ("кулонівське розштовхування"), магнітне поле лінійних струмів створює силу Лоренца, яка прагне стиснути пучок. Розрахунок показує, що дія

заряду починає помітно позначатися просторового (при енергіях електронів в декілька кеВ) при токах в декілька десятих мА, тоді як "стягуюча" дія власного магнітного поля помітно проявляється лише при швидкостях електронів, близьких до швидкості світла-енергії електронів порядку MeB. Тому при розгляді електронних пучків. які використовуються в різноманітних електронних приладах, технічних установках, в першу чергу необхідно брати до уваги дію власного просторового заряду, а дія власного магнітного поля враховувати тільки для релятивістських пучків [61].

Основним критерієм умовного поділу електронних пучків на неінтенсивні і інтенсивні є необхідність врахування дії поля власного просторового заряду електронного пучка. Відомо, що чим більше струм пучка, тим більше щільність просторового заряду, сильніше розштовхування. З іншого боку, чим більше швидкість електронів, тим електронів на характері руху дія менше позначиться власного електричного поля пучка. Кількісно дію поля просторового заряду коефіцієнт характеризує просторового заряду _ первеанс, який визначається як:

$$P = \frac{I}{U^{3/2}},$$
 (2.28)

де *І*-струм пучка; *U*-прискорювальна напруга, що визначає енергію електронів пучка.

Помітний вплив просторового заряду на рух електронів в пучку починає проявлятися при $P > 10^{-8} \text{ A/B}^{\frac{3}{2}}$, до таких відносять інтенсивні пучки [62].

Неінтенсивні пучки малого перетину, часто називають електронними променями, що розраховуються за законами геометричної електронної оптики без урахування дії поля власного просторового заряду.

В нашому випадку, де I = 1 мA, та U = 30 кB первеанс складає $P = 1,92 \cdot 10^{-10} \text{ A/B}^{\frac{3}{2}}$. Таким чином, оцінка первеанса показала, що просторовим зарядом в нашому випадку можна знехтувати.

2.6 Методика та результати чисельного моделювання руху електронів в електронно-оптичній системі

2.6.1 Обгрунтування та використання методу скінчених інтегралів при формуванні електронного пучка

Метод скінчених інтегралів було вперше запропоновано Вейлендом у 1977 році [63] (у літературі цей метод відомий як FIT – the Finite Integration Technique). В теперішній час даний алгоритм в різноманітних модифікаціях широко використовується в акустиці, динамічний теорії пружності, при моделюванні електромагнітних полів, п'єзоелектричних ефектів та ін. На відміну від більшості чисельних алгоритмів, FIT використанні системи рівнянь Максвелла засновано на не В a в інтегральній диференціальній, формі. Дискретизація рівнянь здійснюється за двосітковою схемою: окрім основної сітки, яка покриває розрахункову область, формується вторинна сітка, що розміщена ортогонально до основної.

Механізм дискретизації рівнянь Максвелла полягає у послідовній заміні аналітичних операторів ротора та дивергенції їх дискретними аналогами, що дозволяє сформувати систему так званих сіткових рівнянь Максвелла [63]. Слід зазначити, що дискретні оператори несуть виключно топологічну інформацію та зберігають найважливіші властивості векторного поля у границях досліджуваного простору.

Метод FIT вигідно вирізняється своєю універсальністю, оскільки може бути реалізований як у часовій, так і в частотній області моделювання. Крім того, даний метод не накладає ніяких обмежень на тип

сітки дискретизації простору, яка використовується: поряд зі структурованою сіткою у декартовій системі координат підтримуються неортогональні сітки, що дозволяє проводити чисельне моделювання тривимірних конфігурацій систем будь-якої складності. Чисельний алгоритм FIT було успішно реалізовано в програмних пакетах CST MAFIA та CST StudioSuite.

Цей чисельний метод забезпечую універсальну схему просторової дискретизації, яку можна застосовувати при вирішенні різноманітних задач електромагнітного моделювання: від визначення компонентів статичного поля до високочастотних розрахунків у часовій та частотній областях. Нижче розглянуто основні особливості цього методу, та показано можливість його застосування для різноманітних способів розрахунку відносно об'єктів, які розглядаються в роботі.

На відміну від більшості чисельних алгоритмів, FIT засновано на використанні системи рівнянь Максвелла не в диференціальній, а в інтегральній формі:

$$\begin{cases} \oint_{S} D \cdot dS = \int_{V} \rho \cdot dV; \\ \oint_{S} B \cdot dS = 0; \\ \\ \oint_{I} E \cdot dl = -\frac{d}{dt} \cdot \int_{S} B \cdot dS; \\ \\ \oint_{I} H \cdot dl = \int_{S} j \cdot dS + \frac{d}{dt} \int_{S} D \cdot dS; \end{cases}$$

$$(2.29)$$

де *B*, *D* – індукції електричного та магнітного полів, відповідно; *E*, *H* – напруженості електричного та магнітного полів, відповідно; *S* – двовимірна замкнена поверхня, що обмежує об'єм *V*; *l* – замкнений контур, що обмежує поверхню *S*.

Для чисельного вирішення цих рівнянь необхідно визначити замкнену область розрахунку. Спеціальна сіткова система розбиває цю область на множину елементів або комірок сітки. Для простоти, розглянемо спочатку ортогональну сітку з гексагональною коміркою.

Просторова дискретизація рівнянь Максвела здійснюється по двосітковій схемі: ортогонально до основної будується додаткова сітка. Як видно з рисунку 2.13, компоненти напруженості електричного поля (вздовж ребер комірки) e та магнітної індукції (вздовж граней комірки) b розподіляються по первинній сітці G. В свою чергу, компоненти електричної індукція (вздовж граней комірки) d та напруженості магнітного поля (вздовж ребер комірки) h розподіляються по вторинній сітці \tilde{G} . На наступному етапі рівняння Максвела записуються окремо для кожної грані комірки, алгоритм даної процедури представлено на рисунку 2.14.



Рисунок 2.13 – Поля у комірці ортогональної сітки. *e_i*, *h_i* – компоненти напруженостей електричного та магнітного полів, відповідно,

b_j, *d_j* – компоненти електричної та магнітної індукції, відповідно

Закон Фарадея, що розглядається (замкнений інтеграл у лівій частині рівняння), може бути безпомилково переписано у вигляді суми чотирьох напруженостей. Відповідно, похідна за часом магнітного потоку,

визначеного по замкнутій грані комірки первинної сітки, утворює праву частину рівняння (див. рисунок 2.14).



Рисунок 2.14 – До алгоритму побудови сіткових рівнянь Максвела

Якщо повторити описану процедуру для всіх граней комірки, алгоритм розрахунку може бути представлено у матричному вигляді шляхом введення топологічної матриці *С* як дискретного аналога аналітичного оператора ротора:

$$\begin{pmatrix} & \ddots & \ddots & \\ 1 & \ddots & 1 & \ddots & -1 \\ & \ddots & \ddots & & \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e_{i2} \\ \cdot \\ e_{i4} \\ \cdot \\ e_{i3} \\ \cdot \\ e_{i1} \end{pmatrix} = -\frac{\partial}{\partial t} \cdot \begin{pmatrix} \cdot \\ b_n \\ \cdot \end{pmatrix} \equiv Ce = -\frac{\partial}{\partial t}b; \quad (2.30)$$

Якщо описану схему застосувати до закону Ампера на вторинній сітці, отримаємо відповідний дискретний оператор циркуляції \tilde{C} . Подібним чином дискретизація рівнянь дивергенції, які залишилися, дає дискретні оператори *S* та \tilde{S} , відповідні індукції, які належать до первинної та вторинної сітки, відповідно. Ці дискретні матричні оператори складаються лише з елементів 0, 1 та -1 та несуть виключно топологічну інформацію про систему, яка моделюється. Остаточно маємо повістю дискретизований набір так званих сіткових рівнянь Максвелла:

$$\begin{cases} Ce = -\frac{d}{dt}b, & \tilde{S}d = q, \\ \tilde{C}h = \frac{d}{dt}d + j, & Sb = 0. \end{cases}$$
(2.31)

Порівнюючи рівняння в двох варіантах запису, схожість між ними очевидна. Знов-таки, всі перетворення еквівалентні і не містять спрощень або припущень важливою особливістю метода FIT є збереження властивостей операторів градієнта, ротора та дивергенції у сітковому просторі:

$$\begin{cases} SC = \tilde{S}\tilde{C} = 0\\ C\tilde{S}^{T} = \tilde{C}S^{T} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} div \cdot rot \equiv 0\\ rot \cdot grad \equiv 0 \end{cases}$$
(2.32)

Слід відмітити, що використання навіть чисельних методів для просторової дискретизації може зумовлювати появу так званої довгострокової нестабільності. Однак, ґрунтуючись на існуючих базових співвідношеннях, FIT є стійким до проблем подібного характеру, оскільки набір сіткових рівнянь Максвелла забезпечує виконання збереження заряду і енергії [64]. Відсутність матеріальних рівнянь неминуче призведе до появи чисельної похибки в ході просторової дискретизації. Визначаючи необхідні співвідношення між напруженостями індукціями та електромагнітного інтегральні поля. ïΧ величини мають бути апроксимованими по довжині та по площі комірок, відповідно. Як наслідок, підсумкові коефіцієнти залежать від усереднених матеріальних параметрів та від просторової здатності сітки, та групуються до відповідної:

$$\begin{cases} \vec{D} = \varepsilon \vec{E} \\ \vec{B} = \mu \vec{H} \\ \vec{J} = \sigma \vec{E} + \vec{J}_{S} \end{cases} \begin{cases} d = M_{\varepsilon} e \\ b = M_{\mu} h \\ j = M_{\sigma} e + j_{S} \end{cases}$$
(2.33)

Тепер, за допомогою сформованих матричних рівнянь можна вирішити задачі розрахунку електромагнітних полів у дискретній області. Відмітимо, що топологічна та метрична інформація, що міститься в описаних рівняннях, має важливе теоретично, чисельне та алгоритмічне значення [63].

Нарівні з ортогональними гексагональними комірками, FIT може бути реалізовано і у випадку комірок універсального типу – топологічно неоднорідної сітки та сітки з тетраедральною коміркою. Застосування методу FIT для комірок універсального типу уявляє собою адаптацію узагальненого методу, описаного вище.

У випадку сітки в декартових координатах метод FIT може бути приведено до вигляду стандартної моделі метода скінчених різниць у часовій області Finite Difference Time Domain Method–FDTD). Однак, класичні FDTD методи суттєво обмежені використання драбинної апроксимації складних поверхонь. В той же час технологія ідеальної граничної апроксимації (Perfect Boundary Approximation – PBA [65]), яка застосовується в методі FIT, зберігає всі переваги структурованої декартової сітки, дозволяючи при цьому моделювати криволінійні об'єкти з високою точністю.

2.6.2 Триелектродне джерело електронів Пірса

Для отримання рентгенівського пучка з високою яскравістю необхідно мати стабільний пучок електронів зі струмом не менше 1 мА. В свою чергу це накладає вимоги на всі вузли, які використовуються в

стенді. Тому були оптимізовані та випробувані автономна система водяного охолодження об'єктивної та конденсорної лінз, блока стабілізації напруги та пристрою регулювання високої напруги. Проведена перевірка вузлів та систем електронного мікроскопу, які в подальшому знадобляться при створенні лабораторної установки для методу РФА.

Необхідно розглядати варіанти заміни базового вольфрамового катоду прямої дії на більш потужний та використовувати більш потужний блок живлення високої напруги. Тим самим можна підняти струм електронного пучка з 50 мкА (базове значення для PEM-101M) до кількох мА (встановлений блок живлення до 4 мА).

