



Tecniche di analisi con microfasci ionici

Mirko Massi

LABEC, Laboratorio di tecniche nucleari per i beni culturali
Dipartimento di Fisica dell'Università di Firenze
Sezione INFN di Firenze



<http://labec.fi.infn.it>

massi@fi.infn.it



Il Tandetron del LABEC

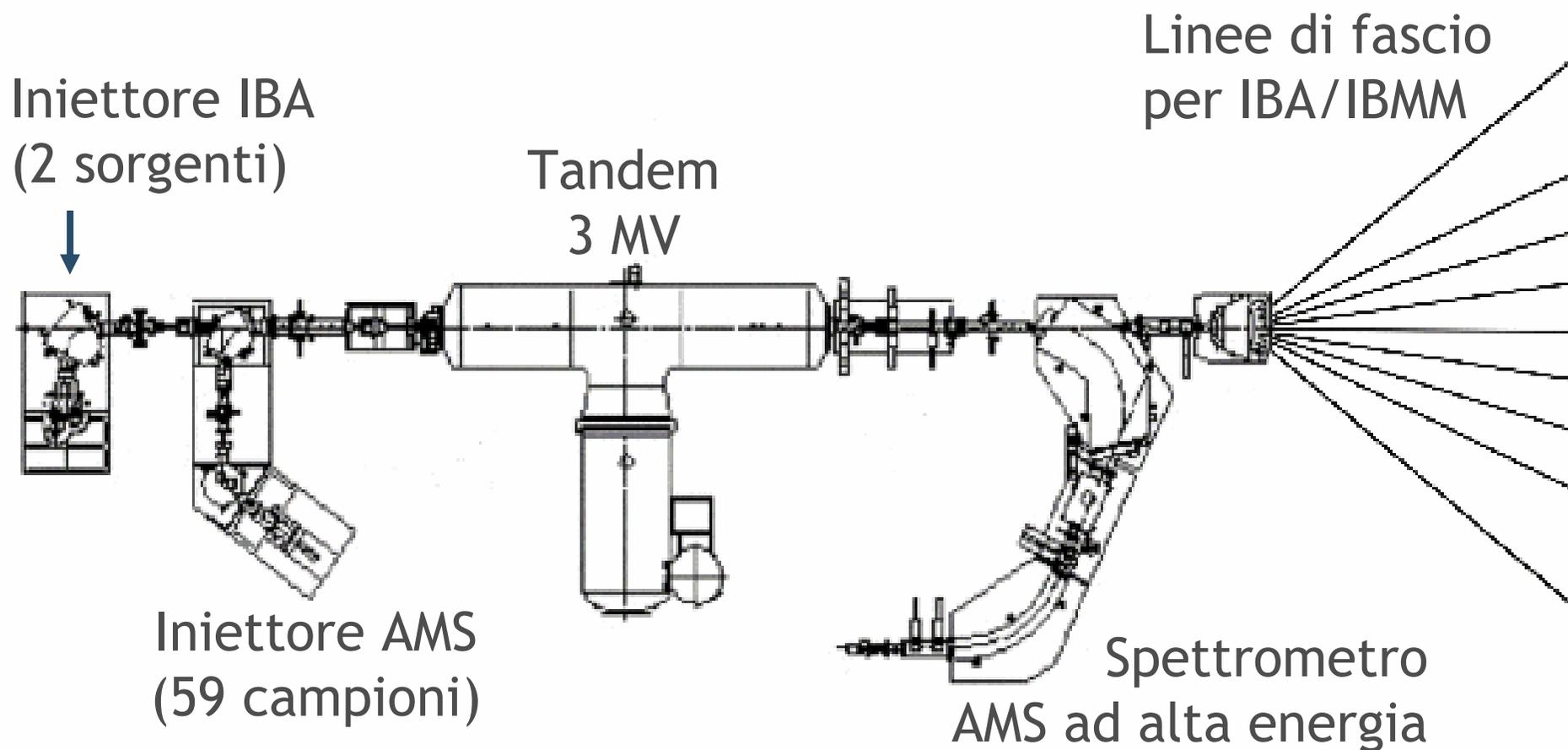
(3 MV max di terminale, E ioni dell'ordine dei MeV/n)



Sviluppo e applicazione di tecniche per:

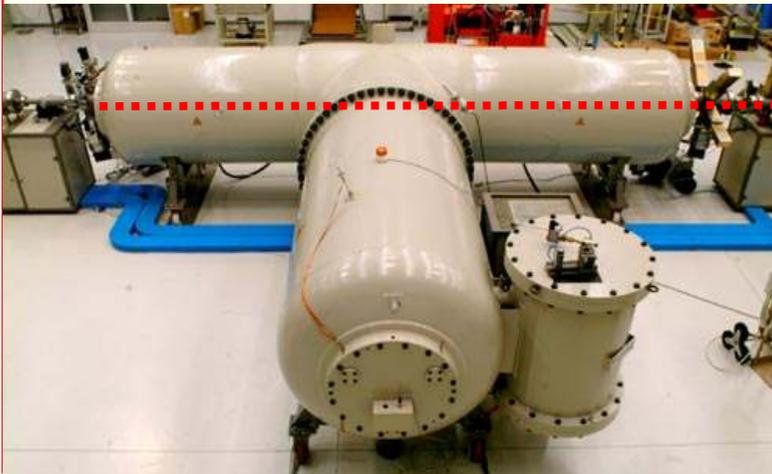
- *analisi di materiali mediante spettrometria di massa (AMS, Accelerator Mass Spectrometry)*
- *analisi di materiali e dispositivi mediante spettroscopia dei prodotti d'interazione fascio-bersaglio (tecniche IBA, Ion Beam Analysis)*
- *modificazione di materiali prodotta con l'irraggiamento (IBMM, Ion Beam Modification of Material)*

Schema 3MV Tandetron del LABEC



Tecniche di Ion Beam Analysis (IBA)

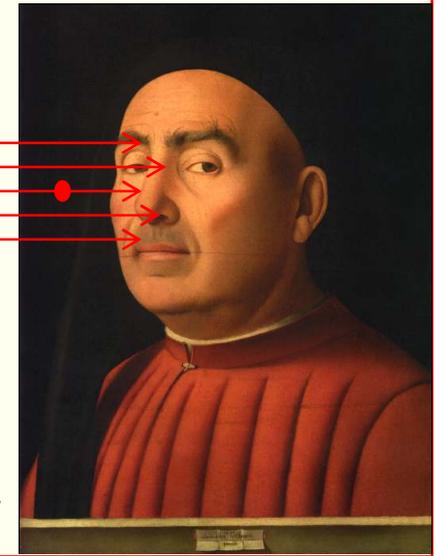
particle accelerator



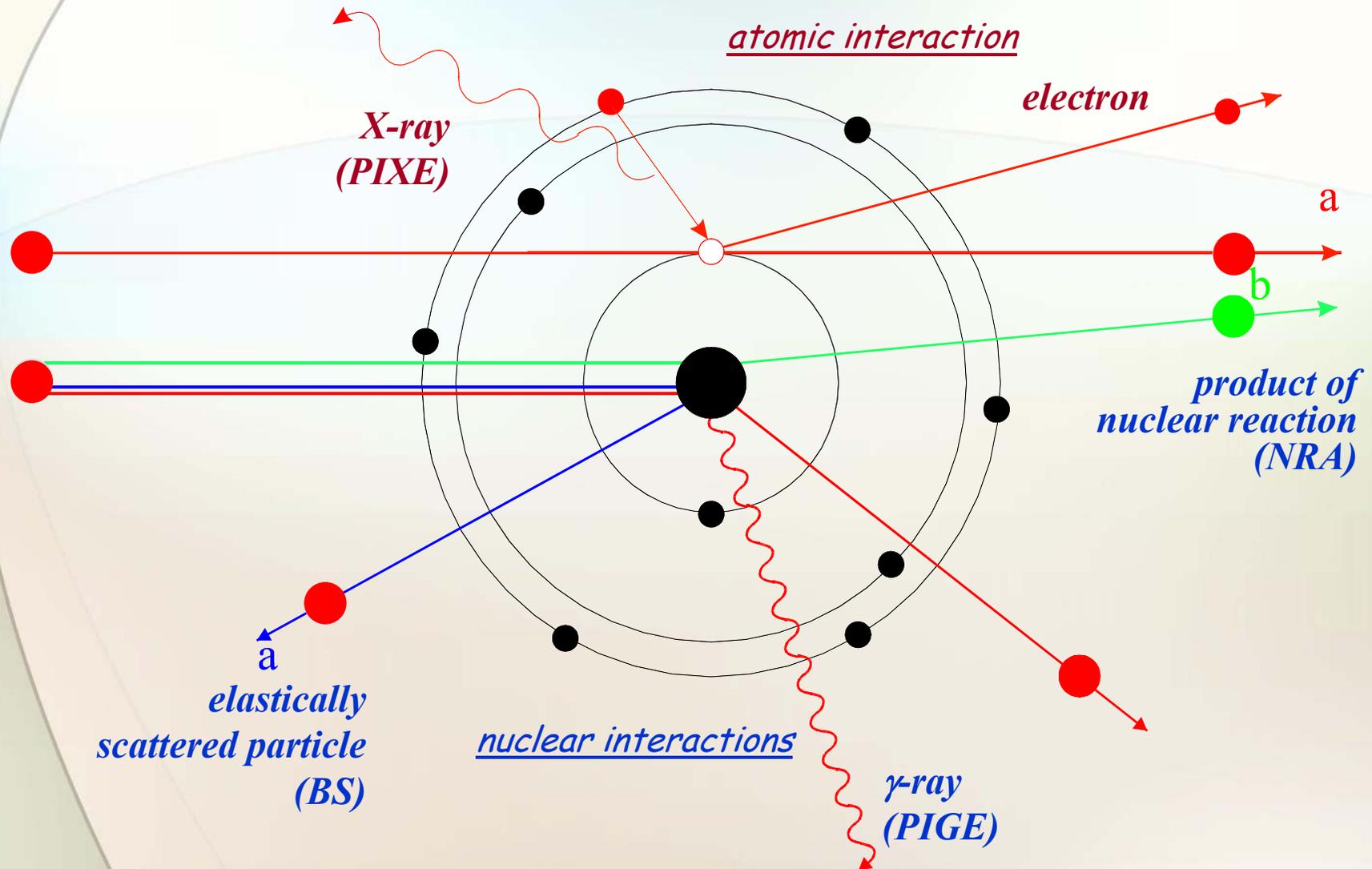
*MeV energies ion beams
(typically protons)*



*object to be
analysed*

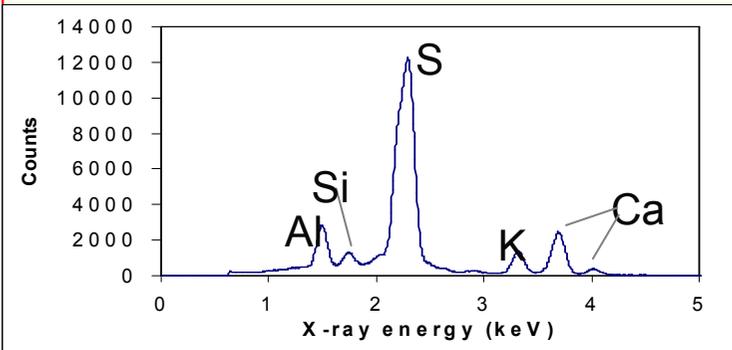


Ion Beam Analysis (IBA)



Tecniche di Ion Beam Analysis (IBA)

spectral analysis

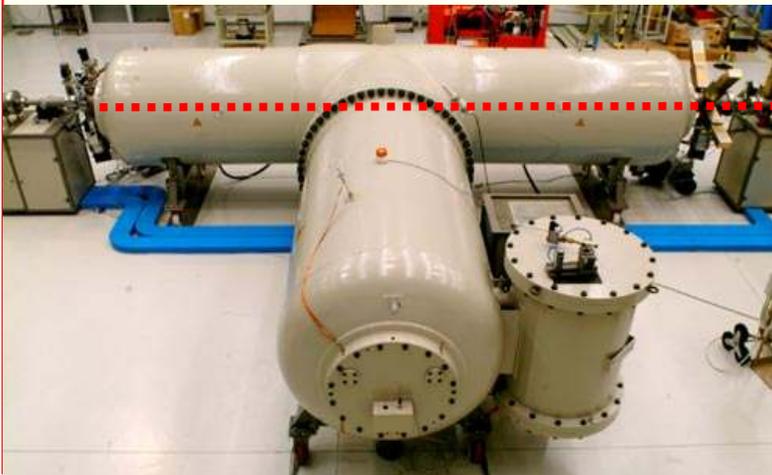


radiation detector



emission of radiation of characteristic energies (X-rays, γ , particles...)

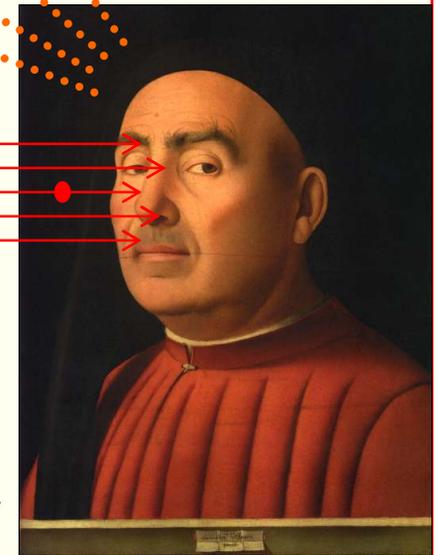
particle accelerator



hydrogen or helium ion beam (MeV energies)



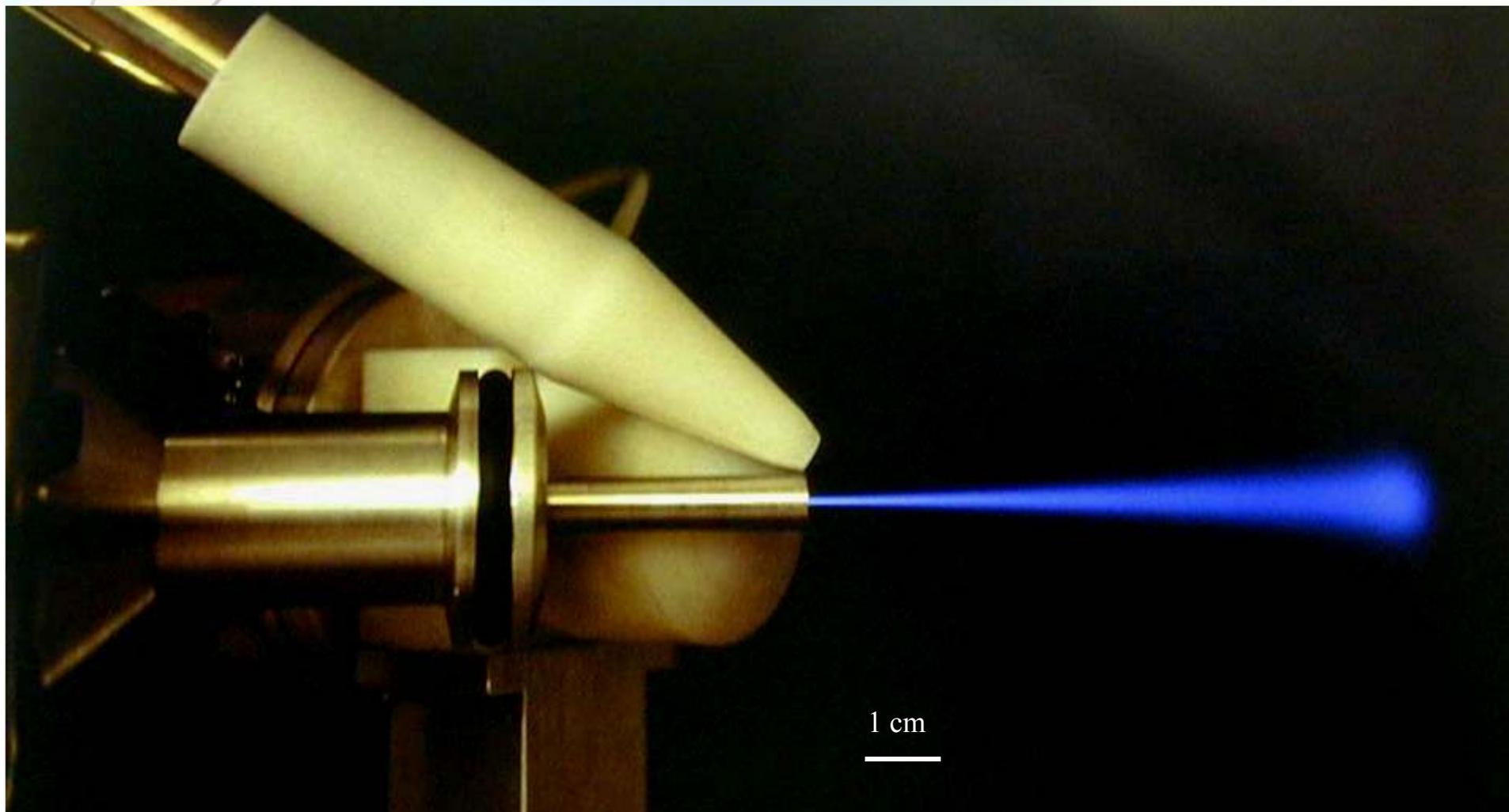
object to be analysed



Caratteristiche delle tecniche IBA

- *multielementalità*
- *elevata sensibilità (fino a ppm)*
- *assenza di danno*
- *misura in esterno*

