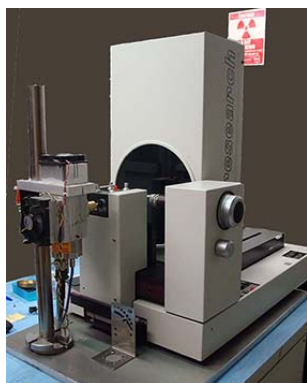




Allestimento di una postazione per la diffrazione dei raggi X per l'analisi di materiali cristallini.[†]

Ombretta Tarquini,^a Marcello Colapietro,^a Antonello Ranieri^a, Augusto Pifferi.^a



Presentazione di una postazione per diffrazione X realizzata ricondizionando un diffrattometro a raggi X della Marresearch con rivelatore Image Plate ed equipaggiato con una sorgente a bassa potenza. Modifiche Hardware e applicazioni.

Keywords: XRD, Strumentazione per diffrazione, Imaging Plate.

1 Introduzione

Nel Laboratorio a Raggi X dell'Istituto di Cristallografia (UOS Montelibretti - RM) è stata assemblata una postazione per l'analisi di materiali cristallini basata su un diffrattometro a raggi X. La stazione è costituita da un diffrattometro a singolo asse della MarResearch (Modello Mar300) già presente nell'Istituto e da una sorgente di raggi X a bassa potenza opportunamente scelta.

Questo rapporto presenta la strumentazione con le modifiche hardware eseguite e le potenzialità dello strumento.

2 Lo Strumento

2.1 La sorgente RX

La sorgente a raggi X è costituita da un generatore Spellmann (modello LG50P100) (Fig. 1) che è stato scelto per la sua caratteristica di essere raffreddato ad aria e risulta essere estremamente compatto. Il generatore è stato installato all'interno di un Rack 19" che è parte integrante della strumentazione.

Il tubo a Raggi X è il XTF5011 il della "Oxford Instruments" con anodo di molibdeno operante a 50kV, 1.0mA massimi, con macchia focale di 110 μ m ed angolo

di uscita di 25°.

Il raffreddamento del tubo è realizzato con un blocco di alluminio cavo, in cui esso è inserito, dotato di dissipatori passivi e di due ventole. Alla massima potenza di esercizio la temperatura si attesta intorno ai 45°, con una temperatura ambiente di 22°.



Fig. 1 Generatore Spellmann.

Il fascio X in uscita è focalizzato da una semi lente Kumaikhov.¹ Questa soluzione ha dato origine a notevoli problemi di allineamento. Per risolvere queste complicazioni è stato realizzato un supporto in ottone che permette di centrare l'ottica attraverso un sistema di viti distanziate di 120°. Una camera video CCD per RX della Photonic Science ha permesso di controllare il fascio X in uscita dall'ottica focalizzante durante le operazioni di allineamento (Fig. 2).

^a CNR - Istituto di Cristallografia, Strada Provinciale 35/d, Montelibretti, Italia

Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale

[†] rapporto tecnico IC 13/08 registrato con numero di protocollo IC/1871 del 19/12/20133

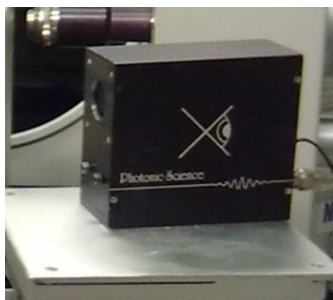


Fig. 2 Fotocamera video CCD intensificata della Photonic Science.

2.2 Il diffrattometro

Il diffrattometro, Marresearch è costituito da un singolo asse rotante avente risoluzione millesimale (angolo φ) sul quale è fissata la testina goniometrica con il campione da analizzare.

Una telecamera ottica integrata all'interno del diffrattometro permette di effettuare la centratura del campione.

