

ANTONINO LO GIUDICE*, EMANUELE RIMINI**,
LOREDANA RITTMANN*, VINCENZO SCUDERI**

USI DI FASCI IONICI PER LA DETERMINAZIONE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DELLA COMPOSIZIONE DI MINERALI***

RIASSUNTO. — Cristalli di olivina ed una lava dell'Etna sono stati analizzati con tecniche che adoperano fasci ionici. Si è adoperata la diffusione a grande angolo, backscattering, di ioni He^+ da 2,0 MeV; tale tecnica dotata di una buona risoluzione in massa per elementi leggeri e di una elevata sensibilità per gli elementi pesanti consente una rapida determinazione della composizione atomica. Una più chiara e non ambigua identificazione degli elementi presenti si è ottenuta rivelando i fotoni-X caratteristici emessi per bombardamento con protoni da 1,5 MeV. Utili informazioni sulla composizione del campione si possono ottenere combinando le due tecniche. Esempi di determinazione di composizioni atomiche di olivina e di lave sono presentati, sia per quanto riguarda elementi presenti in elevata concentrazione che in tracce. Come esempio di questo caso si riporta la determinazione di Rb, Sr e Zr in una lava dell'Etna.

ABSTRACT. — Ion beam techniques have been applied to analyze olivine crystals and lava samples from Etna. Backscattering of 2.0 MeV He^+ was adopted for its good mass resolution in the light element range, for its very high sensitivity to small amounts of high Z elements, and for its simplicity and rapidity in the analysis procedures. The complementary aspects of the ion-induced characteristic X-ray technique were mainly used for a clear and unambiguous identification of the elements present in the analyzed samples. Precise information on the atomic composition of the samples were obtained by combining these two techniques. The atomic composition of olivine and lava samples are presented, for both the major elements and those present in trace amounts. As an example of this latter case the determination of the amount of Sr, Rb, Zr in lava is described.

Introduzione

Tecniche di analisi che adoperano la diffusione elastica di ioni con energie del MeV sono state di recente sviluppate ed applicate a numerosi campi sia di interesse tecnologico che biomedico (NICOLET, MAYER, MITCHELL, 1972). La realizzazione di rivelatori a stato solido Si(Li) o Ge(Li) con potere risolutivo di poche centinaia di eV ed operanti nell'intervallo di energia 1-100 keV, consente inoltre l'analisi elementare di campioni in tempi dell'ordine della decina di minuti tramite la rivelazione dei fotoni-X caratteristici.

L'interazione di fasci ionici energetici con la materia dà luogo a numerosi processi fisici quali la diffusione elastica dei proiettili, il verificarsi di reazioni nu-

* Istituto di Mineralogia, Università di Catania.

** Istituto di Struttura della Materia, Università di Catania.

*** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

cleari, la creazione di vacanze negli stati elettronici più interni con conseguente emissione di fotoni-X caratteristici dell'elemento bersaglio, eccitazioni più complesse: plasmoni, produzione di danneggiamento reticolare, etc. La prevalenza di un particolare processo fisico sugli altri dipende in misura dominante dall'energia e dalla massa del proiettile e dalle caratteristiche del bersaglio. Recentemente alcuni di questi processi fisici caratteristici dell'interazione sono stati adoperati come sonde per la determinazione degli elementi presenti, anche se in tracce, in un campione e della loro distribuzione in profondità.

La diffusione a grande angolo di ioni leggeri e veloci (tipicamente He^+ con energia del MeV) dà informazioni sulla composizione atomica di un campione sino a profondità dalla superficie di alcune migliaia di Å, con risoluzione in spessore di 100-200 Å (RIMINI, 1975). Questa tecnica ha trovato ampia diffusione in numerosi campi sia di interesse fondamentale che applicativo (studio di problemi di metallizzazione in semiconduttori, analisi e processi di interdizione in film sottili, corrosione, etc.). Anche se tale metodo presenta delle limitazioni di risoluzione per masse elevate, l'identificazione dell'elemento è resa possibile tramite la rivelazione e misurazione delle energie delle radiazioni X caratteristiche eccitate dai fasci ionici (WOLDSETH, 1973). Quest'ultima tecnica è ampiamente usata per la determinazione di elementi in tracce e quindi nei problemi di inquinamento, di biochimica, etc. (FOLKMANN ed altri, 1974).

Col presente lavoro si intende iniziare una serie di esperienze tese a mettere a punto la metodologia d'analisi di minerali e rocce con tecniche che utilizzano fasci ionici. Verranno di seguito esposte le caratteristiche della metodologia impiegata ed alcuni risultati preliminari.

Descrizione delle tecniche di analisi

Consideriamo dapprima la tecnica della diffusione a grande angolo o del backscattering. Questa tecnica consiste nell'analisi energetica delle particelle diffuse dagli atomi costituenti il bersaglio in esame. L'apparato sperimentale per effettuare queste misure è schematizzato nella figura 1. Il fascio di particelle è prodotto, nel presente lavoro, da un acceleratore elettrostatico Van de Graaff - High Voltage, che consta essenzialmente di tre parti: 1) sorgente a radiofrequenza per la produzione di un plasma dell'elemento utilizzato come proiettile (H^+ e He^+ nel caso in esame); 2) un sistema di estrazione, accelerazione e focalizzazione che si realizza applicando opportune differenze di potenziale; 3) un analizzatore magnetico per la definizione energetica e per la focalizzazione del fascio. La differenza di potenziale per accelerare le particelle può variare tra 0,3 e 3 MV, quindi la corrispondente energia per ioni monovalenti è compresa tra 0,3 e 3 MeV ($1 \text{ MeV} = 1,6 \times 10^{-12} \text{ erg.}$). Un sistema elettronico a reazione controlla la differenza di potenziale acceleratrice e la stabilità entro $\pm 3 \text{ KV}$. L'interazione tra gli ioni proiettile ed il bersaglio avviene in una camera cilindrica mantenuta ad una pressione di $10^{-5} - 10^{-6} \text{ torr}$. Un sistema

meccanico mobile con viti micrometriche su cui è montato il campione ne permette l'esposizione di zone diverse al fascio. La dimensione trasversale del fascio analizzatore adoperato (compresa in generale tra 0,1 e qualche mm) è di 1 mm e l'intensità di corrente adoperata è di alcuni nA.

