

Introduzione a tecnica PIXE e mappatura elementale

§ 1 La tecnica PIXE

La PIXE (Particle Induced X ray Emission) sfrutta l'emissione di raggi X indotta da particelle cariche in un campione di composizione incognita per determinare, con elevata sensibilità, quali elementi siano presenti e in quale quantità. Con la PIXE è possibile rivelare gli elementi con numero atomico Z maggiore del sodio ($Z_{\text{Na}} = 11$); gli X prodotti dalle specie atomiche più leggere hanno infatti energie talmente basse da essere normalmente assorbiti prima di arrivare all'elemento sensibile del rivelatore (ad esempio nel materiale stesso dove vengono generati).

Le particelle cariche, nel nostro caso protoni, che colpiscono il campione causano, per interazione coulombiana, la ionizzazione degli atomi colpiti. L'atomo ionizzato si trova in uno stato eccitato; quando la ionizzazione si verifica nell'orbita più interna, indicata con la lettera K , l'atomo si diseccita molto rapidamente, in tempi dell'ordine di 10^{-17} s, e la diseccitazione può avvenire tramite due processi tra loro in competizione, l'emissione di raggi X o elettroni (emissione Auger).

Nel primo caso, la lacuna viene riempita da un elettrone di un'orbita più esterna e l'energia rilasciata nella transizione è emessa sotto forma di un raggio X di energia pari alla differenza delle energie di legame degli elettroni delle orbite interessate dalla transizione ($E_X = \Delta E = E_0 - E_i$). Nel secondo caso, l'energia rilasciata è trasferita ad un elettrone di un'orbita più esterna, che viene espulso con un'energia cinetica $E_k = \Delta E - E_j$, essendo E_j l'energia di legame dell'elettrone espulso [Mandò00].

In fisica le energie sono spesso misurate in elettronVolt, eV; tale unità, che non appartiene al Sistema Internazionale SI, è, per definizione, l'energia cinetica che acquista un corpo con una carica pari a quella dell'elettrone, accelerato da una differenza di potenziale di 1 V; poichè la carica di un elettrone è $1.6 \cdot 10^{-19}$ C, ne segue

$$\sigma_{Ep,Z,J} = \frac{N_{\text{ionizzazioni shell } J \text{ degli atomi di numero atomico } Z}}{N_p \cdot N_{\text{atomi bersaglio per unità di superficie}}^Z}$$

Come detto, la produzione di raggi X è in competizione con l'emissione di elettroni Auger; detta resa di fluorescenza ω_j , il rapporto tra il numero di emissioni X e le ionizzazioni prodotte nel campione, la sezione d'urto di produzione di raggi X σ_{X_j} può essere scritta come prodotto della sezione d'urto di ionizzazione per la shell J $\sigma_{ion,j}$ e la resa di fluorescenza (ω_j):

$$\sigma_{X_j} = \sigma_{ion,j} \cdot \omega_j$$

L'andamento della resa di fluorescenza in funzione del numero atomico Z è mostrato in Figura 2: per Z grandi, il processo di emissione X è prevalente.

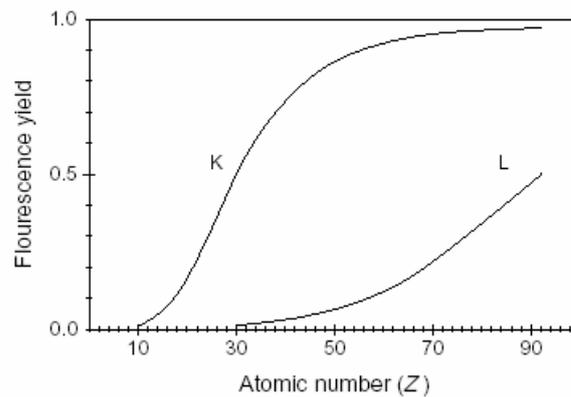


Figura 2: Resa di fluorescenza in funzione del numero atomico [Johansson95].

La sezione d'urto di produzione di raggi X a seguito della ionizzazione nella shell J in atomi di numero atomico Z per protoni di energia E_p è σ_{X_j} è quindi:

$$\sigma_{X_j,Ep,ZJ} = \frac{N_{\text{raggi X emessi dalla shell } J \text{ degli atomi di numero atomico } Z}}{N_p \cdot N_{\text{atomi bersaglio per unità di superficie}}^Z}$$

Invertendo l'equazione precedente, si ha quindi che il numero di raggi X prodotti $N_{X_j,Ep}(Z)$ è dato dalla sezione d'urto dell'evento moltiplicata per il numero di atomi

bersaglio per unità di superficie e per il numero di proiettili N_p che hanno colpito il campione:

$$N_{\text{raggi X emessi dalla shell J degli atomi di numero atomico } Z} = \sigma_{X_j, Ep, ZJ} \cdot N_p \cdot N_{\text{atomi bersaglio per unità di superficie}}^Z$$

L'unità di misura della sezione d'urto è il barn, che corrisponde a eventi con probabilità molto alta.¹ Le sezioni d'urto di produzione delle righe K e L sono straordinariamente alte, alle energie di fascio comunemente usate (protoni da 2 ÷ 5 MeV); come è possibile osservare nella figura 3, le sezioni d'urto arrivano a superare il migliaio di barn, mantenendosi per ogni elemento ben sopra i barn e rimanendo normalmente comprese tra le decine e le centinaia di barn.

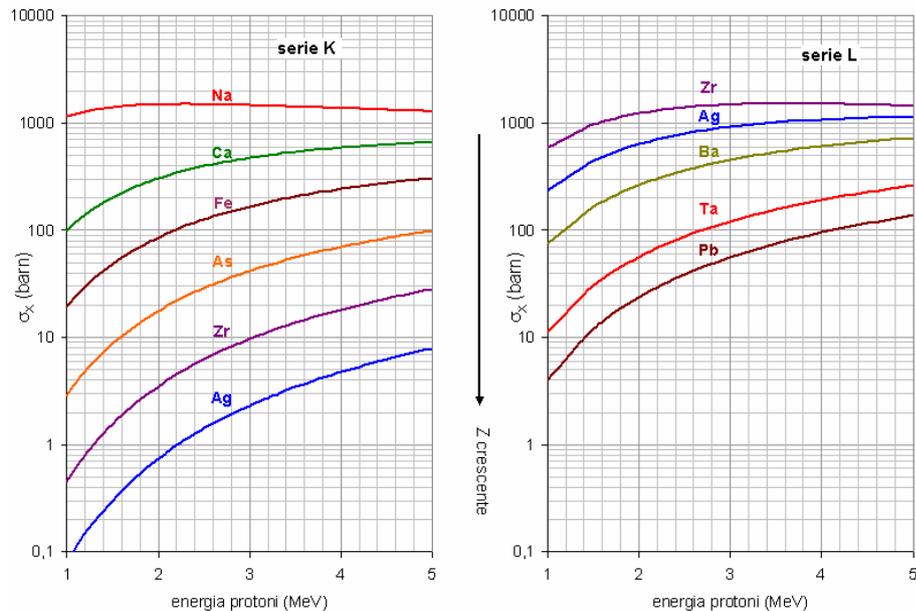


Figura 3: Andamento delle sezioni d'urto di produzione X, per le serie K ed L, di alcuni elementi in funzione dell'energia del fascio di protoni.

