Introduzione alla spettroscopia X in fluorescenza

Principi base

assorbimento e fluorescenza X

Schema sperimentale

trasmissione contro fluorescenza

rivelatori

campioni sottili

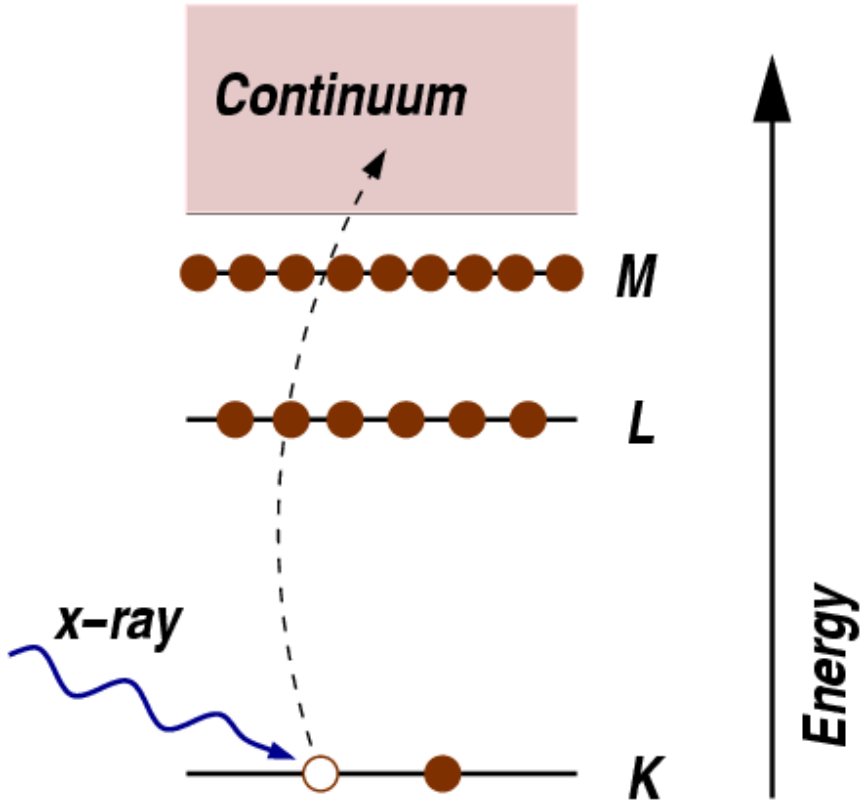
Gianfelice Cinque *Laboratori di Frascati* *Incontri di Fisica 2004*

Assorbimento dei raggi X

I raggi X di lunghezza d'onda $0.03 \lesssim \lambda \lesssim 12$ Å (cioe' energia $1 \lesssim E \lesssim 500$ keV) vengono assorbiti nei materiali principalmente per effetto *effetto fotoelettrico*:

Un fotone X assorbito da un atomo libera uno degli elettroni piu' interni (*K*, *L*, or *M* shell) verso il continuum.

l'atomo rimane in uno *stato eccitato* possedendo un livello elettronico interno vuoto: l'elettrone primario liberato e' detto *fotoelettrone*.

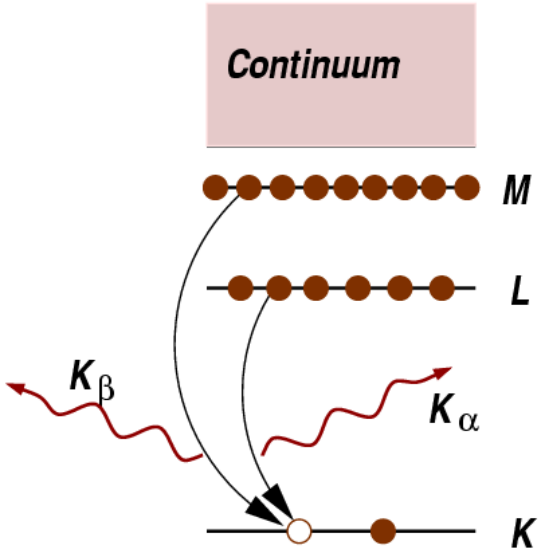


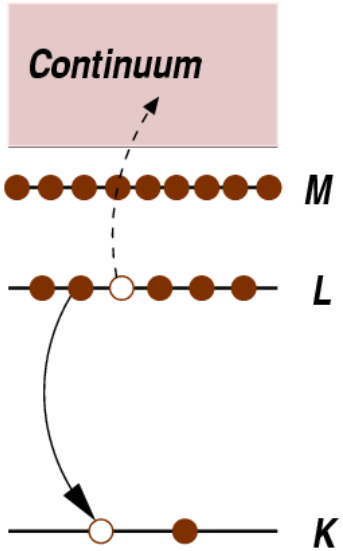
Raggi X di fluorescenza

Dopo l'assorbimento del fotone X per effetto fotoelettrico l'atomo eccitato si rilassa allo stato fondamentale: un secondo elettrone piu' esterno puo' riempire la lacuna liberando o un *fotone X di fluorescenza* o un *elettrone Auger*.

