



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TRIESTE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE
XXXVII CICLO DEL DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE

Borsa finanziata da Elettra Sincrotrone Trieste

**Sviluppo di software e strumentazione innovativa
basata su FPGA per le future beamlines di Elettra 2.0**

Settore scientifico-disciplinare: ING-INF/01 ELETTRONICA

DOTTORANDO
EDVARD DOBOVIČNIK

COORDINATORE
PROF. FULVIO BABICH

SUPERVISORE DI TESI
PROF. SERGIO CARRATO

CO-SUPERVISORE DI TESI
DOTT. GIUSEPPE CAUTERO

CO-SUPERVISORE DI TESI
DOTT. PIERO TORELLI

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di Ingegneria e Architettura



Dottorato di Ricerca in
Ingegneria Industriale e dell'Informazione

**Sviluppo di software e strumentazione
innovativa basata su FPGA per le future
beamlines di Elettra 2.0**

Dottorando
Edvard Dobovičnik

Relatore
Chiar.mo Prof. Sergio Carrato

Correlatori
Dott. Giuseppe Cautero
Dott. Piero Torelli

Anno Accademico 2023/2024

Sommario

Questo lavoro di dottorato si concentra sullo sviluppo di software e strumentazione innovativi per le linee di luce del sincrotrone italiano Elettra, collocandosi nel contesto dell'aggiornamento tecnologico del sincrotrone, attraverso il progetto Elettra 2.0, mirato a ottimizzare le sue capacità sperimentali e a mantenerlo al passo con le più avanzate sorgenti di luce. Mostreremo come una collaborazione interdisciplinare sia fondamentale per l'adeguamento delle linee di luce di Elettra alle nuove esigenze, integrando competenze di ingegneria e fisica per sviluppare software e strumentazione all'avanguardia.

Nel corso di questa ricerca, sono state identificate due linee di luce particolarmente "significative", la linea APE-HE e la linea TwinMic, per le quali sono stati sviluppati software di acquisizione e controllo, automatizzando completamente le misure e implementando il salvataggio dati soddisfacendo i principi dei dati FAIR, insieme a strumentazione fortemente specializzata.

Indice

Introduzione	iii
1 Elettra 2.0	1
1.1 Luce di sincrotrone	2
1.1.1 Booster	3
1.1.2 Anello di accumulazione	4
1.1.2.1 Magneti curvanti	6
1.1.2.2 Ondulatori e wiggler	7
1.1.3 Linee di luce	10
1.2 Il progetto Elettra 2.0	11
2 APE-HE Beamline	14
2.1 Ondulatore APPLE-II	15
2.2 Ottiche di APE-HE	19
2.2.1 Specchi pre-focalizzanti	20
2.2.2 Monocromatore	22
2.2.2.1 Reticoli di diffrazione	22
2.2.2.2 APE-HE Mono Energy	26
2.3 Stazioni sperimentali di APE-HE	32
2.3.1 Spettroscopia XAS	32
2.3.2 UHV	39
2.3.3 AP	41
2.4 APE-HE Control Software 2.0	44
2.4.1 Strumentazione	45
2.4.2 Diagnostica e calibrazione	56

2.4.2.1	Channels Monitor	56
2.4.2.2	APE-HE Mirrors	58
2.4.2.3	Monochromator Zero Order	59
2.4.3	Acquisizione	61
2.4.3.1	2D Map	61
2.4.3.2	Step-mode XAS	63
2.4.3.3	XAS Fast Scan	67
2.4.3.4	XMCD	73
2.4.3.5	XMCD Hysteresis	76
2.4.4	Salvataggio dati	77
2.4.4.1	Dati FAIR	80
3	Atomic Force Microscopy	83
3.1	TwinMic	84
3.2	La tecnica AFM	85
3.3	In-situ X-AFM/XRF/STXM	90
3.3.1	Controllo dell'AFM: primo prototipo	93
3.3.2	Controllo dell'AFM: FPGA	95
3.3.2.1	Hardware	96
3.3.2.2	Firmware	97
3.3.2.3	Software	107
3.4	Risultati sperimentali	109
	Conclusioni	114
	Lista delle abbreviazioni	
	Bibliografia	
	Lista delle pubblicazioni	

Introduzione

Negli ultimi anni il mondo scientifico ha assistito a un rapido sviluppo di nuove sorgenti di luce avanzate, tra cui i sincrotroni e i *free-electron laser* (FEL), che intendono raggiungere prestazioni senza precedenti in termini di stabilità, brillantezza e risoluzione temporale, superando di gran lunga le prestazioni attualmente raggiungibili. Tali progressi rappresentano una svolta fondamentale in numerosi settori della ricerca, dalla fisica alla chimica, dalla biologia alle scienze dei materiali, offrendo nuovi strumenti per l'esplorazione della materia a livello atomico e molecolare.

In questo contesto di innovazione tecnologica, a partire dal 2025, anche il sincrotrone italiano Elettra [1, 2] (operativo dal 1993) avvierà un'operazione di *upgrade*, denominata Elettra 2.0 [3, 4]. Questo progetto prevede il completo rifacimento dell'anello di luce e il rinnovo di buona parte delle linee sperimentali, con l'obiettivo di migliorare ulteriormente le prestazioni della macchina e consentire alla comunità scientifica di disporre di uno strumento all'avanguardia per la ricerca, mantenendo il passo con le più avanzate tecnologie disponibili. Questo trend di *upgrade* tecnologico coinvolge molte altre sorgenti di luce simili nel mondo, che stanno tutte seguendo direzioni simili per migliorare le proprie prestazioni.

Nel corso degli ultimi decenni, l'esperienza accumulata con la costruzione e l'utilizzo di varie linee di luce (*beamlines*) ha permesso di individuare alcune linee guida per lo sviluppo delle nuove linee di luce, che sono valide per qualunque tipo di esperimento più o meno innovativo. Queste si possono riassumere in quattro punti:

- automazione degli esperimenti;
- collaborazione interdisciplinare;

- standardizzazione e portabilità dei dati;
- sviluppo di strumentazione innovativa.

Il primo dei quattro punti sopra menzionati, ovvero l'automazione degli esperimenti, è sempre più cruciale nel campo della ricerca scientifica moderna. L'automazione aumenta notevolmente l'efficienza in quanto i sistemi automatizzati possono gestire compiti ripetitivi e complessi con un alto grado di accuratezza, riducendo al minimo l'errore umano e migliorando la riproducibilità dei risultati. Ciò significa che gli esperimenti dovranno essere gestiti tramite software avanzati che non solo ottimizzano le prestazioni degli strumenti coinvolti, ma prevengono anche potenziali danni, che diventano sempre più probabili con le nuove sorgenti di luce.

Questa automazione richiede lo sviluppo di software da parte di personale altamente qualificato, che deve lavorare in stretta collaborazione con i *beamline scientists* delle linee di luce. Deve esserci quindi una collaborazione interdisciplinare, superando il paradigma tradizionale in cui c'è chi sviluppa il software e chi lo utilizza. Al contrario, i *beamline scientists* devono essere parte integrante del processo di sviluppo del software, assicurando che risponda efficacemente alle loro esigenze sperimentali. Non è accettabile neanche una situazione in cui il *beamline scientist* è lasciato a sviluppare il software da solo, non tanto perché non sarebbe in grado di farlo, ma perché spesso questo approccio porta a software poco portabili, privi di documentazione e disordinati, compromettendo l'efficienza dell'esperimento e il controllo ottimale della strumentazione elettronica, la conoscenza della quale richiede spesso competenze di ingegneria elettronica. È quindi necessario un continuo lavoro di squadra tra *beamline scientists* e ingegneri. Inoltre, è fondamentale sviluppare software *ad hoc*, che sia flessibile e aperto a rapide integrazioni e modifiche, per adattarsi alle diverse esigenze degli utenti provenienti da tutto il mondo.

Parallelamente, è emersa negli ultimi anni l'esigenza di una standardizzazione del salvataggio e della gestione dei dati sperimentali. Questa standardizzazione nasconde insidie tutt'altro che trascurabili: da una parte c'è l'esigenza di un metodo "universale" di salvataggio dati, che però risulta del tutto illeggibile con gli strumenti tradizionalmente utilizzati dagli scienziati; dall'altra invece c'è l'esigenza di ogni singolo scienziato di acquisire e salvare

i risultati della sua ricerca nel modo che a lui è più congeniale. L'approccio ottimale, che è quello seguito in questo lavoro, è quello di prevedere il salvataggio parallelo dei dati in entrambe le modalità. Questo sistema permette ai *beamline scientists* di continuare a salvare i dati in modo che sia facile per loro leggerli e analizzarli con i software da loro preferiti, ma allo stesso tempo di salvarli secondo un principio chiamato FAIR (*Findable, Accessible, Interoperable, and Reusable*) [5], che segua dei precisi standard legati ad ogni determinato esperimento. Il salvataggio FAIR dei dati ha il vantaggio di rendere i dati portabili, ma presenta anche lo svantaggio di rendere l'accesso a questi più complesso, poiché non si tratta più di semplici file di testo, come i *beamline scientists* sono abituati ad avere. Per implementare con successo questo sistema di doppio salvataggio è pertanto necessaria la presenza di personale qualificato: infatti, se da una parte gli scienziati spesso hanno competenze informatiche sufficientemente buone per sviluppare software, e hanno bisogno di avere accesso al software dedicato al controllo e all'acquisizione, dall'altra considerano il complesso mondo del salvataggio dati in formati complessi un settore al di fuori delle loro competenze ed interessi. Pertanto, in questo caso, delegano volentieri tutti questi aspetti, che comunque ritengono rilevanti, a personale più qualificato.

L'ultimo dei quattro punti elencati riguarda lo sviluppo di strumentazione elettronica innovativa, un aspetto cruciale con l'introduzione delle nuove sorgenti di luce che permetteranno l'implementazione di tecniche sperimentali innovative, generando una crescente domanda di strumentazione elettronica altamente sofisticata e "dedicata", spesso non disponibile sul mercato. In risposta a questa necessità, si assiste a una corsa verso la creazione di apparecchiature assai specializzate e ad alte prestazioni.

Negli ultimi anni vi è stato un ampio e rapido sviluppo di questa nuova strumentazione sfruttando l'enorme potenziale delle *Field-Programmable Gate Array* (FPGA) [6, 7], portando i dati provenienti da più sensori su un unico dispositivo (FPGA) e spostando tutta l'elaborazione dei segnali su di esso, eliminando la necessità di strumentazione esterna e di elaborazione dei dati tramite software di alto livello. Questo comporta una significativa riduzione dei tempi di latenza dovuti al trasferimento continuo dei dati tra i diversi strumenti e le macchine che li controllano, e all'eliminazione

del non-determinismo introdotto dai sistemi operativi. Questo approccio è particolarmente vantaggioso in tutte quelle tecniche sperimentali in cui le informazioni provengono da più punti di misura, utilizzando tecniche complementari che richiedono una correlazione continua e in tempo reale dei dati acquisiti.

Questa tesi di dottorato si inserisce proprio in questo contesto di *upgrade* a Elettra 2.0, dove l'obiettivo è mostrare che, attraverso un metodo collaborativo e interdisciplinare, è possibile raggiungere nuovi traguardi nella ricerca scientifica e tecnologica, migliorando significativamente le capacità sperimentali delle *beamlines* di Elettra. Nel corso di questo lavoro, sono state individuate specifiche linee di luce in cui si è visto come l'ingegnere elettronico, pur non avendo inizialmente competenze specifiche in fisica, e il *beamline scientist*, privo di conoscenze ingegneristiche, lavorano insieme per sviluppare software e strumentazione all'avanguardia seguendo l'ordine e il rigore tipici dell'ingegneria, ma soddisfacendo anche le complesse esigenze dei fisici sperimentali.

La mia attività di ricerca si è svolta su diverse linee di luce e laboratori di Elettra, ma in questo elaborato ci concentreremo in particolare su quanto sviluppato per due linee di luce. La prima è la linea APE-HE (*Advanced Photoelectric Effect experiments at High Energies*), una linea paradigmatica che richiede il controllo di numerosi strumenti eterogenei per esperimenti di spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) [8]. Per questa linea, sono stati sviluppati sia un software di acquisizione e controllo sia hardware compatibili con le esigenze sperimentali che si manifestavano di volta in volta. In particolare, è stato realizzato un metodo innovativo di acquisizione veloce durante la scansione energetica del monocromatore che, oltre ad essere portabile su più linee, verrà descritto in una futura pubblicazione. Parallelamente, per la linea APE-HE è stato implementato un sistema di salvataggio dati conforme agli standard FAIR.

Sfruttando l'esperienza acquisita, durante questo periodo di dottorato è stata applicata la stessa metodologia a diverse linee di luce, con l'obiettivo di testarne l'efficacia. È emerso che, grazie all'approccio seguito, il software sviluppato per una linea poteva essere facilmente adattato e riutilizzato in

altri contesti, grazie alla similitudine delle esigenze sperimentali dei fisici coinvolti. Ad esempio, il software sviluppato per le acquisizioni XAS veloci è stato completamente riutilizzato e implementato anche sulla linea XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) [9].

Infine, il percorso di questo dottorato si è concluso con lo sviluppo di strumentazione avanzata per la seconda linea di luce su cui ho concentrato il mio lavoro, TwinMic [10], culminando nella realizzazione di uno strumento innovativo, unico nel panorama della scienza delle superfici. Questo strumento integra un microscopio a forza atomica (AFM) all'interno di un *setup* sperimentale molto complesso, che combina diverse tecniche di *imaging* in vuoto, tra cui la microscopia a raggi X in trasmissione a scansione (STXM) e la spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF) [11, 12].

