



## **APPARATO PER EXAFS DISPERSIVO AL PULS**

F. D'Acapito, F. Boscherini, A. Marcelli, L. Sangiorgio, F. Campolungo, V. Sciarra,  
V. Tullio

INFN, Laboratori Nazionali di Frascati, P. O. Box 13, I-00044 Frascati (Roma), Italia

S. Mobilio

INFN, Laboratori Nazionali di Frascati, P. O. Box 13, I-00044 Frascati (Roma), Italia and  
Dip. di Energetica, Universita' dell'Aquila Roio Montelucio, 67100 L'Aquila, Italia

L. Moretto

Istituto di Struttura della Materia - CNR, Via Enrico Fermi 38, 00044 Frascati Italia

## **RIASSUNTO**

In questa nota viene descritta la realizzazione di un apparato per la raccolta di spettri di assorbimento di raggi x risolti in tempo in geometria dispersiva. Dopo un breve riassunto sul principio di funzionamento di una tale apparecchiatura viene descritto il progetto e i dettagli costruttivi dello spettrometro. Viene infine mostrata la caratterizzazione sperimentale delle prestazioni del sistema, il confronto con le valutazioni teoriche e alcune misure sperimentali eseguite.

## **ABSTRACT**

In this note the setting-up of a dispersive-EXAFS apparatus is described. After a short description of its working principle, the design criteria and the details of our spectrometer are shown. Finally, the complete apparatus characterization, with the comparison with theoretical estimates, and some typical spectra are presented.

## **1.- INTRODUZIONE**

La spettroscopia di assorbimento di raggi x (XAS) in particolare nella regione spettrale detta EXAFS <sup>(1)</sup> si é rivelata negli ultimi anni un valido strumento di indagine nello studio delle proprietà dei materiali. Il carattere locale di questa tecnica di indagine strutturale permette di trarre informazioni anche da sistemi disordinati a livello atomico come i vetri. Negli ultimi anni é cresciuto l'interesse ad utilizzare questa tecnica nello studio di processi che coinvolgono modifiche strutturali nel tempo come reazioni chimiche o transizioni di fase indotte da alte

temperature o pressioni. Tali studi non possono essere condotti per mezzo di uno spettrometro EXAFS convenzionale <sup>(2)</sup> in quanto, a causa dei movimenti meccanici che esso comporta, sono necessari tempi non inferiori a 10 minuti per registrare uno spettro. Per questo motivo agli inizi degli anni '80 sono stati realizzati i primi prototipi <sup>(3,4)</sup> di un nuovo spettrometro, operante in geometria dispersiva, che permette la raccolta di spettri in tempi dell'ordine delle decine di ms, tempi limitati non piú dalla meccanica bensí dall'intensitá del fascio e dalla risposta del rivelatore usato. Per mezzo di questi strumenti é stato possibile realizzare le prime indagini EXAFS di dinamica strutturale<sup>(5)</sup> che rappresentano al momento un campo di ricerca ricco di interessanti problematiche.

Partendo da studi preliminari condotti in precedenza qui a Frascati<sup>(6)</sup>, si é realizzato uno spettrometro per EXAFS dispersivo e si é proceduto alla sua caratterizzazione completa<sup>(7)</sup>. Nella presente nota, dopo un breve richiamo al principio di funzionamento, viene descritto dettagliatamente tale apparato nelle sue parti componenti e ne vengono illustrate le principali caratteristiche. Il presente apparato é attualmente operativo nel laboratorio PULS.

## 2. - PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

In un apparato di misura in geometria dispersiva<sup>(6)</sup> un cristallo di Si curvato in forma cilindrica viene utilizzato per riflettere e nello stesso tempo disperdere sul piano orizzontale il fascio incidente (Figura 1):

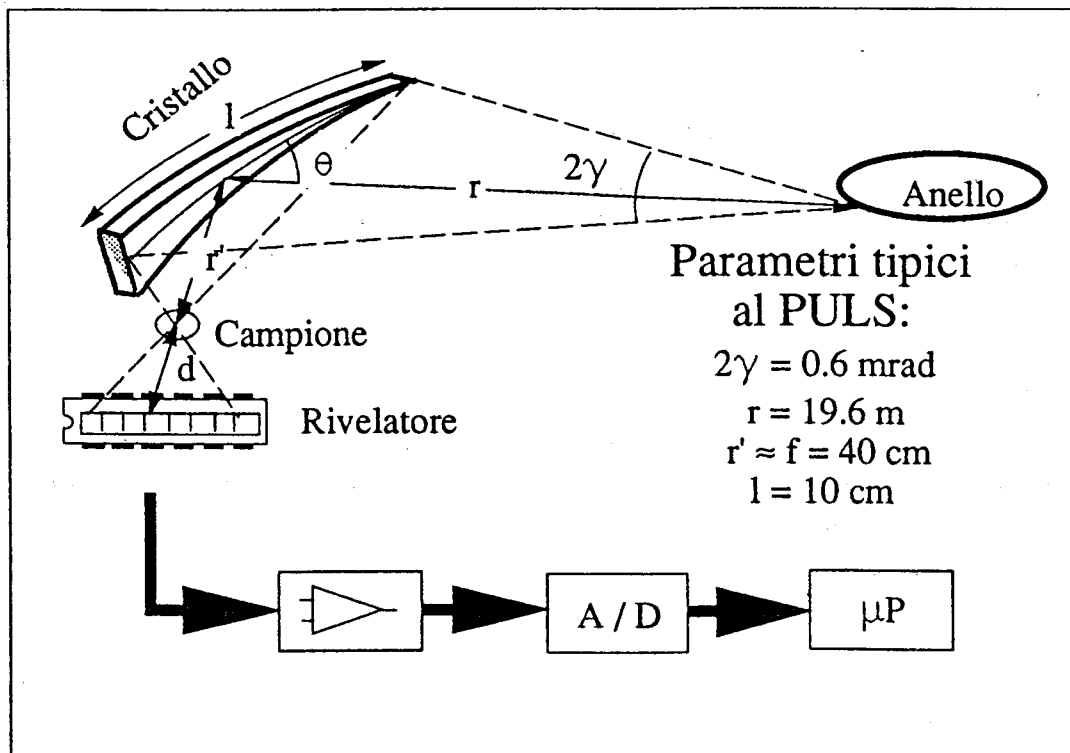


FIG. 1 - Schema dell'apparato sperimentale per la raccolta di spettri EXAFS in modo dispersivo. Si noti che la focalizzazione avviene solo sul piano orizzontale.

Ogni raggio del fascio bianco ha un diverso angolo di incidenza  $\theta$  sul cristallo: ne segue che i corrispondenti raggi riflessi avranno tutti una diversa energia compresa entro una certa

banda di valori. Tale intervallo é determinato dalla differenza tra i valori massimo e minimo dell'angolo  $\theta$ . Il cristallo in questo caso si comporta anche da specchio per cui i raggi saranno concentrati in un punto posto a una distanza  $r'$  data dalla relazione<sup>(6)</sup>:

$$\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = \frac{1}{f} = \frac{1}{\frac{R}{2} \operatorname{sen} \theta} \quad 2.1)$$

dove  $r$  e  $r'$  sono le distanze della sorgente e della sua immagine dal cristallo cilindrico,  $R$  il suo raggio di curvatura e  $\theta$  l'angolo di incidenza del fascio. L'intervallo di valori di energia presenti sul fascio emergente é detto dispersione  $\Delta E$  ed é correlato ai parametri geometrici dalla seguente relazione:

$$\Delta E = E_0 \operatorname{ctg} \theta_0 2\gamma \left( \frac{r}{2f} - 1 \right) \quad 2.2)$$

dove  $\theta_0$  é l'angolo di incidenza al centro del cristallo,  $E_0$  la corrispondente energia e  $\gamma$  é la divergenza orizzontale del fascio incidente.