Був проаналізований варіант заміни стандартного вольфрамового катода прямої дії на більш потужний та ефективний катод, емісійна поверхня якого зроблена з пористого вольфрам-ренієвого сплаву.

Для ефективного використання нового катоду був проведений розрахунок та комп'ютерне моделювання траєкторій польоту електронів з урахуванням геометрії всіх електродів та частин колони електронного мікроскопу.

У загальному випадку, при побудові математичної моделі відомими вважаються геометрія електродів, які складають електронно-оптичну систему, їх потенціали і розподіл густини електронного заряду в області, обмеженої контуром електродів, значення струму пучка, розподіл густини струму на поверхні, що емітує, максимальний розкид електронів по енергії, середня енергія вильоту електронів і їх граничні кутові характеристики.

Побудувати модель формування електронного пучка для наведеної вище електронно-оптичної системи доцільно в циліндричній системі координат, а властивість аксіальної симетрії дозволяє спростити модель шляхом розгляду її в меридіанній площині. Враховуючи також симетрію відносно подовжньої осі, достатньо буде розглянути тільки одну з півплощин.
На рисунку 2.15 представлена типова аксіально-симетрична електрона гармата, де 1 – термокатод (U_K) , 2 – фокусуючий електрод (U_{ϕ}) , 3 – перший анод (U_{a1}) .



Рисунок 2.15 – Типова електронна гармата

Геометричне розташування електродів було прийнято таким, як показано на рисунку 2.15.

Алгоритм програми для розрахунків передбачає задання ключових геометричних точок у площині, порядку їх з'єднання та параметра щільності розбиття контуру. Саме розбиття і визначення координат точкових зарядів, що представляють елементарні ділянки, відбувається автоматично. Для попередження грубих помилок при завданні геометричних умов передбачено візуальний супровід результатів розбиття електродів.

Результати моделювання наведені на рисунках 2.16 та 2.17.

Притискну гайку можна використовувати як фокусуючий електрод. На рисунках 3.3, 3.4, U_{Γ} - це потенціал гайки кріплення гармати. З розрахунків та моделювання можна зробити висновки, що незначне (до 50 В) відхилення потенціалу цієї гайки від потенціалу гармати не призводить до значного фокусування пучка. Якщо підіймати цей потенціал до 100 В та вище, то спостерігається ефект «запирання» електронного пучка, тобто

виникає потенціальний бар'єр, який перешкоджає вильоту електронів в прискорювальну область поля електронно-оптичної системи.

Згідно розрахунків, виконаних в програмному пакеті «CST Particle Studio», була сконструйована та виготовлена притискна гайка та кріплення електронної гармати (рисунок 2.18).



Рисунок 2.16 – Траєкторія польоту електронів для потенціалів:

 $U_{K} = -30000 B$ $U_{\phi} = -30000 B$ $U_{a1} = -30000 B$ $U_{\Gamma} = -30000 B$



Рисунок 2.17 – Траєкторія польоту електронів для потенціалів:

 $U_{K} = -30000 B$ $U_{\phi} = -30000 B$ $U_{a1} = -30000 B$ $U_{\Gamma} = -30020 B$



Рисунок 2.18 – Система кріплення електронної гармати

Для живлення розжарювання катоду використано стандартний блок живлення катоду електронного мікроскопа, який має достатні параметри для розрахованої електронної гармати ($U_p \approx 6 B$; $I_p \approx 0,75 A$;) (Табл. 2.8).

Табл. 2.8

U_p	3,36	3,55	3,69	3,91	4,065	4,15	4,23	4,48
I_p	0,39	0,42	0,43	0,45	0,47	0,48	0,5	0,53
U_p	4,73	4,95	5,185	5,42	5,64	5,92	6,18	6,35
I_p	0,56	0,585	0,61	0,64	0,67	0,7	0,73	0,75

Вольт-амперна характеристика блоку живлення розжарювання катоду

Вольт-амперна характеристика блоку живлення розжарювання катоду показана на рисунку 2.19.



розжарювання катоду

Представлене джерело електронів задовольняє необхідним технічним умовам (емісійна здатність, строк експлуатації тощо) для проведення експериментів, але має ряд суттєвих недоліків:

 фіксована геометрія електродів гармати, що унеможливлює маніпулювання елементами гармати задля кращого фокусування. А через велику довжину (приблизно 50 см) прольотної трубки, спостерігалися великі втрати електронного пучка;

- неможливість використовувати стандартне для PEM-101M трьохдротове високовольтне з'єднання (необхідно 4 дроти: два для розжарювання катоду та два для фокусуючих електродів).

Ці обставини змусили розробити власний катодний вузол, використовуючи такий самий катод, як в гарматі, описаній вище.

2.6.3 Катодний вузол з вільною геометрією

Новий катод непрямого розжарення представлений на рисунку 2.20, в якому спіраль розжарювання вкрита оксидом алюмінію.



Рисунок 2.20 – Встановлений катод непрямого розжарювання

Як відомо це покриття швидко руйнується при роботі катоду в умовах поганого вакууму. Також умови підтримання високого вакууму обумовлені структурою емісійної поверхні, а саме металево пористий сплав вольфраму та ренію. Ці обставини зумовили нові вимоги для системи вакуумної відкачки та підтримки високого вакууму. При цьому з'явилась необхідність контролювати напругу та струм живлення нитки розжарювання в реальному часі. Але за умови ввімкненої прискорювальної напруги на існуючому блоці живлення це неможливо (немає можливості встановити вимірювальні прилади та ізолювати їх від корпусу блоку живлення). Це вимагає розробки нового блоку живлення катоду.

На існуючому блоці живлення було прийнято рішення контролювати напругу та струм непрямим способом, а саме контролювати напругу на ключі (транзисторі) підвищувального трансформатора. Через те зняті наступні залежності Uкат(Uключ) та Iкат(Uкат) (р 2.21), що дає можливість робити непрямий контроль напруги та струму на нитці розжарювання катоду:



Рисунок 2.21 – Залежності напруги на нитці розжарювання катоду від напруги на ключі та залежність струму нитки розжарювання від напруги

Як видно, залежності мають майже лінійний характер, що відповідає очікуваним результатам.

Ввімкнення нового катоду має бути поступовим. При першому ввімкненні напруга має бути не більше 4,5 В, а вакуум – не гірше ніж $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Пориста поверхня починає прогріватися та вивільняти абсорбований газ ("газувати"). Треба витримати 15-20 хв, за цей період вакуум погіршується до $3 \cdot 10^{-4}$ Па та має вийти на номінальний рівень $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Після цього можна підвищувати напругу розжарювання на 0,5 В (вакуум знову погіршиться) та знову чекати поки тиск не стане номінальним, зазвичай час нормалізації вакууму становить 15-20 хв. Кроки підвищення напруги слід робити поступово по 0,5 В до напруги 7,5 В. При максимальній напрузі катод має пропрацювати 5 хв, потім зменшити напругу до 6.5 В. Весь період першого прожарювання має займати не менше двох годин.

При цьому опір нитки розжарювання змінювався з 3 Ом, в холодному стані до 7.8 Ом, при максимально допустимому значенні напруги в 7,5 В.

Отримана стабільна емісія електронів з катоду, близько 640 мкА, при цьому напруга на підігрівачі була 6,5 В. Як з'ясувалося, емісія катоду залежить від напруги на нитці розжарювання, особливо це спостерігається при прогрітому катодному вузлі на напругах 6,2 В та вище. При перевищенні значення в 6,5 В емісія починає лавиноподібно зростати (1 мА та більше). Заявлена виробником емісія даного катоду до 25 мА.

Але стандартного блоку живлення розжарюванням виявилося недостатньо через його нестабільність при максимальній потужності, що ускладнювало роботу при тонких налаштуваннях емісійного струму. Був розроблений новий, більш потужний блок живлення спіралі розжарювання з приладами безпосереднього вимірювання струму та напруги.

2.7 Катодний вузол

2.7.1 Проектування катодного вузла

Електронно-оптична схема лабораторної установки має відповідати наступним умовам:

- гнучка система налаштування геометричних відстаней катод – анод, катод – фокусуючий електрод, фокусуючий електрод – анод;

- пучок електронів на вході в об'єктивну лінзу повинен мати діаметр не більше 6 мм;

- вісь пучка електронів має співпадати з віссю об'єктивної лінзи;

- контроль струму емісії електронів та пучка на мішені.

Моделювання такої системи передбачає відокремлений катод (рисунок 2.22) від фокусуючого електрода. Найбільш зручною моделлю в даному випадку є модель гармати Пірса. Вона дає можливість прийти до

двоелектродної системи (два дроти тільки для нитки розжарювання катоду), фокусування має відбуватися лише за рахунок геометричної конструкції тримача катоду, притискної гайки та фокусуючого елемента. Така модель катодного вузла була створена за допомогою програмного пакета «CST Particle Studio».





Параметри катоду: U_{ном}=6,3В; I_{ном}=0,9А Робочій тиск 10⁻⁵Па Емісійний струм до 20мА

Рисунок 2.22 – Катодний вузол

Зовнішній корпус катодного вузла був взятий зі стандартного катодного вузла PEM-101M. Система кріплення та ізоляції катоду, а також фокусуючий електрод були виготовлені на виробничих потужностях ІПФ НАНУ. Перші випробовування показали, що дана конструкція має свої недоліки. Найголовнішим з них був занадто великий відвід тепла, що не давало можливості катоду працювати в режимі обмеження струму просторовим зарядом, що є край необхідним для обраного катоду. В даному режимі в області емісійної поверхні створюється електронна хмара, з якої можна формувати пучок необхідного струму. Даний режим не руйнує пористу структуру катоду. Для вирішення цієї проблеми була проведена перфорація притискного кріплення катоду для отримання так званих теплових вікон.

2.7.2 Моделювання електронного пучка

Моделювання електронно-оптичної системи дало позитивні результати та дало можливість з'ясувати які відстані треба встановити катод, анод та фокусуючий електрод та на яку відстань заглибити емісійну поверхню.



Рисунок 2.23 – Моделювання прольоту електронного пучка крізь прольотну трубку 600 мм

На рисунку 2.23 показані варіанти заглиблення емісійної поверхні відносно фокусуючого електрода.

2.7.3 Тестування електронної гармати

Після встановлення даної конфігурації був змонтований керамічний зонд на відстані 70 мм від аноду так, як показано на рисункуРисунок 2.246. Торцева поверхня зонда була повністю вкрита залізною мішенню, приварений до якої дріт був виведений до міліамперметру. Тим самим модель була перевірена експериментально та були зняті емісійна характеристика катоду (показання струму бралися з високовольтного блоку живлення HCN140-35000) та струму пучка на зонді. В ході експерименту металева поверхня (мідь завтовшки 1 мм), з якої знімався струм була пропавлена електронним пучком. Далі пучок почав руйнувати керамічну трубку, що видно на рисунку 2.24.



Рисунок 2.24 – Керамічний зонд

Цей випадок дав можливість побачити, що діаметр пучка на відстані 70 мм від аноду (на цій відстані був встановлений керамічний зонд) складає приблизно 0.5 мм, що добре узгоджується з теоретичною моделлю.

З рисунку 2.24 видно, що траєкторія польоту електронів не співпадає з віссю прольотної трубки через похибки монтажу та допуски виробництва елементів катодного вузла. Для виправлення цього використовувалась електромагнітна система корекції траєкторії пучка (котушка відхилення електронного пучка).