***Fluorescenza X*: fotone di energia pari al salto di livello elettronico.**

***Effetto Auger:* elettrone secondario verso il continuum da un altro livello elettronico interno.**





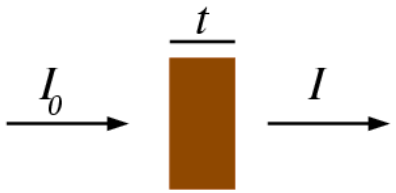
$K_\alpha: L \longrightarrow K, \qquad K_\beta: M \longrightarrow K.$

la fluorescenza X avviene ad energie discrete e caratteristiche della specie atomica assorbente => puo' essere usata per il riconoscimento elementale

Assorbimento X e coefficiente di assorbimento μ

L'attenuazione di un fascio di raggi X attraverso uno spessore t di materiale dipende dal *coefficiente di assorbimento* μ:

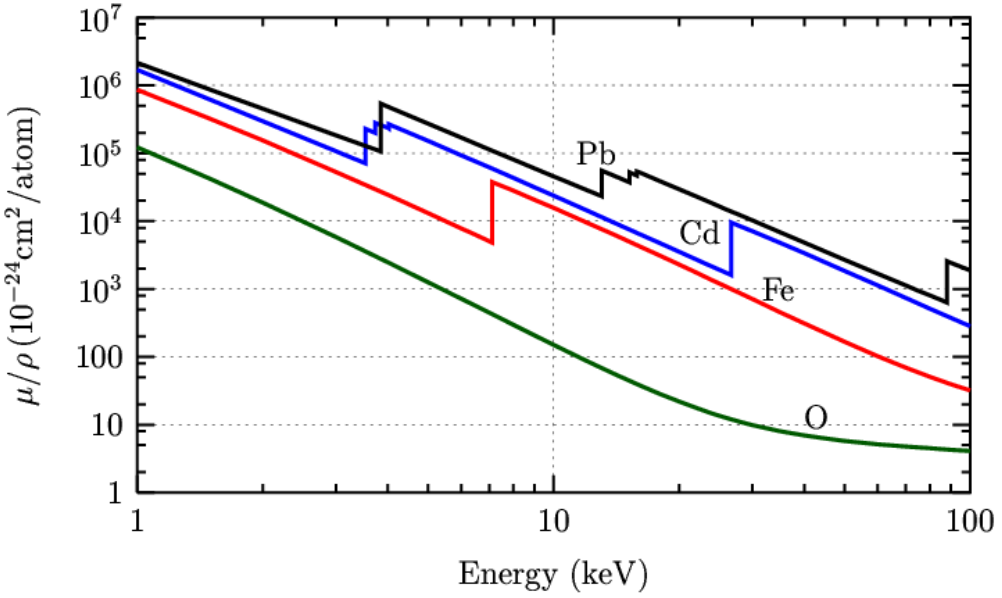
$$\mathbf{I = I_0 e^{-\mu t}}$$



con I_0 intensita' originale e I intensita' transmessa dal materiale.