Il campione viene posto nel punto focale e, dietro di questo a distanza opportuna, un rivelatore ad alta risoluzione spaziale. I raggi di energie diverse che divergono dal fuoco, colpiscono elementi diversi del rivelatore, permettendo cosí di raccogliere tutto lo spettro simultaneamente. Questa acquisizione parallela dei valori di assorbimento alle varie energie permette di registrare spettri in tempi brevi e quindi, ad esempio, di seguire l'evoluzione del sistema in esame.

### 3. - CRITERI DI PROGETTO

Le dimensioni geometriche dello spettrometro sono state ottimizzate, compatibilmente con i limiti di ingombro esistenti nel laboratorio PULS, al fine di ottenere alta risoluzione energetica e grandi valori di  $\Delta E$ . I parametri variabili sono la lunghezza focale  $f$  e la distanza fuoco-rivelatore  $d$ . Come primo criterio si é scelto di porre il rivelatore a distanza  $f$  dal fuoco per realizzare cosí una geometria a massima risoluzione energetica<sup>(8,6)</sup>. La scelta del valore di  $f$  é stata guidata da necessità contrastanti: mentre la massimizzazione di  $\Delta E$  richiede una focale corta questa scelta porta un peggioramento della risoluzione energetica e un aumento del contributo delle aberrazioni sferiche nella zona focale. In pratica si é scelto di lavorare alle varie energie con il massimo valore di focale in grado di consentire una dispersione di almeno 400 eV che equivale ad uno spettro esteso fino a  $k=10\text{\AA}^{-1}$ . Tale valore é risultato essere circa 40 cm a tutte le energie.

### 4. - DESCRIZIONE DELL'APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato é stato montato all'interno di una gabbia schermante posta in fondo alla linea a raggi x del laboratorio PULS. Esso poggia su un banco ottico di granito come mostrato in Figura 2. Il fascio x bianco entra nella gabbia mediante una linea in vuoto e incide sul cristallo triangolare posto sul piatto del goniometro. Il successivo percorso del fascio avviene per gran

parte all'interno di una linea in vuoto. In fondo a questa linea è posto il rivelatore montato in un criostato. La gestione del rivelatore è affidata a un microprocessore ( $\mu P$ ) montato su un bus VME.

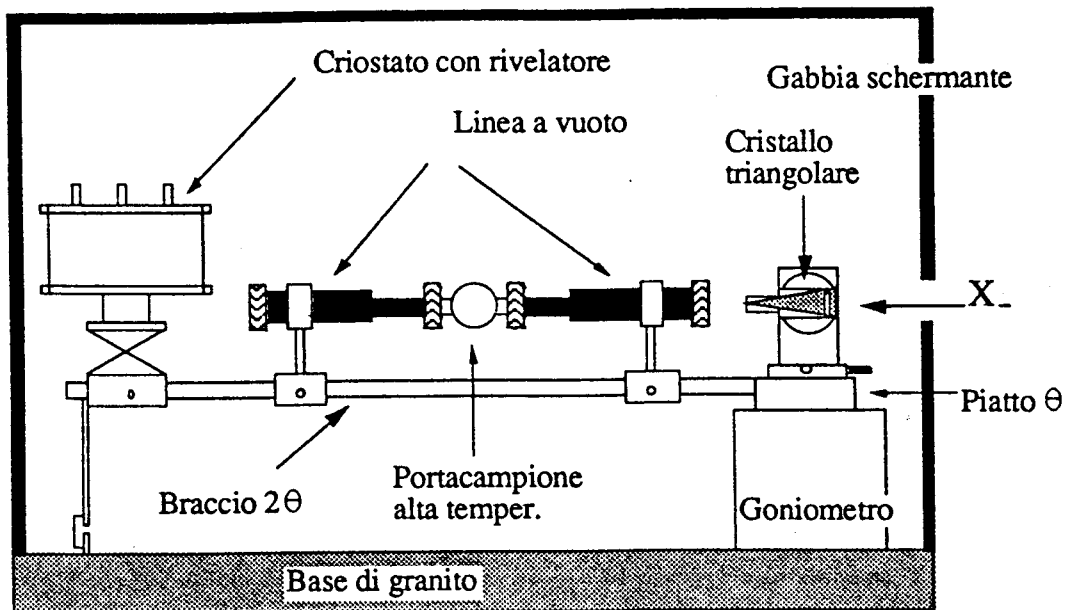


FIG. 2 - Schizzo dell'apparato sperimentale dispersivo montato al PULS.

#### - 4.1. - Goniometro, cristallo e supporto

La parte meccanica del sistema è costituita da un goniometro commerciale  $\theta$ - $2\theta$  della Italstructures comandato da una unità remota. Il portacristallo, montato sul piatto  $\theta$ , è dotato di viti micrometriche per i movimenti di allineamento del cristallo sul fascio e per la sua piegatura<sup>(6)</sup>.

L'elemento monocromatore è costituito da una lamina spessa 0.7mm di cristallo di Si di forma triangolare lunga 10 cm e alta 3 cm alla base ottenuta per taglio da un wafer commerciale. Questa forma, quando viene applicata una forza sull'apice del triangolo, permette la deformazione della lamina secondo la superficie di un cilindro<sup>(9)</sup>.

Il braccio  $2\theta$  lungo 1m contiene la linea a vuoto per il passaggio del fascio monocromatico, il portacampione e il rivelatore.

#### - 4.2. - Portacampione

Questo dispositivo è stato ideato e realizzato per consentire misure dinamiche ad alta temperatura. Esso quindi innalza rapidamente la temperatura del campione e lo mantiene per lungo tempo in tale condizione. Si possono così osservare fenomeni dinamici in condizioni isoterme considerando trascurabile ( $< 10\%$ ) il tempo di riscaldamento rispetto al tempo caratteristico del fenomeno in esame. Esso è costituito (Fig. 3) da una striscetta di grafite, sulla quale viene pressata una pasticca di materiale in polvere, attraversata da corrente elettrica che la riscalda. Essa è supportata da due tondini di nichel che fungono pure da conduttori elettrici con

grossa resistenza termica; lo spessore ridotto della striscetta (0.2 mm) consente anche una discreta trasparenza del sistema al fascio x (88 % alla soglia del Ni).

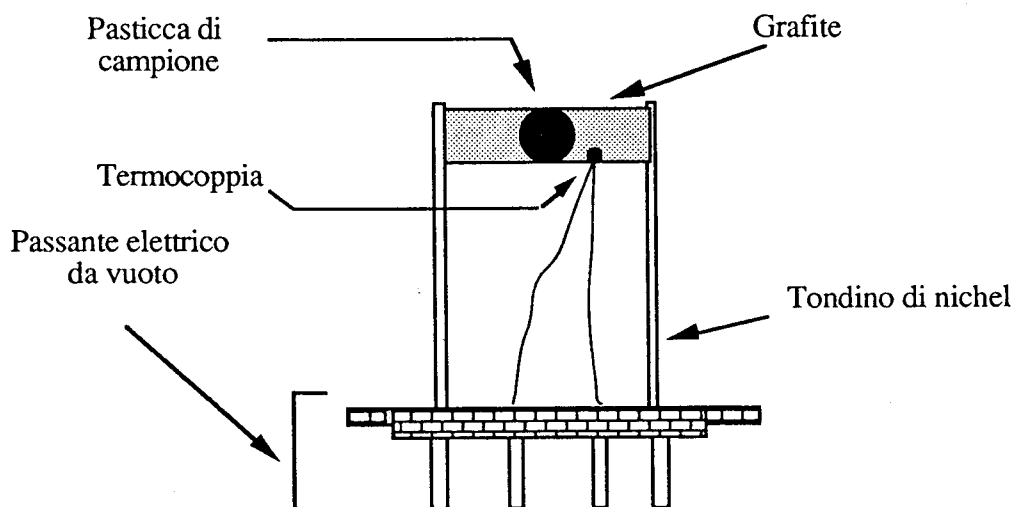


FIG. 3 - Schizzo del portacampione per alte temperature.

Una termocoppia fissata con speciale collante ceramico alla grafite legge la temperatura e comanda il controllore elettronico.