Перші випробування проходження електронним пучком прольотної трубки показали результати, що представлені на рисунку 2.25.



Рисунок 2.25 – Проходження електронного пучка

В результаті експериментів з розрахованою та промодельованою геометрією була знята емісійна характеристика катоду І та струм пучка в центрі керамічного зонда І' (рисунок 2.25). В подальшому, після вдосконалення системи був отриманий струм на мішені 1 мА та більше, при чому відношення струму, знятого з мішені до емісійного струму (струму високовольтного блока живлення) склало не менше 0.8.

Даний експеримент показав, що вісь електронного пучка не співпадає з віссю електронно-оптичної системи (рисунокРисунок 2.24а). Це свідчить про те, що катод встановлений під кутом або фокусуючий електрод виконаний з деякими похибками.

Саме для виправлення такої ситуації в колонні РЕМ-101М встановлена система електромагнітної корекції траєкторії електронного пучка. Вона включає в себе дві електромагнітні обмотки для нахилу та зміщення відповідно. Якщо представити електронно-оптичну систему в декартових координатах та вісь Z направити вздовж напряму руху електронів, то система корекції пучка дозволяє переміщувати та відхиляти пучок в напрямках X та Y. Крізь кожну з електромагнітних котушок йде струм від -100 мА до +100 мА в залежності від необхідного положення пучка. Ця система керується з пульта.

Подальші експерименти з зондом діаметром 1,5 мм, встановленим в центр керамічної трубки (рисунокРисунок 2.24), показали, що існуючої системи електромагнітної корекції пучка достатньо для центрування електронного пучка. Але в цілому система виявилась занадто чутливою до положення ручки керування. Це стало причиною скорочення колони електронного мікроскопу.

2.7.4 Методи коригування траєкторії електронного пучка

Встановлена раніше конфігурація катодного вузла проявила себе як надійна та вдала конструкція, але всі елементи мають бути встановлені з великою точністю (похибка може бути не більше ніж 0.1 мм). Цей факт ускладнює монтаж всіх елементів катодного вузла. Для спрощення вибору параметрів для монтажу було проведено моделювання транспортування пучка електронів.





Рисунок 2.26 – Схема катодного вузла

Моделювання проводилося з урахуванням реальних геометричних розмірів системи транспортування пучка. Параметрами моделювання були величина заглиблення емісійної поверхні катоду від фокусуючого електроду (на рисунку Рисунок 2.26 позначена як h) та напруга між катодом та фокусуючим електродом.



Рисунок 2.27 – Залежність проходження струму від напруги зміщення та заглиблення катода

Розраховувалося проходження електронного пучка у відносній величині з усіма іншими фіксованими параметрами. При цьому відстань від катоду до мішені складає 50 см.

Моделювання показало, що трьохелектродна конфігурація має більш вигідні та універсальні властивості. Перш за все, потенціал зсуву дає можливість встановлювати елементи катодного вузла з доволі великою похибкою: ±0.5 мм і для отримання максимальної ефективності коригувати пучок в процесі роботи. На рисунку 2.27 відображено профіль проходження повного струму від катоду до мішені.

Базуючись отриманих результатах, виконані роботи **i**3 на вдосконалення транспортування електронного системи пучка, відпрацьована фокусування, зміщення коригування методика та електронного пучка. Окремо була налагоджена система переміщення мішені.

Опираючись на результати моделювання був розроблений блок живлення фокусуючого електрода для вдосконалення гармати Пірса. Експерименти з використанням блоку живлення показали високу ефективність роботи системи, але струм на мішені складає близько 70-80 % від розрахункового значення. Імовірно, це обумовлено струмами втрат, коронними розрядами та неврахуванням шорсткості деталей катодного вузла. Експериментальні та теоретичні результати показують високу щільність (до 0.1 А/мм²) струму на мішені за умови фокусування (діаметр менше 0.1 мм) електронного пучка. За умови використання масивної мішені необхідності в додатковому охолодженні мішені немає.

2.7.5 Оцінка геометричних розмірів плями електронного пучка

Система фокусування електронного пучка на виході з прольотної трубки (об'єктивна магнітна лінза) має достатню ефективність та показує стабільні результати. На жаль, на даний момент немає можливості

виміряти діаметр сфокусованого електронного пучка прямими методами через велику питому потужність електронного пучка. Це обумовлено відсутністю відповідного обладнання в камері взаємодії та високою густиною електронного струму. Але електронний пучок залишає сліди на поверхні мішені, що дозволяє оцінити діаметр порівнявши електронний пучок з лазерним променем.



Рисунок 2.28 – Результати руйнування мішені електронним пучком

Ця оцінка робилась з розрахунку того, що електронний пучок руйнує (рисунок 2.28) ділянки металевої пластини при потужності пучка починаючи з P = 12 Br (U = 20 кB, I = 0,6 мA). При потужності P = 30 Br (U = 20 кB, I = 1,5 мA) в металевій пластині завтовшки 1 мм утворюється наскрізний отвір діаметром до 1,5 мм. Виходячи із значення питомої потужності, яка потрібна для руйнування металів лазерним променем (10^{8} - 10^{9} Br/cm²) легко оцінити розмір пучка. Оцінка показує, що діаметр сфокусованого електронного пучка знаходиться в межах від 10 мкм до 65 мкм.

Таким чином був отриманий стабільний електронний пучок на мішені, з можливістю фокусування до розмірів ~50 мкм. Всі параметри електронного пучка (висока напруга, струм, геометричні розміри) можуть бути змінені оператором в ході експерименту. Обмеженнями, обумовленими високовольтним блоком живлення, є лише струм до 4 мА та напруга до 35 кВ.

2.8 Рентгенфлуоресцентний аналіз в вакуумі

Створена у ході роботи експериментальна установка дає можливість проводити рентгенівський флуоресцентний аналіз (РФА) речовини. Перші експерименти з РФА показали дуже велику чутливість спектрометра та низьку межу детектування хімічних елементів. Але була зареєстрована велика кількість елементів, які не входять до складу досліджуваних зразків (для дослідження були використані еталонні зразки). Це свідчить про те, що на даному етапі створення установки можливості проводити РФА дуже вузькі. Для реалізації якісного та кількісного аналізів з високою роздільною здатністю треба добре колімувати рентгенівські промені. Також експеримент показав недостатню швидкість аналого-цифрового перетворювача (АЦП), який використовувався для обробки спектрометричного сигналу. При вимірюванні рентгенівського спектру, збудженого безпосередньо електронним променем, АЦП відображає перевантаження та великий мертвий час (> 10 %) вже при струмі пучка 15-20 мкА. Це також обмежує можливості проведення ряду експериментів.

Обробка спектрів проводилась за допомогою програмного пакету РуМСА. Отриманий спектр показаний на рисунку 2.29.

Експеримент було реалізовано з використанням однієї конверторної мішені, тому на рисунку 2.29 видно значне фонове гальмівне випромінювання. Рентгенівський пучок не був колімований, тому первинним рентгенівським випромінювання були збуджені всі об'єкти, що знаходяться в камері взаємодії та потрапляли під дію рентгенівського випромінювання. Саме через це видно таку велику кількість елементів.



Рисунок 2.29 – Спектр рентгенівської флуоресценції від мідної мішені

Був зафіксований пік вісмуту, який осів на стінках камери на інших об'єктах (кріплення, тощо) при попередніх дослідженнях в камері. Це свідчить про високу чутливість системи до слідових кількостей хімічних елементів.

2.9 Рентгенфлуоресцентний аналіз в атмосфері

Для реалізації рентгефлуоресцентного аналізу в атмосферних умовах було розроблене та створене вікно для виводу первинного рентгенівського випромінювання з вакуумної камери в атмосферу. Таке вікно дає можливість проводити дослідження біологічних зразків або зразків, які неможливо помістити в вакуумну камеру через фізичні властивості або великі розміри. Наявність рентгенівського вікна розширює можливості створеної установки та дає можливість проводити експерименти з археологічними зразками, картинами та іншими артефактами культурної спадщини.

Креслення та реальний вигляд вікна зображено на рисунку 2.30.



Рисунок 2.30 – Вікно для виводу рентгенівського випромінювання з вакуумної камери в атмосферу

Конструкція вікна представляє собою притискну конструкцію з міді, в якій за допомогою гумових ущільнень встановлено плівку каптона завтовшки 25 мкм. Каптон широко використовується для виготовлення подібних вікон замість берилію. В нього висока механічна та термічна стабільність, а також високий коефіцієнт пропускання рентгенівського випромінювання. А через те, що каптон виготовляють з поліамідів, то матеріал вікна неможливо побачити на рентгенівському спектрі.

2.10 Рентгенівська радіографія

Під час виконання даного проекту в камері взаємодії була проведена підготовка камери для встановлення обладнання для проведення експериментів з рентгенівської радіографія Спільно з працівниками фірми «Телеоптика» змонтована флуоресцентна плівка типу DRZ-std, яка зазвичай використовується як рентгенівський екран в медицині. Також для проведення експерименту була встановлена аналогова відеокамера для реєстрації зображення на плівці. В подальшому зображення передається на 16-ти канальний аналого-цифровий перетворювач та через локальну мережу на персональний комп'ютер.

Попередньо проведені дослідження щодо впливу даного обладнання на тиск у камері. Оскільки встановлений катод має вольфрамову нитку розжарювання, покриту оксидом алюмінію, то тиск у камері відіграє дуже важливу роль у справній роботі самого катоду, тож вакуум має бути не гіршим за 10⁻⁴ Па. Саме тому були проведені дослідження, результати яких представлені нижче.

На рисунку 2.31 зображена залежність тиску від часу роботи вакуумних насосів. 1 та 2 плівки – DRZ-std та II - MCI Green400 відповідно. Як видно з залежності час відкачки системи до тиску 10⁻³ Па приблизно відповідає 20 хвилинам, що свідчить про те, що рентгенофлуоресцентна плівка та відеокамера не мають особливого впливу на роботу вакуумної системи.



Рисунок 2.31 – Залежність тиску в камері від часу роботи насосів

Дані цих експериментів дали змогу встановити обладнання для рентгенівської радіографія без встановлення додаткової системи вакуумної відкачки.

2.11 Модель вторинної мішені для лабораторної установки

Розроблена модель вторинної мішені для лабораторної установки.

Реалізація такої конфігурації дасть можливість зменшити фон, покращити параметри самої установки для пошуку слідових елементів. Така схема дозволяє створити мікрофокусну рентгенівську трубку з вторинною мішенню на основі полікапілярної рентгенівської оптики. Ідея цієї моделі показана на рисунку 2.32.

Така модель призначена для підвищення яскравості рентгенівського променя та надання можливості проводити мікроаналіз, картування або конфокальний аналіз рентгенофлуоресцентними спектрометрами, обладнаними вторинною мішенню.



Рисунок 2.32 – Оптична схема мікрофокусної рентгенівської трубки з вторинною мішенню

Відомий рентгенівський спектрометр з вторинною мішенню [66]. В даній конфігурації використовується рентгенівська трубка з молібденовим анодом та боковим вікном, вторинна мішень (в даній роботі показана комбінація кількох типів матеріалу вторинної мішені), вікно для зразка та кремнієвий детектор з високою роздільною здатністю. Установка виконана в 90-градусній просторовій геометрії, завдяки цьому можна спостерігати поляризацію випромінювання, що реєструється детектором.

Недоліками цього технічного рішення є те, що рентгенівське випромінювання не сфокусоване, що не дає можливості визначати просторовий розподіл хімічних елементів в зразку.