Il rivelatore è costituito da una lastra Imaging Plate (IP) dal diametro di 300 mm. I rivelatori IP si basano sull'acquisizione di un'immagine latente ad opera di fosfori fotostimolabili della famiglia dei fluoroalidi di bario ($BaFX : Eu^{+2}$). Tali composti quando vengono eccitati da radiazione X, intrappolano gli elettroni rilasciati da Eu^{2+} in stati metastabili nella regione proibita. Stimolando il rivelatore con una radiazione rossa (630-650nm) tali elettroni vengono promossi in banda di conduzione per poi tornare nello stato iniziale con l'emissione caratteristica a 390nm. Mentre il raggio di radiazione rossa esplora la lastra, la radiazione emessa dal fosforo è raccolta da un fotomoltiplicatore. Uno speciale filtro ottico, posto all'ingresso del fotomoltiplicatore, impedisce il passaggio della radiazione stimolante. Il fotomoltiplicatore converte i fotoni in segnali elettrici che vengono poi trasformati in dati digitali da un convertitore A/D ed inviati ad un PC. Un apposito software di gestione ricostruisce l'immagine digitale conoscendo la geometria di scansione della lastra.²

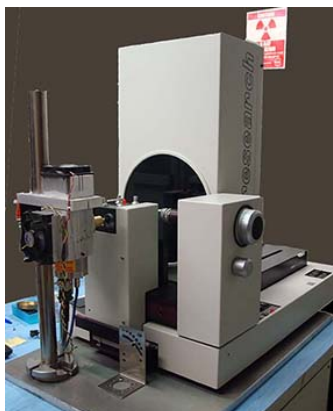


Fig. 3 Diffrattometro IP della Marresearch.

3 Modifiche Hardware

3.1 Sostituzione del laser

Nel sistema originale il raggio rosso di lettura dell'IP era generato da due tubi laser He-Ne (630nm) da 40 mW ciascuno. Questi erano posizionati in modo tale che, attraverso un sistema di specchi, i due raggi laser convergessero in un unico punto (\varnothing circa $100\mu\text{m}$) sulla lastra. La lettura dell'immagine latente è realizzata con la rotazione del disco dell'IP insieme allo spostamento della testa. In questo modo la lunghezza del cammino ottico del laser variava durante la lettura.

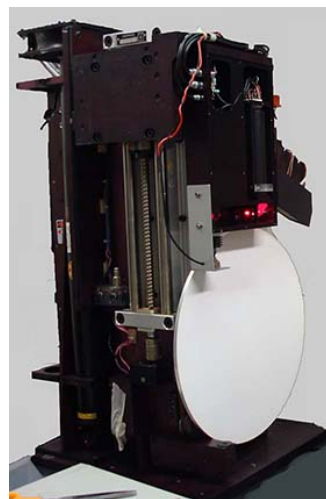


Fig. 4 Diffrattometro senza coperchio di protezione, è visibile il rivelatore IP ed il sistema di lettura.

Data l'irreperibilità sul mercato di uno dei tubi He-Ne risultato guasto, entrambi sono stati sostituiti con un diodo laser a stato solido ($\lambda = 650\text{nm}$, 200mW max). Il diodo è stato montato su una testina goniometrica di precisione che permette un accurato allineamento del fascio grazie a quattro movimentazioni: due per la traslazione e due per il "tilting" (Fig. 5). Per le ridotte dimensioni, la testina è stata montata direttamente alla testa di

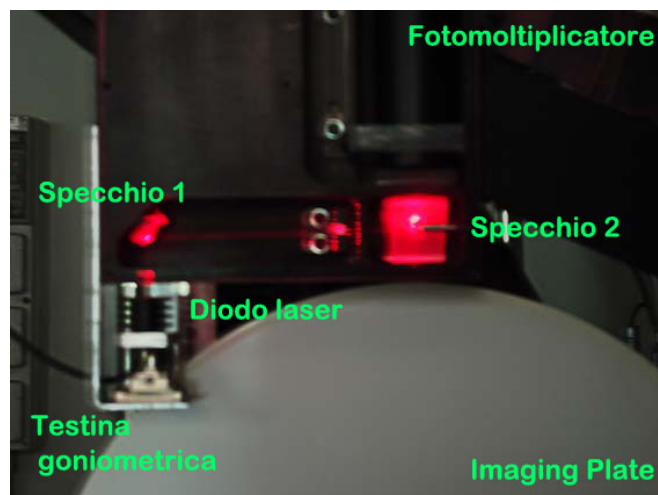


Fig. 5 Sistema di lettura con diodo laser.

lettura dove è installato il fotomoltiplicatore. In questo modo è stato ridotto drasticamente e mantenuto costante il cammino ottico del raggio laser.

