

X 光螢光分析實驗

一、目的：

熟悉 X 光螢光分析實驗，並應用於分析樣品中所含之元素種類與含量比例。

二、說明：

I、X 光螢光原理

X 光螢光的原理，是利用一束 X 光照射待測樣品，X 射線光子與原子產生碰撞，樣品組成原子之內層軌域電子在獲得足夠能量之後，會被激發成帶能量之光電子，於內層軌域出現一個空洞，使整個原子處於不穩定的激發態。外層軌域的高能階電子會自發地跳躍至低能階軌域，以填補內層軌域的空洞，而再度達到穩定的基態，由於能階之間的能量差而釋出一特性 X 光，此能量不在原子內被吸收，而以輻射形式發射出，稱為 X 光螢光 (X-ray Fluorescence, XRF)，如圖 9-1。

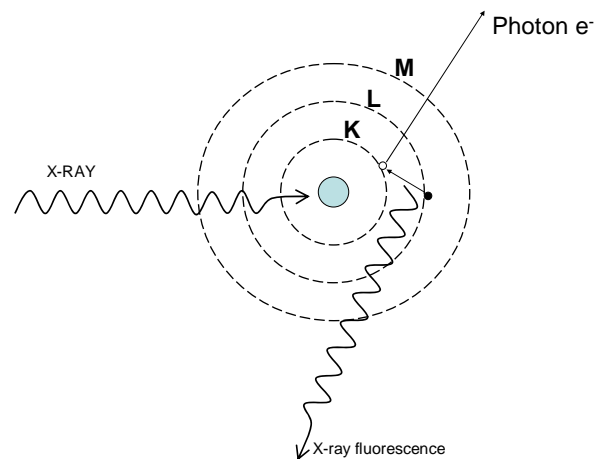


圖 9-1

利用分光儀掃描偵測 X 光螢光，此特性光的波長 λ 與該元素原子序 Z 有關，其關係式由 Moseley 在 1913 年證實，如下式：

$$1/\lambda = K(Z - \sigma)^2, \quad (1)$$

其中 K 為和跳躍能階之量子數有關的常數， σ 為遮蔽常數 (screening

constant)。所發射出的 X 光螢光能量(E)可利用下式求得：

$$E=12.4/\lambda, \quad (2)$$

(2)式中 E 單位為 keV， λ 單位為 Å。依特定波長便能得知樣品中所含之元素的種類。

若欲激起一原子之螢光，必須有足夠的能量使 X 光光子能擊掉一內層軌域電子，而螢光產率又隨著原子序 Z 的遞增而提高，K 能階的螢光產率大於 L 能階，L 能階螢光產率大於 M 能階。在實際應用 X 光螢光分析時，需同時考量螢光效率及激發率，即對 $20 < Z < 50$ 的元素，採用 K 能階螢光分析，對 $Z > 50$ 的重元素，L 能階則較適合。理想情況下，所使用的光波長必須短於樣品組成元素的吸收邊緣，才能激發出最強之螢光。

XRF 方法量測樣品，具有(1)定性和定量分析容易，(2)分析之元素、濃度範圍廣，(3)操作簡便，可同時分析多種元素，(4)為非破壞分析，樣品可再行利用等優點，在材料分析的應用領域相當廣泛。

在進行此種量測實驗時，所要利用的設備，將於本段第 II 節後分別說明。

II、多頻道分析儀

一個多頻道分析儀(Multi channel Analyzer, MCA)通常包含有四個功能：

- (1)類比訊號處理及數字化
- (2)記憶貯存
- (3)影像顯示
- (4)數具擷取及數字化數據輸入／輸出

MCA 的操作原理是將類比訊號轉換成等值對應的數字，然後貯存並顯示這些數字資訊。因此 MCA 基本的功能事實上僅牽扯到類比／數字轉換器(Analog-to Digital Converter, ADC)以及記憶體。MCA 有兩種基本操作模式：一種是脈高分析(Pulse height Analysis, PHA)，另一種是用來作時間分析，稱為多頻道時階(Multi channel Scaling, MCS)。