§ 2 Analisi quantitativa PIXE

Consideriamo ora un bersaglio sottile e omogeneo di numero atomico Z , densità ρ e spessore t ; detti N_A il numero di Avogadro, ossia il numero atomi in una mole, e A la

¹ Nelle misure di fisica moderna tipicamente si studiano eventi sempre più rari e quindi si usano più facilmente i microbarn (10^{-6} barn), i nanobarn (10^{-9} barn) e i picobarn (10^{-12} barn). Ad esempio la sezione d'urto totale per la produzione di coppie di quark top-antitop all'LHC è attesa pari a circa 800 picobarn.

massa molare dell'elemento di numero atomico Z , il numero di atomi per unità di massa si può scrivere come:

$$N_{\text{atomi bersaglio per unità di massa}}^Z = \frac{N_{\text{atomi bersaglio numero atomico } Z}}{\text{massa bersaglio}} = \frac{n_{\text{moli}} \cdot N_A}{n_{\text{moli}} \cdot A} = \frac{N_A}{A};$$

preso un volume V , di spessore t e area S , di densità ρ di atomi di numero atomico Z , la massa di tale volume sarà:

$$m_Z(S, t, \rho) = \rho_Z S t.$$

Per atomi di numero atomico Z e densità ρ , la massa di per unità superficie sarà quindi:

$$\frac{m_Z(S, t, \rho)}{S} = \rho_Z t.$$

Il numero di atomi di numero atomico Z per unità di superficie sarà allora:

$$N_{\text{atomi bersaglio per unità di superficie}}^Z = N_{\text{atomi bersaglio per unità di massa}}^Z \frac{m_{\text{Atomi di numero atomico } Z}}{S_{\text{Atomi di numero atomico } Z}} = \frac{\rho t N_A}{A}.$$

Ricordiamo che il numero di raggi X prodotti $N_{X_j, Ep}(Z)$ è dato dalla sezione d'urto dell'evento moltiplicata per il numero di atomi bersaglio per unità di superficie e per il numero di proiettili N_p che hanno colpito il campione:

$$N_{\text{raggi X emessi dalla shell } j \text{ degli atomi di numero atomico } Z} = \sigma_{X_j, Ep, Z} \cdot N_p \cdot N_{\text{atomi bersaglio per unità di superficie}}^Z;$$

quindi il numero N_{X_j} di raggi X della riga j emessi dagli atomi dell'elemento con numero atomico Z per interazione con un numero N_p di protoni del fascio, penetrato nel campione per uno spessore t , vale:

$$N_{X_j}(Z) = \sigma_{X_j} \frac{N_A \cdot (\rho_Z t)}{A} N_p$$

Il numero di particelle che ha colpito il campione N_p può essere espresso come rapporto tra la carica totale fluita, che si può misurare, e quella nota del singolo protone: $N_p = Q/e$ [Mandò00]. La relazione precedente diviene quindi :

$$N_{X_j}(Z) = \sigma_{X_j} \frac{N_A \cdot (\rho_z t)}{A} \frac{Q}{e}$$

Nell'approssimazione di bersaglio sottile, cioè di campione con spessore sufficientemente piccolo per considerare trascurabili la perdita di energia dei protoni del fascio, le sezioni d'urto di produzione X (σ_{X_j}) possono essere considerate costanti all'interno del campione, e sono quindi funzione esclusivamente dell'elemento e dell'energia del fascio sulla superficie del target E_0 .

Nell'approssimazione di bersaglio sottile si possono inoltre trascurare i fenomeni di assorbimento della radiazione nel campione, quindi, essendo l'emissione di raggi X isotropa², il numero di raggi X che arrivano sul rivelatore è dato dal numero di quelli emessi moltiplicato per il rapporto $\Omega/4\pi$ tra l'angolo solido Ω sotteso dal rivelatore e l'angolo solido totale, 4π .

Non tutti i raggi X che arrivano sul rivelatore sono rivelati; il numero di quelli che vengono rivelati è dato dal numero di quelli incidenti moltiplicato per il parametro ε_{intr} , l'efficienza intrinseca ε_{intr} del rivelatore; in figura 4 sono riportati gli andamenti di ε_{intr} per diverse configurazioni di rivelazione.

² La sezione d'urto di emissione X per la shell K è isotropa e quasi isotropa per quella L (isotropa entro il 5%).

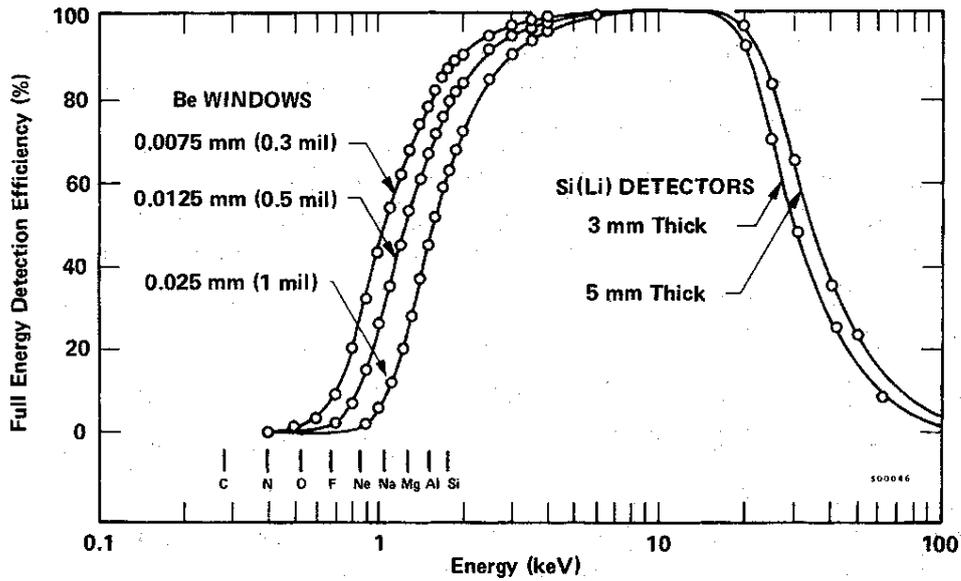


Figura 4: Curve di efficienza intrinseca per rivelatori tipicamente usati, con diverse finestre di ingresso e cristalli di spessori differenti.