За прототип прийнятий поляризаційний рентгенівський спектрометр, що містить джерело гамма- або рентгенівського випромінювання, тримач зразка, детектор випромінювання з коліматором, спрямованим на зразок, спектрометричну апаратуру, вхід якої з'єднаний з виходом детектора. Спектрометр містить також розсіювач-поляризатор у вигляді частини сфери, в діаметрально протилежних точках якої розміщені джерело і детектор, перегородку з наскрізною щілиною, вісь якої проходить через джерело, причому перегородка розміщена між розсіювачем і тримачем зразка з можливістю пропуску випромінювання розсіювача на зразок через цілину. Тримач зразка виконаний з можливістю встановлення зразка на колі перетину сфери площиною, ЩО проходить через детектор перпендикулярно до осі щілини [67]. Спектрометр розміщений в захисній камері зi шлюзом для завантаження зразків. У спектрометрі випромінювання лінійно поляризується при розсіянні на прямі кути, які спираються на діаметри кіл в перетинах сфери, і при цьому поляризується. Переріз розсіяння прямує до нуля вздовж електричного вектора знижується випромінювання, i фон на порядок порівняно 3i спектрометрами без поляризації випромінювання. Світлосила підвищена в порівнянні з аналогами за рахунок великої поверхні мішені і великих апертур пучків у площинах розсіяння і перпендикулярно до осі щілини. Аналізується одночасно більше 30 елементів з порогами визначення 0,5-2 мг/кг. У РФА інтенсивність випромінювання елементів, що реєструються, залежить не тільки від концентрації, але і від поглинаючих властивостей зразків. У разі проб багатокомпонентного складу необхідно визначати коефіцієнти поглинання випромінювання. Проте, можливості прямого

вимірювання коефіцієнтів поглинання без застосування додаткового детектора або джерела випромінювання на аналогу і прототипі обмежені, що звужує функціональні можливості спектрометра. Для опромінення зразків «на просвіт» необхідно забезпечити доступ усередину захисного корпусу пристрою.

В основу корисної моделі покладено ідею вдосконалення рентгенівського спектрометра шляхом розширення його функціональних мішені підвищення можливостей, вдосконалення вторинної для відношення інтенсивності характеристичних ліній до інтенсивності фону та використання полікапілярних рентгенівських лінз.

Технічний результат запропонованої корисної моделі полягає в розширенні функціональних можливостей спектрометра за рахунок використання рентгенівської оптики у моделі спектрометра зі вторинною мішенню. Рентгенівський спектр після вторинної мішені складається з характеристичних ліній вторинної мішені, когерентно та некогерентно розсіяного гальмівного випромінювання та характеристичних ліній аноду (первинної мішені). Тим не менш, характеристичні рентгенівські промені вторинної мішені є основною складовою спектру не тільки через імовірність ліній домінуючу збудження характеристичних характеристичними фотонами первинної мішені, а й через те, що флуоресцентні фотони збуджуються випромінюванням неперервного спектру, енергія яких більша за енергію краю поглинання вторинної мішені. Саме через це покращується відношення піку характеристичного випромінювання до неперервного фону спектра.

Завдяки цим процесам Використання рентгенівської оптики, в свою чергу, дозволяє проводити мікроаналіз з високою просторовою роздільною здатністю. Інтенсивність рентгенівського випромінювання після вторинної мішені зменшується у 100-1000 разів через малий переріз іонізації. Без використання рентгенівської оптики вторинне джерело рентгенівського випромінювання необхідно колімувати так само, як і рентгенівський пучок

перед досліджуваним зразком. Це дає величезні втрати інтенсивності рентгенівського випромінювання. Через це така модель не використовується при мікроаналізі, картуванні або конфокальному аналізі.

Принцип дії корисної моделі полягає в наступному: електронна гармата 1 генерує сфокусований електронний пучок 2, який потрапляє на 3 анод (первинну мішень) та генерує первинне рентгенівське випромінювання. При цьому електронний пучок збуджує характеристичні лінії матеріалу аноду та гальмівне випромінювання. Перша полікапілярна лінза 4 фокусує рентгенівське випромінювання на вторинну мішень 5. На цьому етапі відбуваються процеси часткової монохроматизації, описані полікапілярною лінзою 6 вторинне рентгенівське вище. Другою випромінювання фокусується на досліджуваний зразок 7. Збуджене зі зразку характеристичне рентгенівське випромінювання реєструється детектором та спектрометричним трактом 8, після цього обробляється оператором.

З урахуванням того, що сучасні рентгенівські лінзи збільшують густину потоку випромінювання у 4-5 тис. разів, то використання запропонованої моделі дає можливість впровадити мікроаналіз з високою просторовою роздільною здатністю для рентгенівських спектрометрів з вторинною мішенню. Це дасть змогу зробити мікрофокусну рентгенівську трубку з кращими параметрами вихідного спектру, що вдосконалить аналіз домішкових елементів у зразках.

Дана модель може використовуватися для аналізу біологічних зразків за умови встановлення вікна для виводу рентгенівського випромінювання в атмосферу. Найбільш ефективним буде встановлення вікна після вторинної мішені, але це залежить від конструкції рентгенівського спектрометра.

Висновки до другого розділу

В ході проведення дослідження була проаналізована можливість використання вольфрамового катоду прямого розжарювання, та в результаті розрахунків його використання виявилось недоцільним через короткий термін служби при бажаному струмі.

Створена багатоцільова лабораторна установка для реалізації рентгенівських методів дослідження матеріалів та речовин з унікальним трьохелектродним джерелом електронів на базі площинного вольфрамренієвого катоду непрямого розжарювання з регульованою геометрією електродів. Була проаналізована топологія формування пучка в між електродному просторі, транспортування та фокусування його на мішені отримання яскравого джерела рентгенівського для високо випромінювання. Реалізовані наступні методи дослідження: рентгенфлуоресцентний аналіз та рентгенівська радіографія.

Запропоновано модель рентгенівського спектрометра з вторинною мішенню, яка відрізняється від класичної моделі наявністю полікапілярних рентгенівських лінз в проміжках проходження рентгенівських променів. Це дозволяє значно підвищити аналітичні характеристики рентген флуоресцентних спектрометрів.

Розділ 3 Результати експериментальних досліджень

3.1 Чутливість елементів рентгенівських спектрометрів

Ключовою характеристикою рентгенфлуоресцентних спектрометрів є чутливість, яка залежить від атомного номеру елементу. Цей параметр може бути використаний не лише як аналітична характеристика приладу, але й для безеталонного аналізу.



Рисунок 3.1 – Схема рентгенфлуоресцентного аналізу

Інтенсивність рентгенівського випромінювання, що реєструється детектором, за умови монохроматичності первинного рентгенівського випромінювання, та гомогенності зразка, можна виразити наступним чином:

$$I_{a}(E_{i}) = I_{0}G\sigma_{i}^{a}(E_{0})f_{ab}(E_{i})\varepsilon(E_{i})c_{a}\frac{1 - \exp\left[-\mu_{s}(E_{0}, E_{i})\xi\right]}{\mu_{s}(E_{0}, E_{i})}, \qquad (3.1)$$

де I_0 - інтенсивність початкового променя, G - геометричний фактор, $\sigma_i^a(E_0)$ - переріз іонізації, $f_{ab}(E_i)$ - коефіцієнт поглинання у повітрі, c_a - концентрація елементу a у зразку.

Таким чином можна виразити всі константи для даного конкретного спектрометра за певних умов та визначити їх як елементну чутливість:

$$S = I_0 G \sigma_i^a(E_0) f_{ab}(E_i) \varepsilon(E_i) . \qquad (3.2)$$

3.1.1 Визначення чутливості

Залежність чутливості рентген-флуоресцентного аналізу від атомного номеру Z можна визначити з використанням виразу для інтенсивності $I(E_z)$ піків характеристичного рентгенівського випромінювання на спектрі для одноелементного зразка [68]:

$$I(E_Z) = S(E_Z) \frac{1 - \exp(-\mu_{tot}\xi)}{\mu_{tot}} , \qquad (3.3)$$

де $S(E_z)$ – чутливість приладу до характеристичного рентгенівського випромінювання з енергією E_z ; ξ - товщина досліджуваного зразка; μ_{tot} повний масовий коефіцієнт поглинання, який визначається як $\mu_{tot} = \frac{\mu(E_0)}{\sin\alpha} + \frac{\mu(E_z)}{\sin\beta}$, де, в свою чергу, $\mu(E_0)$ - масовий коефіцієнт поглинання фотонів, які взаємодіють зі зразком, $\mu(E_z)$ - масовий коефіцієнт поглинання досліджуваних фотонів з енергією E_z , α та β кути падіння та детектування рентгенівського випромінювання; G геометричний фактор пристрою, який є константою та залежить лише від геометричних параметрів, розташування джерела фотонів, детектору, кутів та відстані до досліджуваного зразка, параметрів детектору тощо.

У випадку товстої мішені $\mu_{tot}\xi >> 1$ (для металевих зразків вважається товстою, коли $\xi > 40 \div 50$ мкм), вираз (3.3) набуває вигляду:

$$Int(E_Z) = \frac{S(E_Z)}{\mu_{tot}}.$$
(3.4)

Геометричний Проте, фактор G невідомим. чутливість € визначається для конкретного приладу, та за умови, що експерименти проводяться при однаковому розміщенні зразків, то G є сталою величиною, та її можна внести в S, як це показано в (3.2). Оскільки ми будемо нормувати чутливість на величину чутливості для одного з елементів в середині діапазону, наприклад для заліза, то можна прийняти G=1 Однак, ця константа не буде мати впливу на подальші розрахунки. В цьому випадку нормований на живий час експерименту t та струм рентгенівської трубки I вираз для чутливості $S(E_i)$ за елементом i набуває вигляду:

$$S(E_i) = \frac{P}{t \cdot I \cdot C} \left(\frac{\mu(E_0)}{\sin \alpha} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \beta} \right), \qquad (3.5)$$

де *P* - площа піку характеристичної лінії; *t* – живий час проведення експерименту; *I* – струм електронного пучка в рентгенівській трубці; *C* - концентрація досліджуваного елемента в зразку.

Для отримання залежності чутливості від атомного номеру були отримані спектри від зразків різного складу. Склад зразків підбирався таким чином, щоб не відбувалося накладення ліній спектру. Обробку спектрів зручно проводити з використанням програми QXAS AXIL. Пакет програмного забезпечення QXAS (Quantitative X-ray Analysis System - з система кількісного рентгенівського аналізу) являє собою англ. комплексну систему для кількісної оцінки спектрів, виміряних за допомогою енергетично дисперсіонних рентгенівських спектрометрів. Для піків характеристичних ліній визначення площ використовується

програмний пакет AXIL (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least-squares fitting - з англ. аналіз рентгенівських спектрів ітераційним методом найменших квадратів), який входить до складу QXAS.

Задавши необхідні параметри для типу фону та діапазону обчислень [69], отримуємо площі піків. Використовуючи ці дані, необхідно провести розрахунки чутливості згідно (3.5).

У якості прикладу, розглянуто розрахунок чутливості для заліза. На рисунку 3.2 представлений спектр від залізної мішені.



Рисунок 3.2 – Спектр від залізної мішені.

Зі звіту програми QXAS AXIL визначаємо, що площа піку $Fe - K\alpha$ дорівнює P = 5783170.

Для даного вимірювання параметри експерименту були наступні: t = 63,09 c, I = 41,39 мкA.

Ефективна енергія для збудження характеристичної лінії $Fe - K\alpha$, за умови, що прискорююча напруга рентгенівської трубки зі срібним анодом дорівнює 50 кВ, є $E_0 = 26,97$ кеВ.