Le particelle diffuse elasticamente sono rivelate ed analizzate in energia con un rivelatore a stato solido, i cui vantaggi essenziali sono dati, oltre che dalla semplicità di funzionamento, dalla possibilità di misurare simultaneamente le energie di tutte le particelle indipendentemente dal loro stato di carica. Della comune elettronica è richiesta per trasformare gli impulsi di carica, proporzionali all'energia delle particelle, e raccolti dal rivelatore, in segnali adatti ad un multicanale. La risoluzione totale energetica è di 15 keV.

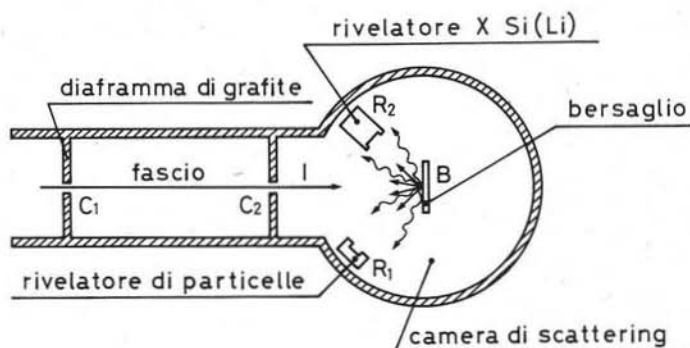


Fig. 1. — Schema del dispositivo sperimentale adoperato per lo studio dei fenomeni di interazione fra un fascio ionico I ed un bersaglio solido B. Il fascio di ioni prodotto dall'acceleratore Van de Graaf è collimato dai diaframmi C_1 e C_2 . A seguito dei processi di interazione vengono emessi tra l'altro dal bersaglio sia particelle proiettili diffuse elasticamente che fotoni-X. I due rivelatori R_1 e R_2 sono capaci di fornire un impulso di carica proporzionale all'energia del proiettile diffuso o del fotone-X emesso rispettivamente.

Oltre alle particelle diffuse elasticamente, come detto precedentemente, l'interazione del fascio ionico genera fra l'altro radiazioni X caratteristiche degli elementi costituenti il bersaglio. Nella stessa figura 1 è schematizzato un rivelatore a stato solido di Si(Li) capace di misurare simultaneamente le energie dei fotoni-X nell'intervallo 1-50 keV con risoluzione di 150-200 eV.

Per fornire informazioni sulla distribuzione in profondità degli elementi costituenti un campione la tecnica del backscattering deve dare segnali distinti sia per le diverse masse atomiche presenti sia per atomi uguali ma posti a diversa distanza dalla superficie. La prima caratteristica, percezione alle diverse masse atomiche, è illustrata in figura 2 dall'analisi di un substrato leggero su cui sono state evaporate piccole ed eguali quantità di atomi diversi (NICOLET, MAYER e MITCHELL, 1972). La figura riporta lo spettro energetico, cioè il numero di particelle di elio rivelate in funzione della loro energia. Lo spettro mostra tre picchi in corrispondenza al

rinculo elastico dei proiettili dagli atomi di Cu, Ag ed Au rispettivamente. L'urto tra il proiettile e l'atomo bersaglio è un urto elastico simile a quello tra due palle da biliardo di massa diversa. L'energia ceduta dal proiettile al bersaglio diminuisce all'aumentare della massa del bersaglio e quindi l'energia di rinculo del proiettile aumenta all'aumentare della massa dell'atomo con cui collide (le formule sono date in appendice); nell'esempio l'energia degli ioni elio diffusi da atomi di oro è maggiore di quelli diffusi da atomi di Ag.

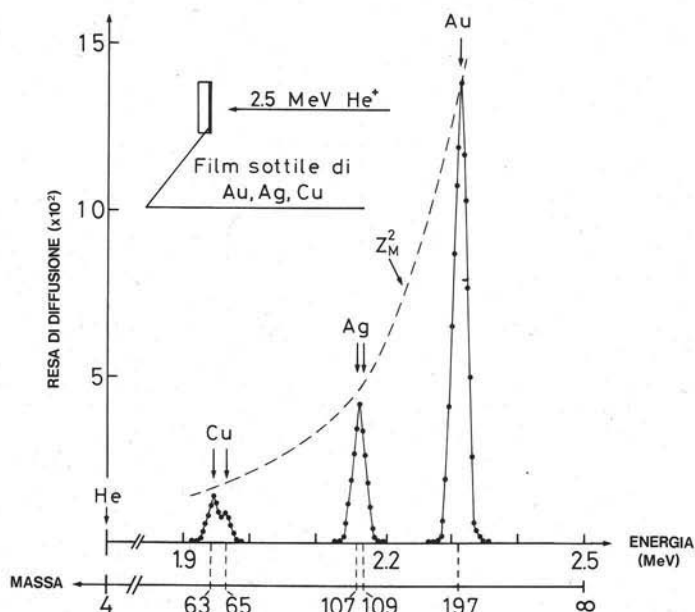


Fig. 2. — Percezione della tecnica di backscattering alle diverse masse costituenti il bersaglio. Spettro energetico di ioni elio da 2.5 MeV incidenti su un campione formato da un substrato di materiale leggero su cui sono stati depositati un numero approssimativamente eguale di atomi di Cu, Ag ed Au. Oltre alla scala delle energie è riportata anche quella delle masse che si espande rapidamente andando verso sinistra rendendo così possibile la separazione di isotopi.

Altri due fatti si possono notare dall'esame della figura 2:

- 1°) i tre picchi non hanno la stessa larghezza a metà altezza;
- 2°) l'area dei picchi, sebbene ottenuta con lo stesso numero di atomi, differisce notevolmente nei tre casi. La prima differenza è dovuta alla presenza di un solo isotopo stabile per l'Au (numero di massa 197) e di due isotopi stabili per il Cu (63-65) e l'Ag (107-109) rispettivamente. Con la risoluzione energetica disponibile i due isotopi del Cu sono appena risolti mentre per l'Ag si ha un allargamento del picco.

La seconda differenza è dovuta alla dipendenza della sezione d'urto di scattering di Rutherford dal quadrato del numero atomico dell'elemento bersaglio (vedi appendice). Se sono quindi presenti due elementi A e B con lo stesso numero di atomi

ma con $Z_A = 2Z_B$ il numero di ioni elio diffusi dall'elemento A è pari a quattro volte il numero di quelli diffusi dall'elemento B. L'area del picco è quindi proporzionale al numero di atomi di quella determinata massa presenti per area unitaria, alla sezione d'urto di Rutherford, al numero di ioni incidenti ed all'angolo solido sotteso dal rivelatore.