在 PHA 模式，每一個輸入脈波之波幅首先被數字化，然後貯存在與其波幅最對應的記憶體位置。其結果類似予以許多單頻道分析儀平行測量，以獲得微分脈高譜。在此模式中，ADC 是關鍵元件。一個 ADC 的性能可由下列三項特性來標示：(1)轉化速度，(2)轉化線性，(3)轉化解析度。一個 ADC 的解析度傳統上均以頻道數目來標示；例如一個 4096 頻道的 ADC 可將全波幅

範圍細分成 4096 頻道。ADC 上有兩個主要控制，即 CONVERSION GAIN (轉化增益)和 CONVERSION OFFSET (轉化偏差)。轉化增益(GAIN)標示分給全波幅範圍的頻道數。轉化偏差(OFFSET)標示記憶頻道零和 ADC 零之間的差值。舉例來說，如 GAIN (增益)設為 1024，OFFSET (偏差)設為 0，則一個 5V 脈波將落於頻道 512；若 OFFSET (偏差)改為 256，則此脈波將落於頻道 256。

在 MCS 模式中，每一個輸入脈波不論其脈衝大小如何，按其到達時間依序貯存於記憶位置。換言之，每個記憶位置僅單純當作計數器用。在分析週期開始時到達的脈波貯存於第一個頻道；在次一週期到達的脈波貯存於第二個頻道…等等。此分析週期稱為駐留時間(dwelling time)，可由使用者預先設定。因此，利用 MCS 模式可以得到一條計數對時間的曲線。在此種模式的操作，ADC 並沒有用來將脈波波幅數字化。大多數 MCA 也有一種 MCS 模式的操作，它是一種重複性的多頻道時階，即一個 MCS 譜完成後，以後的 MCS 譜累加在原来的 MCS 譜上。

在類比訊號處理及數字化功能群中尚有一些其他的組件和控制。有一個內建的放大器，若有需要可用來將輸入類比訊號放大。另外有一個 ULD (高階鑑別)和 LLD (低階鑑別)可用來選擇適當波幅的類比脈波。通常都還有一個無感時間儀錶，用來指示 ADC 忙碌的時間百分比。

在記憶貯存功能群中，有一個記憶控制可用來將記憶體按 2 的倍數分割，每一個記憶體分割段可獨立用來做數據擷取，因此每個記憶體分割段測得的能譜便可互相比較。

在影像顯示功能群中包含幾個控制用來調整垂直和水平之尺規。另外也設有一個游標(cursor)可移動讀取每一個記憶位置之讀數。

在數據擷取及數字化數據輸入/輸出功能群中，輸入區段控制數據擷取情況，即 PHA/MCS 模式、計數時間/駐留時間、ADD/SUB，以及數字數據之讀入。輸出區段指定貯存脈高譜送至何處(印表機、繪圖機、磁帶機、或數據傳輸)。另外通常至少有一種「興趣區」(region of interest, ROI)的功能，可用來選取脈高譜片段，讓其印出或單純地讓其積分起來以獲得總計數。

III、偵檢器

X 光螢光分析法用的偵檢器，主要功能為將來自樣品的螢光能量轉換成電壓脈衝，常用的有氣充式比例計數器、閃爍計數器和半導體偵檢器。三者皆利用螢光與偵檢器中的材質作用，產生一定量的電子，再利用 RC 電路將上述電流轉換為電壓脈衝。本實驗所使用之 XR100CR 偵檢器則屬於半導體偵檢器。如圖 9-2。此種偵檢器較其他種類具有較佳之能量解析度，其中的 Si 晶體則用來偵測 X-ray，此實驗則是偵檢螢光。純 Si 晶體為本質半導體，於低溫時，幾乎沒有電子因熱能而被激發至傳導帶，所以具有高電阻；若 Si 晶體與螢光(X-ray 波長範圍)作用，入射螢光可激發產生電子電洞對，使