Il fascio esterno



Caratteristiche delle tecniche IBA

- *multielementalità*
- *elevata sensibilità (fino a ppm)*
- *assenza di danno*
- *misura in esterno*
 - *facilità nel maneggiare e muovere il “bersaglio”*
 - *analisi di oggetti di qualunque dimensione*
 - *prelievi non necessari*
 - *riscaldamento trascurabile*

Formazione di microfasci

problemi con l'uso di collimatori:

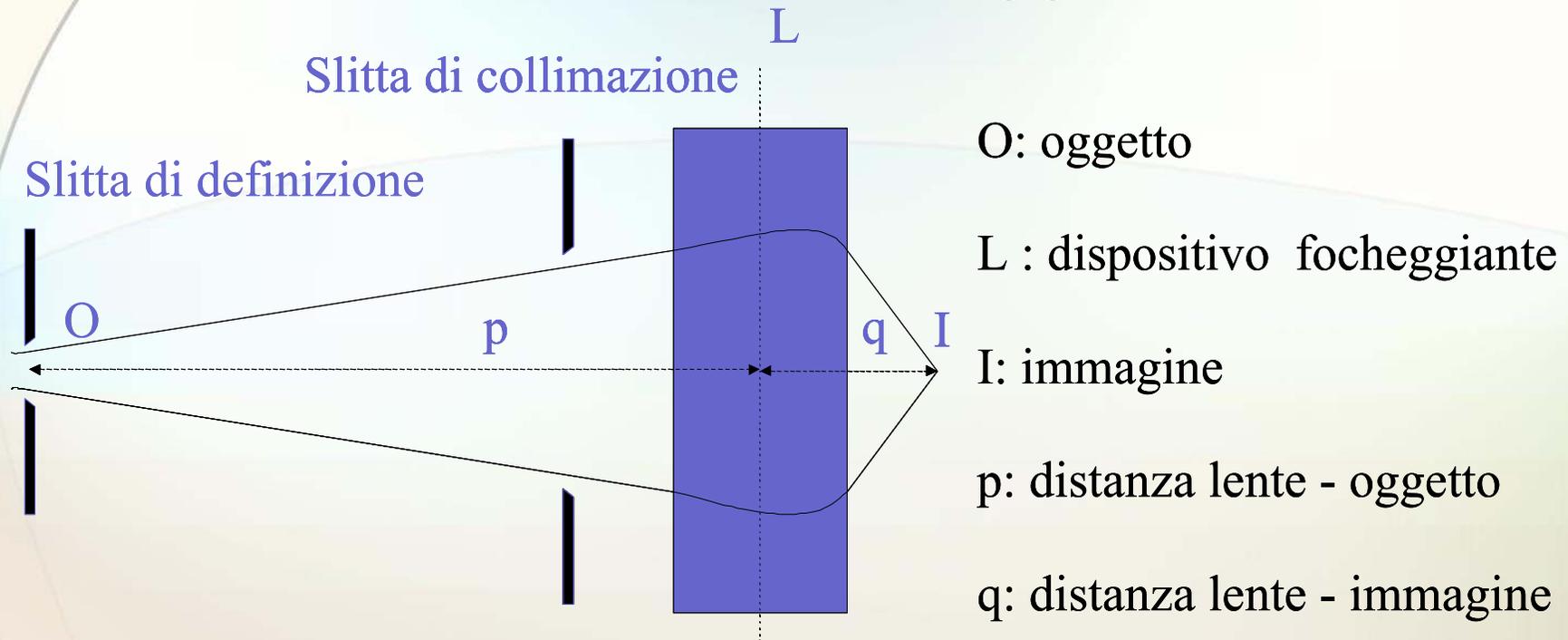
- *forte riduzione della corrente*
- *formazione di un alone nel fascio*
- *aumento del fondo dovuto all'interazione fascio-collimatore*



per collimazione dimensioni minime
dell'ordine del centinaio di μm

Formazione di microfasci

si usano sistemi di focheggiamento forte



si sfrutta la demagnificazione $D \sim p/q$
(simile ai sistemi ottici)



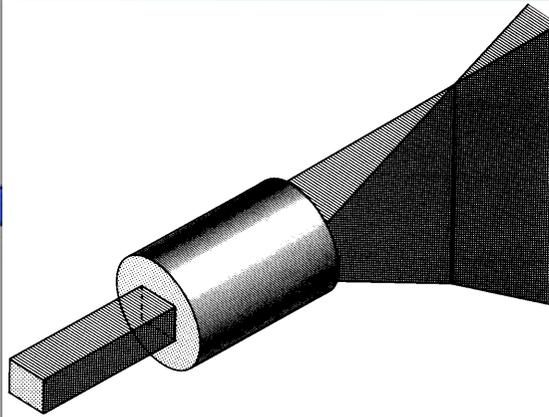
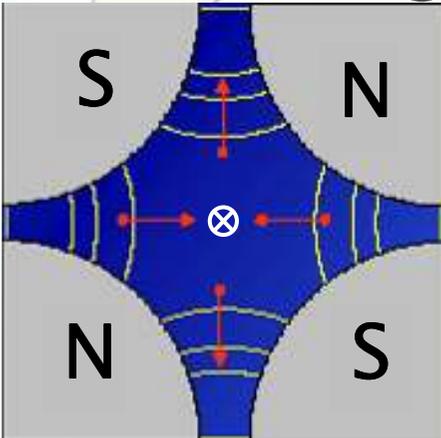
si arriva a dimensioni minori del μm

Formazione di microfasci

in genere quadrupoli magnetici come

lenti focheggianti

➤ *il singolo quadrupolo converge su un piano e diverge nell'altro*



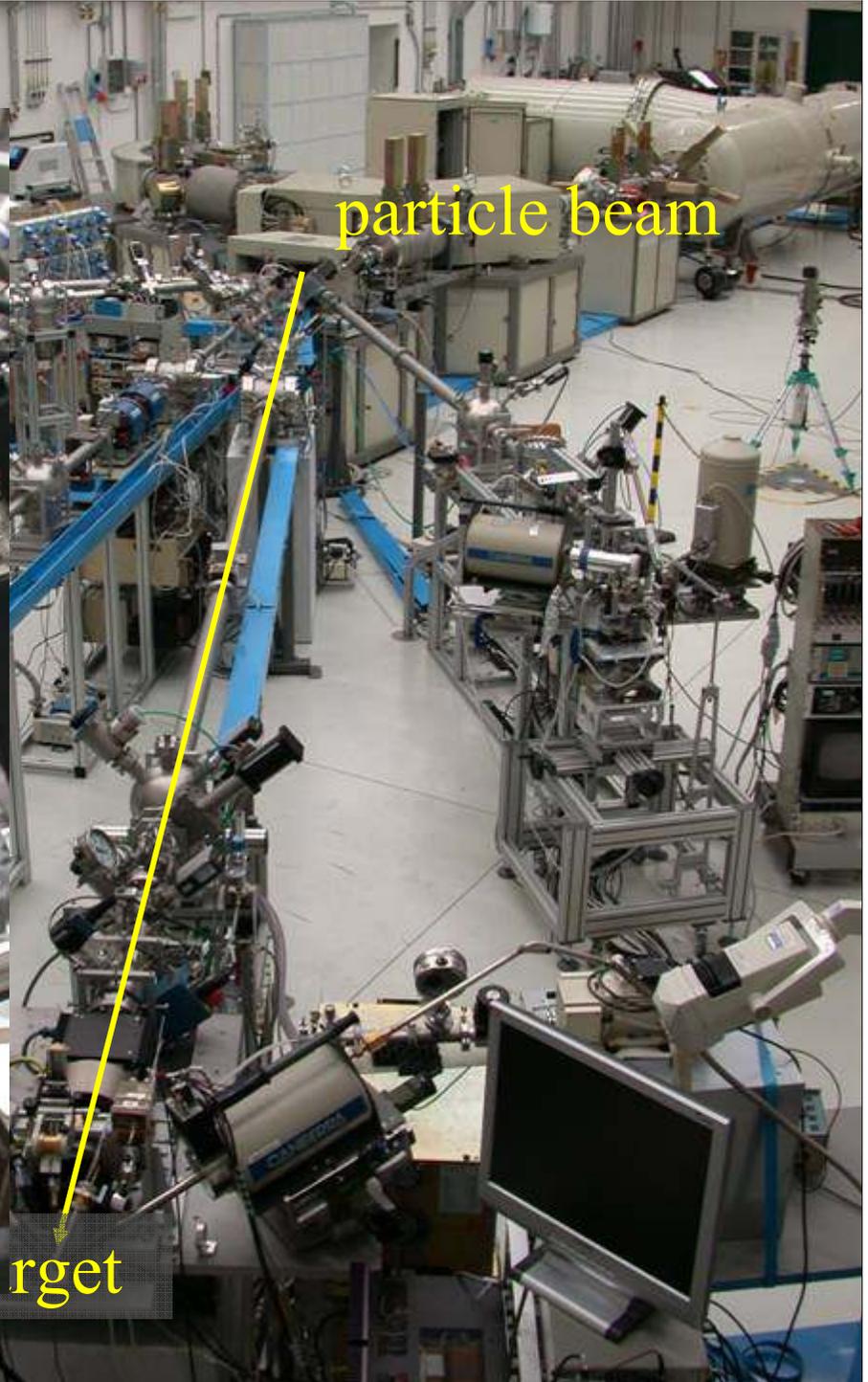
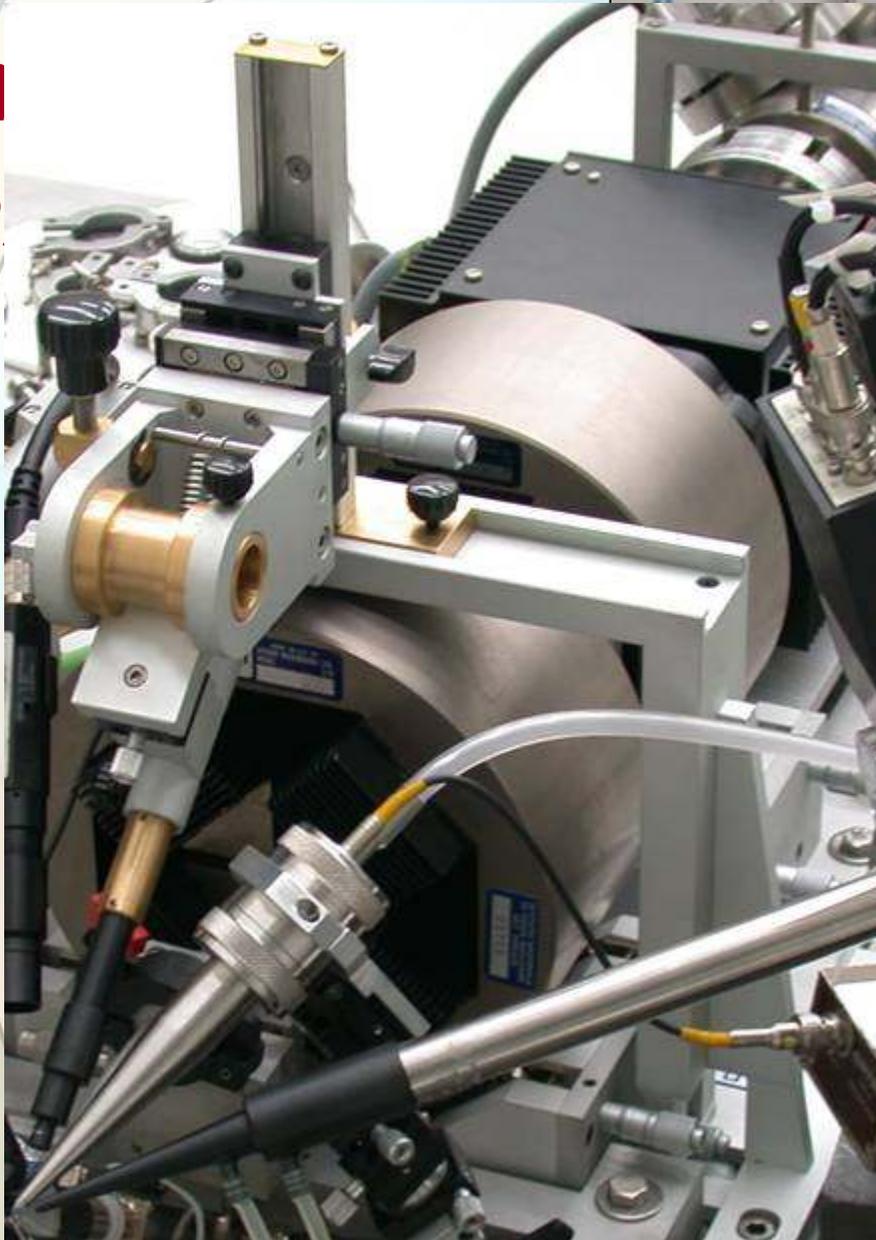
➤ *multiplotti di quadrupoli convergono su entrambi i piani*

Doppietto di quadrupoli di Firenze (Oxford Microbeams Ltd)