Nel caso di un bersaglio spesso le particelle del fascio interagendo con gli elettroni ed i nuclei degli atomi perdono energia. Pertanto se esse subiscono un evento di diffusione a grande angolo, per urto con un atomo posto ad una certa distanza dalla superficie del campione, saranno rivelati con un'energia minore di quella corrispondente ad una collisione con un atomo posto sulla superficie. È

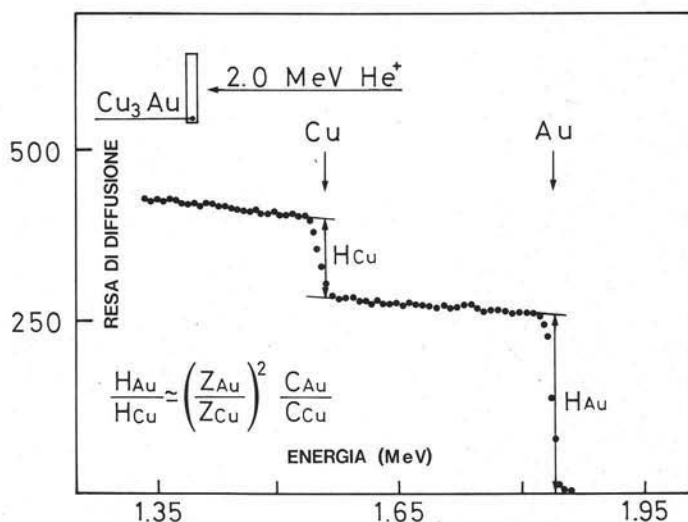


Fig. 3. — Spettro energetico di ioni elio da 2,0 MeV diffusi da un campione massivo di composizione nominale Cu_3Au . Le frecce in corrispondenza ai due gradini indicano i valori di energia dei proiettili diffusi da atomi di Au e Cu posti sulla superficie del campione. Il rapporto tra le altezze H_{Au} ed H_{Cu} determina la composizione atomica del campione.

possibile quindi misurare la distanza dalla superficie a cui avviene l'evento di scattering nota la perdita specifica di energia e la geometria del sistema di rivelazione. Questi due meccanismi di perdita di energia giustificano la forma dello spettro energetico ottenuto analizzando un campione massivo costituito da due o più elementi.

In figura 3 è riportata l'analisi di un campione di Cu_3Au effettuata con ioni elio da 2,0 MeV. Lo spettro è formato da due gradini, uno che inizia in corrispondenza dell'energia per diffusione da atomi di Au sulla superficie ed un altro, ad energia minore, che corrisponde a scattering da atomi di Cu posti anch'essi sulla superficie. La resa per energie intermedie tra Au e Cu è dovuta a particelle di elio diffuse da atomi di Au posti ad una certa distanza dalla superficie, mentre alle energie minori di quella di Cu contribuiscono allo spettro sia atomi di Cu che

atomi di Au; a parità di energia la profondità di backscattering per atomi di Cu è diversa da quella relativa agli atomi di Au.

Le altezze dei due gradini danno informazioni sul numero di atomi di Au e di Cu presenti nel campione; dal loro rapporto è possibile ricavare le concentrazioni atomiche note le perdite di energia sulla base della sezione d'urto di Rutherford. Il metodo di calcolo è riportato in appendice.

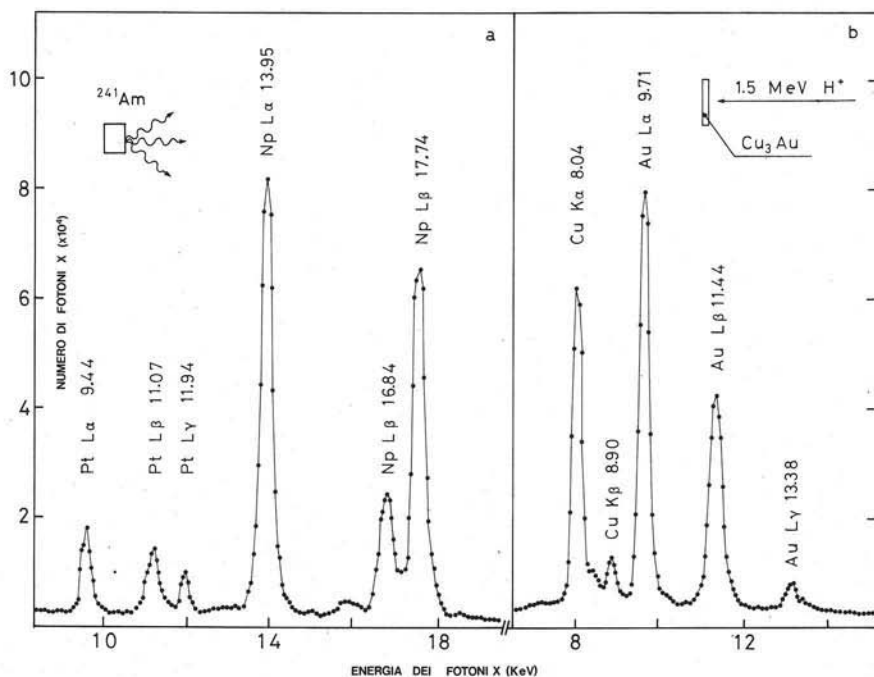


Fig. 4. — *a*) Numero di fotoni-X emessi da una sorgente di ²⁴¹Am in funzione dell'energia di rivelazione. Lo spettro è stato ottenuto con un rivelatore Si(Li). *b*) Spettro di emissione-X indotta per bombardamento di un campione di Au-Cu con un fascio di protoni da 1,5 MeV.

Riassumendo è possibile determinare con la tecnica del backscattering la composizione atomica, l'eventuale variazione di essa con la profondità (per distanze minori del μm dalla superficie) e quantitativamente la presenza di piccole quantità di elementi pesanti.

Quest'ultima caratteristica risulta limitata dalla possibilità di identificare tali elementi; infatti la risoluzione in massa (legata alla differenza di energia con cui rinculano i proiettili dopo diffusione da masse differenti di una unità di massa atomica) diminuisce all'aumentare della massa del bersaglio.

Con attrezzature standard è possibile l'identificazione di diversi isotopi per masse atomiche minori di 40 unità, non è possibile distinguere il Pb dal Hg ma ad esempio è possibile risolvere il segnale del W da quello dal Pb e Hg.