得傳導帶具有自由電子，而價帶則有自由電洞。若在兩端加上偏壓，電子以及電洞則會游離至兩端而產生脈衝，所產生的微弱脈衝則由場效應電晶體 (field-effect transistor, FET) 放大訊號。Si 晶體常含有少量 Li，通常設計成 Si (Li)，圖 9-2 中的晶體兩側各有相當薄的 P 型、N 型表層，(圖中較為誇飾) 因此幾乎是本質半導體。

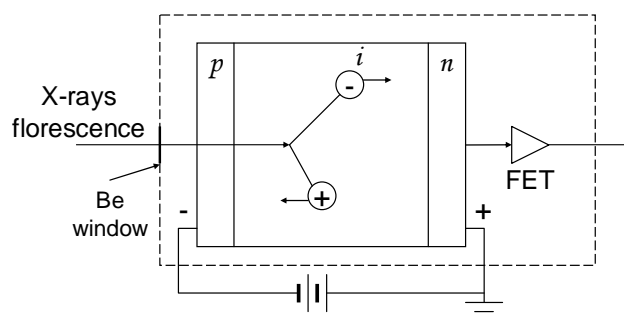


圖 9-2

XR100CR 具有前置放大器 (preamplifier) 以及使用熱電子冷卻器 (thermoelectric cooler) 來冷卻 Si-PIN Photodiode 的冷卻系統，同時在冷卻器上還嵌有一 FET，這些元件都被維持於 -30°C 左右，而此溫度則由內部的溫度感測器來控制。低溫的控制可減少漏電流，因此可在高壓環境下操作，高壓又可降低偵檢器的電容，如此則減少整個系統的雜訊。

當螢光與 Si 原子互相作用時，Si 每失去 3.62 eV 的能量就會產生一電子-電洞對，相較於一般訊號而言，電子-電洞對被收集的速度較慢，因此不僅造成光譜的背景值提高且有偽峰的產生。在 PX2CR 放大器中已經合併了 RTD 線路 (Rise Time Discrimination circuit)，則可避免 MCA 將這些脈衝計算在內。

XR100CR 偵檢器與 PX2CR power supply 連接，其電源亦由 PX2CR 連接直流電後供應，此 XR100CR/PX2CR 系統在電源打開之後約一分鐘之內即可達到穩定，以供實驗使用。

IV、前置放大器與放大器 (pre-amplifier and amplifier)

前置放大器直接連接偵檢器 (即 XR100CR)，有兩主要功能。其一為做阻抗匹配，其二為用來減少偵檢器上的電容負載，因而使訊雜比達到最大。前置放大器之輸出為一線性長尾脈波，具有快速之上升時間 (Rise time 約 $1\ \mu\text{s}$) 以及緩慢的降落時間 (Decay time 大於 $50\ \mu\text{s}$)。

放大器之功能是将來自前置放大器的脈波放大並整形，以做脈高分析。大部份放大器使用 CR-RC 線路以提供高斯整形的輸出脈波。微分和積分時間常數在 μsec 的量級。高斯整形之放大器要求輸入脈波具有快速之上升時間

($<1 \mu\text{sec}$)及拖長的衰減時間($>50 \mu\text{s}$)，極性可為正或負。放大器的輸出是一個正的單極脈波或具正引領緣的雙極脈波。雙極脈波多用於高計數率之實驗或計時(timing)之實驗，在本實驗課中很少派上用場。有關脈波整形的更進一步細節，請參閱 Knoll 教科書第 16 章。

三、儀器設備：

光源：連續 X 光(白光)

脈波產生器(Pulser)：EG&G ORTEC 482

偵檢器：AMPTEK XR-100CR (包含 preamp.)