Linea di

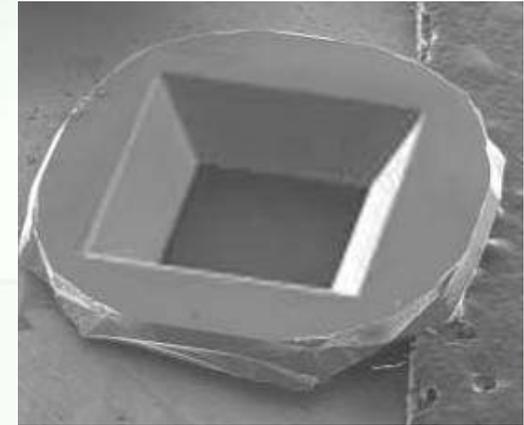
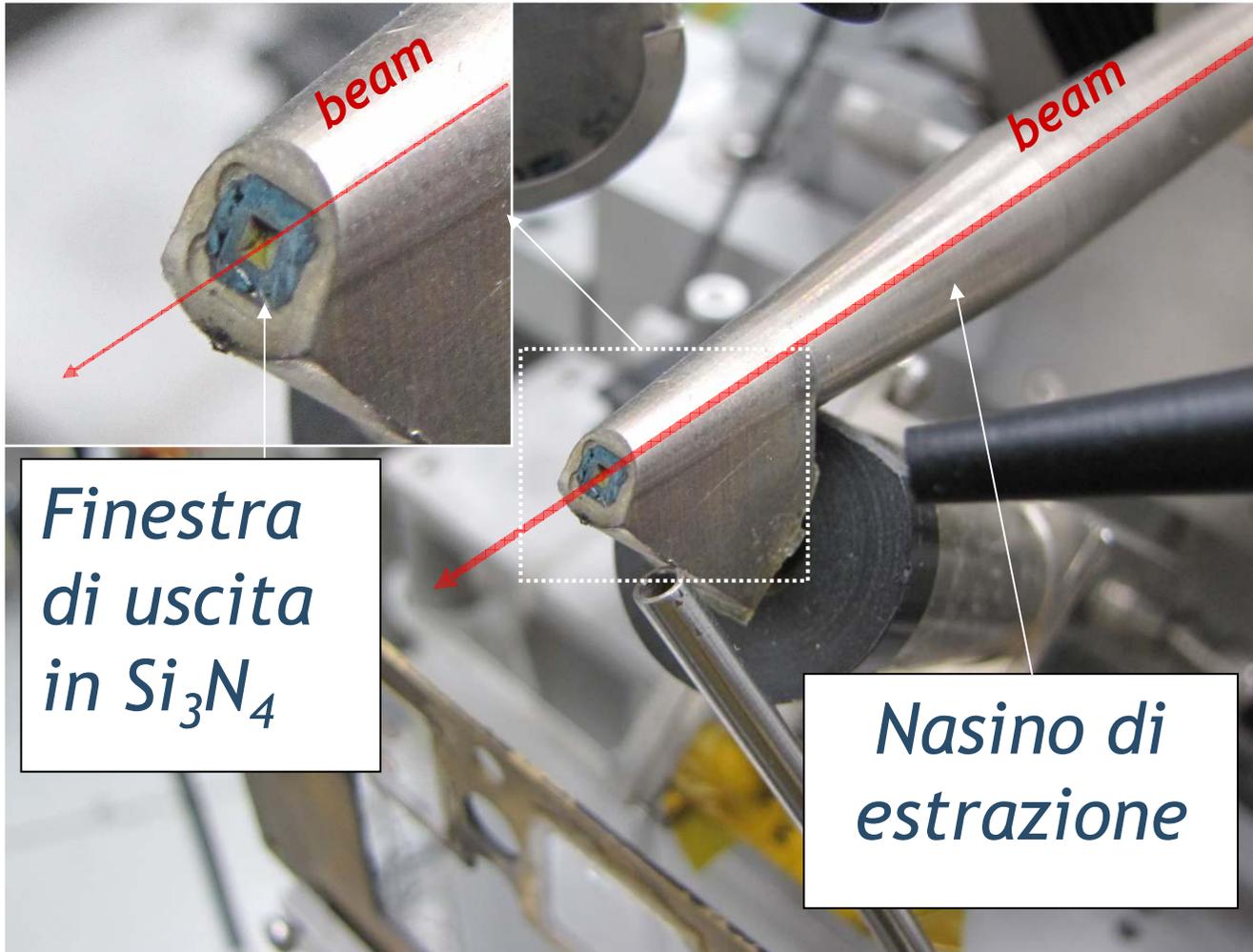
m
e



particle beam

target

Microfascio esterno



finestre
ultrasottili
di Si₃N₄

Spessori:
100 nm

(area 1x1 mm²)

200 nm

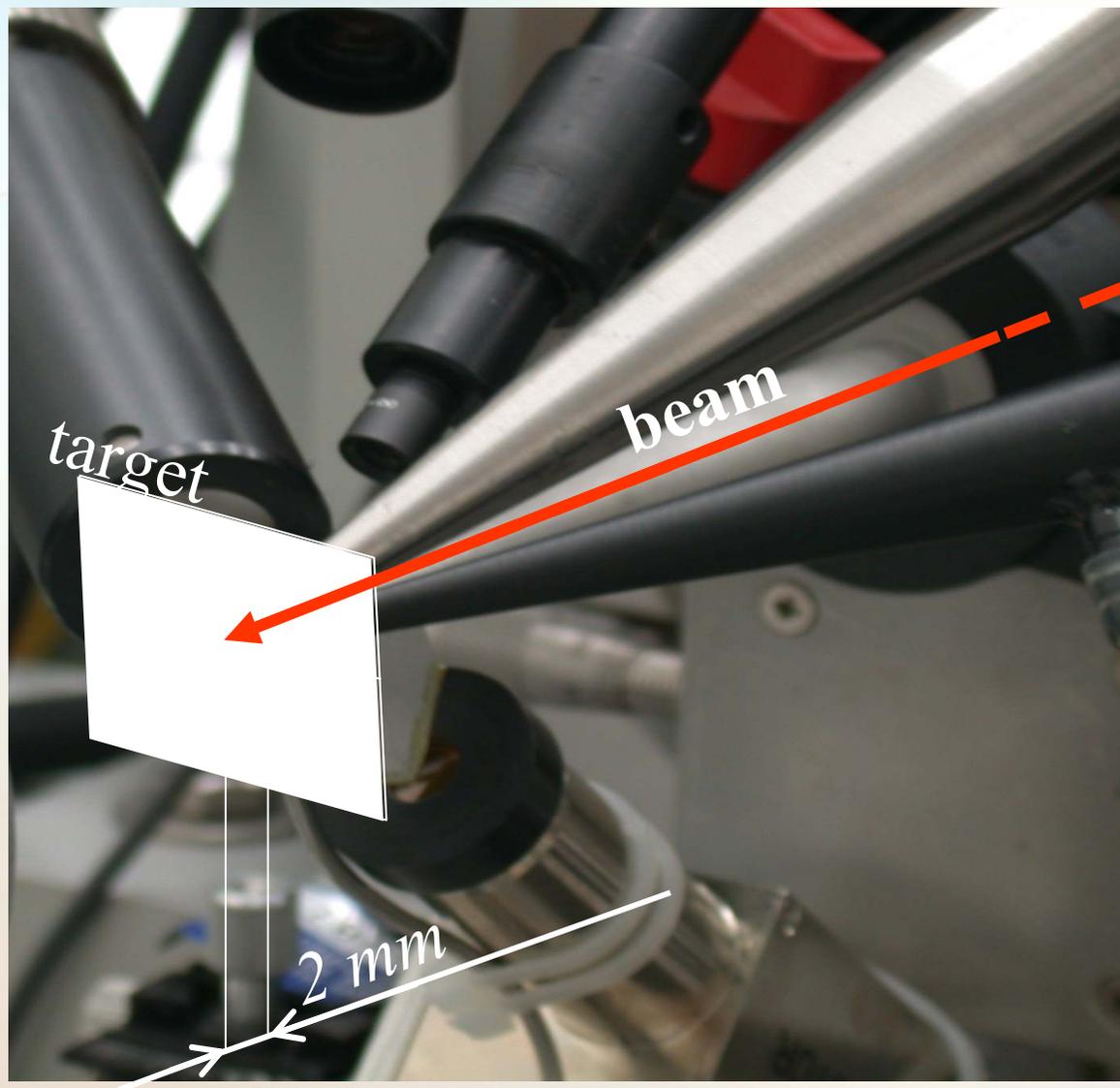
(area 2x2 mm²)

Microfascio esterno

minima distanza
target-finestra e
flussaggio di He
per minimizzare
l'allargamento
dovuto allo
scattering



*risoluzione
spaziale $< 10 \mu\text{m}$
(protoni da 3 MeV)*

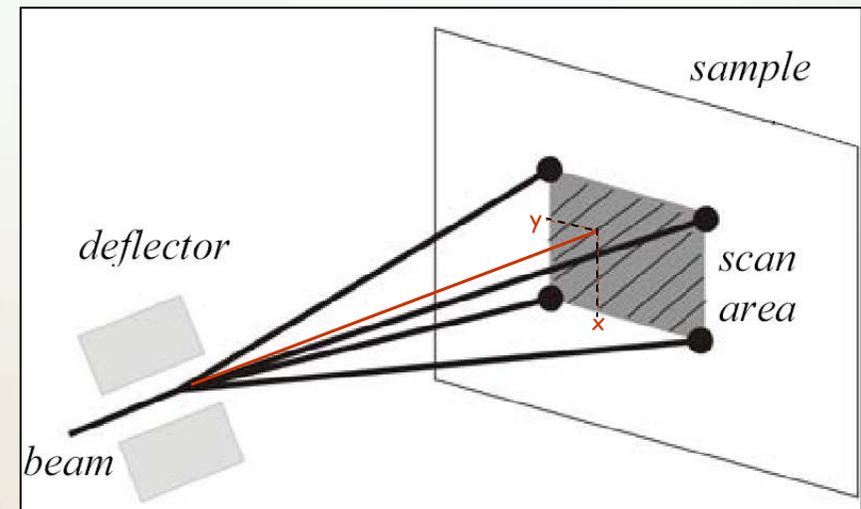


Sistema di scansione

controllo della posizione del fascio sulla superficie del bersaglio mediante:

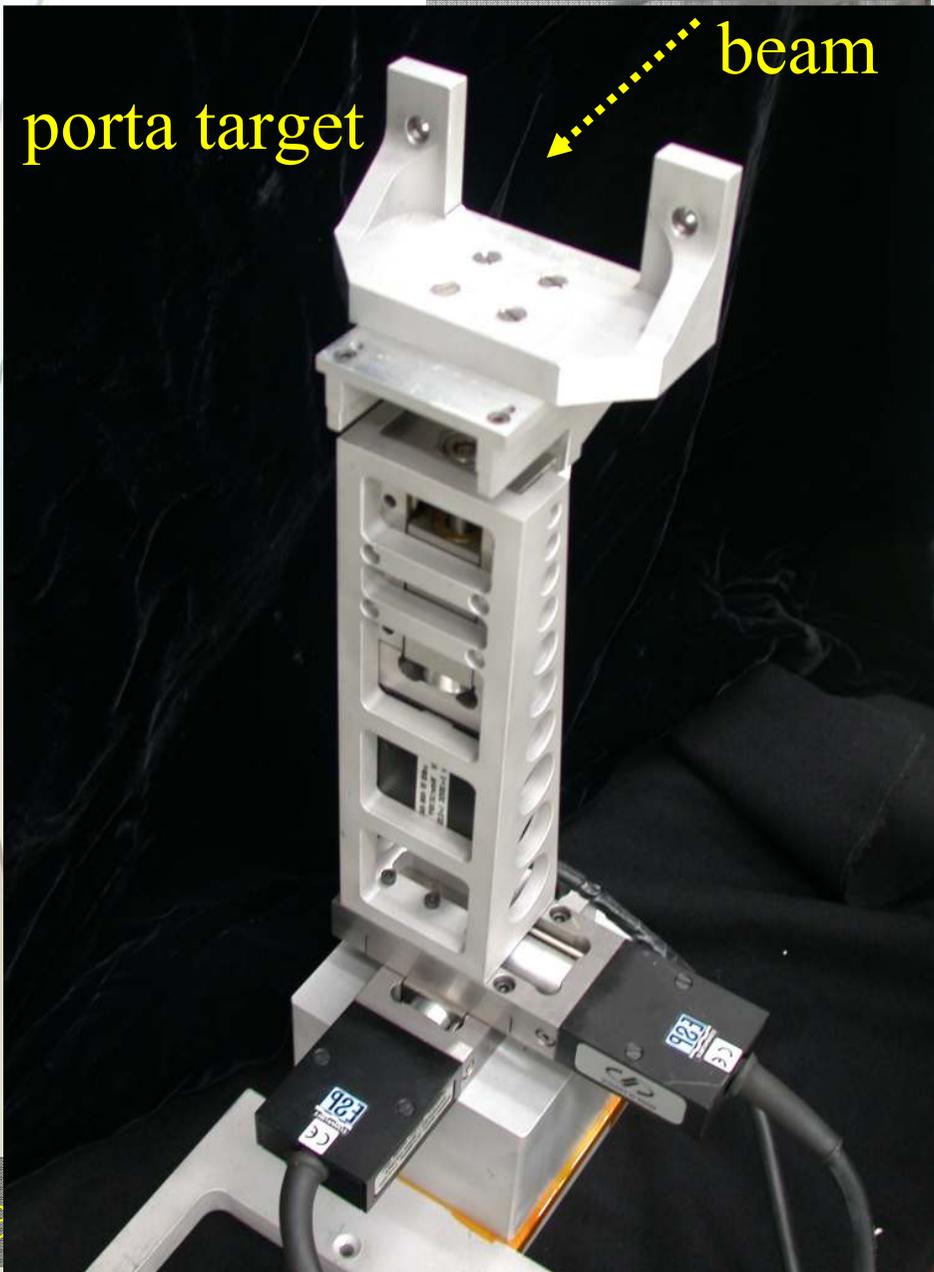
➤ *deflessione del fascio sul campione*

➤ *traslazione del campione sotto fascio*



porta target

beam

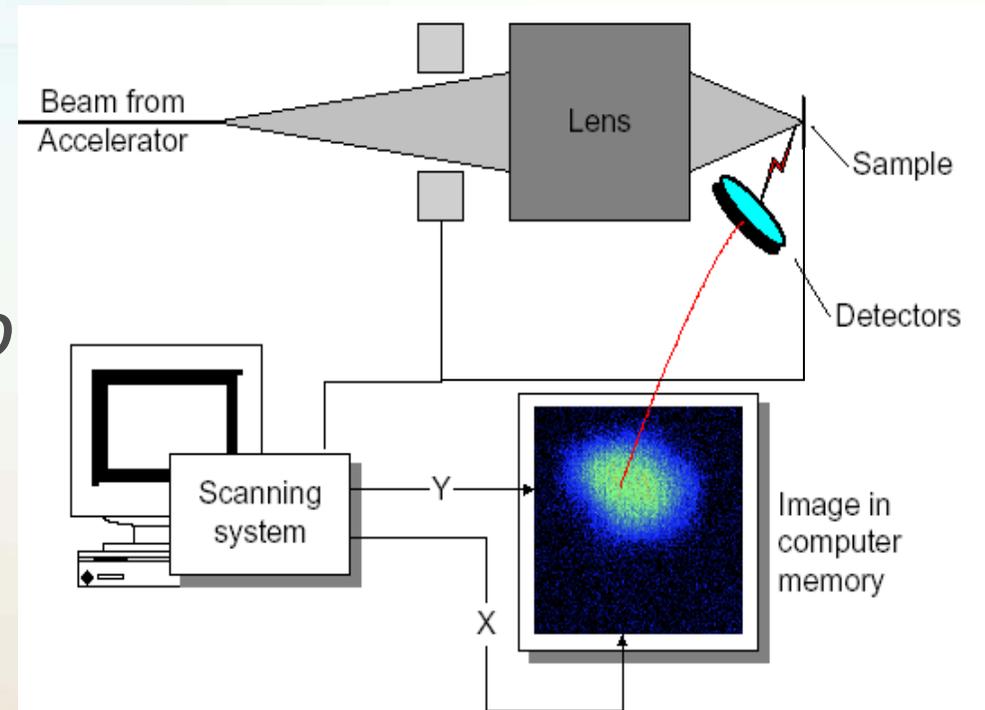


bobine per la
Traslatori
deflessione
micrometrici
magnetica
remotizzati per il
del fascio
controllo della
posizione del target
(corsa 25 mm,
riproducibilità 1 μm)

Spettroscopia con “imaging”