Le considerazioni precedenti si adattano ad He^+ con energia del MeV, i limiti suesposti si possono superare sia migliorando il sistema di rivelazione (con analizzatori elettrostatici o magnetici) sia adoperando energie più elevate del fascio analizzatore o particelle analizzanti di massa maggiore.

Poichè a queste energie (MeV) e per atomi pesanti lo scattering è descritto abbastanza bene dalla sezione d'urto di Rutherford si può effettuare un'analisi quantitativa di impurezze pesanti in composti.

È necessario quindi disporre di un metodo che consenta l'identificazione senza ambiguità degli elementi pesanti. A tale scopo si possono utilizzare gli spettri dei fotoni-X emessi dai diversi elementi.

L'emissione di fotoni-X richiede la creazione di una vacanza nei gusci elettronici interni, vacanza che può essere indotta oltre che da radiazioni elettromagnetiche, da fasci di particelle (elettroni, protoni, particelle α , etc.). A seconda del tipo di analisi è preferibile un tipo o un altro di eccitazione. Nel presente lavoro si sono adoperati protoni sia per il basso fondo di bremsstrahlung rispetto agli elettroni, sia per la possibilità di analizzare la stessa zona del campione con le due tecniche. Nel caso in cui si richiede una notevole risoluzione laterale è da preferirsi la eccitazione con elettroni in quanto è possibile la loro focalizzazione a dimensione del μm .

Un tipico spettro-X ottenuto con un rivelatore di $\text{Si}(\text{Li})$ e con una sorgente di ^{241}Am è mostrato in figura 4a). Si notano numerosi picchi corrispondenti alle diverse transizioni elettroniche eccitate nei processi di decadimento radioattivo. Un tale spettro è adoperato per tarare in energie il multicanale. In figura 4b) è riportato uno spettro ottenuto con protoni da 1,5 MeV incidenti su di un bersaglio costituito da Cu-Au: per chiarezza sono indicate le energie delle radiazioni K_α e K_β del Cu e quelle L_α , L_β , L_γ dell'oro. La presenza di più picchi per un dato elemento costituisce una verifica ed un utile test per la loro identificazione in casi di ambiguità.

Risultati sperimentali e discussione

Nell'applicazione alle sostanze naturali delle tecniche analitiche mediante back-scattering e rivelazione dei fotoni-X caratteristici indotti si è preferito preliminarmente scegliere un minerale a composizione relativamente semplice e tale da non prestarsi ad incertezze interpretative per quanto concerne la chiara individuazione delle specie atomiche presenti. In base a tali requisiti si è scelto come materiale d'indagine l'olivina presente in abbondanti e vistosi fenocristalli ed aggregati glomerofirici (0,5-1 cm) in una lava etnea. Detta olivina preliminarmente analizzata per via chimica ha mostrato la seguente composizione espressa in percentuali atomiche degli elementi presenti: O = 57,5, Si = 14,8, Mg = 25,5, Fe = 2,3, Ca = tr., Ti = tr. In una prima fase si è proceduto a sottoporre all'analisi un campione massiccio ottenuto da una fettina di lava sulla cui superficie era presente almeno la sezione di un aggregato di cristalli.

In figura 5 è riportato lo spettro energetico ottenuto per diffusione di ioni He^+ da 2,0 MeV; l'analisi ha richiesto circa 15 minuti di misura. Le frecce indicano la posizione energetica dei proiettili elio diffusi da atomi di O, Mg, Si, Ca e Fe posti sulla superficie ed i tratti verticali le corrispondenti altezze. Le percentuali atomiche degli elementi, ricavate dai rapporti fra le altezze secondo quanto esposto in appendice, risultano: O = 59,2, Mg = 22,3, Si = 12,8, Ca = 0,9 e Fe = 4,8. Si nota

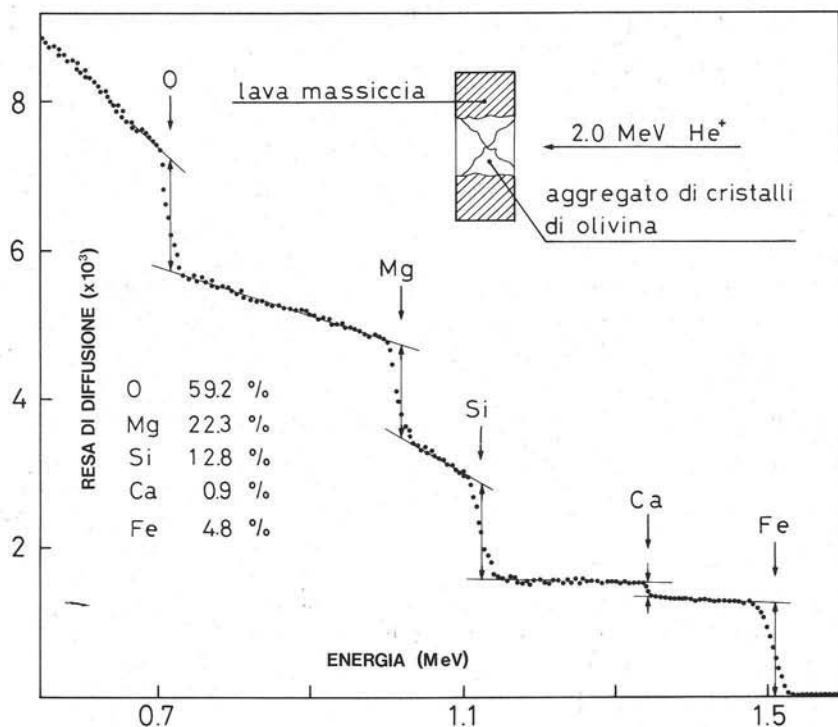


Fig. 5. — Spettro energetico di ioni elio da 2,0 MeV diffusi a 165° da un campione massivo di olivina. Le percentuali atomiche degli elementi costituenti il campione sono state ricavate secondo il metodo riportato in appendice. Da notare la presenza di un gradino in corrispondenza del segnale del Ca, e l'elevata percentuale del Fe presente.

che lo spettro presenta un sensibile gradino corrispondente all'energia caratteristica del Ca e che, confrontando le percentuali in elementi ottenute per via chimica con quelle ottenute mediante backscattering vi è in queste ultime un notevole eccesso in Fe accompagnato da una significativa minore percentuale di Mg. Queste osservazioni trovano giustificazione sia nel fatto che essendo l'olivina pecilitica per inclusioni di magnetite, anche piccole quantità di tali inclusioni possono influire notevolmente per la determinazione della composizione atomica allorchè viene eseguita l'analisi sulla superficie del campione, mentre esse assumono peso trascurabile nella massa totale del campione, e sia nel fatto che fra i vari individui degli aggregati olivini è sempre presente una piccola quantità di materiale di diversa natura

(granuletti di pirosseno, plagioclasio e magnetite) che viceversa viene eliminata nella preparazione del campione da analizzare chimicamente. Queste considerazioni sono state avvalorate dai risultati delle analisi effettuate spostando il fascio analizzatore su differenti aree dell'aggregato: le specie atomiche presenti non cambiano ma variano le loro abbondanze relative.