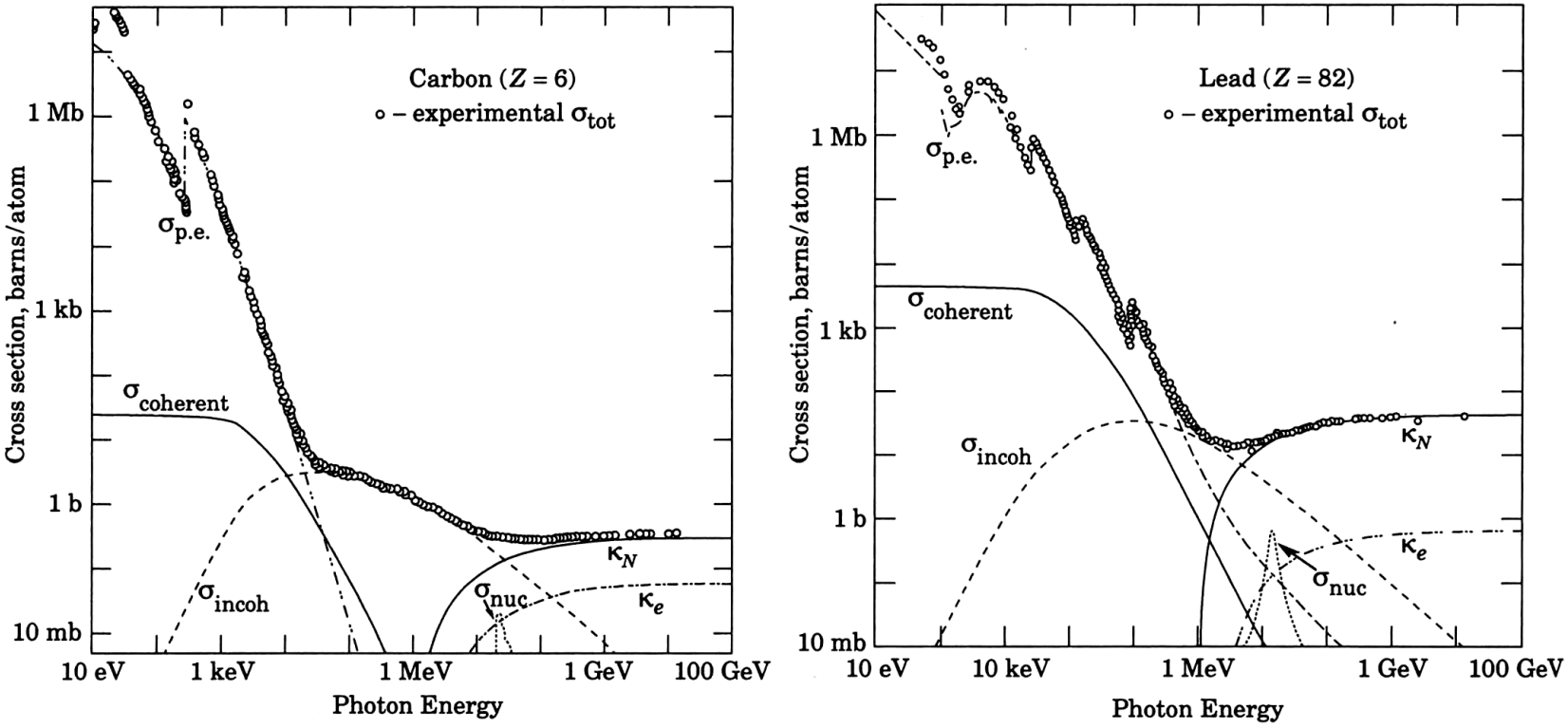
μ dipende fortemente dalla energia E del fascio X, dal numero atomico Z, dalla densita' ρ e dal n.m.a. A:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^{4,5}}{A E^{3,5}}$$



Inoltre, μ presenta delle *soglie d'assorbimento* a gradino in corrispondenza dei salti di livelli energetici elettronici dell'atomo.

Contributions to Photon Cross Section in Carbon and Lead



Photon total cross sections as a function of energy in carbon and lead, showing the contributions of different processes.

$\sigma_{\text{p.e.}}$ = Atomic photo-effect (electron ejection, photon absorption)

σ_{coherent} = Coherent scattering (Rayleigh scattering—atom neither ionized nor excited)

$\sigma_{\text{incoherent}}$ = Incoherent scattering (Compton scattering off an electron)

κ_n = Pair production, nuclear field

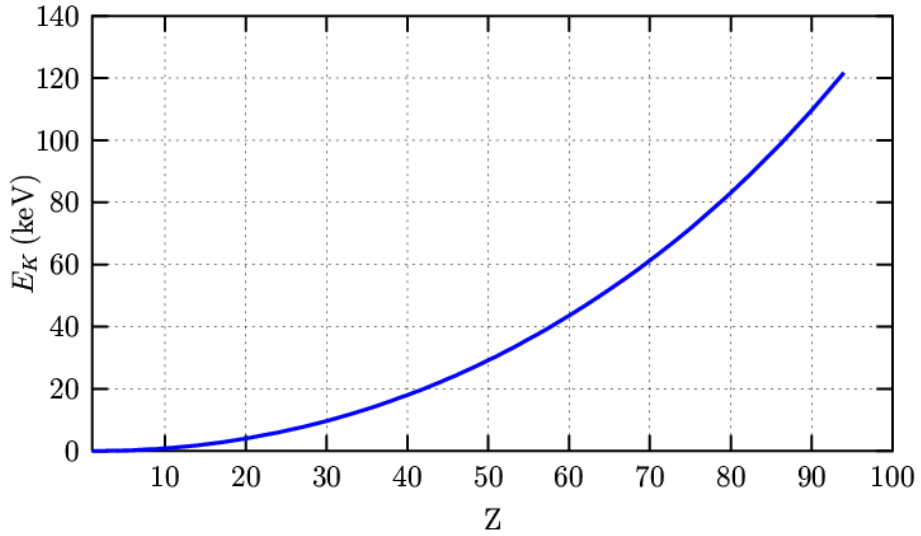
κ_e = Pair production, electron field

σ_{nuc} = Photonuclear absorption (nuclear absorption, usually followed by emission of a neutron or other particle)