Il controllo dell'AFM è stato realizzato utilizzando un'architettura completamente basata su FPGA, che si è rivelata cruciale per la realizzazione del sistema. Questo progetto ha fatto seguito ad un precedente tentativo basato su strumentazione esterna [13]; questo *setup* preliminare, sebbene sia stato fondamentale per dimostrare la fattibilità dell'idea, introduceva limitazioni significative che impattavano negativamente sulle prestazioni dell'AFM. L'uso di FPGA ha permesso di superare queste limitazioni, migliorando notevolmente le prestazioni del sistema e permettendo l'integrazione di questo sistema con altre tecniche, riducendo al minimo l'intervento sul *setup* sperimentale.

In questo modo, mediante l'integrazione dell'*imaging* tramite AFM con le tecniche di STXM e XRF, è stato possibile ottenere una combinazione armonica di questi metodi in vuoto. Questa sinergia ha consentito l'acquisizione di dati complementari, fornendo una visione dettagliata e completa della morfologia e della composizione chimica dei campioni in esame.

Nel prosieguo di questa tesi di dottorato, verranno esaminate in dettaglio le linee di luce in cui si è svolta la mia attività. Saranno analizzate le tecniche sperimentali adottate e gli esperimenti condotti, insieme ai software e alla strumentazione sviluppati, che sono stati solo brevemente delineati in questa introduzione. Nel primo capitolo verrà presentato il progetto Elettra 2.0, che rappresenta il fulcro di questo dottorato nel contesto dell'aggiorna-

mento tecnologico delle linee di luce. Successivamente, nel secondo capitolo, verrà presentata la linea di luce APE-HE, dalla sezione *front end* fino alle *end stations* UHV (*ultra-high vacuum*) e AP (*ambient pressure*), insieme alle tecniche utilizzate. Tutti gli "elementi" che compongono la linea APE-HE verranno discussi con un certo livello di dettaglio in quanto solo conoscendo tutti i "passaggi" che stanno alla base dell'arrivo del fascio di fotoni nella camera sperimentale sarà possibile apprezzare pienamente le funzionalità del software sviluppato. Va inoltre tenuto presente che parte della strumentazione che verrà descritta è stata selezionata e quindi montata nell'ambito di questo lavoro di dottorato, che, oltre a rivoluzionare il software di acquisizione e controllo, ha anche portato sostanziali innovazioni in molte sezioni dell'hardware. Sarà analizzata nel dettaglio tutta la strumentazione coinvolta e il software di acquisizione e controllo sviluppato, con particolare attenzione alle soluzioni hardware e software adottate per le scansioni XAS veloci, elemento centrale per la ricerca scientifica di APE-HE. Il capitolo si concluderà con una sezione dedicata al salvataggio dei dati, inizialmente introducendo i principi dei dati FAIR e successivamente descrivendo l'implementazione di questo standard nel software di controllo sviluppato, con una spiegazione dettagliata di tutti i metadati salvati. Nel terzo capitolo verrà presentata la linea di luce TwinMic, con il relativo *setup* di *imaging* multimodale. Successivamente verrà presentata la tecnica AFM e di come questa tecnica può migliorare il *setup* sperimentale attuale. Il cuore di questo capitolo riguarderà la strumentazione sviluppata per il controllo dell'AFM, basata su FPGA, dove verranno descritte dettagliatamente sia l'hardware, il firmware e il software sviluppati. Il capitolo si concluderà con i risultati ottenuti, confrontando inizialmente le prestazioni del sistema basato su FPGA con quelle del precedente sistema basato su strumentazione esterna per poi passare alle misure effettuate sulla linea TwinMic. Nel capitolo finale verranno presentate le conclusioni, riassumendo i risultati principali e le implicazioni della ricerca condotta in questo lavoro di tesi.

Capitolo 1

Elettra 2.0

Elettra Sincrotrone Trieste è una società italiana *non-profit* di interesse nazionale che gestisce un centro di ricerca multidisciplinare di eccellenza basato su due sorgenti di luce: il sincrotrone di terza generazione Elettra, operativo dal 1993, e il laser ad elettroni liberi FERMI, operativo dal 2010 [1, 2].

Il sincrotrone Elettra gestisce 28 linee di luce dotate di stazioni sperimentali che offrono accesso a strumentazioni allo stato dell'arte che permettono di utilizzare molteplici tecniche basate sui raggi X nei campi della spettroscopia, *imaging*, diffrazione, *scattering* e litografia.

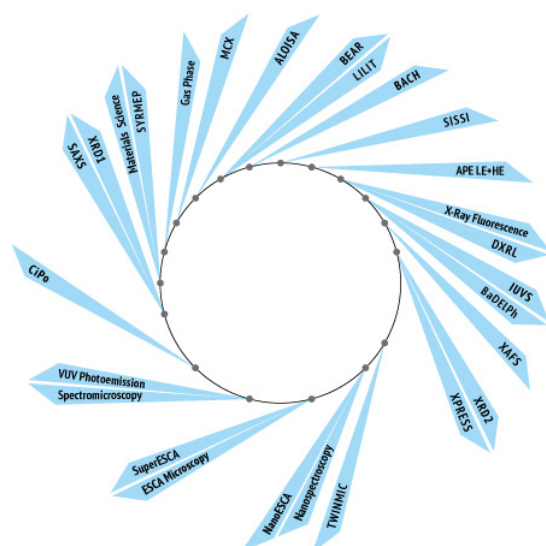


Figura 1.1: Linee di luce di Elettra [14]

Attualmente, l'anello di accumulazione di Elettra opera a 2.0 GeV (75% del tempo di utilizzo) e a 2.4 GeV (25% del tempo di utilizzo), con correnti di anello di 310 mA e 160 mA, rispettivamente. Dal 2010, Elettra opera in modalità *top-up*, iniettando 1 mA di corrente ogni 6/20 minuti a 2.0 GeV/2.4 GeV, rispettivamente. Il tempo totale di funzionamento della macchina è di circa 6400 ore all'anno, di cui 5000 sono dedicate agli utenti con un servizio continuativo 24 ore su 24, 7 giorni su 7 [15].

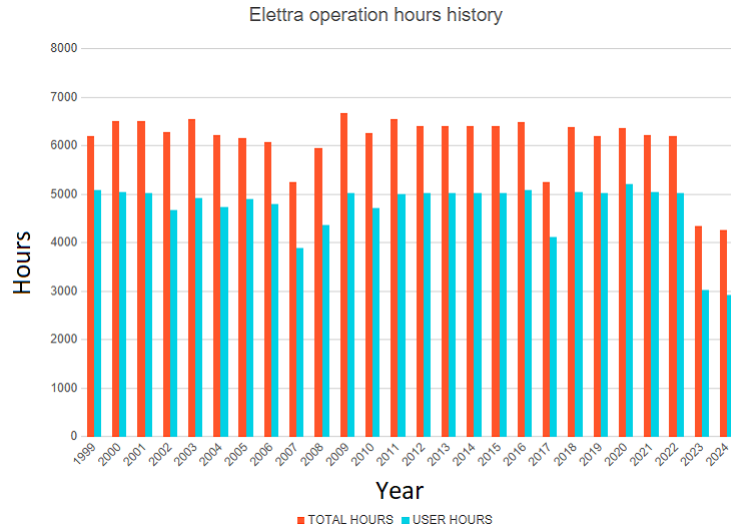


Figura 1.2: Tempo di funzionamento di Elettra all'anno, dal 1999 al 2024

Anche Elettra, come tutti i sincrotroni di terza generazione sviluppati attorno alla fine del secolo scorso, dovrà adeguarsi alle nuove richieste, sempre più pressanti che provengono dal mondo scientifico: queste richieste, in estrema sintesi, si traducono nell'esigenza di avere luce più "brillante" e più "coerente". Vedremo nel proseguio di questo capitolo cosa comportano questi miglioramenti, per i quali è previsto il totale rifacimento dell'intero anello di accumulazione e la rivoluzione di molte linee di luce.

1.1 Luce di sincrotrone

La luce di sincrotrone è una radiazione elettromagnetica generata da particelle cariche, solitamente elettroni o positroni, che viaggiano a velocità prossime alla velocità della luce all'interno di un campo magnetico che ne

curva il moto [16]. Questa radiazione è caratterizzata principalmente da un'elevata brillantezza e da un ampio intervallo spettrale (che va dagli infrarossi ai raggi X duri) rendendola estremamente utile in numerose discipline scientifiche quali la fisica, chimica, biologia, medicina e scienze dei materiali.

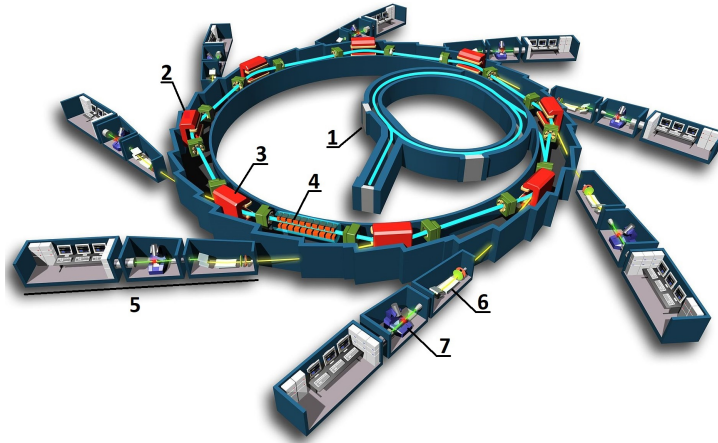


Figura 1.3: Schema semplificato di un sincrotrone di terza generazione: 1. *booster*; 2. anello di accumulazione; 3. magnete curvante (*bending magnet*); 4. dispositivo d'inserzione (*insertion device*); 5. linea di luce (*beamline*); 6. *hutch* ottico; 7. *hutch* sperimentale [16]

Un sincrotrone è composto essenzialmente da tre componenti principali: il *booster*, l'anello di accumulazione e le linee di luce (*beamlines*), come mostrato in Figura 1.3.

1.1.1 Booster

Il *booster* è sostanzialmente un anello di accumulazione di dimensioni ridotte mantenuto in ultra-alto vuoto (UHV). Inizialmente, gli elettroni vengono estratti da un disco di ceramica riscaldato e accelerati da un *linac* fino a 100 MeV (questa sezione viene chiamata preiniettore), per poi essere iniettati nel *booster* [15]. Qui, mediante una tecnica chiamata *ramping*, gli elettroni vengono accelerati fino all'energia desiderata, tipicamente quella operativa della macchina (che nel caso di Elettra è pari a 2.0 o 2.4 GeV), aumentando contemporaneamente il campo accelerante e il campo magnetico curvan-

te. Successivamente, gli elettroni accelerati vengono trasferiti all'anello di accumulazione tramite una linea di trasferimento.

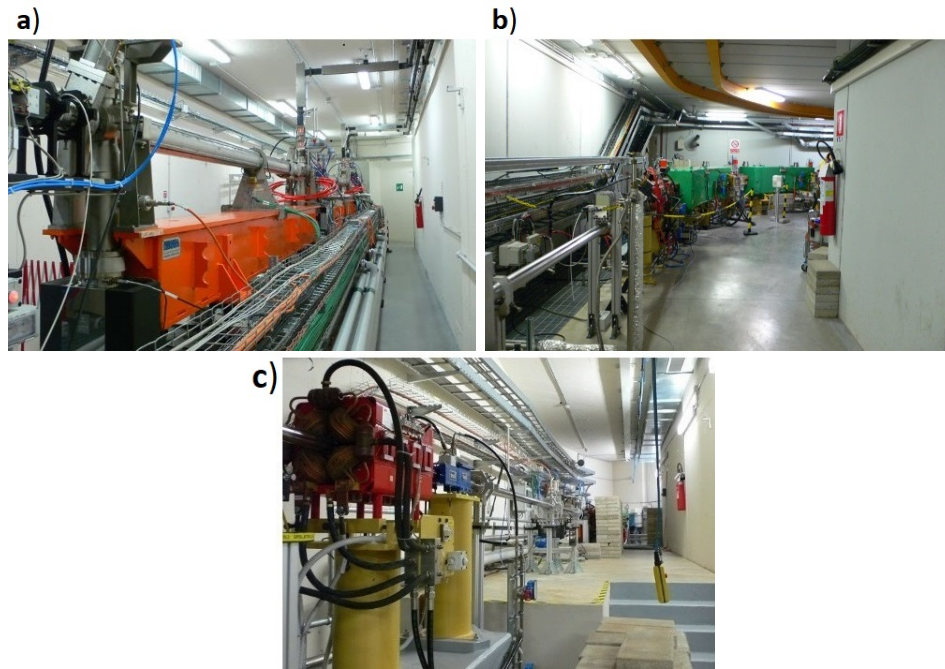


Figura 1.4: (a) *Linac*; (b) *Booster*; (c) Linea di trasferimento [15]

1.1.2 Anello di accumulazione

Nel sincrotrone Elettra, le particelle che circolano nell'anello di accumulazione sono distribuite in pacchetti (*bunch*) della durata pari a 100 ps che si susseguono ogni 2 ns e quindi con una frequenza operativa pari a circa 500 MHz [17].

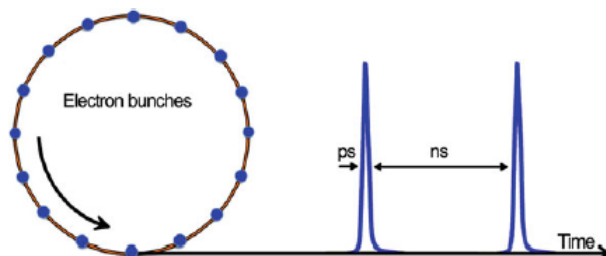


Figura 1.5: Elettroni distribuiti in pacchetti (*bunch*) [18]

L'anello di accumulazione di Elettra ha una circonferenza (C) di 259.2 metri. Di conseguenza, il tempo necessario affinché un pacchetto di elettroni completi un giro all'interno dell'anello è pari a:

$$T_0 = \frac{C}{c} = 864 \text{ ns} \quad (1.1.1)$$

$$f_0 = \frac{1}{T_0} = 1.157 \text{ MHz} \quad (1.1.2)$$

dove c corrisponde alla velocità della luce nel vuoto, pari a $3 \cdot 10^8$ m/s. Il tempo T_0 viene chiamato *periodo di rivoluzione*. Il numero massimo di pacchetti che possono essere accumulati nell'anello è quindi pari a:

$$N_{max} = \frac{T_0}{2 \text{ ns}} = 432 \quad (1.1.3)$$

Questa successione di pacchetti spesso viene indicata con il termine "fascio di elettroni" in quanto in molte applicazioni viene considerato come un flusso di carica continuo. Ognuno di questi pacchetti, nel momento in cui subisce un'accelerazione (o dovuta ai magneti curvanti o a elementi detti "*insertion devices*"), emette un pacchetto di fotoni che viene convogliato attraverso le linee di luce (*beamlines*) verso le stazioni sperimentali. Il risultato complessivo è che viene prodotto, in corrispondenza di ogni magnete curvante, un "fascio di fotoni", composto anch'esso da pacchetti (di fotoni) separati tra loro di 2 ns.