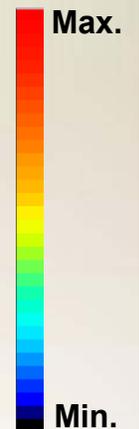
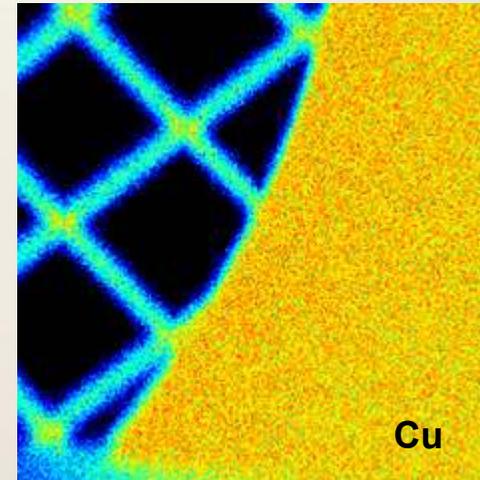
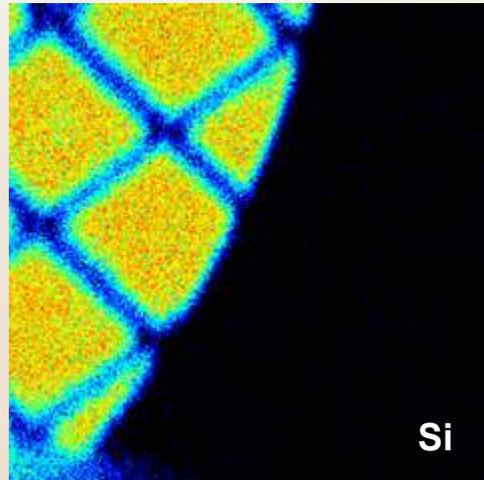
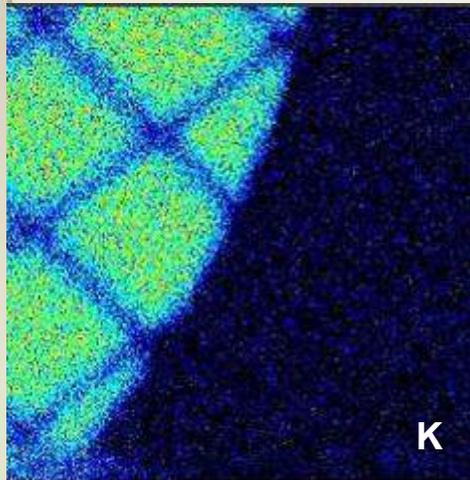
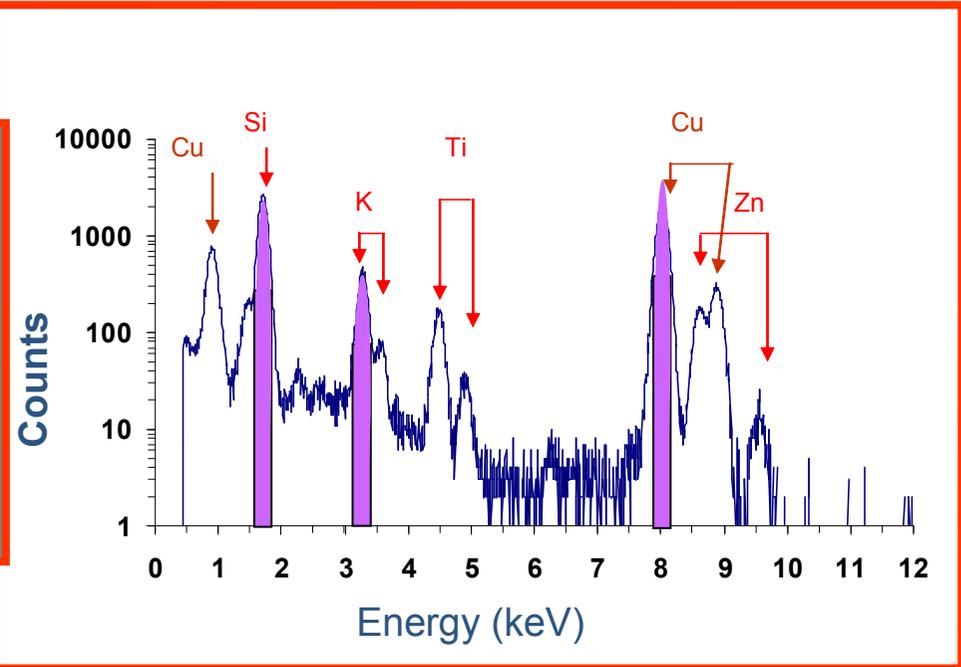
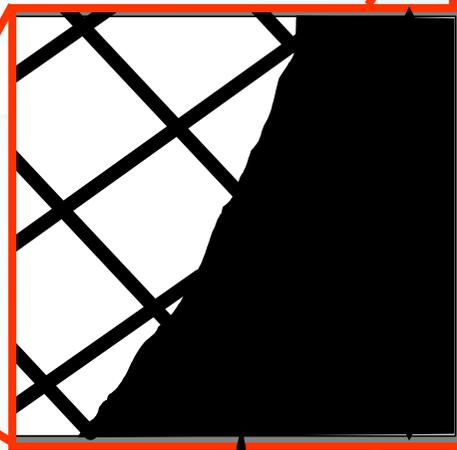
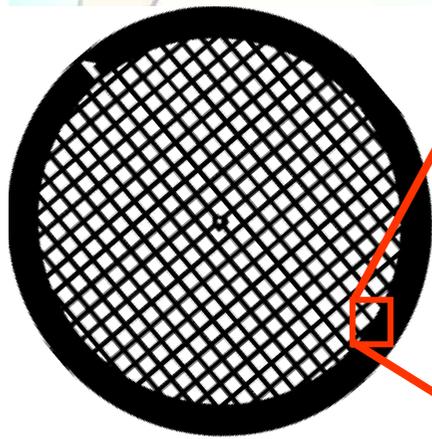
Durante la scansione, ogni volta che viene rivelato un “evento” (raggio X, raggio γ ...) il software acquisisce:

- *l'energia E della radiazione che caratterizza l'elemento*
- *la posizione (x,y) , punto di origine della radiazione*



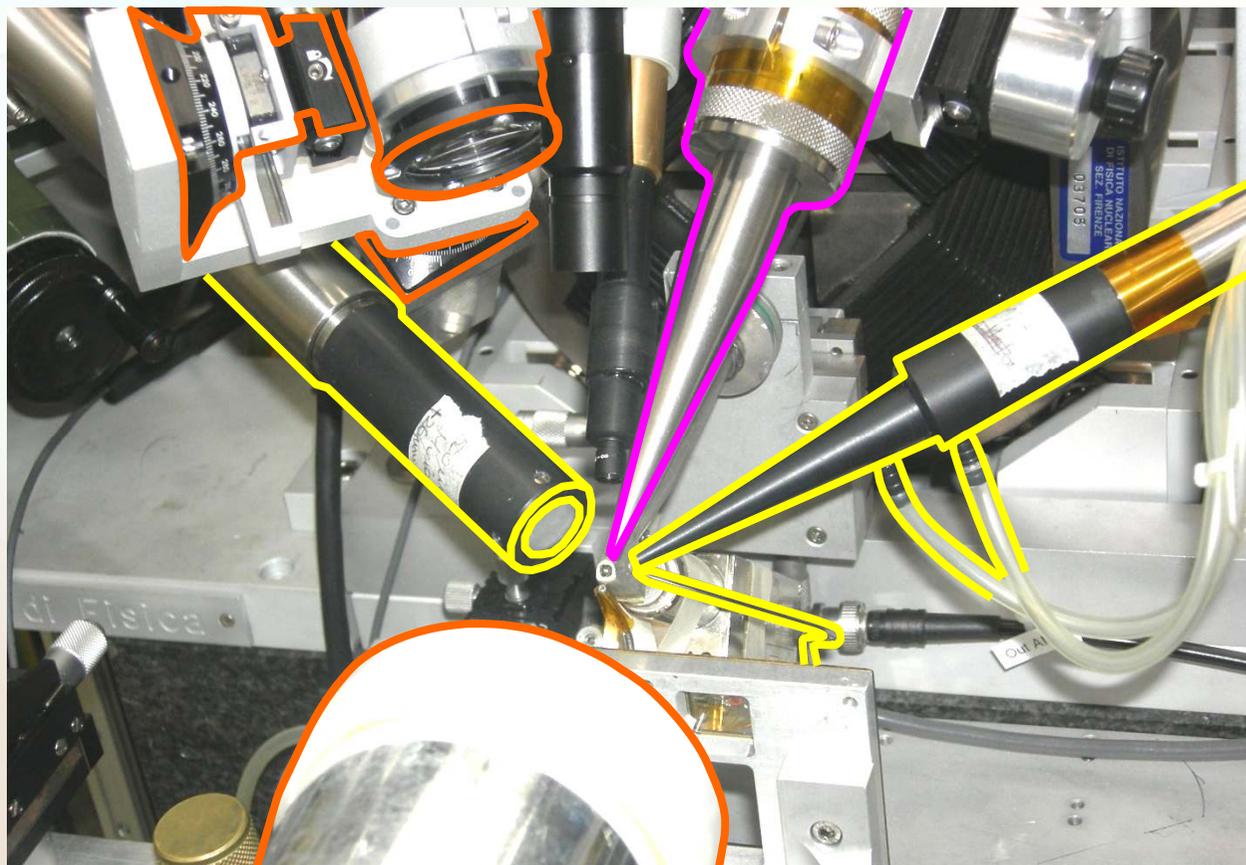
Dalle terne (E,x,y) si può così ricostruire come sono distribuiti i vari elementi all'interno dell'area scandita

Esempio di mappatura PIXE su campione test: griglia di rame su vetro



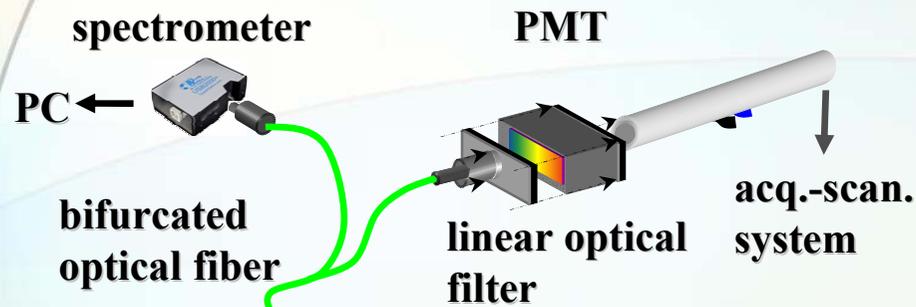
Set up di rivelazione IBA al microfascio esterno del LABEC

PIXE-BS-PIGE-IL
detection setup

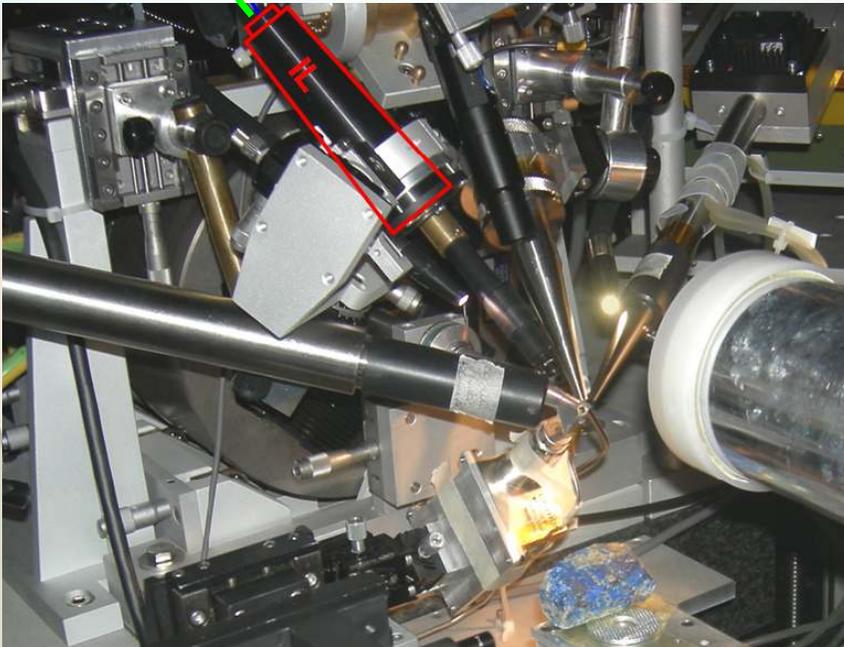


L'apparato IL al microfascio del LABEC

In collaborazione con la sezione di Torino
(esperimento INFN "FARE")



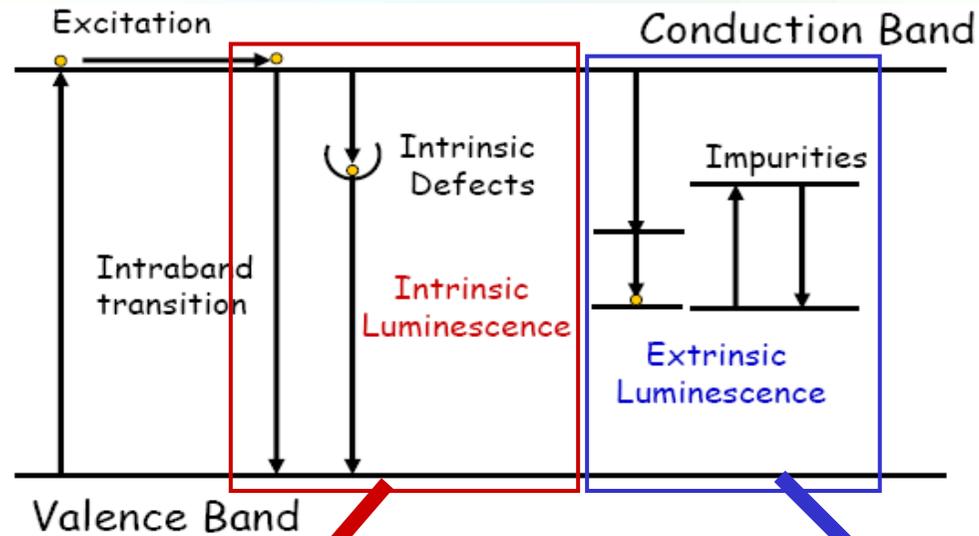
*l'apparato IL è integrato
al set up PIXE, PIGE e BS*



*tutte le tecniche possono
essere sfruttate
contemporaneamente*

Principio della tecnica IL

Si rivela la luminescenza (UV, visibile and IR) indotta dagli ioni in materiali isolanti o semiconduttori



Informazioni sulla
struttura cristallina

Informazioni su difetti
nel cristallo, presenza
di impurezze

Studio PIXE-PIGE-IL sui lapislazzuli

In collaborazione con la sezione di Torino (exp. FARE)

Caratterizzazione dei lapislazzuli per:

- *conservazione di opere d'arte*
- *l'identificazione della provenienza della pietra usata nell'opera e ricostruzione delle rotte commerciali*

Manca studio sistematico e approfondito della pietra grezza, in particolare sulla provenienza

Origine dei lapislazzuli

1. Sar-e-Sang, in Afghanistan: *la principale sorgente di lapislazzuli per Europa e Asia per più di 6000 anni*

Antiche miniere anche in:

1. Monti del Pamir (Lyadzhuar Dara, Tajikistan)
2. Pakistan (Chagai Hills)
3. Siberia (Irkutsk, vicino al lago Baikal)
4. Egitto (posizione ignota, monte Sinai?)
5. Chile (Flor de los Andes, Coquimbo)

(Miniere moderne anche in Canada, USA, Italy)

Lapislazuli

*Minerale principale (che dà il colore):
lazurite*



minerali accessori più comuni:

sodalite $\text{Na}_8 (\text{AlSiO}_4)_6 \text{Cl}_2$

calcite CaCO_3

pirite FeS_2

diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

wollastonite CaSiO_3

feldspato KAlSi_3O_8

flogopite $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})$



*Lazurite e pirite
incluse in calcite*

Fasi della costruzione del *database*

- I. Selezione campioni di rocce di origine certificata:
preparazione in sezioni sottili ($\sim 50 \mu\text{m}$), per separare il contributo dei differenti minerali
(Museo di Storia Naturale di Firenze)
- II. Studio sistematico con μ -scopia ottica, cold-CL, SEM-EDS-CL, μ -Raman (tecniche più facilmente utilizzabili):
 - *individuazione delle fasi e misura spettro CL*
 - *studio di correlazione con le differenti origini*
 - *selezione di campioni e aree da analizzare con PIXE-PIGE-IL in base allo studio di correlazione*(Torino)
- III. Analisi PIXE-PIGE-IL su campioni e aree selezionate:
confronto con i risultati delle altre tecniche ed eventuale individuazione di markers di provenienza
(Firenze-Torino)

Identificazione minerali con

LAZURITE (Na and S)