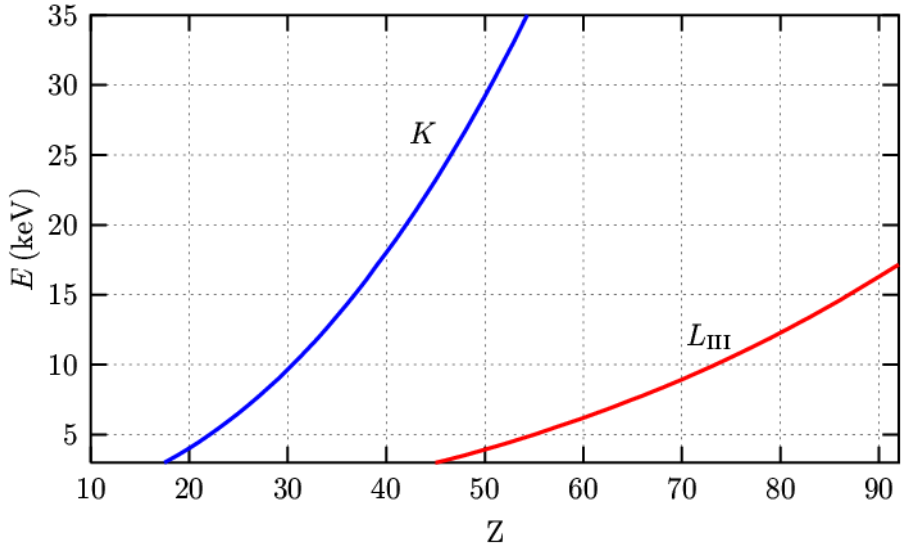
From Hubbell, Gimm, and Øverbø, J. Phys. Chem. Ref. Data **9**, 1023 (80). The photon total cross section is assumed approximately flat for at least two decades beyond the energy range shown. Figures courtesy J.H. Hubbell.

Energie di assorbimento e fluorescenza X

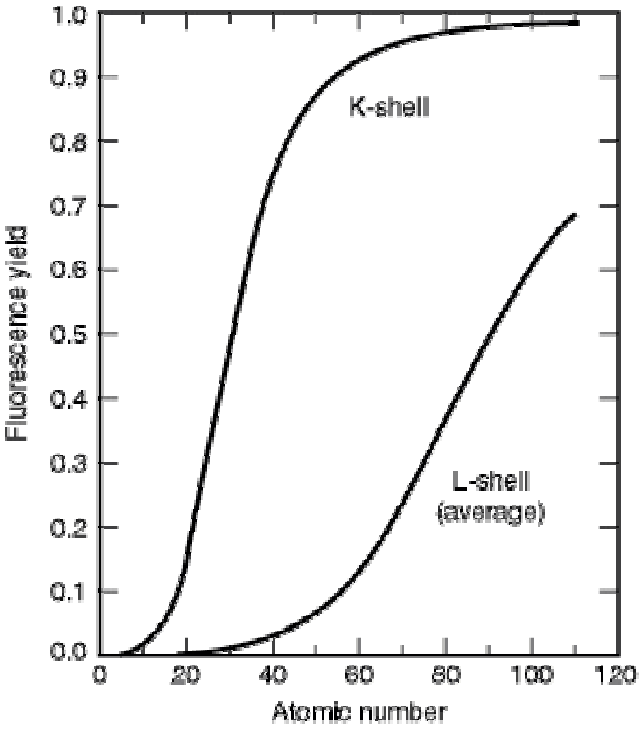
le soglie d'assorbimento e le linee d'emissione X seguono entrambe la legge $E_K \sim Z^2$



gli elementi con Z>18 hanno linee *K e/o L* tra 3 and 35 keV, cioe' accessibili presso molte sorgenti di luce di sincrotrone.



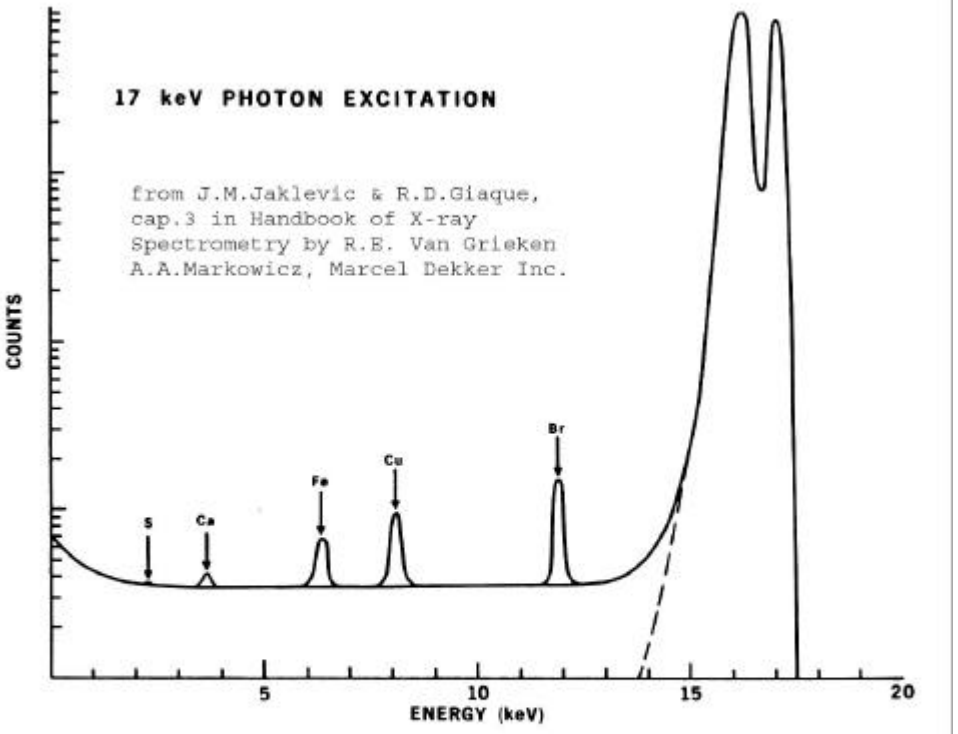
Fluorescence yield and XRF spectrum shape