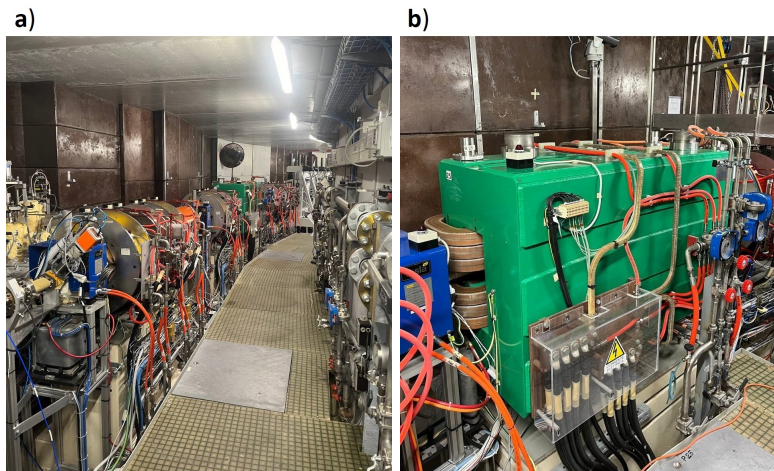


Figura 1.6: (a) Tunnel nell'anello di accumulazione; (b) Magnete curvante

L'anello di accumulazione è una camera in UHV (per evitare che le cariche accelerate vengano perse a causa di interazioni con molecole di gas) e si presenta come un lungo tubo a geometria poligonale. Nei vertici di questo poligono sono installati i magneti curvanti (*bending magnets*), i quali svolgono un ruolo essenziale nel deviare il fascio di elettroni, guidandoli lungo il percorso dell'anello. L'accelerazione centripeta fornita da questi magneti genera quella che è nota come radiazione da *bending*, da cui abbiamo le linee da *bending*, che di fatto usufruiscono di questo tipo di radiazione. Nelle sezioni rettilinee dell'anello sono presenti i dispositivi d'inserzione (*insertion devices*), che si suddividono in due tipologie: ondulatori e *wiggler*.

1.1.2.1 Magneti curvanti

Come anticipato nel paragrafo precedente, i magneti curvanti (*bending magnets*) non solo svolgono un'importante funzione di deflessione del fascio di particelle, guidandolo lungo la traiettoria dell'anello, ma rivestono anche un ruolo fondamentale nella generazione del fascio di fotoni vero e proprio, che in realtà è "il prodotto finale" che interessa. Una trattazione teorica rigorosa su come viene generato questo particolare tipo di radiazione richiama conoscenze di matematica e fisica che esulano dagli scopi di questa tesi, perciò verranno di seguito riportati soltanto i risultati di nostro interesse. Più precisamente, si può dimostrare che la distribuzione spettrale della radiazione emessa da un magnete curvante può essere considerata quasi continua su un ampio intervallo di energie dei fotoni, come mostrato in Figura 1.7.

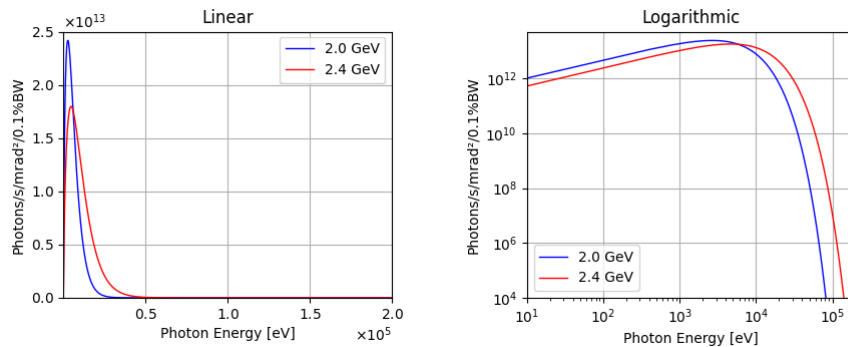


Figura 1.7: Distribuzione spettrale di un magnete curvante [19]

Le distribuzioni in Figura 1.7 sono state ricavate tramite le tabelle presenti in [19], considerando le due energie operative di Elettra (con le rispettive correnti di anello pari a 310 mA/160 mA a 2.0/2.4 GeV) e considerando le intensità dei campi magnetici dei magneti (pari a 1.20/1.45 T a 2.0/2.4 GeV [17]). L'energia corrispondente al massimo flusso di fotoni viene chiamata *energia critica* (E_c) ed è definita come:

$$E_c[\text{keV}] = 0.665 \cdot E^2[\text{GeV}] \cdot B[\text{T}] \quad (1.1.4)$$

dove E è l'energia degli elettroni che circolano nell'anello di accumulazione e B è l'intensità del campo magnetico del magnete curvante [18].

L'energia critica rappresenta il punto dello spettro oltre il quale il flusso di fotoni inizia a diminuire drasticamente. Fino a questa energia, lo spettro può essere considerato quasi continuo con un flusso relativamente costante di fotoni. Per aumentare l'energia critica, è possibile intervenire sia sull'intensità del campo magnetico dei magneti curvanti sia sull'energia degli elettroni che circolano nell'anello di accumulazione, estendendo così lo spettro di energie dei fotoni.

Per energie tipiche del fascio di elettroni, comprese tra 1 e 10 GeV, e con circonferenze dell'anello da 100 a 1000 metri, l'energia critica dei fotoni si trova nell'intervallo dei raggi X estendendosi fino alle energie dell'infrarosso. Per questo motivo, Elettra opera regolarmente a due diverse energie degli elettroni, ovvero 2.0 GeV e 2.4 GeV. Entrambe le energie consentono all'intera comunità degli utenti di operare sia nell'ultravioletto estremo (EUV) che nei raggi X molli (*Soft X-rays*) e nei raggi X duri (*Hard X-rays*). La flessibilità nella scelta dell'energia degli elettroni consente tuttavia di alternare l'ottimizzazione delle condizioni operative per le diverse applicazioni, alternando quelle a bassa energia dei fotoni, come le spettroscopie, a quelle ad alta energia, come la diffrazione e la radiografia.

1.1.2.2 Ondulatori e wiggler

Il tratto distintivo delle sorgenti di terza generazione è la presenza di dispositivi d'inserzione (*insertion devices*) posti lungo le sezioni rettilinee, capaci di produrre radiazione di sincrotrone in bande energetiche selezionate di brillantezza alcuni ordini di grandezza superiore a quella prodotta dai magneti

curvanti. Gli ondulatori consistono in due file di magneti a poli alternati, che generano un campo magnetico periodico lungo il percorso lineare facendo oscillare il fascio di elettroni che procede non più in linea retta ma a "serpentina" [18]. Le deflessioni lungo il dispositivo generano radiazione di sincrotrone su tutta la sua lunghezza la quale periodicità del campo magnetico conferisce alla luce emessa una direzionalità elevata, portando ad un elevato incremento della brillantezza, superiore a quella del magnete curvante di quasi sei ordini di grandezza.

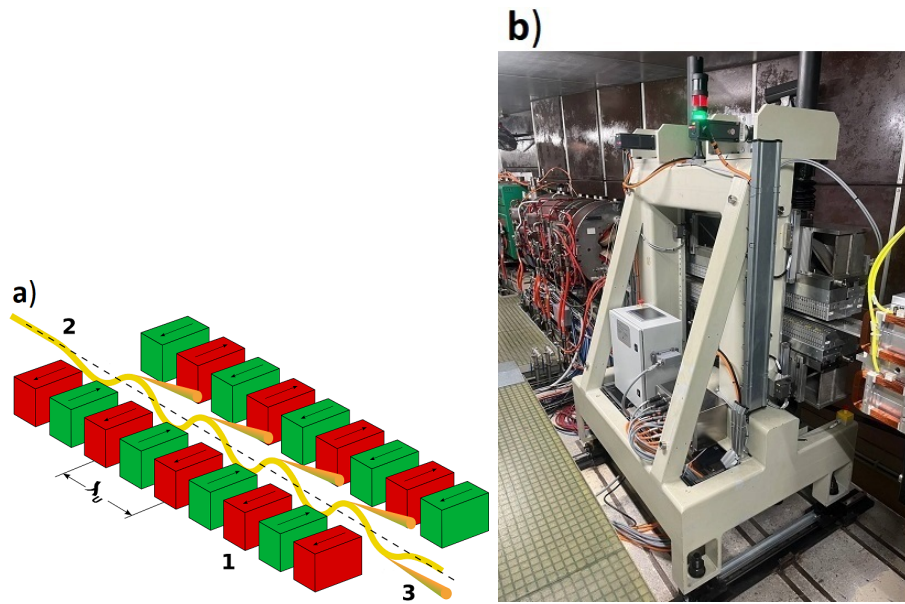


Figura 1.8: (a) Schema semplificato di un onduttore: 1. magneti permanenti a polarità alternata; 2. fascio di elettroni in ingresso; 3. radiazione generata [20]; (b) Onduttore di Elettra dell'azienda Kyma

Si può dimostrare che la radiazione generata da questi dispositivi, al contrario dei magneti curvanti che presentano uno spettro continuo, è quasi monocromatica e presenta uno o più picchi spettrali molto stretti (la fondamentale e le sue armoniche), come mostrato in Figura 1.9. L'energia corrispondente al picco della fondamentale è data da:

$$E_1[\text{keV}] = 0.950 \cdot \frac{E^2[\text{GeV}]}{\lambda_u[\text{cm}] \cdot (1 + K^2/2)} \quad (1.1.5)$$

dove E è l'energia degli elettroni che circolano nell'anello di accumulazione, λ_u è la lunghezza del periodo dell'ondulatore, definita come la distanza tra due poli magnetici successivi con la stessa polarità e K è il *parametro dell'ondulatore*, definito come:

$$K = 0.934 \cdot \lambda_u[\text{cm}] \cdot B_0[\text{T}] \quad (1.1.6)$$

dove $B_0[\text{T}]$ è il campo magnetico di picco, considerando un campo magnetico periodico:

$$B(z) = B_0 \cdot \cos(2\pi z/\lambda_u) \quad (1.1.7)$$

dove z è la direzione del percorso seguito dal fascio di elettroni [18].

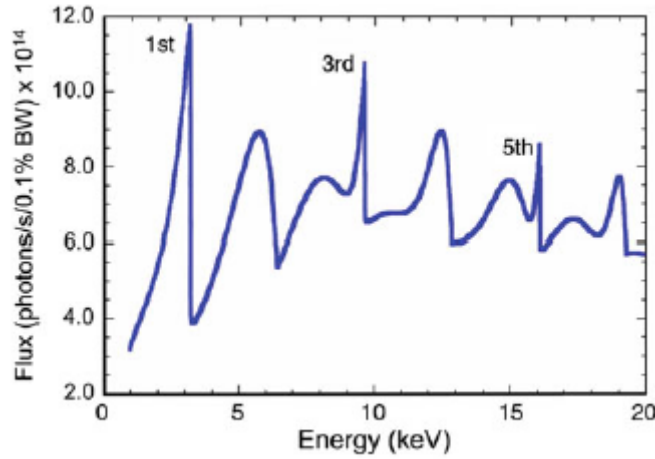


Figura 1.9: Spettro tipico di un ondulatore [18]

Il parametro K caratterizza la natura del moto degli elettroni: per $K \ll 1$ (il campo magnetico generato è debole), la curvatura della traiettoria degli elettroni è poco accentuata e la radiazione emessa mostra *pattern* di interferenza che portano a bande energetiche strette, privilegiando un'energia ben precisa (da cui si ha lo spettro costituito da picchi quasi monocromatici).

Se $K \gg 1$ (il campo magnetico generato è più intenso), la curvatura della traiettoria degli elettroni è maggiore e i contributi della radiazione da ciascun periodo del campo magnetico si sommano indipendentemente, portando a uno spettro energetico ampio (non più monocromatico), molto simile a quello del magnete curvante ma con un flusso molto più elevato. In questo caso, il dispositivo non è più chiamato ondulatore; viene chiamato *wiggler*.

1.1.3 Linee di luce

Una linea di luce (*beamline*) è un'infrastruttura scientifica complessa e versatile, progettata per trasportare, manipolare e sfruttare la radiazione di sincrotrone per una vasta gamma di esperimenti scientifici. La radiazione prodotta nell'anello di accumulazione con i dispositivi precedentemente menzionati viene trasferita alle linee di luce situate all'esterno attraverso dei tratti d'uscita detti *front end*. Il fascio di fotoni viaggia attraverso la linea di luce all'interno di tubature mantenute in vuoto (per evitare che il flusso di fotoni venga assorbito a causa di interazioni con molecole di gas). Il livello di vuoto richiesto varia principalmente in base all'energia dei fotoni e alle specifiche esigenze sperimentali. Subito dopo il *front end*, si trova una prima stazione chiamata *hutch ottico*, dove sono installati elementi ottici come specchi focalizzanti, collimatori e monocromatori, insieme a valvole e *shutter* per controllare il passaggio della luce e per disaccoppiare il vuoto. Più avanti lungo la linea di luce, può essere presente la *hutch sperimentale*, che ospita tutta la strumentazione necessaria per condurre l'esperimento. Tuttavia, non tutte le linee sono dotate di questa *hutch*; in alcuni casi, quando il rischio radiativo non è presente, l'esperimento può essere allestito in aree aperte appositamente predisposte.