Il controllore elettronico è stato progettato e realizzato con la specifica di poter controllare salite di temperatura in tempi dell'ordine del secondo o meno: si è adottato perciò un sistema analogico con controllo di tipo proporzionale (Fig. 4; lo stadio di potenza è invece un alimentatore commerciale comandabile da una tensione esterna. Il segnale della termocoppia viene elaborato dall'integrato AD594 che provvede all'amplificazione e alla compensazione della temperatura ambiente. La sua uscita è inviata all'integrato CI<sub>2</sub> che vi sottrae il segnale di riferimento in uscita da CI<sub>1</sub> e lo invia a CI<sub>3</sub> che provvede alla combinazione lineare del segnale differenza, della sua derivata e del suo integrale a seconda dei valori di  $r_d$ ,  $c_d$ ,  $r_i$ ,  $c_i$ . Nel presente caso si è scelto, per semplicità operativa, un controllo di tipo proporzionale per cui  $c_i$  è un corto e  $c_d$  è un circuito aperto. CI<sub>4</sub> provvede all'amplificazione globale del segnale di controllo da inviare successivamente allo stadio di potenza. Tutte queste operazioni sono svolte da comuni operazionali  $\mu A741$  mentre un TTL 7406 e un interruttore commutano il controllo di accensione da 'manuale' a 'computer'. Il circuito è montato in un cassetto NIM, esterno alla gabbia, da cui viene impostata manualmente la temperatura di lavoro ed è connesso ad un registratore a carta per verificare il corretto andamento della temperatura durante l'esperimento. Il tempo di riscaldamento è dell'ordine dei 30s mentre le proprietà di stabilizzazione della T dipendono in maniera critica dal fissaggio della termocoppia: un cattivo contatto termico tra questa e la grafite è infatti causa di autooscillazioni del sistema; in condizioni ottimali si hanno salite senza rimbalzi iniziali e livelli di temperatura stabili entro  $\pm 1^\circ C$ . Un esempio di salita in temperatura è mostrato in Fig. 5.

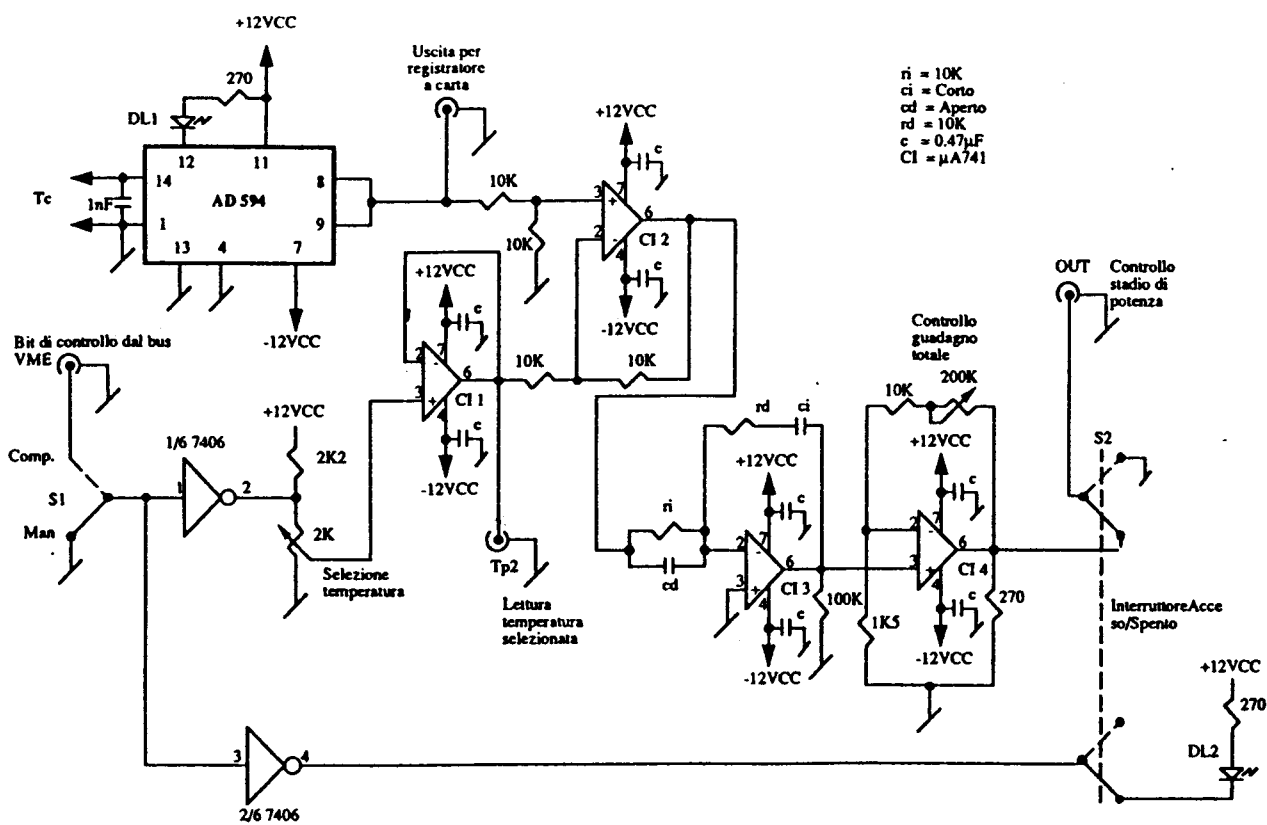


FIG. 4 - Shema elettrico del regolatore di temperatura. La conversione tensione-temperatura viene effettuata tramite una tabella fornita dalla casa costruttrice dell'integrato AD594.

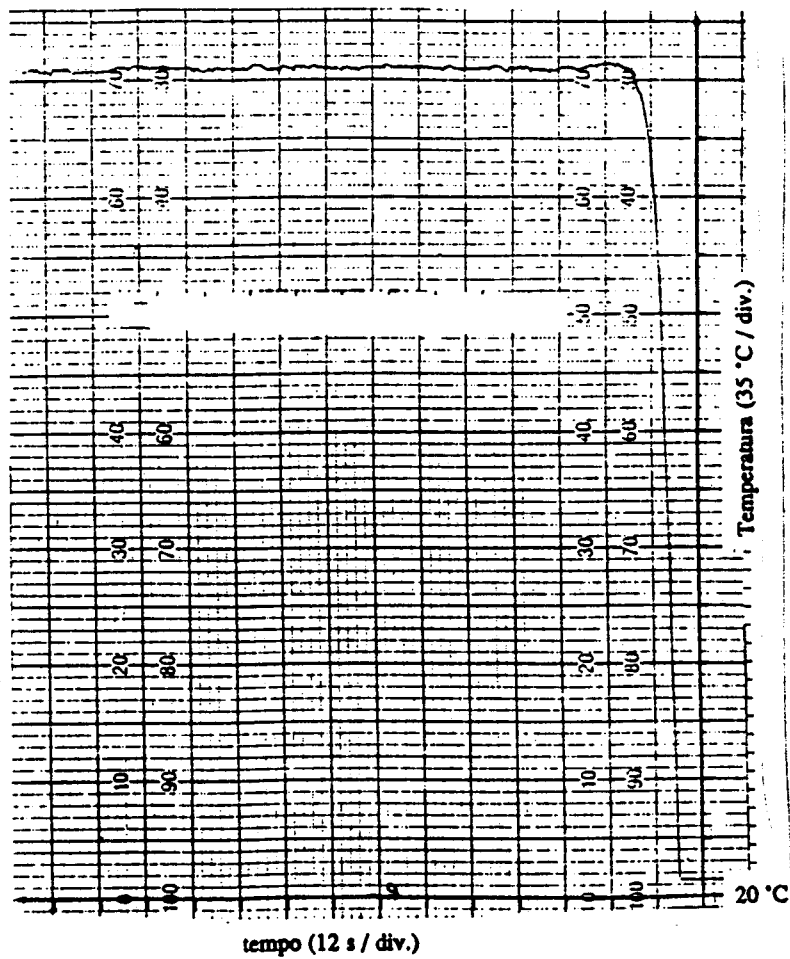


FIG. 5 - Esempio di ciclo termico nel forno di misura.