Si ha quindi che il numero $Y_{0X_j}(Z)$ di raggi X della shell J , rivelati da un rivelatore di efficienza intrinseca ε_{intr} e angolo solido Ω , bombardando con $N_p = \frac{Q}{e}$ proiettili di energia E_0 un campione composto di atomi di numero atomico Z , densità ρ_Z spessore t e massa molare A è dato da:

$$Y_{E_0, X_j}(Z) = \left(\frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{intr} \right) \cdot N_{X_j}(Z) = \sigma_{X_j}(Z, E_0) \frac{N_{av}(\rho_Z t)}{A} \frac{Q}{e} \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{intr}$$

Se il campione non è in vuoto, vedi paragrafo 6, una parte dei raggi X emessi dal campione viene assorbita nel percorso in atmosfera tra il campione e il rivelatore ed è quindi necessario introdurre il fattore di trasmissione α_Z pari al rapporto tra i raggi X che arriverebbero sul rivelatore in vuoto e quelli che ci arrivano effettivamente, dopo gli assorbimenti nell'atmosfera attraversata:

$$\alpha_Z = \frac{N_{\text{raggi X emessi nell'angolo solido sotteso dal rivelatore}}}{N_{\text{raggi X incidenti sul rivelatore}}}$$

Il numero di raggi X rivelati diviene quindi:

$$Y_{0X_j}(Z) = \sigma_{X_j}(Z, E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{intr} \alpha_Z \frac{N_{av} Q(\rho_Z t)}{Ae}$$

Introdotta l'efficienza $\eta(Z) = \sigma_{X_j}(Z, E_0) \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_{intr} \frac{\alpha_Z N_{av}}{Ae}$, in cui confluiscono i fattori geometrici e i parametri noti, il numero di raggi X rivelati diviene finalmente:

$$Y_{0X_j}(Z) = \eta(Z) Q \cdot (\rho_Z t)$$

Nota l'efficienza $\eta(Z)$, dalla misura della carica fluiva Q e dal numero di raggi X rivelati è possibile ottenere la densità areale $\rho_Z t$ dell'elemento Z nel campione invertendo la relazione precedente:

$$\rho_Z t = \frac{Y_{0X}(Z)}{\eta(Z) Q}$$

Sebbene calcolabile in base a valori tabulati (σ_{X_j} ³) e misurabili per lo specifico *set-up* di misura (ε_{intr} , Ω , α_Z), il fattore di efficienza $\eta(Z)$ è in genere ottenuto sperimentalmente bombardando, nella stessa geometria di misura, *standard* sottili di cui sia nota la densità areale, dato che non è banale misurare accuratamente Ω , α_Z e ε_{intr} (quest'ultima, ad esempio, può differire anche sensibilmente da quanto dichiarato dal costruttore). Le curve di efficienza $\eta(Z)$ hanno andamenti regolari in funzione dell'energia dei raggi X rivelati: in figura 5 sono mostrate, a titolo d'esempio, alcune curve di efficienza misurate nel nostro *set-up* di misura.

³ Le sezioni d'urto σ_{X_j} sono mediate sulla distribuzione di energia delle particelle del fascio, che, nelle misure "in esterno", non è monoenergetico. Data la lenta variabilità delle sezioni d'urto di produzione X in funzione dell'energia del fascio, comunque, tale correzione è in buona approssimazione ininfluenza.

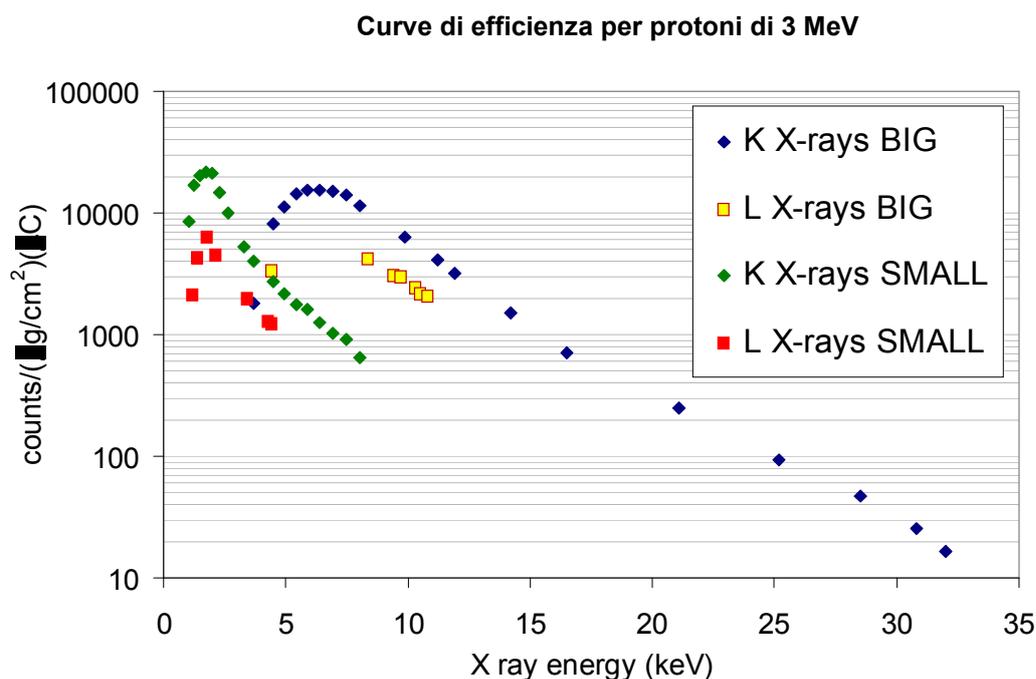


Figura 5: Curve di efficienza per le righe K e L, ottenute bombardando standard sottili con un fascio di protoni da 3 MeV, per i due rivelatori utilizzati nel nostro set-up.

Per la misura delle curve di efficienza sono usati *standard* sottili costituiti da depositi di 40-50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, evaporati su un foglio di Mylar di circa 6 μm di spessore.

L'errore sulle curve di efficienza è determinato dall'errore statistico sui conteggi dei raggi X e dall'errore, sistematico, del 5% sul valore del deposito sullo *standard* e dall'errore statistico sulla misura della carica.

Quando un campione è di spessore tale che la perdita di energia del fascio e l'assorbimento all'interno del campione stesso dei raggi X prodotti non sono più trascurabili, il numero di raggi X rivelati (o resa) è dato dalla somma di quelli prodotti nei diversi strati all'interno del campione, tenendo conto degli assorbimenti tra lo strato di produzione e la superficie del campione medesimo a quelli prodotti. Per ogni strato si deve considerare la corretta sezione d'urto di produzione X, che varia da strato a strato perché varia l'energia delle particelle incidenti, sempre più lente al crescere degli strati attraversati, e la riduzione dell'intensità dei raggi X rivelati, dato che i raggi X prodotti

da strati più profondi sono più assorbiti, secondo la legge dell'assorbimento esponenziale.