多頻道分析儀：AMPTEK MCA8000A (pocket MCA)

POWER SUPPLY：AMPTEK PX2CR (包含 amplifier)

將上述儀器連接如圖 9-3 所示，詳細連接步驟如下：

- 1、關閉 PX2CR 上的開關
- 2、連接 XR-100CR 與 PX2CR 之間的 9-Pin D-Connector
- 3、以 BNC 接頭，連接 XR-100CR 的輸出端(out)至 PX2CR 的輸入端(AMP IN)
- 4、連接 PX2CR 的輸出端(AMP OUT)至 MCA 的輸入端
- 5、以 RS232 連接 MCA 與電腦
- 6、等待約一分鐘至溫度穩定，始打開 PX2CR 的開關，數秒之後即可開始取 MCA 的數據

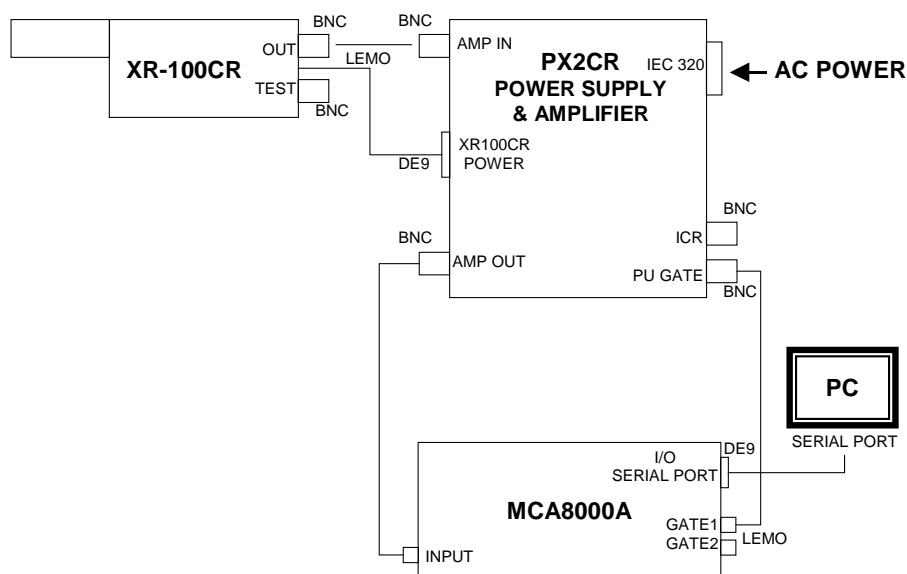


圖 9-3

※ 操作注意事項

- 1、XR100CR 偵檢器前端為 1mil (25 μ m) 鈹 (Be) 窗，因此不得對其施予重力或使之掉落，上方的紅色蓋子為保護 Be 窗之用，只有在擷取數據時才能取下。
- 2、絕對不要用手碰觸 Be 窗，避免皮膚上的油脂使之氧化。
- 3、不要用手拿 XR100CR 偵檢器，體溫會提高操作溫度而增加漏電流，降低能量解析度。
- 4、未經過衰減的 X 光、強核放射源或加速器光束，都會對偵檢器造成永久的損害。
- 5、XR100CR 必須遠離 PX2CR，且須遠離電腦或任何具有磁場的物品。