### 4.3. - Rivelatore

Il rivelatore é un circuito integrato prodotto dalla EG&G RETICON costituito da una schiera di 1024 fotodiodi di dimensioni  $25 \mu\text{m} * 2.5 \text{mm}$  ognuno con un condensatore di integrazione da  $2\text{pF}$  e dall'elettronica di gestione<sup>(10)</sup>. (Figura 6).

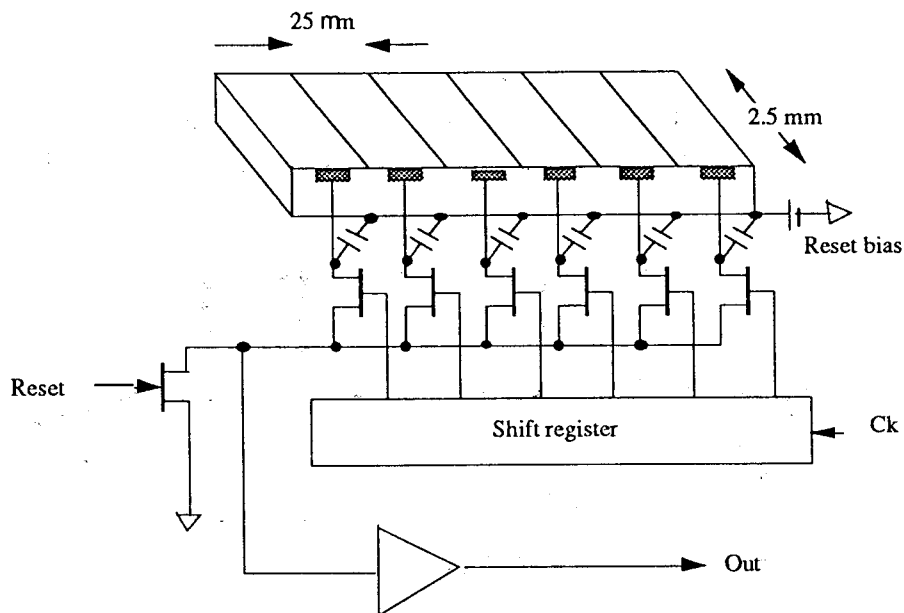


FIG. 6 - Schema del rivelatore e dell'elettronica di lettura contenuta nel chip.

In condizioni di lavoro la fotocorrente prodotta dai diodi scarica i condensatori inizialmente carichi con  $14 \text{pC}$ . A intervalli di tempo impostabili dal calcolatore di gestione un registro a scorrimento provvede a trasferire sequenzialmente all'amplificatore di uscita la tensione dei condensatori. Dopo ciascun trasferimento il condensatore viene ricaricato e inizia un nuovo ciclo di lettura. Il fenomeno di scarica può avvenire, per effetto delle correnti inverse del fotodiode, anche in assenza di radiazione luminosa il che pone un limite superiore ai tempi di integrazione ( $0.3\text{s}$  a  $25^\circ \text{C}$ ): per evitare cio' si porta l'integrato a temperatura di azoto liquido. La durata del ciclo di lettura é determinata dall'esterno tramite una base dei tempi generata dal calcolatore di gestione. Il segnale analogico in uscita viene inviato all'amplificatore, anch'esso fornito dalla casa costruttrice, che ne eleva il valore ad alcuni volt e successivamente inviato alla scheda convertitrice A/D 12-bit montata su un bus VME. Tramite la curva di sensibilità di questo dispositivo, fornita dalla casa costruttrice<sup>(10)</sup>, e le caratteristiche del convertitore A/D abbiamo stimato la relazione tra il numero di conteggi in uscita dal convertitore e quello di fotoni sul rivelatore alla varie energie (Tabella I).

TABELLA I - Sensibilità del rivelatore in fot. / cont.

Soglia	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
Sensib.	39	43	46	52	51	52

Il rumore all'uscita del sistema ha due origini distinte: rumore statistico dovuto alla fluttuazione casuale del numero di fotoni che arriva sul campione e rumore prodotto dall'elettronica di lettura. Il primo termine dipende dalla radice quadrata del numero di fotoni



mentre il secondo contributo é un numero fisso che dipende dalle caratteristiche dell'elettronica di lettura. Si dimostra che quando é questo il contributo dominante, come in pratica avviene nelle misure, conviene registrare dati con una singola lettura a tempi lunghi piuttosto che sommare tante letture a tempi di integrazione minori.

#### 4.4. - Criostato

Per ottimizzare il funzionamento del rivelatore é necessario tenerlo a temperatura di azoto liquido: per questo si é progettato e realizzato un criostato di ridotte dimensioni e peso (0.7 lt N<sub>2</sub>) che possa essere facilmente montato sul braccio di misura come mostrato dalla Figura 7:

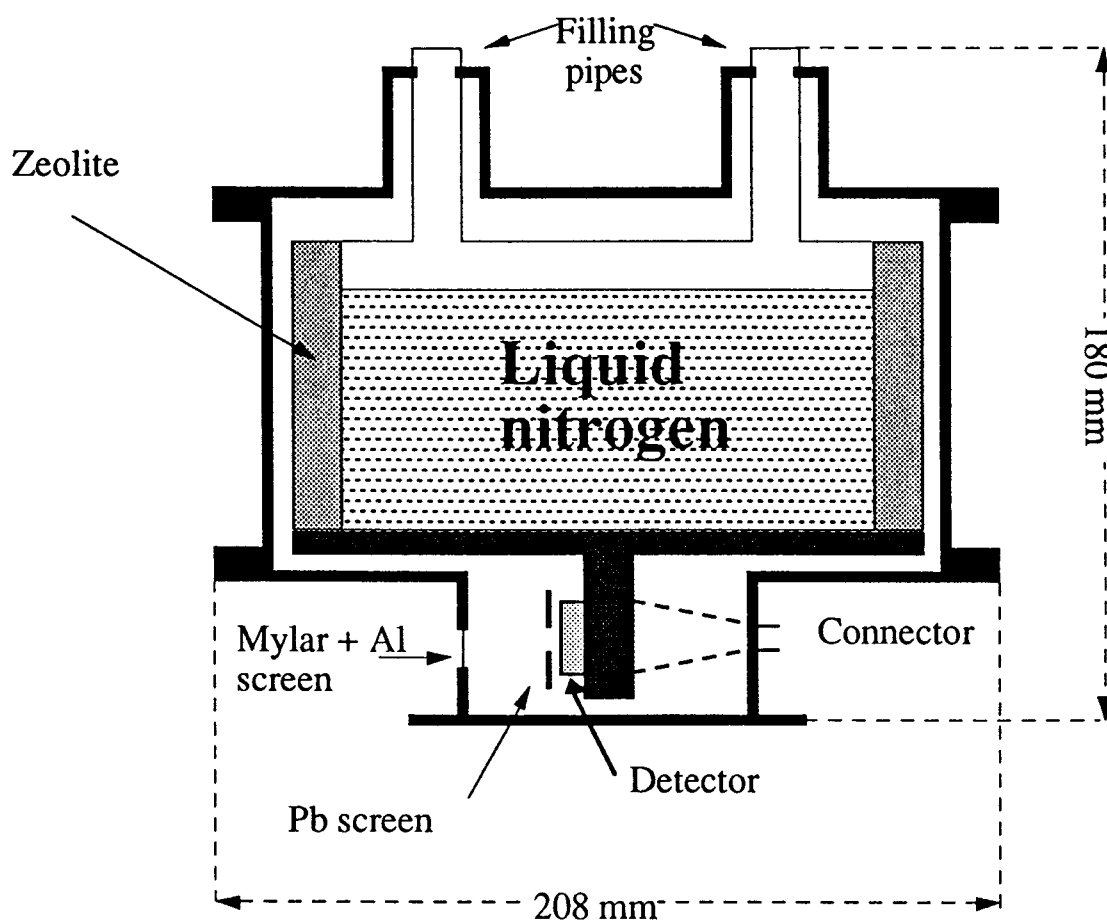


FIG. 7 - Schizzo del criostato per il mantenimento del rivelatore alla temperatura di azoto liquido.