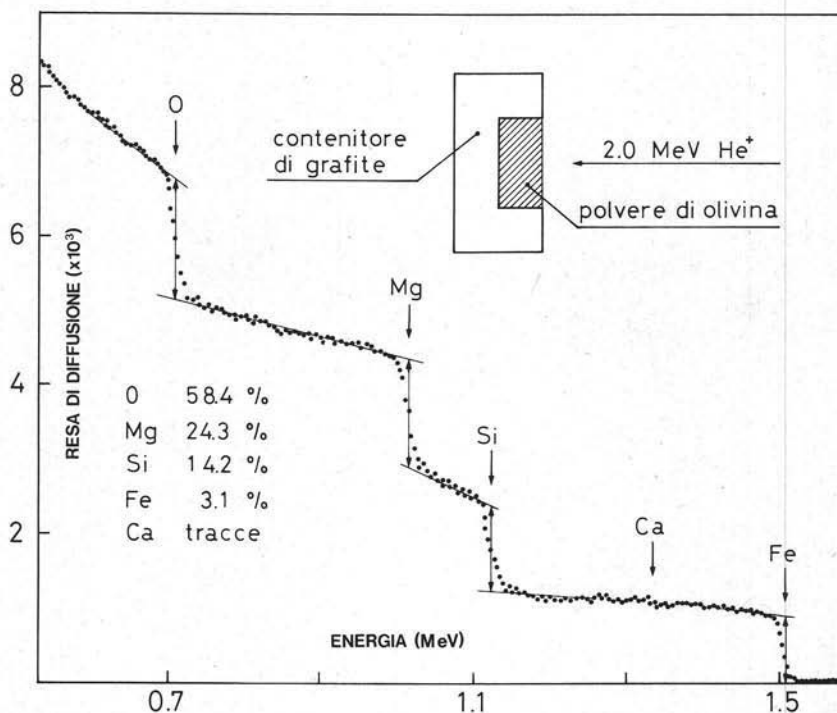


Fig. 6. — Spettro energetico di ioni elio da 2,0 MeV diffusi a 165° da un campione di olivina in polvere pressata. La composizione atomica è stata ottenuta seguendo la procedura descritta in appendice.

Per ovviare a tale inconveniente si è successivamente analizzato un preparato ottenuto dalla polvere di olivina utilizzata per l'analisi chimica comprimendo la stessa entro un foro praticato in un supporto di grafite. In figura 6 è riportato lo spettro ottenuto per diffusione di ioni elio da 2,0 MeV e le percentuali atomiche degli elementi presenti sono: O = 58,4, Mg = 24,3, Si = 14,2 e Fe = 3,1; in corrispondenza della posizione energetica del calcio la variazione di resa non è statisticamente sufficiente da permettere una determinazione quantitativa. Si osserva (cfr. figg. 5 e 6) che la nuova tecnica di preparazione del campione ha portato alla scomparsa quasi totale del gradino energetico corrispondente al Ca e che i risultati ottenuti si approssimano sensibilmente, ad eccezione del Fe, a quelli ottenuti per via chimica. Tale anomalia, data la validità del metodo ampiamente verificata su composti artificiali puri ed a composizione controllata, può essere attribuita, analo-

gamente a quanto visto in precedenza per il campione massiccio, alla presenza di inclusioni magnetiche nell'olivina, distribuite non uniformemente.

Per potere quindi effettuare un confronto più accurato ed attendibile fra l'analisi chimica e quella di backscattering occorre disporre di polveri con dimensioni dei grani piccole rispetto allo spessore analizzato dal fascio ($\approx 0,5 \mu\text{m}$) o di preparati realmente puri.

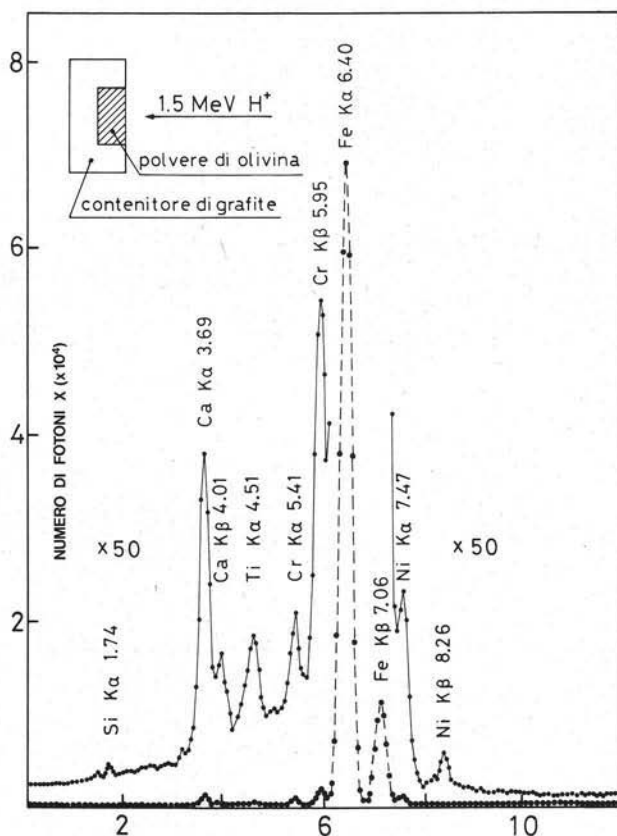


Fig. 7. — Spettro energetico di fotoni-X emessi dallo stesso campione di olivina analizzato in Fig. 6 a seguito di bombardamento con un fascio di protoni da 1,5 MeV.