3.2 Alimentazione e isolamento

L'alimentazione dei diodi laser è critica in quanto bastano brevissimi picchi di tensione (dell'ordine dei nano secondi) per trasformare in modo irreversibile il loro funzionamento a diodi LED. Inizialmente è stato utilizzato un alimentatore di tipo switching da 5V opportunamente stabilizzato in corrente. Questa soluzione è risultata non valida in quanto, dopo poche ore di funzionamento, il diodo si bruciava.

A seguito di indagini minuziose è emersa la presenza di picchi di tensione che causavano la rottura del laser.

Pertanto si è proceduto alla sostituzione dell'alimentatore switching con un alimentatore lineare ma anche in questo caso si arrivava alla rottura del diodo in breve tempo.

Allo stato attuale il sistema di alimentazione del diodo è formato da un circuito nel quale sono inseriti un trasformatore con "isolamento galvanico" in grado di fornire una tensione di 12V ed una corrente massima di 500mA. A questo è collegato un ponte di diodi ed un regolatore di tensione (MC7808) che stabilizza la tensione ad 8V DC. Un circuito integrato (LM317), con una serie di trimmer e resistenze, consente di aggiustare la corrente di alimentazione del diodo laser per avere una potenza emissione di circa 100mW. (Fig. 6)

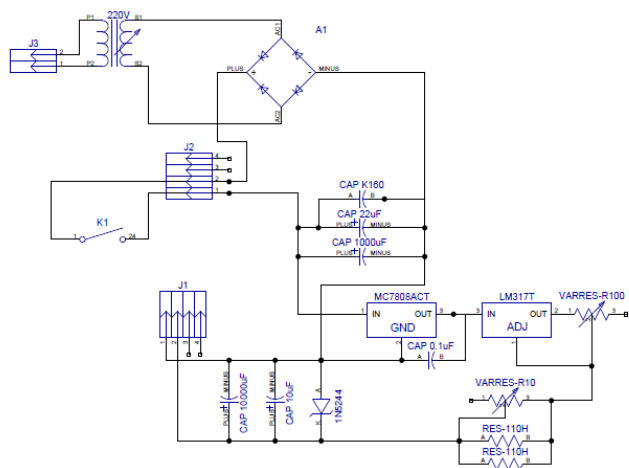


Fig. 6 Circuito di alimentazione del diodo laser.

3.3 Misure ed applicazioni scientifiche

Con tale implementazione si riescono ad ottenere delle figure di diffrazione ben risolte spazialmente (Fig. 7) e con un ottimo rapporto segnale/rumore (Fig. 8).

Il sistema è controllato da un PC remoto e da un programma di gestione. Una volta ottenuta l'immagine di diffrazione, questa viene rielaborata con il programma

*Fit2d*³ per ottenere uno spettro delle intensità in unione dell'angolo di diffrazione (2θ) oppure di d . Gli spettri ottenuti vengono elaborati e confrontati con il programma *Match!* della *CRYSTAL IMPACT* utilizzando l'archivio COD (*Crystallography Open Database*) dell'*AMCSD* (*American Mineralogist Crystal Structure Database*, Versione 20/03/2012) e l'archivio PDF2 (*Powder Diffraction File*).

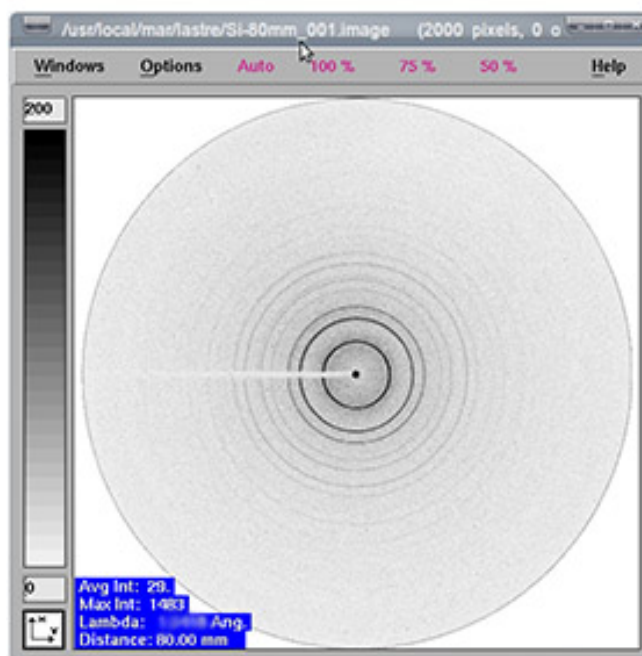


Fig. 7 Figura di diffrazione del silicio, 40kV, 1.3 mA, 300 s.