Il fondo del contenitore del liquido é costituito da un blocco di rame su cui é fissato tramite viti il supporto, pure in rame, del rivelatore cosí da assicurare un buon contatto termico.

Il vuoto nell'intercapedine viene ottenuto tramite una pompa rotativa e poi mantenuto dalla Zeolite contenuta all'interno. Una serie di schermi di Mylar alluminato posti attorno a tutte le pareti del contenitore interno ne previene il riscaldamento da irraggiamento delle pareti calde: con tutti questi accorgimenti si riescono ad ottenere circa 4 ore di funzionamento ininterrotto prima di dover riempire nuovamente il serbatoio.

Si noti infine la presenza di due schermi: uno di piombo da 1mm davanti al rivelatore che serve a proteggere i circuiti sul chip che altrimenti sarebbero rapidamente danneggiati

dall'irraggiamento e l'altro di Al da 10  $\mu\text{m}$  che serve a impedire che la radiazione visibile raggiunga il rivelatore.

#### 4.5. - Linea a vuoto

E' formata da due tubi allungabili terminati da sottili finestre di mylar e uniti insieme tramite un raccordo da vuoto a T che serve anche da supporto del portacampione. Il vuoto e' assicurato da una piccola pompa rotativa posta all'interno della gabbia schermante (Fig. 8).

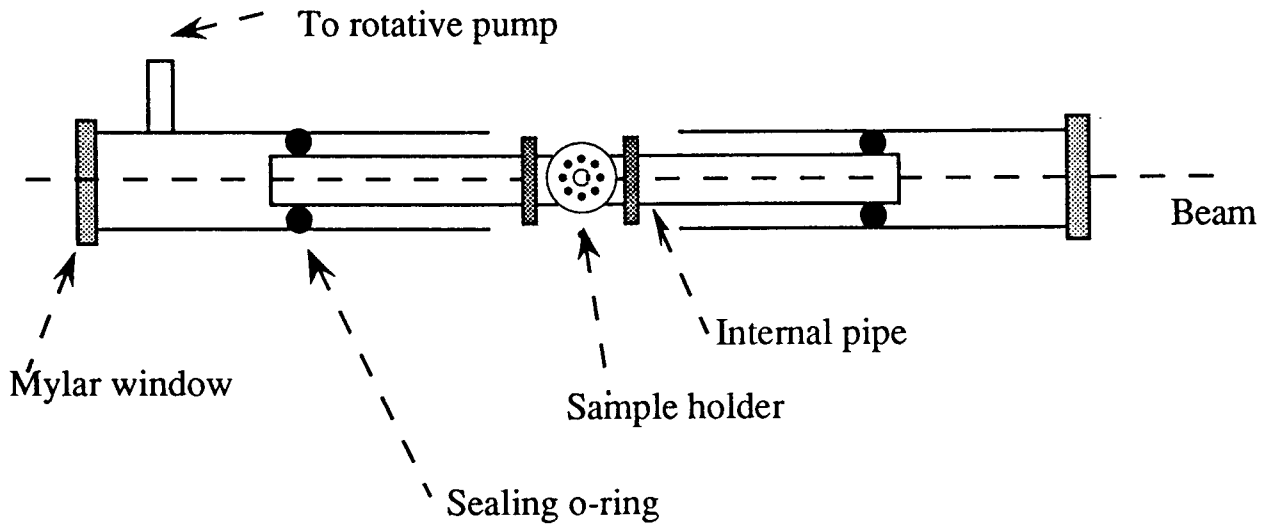


FIG. 8 - Schizzo della linea a vuoto per il passaggio del fascio x.

E' necessario porre in vuoto anche questo tratto del percorso del fascio sia per prevenire ossidazione del campione quando viene analizzato ad alta temperatura sia per eliminare l'attenuazione da parte dell'aria specialmente alle energie piú basse. L'uso della linea permette di ridurre il fattore di attenuazione a meno del 50% a tutte le energie dalla soglia K del Fe a quella del Ge.

#### 4.6. - Elaborazione dei dati

L'uscita del rivelatore subisce un prima elaborazione sul  $\mu\text{P}$  per mezzo di programmi appositamente studiati. Per ottenere uno spettro sono necessarie quattro letture: una con il campione ( $I_1$ ), una seconda senza ( $I_0$ ), la terza senza fascio (fondo) e l'ultima con un materiale di riferimento per la taratura in energia. Il programma di elaborazione dati, per mezzo di apposite routines scritte in linguaggio macchina, provvede alla gestione del forno, alla gestione del rivelatore, alla raccolta degli spettri (con tempi di integrazione e tempi di attesa tra uno e l'altro definibili dall'operatore) e a una prima elaborazione dei dati. In particolare viene effettuata la sottrazione del fondo e la normalizzazione in modo da ottenere l'assorbimento  $\mu$

$$\mu = \ln \left( \frac{I_1 - \text{fondo}}{I_0 - \text{fondo}} \right) \quad 4.6.1)$$

in funzione del numero di diodo pronto per essere trasferito su microvax dove viene poi estratto e analizzato il segnale EXAFS. La conversione da numero di diodo ad energia viene effettuata tramite confronto delle strutture di uno spettro noto.

## 5. - CARATTERIZZAZIONE DELL'APPARATO

Le principali caratteristiche del nostro apparato sono state singolarmente misurate e confrontate con le stime effettuate in sede di progetto avendo fissato la geometria  $d=f=40$  cm. Il campo di energia in cui questo spettrometro è stato caratterizzato va dalla soglia K del Fe (7112 eV) alla K del Ge (11103 eV) e rappresenta il suo completo campo di applicabilità tenuto conto delle limitazioni imposte dalle caratteristiche di ADONE e dalla lunghezza dei tratti in aria percorsi dal fascio.

### 5.1. - Dimensioni focali

In linea di principio si hanno 3 contributi alla larghezza della figura focale che sono la demagnificazione della sorgente, la divergenza intrinseca (di Darwin) del cristallo e l'aberrazione sferica dovuta alla curvatura cilindrica del cristallo. In pratica si trova che quest'ultima rappresenta il contributo maggiore (> 80% del totale) e che la macchia focale mantiene una larghezza limitata a soli 0.6mm circa. La Fig. 9 mostra il confronto tra le stime teoriche e i valori misurati della larghezza focale.

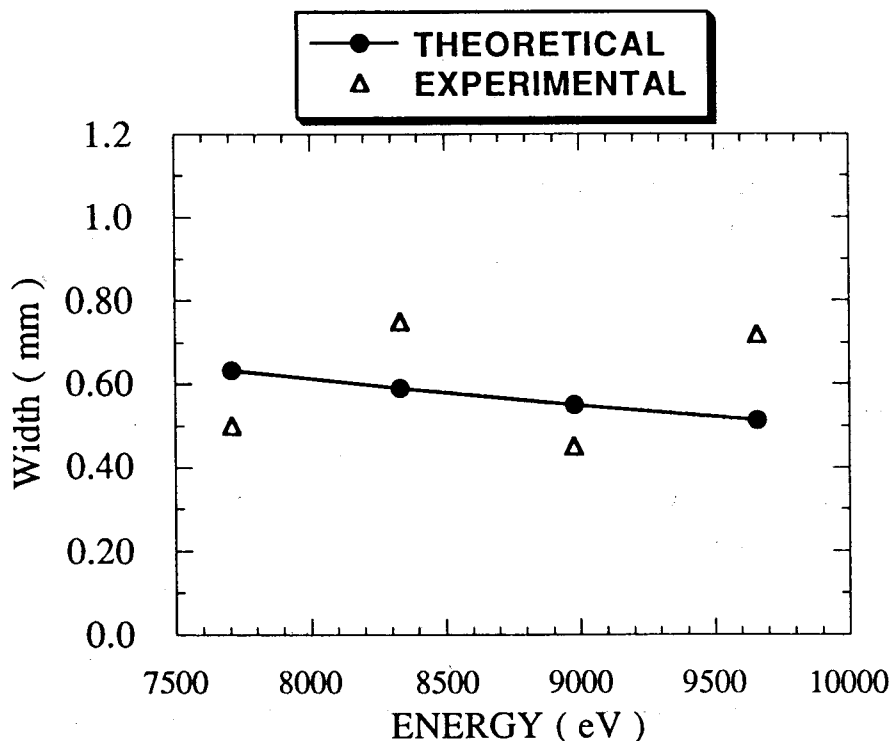


FIG. 9 - Confronto tra le larghezze focali teoriche e sperimentali.