Тоді, за умови, що досліджувана мішень представляє собою чистий зразок (концентрація заліза в зразку $C \rightarrow 1$), масові коефіцієнти поглинання дорівнюють $\mu(26,97)=11,02 \text{ см}^2/\Gamma$; $\mu(6,398)=71,1 \text{ см}^2/\Gamma$.

Підставивши значення в (3.5) отримуємо, що чутливість для характеристичної лінії $Fe - K\alpha$ для портативного спектрометру (дані використані з портативного спектрометра Niton XL3t) відповідає (враховуючи, що sin α =0,866; sin β =0,951, де α та β кути падіння та детектування рентгенівського випромінювання):

$$S(6,398) = 194 \cdot 10^6 \frac{\text{\phiot}}{\text{c} \cdot \text{mA}} / \frac{\Gamma}{\text{cm}^2}.$$
 (3.6)

3.1.2 Порівняння з комерційними установками.

Згідно описаної вище методики було проведено експериментальне вимірювання та розрахунок елементної чутливості поза межами вакуумної камери. Експеримент проводився з наступними однокомпонентними еталонними лабораторними зразками: Ті, Ni, Cu, Zn, Zr та Mo. Цього переліку зразків достатньо для визначення характеристики чутливості елементів установки для виявлення залежності в інтервалі енергій від 4 до 20 кеВ. Наразі, елементи, що мають більш високоенергетичні лінії *К*-серії не можуть бути досліджені за К-лініями через наявність срібного аноду ($E_{K-\alpha}^{Ag} = 22,103 \ \kappa eB$), але елементи, починаючи з Zr можуть бути з легкістю визначені за *L*- серією ($E_{L-\alpha}^{Zr} = 2,044 \ \kappa eB$). Слід відзначити, що існує велика проблема при виявленні елементів до Al-Si в атмосфері через поглинання рентгенівських квантів низької енергії в вакуумному вікні камери, атмосфері та матеріалі самого досліджуваного зразка.

Маючи дані щодо чутливості елементів можна проводити кількісний аналіз за допомогою QXAS AXIL (функція вбудована в програмний пакет).

Результати даного дослідження наведені в таблиці 3.1. Загалом, ці дані самі по собі не несуть змістовної інформації щодо характеристик приладу. Саме тому, в рамках міжнародного співробітництва було проведено дослідження чутливості елементів для серії комерційних приладів.

Таблиця 3.1

 $S, \frac{\text{\phiot}}{\text{c} \cdot \text{mA}} / \frac{\Gamma}{\text{cm}^2}$ $\Delta S, \frac{\phi o T}{c \cdot MA}$ $E_{K-\alpha}$, кеВ Елемент № $6.05 \cdot 10^7$ $3,82 \cdot 10^{6}$ Ti 22 4,51 $3,99 \cdot 10^7$ $2.15 \cdot 10^{6}$ Ni 28 7,474 $3,73 \cdot 10^7$ $1.99 \cdot 10^{6}$ 29 Cu 8.04 $2,12 \cdot 10^7$ $1,09.10^{6}$ Zn 30 8,629 $3,19.10^{5}$ $6,37 \cdot 10^6$ Zr 40 15,746 $4.43 \cdot 10^{6}$ $2,23 \cdot 10^{5}$ Mo 42 17,44

Чутливість елементів для багатоцільової мікроаналітичної рентгенівської установки

Порівняльний графік представлено на рисунку 3.3, де HM – установка, створена в ІПФ НАН України, MiniPal – комерційний прилад виробництва PANalytical, XPRISM – спектрометр, створений в лабораторії МАГАТЕ, Spectro – дані з приладу Spectro2000, Niton(Main) – дані з портативного спектрометра Niton XL3t виробництва Thermo Fisher Scientific. Загалом дані знаходяться в межах порівняння, але відрізняються на 2 порядки. Це обумовлено конструктивними особливостями кожного зі спектрометрів:

MiniPal та Niton – класичні енергетично дисперсійні рентгенівські спектрометри, але Niton має вбудовані фільтри, які дозволяють підвищити

чутливість; Spectro та XPRISM – спектрометри з вторинною мішенню, на що слід звертати особливу увагу при дослідженні зразків зі слідовим вмістом елементів, що знаходяться в області інтересу. Також слід зазначити, що Spectro обладнаний кількома вторинними мішенями, які можна змінювати в залежності від параметрів експерименту. Дані наведені для найбільш оптимальної конфігурації для представлених елементів - Pd-Mo пари.



Рисунок 3.3 – Порівняння чутливості рентгенівських спектрометрів

3.2 Рентгенфлуоресцентний аналіз на установці

Існує два принципових підходи до визначення концентрації елементів методом РФА: метод фундаментальних параметрів та метод елементної чутливості. Перший потребує ретельного вимірювання всіх параметрів установки та в багатьох випадках це потребує додаткових розрахунків. Тож за наявності залежності чутливості елементів для конкретного пристрою та при повторенні параметрів експерименту найбільш зручним та швидким є метод елементної чутливості.

Проведені експерименти з біологічним (зріз картоплі) та металевим (золото з домішками) зразками в атмосфері.



Рисунок 3.4 – Спектр РФА в атмосфері

На обох спектрах чітко виділяються характеристична лінія аргону (який присутній в атмосфері), заліза та хрому (залізний, вкритий хромом коліматор).

Конструкція дозволяє встановлювати різні коліматори для первинного рентгенівського випромінювання, щоб збуджені характеристичні фотони матеріалу коліматора не мали впливу на отриманий спектр в області дослідження. Для металевого зразка був проведений кількісний аналіз з використанням наявної залежності чутливості для різних елементів засобами QXAS AXIL. Таким чином, об'єктом дослідження в даному експерименті став еталонний зразок з домішками, виготовлений в рамках програми МАГАТЕ.

Таблиця 3.2

Елемент	Заявлена концентрація, %	Отримана концентрація,%
Au	93,40±0,07	92,62±0,12
Ag	5,60±0,01	6,64±0,03
Cu	0,56±0,02	0,74±0,02

Концентрація елементів еталонного зразка

. На рентгенфлуоресцентному спектрі було виявлено широкий перелік зареєстрованих елементів. Але, оскільки було заздалегідь відомо, що зразок складається лише з трьох заявлених елементів, то всі інші елементи такі, як залізо, хром, ванадій, титан та інші не були враховані в отримані розрахунках. В результаті наступні результати: Au -92,62±0,12 %, Ag - 6,64±0,03 %, Cu - 0,74±0,02 %. Такі дані повністю відповідають заявленим виробником концентраціям. Таким чином, були виявлені конструктивні недоліки вакуумної камери, вікна для виходу РВ в атмосферу та тримача зразків. В подальшому це можна нівелювати встановлення спеціалізованих коліматорів для РВ, які б захищали всі конструктивні елементи від потрапляння на них РВ та мінімізували вплив паразитного характеристичного РВ, яке виникає не з досліджуваного зразка на результати дослідження. Не існує універсальних коліматорів для використання в подібних системах, тому необхідно підбирати найбільш доцільні матеріали для кожного конкретного випадку. Також необхідно підбирати матеріал конвертора (первинного джерела РВ), щоб позбутися впливу когерентного відбиття фотонів РВ від досліджуваного зразка та їх хибного сприйняття за характеристичні фотони зі зразка.

З таблиці видно, що концентрація срібла та міді значно завищені відносно еталонних значень. Такі дані були отримані через використання мідних елементів конструкції, що утримує рентгенівське вікно та використання срібної мішені-конвертора (аноду).

3.3 Радіографія

Були проведені експерименти з рентгенівської радіографія. Суть експерименту полягала у збудженні рентгенівського потоку з мішені, встановленні зразка між джерелом рентгенівського випромінювання та реєстрації зображення за допомогою системи, що її описано вище.

Досліджуваним зразком була мікросхема в корпусі SOIC-8. Експеримент показав, що дуже важливий вибір матеріалу джерела рентгенівського випромінювання. Це пов'язано з тим, що основною складовою рентгенівського потоку при прискорювальній напрузі до 30 кВ є лінія К-α матеріалу, також присутнє тормозне випромінювання, але його інтенсивність не така велика для чіткого зображення зразка на флуоресцентному екрані. Це добре узгоджується з теорією поглинання рентгенівського випромінювання. Згідно експерименту, частина променів має пройти крізь зразок, частина має поглинутися в ньому, а частина має пройти повз зразок, що утворить найяскравішу область на екрані. Ті області, в яких буде найбільше поглинання, будуть темнішими.

Експеримент показав, що фотони отримані з мідної мішені (Е_{к-α}=8.04 кеВ) не мають достатньої енергії і не спроможні в достатній мірі пройти крізь мікросхему SOIC-8.

Але встановлення срібної конверторної мішені в корні змінило ситуацію. Фотони з енергією 22.1 кеВ доволі ефективно пройшли крізь

частини мікросхеми з малим коефіцієнтом поглинання (полімерний корпус) та поглинулися в частині з великим коефіцієнтом поглинання. Результати представлені на рисунку 3.5.



Рисунок 3.5 – Мікросхема в корпусі SOIC-8 під рентгенівським пучком (анод -срібло)

Важливим аспектом при отриманні рентгенівських зображень є ступінь фокусування пучка електронів. Як видно з рисунка 3.6, зображення стає більш чітким при більш сфокусованому пучку первинних електронів.

На рисунку можна добре розгледіти безпосередньо сам чіп, зрозуміла його будова, видні технологічні частини. При обробці картинки спеціальним програмним забезпеченням, в якому можна коригувати яскравість та контрастність, можна побачити волоски, які з'єднують виводи мікросхеми з кристалом. Вони зроблені дуже тонкими через те, щоби не перегрівати кристал при монтажі мікросхеми на плату.

Головним недоліком радіографічного методу, який основується на поглинанні рентгенівського випромінювання матеріалом досліджуваного зразка, є низька роздільна здатність (в даному випадку приблизно 50 мкм).



Рисунок 3.6 – Мікросхема в корпусі SOIC-8 під рентгенівським пучком (анод -срібло) з різним ступенем дефокусування пучка

a

Для покращення цієї характеристик застосовують методики фазового контрасту, із застосуванням яких вимірюється зсув фази або похідна фазового зсуву. Такі технології дозволять отримати більш чіткі та інформативні зображення з високим контрастом. [70]

Прикладне рентгенфлуоресцентного 3.4 використання аналізу

Роль рентгенівських спектрометрів портативних неможливо неруйнівному дослідженні переоцінити артефактів при культурної спадщини. Особливо вони важливі при вивченні габаритних, важких або надчутливих об'єктів, транспортування яких занадто ускладнене. Також портативні або ручні спектрометри використовують при аналізі настінного живопису або інших об'єктів, які неможливо доставити до лабораторії для проведенні аналізу з використанням стаціонарних установок.

Одним з таких об'єктів став один з найбільш відомих мексиканських артефактів доколумбовських часів. Він представляє собою прикрасу голови, вироблену з пір'я тропічних птахів [71]. Цей артефакт був майстрами пір'євої вироблений справи (так звані амантека) з використанням традиційних технологій на території сучасної Мексики [72]. Перші згадки про цю мексиканську прикрасу голови датуються 1596
роком [73]. Відомо, що подібні технології виробництва прикрас були ще у древніх ацтеків, майя та інків [74]. Але, на превеликий жаль, збереглася лише невелика кількість подібних артефактів - через органічну основу самих об'єктів.