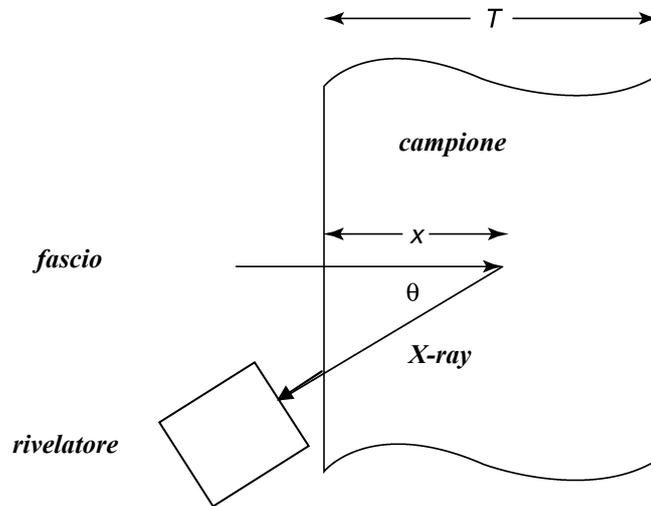


Figura 6 Disegno schematico dell'analisi di campioni spessi.

Facendo riferimento alla figura 6, detta x la profondità a cui vengono emessi i raggi X, θ l'angolo di emissione e μ il coefficiente di assorbimento lineare dei raggi X dell'elemento che si sta rivelando⁴, i raggi X trasmessi sono modulati dal fattore $T_z(x) = e^{-\mu \frac{x}{\cos\theta}}$. Integrando su tutti i contributi dello spessore attraversato dal fascio si ha la produzione dal bersaglio spesso:

$$Y_{X_j}(Z) = \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) \cdot \varepsilon_{\text{det}} \cdot \frac{Q}{e} \cdot \frac{N_{Av}}{A} \cdot \rho_Z \cdot \int_0^T \sigma_{X_j}(Z, E_p(x)) \cdot e^{-\mu \frac{x}{\cos\theta}} dx$$

Quando la composizione del campione è del tutto incognita, l'equazione che lega il numero dei raggi X rivelati alla concentrazione dell'elemento può essere risolta in maniera iterativa, partendo con una prima approssimazione di concentrazioni ottenute nell'approssimazione di bersaglio sottile. È importante notare che un'analisi quantitativa può essere fatta solo per campioni con composizione omogenea, così che ρ

⁴ Il coefficiente di assorbimento lineare dipende dalla composizione del campione e dalla energia dei raggi X.

e μ siano costanti. Questa condizione è spesso vera per protoni di qualche MeV di energia, come tipicamente usati nelle analisi PIXE, dato che penetrano poche decine di micron nel campione.

Se infine nel campione sono presenti più elementi diversi, l'analisi iterativa dovrà essere ripetuta per tutti gli elementi presenti.

§ 3 Spettri X e interferenze tra le righe X

La radiazione X rivelata è presentata in grafici: sulle ascisse si hanno le energie dei raggi X rivelati, sulle ordinate il numero di volte che un raggio X di ogni energia è stato rivelato. Un esempio è mostrato nella figura seguente per due pigmenti blu; per un elenco delle energie delle principali righe X degli elementi si veda [orau].

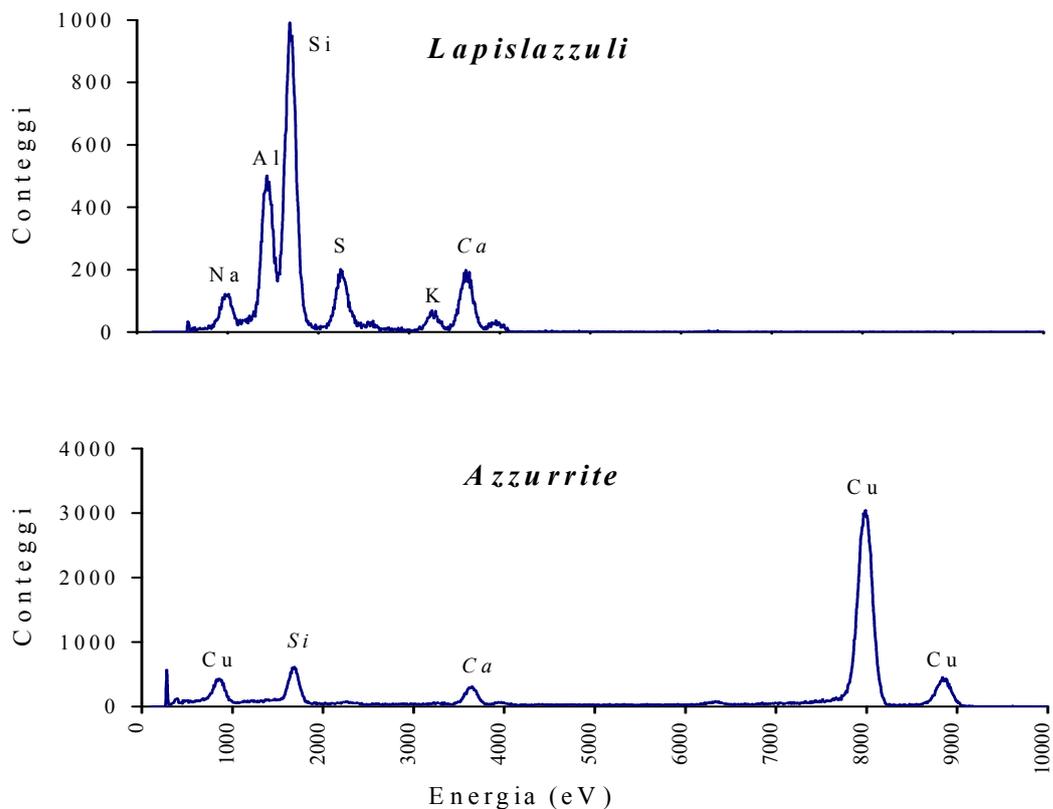


Figura 7: Spettri della radiazione X rivelata analizzando due pigmenti blu, in alto il prezioso blu di lapislazzuli, ottenuto macinando il minerale, e in basso la più comune azzurrite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

La rivelabilità di un elemento può essere limitata dall'interferenza, cioè dalla sovrapposizione parziale o completa, tra righe emesse da elementi diversi. Il picco della riga di un elemento presente in piccola quantità può risultare non visibile, qualora si abbia un picco molto più intenso per una riga con energia simile, caratteristica, però, di un elemento più abbondante. A titolo di esempio, sono riportate di seguito alcune delle interferenze di maggior interesse [Mandò00]:

- la riga K del Sodio (1.041 keV) con la riga L dello Zinco (1.020 keV)
- la riga K_{α} dell'Arsenico (10.532 keV) con la riga L_{α} del Piombo (10.551 keV)
- la riga K_{α} dell'elemento con numero atomico Z con la riga K_{β} dell'elemento ($Z-1$), per gli elementi con Z compreso tra 20 e 30 (Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)
- la riga K_{α} dello Zolfo (2.308 keV) con il gruppo delle righe M del Piombo (baricentro a 2.346 keV)
- la riga K_{α} del Titanio (4.509 keV) con la linea L_{α} del Bario (4.465 keV).