Lo stesso campione di olivina è stato sottoposto ad analisi per fluorescenza-X indotta da protoni con energia di 1,5 MeV. Lo spettro ottenuto dopo un tempo di analisi di pochi minuti è mostrato in figura 7. Sono ben visibili e risolte le righe del Fe mentre si notano, anche se presenti in tracce, Ca, Cr e Ni; la riga del Si è al limite di rivelazione. La presenza di piccole quantità di questi elementi è in accordo con i dati chimici e con quelli noti in letteratura. È possibile, confrontando le aree dei picchi, ricavare le percentuali degli elementi in tracce rispetto ad esempio

a quella del Fe, conoscendo le rese di fluorescenza, la sezione d'urto per produzione di vacanze elettroniche da parte del fascio di protoni e il coefficiente di assorbimento del campione per gli X prodotti.

Lo spettro dell'olivina ottenuto per fluorescenza-X chiaramente indica la validità di tale metodo di analisi per l'identificazione di elementi in tracce anche se contigui nel sistema periodico degli elementi e quindi ad esempio difficilmente separabili con la tecnica del backscattering. Differentemente però dalla semplicità con cui è possibile ricavare quantitativamente la composizione in elementi di un campione analizzato per diffusione elastica, l'analisi quantitativa di uno spettro-X richiede una notevole elaborazione dei dati sperimentali e quindi inevitabili indecisioni sono presenti nei risultati finali.

Come altro esempio di possibile applicabilità di tecniche che adoperano fasci ionici si è analizzato un campione di lava dell'Etna, caso estremamente complicato per l'elevato numero di elementi presenti. Per la preparazione del campione si è seguita la stessa tecnica vista per la polvere di olivina.

Lo spettro ottenuto per emissione di fotoni-X con protoni da 1,5 MeV è riportato nella figura 8a, mentre nella figura 8b è mostrato lo spettro energetico, sempre per la stessa zona del campione, per diffusione elastica di ioni elio da 2,0 MeV. Nello spettro-X sono riportate le righe di emissione caratteristiche dei diversi elementi così identificabili, lo spettro si estende sino alle righe K_{α} e K_{β} dello Zr che risultano ben separate dalle altre righe contigue di Sr e Rb. Il taglio alle alte energie non permette la rivelazione di righe K corrispondenti ad elementi più pesanti.

Nello spettro energetico ottenuto per diffusione elastica a 165° di ioni elio da 2,0 MeV sulla stessa zona del campione (figura 8b) sono indicati gli elementi identificati con sicurezza (vedi spettro-X corrispondente) e le frecce localizzano la posizione energetica. Come detto precedentemente all'aumentare della massa bersaglio diminuisce il potere risolutivo del sistema e così l'Al appare come variazione di pendenza del gradino corrispondente al segnale del Si. Ca e K sono praticamente indistinguibili così come Fe e Mn e l'altro gruppo Zr, Rb e Sr. Nonostante queste limitazioni un confronto fra i due spettri, quello X e quello di backscattering, permette la determinazione quantitativa degli elementi presenti sia in tracce che in percentuali rilevanti. Consideriamo ad esempio la determinazione delle percentuali atomiche di Sr, Rb e Zr presenti nel campione di lava in esame. Paragonando le aree dei picchi delle righe K_{α} dei tre elementi ($Rb=110$; $Sr=250$; $Zr=50$) si ricavano i seguenti valori $C_{Rb}/C_{Sr} = 0,31$ e $C_{Zr}/C_{Sr} = 0,53$ applicando la formula riportata in appendice, includendo cioè sia la diversa sezione d'urto per ionizzazione che il diverso valore della resa di fluorescenza. Dallo spettro di backscattering si può ricavare, con lo stesso procedimento adoperato precedentemente per il campione di olivina, la percentuale atomica dei tre elementi pesanti secondo le precedenti stime e quindi risalire alle percentuali atomiche. Nel caso presente si sono ottenuti i seguenti valori: Rb 44 ppm, Zr 75 ppm e Sr 141 ppm. I risultati così ottenuti possono essere ulteriormente verificati confrontando le rese dei fotoni-X