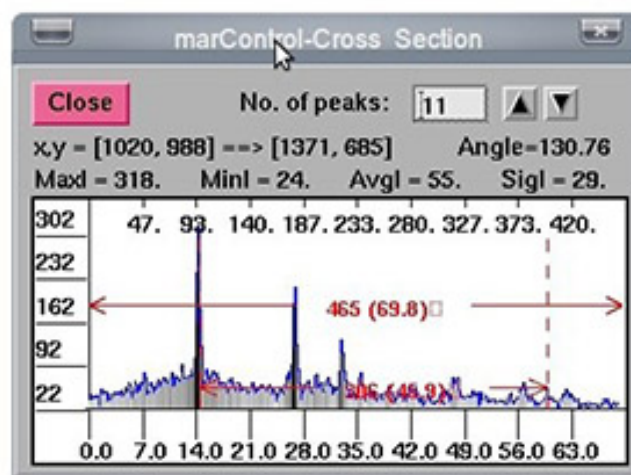


Fig. 8 Spettro di diffrazione relativo alla fig. 7. E' evidente l'ottimo rapporto segnale/rumore

L'immagine di diffrazione del Si standard ottenuta con la strumentazione in oggetto (Fig. 9) è stata confrontata con quella ottenuta con un diffrattometro a geometria K della Oxford Instruments con rivelatore CCD con taper di FOS (Fig. 10). Dal confronto è evidente la maggior risoluzione dello spettro ottenuto con l'IP tenendo in

considerazione, a parità di tempo di raccolta, la potenza utilizzata, circa 50W per l'IP e 2000W nel secondo caso.

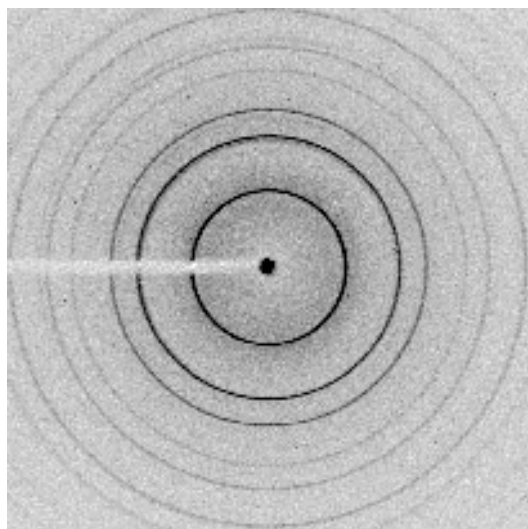


Fig. 9 Figura di diffrazione del silicio, 40 kV, 1.3 mA e 300 s.

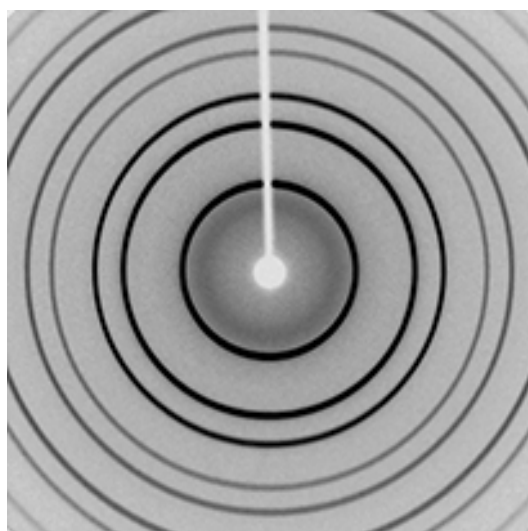


Fig. 10 Figura di diffrazione del Silicio ottenuta con un diffrattometro a geometria K della Oxford instruments, rivelatore CCD con taper di Fos. (50 kV, 40 mA, 300 s)

Attualmente lo strumento viene utilizzato per raccogliere spettri di diffrazione da polvere al fine di riconoscere le fasi cristalline presenti in campioni provenienti da diverse tipologie di reperti archeologici.