Fluorescence yields for K and L shells for 5 ? Z ? 110. The plotted curve for the L shell represents an average of L_1, L_2, and L_3 effective yields.

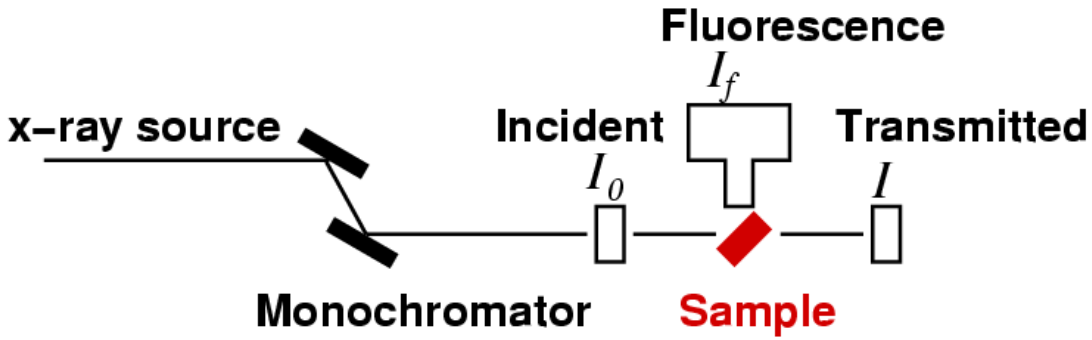
M. O. Krause, "Atomic Radiative and Radiationless Yields for *K* and *L* Shells," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 307 (1979).

M. O. Krause and J. H. Oliver, "Natural Widths of Atomic *K* and *L* Levels, *K*? X-Ray Lines and Several *KLL* Auger Lines," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).



Schematic spectrum calculated assuming 17 keV excitation on a carbon matrix with a typical contribution to the background primarily due to incomplete charge collection. Peak heights of elements are calculated assuming equal mass concentrations for each, neglecting differences in absorption of the characteristic x-rays. Variation in intensity is due to a decrease in the excitation efficiency of monoenergetic excitation for lighter elements.

Spettroscopia X



il coefficiente d'assorbimento $\mu(E)$ entra sia nella misura in trasmissione prima e dopo la soglia d'assorbimento dell'elemento analizzato, sia nelle misure di fluorescenza.

Transmissione: l'assorbimento si misura semplicemente mediante l'intensita' X trasmessa dal campione:

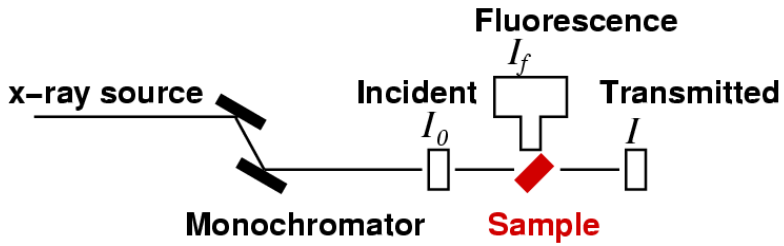
$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