## 5.2. - Dispersione

Nella Figura 10 é mostrato il confronto tra le stime teoriche e i valori misurati di dispersione. Si noti come in tutti i casi si abbia una dispersione sufficiente per eseguire misure EXAFS secondo il criterio esposto in precedenza.

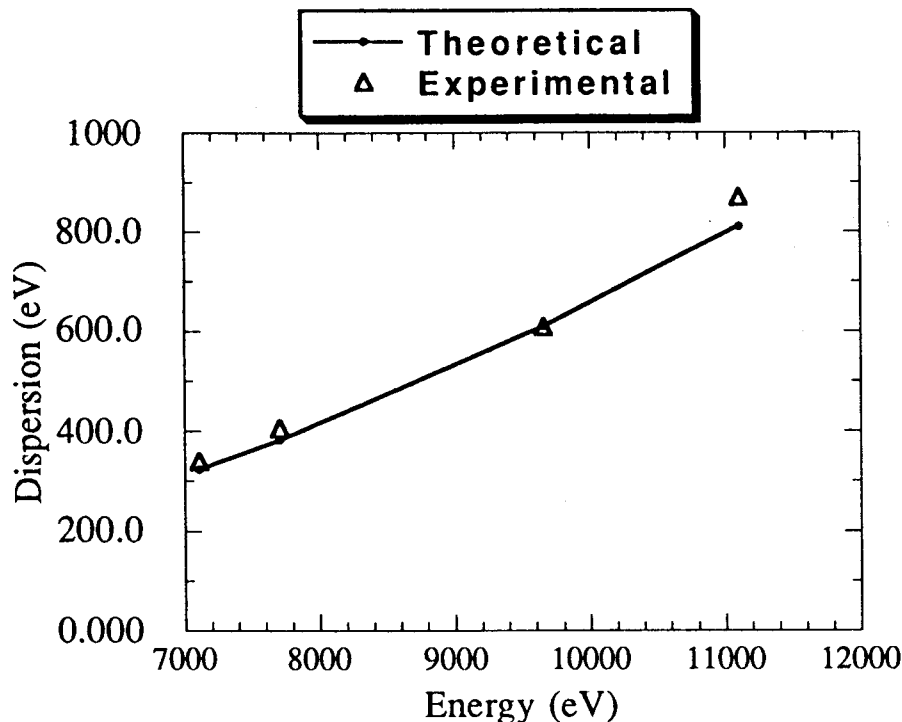


FIG. 10 - Confronto tra i valori sperimentali e teorici della dispersione

## 5.3. - Risoluzione energetica

La risoluzione dell'apparato dipende dalla risoluzione intrinseca del cristallo utilizzato, dalla risoluzione spaziale del rivelatore e dalle dimensioni della sorgente. Dai calcoli si puo' vedere che mentre l'ultimo termine é minimizzabile adottando la geometria  $d=f$  (8,6) gli altri due sono dello stesso ordine di grandezza attorno all'eV. Mentre la stima teorica della risoluzione non presenta particolari problemi di calcolo la determinazione sperimentale é stata possibile solo alle energie corrispondenti a soglie che presentano delle strutture particolarmente strette. In particolare la determinazione é stata effettuata, tramite confronto con spettri a risoluzione nota, sulle white-lines delle soglie K-Ge e  $L_{III}$ -Gd e il confronto con la teoria é mostrato in Figura 11.

## 5.4. - Flusso sul rivelatore

La velocità di raccolta degli spettri é il parametro piú importante di questo apparato e dipende sia dalla sensibilità del rivelatore sia dal flusso disponibile su ogni suo elemento. Noti i valori del flusso luminoso generato dalla macchina e tenuto conto dell'attenuazione dell'aria, e della limitata accettazione verticale del rivelatore é possibile calcolare il flusso medio su ogni singolo diodo. La Figura 12 mostra il confronto tra questa stima e la misura effettuata sull'apparato.