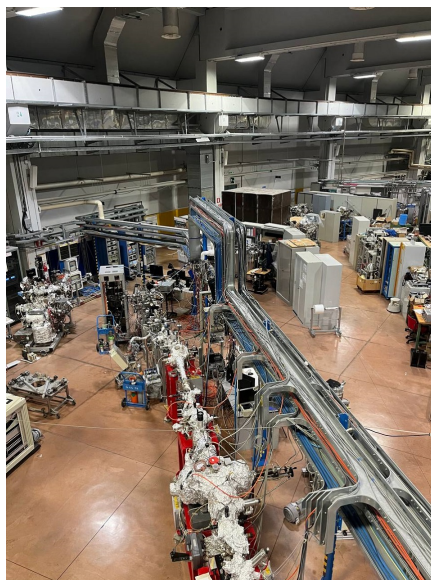


Figura 1.10: Linea di luce di Elettra: sala sperimentale

Una descrizione più approfondita degli elementi che compongono una linea di luce sarà fornita nel prossimo capitolo, dove verrà esaminata nel dettaglio la linea di luce APE-HE (*Advanced Photoelectric Effect experiments at High Energies*), presso la quale è stata condotta gran parte del lavoro presentato in questa tesi di dottorato.

1.2 Il progetto Elettra 2.0

Dopo quasi trent'anni di servizio alla comunità scientifica internazionale, il sincrotrone Elettra sarà sostituito dalla nuova sorgente di luce di quarta generazione, il sincrotrone Elettra 2.0.

Le principali caratteristiche di questa nuova generazione di sorgenti di raggi X basate su anelli di accumulazione consistono in un sostanziale aumento della brillantezza e del grado di coerenza della sorgente rispetto ai fasci di raggi X attuali. Le stime teoriche del progetto prevedono che la brillantezza aumenterà di un fattore pari a 35 a 1 keV e di un fattore pari a 160 a 10 keV [1], come mostrato in Figura 1.11. Il grado di coerenza previsto è intorno al 30% a 1 keV e al 3% a 10 keV [1], come mostrato in Figura 1.12. Questi parametri di Elettra 2.0 miglioreranno significativamente la risoluzione spaziale, energetica e temporale di tutte le tecniche di *imaging*, *scattering* e spettroscopia.

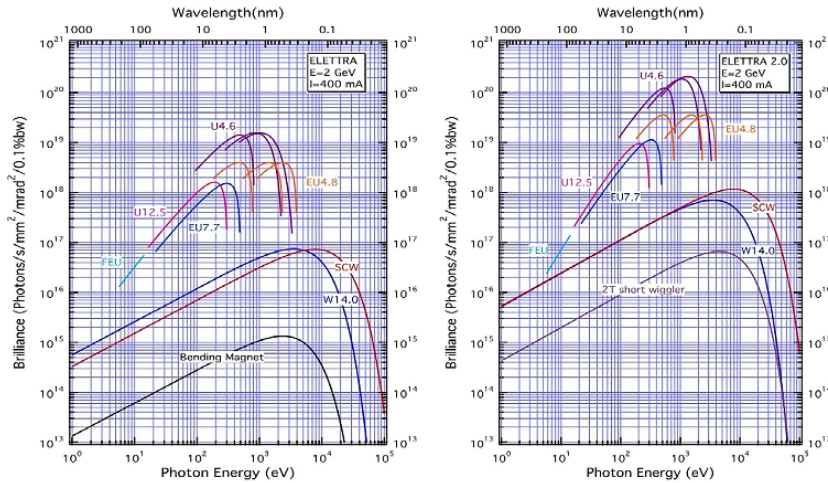


Figura 1.11: Brillanza di Elettra ed Elettra 2.0: confronto [3]

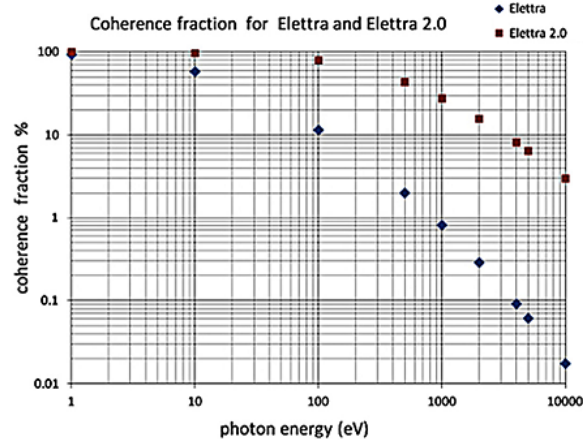


Figura 1.12: Coerenza di Elettra ed Elettra 2.0: confronto [3]

Questo obiettivo deve essere raggiunto senza compromettere la stabilità e l'affidabilità di Elettra, senza aumentare la potenza totale irradiata e senza incrementare i costi operativi, di sviluppo della strumentazione e dell'elettricità.

Gli sviluppi nelle tecnologie degli acceleratori negli ultimi vent'anni hanno portato a molti risultati importanti, tra cui nuovi *design* dei magneti, tecnologie innovative per il vuoto e sistemi rivoluzionari di monitoraggio del fascio e di *feedback* dell'orbita. Queste nuove capacità e tecnologie, che non erano disponibili o erano agli albori quando l'attuale anello di accumulazione di Elettra è stato concepito, forniscono oggi una base solida per la realizzazione della nuova sorgente di luce. Il progetto Elettra 2.0 è in corso e, come illustrato in Figura 1.13, il nuovo anello di accumulazione e le prime linee di luce dovrebbero iniziare a funzionare nel 2026.



Figura 1.13: Piano temporale per l'upgrade ad Elettra 2.0 [1]

Il nuovo sincrotrone avrà fino a 32 linee di luce, di cui 20 saranno sottoposte ad aggiornamenti significativi, mentre 12 nuove linee verranno costruite, di cui 8 dedicate ai raggi X duri, utilizzando *superbend* o dispositivi d'inserzione. In questo contesto di aggiornamento tecnologico delle linee di luce, è evidente l'importanza di questo lavoro di dottorato, poiché il lavoro svolto per la linea di luce APE-HE può essere utilizzato come linea guida per lo sviluppo di queste nuove linee.

Infatti, sfruttando l'esperienza acquisita durante questo periodo di dottorato, si applicherà la stessa metodologia per una nuova linea di luce, chiamata APE-TX (*Advanced Photoelectric Effect experiments at Tender X-rays*), che combinerà la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) (0.5-6.5 keV) con la spettroscopia XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*).

Beamlines	Photon source	Photoelectron emission	Imaging	Scattering	Reflection/Emission	Absorption	Diffraction	Lithography
Nanospectroscopy	EPU	✓	✓			✓		
NanoESCA	EPU	✓	✓			✓		
TwiaMic	APU		✓		✓	✓		
ESCA Microscopy	LPU	✓	✓					
SuperESCA	LPU	✓				✓		
BEAR	BM	✓		✓	✓	✓		
Spectromicroscopy	F8	✓	✓					
BaDElPh	F8	✓						
XAS-SB	SBM					✓	✓	
MAYA	SBM		✓					
MOST	EPU AP-EPU	✓		✓	✓	✓		
XRD1	mW						✓	
μXRD	IVU						✓	
CUBES	BM	✓				✓		
XAS-mW	mW				✓	✓	✓	
CDI	EPU		✓	✓			✓	
BL1 (NAP-XPS)	APU	✓				✓		
BL1 (ALOISA)	APU	✓				✓		
μXRF	IVU				✓			
Xpress-SB	SBM						✓	
BL2 (BACH)	EPU	✓		✓	✓	✓		
BL2 (VUV)	EPU	✓		✓	✓	✓		
SISSI-Bio	BM		✓		✓	✓		
SISSI-Mat	BM		✓		✓	✓		
APE-HE	EPU	✓				✓		
APE-LE	EPU	✓				✓		
DXRL	BM							✓
HB-SAXS	IVU			✓			✓	
APE-TX	AP-EPU	✓				✓		
HF-SAXS	SCW			✓			✓	
MCX	SCW						✓	
SYRMEP-LS	SBM		✓					

Hard X-rays
 Soft X-rays
 Tender X-rays
 IR/THz

Figura 1.14: Linee di luce di Elettra 2.0 [21]

Capitolo 2

APE-HE Beamline

Per restare al passo con il rapido avanzamento delle tecnologie legate alle sorgenti di luce è necessario non solo aggiornare continuamente le infrastrutture esistenti, ma soprattutto sviluppare nuove linee di luce all'avanguardia, in grado di sfruttare al massimo le potenzialità di queste nuove sorgenti. Queste nuove linee non devono solo essere all'altezza delle crescenti esigenze sperimentali, ma devono anche garantire una gestione ottimale delle risorse tecnologiche e strumentali. In tale contesto, l'ottimizzazione delle prestazioni della strumentazione rappresenta una sfida cruciale, poiché una linea di luce moderna non è composta solo da strumentazione avanzata, ma richiede anche un'infrastruttura informatica in grado di orchestrare e automatizzare ogni fase del processo sperimentale.

Il cuore di questa infrastruttura è rappresentato da un software di acquisizione e controllo avanzato, capace di gestire in modo efficiente tutte le attività necessarie per la realizzazione dell'esperimento. Questo software non solo deve monitorare e regolare i complessi apparati tecnologici, ma deve anche essere sufficientemente flessibile e scalabile per adattarsi alle diverse esigenze sperimentali che emergono in un panorama scientifico in costante evoluzione. L'obiettivo ultimo è quindi quello di garantire un'interazione fluida e automatizzata tra l'utente e la strumentazione, riducendo al minimo l'intervento manuale e massimizzando così l'efficienza e la riproducibilità dei risultati. La linea di luce per cui è stato sviluppato questo software è la *branchline* HE (*High Energy*), che insieme alla *branchline* LE (*Low Energy*) formano

la linea di luce chiamata APE (*Advanced Photoelectric Effect experiments*), nata da una collaborazione congiunta svizzera, francese, tedesca e italiana [8].

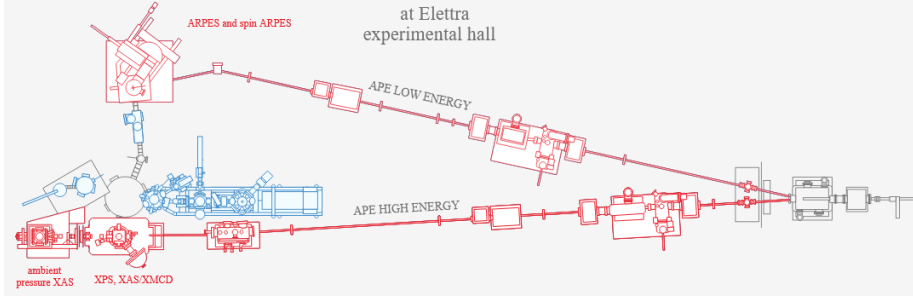


Figura 2.1: Schema semplificato delle linee di luce APE-HE e APE-LE [22]

Nel prosieguo di questo capitolo verrà presentata la linea di luce APE-HE, partendo dalla sezione *front end* fino ad arrivare alle *end stations* UHV (*ultra-high vacuum*) e AP (*ambient pressure*), insieme alle tecniche utilizzate, ovvero la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) e il dicroismo circolare magnetico a raggi X (XMCD). Una volta descritta tutta la strumentazione coinvolta, verrà introdotto il software di acquisizione e controllo, insieme agli algoritmi di acquisizione sviluppati. Particolare attenzione sarà dedicata alla scansione XAS veloce (*XAS Fast Scan*) sviluppata durante la tesi, elemento fondamentale per le attività di ricerca della linea APE-HE. Il capitolo si concluderà con una sezione dedicata alla gestione e al salvataggio dei dati, inizialmente introducendo i principi dei dati FAIR, seguita da una descrizione dell'implementazione di tali standard nel software di controllo, con un'analisi dettagliata dei metadati salvati.

2.1 Ondulatore APPLE-II

I fotoni provenienti dalla sezione 9.2 dell'anello di accumulazione del sincrotrone Elettra vengono emessi simultaneamente da due ondulatori a polarizzazione e *gap* variabile non collineari, posti in una configurazione a *zig-zag* [8]. Successivamente, vengono indirizzati alle due *branchline* distinte della linea di luce APE, ovvero *High Energy* (HE) e *Low Energy* (LE), che possono operare in modo indipendente, come mostrato in Figura 2.1 [22].

L'ondulatore di APE-LE emette fotoni nel ultravioletto estremo (EUV) (10-100 eV) per esperimenti di spettroscopia di fotoemissione risolta in angolo (ARPES) ad alta risoluzione. L'ondulatore di APE-HE emette fotoni nei raggi X molli (100-2000 eV), per esperimenti di spettroscopia XAS, XMCD e XPS, utili allo studio delle proprietà elettroniche e magnetiche di superfici e nanostrutture, come verrà mostrato nei paragrafi successivi.

L'ondulatore della linea APE-HE è di tipo APPLE-II [23] con un periodo λ_u pari a 60 mm, caratterizzato da una polarizzazione variabile (lineare orizzontale, lineare verticale e circolare). La scelta dell'energia dei fotoni e della polarizzazione è ottenuta modificando meccanicamente, rispettivamente, la *gap* verticale (g) e la fase longitudinale (Z_s) tra le file di magneti superiori e inferiori, come mostrato in Figura 2.2.