Per i manufatti metallici tale tecnica è utilizzata per identificare i prodotti di corrosione che costituiscono la patina superficiale. La loro conoscenza è un valido indice per determinare l'autenticità dell'oggetto, per decidere sia il miglior trattamento conservativo, che l'ambiente più idoneo in cui custodirlo. Inoltre possono fornire informazioni sull'ambiente e sugli eventi che hanno trasformato il metallo. La rimozione, senza la loro conoscenza, potrebbe cancellare importanti informazioni sulla storia del reperto.⁴

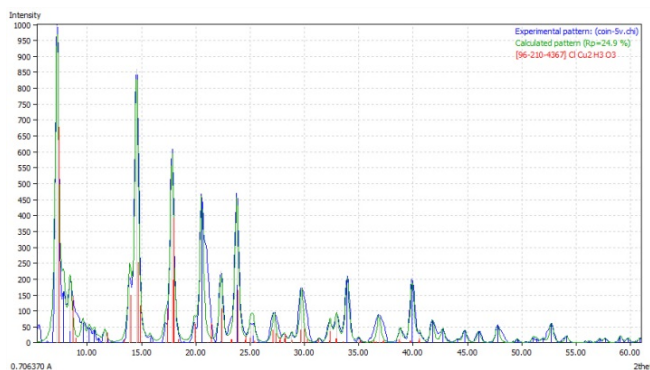


Fig. 11 Spettro di diffrazione del campione di patina prelevato nella moneta di Fig. 12. è stata individuata la fase cristallina della paratacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) [96-210-4367] con un FoM=0.83.



Fig. 12 Moneta archeologica: è evidente l'attacco del cancro del bronzo.

La diffrazione è anche un valido aiuto nell'identificazione dei pigmenti. In Fig. 13 è riportato lo spettro di diffrazione del pigmento giallo di Fig. 14.

4 Conclusioni

Concludendo la strumentazione assemblata permette di fare analisi accurate, in tempi brevi, su materiali policristallini e si è rivelata un valido supporto alle indagini archeometriche.

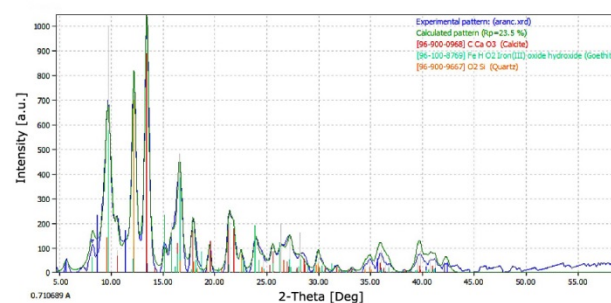


Fig. 13 Spettro di diffrazione del pigmento giallo in cui sono state individuate le fasi cristalline della calcite (CaCO_3 [96-900-0968] FoM=0.84), della goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$ [96-100-8769] FoM=0.78) e del quarzo (SiO_2 [96-900-9667] FoM=0.71)

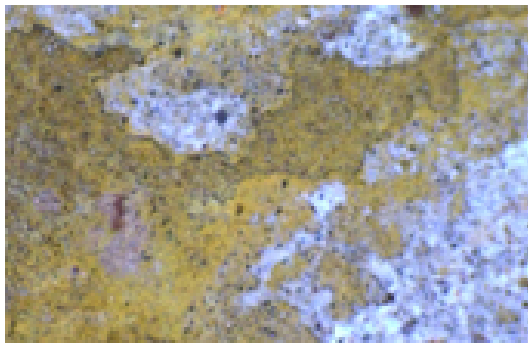


Fig. 14 Foto microscopio di pigmento giallo su terracotta architettonica.

Riferimenti

- 1 M. Kumakhov, Channeling of photons and new x-ray optics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 48 (1) (1990) 283 – 286. [doi:10.1016/0168-583X\(90\)90123-C](https://doi.org/10.1016/0168-583X(90)90123-C).
- 2 A. Kulik, C. Rosenfeld, Charged particle detection using storage phosphor crystals, in: *1996 IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record, Vol. 1, 1996*, pp. 539–543 vol.1. [doi:10.1109/NSSMIC.1996.591054](https://doi.org/10.1109/NSSMIC.1996.591054).
- 3 A. Hammersley, FIT2D: an introduction and overview, *Tech. Rep. ESRF97HA02T, European Synchrotron Radiation Facility Internal Report* (1997).
- 4 D. A. Scott, *Copper and Bronze in Art-Corrosion, colorants, conservation*, Getty Publications, Los Angeles, California, 2002.