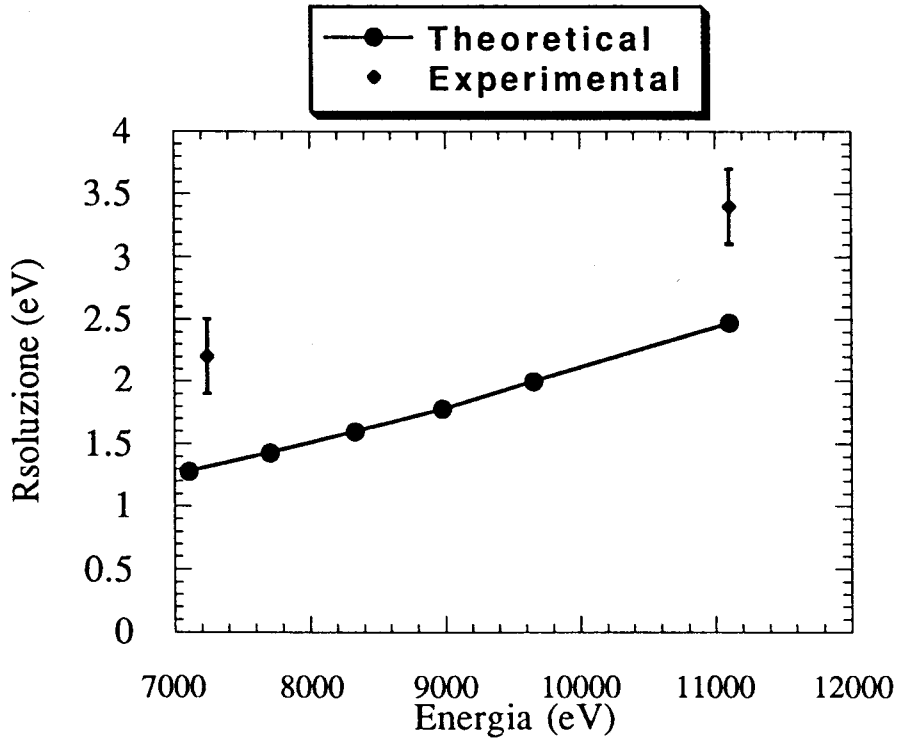


FIG. 11 - Valori stimati e misurati della risoluzione

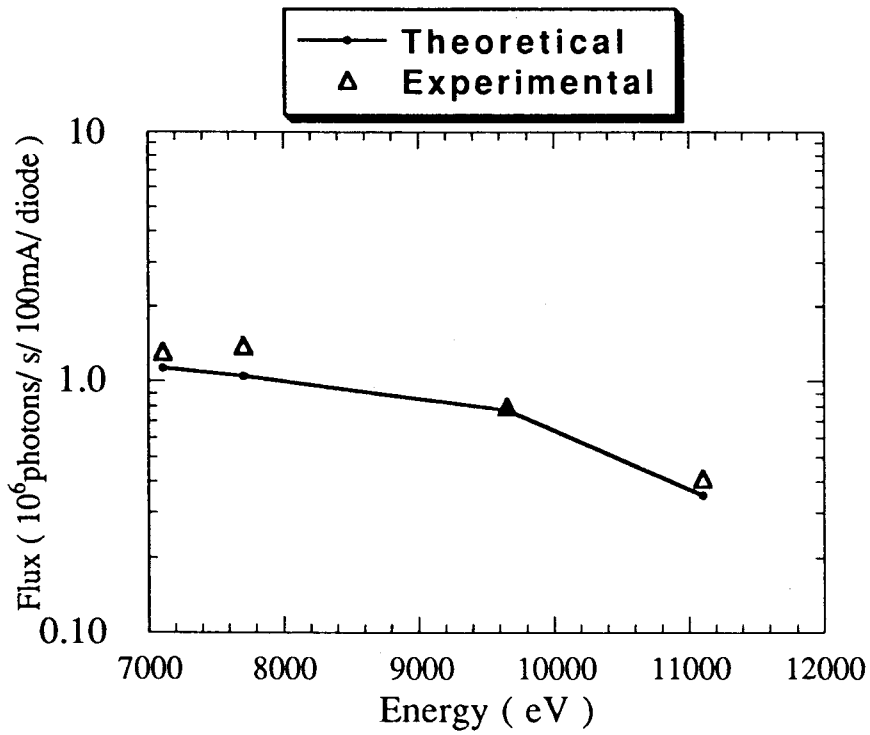


FIG. 12 - Valori misurati e stimati del flusso luminoso sul singolo elemento del rivelatore.

L'accordo tra le stime teoriche e le misure sperimentali dimostra così la correttezza della teoria utilizzata per il progetto e il reale rispetto delle specifiche iniziali (7). Successivamente si é proceduto alla raccolta di spettri alle varie energie su campioni in fogli commerciali: in Fig. 13 si ha un esempio del coefficiente d'assorbimento:

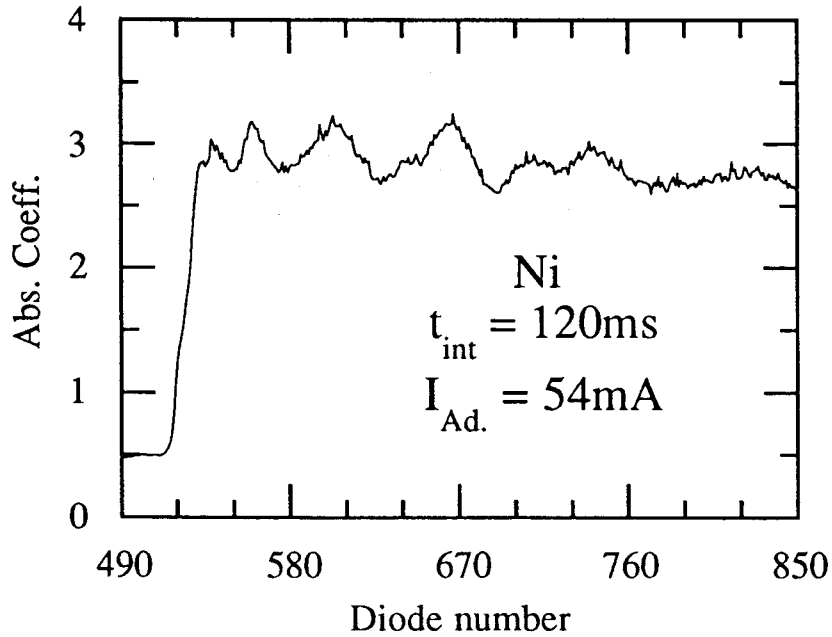
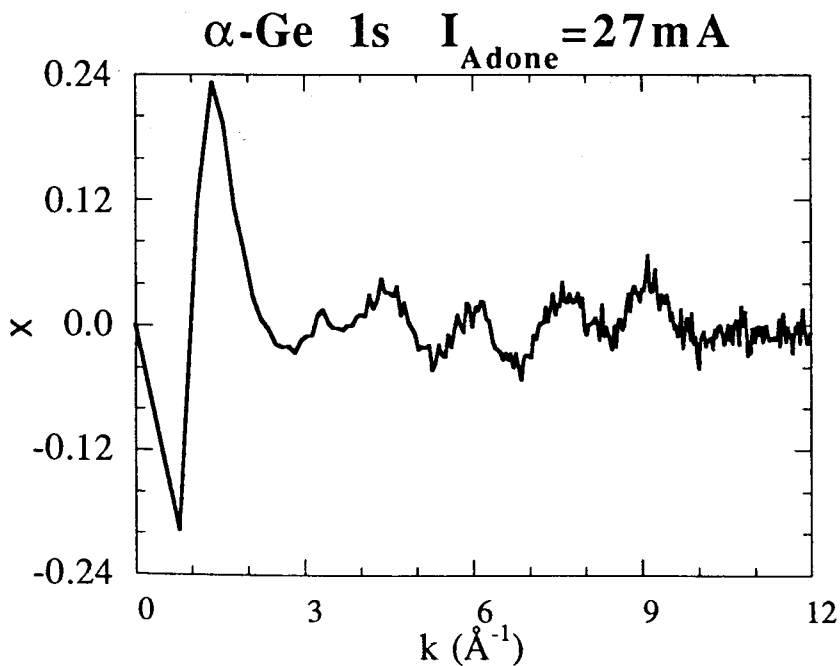
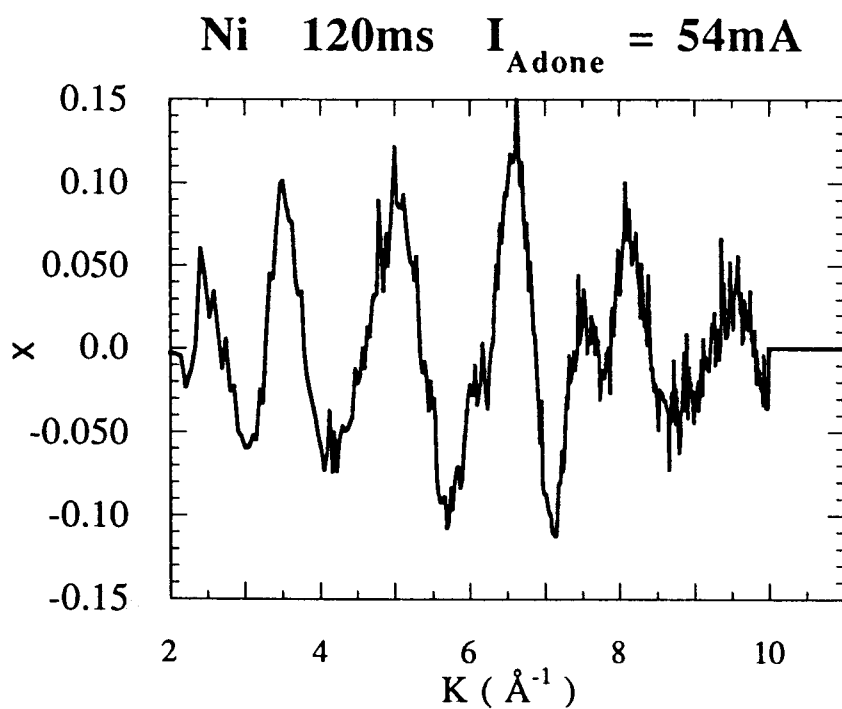
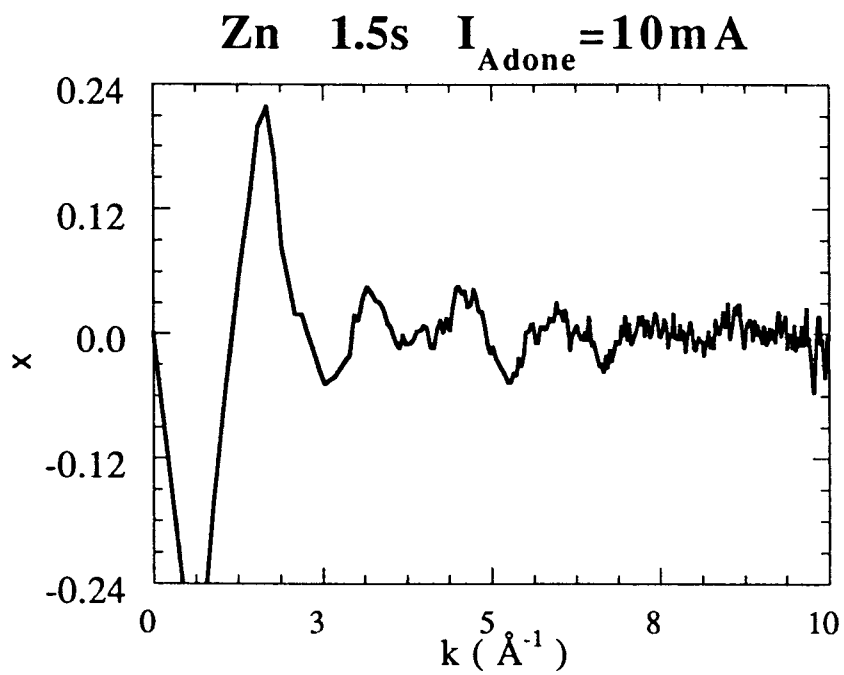
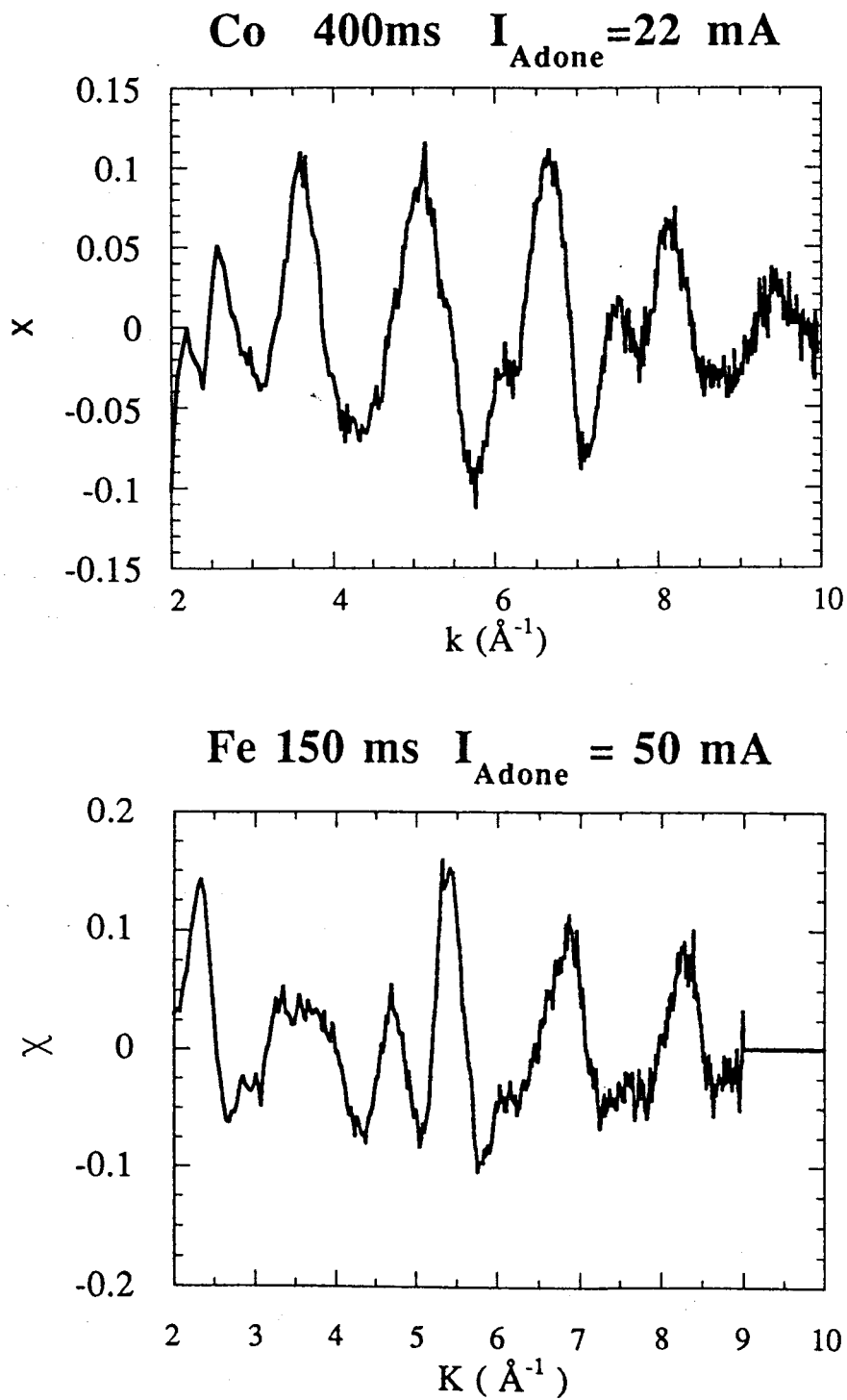