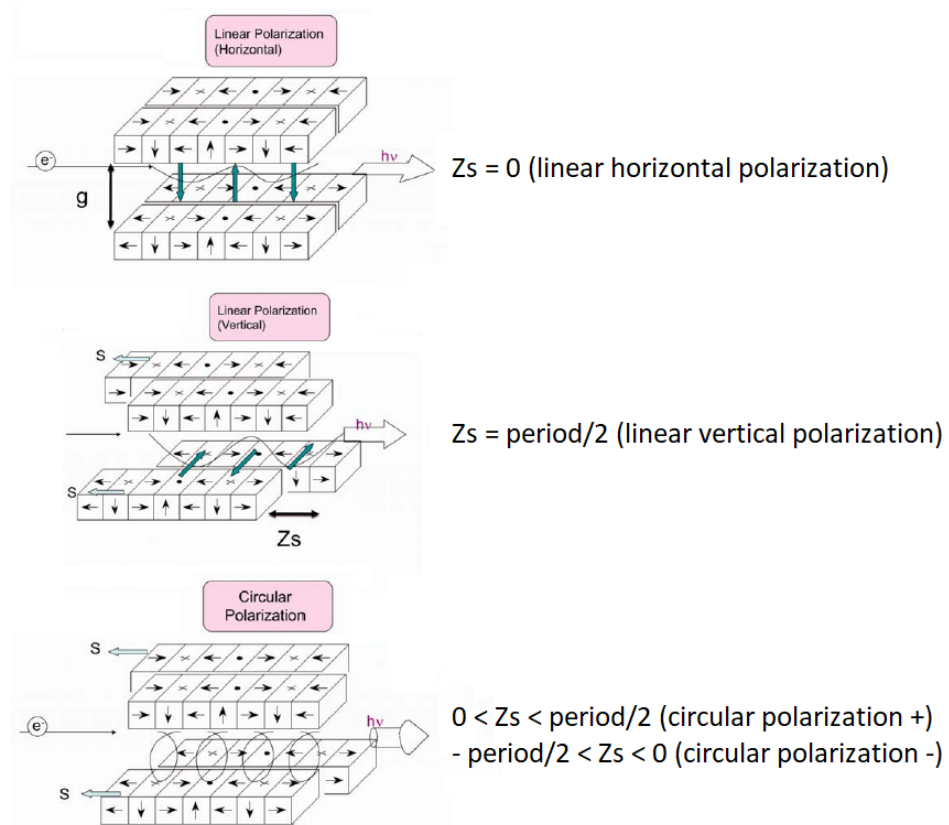


Figura 2.2: Schema dell'ondulatore APPLE-II di APE-HE nelle varie configurazioni [8]: per ottenere la polarizzazione circolare, è necessario modificare sia g che Z_s

La *gap* (g) e la fase (Z_s) dell'ondulatore possono essere modificate da remoto, con un tempo medio di commutazione di circa 10 secondi. La comunicazione avviene tra il software di controllo della *beamline* e l'infrastruttura *Beamline Control System* (BCS) di Elettra tramite un protocollo dedicato TCP/IP, come illustrato nello schema in Figura 2.3.

Il software della linea non interagisce direttamente con il *controller* dei motori, responsabili del movimento meccanico della *gap* e della fase, ma trasmette, tramite la rete internet di Elettra, i comandi al BCS. Quest'ultimo si occupa di tradurre i comandi ricevuti via TCP-IP secondo l'interfaccia di comunicazione del *controller* dei motori (GPIB o seriale RS-232) per poi inviarli, eseguendo l'azione richiesta.

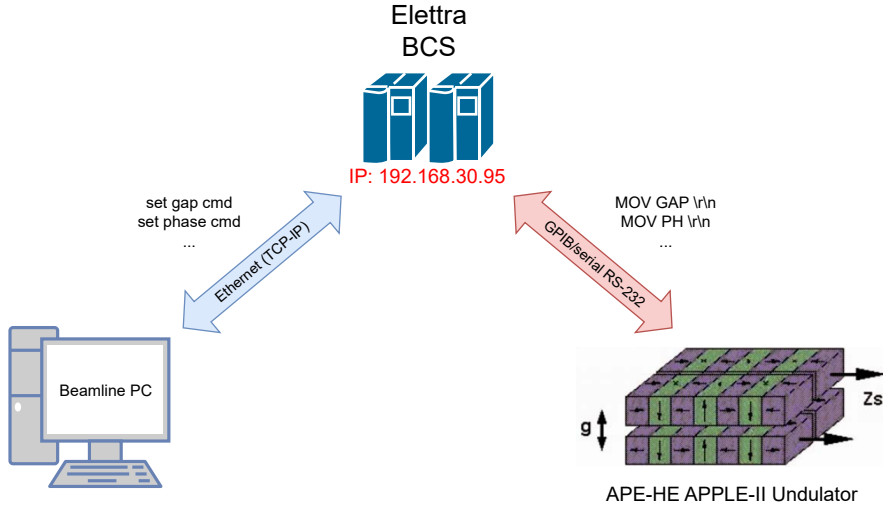


Figura 2.3: Schema di comunicazione tra il PC di controllo della *beamline* e l'ondulatore APPLE-II di APE-HE tramite il BCS

Tali comandi sono stati implementati nel nuovo software di controllo sviluppato, di cui si parlerà nei paragrafi successivi. Questo permette agli utenti di modificare sia la *gap* che la fase dell'ondulatore, adattando la radiazione alle esigenze specifiche dell'esperimento. La variazione della *gap* dell'ondulatore consente infatti di ottimizzare l'intervallo di energie dei fotoni: la *gap* determina la distanza tra le file di magneti superiori e inferiori, influenzando la lunghezza d'onda della radiazione emessa. Riducendo la *gap*, si aumenta la forza del campo magnetico in cui si muovono gli elettroni [23], e ciò

fa abbassare l'energia dei fotoni emessi (spostando lo spettro verso energie più basse). Viceversa, aumentando la *gap*, si ottengono fotoni a energie più alte [23]. In Figura 2.4 vengono riportate le scansioni delle armoniche dello spettro di emissione dell'ondulatore APPLE-II di APE-HE, per diverse *gap*.

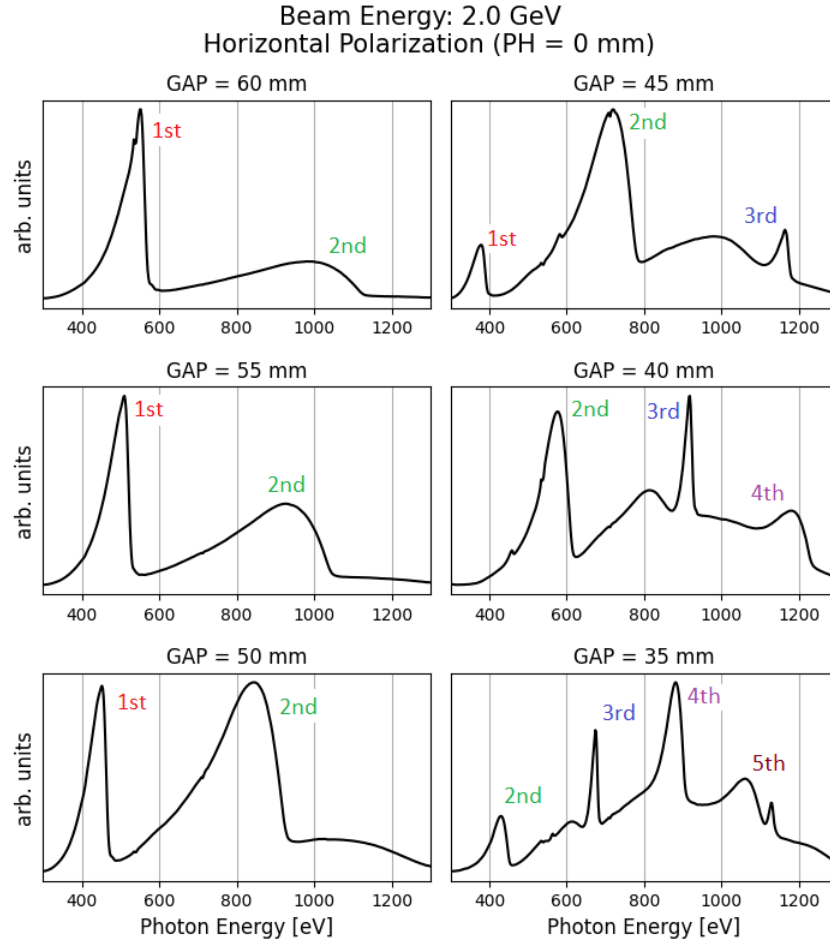


Figura 2.4: Scansioni delle armoniche dello spettro di emissione dell'ondulatore APPLE-II di APE-HE

Gli spettri sono stati acquisiti con il nuovo software di controllo sviluppato, con la fase dell'ondulatore pari a 0 mm (polarizzazione orizzontale) e con un'energia degli elettroni nell'anello di accumulazione pari a 2.0 GeV. Come si evince dagli spettri in Figura 2.4, riducendo la *gap* il picco della fondamentale si sposta verso energie più basse.

La radiazione prodotta dall'ondulatore viene trasferita alla linea di luce attraverso un tratto di uscita chiamato *front end*. In questa sezione, il fascio di fotoni viene adeguatamente collimato prima di raggiungere le stazioni sperimentali. Il *front end* comprende dispositivi che controllano l'apertura e la chiusura del fascio, come gli *shutter* e gli *stopper*, e strumenti di diagnostica per monitorare in tempo reale le proprietà del fascio, quali intensità e posizione. Inoltre, è dotato di sistemi per il vuoto che impediscono l'interazione della radiazione con l'aria e di filtri per selezionare specifiche lunghezze d'onda o per ridurre l'intensità della radiazione in base ai requisiti sperimentali. Dopo il *front end* si trova l'*hutch* ottico, descritto nel prossimo paragrafo.

2.2 Ottiche di APE-HE

Nella Figura 2.5 è illustrato lo schema meccanico della disposizione delle ottiche relative alle due *branchline* di APE mentre in Figura 2.6 è presentata l'interfaccia web del sistema BCS, la quale include il pannello di controllo dedicato al sistema ottico di APE. Attraverso tale interfaccia, è possibile gestire l'apertura e la chiusura di tutte le valvole per il passaggio del fascio di fotoni, nonché monitorare il livello di vuoto in tutte le sezioni ottiche della linea. Alcuni di questi parametri, come si vedrà nei paragrafi successivi, vengono anche acquisiti dal nuovo software di controllo sviluppato, secondo uno schema del tutto analogo a quello presentato in Figura 2.3.

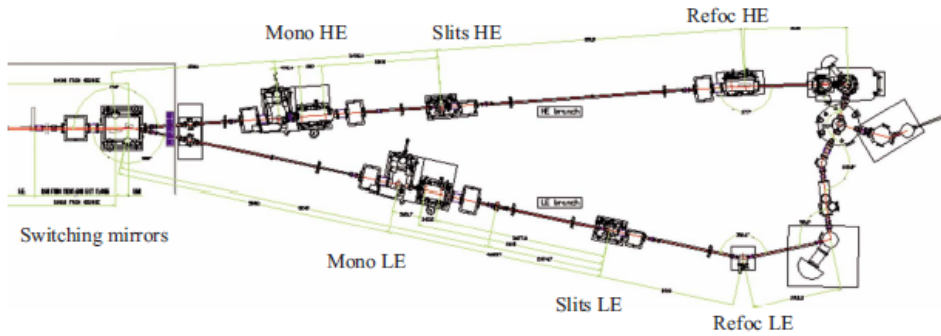


Figura 2.5: Schema meccanico della disposizione delle ottiche relative alle due *branchline* di APE [8]

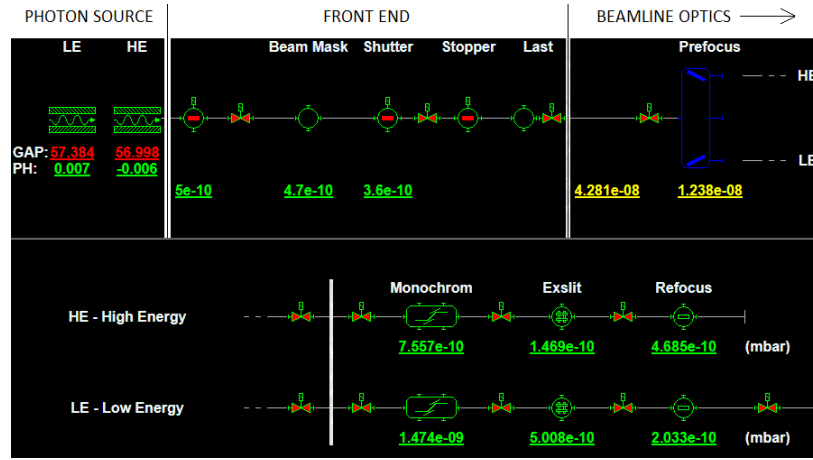


Figura 2.6: Interfaccia web del sistema BCS: pannello di controllo del sistema ottico di APE

Dalle Figure 2.5 e 2.6 vediamo che il sistema ottico di entrambe le *branchline* si divide sostanzialmente in 4 sezioni principali: specchi pre-focalizzanti (*pre-focus*), monocromatore, fenditura di uscita (*exit slit*) e specchi ri-focalizzanti (*refocus*), descritti nei paragrafi che seguono.

2.2.1 Specchi pre-focalizzanti

La prima sezione delle ottiche della *beamline* (chiamata *prefocusing mirrors* oppure *switching mirrors*) è una camera in UHV che ospita due specchi sferici in silicio (Si), chiamati HEM1 e LEM1, montati secondo un'orientazione a deflessione orizzontale ad una distanza di circa 24 metri dagli ondulatori. Poiché gli ondulatori formano un angolo di 2 mrad l'uno rispetto all'altro, i fasci di fotoni HE e LE viaggiano all'interno di un'unica tubazione UHV fino agli specchi HEM1 e LEM1, dove vengono separati di circa 48 mm [8], come mostrato nello schema meccanico in Figura 2.7.