На теперішній час існує ряд публікацій щодо використання ручних рентгенфлуоресцентних спектрометрів [75]. В [76] всебічно описана методика ідентифікації пестицидів на основі важких металів. Ця методика спрямована на оптимізацію параметрів вимірювання, обмеження кількісному аналізі та створення та використанні еталонних зразків для калібрування інструмента, яким проводяться вимірювання.

Також важливим фактором при характеризації пестицидів, якими оброблені артефакти культурної спадщини, треба враховувати часові проміжки, коли вони могли бути оброблені та історичні можливості технологій того часу.

Дослідження, що були проведені з мексиканським об'єктом, були розділені на дві частини: перша була спрямована на вивчення наявності неорганічних токсичних елементів, які можна пов'язати з використанням пестицидів, друга – на вивчення складу античних золотих елементів на прикрасі та тих елементів, що були додані при реставрації в 19-му сторіччі.

Ручний ренгенфлуоресцентний аналізатор, за допомогою якого були проведені вимірювання, обладнаний мініатюрною рентгенівською трубкою з повітряним охолодженням та срібним анодом (Niton XL3t, GOLDD). Зазвичай, подібні аналізатори мають вбудований бортовий комп'ютер, на екрані якого одразу відображається відсоткова концентрація того чи іншого елемента. Але запрограмовані алгоритми обчислення базуються на еталонних зразках та реальний досліджуваний зразок обов'язково відрізняється від еталону. Також алгоритм передбачає гомогенність зразка, що в нашому випадку, особливо для доданих металевих елементів 19-го століття, не може бути прямо використано. Тому обробка подібних

спектрів та отримання правдоподібних результатів потребує особливої уваги.

Зробити повне дослідження всіх ключових точок (сканування всіх елементів прикраси голови: пір'я, металевих частин та елементів з'єднання) не представлялося можливим через суттєві розміри самого об'єкта. Тому були досліджені лише найбільш цікаві, з точки зору робітників реставраційного центру та музею (рисунок 3.7).



Рисунок 3.7 – Точки вимірювання

Спектри, отримані в Light та Main режимах портативного спектрометра з трьох показових точках представлені на рисунку 3.8. Синім кольором позначено вимірювання в точці 171, що відповідає оригінальному зеленому пір'ю. Коричнева лінія відповідає вимірюванню в точці 177, яка містить зелені фрагменти пір'я, і оливкова лінія відповідає фрагменту синього пера (вимір 185). Останні два об'єкта імовірно були додані до головного убору в 1878 році в рамках першої задокументованої реставрації [77]. Нові пір'я були інстальовані в об'єкт дослідження, тих областях, які були пошкоджені комахами. Задокументовано, що близько третини всієї передньої частини головного убору додано під час відновлення в 1878 році.



Рисунок 3.8 – Показові спектри від пір'я

На прикладі показових точок виміру 171, 177 та 185 можна бачити суттєву різницю в елементному складі об'єкта дослідження.

Спектри, отримані в режимі Light показані на рисунку 3.8а. Крім ліній Ag від анода рентгенівського трубки, лише елементи S, Cl, K і Ca помітні в спектрах. В основу пера входить кератин, який містить численні первинні дисульфідний (-S-S-) перехресні зв'язки. Також волокна пір'я міститься хлор, калій і кальцій.

Спектри, зібрані в Маіп режимі, показані на рисунку 3.86. Вимірювання 177 містить піки миш'яку високої інтенсивності, але у вимірі 185 переважають бром та свинець. Такі елементи можуть свідчити про застосування хімікатів, що містять миш'як, бром та свинець.

Сполуки миш'яку (тобто оксиди миш'яку) широко використовувалися в якості захисту від гризунів, комах і мікроорганізмів протягом тривалого часу до середини 1970-х років [78]. Миш'якове мило використовується при таксидермії для збереження та захисту експонатів і виготовлення опудал, з того часу як Жан-Батист Бекюр (1718-1777) вперше розробив суміш для його приготування [79]. Фрідріх Ратген рекомендує Миш'яковий на основі мила або спиртові розчини арсенат натрію (Na₂AsO₃) для збереження хутра, волосся і пір'я в музейних колекціях в 1924 році [80]. Крім того, використання триоксида миш'яку (As₂O₃) також зазвичай відоме в музейних колекціях і в поєднанні зі свинцем як арсенат свинцю. Свинець використовується в різних складових формах, таких як оксид окису свинцю, сурику і свинцю гідроксиду карбонату. [76]

Бромовмісні хімікати (наприклад, Bromadialone) використовувалися в якості акарицидів (інсектицид) та родентицидів. Бромистий метил та етілендібромід також застосовувалися в якості фумігантів. Арсенат свинцю (Pb₃[AsO₄]₂) використовувався з 1892 до 1960 року. [81]

Таким чином були зроблені висновки щодо використання відомих на той час можливих пестицидів.

Окрім пір'я, важливою частиною роботи було дослідження металевих елементів артефакту. Попереднє дослідження було зроблене в 1968 році Бауером та Россманітом. Вони використовували емісійну спектроскопію для якісного та мокрий хімічний аналіз для кількісного аналізу. Загалом було досліджено 4 зразки: три оригінальні та один доданий при реставрації. Для оригінальних зразків дослідники звітували наступну концентрацію елементів: Au – 85%, Ag – 10%, Cu – 0-3% та деякі домішки. Доданий зразок вони визначили як позолочена латунь з наступною концентрацією: Cu – 63,3%, Zn – 34,5%. [82]

Попередня детальна документація була проведена в ході оцінки стану збереження головного убору з пір'я в рамках двонаціонального дослідницького проекту між Мексикою та Австрією. Використання рентгенівської радіографії Інститутом природничих наук і технологій в мистецтві Академії образотворчих мистецтв Відня показало, що прикраси тієї ж форми і товщини утворюють різні контрасти, тим самим

припускаючи різницю в композиції матеріалу. Ті прикраси, що показують більш високий контраст в рентгенівській радіографії відповідають більш високому поглинанню і, отже, матеріалу з більш високим середнім атомним номером, як оригінальні золоті прикраси. Прикраси, що показують менший контраст, зроблені з більш легкого матеріалу, і можуть класифіковані реставрації. бути як додані при Таким чином, рентгенографія підтвердила, що більшість металевих прикрас в головному уборі з пір'я виготовлені зі сплаву на основі золота, в той час як близько однієї третини виконані з позолоченого металу (рисунок 3.9) [83]. Щоб підтвердити припущення, було експериментальне дане виконано дослідження елементного складу металевих елементів портативним аналізатором.



Рисунок 3.9 – Рентгенівська радіографія

Найбільш показовими виявилися золоті прикраси, які відмічені на рисунку 3.9 з номером вимірювання виділені прямокутником. На рисунку

3.10 показано типовий спектр для набору елементів, в яких виявляються тільки характерні емісійні лінії з золота, срібла і міді.



Рисунок 3.10 – Рентген-флуоресцентний спектр золотих прикрас

Слід зазначити, що елементний аналіз був проведений калібровок використовуючи одну 3 портативного рентгенівського аналізатора. Яка в свою чергу була перевірена експериментально шляхом дослідження двох наборів еталонних зразків. Виявлено, що для чистих металів прилад дає похибку 0,022% для золота та 0,012% для міді.

Результати кількісного аналізу золотих прикрас з використанням приладу представлені в таблиці 3.3. Наведені похибки представлені як відносна статистична невизначеність (одна сигма) виміряної площі піку (для Cu-Ka, Ag-Ka та Au-La характеристичних рентгенівських ліній, відповідно).

Спектри, отримані з доданих при реставрації прикрас показали високу інтенсивність Cu, Zn та в меншій мірі Pb, а також менші піки Au в порівнянні зі спектрами з оригінальних прикрас (рисунок 3.11). Присутність цих піків в спектрах дозволяє припустити, що ці прикраси зроблені з позолоченої латуні.

Двошарова система, а саме, наявність золотого шару металізації на поверхні латунного сплаву, не може бути оброблена за допомогою стандартного програмного забезпечення портативного спектрометра.

Таблиця 3.3

№ вимір.	Об'єкт дослідження	Cu (%)	Ag (%)	Au (%)
187	Напівмісяць.№ 36 (обл. СС2)	3,6 ± 0,1	15,0 ± 0,1	81,4 ± 0,2
195	Круглий елемент обл. СР4, лінія 3, право, № 25	3,4 ± 0,1	9,4 ± 0,1	87,1 ± 0,2
197	Круглий елемент обл. СР4, лінія 1, ліво, № 23	5,4 ± 0,1	17,6 ± 0,1	77,1 ± 0,2
198	Круглий елемент обл. СР4, лінія 1, ліво, № 22	5,7 ± 0,1	17,5 ± 0,1	76,8 ± 0,2
199	Круглий елемент обл. СР4, лінія 1, ліво, №21	5,3 ± 0,1	17,.6 ± 0,1	77,0 ± 0,2
203	Круглий елемент обл. СР4, лінія 1, ліво, № 17	2,9 ± 0,1	11,6 ± 0,1	85,5 ± 0,3
206	Круглий елемент обл. СР4, лінія 3, ліво, №13	7,0 ± 0,1	17,0 ± 0,1	76,1 ± 0,2
210	Золотий елемент	$3,0 \pm 0,1$	$12,7 \pm 0,1$	$84,3 \pm 0,2$
211	Золотий елемент	$3,2 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,1$	83,3 ± 0,2
213	Золотий елемент	0,09 ± 0,01	$14,4 \pm 0,1$	85,5 ± 0,2

Результати кількісного аналізу золотих прикрас

Таким чином, була розроблена наступна аналітична методологія: поперше – визначити товщину золотого покриття та по-друге – зробити корекцію елементного складу латуні, враховуючи ефекти поглинання в зовнішньому шарі позолоти.



Рисунок 3.11 - Рентген-флуоресцентний спектр прикрас з позолоченої латуні

В роботах [75] та [84] показано, що в разі дослідження тонких плівок з чистого золота, співвідношення площі характеристичних піків Au-La / Au-Lβ плавно змінюється з товщиною фольги і забезпечує хорошу чутливість для визначення товщини в діапазоні приблизно 2-8 мкм.

Портативним рентгенівським спектрометром був досліджений набір еталонних зразків, які представляли собою плівки з відомою товщиною та вмістом золота 99,999%. Результатом дослідження стало співвідношення характеристичних піків Au-La / Au-Lβ відповідно до товщини плівки, як показано на рисунку 3.12. Отримані експериментально дані відповідають значенням, що були розраховані відповідно до підходу фундаментальних параметрів, який враховує аналітичний опис первинного рентгенівського спектра, відповідні перерізи іонізації, самопоглинання в зразку, в тому числі первинних та вторинних рентгенівських променів, та ефективність детектора.



Рисунок 3.12 - Співвідношення площі характеристичних піків Au-La / Au-Lβ відповідно до товщини плівки

Таким чином, отримавши дані, щодо товщини шару золота на поверхні можна ввести коригуючий коефіцієнт для кожного з досліджуваних зразків прикрас. Концентрація, що була представлена приладом (w_i^{Nt}) для Cu, Zn та Pb була скорегована, враховуючи пропускну здатність $f(d_{Au}, E_i)$ для первинного рентгенівського випромінювання з енергією E_0 та для характеристичного випромінювання E_i , що проходять крізь шар золота d_{Au} наступним чином:

$$w_i^{corr} = \frac{w_i^{Nit}}{f(d_{Au}, E_0)f(d_{Au}, E_i)}.$$
(3.7)

З іншого боку, сума концентрацій елементів сплаву, що знаходиться під золотим покриттям, була нормована до 100%. Оцінена товщина та концентрації представлені в таблиці 3.4.