$$\mu(E)t = \ln(I/I_0)$$

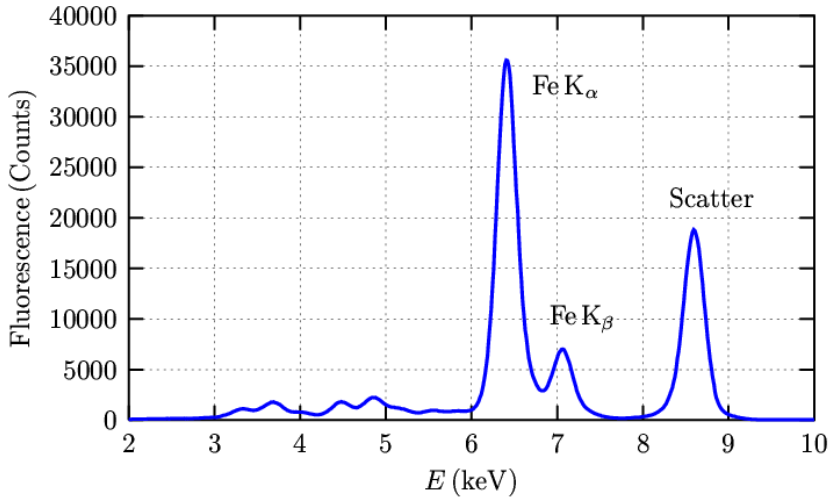
Fluorescenza: per campioni sottili l'intensita' di fluorescenza X e' pari all'intensita' assorbita per la resa di fluorescenza dell'atomo f, ω_f, per la frazione d'angolo solido rivelata

$$I_f = I_0 \, \mu \, (E_0) \, t \, \omega_f \, \Omega/4\pi$$

Misure di fluorescenza X



per bassissime concentrazioni elementali, fino a ppm (ppb) in peso la tecnica della fluorescenza X risolta in energia e' la piu` adatta.



fra i fotoni X emessi dal campione ci sono le linee di fluorescenza di interesse (per es. K del Fe) cosi' com *radiazione X diffusa* e linee di fluorescenza di altri elementi (qui Ca, Ti, and V).

si tratta sia di *radiazione diffusa elasticamente* (stessa energia del fascio incidente), che *diffusa anelasticamente* (effetto Compton).

anche in campioni spessi la tecnica XRF permette l'analisi elementale ma ci sono effetti della matrice.

Schema sperimentale

alcuni punti importanti:

raggi X monocromatici: **una piccola dispersione energetica del fascio incidente, ΔE < 1 eV at 10 keV, e' essenziale in trasmissione e utile in fluorescenza.**

rivelatori lineari: **la linearita' sia in intensita' che in energia tipica dei rivelatori a stato solido come SI(Li), HPGe o PIN SI diode permette di discriminare tipo ed intensita dei fotoni uscenti.**

intensita' X incidente: **per la rivelazione di elementi in traccia in campioni mediante fluorescenza e' importante avere un alto flusso, da cui l'uso di sincrotroni.**

Rivelatori a stato solido

Nei rivelatori standard a stato solido, generalmente Ge o Si ultrapuri, i raggi X assorbiti rilasciano una carica elettrica proporzionale all'energia X.

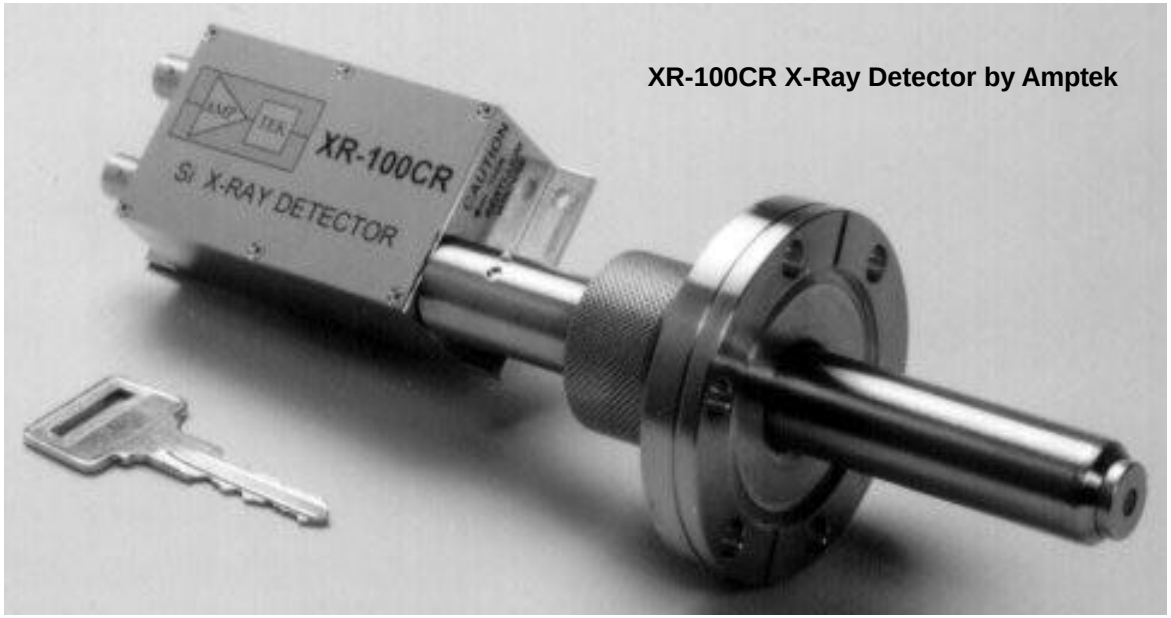
la discriminazione in energia ed il conteggio dei fotoni permette di identificare gli elementi atomici e la loro quantita' fino a concentrazioni di ppm.