Poiché gli specchi sono soggetti a carichi termici elevati (300 W a 2.4 GeV con 200 mA di corrente d'anello), come visto anche in Figura 2.6 dove la pressione aumenta di quasi due ordini di grandezza rispetto alle altre sezioni, all'interno della camera è presente un sistema di raffreddamento basato su criostati, che permettono di raffreddare gli specchi fino a 100 gradi Kelvin [8] senza compromettere la qualità del fascio di fotoni.

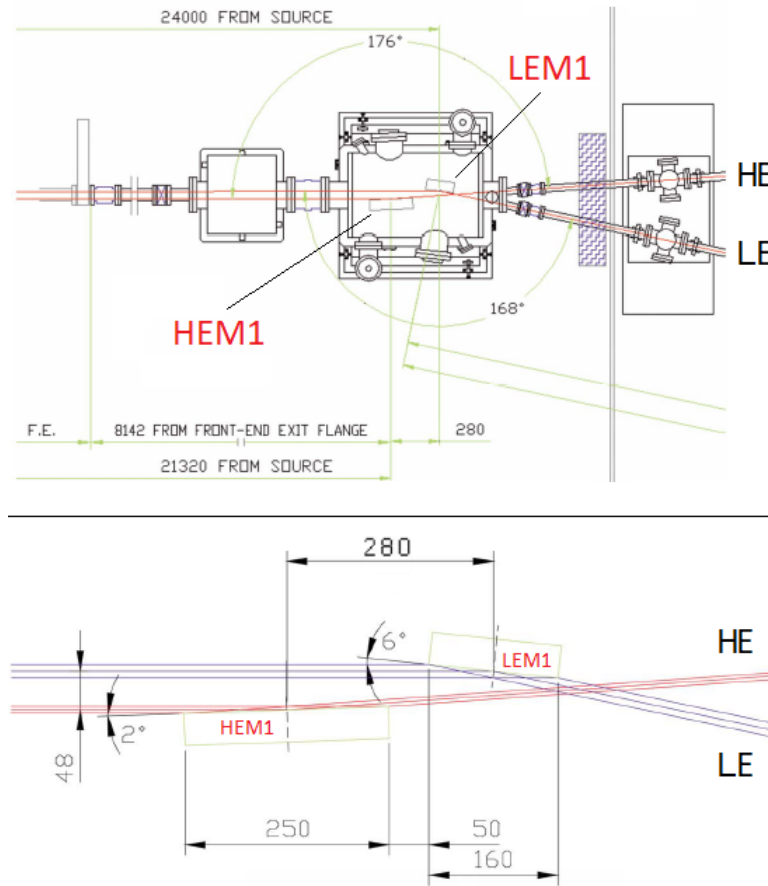


Figura 2.7: Schema meccanico della disposizione degli specchi pre-focalizzanti di APE [8]: entrambi gli specchi si trovano nella stessa camera in UHV

Un altro aspetto importante da considerare riguarda la posizione degli specchi (o meglio la loro orientazione orizzontale) nella camera in UHV. Il corretto posizionamento di questi specchi è fondamentale per assicurare che il fascio di fotoni proveniente dall'ondulatore raggiunga il monocromatore in modo ottimale. Tuttavia, è possibile che variazioni dell'orbita degli elettroni nell'anello di accumulazione, insieme a significative fluttuazioni termiche, possano alterare la traiettoria del fascio, facendola discostare dalla configurazione ottimale. In tal caso, è fondamentale ricalibrare la posizione degli specchi: se questa operazione non viene effettuata correttamente, la qualità del fascio di fotoni potrebbe deteriorarsi, compromettendo così le misure.

A tale scopo, entrambi gli specchi sono montati su un piano che scorre su guide esterne alla camera in UHV, il quale può essere spostato grazie a motori *stepper* controllati da remoto. All'esterno della camera ci sono 4 di questi motori, due per ciascuno specchio: l'azione combinata di questi motori consente di cambiare la posizione degli specchi, ottimizzando così la traiettoria del fascio. Questi motori sono controllati direttamente dal nuovo software di controllo sviluppato, mentre la posizione degli specchi viene fornita da un *encoder* Heidenhain modello ND 720 [24] tramite il BCS, anch'esso gestito dallo stesso software secondo uno schema del tutto analogo a quello presentato in Figura 2.3, come verrà mostrato nei paragrafi successivi. Una descrizione approfondita di tali motori sarà fornita nel prossimo paragrafo, riguardante il monocromatore, che impiega lo stesso tipo di motore.

2.2.2 Monocromatore

Il monocromatore è il componente più critico di una linea di luce. Questo dispositivo ottico ha lo scopo di selezionare una lunghezza d'onda specifica da un fascio di luce policromatico. I monocromatori per raggi X si basano su due principi distinti, a seconda dell'energia dei fotoni: per i raggi X molli si utilizzano monocromatori basati su reticoli di diffrazione, mentre per i raggi X duri si impiegano monocromatori a cristallo. Nel contesto di questa tesi ci si concentrerà esclusivamente sul monocromatore basato su reticoli di diffrazione, usato dalla linea APE-HE.

2.2.2.1 Reticoli di diffrazione

Tipicamente i reticoli di diffrazione si basano sul seguente principio di funzionamento: quando un fascio di luce monocromatico incide sul reticolo, esso dà origine a un fascio riflesso specularmente e a vari fasci diffratti, ad angoli che dipendono dal prodotto fra la lunghezza d'onda del fascio e il numero di linee del reticolo:

$$\sin(\alpha) + \sin(\beta_m) = Gm\lambda \quad (2.2.1)$$

dove α è l'angolo di incidenza, β_m è l'angolo di diffrazione, G è la densità di linee del reticolo, spesso espressa in linee per millimetro ($1/\text{mm}$), m è l'ordine di diffrazione e λ è la lunghezza d'onda [25]. Il fascio riflesso specularmente

($\beta_0 = -\alpha$) viene chiamato *fascio di ordine zero* ($m = 0$).

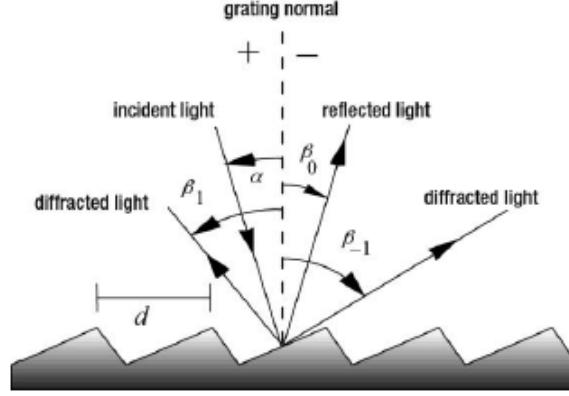


Figura 2.8: Diffrazione della luce da un reticolo. Un fascio di luce monocromatica di lunghezza d'onda λ incide sul reticolo e viene diffratto lungo un insieme (m) di angoli discreti. Gli angoli α e β sono gli angoli formati rispetto alla normale del reticolo e il senso antiorario è considerato positivo [25]

Riscrivendo l'equazione 2.2.1, si può vedere che se il fascio di luce è policromatico (composto di più lunghezze d'onda) si ottiene la scomposizione del fascio nelle sue componenti:

$$\beta_m(\lambda) = \sin^{-1}(Gm\lambda - \sin(\alpha)) \quad (2.2.2)$$

Come si vede dall'equazione 2.2.2, a parità di ordine di diffrazione m , la componente con una lunghezza d'onda più grande viene deviata ad un angolo più grande rispetto alla direzione incidente [25].

Il monocromatore della linea APE-HE è un *Constant Deviation Plane Grating Monochromator* (PGM) [8]. In questo caso la lunghezza d'onda (e quindi l'energia dei fotoni) viene cambiata facendo ruotare il reticolo mentre le direzioni della luce incidente e diffratta rimangono invariate. Quello che succede quindi è che l'angolo formato tra la luce incidente e quella diffratta rimane costante durante la scansione energetica e viene chiamato *angolo di deviazione*, definito come:

$$D = 2K = \alpha - \beta = \text{const.} \quad (2.2.3)$$

$$\alpha = K + \theta \quad \beta = \theta - K \quad (2.2.4)$$

In Figura 2.9 viene riportato lo schema di un *Constant Deviation* PGM. In questo caso è più conveniente riscrivere l'equazione 2.2.1 considerando che la variazione della lunghezza d'onda avviene ruotando il reticolo di un angolo θ , secondo la seguente equazione:

$$2\sin(\theta)\cos(K) = Gm\lambda \quad (2.2.5)$$

dove θ è l'angolo di rotazione del reticolo e K è l'angolo di deviazione dimezzato [25], come mostrato in Figura 2.9. Il fascio di ordine zero si ha quando l'angolo di rotazione del reticolo è pari a 0 gradi.

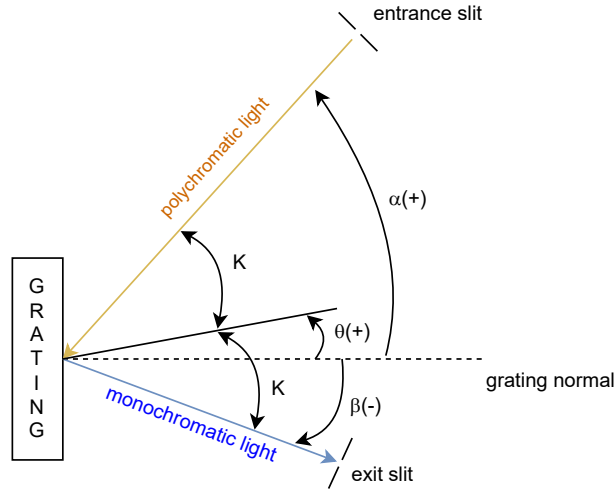


Figura 2.9: Schema semplificato di un *Constant Deviation* PGM: la posizione delle fenditure di ingresso e uscita è fissa mentre la lunghezza d'onda viene cambiata facendo ruotare il reticolo di un angolo θ . L'angolo $D = 2K = \alpha - \beta$ è costante e il senso antiorario è considerato positivo

Infine, riscrivendo l'equazione 2.2.5 in funzione dell'energia dei fotoni si ha la seguente formula:

$$E[\text{eV}] = \frac{0.0012398 \cdot G \cdot m}{2\sin(\theta)\cos(K)} \quad (2.2.6)$$

Nel caso della linea APE-HE non viene usata la fenditura di ingresso, il fascio proveniente dallo specchio pre-focalizzante va ad incidere direttamente sul reticolo mentre il fascio diffratto (monocromatico) viene focalizzato nella

fenditura di uscita (*exit slit*) lungo la direzione verticale da uno specchio sferico in silicio (Si), come mostrato in Figura 2.10.

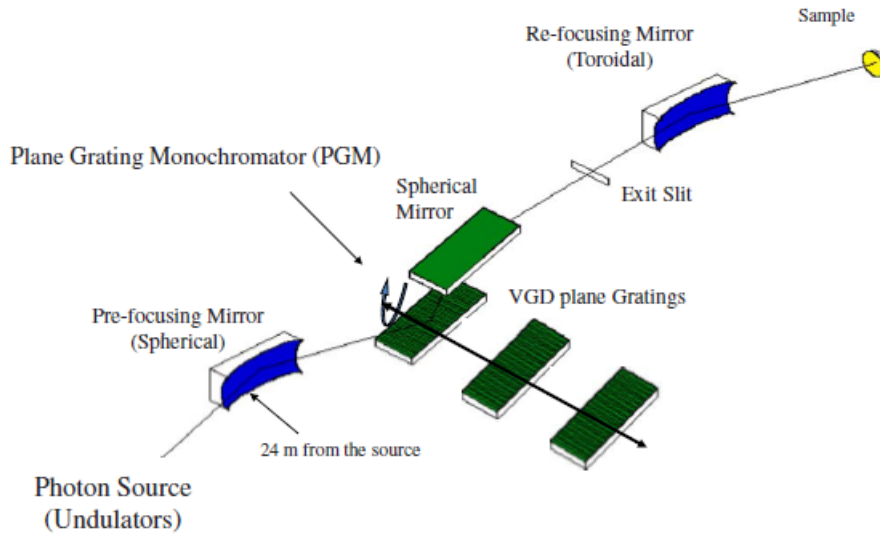


Figura 2.10: Schema della disposizione delle ottiche relative alla *branchline* HE di APE [8]

Per monitorare l'apertura della fenditura di uscita, modificata manualmente, abbiamo utilizzato l'*encoder* GEFTRAN modello 2850T [26], interfacciato con il software di controllo sviluppato. Regolando l'apertura della fenditura di uscita è possibile cambiare la quantità di fotoni che raggiungono la camera sperimentale: un'apertura maggiore consente un flusso elevato di fotoni, garantendo così un miglior rapporto segnale-rumore (SNR). Tuttavia, in molti casi è necessario ridurre l'apertura, poiché alcuni strumenti di misura offrono una risoluzione migliore quando operano con *range* di misura bassi. Inoltre, con alcuni campioni, un flusso di fotoni elevato può causare il *sample radiation damage*.

Infine, il fascio monocromatico viene nuovamente focalizzato nella camera sperimentale selezionando uno dei due specchi toroidali in silicio (Si), a seconda che l'esperimento si svolga nella *end station* UHV o *ambient pressure* (AP), descritti nei paragrafi che seguono.

2.2.2.2 APE-HE Mono Energy

Come mostrato in Figura 2.10, è possibile sostituire sia il reticolo che lo specchio sferico per la focalizzazione del fascio monocromatico nella fenditura di uscita. Nella linea APE-HE sono disponibili due tipi di reticoli: uno con 900 linee/mm e l'altro con 1800 linee/mm, oltre a due specchi focalizzanti (A e B). Lo specchio focalizzante determina l'angolo di deviazione, che è di 170.384 gradi per lo specchio A e di 175.027 gradi per lo specchio B. La combinazione reticolo-specchio consente agli utenti di ottimizzare l'intervallo di energie dei fotoni.