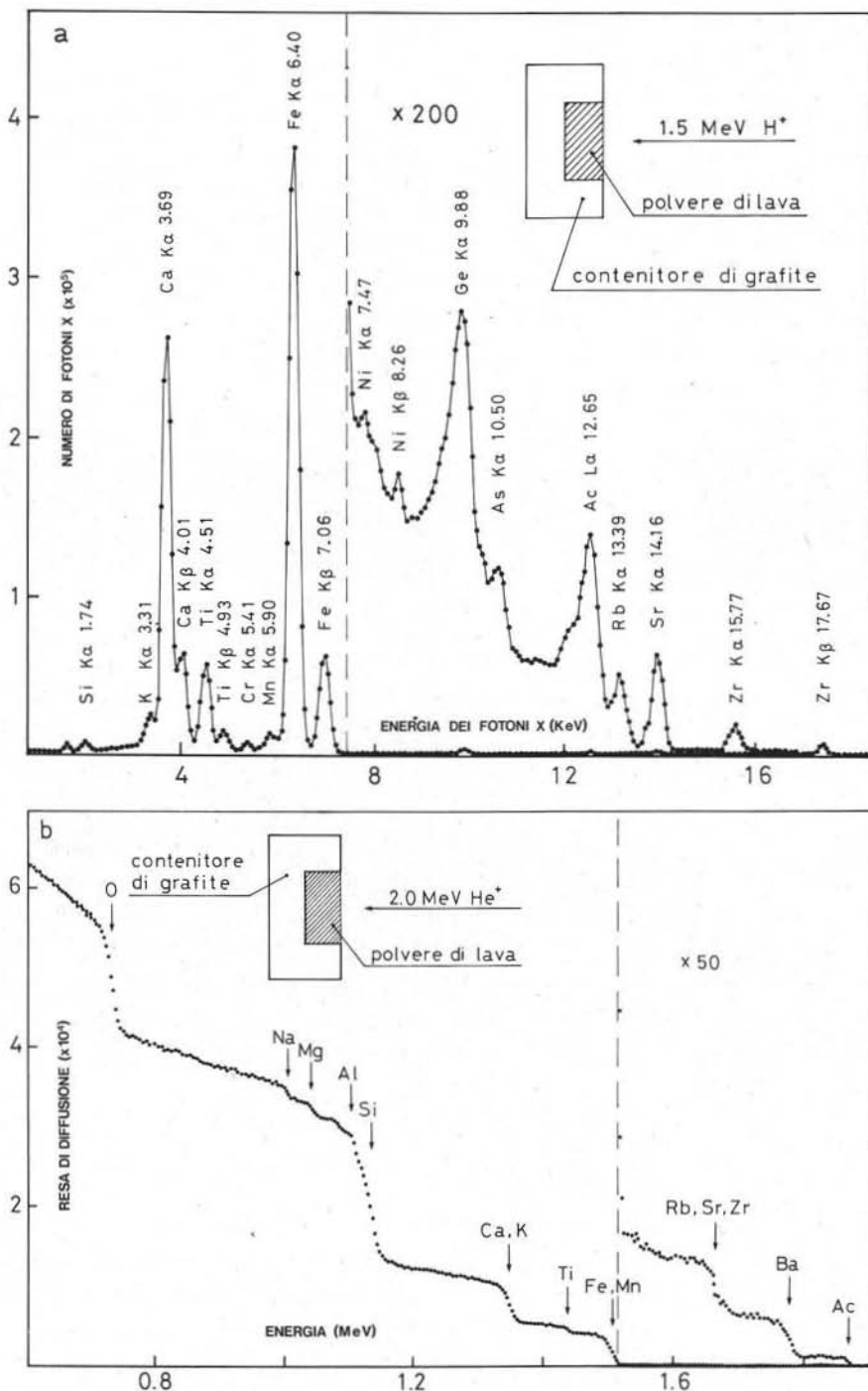


Fig. 8. — a) Analisi dei fotoni-X emessi da un campione di lava in polvere pressata bombardato con un fascio di protoni da 1,5 MeV. b) Spettro energetico di ioni elio da 2,0 MeV diffusi a 165° dallo stesso campione di lava. L'altezza dei gradini presenti nello spettro è proporzionale alla concentrazione degli elementi corrispondenti.

dei tre elementi rispetto a quella della riga K_{α} del Fe. La determinazione della percentuale in Fe del campione sia stabilita dallo spettro di backscattering o per via chimica fornisce quindi a sua volta le percentuali degli elementi in considerazione. Ovviamente questo procedimento si può applicare ad un qualsiasi elemento.

Conclusioni

L'analisi di minerali e rocce con tecniche che adoperano la diffusione elastica di ioni veloci (backscattering) e l'emissione di fotoni-X caratteristici per eccitazione con fasci ionici ha evidenziato alcuni aspetti principali della metodologia. Da una parte l'estrema rapidità di esecuzione delle misure (1 ora circa) accompagnata da una elevata sensibilità alla rivelazione di elementi pesanti ne permette, con la tecnica del backscattering, la determinazione quantitativa. Problemi sorgono con questa tecnica per l'identificazione di eventuali elementi presenti se vicini in massa atomica. Questa limitazione si può superare abbastanza facilmente analizzando le energie dei fotoni-X emessi per eccitazione con fasci ionici e risalendo così all'elemento emettente. La combinazione delle due tecniche analitiche offre delle caratteristiche estremamente positive nel campo delle analisi di minerali e rocce se si tiene conto dell'estrema rapidità di effettuazione, della sua natura non distruttiva, della possibilità di utilizzare quantità molto piccole di materiali. È possibile inoltre seguire ad esempio le variazioni del contenuto di un dato elemento nelle diverse zone di uno stesso minerale o in seno a piccole sezioni di interesse petrologico o mineralogico. Elementi in tracce possono inoltre essere determinati abbastanza facilmente come da noi mostrato per il Rb, Zr e Sr in una lava. È da notare che la possibilità di ottenere informazioni sulle percentuali di questi elementi, di notevole importanza nel campo petrologico, con un'accuratezza totale comparabile ai metodi di assorbimento atomico rappresenta senza alcun dubbio un notevole vantaggio di tali tecniche.

Queste considerazioni ci inducono pertanto a continuare le nostre ricerche in una prima fase dirette ad una rigorosa messa a punto delle metodologie su esposte.

Appendice

DIFFUSIONE A GRANDE ANGOLO (CHU, MAYER e altri, 1975)

1) *Fattore cinematico di rinculo*

Quando una particella di massa m ed energia E_0 urta elasticamente una particella ferma di massa M , vi è un trasferimento di energia dal proiettile al bersaglio. L'energia E della particella proiettile diffusa ad un certo angolo Θ nel sistema del

laboratorio è data da

$$E = E_0 K_M; K_M = \left(\frac{m \cos \theta + \sqrt{M^2 - m^2 \sin^2 \theta}}{m + M} \right)^2$$

$$\text{per } \theta = 180^\circ \text{ si ha } K_M = \left(\frac{M - m}{M + m} \right)^2$$

La seguente tabella riporta i valori di K_M per alcuni atomi bersaglio e per ioni elio come proiettili con angolo di diffusione pari a 180° .

Atomo	K_M	Atomo	K_M
O	0.36	Ti	0.715
Na	0.495	Mn	0.747
Mg	0.515	Fe	0.75
Al	0.55	Ni	0.76
Si	0.563	Cu	0.78
Ca	0.67	Ba	0.89
Sc	0.715	Pb	0.926

La risoluzione di massa per $\theta = 180^\circ$ è data da

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{4A}{4^2 - 1} \cdot \frac{E}{\Delta E}; \quad A = \frac{M}{m}$$

essendo ΔE la risoluzione energetica del sistema di rivelazione adoperato. Nel caso di rivelatori a stato solido e a barriera superficiale la risoluzione per He^+ con energia del MeV è di circa 15-20 KeV includendo anche la normale elettronica necessaria per amplificare i segnali e per immagazzinare i dati. La risoluzione di massa dipende chiaramente dal rapporto A .

II) Sezione d'urto differenziale

La probabilità che un evento di scattering si verifichi in una data direzione e per un angolo solido $d\Omega$ si esprime in termini della sezione d'urto differenziale.

Per un campo coulombiano la sezione d'urto differenziale è data da:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\left(\frac{z Z e^2}{2F \sin^2\theta} \right)^2 \left\{ \cos + \left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{m}{M} \sin\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

z e Z sono i numeri atomici del proiettile e dell'atomo bersaglio rispettivamente, e la carica dell'elettrone ed E l'energia del proiettile immediatamente prima dello scattering.