四、實驗步驟：

- 1、以 BNC 接頭連接脈波產生器輸出端至示波器 CH 1 觀看脈波產生器輸出之波形，再調整脈波產生器輸出脈衝高度，直到示波器上脈波高度顯示為 5 Volt。
- 2、將脈波產生器輸出端連接至前置放大器，即 XR100CR 的 TEST 端，再由 XR100CR 的輸出端直接接到示波器 CH 1 看波形並紀錄之。
- 3、由步驟 2，將 XR100CR 的輸出端接至電源供應器 (即 PX2CR) 的放大器輸入端 (AMP IN)，再由電源供應器的放大器的輸出端 (AMP OUT) 接至示波器 CH 1 看波形並紀錄之，此時再調整放大器上放大倍率 (Gain) 的大小，使示波器上之圖形顯示為 5 Volt。
- 4、由步驟 3，從電源供應器的放大器的輸出端輸出信號至 MCA，並將 MCA 與電腦完成連接，在電腦上找出波高為 5 Volt 時的頻道位置及半高寬。(此時可利用 T 型接頭同時將放大器的輸出端輸出信號連接至示波器觀看)
- 5、將儀器擺設如圖 9-4 所示，先不要放樣品。
- 6、打開冷卻水的 power 及 control。
- 7、將屏蔽的門確實鎖上之後，打開 X 光機開關於預備狀態 (旋鈕指向【~】)
- 8、依樣品不同計算出適當電壓輸入，並調整照射樣品所需之時間後，若燈號顯示綠燈表示機台正常，此時則可打開 X 光 (旋鈕指向【】，並檢查警示燈是亮的) 開始利用 MCA 來量測 X 光屏蔽屋內背景能譜。(量測 15 分鐘)
- 9、找一已知成分之樣品 (無氧銅)，並查詢其所放出螢光所在頻道位置。將此已知樣品放上樣品座，量其能譜，並標示出能譜圖上之能峰位置與螢光能量的對應關係，並記錄下此能峰之半高寬值。(一樣量測 15 分鐘)
- 10、量測完 X 光屏蔽屋內背景之能譜後，關掉 X 光機開關，放上 1 元硬幣。量測 1 元硬幣之能譜，再查詢特性螢光所在之頻道位置，定出 1 元硬幣所含之成分，以及各能峰的脈衝高度，以求得各成分元素之比例。並記錄此時各能峰之頻道位置及半高寬值，並註明此能峰為何種元素所造成的？(一樣量測 15 分鐘)

五、MCA 軟體應用(介面操作顯示)

- a、點選 Preset 目錄，設定 live time 為所要量測的時間(單位為秒)。
- b、Acquire 目錄下可開始(start)或停止(stop)實驗，點選 clear 可清除數據(在這之前必須先確認所需的數據是否已存檔，如步驟 c)
※快速鍵輸入：start(Alt+1)，stop(Alt+2)，clear(Alt+3)
- c、存檔：點選 Acquire 目錄下之【MCA>Buffer】使 MCA 中的 data 傳至電腦記憶體中，然後點選 Display 目錄下之【MCA/Buffer】選項，使其進入 Buffer 區可在此分析能峰訊息，並存檔。
- d、ROI (region of interests)選項中可選曲線中想知道的 peak 的範圍，且可由鍵盤中上下鍵來擷取範圍大小；Display 目錄下之【Full/Expand】可在放大選取範圍或是所有 data 之間切換。
- e、Calculation 目錄中的【peak area】可得知所選取 peak 的相關資訊，例如強度、能量解析度等。

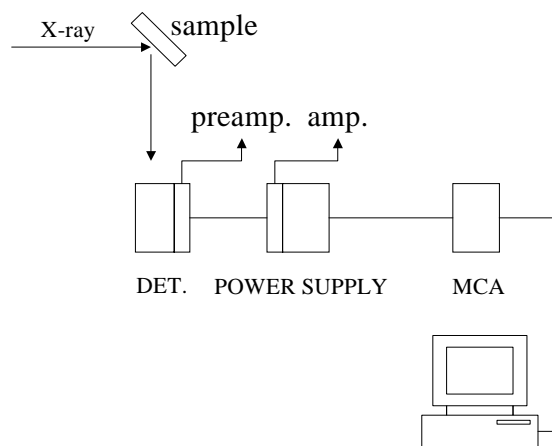


圖 9-4

六、問題討論：

1. X 光螢光分析在工業應用上(如半導體表面分析等)具有哪些優點?
2. MCA 上使用之 live time 與 real time 及 dead time 有何關係? dead time 又什麼原因造成 dead time 的存在。
3. 偵檢器的工作原理為何? Be 窗作用是什麼? 使用 Be 窗有什麼缺點?
4. 本實驗中所使用的 X 光源為白光。作螢光分析實驗是否一定要使用白光? 若使用單色光是否可行?
5. 何謂螢光產率(fluorescence yield)? 為何原子序小的元素不適合用螢光分析法?
6. 寫下降低實驗背景干擾的方法。
7. 寫下各位實驗作完以後，對數據的分析、討論、見解與心得。