La variazione dell'energia dei fotoni viene fatta nel modo seguente: il monocromatore della linea APE-HE si avvale di un meccanismo chiamato *sine bar* [27], schematizzato in Figura 2.11.

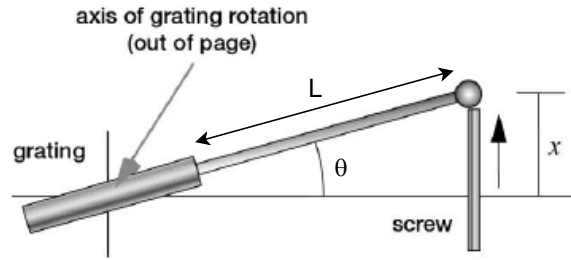


Figura 2.11: Schema del meccanismo *sine bar* per la rotazione del reticolo [25]

Questo meccanismo consente di convertire un movimento lineare in un movimento rotazionale, come mostrato in Figura 2.11. Questo movimento lineare viene fatto estendendo linearmente una vite di una distanza x , la quale provoca lo spostamento di un braccio di lunghezza L al quale è fissato il reticolo. Questo spostamento, a sua volta, fa ruotare il reticolo di un angolo θ . La rotazione è tale che il seno dell'angolo θ risulta proporzionale a x , secondo la seguente relazione:

$$\sin(\theta) = \frac{x}{L} \quad (2.2.7)$$

In questo caso, considerando la lunghezza del braccio L pari a 258.75 mm, l'equazione 2.2.6 diventa:

$$E[\text{eV}] = \frac{0.0012398 \cdot G \cdot m}{2 \cdot x[\text{mm}] / 258.75 \cdot \cos(K)} \quad (2.2.8)$$

L'energia dei fotoni è inversamente proporzionale all'estensione x fatta dalla vite. Per la movimentazione della vite abbiamo scelto un motore *stepper* TRINAMIC modello PD60-1161 [28], mostrato nelle Figure 2.12, 2.13 e 2.14. Il sistema braccio-reticolo-specchio focalizzante (non visibile in Figura 2.12) è all'interno della camera UHV.

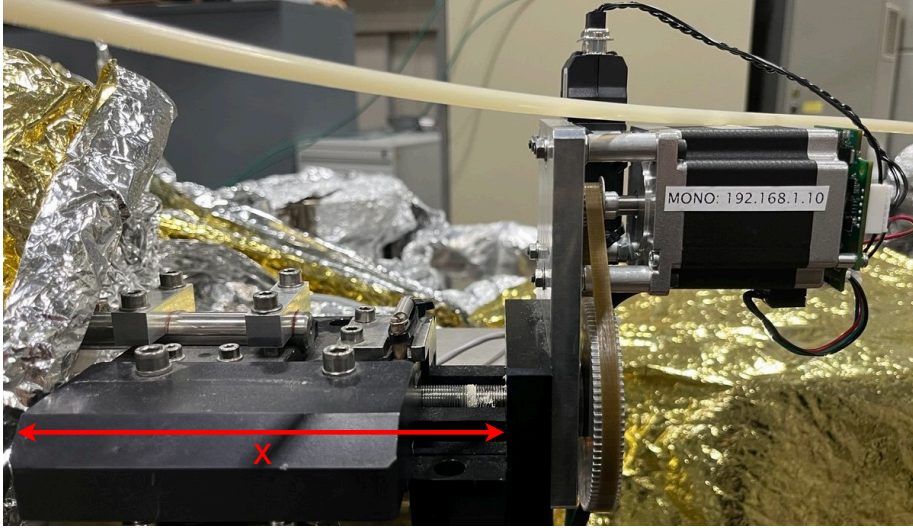


Figura 2.12: Sistema meccanico del monocromatore di APE-HE: il motore *stepper* aziona l'ingranaggio attraverso una cinghia, consentendo l'estensione della vite lungo la direzione x

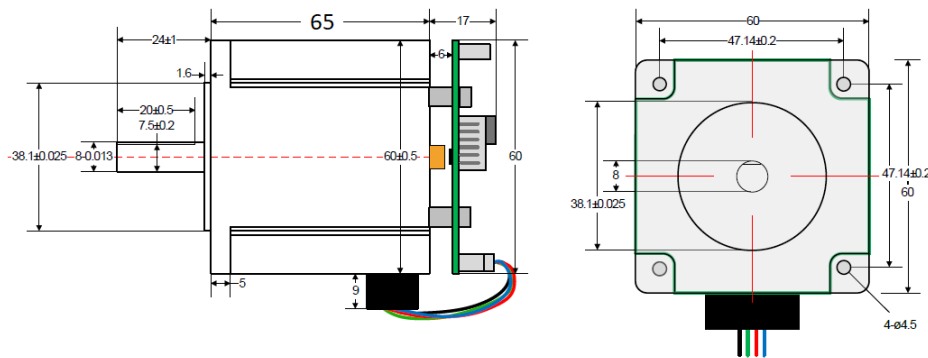


Figura 2.13: Dimensioni del motore *stepper* TRINAMIC [28]

L'energia dei fotoni viene quindi impostata controllando il motore TRINAMIC dal software di controllo sviluppato. Tuttavia, essendo il componente

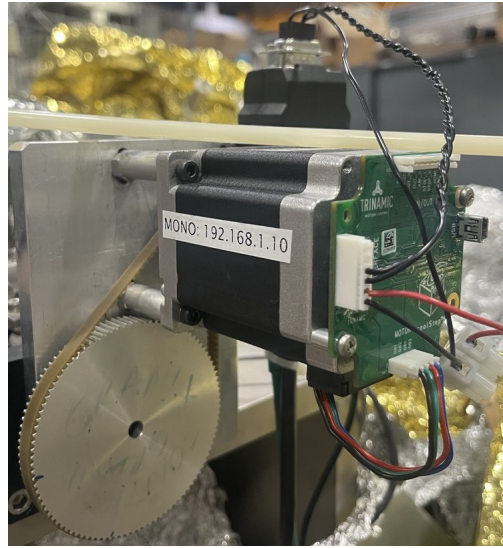


Figura 2.14: Motore *stepper* TRINAMIC del monocromatore di APE-HE

più critico della linea, la comunicazione tramite il BCS non è praticabile per motivi di affidabilità e di latenza. Pertanto, è stato deciso di far comunicare direttamente il PC della linea con il *controller* del motore. In Figura 2.15 viene riportato lo schema a blocchi semplificato del *controller* usato.

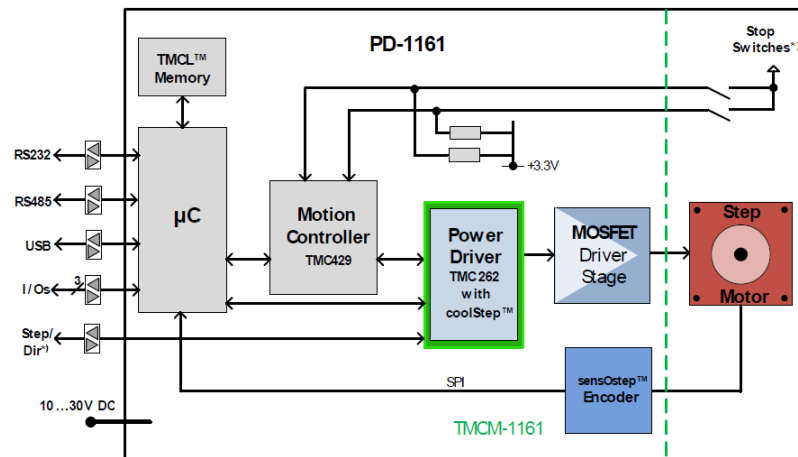


Figura 2.15: Schema a blocchi semplificato del *controller* PD60-1161 [28]

Come mostrato in Figura 2.15, per la comunicazione con il PC della linea sono disponibili 3 diverse interfacce di comunicazione: RS-232, RS-485 e USB. L'interfaccia usata per il collegamento con il PC della linea è la seriale

RS-485, in quanto offre una velocità di trasmissione dati e una robustezza superiore rispetto a quella della seriale RS-232 [29]. Considerando che il motore del monocromatore si trova ad una distanza di circa 25 metri dal PC della linea, una comunicazione diretta tra i due non è possibile. Pertanto, è stato impiegato un convertitore da Ethernet a seriale RS-485 per superare tale limitazione, come mostrato nello schema in Figura 2.16.

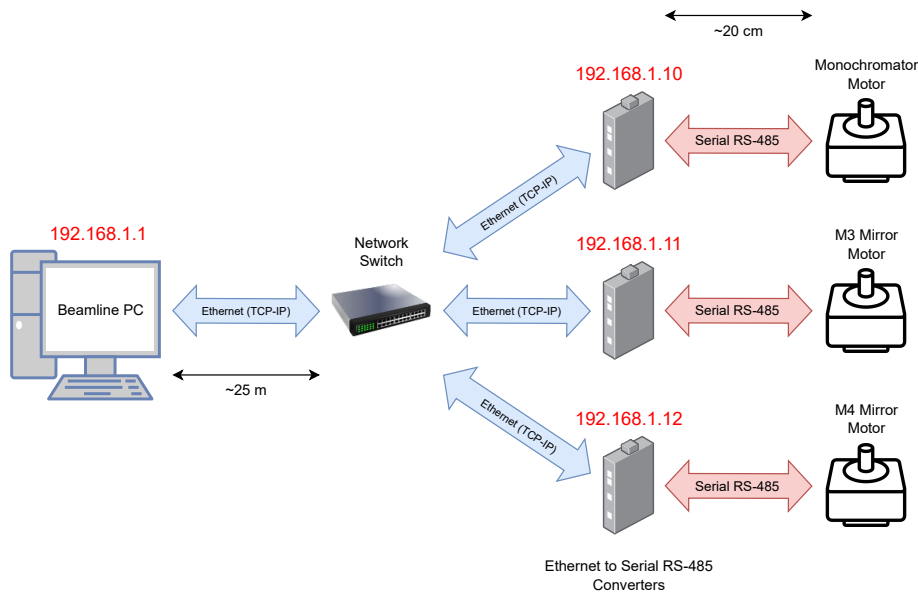


Figura 2.16: Schema di comunicazione tra il PC di controllo della *beamline* e i motori *stepper* TRINAMIC

Come mostrato in Figura 2.16, sia il monocromatore sia gli specchi pre-focalizzanti utilizzano lo stesso tipo di motore e adottano la medesima modalità di comunicazione. Il PC che gestisce il software di controllo interagisce con i tre motori attraverso la stessa *network* Ethernet privata tramite un protocollo dedicato TCP/IP. Per effettuare la conversione da Ethernet a seriale, sono stati impiegati tre convertitori *DigiOne SP Ethernet to Serial RS-485 Converter* [30], uno per ciascun motore. Questa configurazione consente di stabilire una connessione seriale ad alta velocità, anche su grandi distanze. Di conseguenza, il tempo medio necessario per l'esecuzione di un comando è di circa 7.05 ms, come mostrato nell'istogramma della distribuzione dei tempi di ritardo in Figura 2.17.

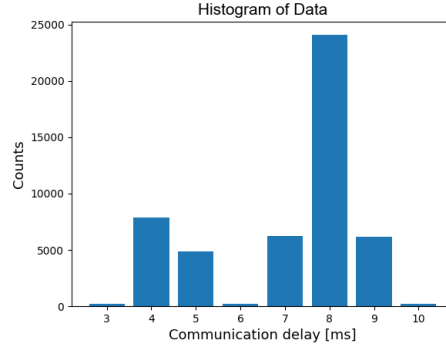


Figura 2.17: Istogramma del ritardo di comunicazione tra il PC di controllo della *beamline* e il motore *stepper* TRINAMIC

L'estensione x della vite (e quindi l'energia dei fotoni) viene letta direttamente tramite seriale RS-232 dal software di controllo sviluppato, utilizzando un *encoder* Heidenhain modello ND 1100 [31]. Per impostare l'energia dei fotoni il software di controllo converte per prima cosa l'energia dei fotoni (in eV) in uno spostamento lineare x (in mm) da applicare alla vite, secondo la seguente equazione, derivata in modo banale dall'equazione 2.2.8, riscrivendola in funzione di E :

$$x[\text{mm}] = \frac{0.0012398 \cdot G \cdot m}{2 \cdot E[\text{eV}] / 258.75 \cdot \cos(K)} \quad (2.2.9)$$

In Figura 2.18 è riportato il grafico dello spostamento lineare x da applicare alla vite in funzione dell'energia dei fotoni.

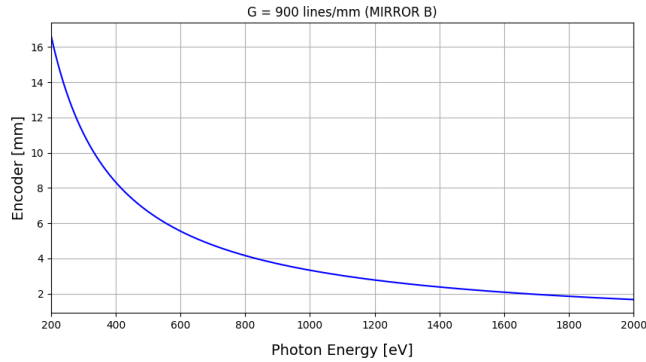


Figura 2.18: Valore dello spostamento x letto dall'*encoder* in funzione dell'energia dei fotoni

Per il calcolo si considera solo il primo ordine di diffrazione ($m = 1$) del reticolo avente $G = 900$ linee/mm e un angolo di deviazione pari a 175.027 gradi (specchio B). Una volta ricavato lo spostamento, questo deve essere ulteriormente convertito in un numero di passi da inviare al motore. Questo numero è stato ricavato sperimentalmente ed è pari a:

$$1 \text{ mm} \approx 232980 \text{ steps} \quad (2.2.10)$$

Il numero di passi calcolato viene quindi inviato al motore *stepper* del monocromatore, avviando il suo movimento. Dopo ogni spostamento, l'energia effettiva dei fotoni (calcolata tramite l'equazione 2.2.8 a partire dal valore fornito dall'*encoder*) viene confrontata con l'energia desiderata. Se c'è un errore tra il valore effettivo e quello teorico (causato da un posizionamento imperfetto, dovuto al *backlash* o a tolleranze meccaniche del sistema), viene attivato un algoritmo di correzione. Questo *feedback* consiste in piccoli aggiustamenti alla posizione del motore *stepper*, determinati dalla differenza tra i valori effettivi e teorici dell'*encoder*. Questo processo iterativo continua finché l'energia effettiva dei fotoni non corrisponde all'energia desiderata entro una tolleranza accettabile (che nel nostro caso è pari a 5 meV). L'algoritmo appena descritto è riassunto nel diagramma di flusso in Figura 2.19.