In presenza di interferenze, è necessario usare altre righe caratteristiche, anche se di minor intensità, per individuare e quantificare gli elementi corrispondenti.

§ 4 Definizione operativa di Minimum Detection Limit (MDL)

La PIXE è una tecnica molto sensibile; la figura seguente mostra indicativamente l'andamento del limite di rivelabilità degli elementi MDL espresso in frazione in massa dell'elemento di numero atomico Z , ρ_Z/ρ , in funzione di Z e dell'energia di fascio.

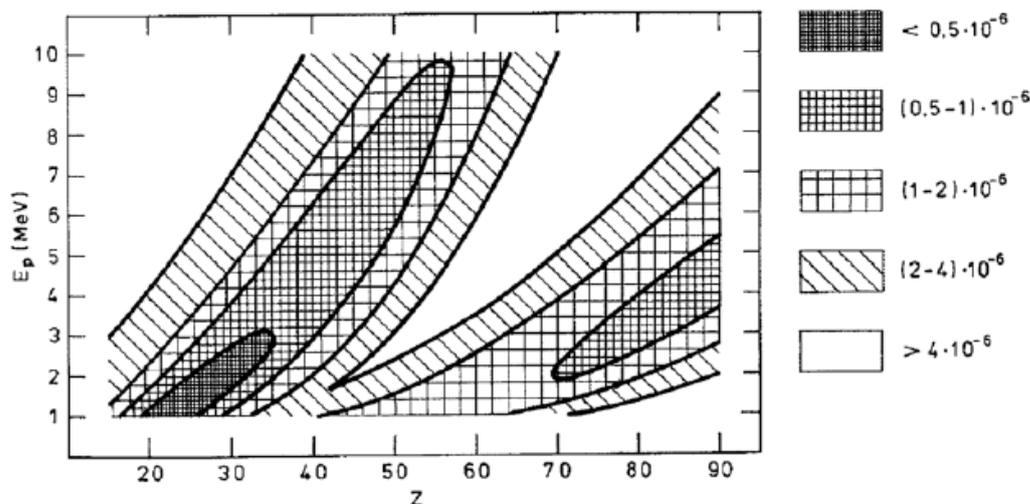


Figura 8 Andamento del MDL in funzione del numero atomico e dell'energia dei protoni incidenti per condizioni tipiche di misura ($Q \approx 1 \mu\text{C}$, $\Omega \approx 0.1 \text{ sr}$); l'MDL è espresso in parti per milione o ppm e indicato graficamente con riempimenti diversi nella scala 10^{-6} ($10^{-6}=1 \text{ ppm}$) nella scala [Johansson 95].

§ 5 Misure PIXE con fascio esterno

In una misura PIXE tradizionale il campione è tenuto in una camera a vuoto, ove, di solito, non si possono mettere oggetti molto grandi. Per analizzare quindi un oggetto di dimensioni ragguardevoli sarebbe necessario prelevarne un campione. In questo caso la tecnica PIXE perderebbe una delle sue caratteristiche più importanti, la non distruttività. Inoltre anche se fosse possibile porre l'intero oggetto in vuoto⁵, vi sarebbe sempre il rischio di danneggiarlo. In seguito al bombardamento degli ioni incidenti, infatti, il bersaglio si riscalda localmente e in vuoto questo può indurre evaporazioni/sublimazioni selettive e danneggiare il campione. Per analizzare oggetti delicati e preziosi, quali manoscritti, dipinti o ceramiche, è assolutamente necessario evitare questi rischi. Questo è possibile estraendo i protoni in atmosfera; la finestra di uscita del fascio deve essere sottile, sì da rendere trascurabile la perdita d'energia degli ioni nell'attraversarla e resistente sia alla differenza di pressione fra l'esterno e l'interno (atmosfera-vuoto), sia al danneggiamento dovuto al passaggio dei protoni. Tipicamente,

⁵ Il che non è affatto scontato per oggetti di grandi dimensioni, quali dipinti, statue o vasi.

viene utilizzato il Kapton (C₂₂O₅N₂H₁₀)n da 7.5 micron o il nitruro di silicio da 50-100-200 nm.

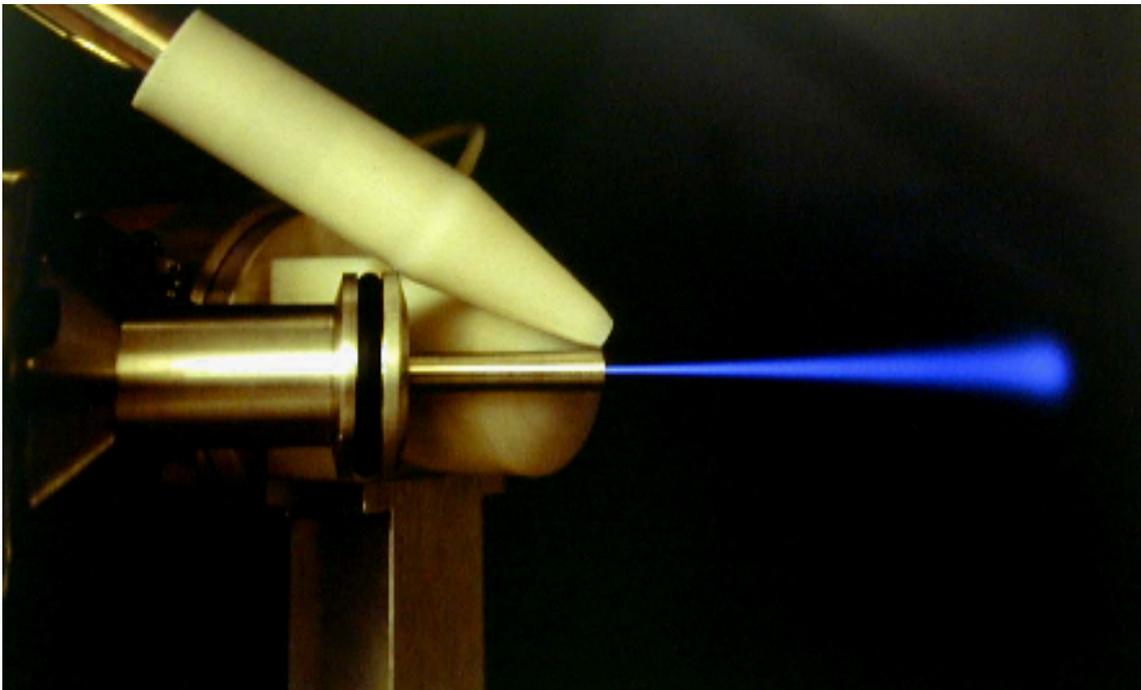


Figura 9 Fotografia di un fascio di protoni di 3 MeV di energia estratto in aria (non in elio in questa foto!), ove percorre una distanza di circa 10 cm.