Таким чином було визначені концентрації елементів для оригінальних золотих прикрас. В основному концентрація складає: Au – 76-85%, Ag – 9-18% та Cu – 3,0-5%, за винятком одного зразка з малим вмістом міді.

Таблиця 3.4

N₂	$Au - L\alpha$	Товщина позолоти,	Pb, %	Cu, %	Zn, %
вимірювання	$Au - L\beta$	МКМ			
188	1,20±0,02	1,0±0,3	0,05±0,01	67,2±0,6	32,7±0,6
190	1,16±0,01	1,7±0,2	0,04±0,02	68,4±0,4	31,5±0,4
193	1,23±0,02	<1	0,32±0,03	66,6±0,5	33,0±0,5
196	1,19±0,03	1,2±0,5	0,05±0,02	67,7±0,9	32,2±0,9
200	1,14±0,03	2,0±0,6	0,05±0,02	69,0±1,0	30,9±1,0
201	1,26±0,04	<1	0,08±0,02	66,5±0,3	33,4±0,3
202	1,41±0,04	<1	0,79±0,04	65,7±0,1	33,5±0,1
204	1,27±0,04	<1	0,23±0,03	66,0±0,2	33,8±0,2
205	1,24±0,03	<1	0,06±0,02	66,9±0,5	33,1±0,5
207	1,33±0,04	<1	0,18±0,03	66,1±0,1	33,7±0,1
209	1,28±0,04	<1	0,20±0,03	66,1±0,1	33,6±0,1
212	1,30±0,04	<1	0,18±0,03	66,2±0,1	33,6±0,1
215	1,26±0,04	<1	0,28±0,03	66,4±0,3	33,3±0,3

Товщина позолоти та концентрація елементів в зразках з латуні

Можна зробити припущення, що не всі елементи з золота були виконані з однієї руди, або вони були зроблені різними майстрами (технологіями).

Багато металевих зразків було ідентифіковано, як неоригінальні – позолочена латунь. Концентрації елементів латуні знаходяться в наступних діапазонах: Cu – 66-68%, Zn – 31-34% та Pb – 0,04-0,8%. Вміст доданих металевих елементів говорить про те, що скоріш за всі все ці елементи були додані в один й той самий час. Ймовірніше за все, це було зроблено у 1878 році при першій задокументованій реставрації артефакту культурної спадщини. Товщина позолоти, здебільшого складає менше за 1 мкм.

дослідження Результати цього демонструють корисність портативних рентгенівських спектрометрів. Результати експрес аналізу можуть бути отримані відразу після вимірювання, щоб відповісти на різні питання, що виникають у зв'язку з попередньою детальної документацією артефакту для аналізу або навіть під час дослідження на місці. Але для отримання більш детальної та уточненої інформації щодо результатів проведених вимірювань, мають бути проведені додаткові розрахунки та програмне забезпечення інтерпретації через те, ЩО портативних спектрометрів не може враховувати всі параметри зразка та експерименту.

Висновки до третього розділу

В рамках проведення експериментальної частини дисертаційного дослідження була представлена методика визначення чутливості рентгенівських спектрометрів, проведений порівняльний аналіз чутливості створеної установки на базі прецизійного джерела електронів з передовими комерційними приладами. Показано, ЩО створений рентгенфлуоресцентний спектрометр має параметри чутливості не гірші за

зарубіжні комерційні аналоги. Це також було підтверджено РФА багатокомпонентного еталонного металевого зразка.

Сфокусований до розмірів 10-65 мкм електронний пучок дозволяє проводити радіографічні дослідження об'єктів з багатократним збільшенням та високою роздільною здатністю.

Проведений ретельний аналіз античної прикраси голови рентгенівськими методами дослідження. Визначений хімічний склад досліджуваних елементів. Адаптовано методику визначення товщини тонких шарів золота через відношення інтенсивностей характеристичних ліній L_a/L_β. Апробовано запропоновану методику на елементах артефакту культурної спадщини. Визначені товщини позолоти елементів з латуні.

Висновки

В результаті проведених досліджень у дисертаційній роботі розраховано, промодельовано та створено електронний пучок з метою отримання точкового джерела РВ для реалізації рентгенівських методів дослідження матеріалів. В дисертаційній роботі отримані такі основні наукові та практичні результати:

Запропоновано, обґрунтовано та реалізовано схему катодного вузла на базі площинного вольфрам-ренієвого катоду непрямого розжарювання яка відрізняється від раніше відомих можливістю змінювати геометричне розташування електродів. Визначено оптимальні параметри катодного вузла для отримання струму електронного пучка на мішені не менше 1 мА. Визначено теоретично та експериментально підтверджено оптимальні параметри електронно-оптичної схеми для отримання високояскравого PB Шляхом топології формування джерела аналізу пучка В міжелектродному просторі, транспортування та фокусування його на мішені

багатоцільову лабораторну установку для Створено реалізації рентгенівських методів дослідження матеріалів та речовини на основі електронно-оптичної розрахованої схеми. Ця установка дозволяє проводити рентгенфлуоресцентний аналіз та рентгенівську радіографію, з можливістю проведення РФА в атмосферних умовах і вакуумній камері. При чому вона має змінні мішені для генерації первинного РВ та дозволяє повністю контролювати електронний пучок (силу струму, напругу прискорення, розміри плями на мішені), що дозволяє підібрати найбільш оптимальні параметри проведення експерименту для того чи іншого досліджуваного об'єкта.

Запропоновано застосування елементної чутливості рентгенфлуоресцентних спектрометрів для порівняння аналітичних

можливостей приладів та показано, що створена установка за чутливістю не поступається комерційним аналогам. Проведено кількісний рентгенфлуоресцентний аналіз багатокомпонентного металевого зразка. Показано можливість проведення радіографії на прикладі мікросхеми в корпусі SOIC-8.

Адаптовано методику визначення товщини тонких шарів золота через відношення інтенсивностей характеристичних ліній L_a/L_β. Апробовано запропоновану методику на елементах артефакту культурної спадщини. Визначені товщини позолоти елементів з латуні.

Література

1. Бугай А.Н. Источники рентгеновского излучения с ионным и электронным возбуждением / А.Н. Бугай, С.А. Вершинский, В.Л. Денисенко, **М.А. Дрозденко**, М.И. Захарец, В.Е. Сторижко // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине / под ред. А.Г. Наумовца. – К., 2014, – Гл. 3. – С. 314-319.

2. Дрозденко М.О. Розробка та експериментальна апробація електронної гармати / М.О. Дрозденко // Журнал нано- и электронной физики. – 2015. – Т. 7, № 3. – С. 03031-1–03031-5.

3. **Drozdenko M.O.**, Quantification of the X-ray Fluorescence Analyzers via Elemental Sensitivity Characteristic / **M.O. Drozdenko** // Proceedings of the International Conference. Nanomaterials: Applications and Properties. – 2016. – Vol. 5 No 1. – P. 01PCSI10-1–01PCSI10-2.

4. Karydas A.G. Modeling XRF Intensities for Portable/Handheld Analyzers Using Fundamental Parameters Approach / A.G. Karydas, D. Sokaras, **M. Drozdenko**, V. Kantarelou, R. Padilla-Alvarez, A. Markowicz // Denver X-ray Conference, 6-10 August 2012: Book of Abstracts. – Denver, 2012. – P. F-37.

5. Buhay O.M., **Drozdenko M.O.**, Storizhko V.Yu. Microanalytical X-ray facility in IAP NASU / O.M. Buhay, **M.O. Drozdenko**, V.Yu. Storizhko // Nanotechnology and nanomaterials, 27-30 August 2014: Book of Abstract. – Lviv, 2014. – P. 88-89.

6. **Drozdenko M.O.** Multipurpose X-ray facility at the Institute of Applied Physics of NAS of Ukraine / M.O. Drozdenko, O.M. Buhay, V.Yu. Storizhko // European Conference on X-ray Spectrometry, 15-20 June 2014: Book of Abstract. – Bologna, 2014. – P. 150.

7. Пат. 97415 Україна, МПК G 01 N 23/223. Рентгенівський спектрометр / Дрозденко М.О., Бугай О.М.; заявник та власник патенту

Інститу прикладної фізики НАН України. – № 201411330; заявл. 17.10.2014; опубл. 10.03.2015, Бюл. № 5.

 Дрозденко М.О. Визначення чутливості установок рентгефлуоресцентного аналізу на прикладі портативних спектрометрів / М.О. Дрозденко, А.Г. Карідас, О.М. Бугай // Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – 2012. – Т. 1019. – С. 85-88.

 Karydas A.G. Handheld XRF analysis of the old Mexican feather headdress in the Weltmuseum Vienna / A.G. Karydas, R.Padilla-Alvarez,
 M.Drozdenko, M.Korn, M.O.Moreno Guzman // X-Ray Spectrometry. – 2014.
 Vol. 43, No 3. – P. 138-145.

10. **Drozdenko M.** Hand-held XRF analysis of a 16th century Mexican feather headdress / **M. Drozdenko**, M. Moreno Guzman, M. Korn, R. Padilla-Alvarez, A.G. Karydas, A. Markowicz // European Conference on X-ray Spectrometry, 18-22 June 2012: Book of Abstracts. – Vienna, 2012. – P. 137.

Röntgen W.C. Ueber eine neue Art von Strahlen (Erste Mittheilung) / W.C. Röntgen // Annalen der Physik und Chemie. – 1898. – Vol. 64, No 1, – P. 1-11.

Kulenkampff H. Über das kontinuierliche Röntgenspektrum / H.
 Kulenkampff // Annalen der Physik. – 1922. – No 374. – P. 548–596.

Bothe W. Röntgenstrahlung Ausschliesslich Röntgenoptik / W.
 Bothe, P. P. Ewald, F. Kirchner, H. Kulenkampff // Handbuch der Physik . —
 Berlin, 1933. – Vol.23, No 2 — P. 542.

14. Condon E. U. Handbook of Physics / E. U. Condon, H. Odishaw.
— New York: McGraw-Hill Book Co., 1958. — 1500 p.

15. Kramers H. A. On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum / H.A. Kramers // Philosophical Magazine. – 1923. – Vol. 46. – P. 836-871.

16. Dyson N.A. X-rays in Atomic and Nuclear Physics / Dyson N.A. — London: Longman Group, 1973. — 393 p.

Stephenson S.T. Encyclopedia of Physics. Vol. 30 / S.T.
 Stephenson. — Berlin: Springer-Verlag, 1957. — P. 337.

Tertian R. Spectral Intensity Distributions from X-Ray Tubes.
 Calculated Versus Experimental Evaluations / R. Tertian, N. Broll // X-Ray
 Spectrometry. – 1984. – Vol. 13, No 3. – P. 134-141.

Білий М.У. Атомна фізика / М.У. Білий. — Київ: Вища школа,
 1973. – 396 с.

Sandström A.E. Encyclopedia of Physics. Vol. 30 / A.E.Sandström,
 S.Flügge. — Berlin: Springer-Verlag, 1957 — P. 78.

21. Auger P. The compound photoelectric effect / P. Auger // J. Phys. Radium. – 1925. – Vol. 6, No 6. – P. 205-208.

22. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie / H. Bethe // Annalen der Physik. – 1930. – Vol. 397, No 3. – P. 325.

23. Green M. The Efficiency of Production of Characteristic X-radiation in Thick Targets of a Pure Element / M. Green, V. E. Cosslett // Proceedings of the Physical Society. – 1961. – Vol. 6, No. 78. – P. 1206-1215.