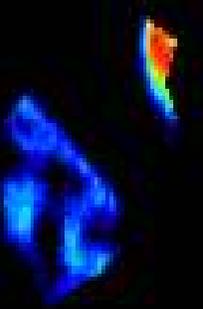
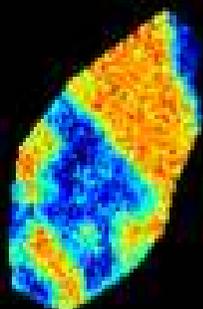
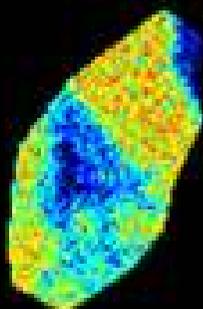
PIXE
PIGE
IL



PIGE Na

PIXE S

IL

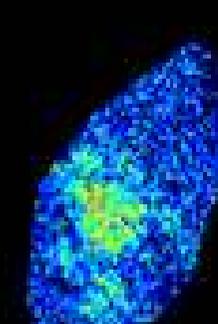
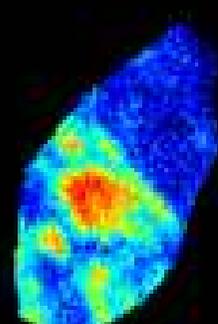
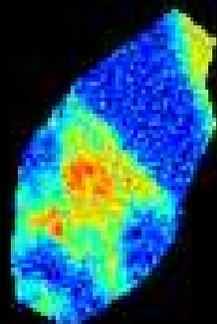
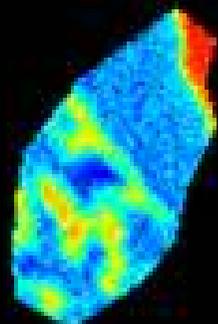


PIXE Ca

PIXE Mg

PIXE K

PIGE F

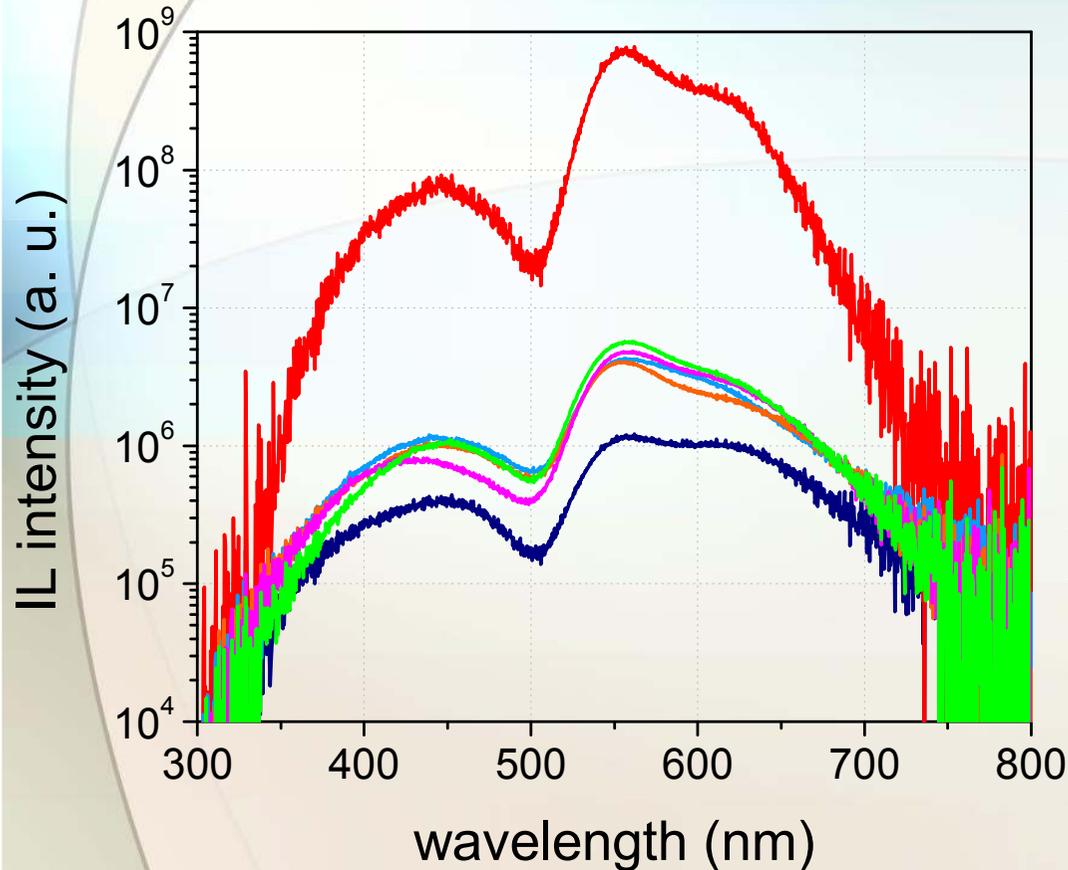


DIOPSIDE (Ca e Mg)

FLOGOPITE (Mg, K e F)

Primi risultati

1- la wollastonite come marker del lapislazzuli cileno (conferma risultato di un lavoro precedente)

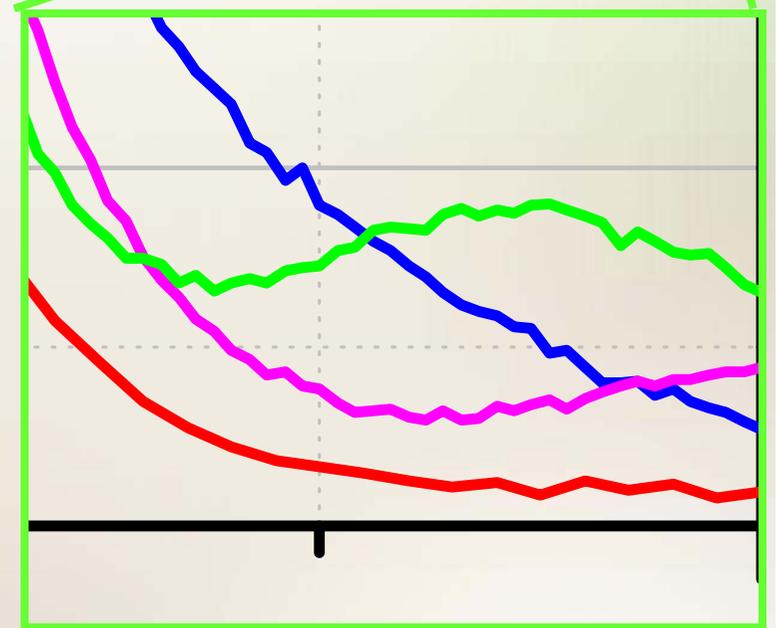
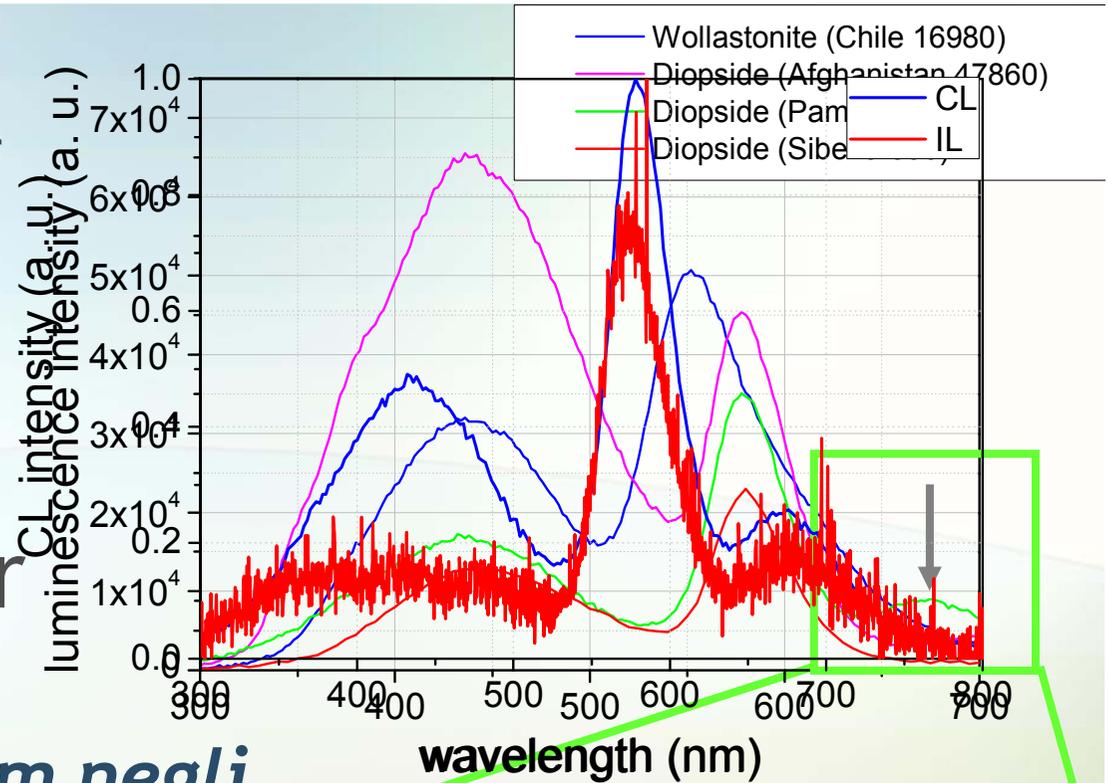


- *Minerale presente solo nel lapislazzuli cileno*
- *Spettro IL tipico, differente da tutti gli altri minerali accessori*

Una misura IL sul lapislazzuli cileno consente una identificazione rapida e univoca

2-Luminescenza della diopside nel lapislazzuli del Pamir: possibile marker

L'emissione a 690 nm negli spettri CL e IL è stata osservata solo nei campioni del Pamir e potrebbe rappresentare un criterio di attribuzione della provenienza



3 - Ba e Sr possibili *marker* del lapislazzuli siberiano (come proposto in lavori precedenti)

contenuto medio di Bario

siberiani: superiore all'1%

altra provenienza: minore dell'MDL

contenuto medio di Stronzio

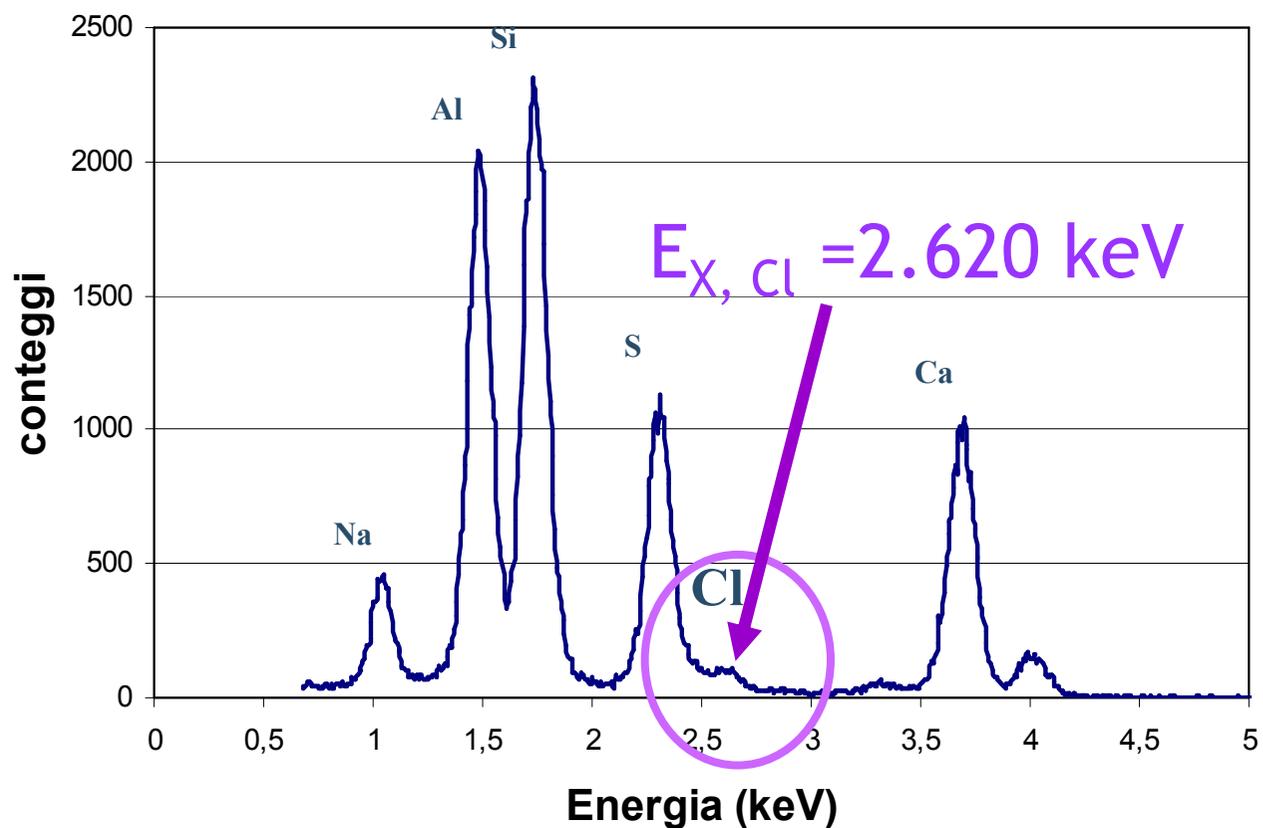
siberiani: nel range delle 1000 ppm

altra provenienza: dell'ordine di 100 ppm

4 - Cl nella lazurite del lapislazzuli siberiano non rappresenta un marker (diversamente da come proposto in lavori precedenti)

L'analisi PIXE mostra la presenza di Cl nella lazurite del lapislazzuli afghano

Spettro PIXE sulla lazurite di un campione afghano



Analisi IBA dei pezzi della “Collezione Medicea di Pietre Lavorate” (XVI secolo)

(microfascio esterno del LABEC)



Disco con stella



Cofanetto



Vasetto rotondo

Obiettivi:

- *determinare i minerali presenti nella pietra di lapislazzuli utilizzata*
- *individuare la provenienza del lapislazzuli*

Caratteristiche dei lapislazzuli della “Collezione Medicea di Pietre Lavorate”

<u>campione</u>	<u>minerali accessori individuati</u>
disco	lazurite, feldspato, pirite, diopside, flogopite
cofanetto	lazurite, pirite, diopside, flogopite
vasetto	lazurite, diopside, pirite, flogopite, inclusioni di Fe

- non rivelata wollastonite → *esclusa origine cilena*
- non rivelata banda a 690 nm con IL
→ *non dovrebbe provenire dal Pamir*
- basse concentrazioni di Ba e Sr
→ *non dovrebbe provenire dalla Siberia*

***Probabilmente il lapislazzuli è afghano,
ma non si può escludere l'origine pakistana***

il lavoro prosegue...