Uno dei problemi principali da affrontare in una misura esterna è rappresentato dalla rivelazione degli elementi leggeri. Infatti, anche se la sezione d'urto è elevata paragonata a quella degli elementi a Z maggiore, gli X emessi hanno un'energia più bassa (per es.: riga K_{α} del Na, 1.04 keV; K_{α} del Si, 1.74 keV) e sono assorbiti facilmente prima di arrivare nel volume sensibile del rivelatore: oltre alla finestra di ingresso del rivelatore, i fotoni devono attraversare anche un tratto di atmosfera di almeno un paio di centimetri. Per questo lo spazio compreso fra il bersaglio e la finestra di ingresso del rivelatore viene saturato con elio, che ha un coefficiente di assorbimento lineare dei raggi X molto minore rispetto all'aria. In questo modo, è possibile rivelare gli elementi leggeri già a partire dal sodio ($Z = 11$). Ad esempio, più del 96% dei raggi X da 1.04 keV del Na vengono trasmessi attraverso 3 cm di elio, mentre ne passerebbe solo una frazione dell'ordine di 10^{-6} per lo stesso percorso in aria.

Facendo fluire elio di fronte al campione, si eliminano inoltre le righe X dovute all'argon presente nell'aria, che "inquinano" lo spettro del campione in analisi⁶ (gli X emessi dagli altri elementi presenti nell'aria, quali ossigeno e azoto, non sono rivelabili perché vengono assorbiti dall'aria stessa prima di raggiungere il volume attivo del rivelatore).

Nelle misure PIXE al nostro laboratorio vengono comunemente utilizzati due rivelatori:

- Il primo rivelatore è in grado di rivelare con buona efficienza raggi X di energia molto bassa, grazie alla finestra di entrata molto sottile (8 μm di berillio) e all'uso di un flusso continuo di elio, che satura il volume fra questa e il bersaglio. A causa delle elevate sezioni d'urto di produzione X di bassa energia per gli elementi a basso Z, per avere ritmi di conteggio non eccessivi, sostenibili dal punto di vista dell'elettronica, il rivelatore è collimato per limitare l'angolo solido sotteso, senza doverlo allontanare troppo (il che aumenterebbe l'assorbimento). Grazie al piccolo angolo solido sotteso, è molto bassa la sensibilità di questo rivelatore per la rivelazione degli elementi ad alto Z, per i quali le sezioni d'urto di produzione X sono molto più piccole.
- il secondo rivelatore si utilizza per questi ultimi, dato che ha un'area attiva molto maggiore, non è collimato ed è molto vicino al bersaglio, in modo da massimizzare l'angolo solido sotteso. Per ridurre l'elevato ritmo di conteggio che sarebbe prodotto dagli X di più bassa energia in questa geometria di misura, di fronte alla finestra di ingresso del rivelatore viene posto un assorbitore, nel nostro caso un foglio di polimero, tipicamente spesso da qualche centinaio al migliaio di micron, che "taglia" selettivamente gli X di bassa energia senza produrre effetti rilevanti su quelli di energia maggiore.

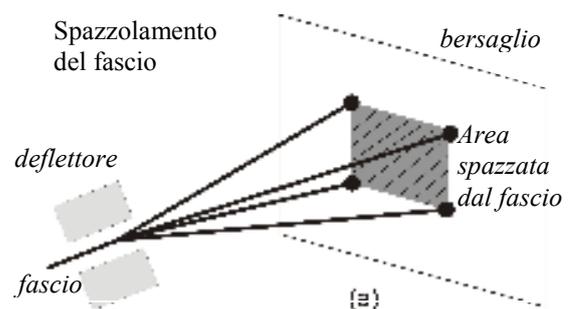
⁶ Ad esempio vi è una sovrapposizione dei raggi X K dell'Argon e i raggi X L dell'Argento.

Riassumendo, le principali caratteristiche della tecnica PIXE sono:

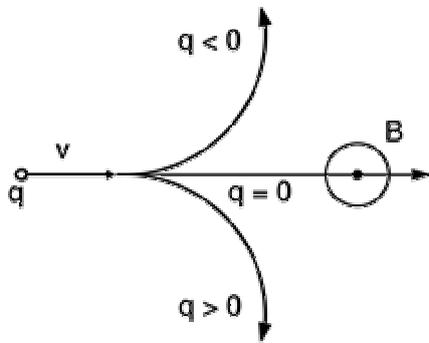
- multielementale, dato che con una sola misura è possibile determinare la presenza di tutti gli elementi presenti con Z maggiore del sodio;
- quantitativa, in quanto il numero di raggi X caratteristici prodotti per interazione con il fascio ionico è proporzionale al numero degli atomi di quella concentrazione dell'elemento.
- PIXE - VANTAGGI
 - analisi molto rapide, sensibili, non distruttive
 - analisi quantitativa
 - tutti gli elementi dal sodio all'uranio simultaneamente quantificabili
- PIXE - LIMITAZIONI
 - nessuna informazione sulle componenti organiche
 - nessuna informazione diretta sui legami
 - però si possono fare ipotesi sulla stechiometria grazie alla quantitatività e multielementalità
 - nessuna informazione su stratigrafia e distribuzione in profondità degli elementi
 - però PIXE differenziale

§ 6 Misure PIXE a scansione col microfascio

Una caratteristica essenziale per sfruttare pienamente le potenzialità della tecnica PIXE è la possibilità di muovere in maniera controllata il fascio di particelle sul piano xy ortogonale alla direzione del fascio medesimo, in maniera analoga a quanto avviene col pennello di elettroni in un tubo a raggi catodici di un televisore o di un'oscilloscopio e come schematicamente illustrato qui accanto. Integrando l'informazione sulla posizione del fascio sul bersaglio (scansione controllata) con quella sull'energia dei raggi X emessi, si possono ottenere informazioni sulla distribuzione spaziale degli elementi presenti sulla superficie del campione, ossia mappe bidimensionali di composizione *elementale* (o degli elementi).



Nel sistema di scansione della nostra facility, il fascio viene deflesso, e può quindi spazzolare la superficie del campione, grazie all'azione di un campo magnetico perpendicolare alla direzione di propagazione del fascio. La forza che causa la



deflessione delle particelle è la forza di Lorentz, $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$, con q carica della particella, \vec{v} velocità e \vec{B} intensità del campo magnetico (nella figura qui accanto il campo magnetico è assunto perpendicolare alla pagina e uscente dal foglio).