alcuni problemi

dead time **la discriminazione degli eventi satura a $\sim 10^5$ Hz, da cui l'uso di piu' rivelatori in parallelo.**

E range **sotto circa 1 keV la finestra di protezione del vuoto previene il riconoscimento degli elementi a basso Z.**

Si X-ray detector



Detector Type: Si-PIN

Size: 2.4 x 2.8 mm (7 mm2), standard

Silicon Thickness: 300 µm

Energy Resolution @ 5.9 keV, 55Fe

Optional: 186 eV FWHM with 20 µs shaping time

Background counts: <3 x 10-3/s, 2 keV to 150 keV

Detector Window: Be, 0,3 mil thick (8 µm)

Charge Sensitive Preamplifier

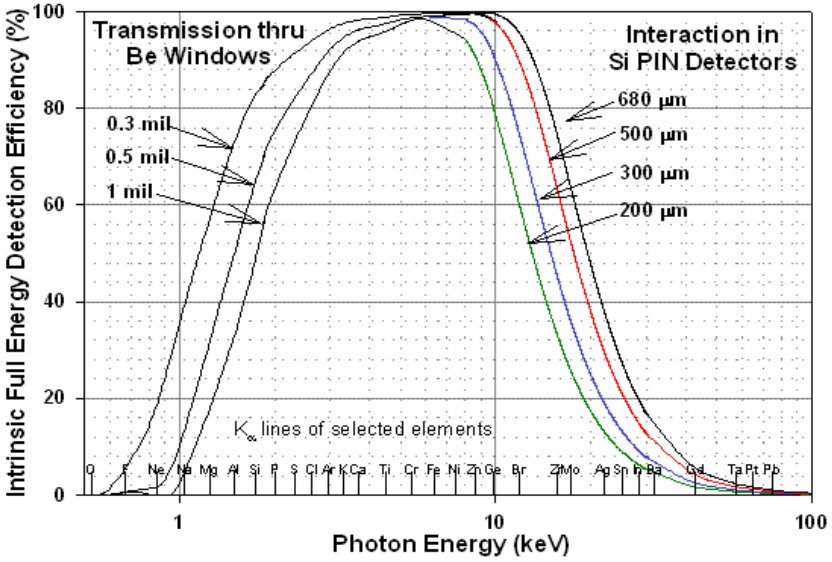
Shaping Time: 20 µs optional

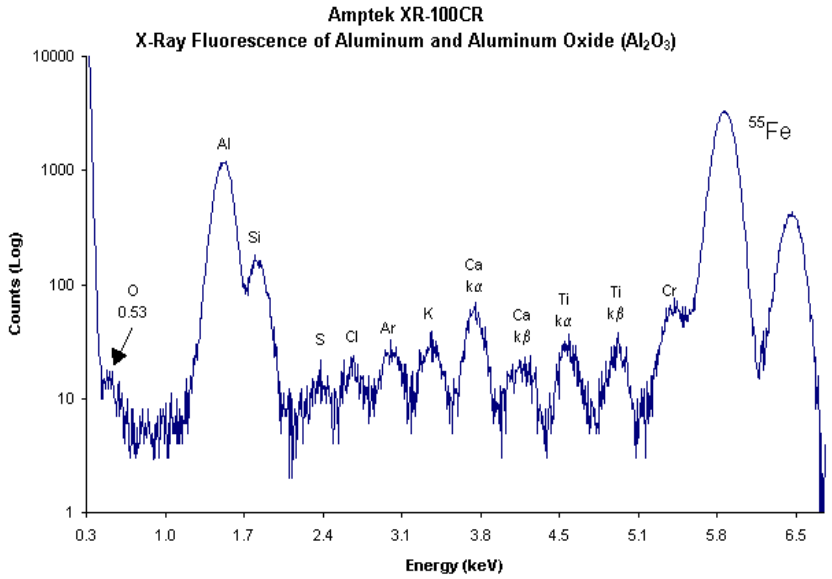
Preamplifier Sensitivity: 1 mV/keV

Temperature Monitor Sensitivity: 1 µA ✍ to 1 °K

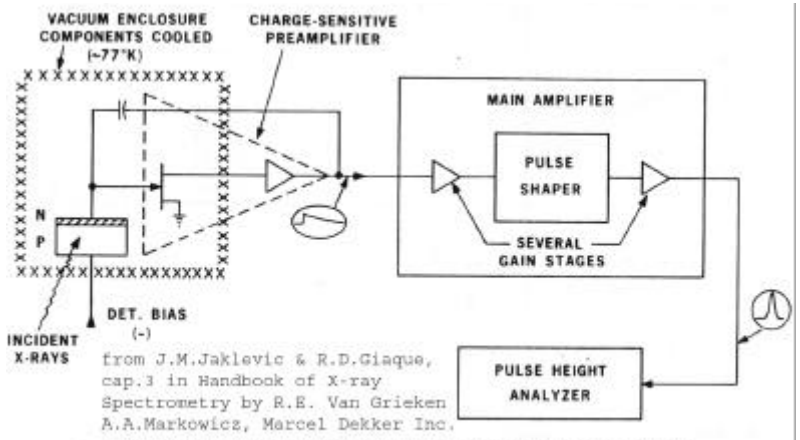
Gain: 0 to X1000

connected directly to a MultiChannelAnalyzer



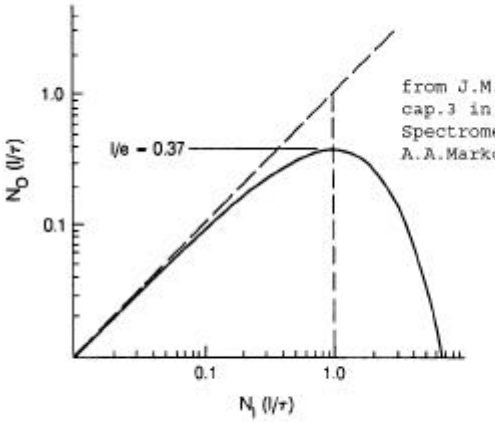


Electronic chain scheme



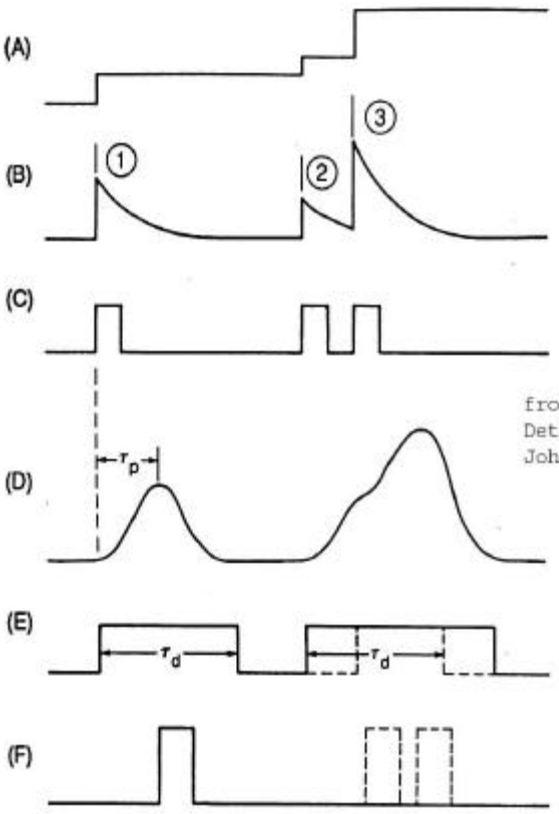
from J.M.Jaklevic & R.D.Giaque, cap.3 in Handbook of X-ray Spectrometry by R.E. Van Grieken A.A.Markowicz, Marcel Dekker Inc.

Typical pulse-processing system used for energy-dispersive detectors.



from J.M.Jaklevic & R.D.Giaque, cap.3 in Handbook of X-ray Spectrometry by R.E. Van Grieken A.A.Markowicz, Marcel Dekker Inc.