Geo-termometro all'Y nel granato

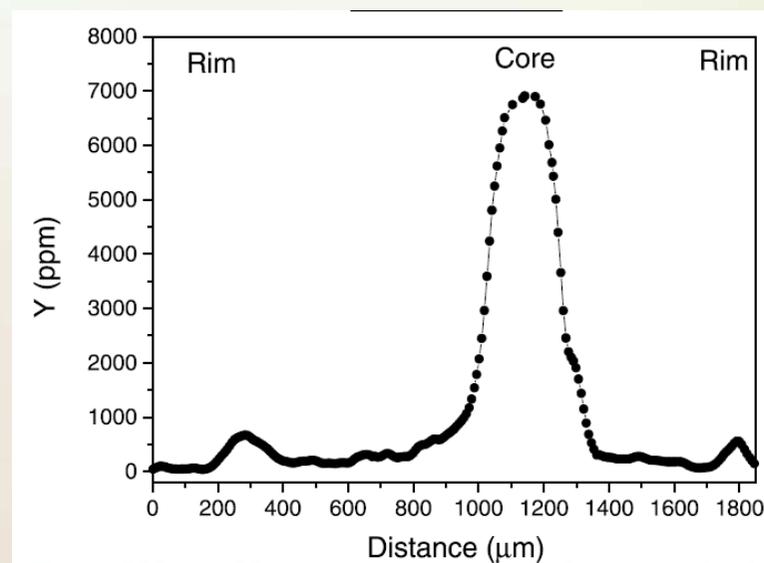
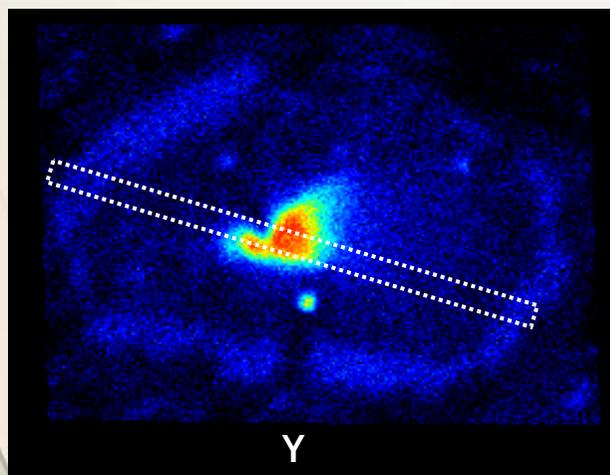
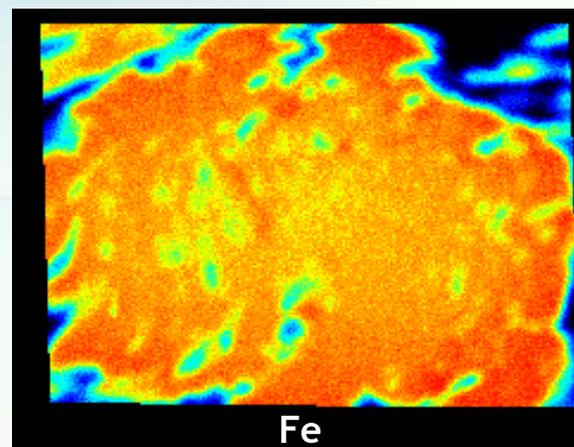
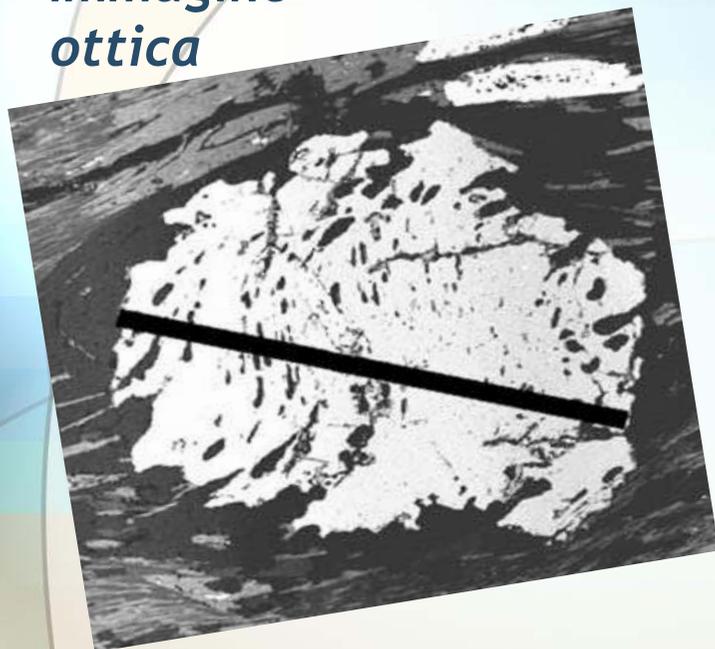
- legame tra temperatura di formazione della roccia e concentrazione degli elementi nei minerali inclusi (geotermometro)
- nei minerali “zonati” si possono avere informazioni sulle differenti fasi di crescita
- si guardano le tracce perchè i maggiori diffondono e si redistribuiscono

Misura di concentrazione dell'ittrio all'interno del granato, $(Fe, Mg, Ca, Mn)_3Al_2Si_3O_8$



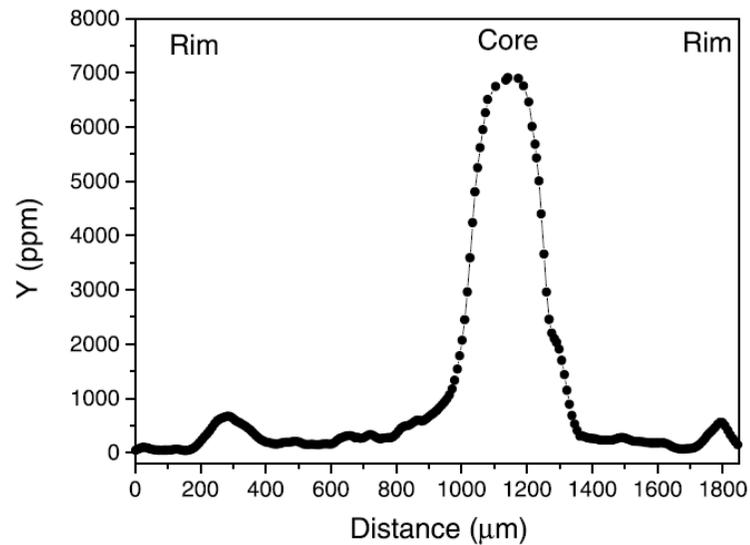
Misura μ -PIXE su campioni provenienti dall'arco calabro-peloritano

Immagine
ottica

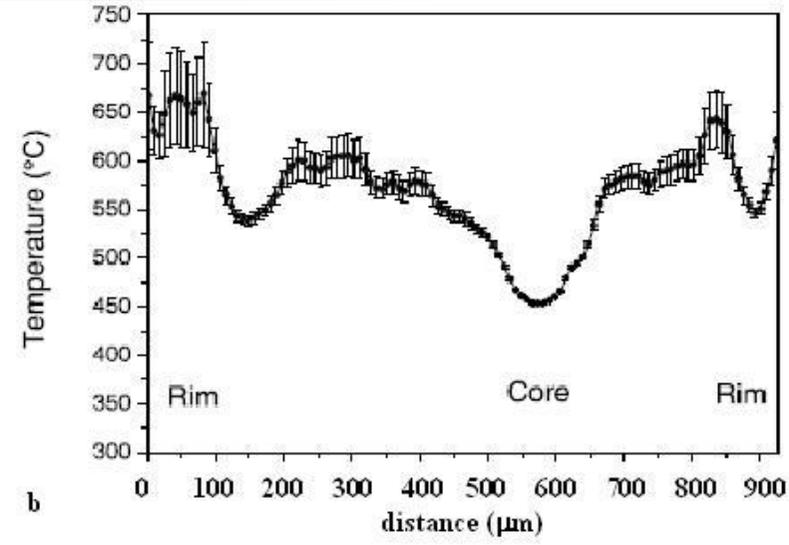


Profilo di concentrazione dell'Y

Risultati



Profilo di concentrazione dell'Y



Profilo di temperatura applicando il geotermometro

le misure mostrano cambiamenti nella temperatura tra i 450° e i 650° durante la crescita del cristallo

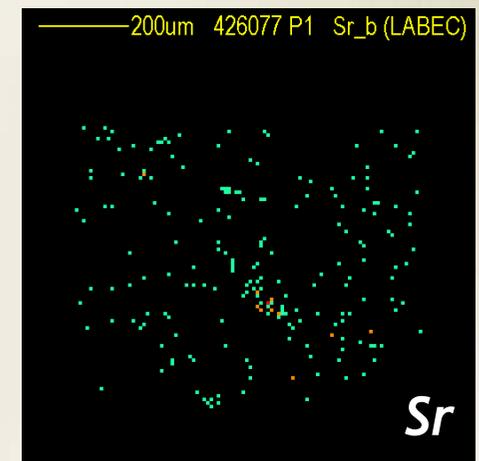
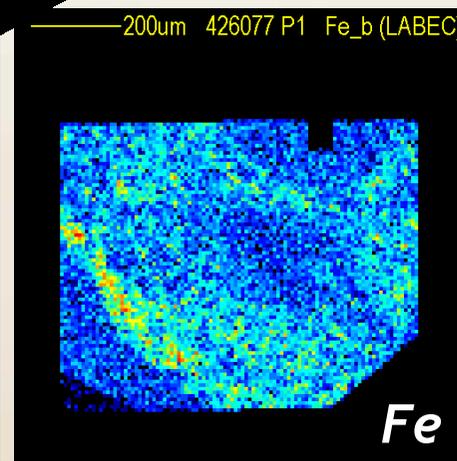
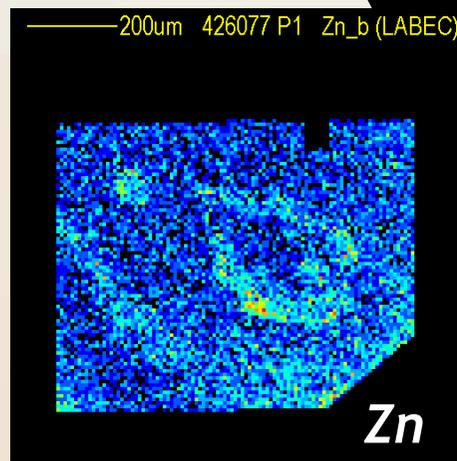
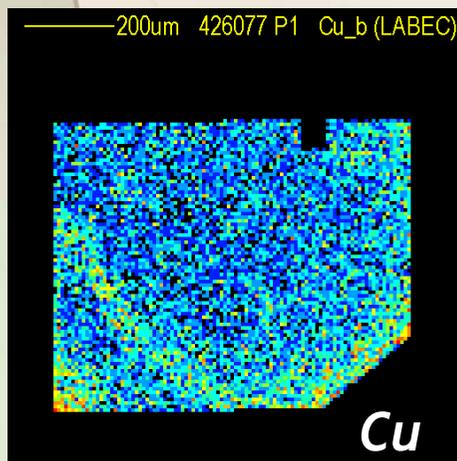
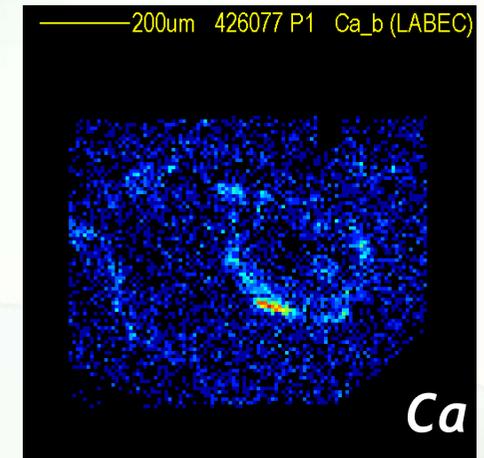
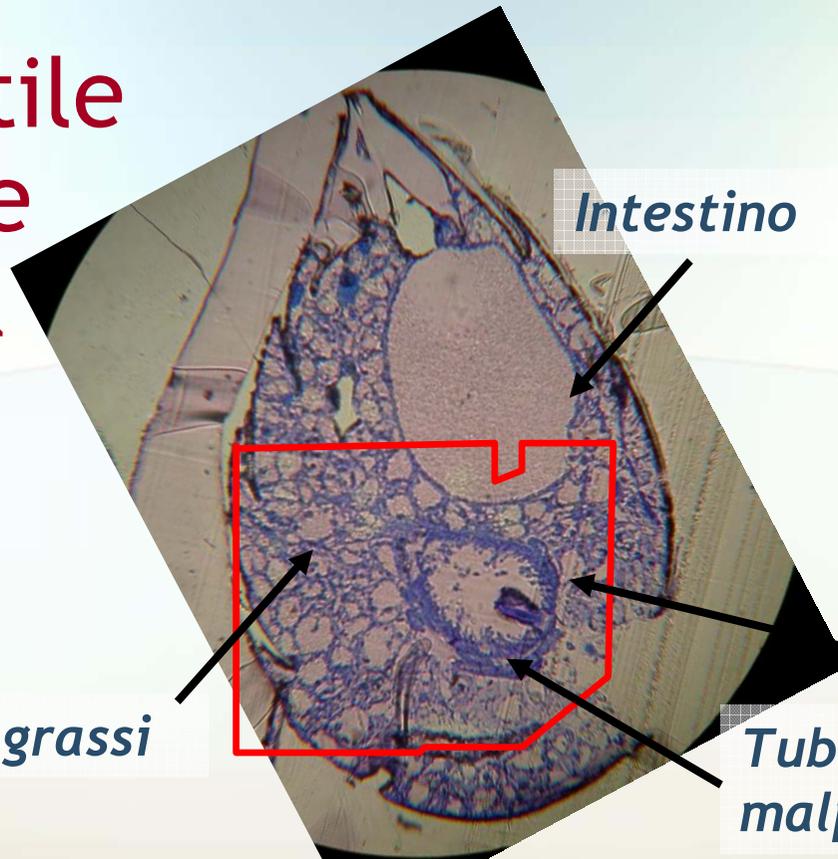
Analisi μ -PIXE dell'accumulo di metalli pesanti nelle formiche

Utile per capire quali effetti questi inquinanti ambientali possono avere sugli organismi viventi