24. Wernisch J. Quantitative electron microprobe analysis without standard samples / J. Wernisch // X-Ray Spectrometry. – 1985. – Vol. 14, No. 3. – P. 109-119.

25. Heinrich K. Electron Beam X-Ray Microanalysis / K. Heinrich. — New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1981. — P. 234-238.

26. Goldstein J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis / J. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin. — New York: Plenum Press, 1981. — P. 105-107.

27. Merzbacher E. Encyclopedia of Physics, 34th ed. / E. Merzbacher,H.W. Lewis. — Berlin: Springer, 1958. — 166 pp.

28. Deslattes R. D. Estimates of X-ray attenuation coefficients for the elements and their compounds / R. D. Deslattes // Acta Crystallographica Section A. – 1969. – Vol. 25, No. 1. – P. 89-93.

29. Coolidge W.D. A Powerful Röntgen Ray Tube with a Pure Electron Discharge / W.D. Coolidge // Phys Rev. – 1913. – Vol. 2, No. 6. – P. 409.

30. Handbook of X-Ray Spectrometry / ed. Rene E. Van Grieken, Andrzej A. Markowicz. — New York: Basel, 2001. — 985 pp.

31. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. — М.: МИСИС, 1994. — 328 с.

32. Brodersen P. Breaking the 1000 W Power Limit of Air-cooled Xray Portables / P. Brodersen, A. Liebram, W. Niemann, J. Nielsen // The ejournal of Nondestructive testing. – 2002. – Vol. 7, No. 7.

33. Ядерная физика / ред. Бекман И.Н. — Москва: МГУ, 2010. —
511 с.

34. Brol N. Spectral distribution from end window X-ray tubes /
N. Brol, P. de Chateaubourg // JCPDS-International Centre for Diffraction Data
— Denver: ICCD, 1999. — P. 393-402.

35. Jaklevic J.M. High rate x-ray fluorescence analysis by pulsed exitation / J.M. Jaklevic, F.S. Goulding, D.A. Landis // Nucl. Sci. – 1972. – № 3.
— P. 392-395.

MacDonald C. A. Applications and Measurements of Polycapillary
 X-Ray Optics / C. A. MacDonald // Journal of x-ray science and technology. —
 1996. — Vol. 6, No. 1. — P. 32-47.

37. Skillicorn B. X-ray tubes for energy dispersive XRF spectrometry /
B. Skillocorn // Advances in X-ray Analysis. – 1982. – № 3. – P. 49.

38. Elder F.R. Radiation from Electrons Accelerated in a Synchrotron /
F.R. Elder, R.V. Langmuir, H.C. Pollock // Phys. Rev. — 1948. — Vol. 74, No.
1. — P. 52-56.

39. Handbook of Synchrotrone Radiation / ed. E.-E. Koch. — AmsterdamNorth-Holland, 1983. — Vol. 1. — 1014 pp.

40. Handbook of Synchrotron Radiation / ed. G.V. Marr. — AmsterdamNorth-Holland, 1987. — Vol. 2. — 1048 pp. 41. Тернов И.М. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент.
/ И.М. Тернов, В.В. Михайлин. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 296 с.

42. Тернов И.М. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент / И.М. Тернов // Успехи физических наук. — 1995. — Том. 165, № 4. — С. 429-456.

43. Schott G.A. Electromagnetic radiation / G.A. Schott // Cambrige University Press. — 1912. — 330 p.

44. Соколов А.А. О поляризационных и спиновых эффектах в теории / А.А. Соколов, И.М. Тернов // Доклад АН СССР. — 1963, Том 153 — С. 1052-1054.

45. Handbook of Synchrotron Radiation / ed. G.B. Brown, D.E. Moncton. — AmsterdamNorth-Holland, 1991, Vol 3. — 724 pp.

46. Handbook of Synchrotron Radiation / S. Ebashi, M. Koch, E. Rubinstein. — AmsterdamNorth-Holland, 1991, Vol 4. — 764 pp.

47. Зубавичус Я.В. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях / Я.В. Зубавичус, Ю.Л. Словохотов// Успехи химии. – 2001. – Том 70, Вып. 5. — с. 429-463.

48. Офіційна інтернет-сторінка компанії Amptek / AMPTEK Inc. – 2016. – Режим доступу: http://amptek.com.

49. Чупрунов Е.В. Рентгеновские методы исследования твердых тел / Е.В. Чупрунов, М.А. Фадеев, Е.В. Влексеев. — Нижний Новгород, 2007. — с. 194.

50. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Рьюбери,П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин — Москва:Мир, 1984. – Том 1. — с. 303.

51. Andersen H.H. Hydrogen Stopping Powers and Ranges in all Elements / H.H. Andersen, J.F. Ziegler — New York: Pergamon Press, 1977. — 317 pp. 52. Llovet X. Cross Sections for Inner-Shell Ionization by Electron Impact / X. Llovet, C. J. Powell, F. Salvat, A. Jablonski // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2014. – Vol. 43, Issue 1, 2014. – P. 013102.

53. Montenegro E.C. K and L X-ray mass attenuation coefficients for low-Z materials / E.C. Montenegro, G.B. Baptista, P.W. Duarte // Ibid — 1978.
— Vol. 2, Issue 22. — P. 131-177.

54. Справочник по электротехническим материалам, Третье переработанное ed. / В.Ю. Корицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев. — Москва: Энергоатомиздат. — 1986, Том 1. — 356 с.

55. Бонштедт Б.Э. Фокусировка и отклонение пучков в электроннолучевых приборах. / Б.Э. Бонштедт, М.Г. Маркович. — Москва: Советсвое радио, 1967. — 204 с.

56. Шерстнев Л.Г.Электронная оптика и электронно-лучевые приборы / Л.Г. Шерстнев. — Москва: Энергия, 1971. — 368 с.

57. Кноль М. Техническая электроника / М. Кноль, И. Эйхмейер.
 — Москва: Энергия, 1971. — 472 с.

58. Шампе Р. Физика и техника электровакуумных приборов /
Р. Шампе. — Москва: Энергия. — 1964. — Том. 2 — 447 с.

59. Гоулдстейн Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица. — Москва: Мир, 1978. — 656 с.

60. Глазер В. Основы электронной оптики / В. Глазер. — Москва: ГИТТЛ, 1957. — 764 с.

61. Алямовский И.В. Электронные пучки и электронные пушки /
 И.В. Алямовский. — Москва: Советское радио, 1966. — 454 с.

62. Сушков А. Д. Интенсивные электронные и ионные пучки / А.Д. Сушков, С.И. Молоковский. — Москва: Энергоиздат, 1991. — 304 с.

63. Weiland T. Time domain electromagnetic field computation with finite difference methods / T. Weiland // International Journal of Numerical Modelling. — 1996, Vol. 9. — P. 295–319.

64. Weiland T. RF & Microwave Simulators - From Component to System Design / T. Weiland // 33rd European Microwave Conference "EUMW 2003". — München, 2003. — P. 591–596.

65. Krietenstein B. The Perfect Boundary Approximation technique facing the challenge of high precision field computation / B. Krietenstein, R. Schuhmann, P. Thoma // 19th International Linear Accelerator Conference "LINAC'98". — Chicago, 1998. — P. 860–862.

66. Zarkadas Ch. Fundamental parameters approach in tube-excited secondary target XRF set-ups: comparison between theory and experiment / Ch. Zarkadas., A. Karydas // X-Ray Spectrometry. — 2004. — Issue 33. — P. 447-454.

67. Пат. 2130604 МПК G 01 N 23/223 Устройство ДЛЯ рентгенофлуоресцентного анализа / Жалсараев Б.Ж.; заявитель Геологический институт СО РАН. – № 97104992/25; заявл. 27.03.1997; опубл. 20.05.1999.

68. Morteza J. Sensitivities of Metals in X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Janghorbani Morteza, Vulli Martti, Starke Kurt // Analytical chemistry. – 1975. – Vol. 47, No. 13. – P. 2200-2208.

69. Quantitative X-ray Analysis System Manual / Seibersdorf, XRF Group IAEA Laboratories. – Vienna: IAEA, 2006. – 204 p.

70. Молодків В.Б. Нові можливості стрворення фазоконтрастних томографів для медицини / В.Б. Молодків, В.Ю. Сторіжко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2015, № 13. — С. 469-502.

71. Vienna's Mesoamerican Featherwork [електронний ресурс] /Mexicolore.2011.Pежимдоступу:http://www.mexicolore.co.uk/aztecs/home/viennas-mesoamerican-featherworks.

72. Korn M. The Life of things - The preservation of Ethnographic Objects and their Stories / M. Korn // The 16th Century feather Headdress in Vienna - a unique document from ancient Mexico. — Stuttgart, 2011. — P. 26.

73. Anders F. Die Schatze des montezuma. Utopie und Wirklichkeit /
F. Anders, P. Kann //Museum fur Volkerkunde Wien. — 1996. — P. 6.

74. Виктор фон Хаген . Ацтеки, майя, инки. Великие царства древней Америки / Виктор фон Хаген. — Москва: Центрполиграф, 2010. — 576 с.

75. Karydas A.G. Application of a portable XRF spectrometer in the analysis of metal collection / A.G. Karydas // Ann. Chem. — 1997, Vol. 7. — P. 419-432.

76. Shugar A.N. Handheld XRF use in the identification of heavy metals pesticides in ethnographic collections / A.N. Shugar, P.J.Sirios // Handheld XRF for Art and Archeology. -2012. -473 p.

77. Ferdinand von Hochstetter. Ueber mexikanische reliquien aus der zeit Montezuma's / Ferdinand von Hochstetter // Uebersicht Der K.K. Ambraser sammlung. — Wien, 1984. — 44 p.

78. Schieweck A. Occurance of organic and inorganic biocides in the museum environment / A. Schieweck, W. Delius, N. Siwinski, W. Vogtenrath, C. Genning, T. Salthammer // Atmospheric Environment. — 2007. — Issue 41. — P. 3266-3267.

79. Bacon L. Portable x-ray fluorescence for the examination of taxidermy specimens at the Horniman Museum : exploring the possibilities / L. Bacon, G. Garrett, M. Harter, F. Bolton // Collection forum. — 2011. — Vol. 1, Issue 25. — P. 112-113.

80. Rathgen F. Berücksichtigung ethnographischer und kunstgewerblicher Sammlunsgegenstände / F. Rathgen // Die Konservierung von Altertumsfunden. — Berlin, 1924. — P. 162-163.

81. Pool M. Identifying the pesticides: pesticide names, classification and history of use / M. Pool, N. Odegaard, M.J. Huber // Old Poisons, New Problems: A Museum Resource for Managing Contaminated Cultural Materials. — Walnut Creek, 2005. — P. 15-20.

82. Bauer W.P. Die goldenen Applikationen des Federkopfschmucks /
W.P. Bauer, K. Rossmanith // Archiv für Völkerkunde. — 1968. — P. 5-30.

83. Moreno Guzmán M. O. Konstruktion und Techniken / M. O. Moreno Guzmán, M. Korn. // Der altmexikanische Federkopfschmuck. — Stuttgart, 2012. — P. 41-60.

84. Cesareo R. Portable equipment for a non-destructive analysis of pre-Columbian metal artefacts from the Royal Tombs of Sipan by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry / R. Cesareo, A. Bustamante, J. Fabian, C. Calza, M. dos Anjos, R.T. Lopes, W. Alva // X-ray Spectrom. — 2011. — Vol. 40. — P. 37-46.