Nonpileup output rate (N_0) as a function of input rate (N_i) scaled as a function of a characteristic shaping time. Maximum output is 0.37 of the input rate that is equal to the reciprocal of the time constant.



from G.F. Knoll, Radiation Detection and Measurements, John Wiley and Sons

Time sequence of pulses during the processing of a series of x-ray events. (A) The output of the preamplifier represented as a series of voltage steps reflecting the integrated charge from the individual events. (B) The output from a fast shaping amplifier that operates with a shorter time constant than the main shaping system. (C) A fast discriminator timing pulse derived from B. (D) The output of the main shaper, with the pileup of pulses 2 and 3 indicated. (E) The dead-time gates and (F) the final output with the ambiguous 2 and 3 pileup pulses rejected.

Bibliografia minima

Libri

Principles and practice of X-ray spectrometric analysis, E. P. Bertin Plenum Press - New York

***Handbook of Synchrotron Radiation*, Series Editors E.-E. Koch, T. Sasaki and H. Winick, Vol.1, North-Holland**

X-ray data booklet, Center fo X-ray optics and ALS => http://xdb.lbl.gov/

Resources:

http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Links/Resources/

http://leonardo.phys.washington.edu/feff

n.b: tutorial esteso sulla spettroscopia XAFS ed altri links all'url http://cars.uchicago.edu/xafs/