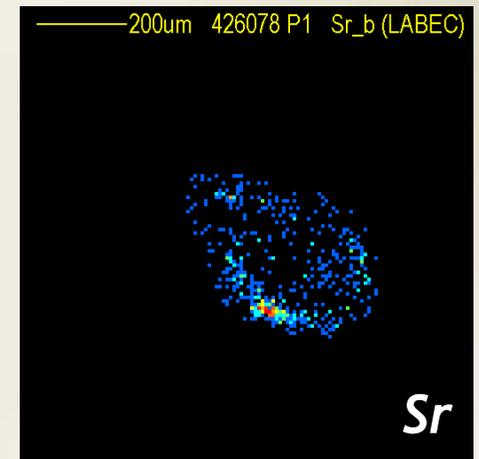
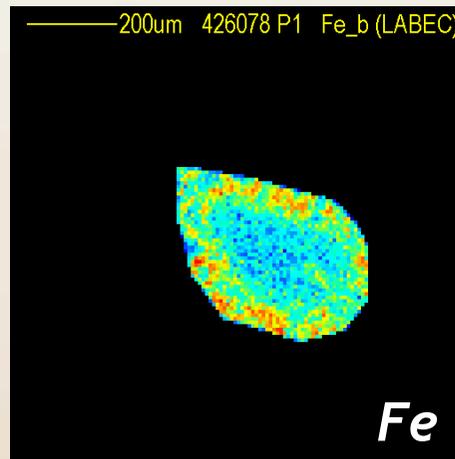
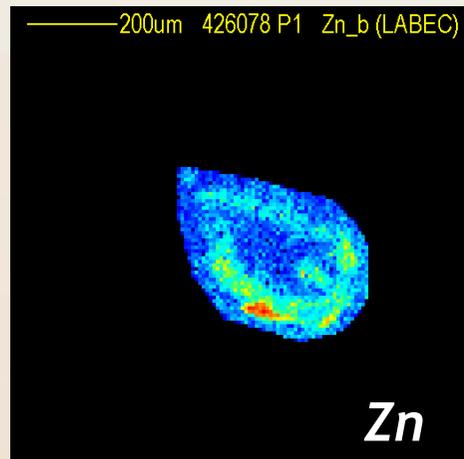
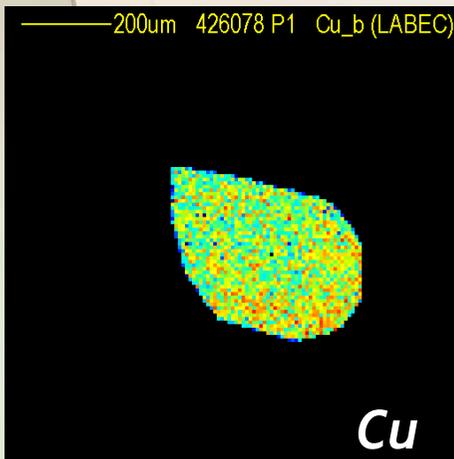
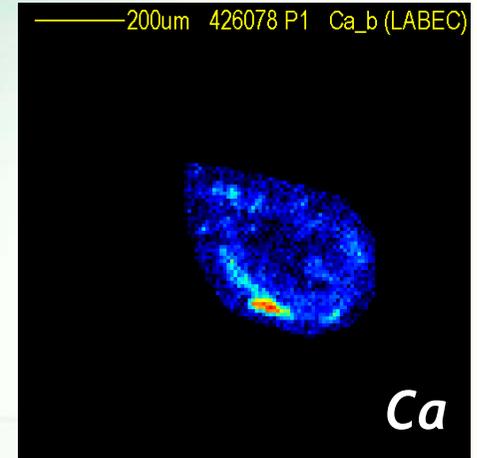
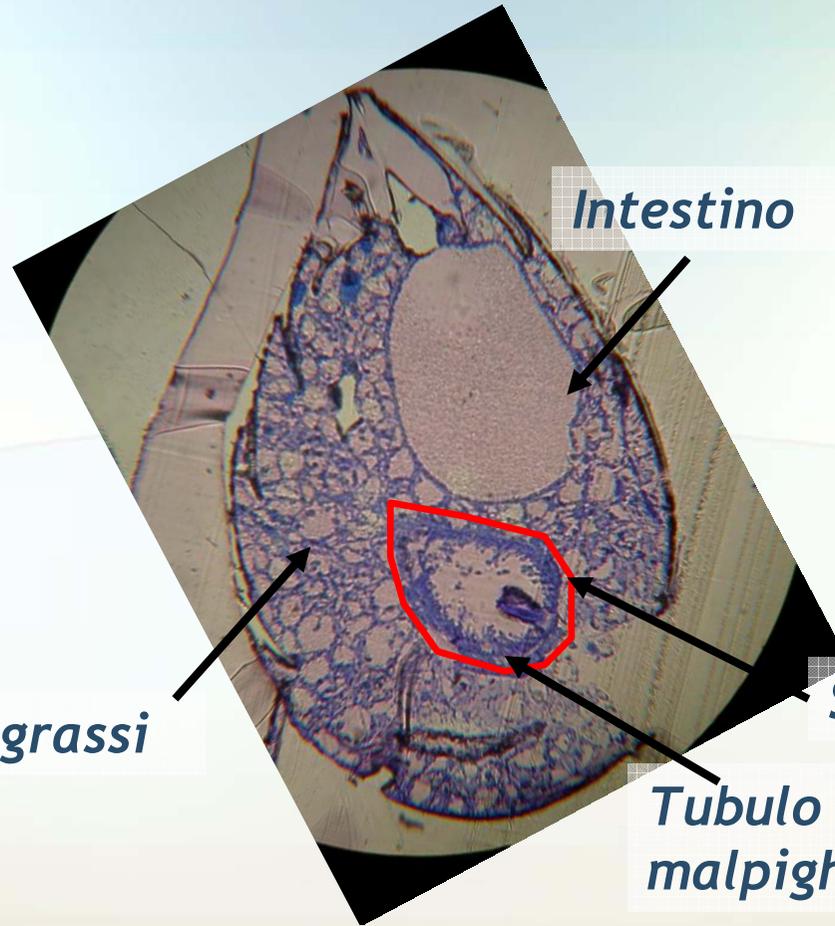


La specie *crematogaster scutellaris* è risultata, da studi preliminari, un buon accumulatore di metalli pesanti (concentrazioni intorno alla decina di ppm)

Sezione sottile
dell'addome
spessa circa
 $5\ \mu\text{m}$



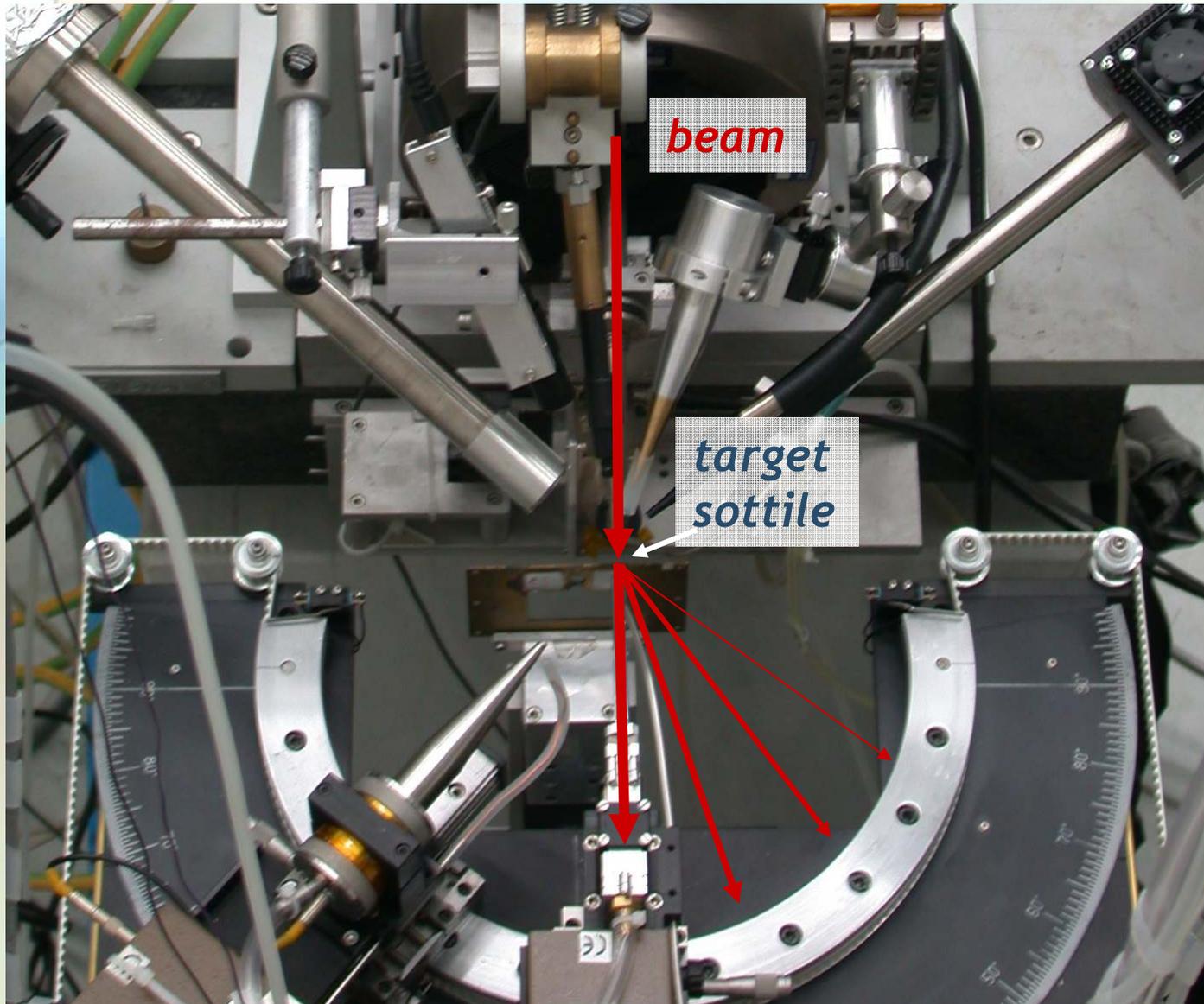
Maschera di selezione intorno allo stomaco



Primi risultati

- *Accumulo di Fe nei corpi grassi*
- *Accumulo di Cu e Zn nelle pareti dello stomaco*
- *Accumulo di Sr e Ca nei tubuli malpighiani*

Sistema di rivelazione di particelle in avanti (exp. FARE)



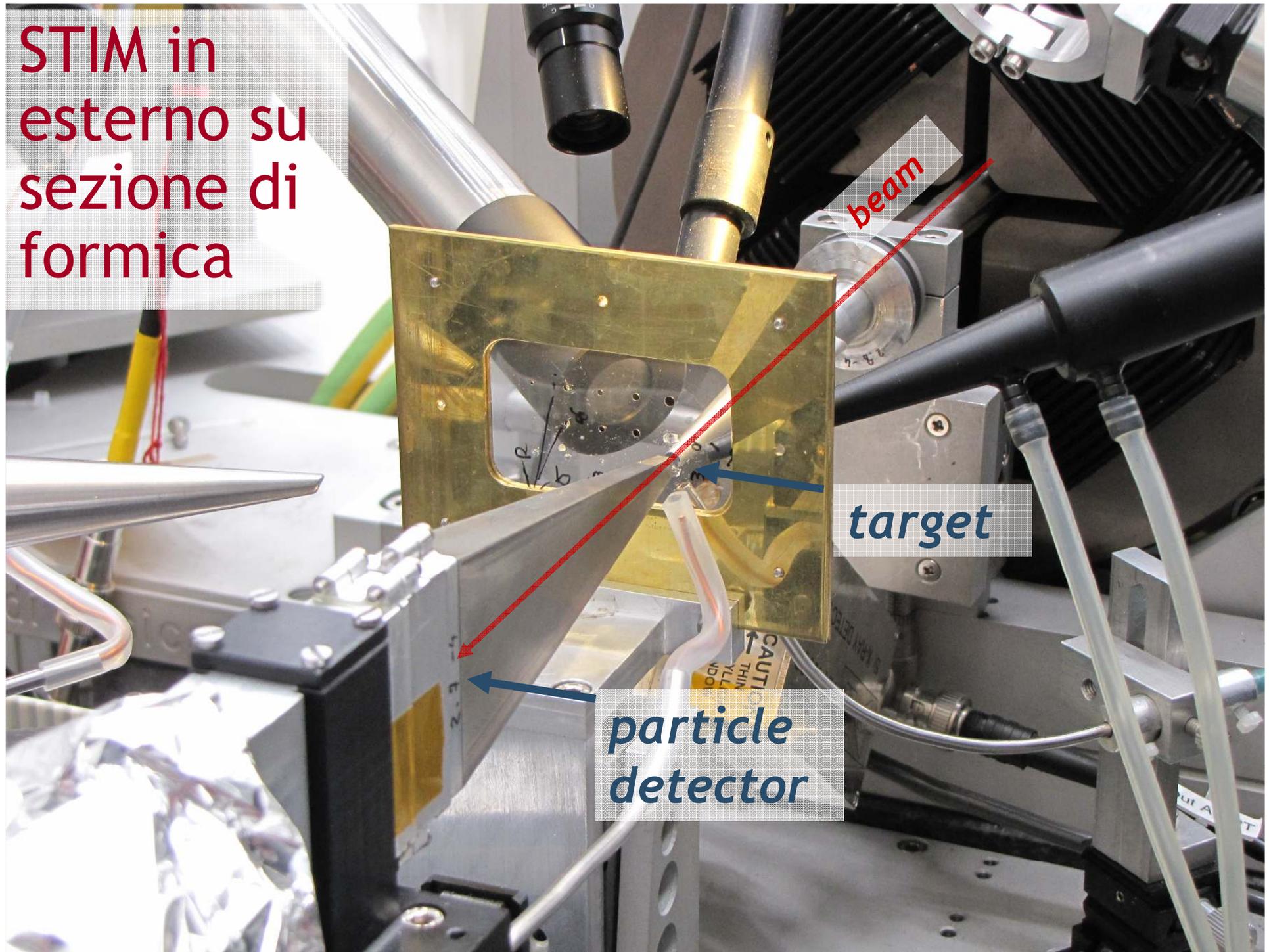
In 10 minuti
si passa da
 10^{10} p/s
(~nA)
a 10^2 p/s,
per STIM o
caratte-
rizzazione
rivelatori

STIM in
esterno su
sezione di
formica

beam

target

particle
detector

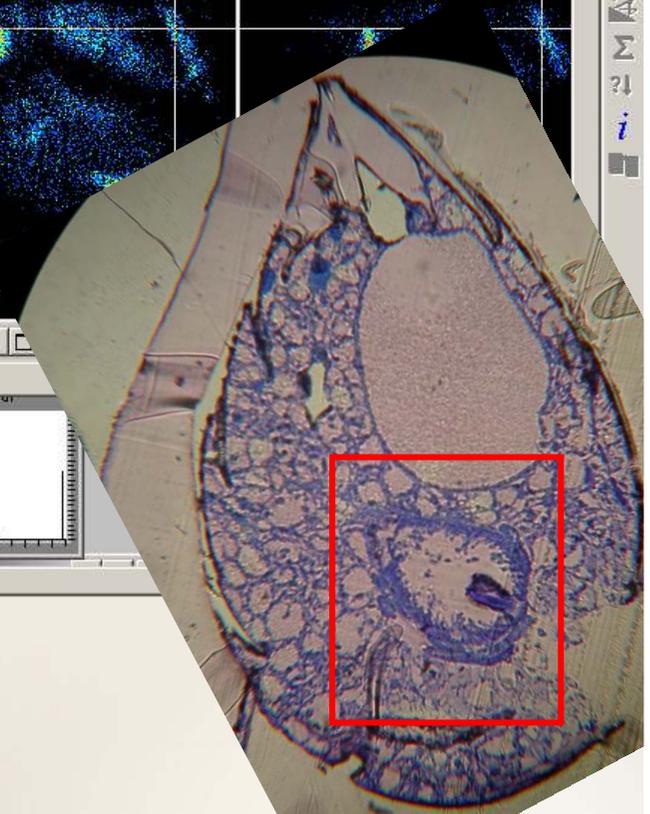
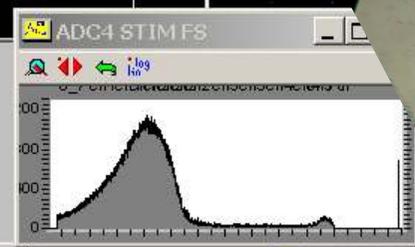
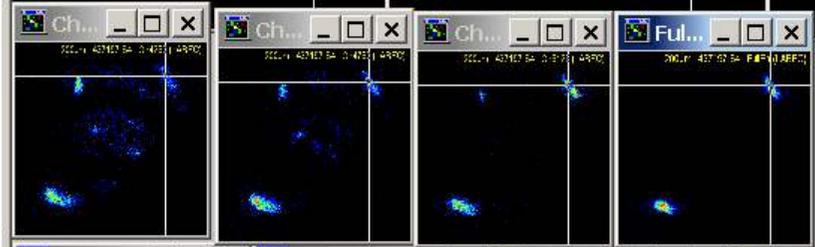
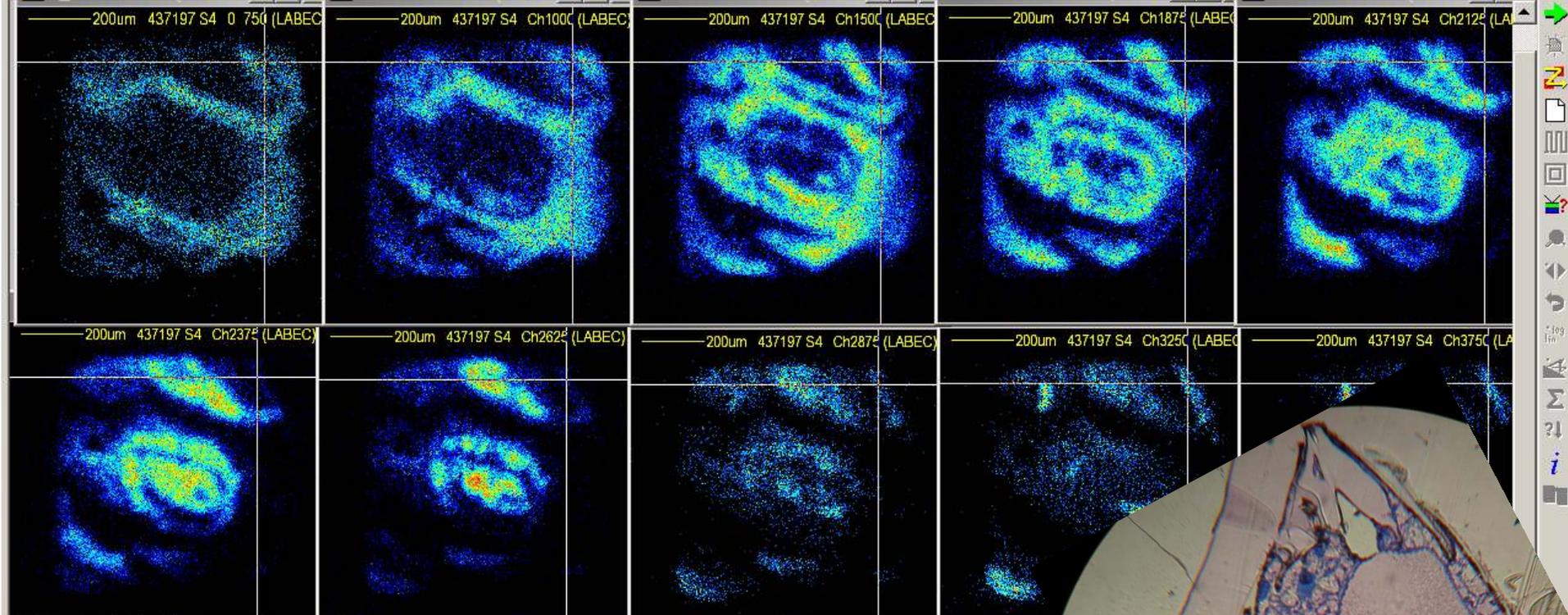