Il campo magnetico per la deflessione del fascio è generato da una coppia di bobine con traferro in ferrite poste prima della lente che consente di focheggiare le particelle (nel nostro caso il doppietto di quadrupoli magnetici). Queste bobine consentono una deflessione del fascio di protoni di 3 MeV, come usiamo normalmente, fino a circa 3 mm.

Il campo magnetico generato è proporzionale alla corrente nelle bobine (7 mT /A); le correnti nelle bobine sono regolate dal calcolatore che gestisce scansione del fascio e acquisizione dei segnali dei rivelatori. Grazie al sistema di controllo computerizzato, il fascio può fare scansioni all'interno di aree di forma qualsiasi e lungo linee arbitrarie e sequenze di punti definite dall'utente. Le modalità di scansione disponibili sono:

- *Point*: fascio fermo in un punto qualsiasi all'interno dell'area di scansione; usando il mouse, si può portare il fascio su ogni punto dell'area di scansione.
- *Full 256x256 raster*: si scandisce tutta l'area di 256 x 256 pixel.
- *Full X, Y o general line scan*: il fascio scandisce 256 pixel su una riga, orizzontale, verticale o con inclinazione qualsiasi.

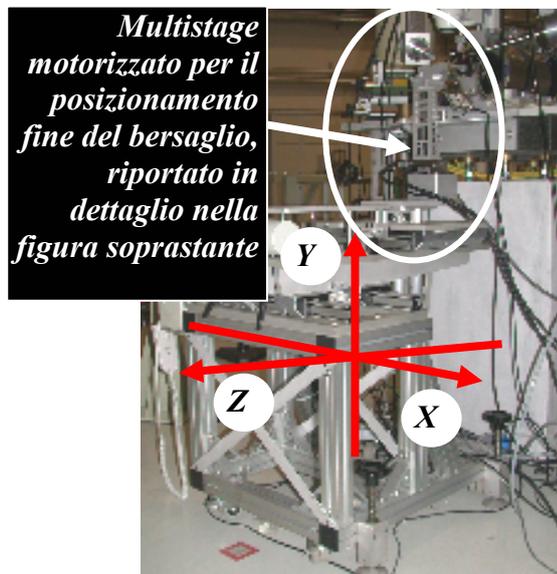
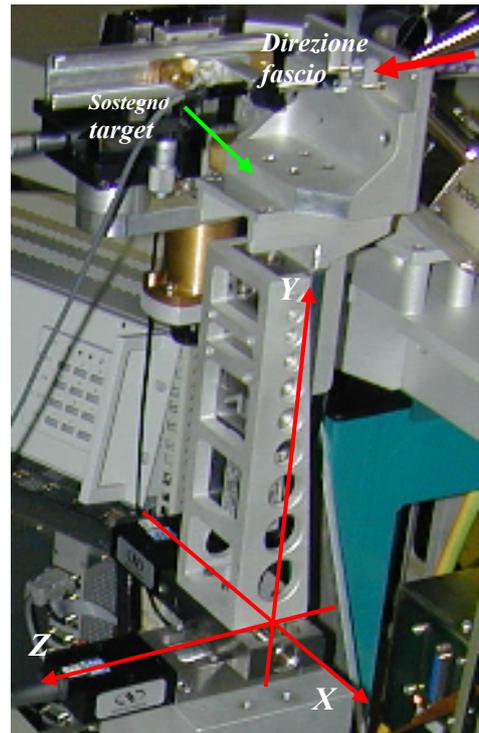
- *Selected raster*: il fascio scandisce un'area qualsiasi, il cui contorno è definito per punti dall'utente.
- *Preset Points*: l'utente sceglie i punti da analizzare nell'area di scansione.

Posizionamento del bersaglio

I bersagli sono montati su un sistema di 3 motori ad alta precisione controllati da computer.

Il supporto di questo sistema di posizionamento fine è montato su un secondo sistema motorizzato

a 3 assi, controllato localmente e capace di spostamenti più grandi; questo secondo sistema serve per portare la zona di interesse davanti al fascio, lasciando poi il posizionamento fine al sistema controllato ad alta precisione. Il sistema nel suo complesso è mostrato qui sotto.



L'area da scandire col fascio è spazzolata in 256 passi nelle direzioni x e y .

Acquisizione e organizzazione dati

Quando è rivelato un raggio X come nel caso della PIXE, il programma di acquisizione registra:

- l'energia della radiazione rivelata;
- la posizione del fascio sul bersaglio.

Dai dati che si acquisiscono si possono estrarre gli spettri energetici dei raggi X, ossia il numero dei raggi rivelati in funzione della loro energia. Selezionando sullo spettro l'intervallo di energie ΔE che corrisponde all'elemento che interessa studiare, si può ottenere la mappa di distribuzione dell'elemento (256×256 pixel). La mappa è un'immagine a colori dove:

- ogni pixel corrisponde a un punto dell'area spazzolata dal fascio sul campione;
- il colore assegnato a ogni pixel rappresenta, secondo un codice, il numero di raggi X rivelati quando il fascio aveva coordinate corrispondenti a quel pixel, la cui energia è interna all'intervallo ΔE .

I dati vengono registrati in triplette di numeri (E, x, y) , costituite da:

- 1) E energia della radiazione rivelata,
- 2) coordinata x del fascio sulla superficie del campione,
- 3) coordinata y del fascio sulla superficie del campione.

Questi file sequenziali possono essere poi riprodotti, analogamente a un brano musicale registrato su un nastro magnetico che può essere riascoltato riavvolgendo il nastro e percorrendo la sequenza di dati registrati. Riproducendo i dati registrati, si possono selezionare ulteriori intervalli di energia della radiazione rivelata, ottenendo così *a posteriori* mappe di altri elementi o spettri di composizione su sotto-aree o punti di particolare interesse.

§ 7 Come funzionano le cose in pratica: un esempio

Supponiamo di bombardare⁷ una griglia di rame incollata su vetro⁸ (figura 10a) con un fascio di protoni di 3 MeV di energia e di rivelare la radiazione X emessa dal bersaglio a seguito del bombardamento con le particelle.

L'area scandita, nell'esempio circa $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$, è indicata con un quadratino rosso nella figura 10a, vicino al bordo della griglia. Lo spettro dei raggi X che si ottiene è dominato dal picco all'energia dei raggi X del rame (griglia) e del silicio (vetro), come si può vedere nella figura 10b (la scala verticale è logaritmica).