III) Altezza di uno spettro energetico

L'altezza di uno spettro energetico alla superficie di un campione spesso, cioè il conteggio per canale è dato da:

$$H = Q \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega N \delta x$$

Q = numero totale dei proiettili incidenti sul bersaglio, N = densità atomica, δx = lo spessore del bersaglio corrispondente all'energia δE di un canale.

La relazione tra spessore δx ed energia δE è data, tenendo conto delle perdite specifiche di energia e della geometria di rivelazione, da:

$$\delta E = [S] \delta x$$

$$[S] = K_M \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_M E_0}$$

$\frac{dE}{dx}$ è la perdita specifica per i proiettili considerati.

L'espressione precedente è valida per incidenza normale del fascio e per rivelazione delle particelle diffuse ad un angolo θ .

Generalmente invece di $\frac{dE}{dx}$ si considera la sezione d'urto di frenamento ϵ , definita da $\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}$, che rappresenta quindi il contributo di un atomo alla perdita

di energia di un fascio ionico. In termini di ε l'espressione che dà H diventa:

$$H = Q \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \Delta\Omega \frac{\delta E}{[\varepsilon]}$$

con

$$[\varepsilon] = K_M \varepsilon(E_0) + \frac{1}{|\cos\theta|} \varepsilon(K_M E_0)$$

Consideriamo ora il caso di un campione costituito da due elementi A e B in concentrazione atomica C_A e C_B rispettivamente. La sezione d'urto di frenamento è data da:

$$\varepsilon^{AB}(E) = C_A \varepsilon^A(E) + C_B \varepsilon^B(E)$$

$$\text{e quindi avremo } [\varepsilon]_A^{AB} = K_A \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{|\cos\theta|} \varepsilon^{AB}(K_A E_0)$$

$$\text{ed } [\varepsilon]_B^{AB} = K_B \varepsilon^{AB}(E_0) + \frac{1}{|\cos\theta|} \varepsilon^{AB}(K_B E_0)$$

Le rispettive altezze sono date da:

$$H_A^{AB} = Q\Omega\sigma_A \frac{N_A^{AB}}{N^{AB}} \frac{\delta E_1}{[\varepsilon]_A^{AB}}$$

$$H_B^{AB} = Q\Omega\sigma_B \frac{N_B^{AB}}{N^{AB}} \frac{\delta E_1}{[\varepsilon]_B^{AB}}$$

con $N^{AB} = N_A^{AB} + N_B^{AB}$, il rapporto fra le due altezze è dato quindi da:

$$\frac{H_A^{AB}}{H_B^{AB}} = \frac{C_A}{C_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{[\varepsilon]_B^{AB}}{[\varepsilon]_A^{AB}}$$

in generale a queste energie del fascio $\frac{\sigma_A}{\sigma_B} \approx \frac{Z_A^2}{Z_B^2}$ l'espressione precedente fornisce quindi il rapporto C_A/C_B in termini del rapporto tra le altezze ed essendo

per definizione $C_A + C_B = 1$ è possibile determinare C_A e C_B cioè la composizione dello strato superficiale analizzato.

La precedente espressione è stata utilizzata per l'analisi del campione Cu_3Au (fig. 3) ed è stata estesa ad un numero maggiore di elementi per l'analisi dell'olivina. In questo caso inizialmente si sono determinate delle concentrazioni approssimate trascurando nell'espressione precedente il rapporto $[\epsilon]_B^{AB}/[\epsilon]_A^{AB}$ e successivamente si sono calcolati i nuovi valori di C_A/C_B includendo i termini $[\epsilon]_B^{ABC...}/[\epsilon]_A^{ABC...}$ etc.. Il procedimento converge rapidamente.

RAGGI X (MITCHELL, CAHILL ed altri, 1975)

Il conteggio di un picco X dello spettro prodotto per bombardamento ionico di uno strato di spessore δt è dato da:

$$Y_x = n_i \cdot N \cdot \rho \cdot \delta t \cdot \sigma_x(E) \cdot \epsilon \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$$

- n_i = numero di ioni incidenti;
- N = numero di Avogadro;
- ρ = densità;
- $\sigma_x(E)$ = sezione d'urto per produzione di fotoni-X;
- ϵ = efficienza del rivelatore;
- $d\Omega$ = angolo solido sotteso dal rivelatore.

Per campioni spessi l'espressione che dà il conteggio prodotto da uno straterello δt a distanza t dalla superficie è dato da:

$$Y_x = n_i \cdot N \cdot \rho \cdot \delta t \cdot \sigma_x(E(t)) \cdot e^{-\mu t / \cos\Theta} \cdot \epsilon \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$$

- μ = coefficiente di assorbimento;
- Θ = angolo di rivelazione.

La sezione d'urto per produzione di fotoni-X è stata calcolata adoperando i valori riportati in letteratura per la sezione d'urto per i processi di ionizzazione (RUTLEDGE & WETSON, 1973) e per le rese di fluorescenza (WOLDSETH, 1973).

BIBLIOGRAFIA

- CHU W. K., MAYER J. W., NICOLET M. A., BUCK T. M., AMSEL G., EISEN F. (1973) - *Principles and applications of ion beam techniques for the analysis of solids and thin films*. Thin Solid Film, 17, 1-41.
- CHU W. K., MAYER J. W., NICOLET M. A., CAMPISANO S. U., RIMINI E. (1975) - « Backscattering Analysis » in *Catania Working Data*, edito da Mayer J. W. ed E. Rimini, Catania.
- FOLKMANN F., GAARDE C., HUNS T., KEMP K. (1974) - *Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis*. Nuclear Instruments and Methods, 116, 487-497.
- MITCHELL I. V., CAHILL T., FRAZZOLI F. V., GRAY T. J., ZIEGLER J. F. (1975) - « Ion-Induced X-ray Analysis » in *Catania Working Data*. Edito da J. W. Mayer ed E. Rimini, Catania.
- NICOLET M. A., MAYER J. W., MITCHELL I. V. (1972) - *Microanalysis of materials by backscattering spectrometry*. Science, 177, 841-852.
- RIMINI E. (1975) - *Physics of thin films*. Edited by N. A. Mancini and I. F. Quercia, Roma.
- RUTLEDGE C. H., WETSON R. L. (1973) - *Cross sections for K-shell ionization by ^1H , ^2H , ^3H and ^4He ion impact*. Atomic Data and Nuclear Data Tables, 12, 195-220.
- WOLDSETH R. (1973) - *X-Ray Energy Spectrometry*. Kevex Corporation, Burlingame, California.