LMF Playback: 437197.lmf

File New Run Start Zero Spectra Maps Scan Overlays Appearance Modify View Play Processing Tools Help

11.26 Playback: Stopped: Full scan Scan X:300.0 Y:327.5: 15.7 um 0 Hz

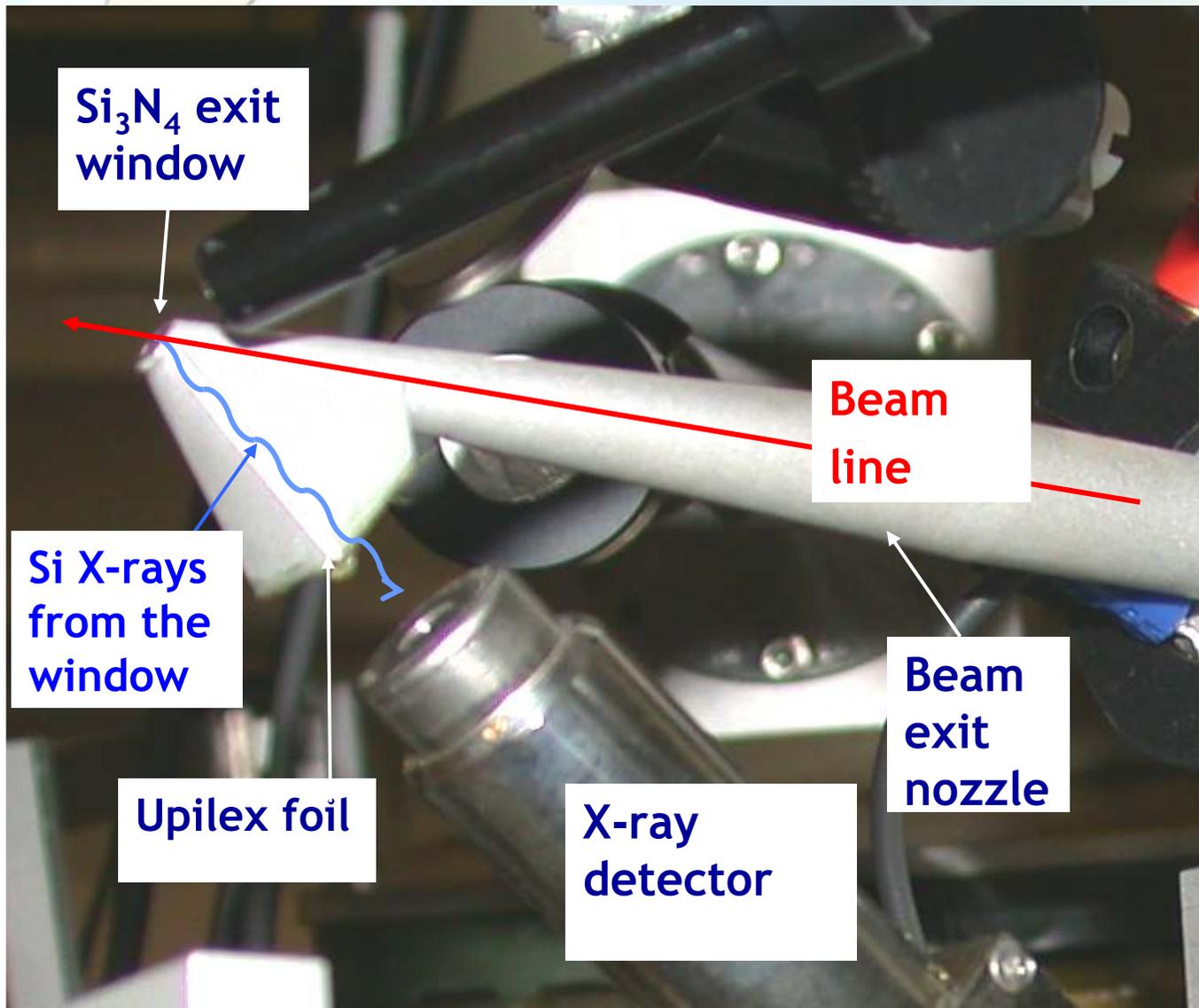


Modificazione dell'indice di rifrazione del diamante

- Per la realizzazione di guide d'onda a contrasto di n (microdispositivi fotonici)
- Gli ioni di energie di alcuni MeV rappresentano uno strumento ideale per la modificazione controllata delle proprietà fisiche del diamante

Il primo passo è trovare come la variazione dell'indice di rifrazione dipende dalla fluenza (ioni/cm²) impiantata

Misura della carica “on-beam”



La forma del “nasino” di uscita consente di rivelare i raggi X del Si prodotti sulla finestra di Si₃N₄ al passaggio del fascio

➤ Campioni di diamante sintetico a singolo cristallo impiantati con protoni di 2 e 3 MeV su aree di circa $125 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$ (range di fluenze 10^{15} - 10^{17} p/cm^2)

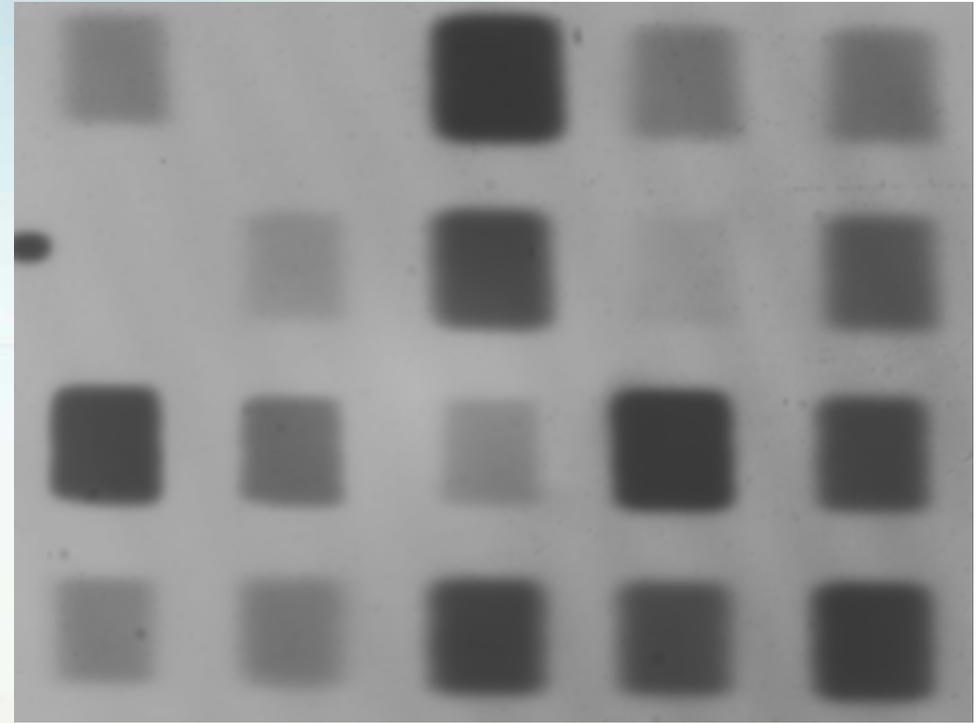
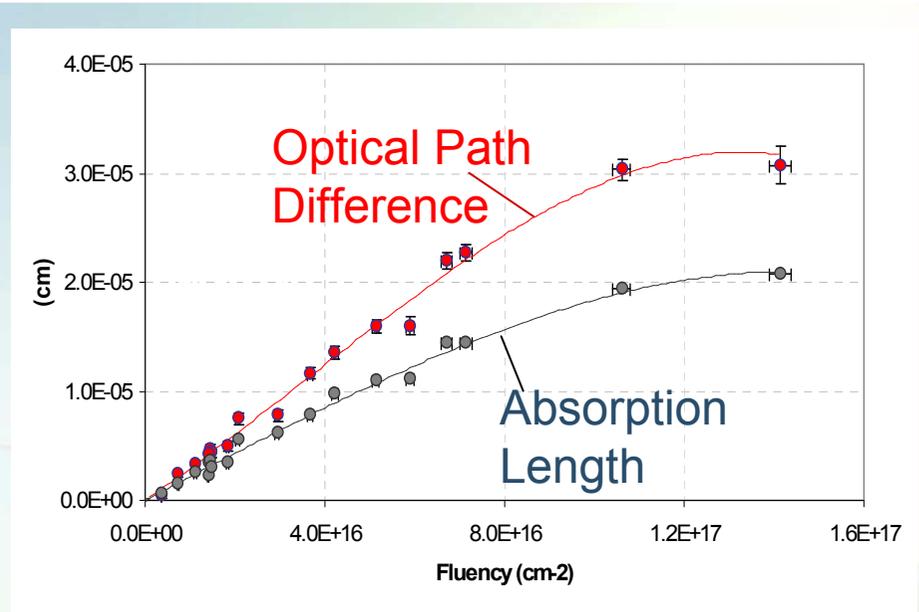
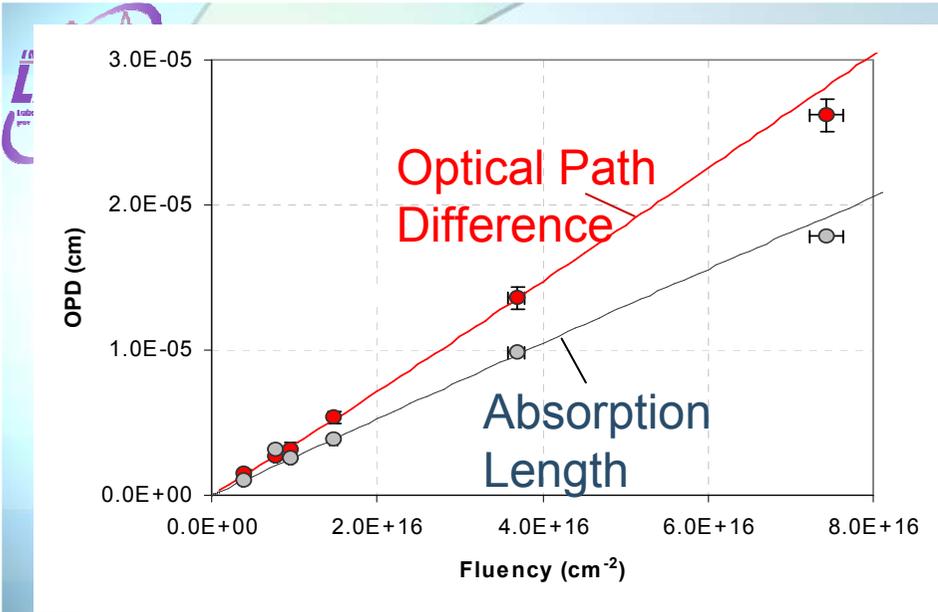
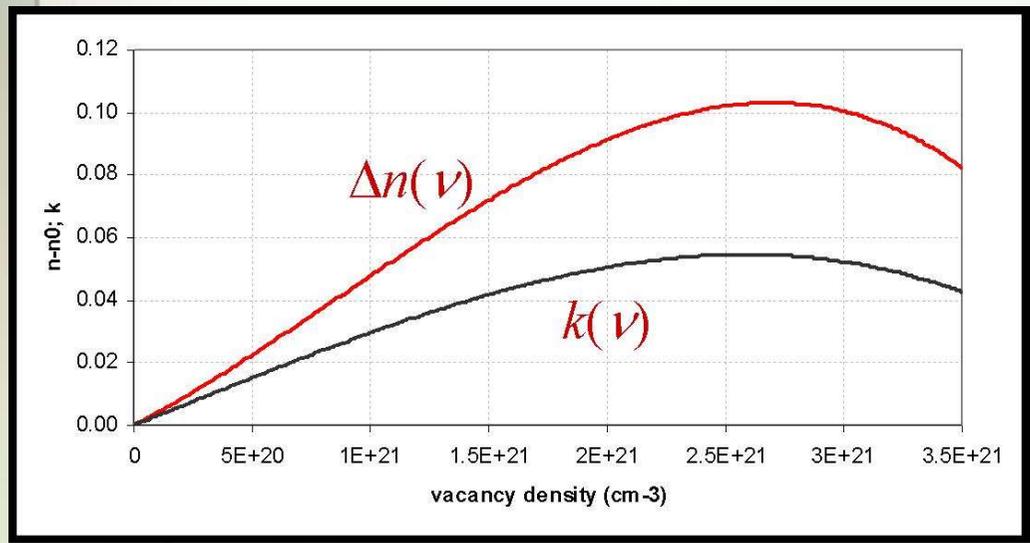


Immagine ottica

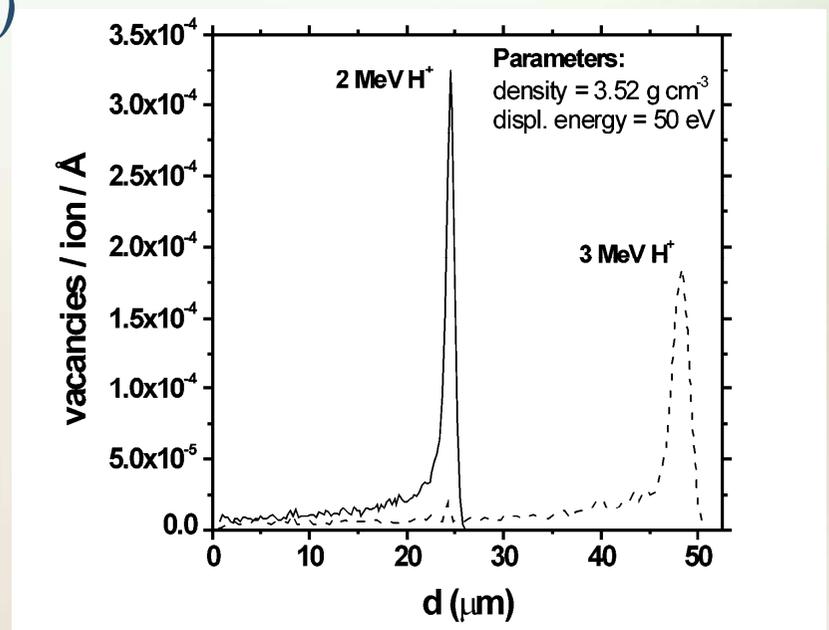
➤ Caratterizzazione ottica per la misura della variazione di cammino ottico e dell'assorbimento



Risultati delle misure ottiche di variazione di cammino ottico e di lunghezza di assorbimento ($\lambda=632.8$ nm)



Deconvoluzione di OPD e AL con il profilo di danneggiamento simulato



profili di danneggiamento simulati con SRIM

Acknowledgements

- Lorenzo Giuntini, Silvia Calusi, Nicla Gelli
- Gruppo del LABEC
- Officina meccanica del dipartimento di fisica di Firenze
- Servizio di elettronica dell'INFN di Firenze