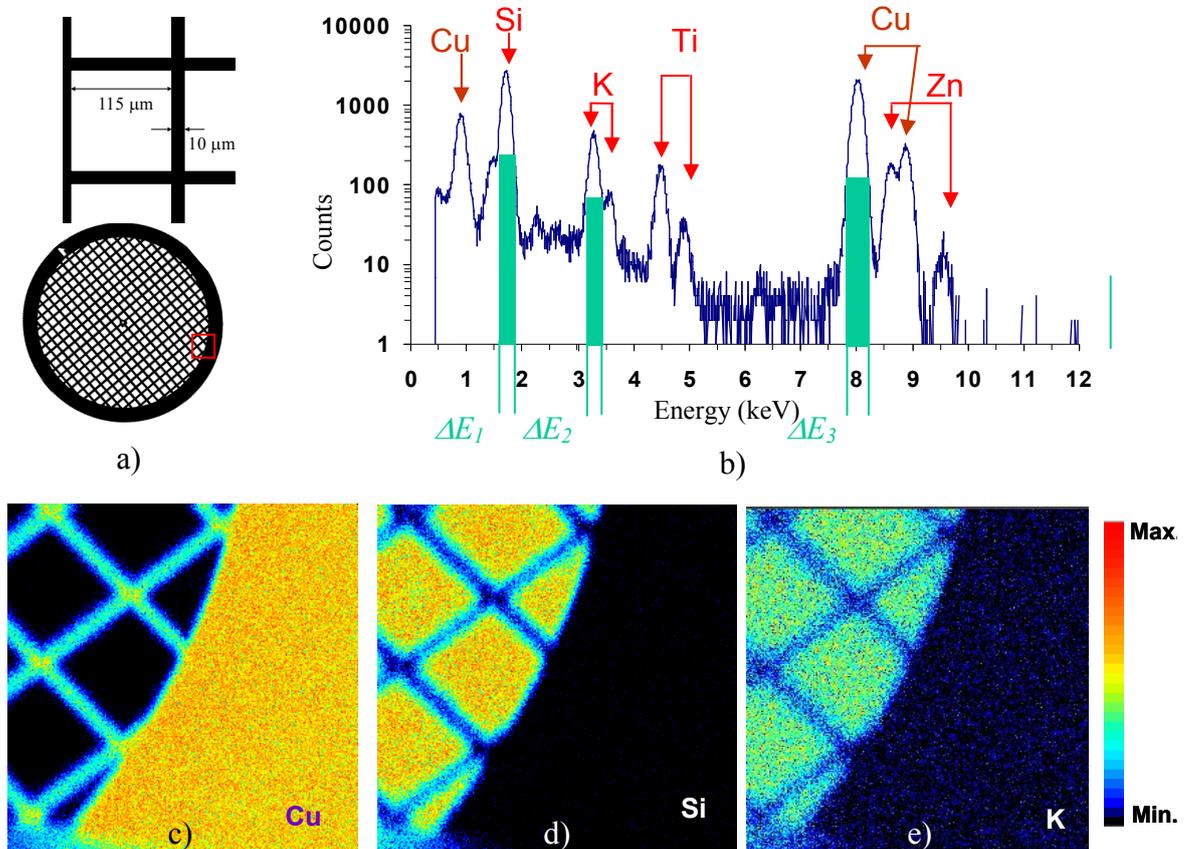


Fig 10 (a) Disegno schematico della griglia e area analizzata, indicata col quadratino rosso. (b) Spettro dei raggi X ottenuto spazzolando col fascio di protoni l'area indicata col quadratino rosso in figura 1a; sono indicati gli elementi rivelati e gli intervalli di energia dei raggi X selezionati per costruire le mappe elementari: Cu, Si, e K. (c), (d), (e): mappe di Cu, Si e K ottenute con la scansione della griglia su vetro.

Selezionando (in verde sullo spettro di figura 10b) gli intervalli, o *gate*, di energia ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 , in cui cadono i raggi X emessi da Si, K e Cu rispettivamente, si

⁷ In atmosfera di elio, come normalmente viene fatto nelle analisi PIXE, per limitare al minimo l'assorbimento dei raggi X nell'atmosfera.

⁸ Il vetrino oltre al silicio contiene anche, in quantità assai minori, potassio (K), titanio (Ti) e zinco (Zn).

ottengono le mappe riportate in figura 10d, 10e, 10c. Il numero N di raggi X per ogni pixel è rappresentato da un codice a 32 colori, dal nero (minimo) al rosso (massimo); il massimo numero di raggi X rivelati per pixel nella mappa è diviso in 32 intervalli e ognuno dei 32 colori a disposizione è assegnato a ognuno dei 32 intervalli così creati.

Vediamo ad esempio come il programma assegna i colori alla mappa del rame nel caso della griglia descritto poc'anzi. Sia $\Delta E_3=[7800; 8200 \text{ eV}]$ l'intervallo delle energie selezionato per la costruzione della mappa del rame (vedi ΔE_3 nella figura 10b) e sia $N=1600$ il massimo numero di raggi X di energia interna all'intervallo ΔE_3 che sono stati contati in un pixel della mappa. Il programma di acquisizione trova quanto vale N e crea 32 intervalli "larghi" $1600/32=50$ conteggi e assegna:

- il colore nero a tutti i pixel che hanno un numero di conteggi tra 0 e 50,
- il blu scuro a tutti i pixel che hanno conteggi tra 51 e 100,
- ...
- il rosso vivo a tutti i pixel che hanno conteggi tra 1551 e 1600.

La complementarità delle mappe del Si e del K rispetto a quella del Cu è evidente ed è dovuta al fatto che la griglia di Cu sta sopra il vetro: in corrispondenza della griglia i protoni del fascio riescono a raggiungere il vetro sottostante (la griglia è spessa $\sim 20 \mu\text{m}$ e il range dei protoni di 3 MeV in Cu è $\sim 30 \mu\text{m}$) ma i raggi X del K e del Si sono assorbiti nel rame soprastante, come si può vedere dalle mappe di figura 10d e 10e. In particolare, dato che i raggi X del K hanno energia maggiore di quelli del Si ($E_{X, \text{Si}}=1.7 \text{ keV}$; $E_{X, \text{K}}=3.3 \text{ keV}$), i raggi X del Si sono più assorbiti di quelli del K, come si può vedere chiaramente dalle mappe di figura 10d e 10e.

Bibliografia

- C. Arilli, *Sistema di scansione e di analisi in tempo reale...*, Degree thesis, (2003), <http://labec.fi.infn.it/Tesi/Arilli.pdf>
- [Johansson95] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvists, *Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry*, John Wiley & Sons (1995)
- [Mandò00] P. A. Mandò, *Enciclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons (2000)
- M. Massi, Development of the external proton microbeam line at the new 3MV Tandetron accelerator in Florence, (2005), http://labec.fi.infn.it/Tesi/Massi_phd.pdf.
- [orau] <http://www.orau.org/ptp/PTP%20Library/library/ptp/x.pdf>