FIG. 13 - Coefficiente d'assorbimento di un campione di Ni metallico.

In Fig. 14 sono mostrati alcuni spettri XAS con fondo atomico sottratto:







**FIG.14** - Esempi di spettri presi con l'apparato del PULS: sono indicati, assieme al materiale in esame, i tempi di integrazione e le correnti di macchina al momento della registrazione.



Da questi spettri é possibile ottenere una stima del rapporto N/S considerando come rumore 1/4 del valore picco-picco delle oscillazioni ad alta frequenza come mostrato in Tabella II:

TABELLA II - Rapporti N/S tipici

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge
En. (eV)	7112	7709	8333	8979	9569	11103
N/S %	6	5.3	7.9	8	8	7

## 6. - CONCLUSIONI

L'apparato da noi progettato e realizzato é dunque in grado di raccogliere spettri EXAFS ampi 400-800 eV in tempi dell'ordine di 0.2-0.5 s con una risoluzione di 1-2 eV e un rapporto N/S di circa il 6% (7). Per mezzo del portacampione ad alta temperatura é possibile eseguire misure fino a 500 °C su campioni in polvere ed osservare cosí fenomeni dinamici con tempi caratteristici dell'ordine delle centinaia di secondi. Il presente apparato, presentato alla conferenza internazionale SRI '91, é ora in funzione al PULS ed é utilizzato nello studio dei processi di cristallizzazione di leghe metalliche amorfe.

## RINGRAZIAMENTI

Si desiderano ringraziare coloro che hanno partecipato alla fase iniziale di questo progetto in particolare la dott.ssa A. Balerna, il dott. A. Merlini ed inoltre D. Inzaghi per la valida assistenza tecnica.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) D. E. Sayers, E. Stern, and F. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971).
- (2) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981).
- (3) E. Dartyge, C. Depautex, J. M. Dubuisson, A. Fontaine, A. Jucha, P. Leboucher, and G. Tourillon, Nuc. Instr. and Meth. A246, 452 (1986).
- (4) R. P. Physzacherley, Z. U. Rek, G. B. Stephenson, S. D. Conradson, K. O. Hodgston, T. Matsushita, and H. Oyanagi, J. Appl. Cryst. 16, 220 (1983).
- (5) G. Tourillon, E. Dartyge, H. Dexpert, A. Fontaine, A. Jucha, P. Lagarde, and D. E. Sayers, Surf. Sci. 156, 536 (1985).
- (6) A. Balerna, S. Mobilio, and A. Merlini, INFN Internal Note LNF-86/25 (NT), (1986).
- (7) F. D'Acapito, F. Boscherini, A. Marcelli, and S. Mobilio, Rev. Sci. Instr. 63, 899 (1992).
- (8) H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, and G. Tourillon, J. Appl. Cryst. 21, 15 (1988).
- (9) H. Tolentino, F. Baudalet, E. Dartyge, A. Fontaine, A. Lena, and G. Tourillon, Nuc. Instr. and Meth. A289, 307 (1990).
- (10) EG&G RETICON Application Note N° 101.