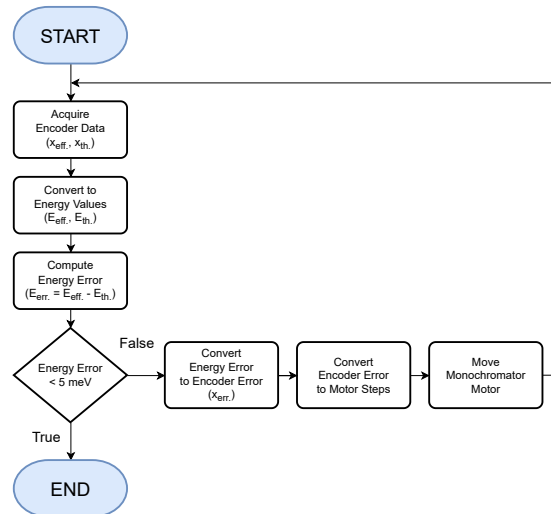


Figura 2.19: Diagramma di flusso dell'algoritmo di correzione sviluppato

2.3 Stazioni sperimentali di APE-HE

L'attività di ricerca della linea di luce APE-HE è focalizzata principalmente sullo studio e sulla ricerca, attraverso la radiazione di sincrotrone, delle proprietà elettroniche e magnetiche di superfici, interfacce e nanostrutture [32] e sulle proprietà fisico-chimiche dei materiali impiegati nei campi della catalisi, assorbimento e energetici [33]. A tale scopo, questa linea è organizzata in due stazioni sperimentali distinte:

- UHV (*Ultra-High Vacuum*);
- AP (*Ambient Pressure*).

La principale tecnica impiegata da entrambe le stazioni sperimentali è la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS), descritta nel prossimo paragrafo.

2.3.1 Spettroscopia XAS

L'assorbimento di una radiazione elettromagnetica è un fenomeno che può essere sfruttato in una vasta gamma di applicazioni, fornendo un'enorme quantità di informazioni sulle proprietà fisiche e chimiche di un materiale. Tale processo dipende dall'energia dei fotoni della radiazione incidente; i raggi X, in particolare, sono in grado di interagire con gli elettroni più interni del materiale (chiamati elettroni di *core*): l'assorbimento del fotone comporta l'eccitazione elettronica dell'elettrone di *core* verso un orbitale molecolare vuoto, creando una *lacuna*. Pertanto, uno spettro di assorbimento di raggi X (ovvero una scansione dell'intensità dell'assorbimento in un intervallo definito di energie di fotoni) acquisito in prossimità di una soglia di assorbimento specifica fornisce una rappresentazione della struttura elettronica degli stati vuoti dell'atomo assorbente, relativa a specifiche transizioni elettroniche.

La spettroscopia XAS misura il *coefficiente di assorbimento* μ di un campione in funzione dell'intensità della radiazione incidente (I_0), secondo la legge di *Lambert-Beer*:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (2.3.1)$$

dove x è lo spessore del campione e I è l'intensità della radiazione trasmessa [34]. All'aumentare dell'energia dei fotoni, il coefficiente di assorbimento

diminuisce; se l'energia dei fotoni è prossima all'energia di legame degli elettroni di *core* si osserva un improvviso aumento dell'assorbimento, dando luogo ad una *soglia di assorbimento*, come mostrato in Figura 2.20.

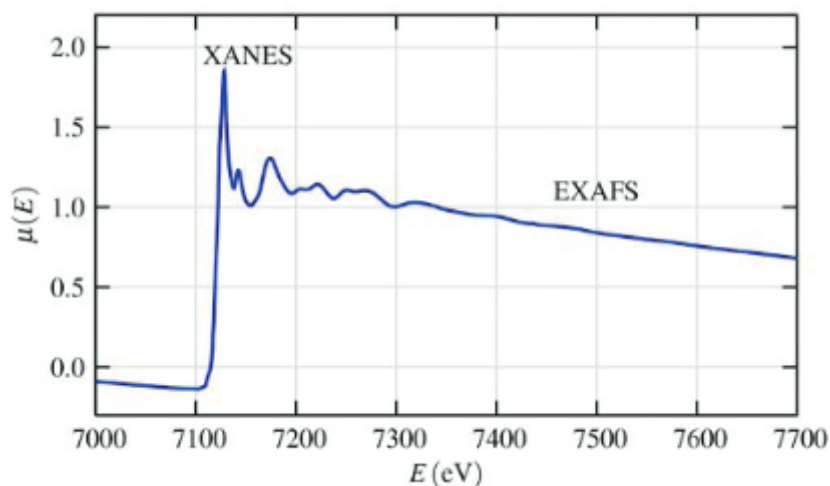


Figura 2.20: Spettro XAS di un ossido ferroso (FeO) diviso in due regioni: NEXAFS e EXAFS [35]

Come mostrato in Figura 2.20, a seconda dell'energia dei fotoni, lo spettro XAS è suddiviso in due regioni: lo spettro NEXAFS (o XANES) (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*), che copre l'intervallo energetico che va da pochi eV prima della soglia di assorbimento fino a circa 50 eV dopo di essa, e lo spettro EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), che va dal limite superiore della regione NEXAFS fino a poche centinaia di eV sopra la soglia di assorbimento. La tecnica EXAFS fornisce principalmente informazioni sulla disposizione atomica e sulla geometria locale ed è utile per studiare le distanze interatomiche e il coordinamento degli atomi, permettendo di ottenere un quadro della struttura reticolare del materiale. D'altro canto la tecnica NEXAFS, che è quella impiegata sulla linea APE-HE, offre informazioni più chimiche e elettroniche. Questa tecnica si concentra sulla struttura fine vicino alle soglie di assorbimento, rivelando dettagli sulla chimica degli atomi e sui legami presenti. La forma dello spettro NEXAFS riflette la densità degli stati elettronici e le interazioni chimiche nel materiale, fornendo un'analisi più dettagliata della natura dei legami chimici.

Ogni elettrone di *core* può generare una diversa soglia di assorbimento, a seconda del suo punto di partenza energetico nella struttura elettronica. Pertanto, variando l'energia dei fotoni incidenti, è possibile selezionare una singola soglia di assorbimento. Poiché le soglie di assorbimento degli elementi sono per lo più energeticamente separati, anche in un campione costituito da diversi elementi chimici è possibile isolare lo spettro XAS di un singolo elemento. Inoltre, è possibile identificare diverse soglie di assorbimento per lo stesso elemento, a seconda di qual è il livello di *core* iniziale dell'eccitazione; a tale scopo IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) ha definito una nomenclatura per le soglie di assorbimento, come mostrato nella Tabella 2.1. Ad esempio, un'eccitazione elettronica dall'orbitale $1s$ da origine ad una soglia di assorbimento K .

Tabella 2.1: Nomenclatura IUPAC delle soglie di assorbimento tipicamente misurate su APE-HE [36]

Soglia	Configurazione elettronica	Soglia	Configurazione elettronica
K	$1s^{-1}$	M_1	$3s^{-1}$
L_1	$2s^{-1}$	M_2	$3p_{1/2}^{-1}$
L_2	$2p_{1/2}^{-1}$	M_3	$3p_{3/2}^{-1}$
L_3	$2p_{3/2}^{-1}$	M_4	$3d_{3/2}^{-1}$
		M_5	$3d_{5/2}^{-1}$

Sperimentalmente, il coefficiente di assorbimento μ può essere determinato dal rapporto tra le intensità del fascio con e senza il campione. Il campione viene irradiato con raggi X monocromatizzati, la cui energia viene scansionata in un intervallo di alcuni eV attorno alla soglia di assorbimento di un elemento chimico. Quando il fascio di fotoni colpisce il campione, l'elettrone di *core* viene eccitato verso un orbitale molecolare vuoto, creando una lacuna. Successivamente, questa lacuna verrà riempita attraverso due processi distinti: la *fluorescenza* (processo radiativo) e l'*emissione Auger* (processo non-radiativo).

Il fenomeno di fluorescenza ha luogo nel momento in cui si ha l'emissione di un fotone dovuta all'effetto fotoelettrico. L'effetto fotoelettrico si ha quan-

do un fotone di energia $h\nu$ interagisce con un elettrone di un atomo di un materiale la cui energia di legame E_b (*binding energy*) è minore di quella del fotone incidente. In questo tipo di meccanismo, il fotone cede completamente la sua energia all'elettrone, il quale si libera dall'orbitale dell'atomo e acquisisce un'energia cinetica E_k pari a:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (2.3.2)$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza e E_b è l'energia di legame dell'elettrone nel suo orbitale [34]. La lacuna viene successivamente riempita da un elettrone degli orbitali esterni e in questo processo si può avere l'emissione di un fotone che è appunto il fenomeno di fluorescenza (Figura 2.21) oppure si può avere un'ulteriore emissione di un elettrone (Figura 2.22). Quest'ultimo processo viene chiamato emissione *Auger*.

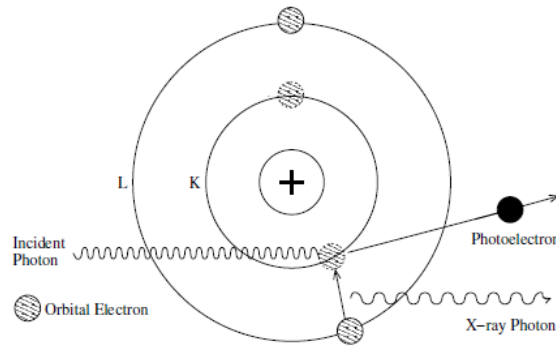


Figura 2.21: Fluorescenza [34]

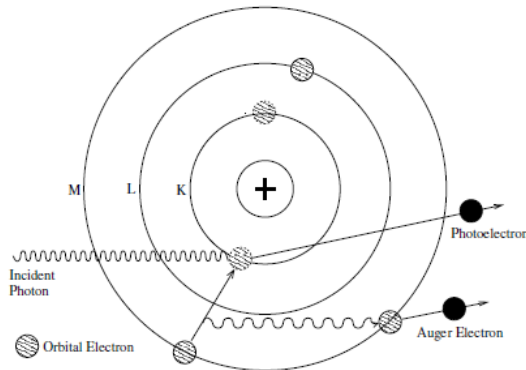


Figura 2.22: Emissione *Auger* [34]

Il metodo più diretto per misurare gli spettri XAS è la modalità di acquisizione in *trasmissione*, schematizzata in Figura 2.23. In questa modalità, il coefficiente di assorbimento μ viene ricavato applicando la legge di *Lambert-Beer*, descritta dall'equazione 2.3.1, misurando le intensità del fascio di fotoni prima e dopo il campione mediante camere di ionizzazione, posizionate rispettivamente prima e dopo il campione.



Figura 2.23: Modalità di acquisizione in trasmissione

Tipicamente, la modalità di acquisizione in trasmissione viene utilizzata con raggi X duri, poiché per i raggi X molli l'elevata sezione d'urto richiederebbe campioni molto sottili. Inoltre, poiché i raggi X duri penetrano in profondità nel campione, questa tecnica non è sensibile alla superficie, rendendola pertanto meno adatta per studi sulla fisica delle superfici. Per superare tale limitazione, è possibile utilizzare altre due modalità di misura: la *fluorescence yield* (FY) e la *electron yield* (EY). La modalità FY, schematizzata in Figura 2.24, prevede il rilevamento dei fotoni emessi a seguito dell'effetto di fluorescenza, solitamente mediante l'uso di un fotodiodo.

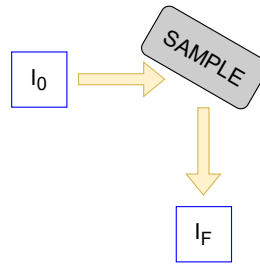


Figura 2.24: Modalità di acquisizione in *fluorescence yield* (FY)

La modalità EY, schematizzata in Figura 2.25, differisce dalla modalità FY in quanto consiste nel rilevamento degli elettroni emessi. Questa modalità può essere ulteriormente suddivisa in due sotto-modalità: *partial electron yield* (PEY), in cui gli elettroni emessi vengono rilevati solo all'interno di una specifica finestra energetica, e *total electron yield* (TEY), dove vengono rilevati tutti gli elettroni: fotoelettroni, Auger e secondari [37].

Tutti gli spettri NEXAFS acquisiti dalla linea APE-HE sono ottenuti in modalità TEY, misurando la corrente di riempimento che compensa questo flusso di carica. Questa tecnica si rivela molto pratica, poiché richiede unicamente un picoamperometro collegato alla superficie del campione per effettuare le misure.

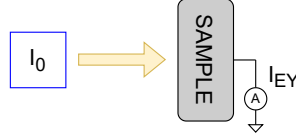


Figura 2.25: Modalità di acquisizione in *electron yield* (EY)

Nello specifico, durante ogni acquisizione XAS, sulla linea APE-HE vengono misurate tre correnti diverse contemporaneamente:

- *sample* (I_S);
- *mesh* (I_M);
- *reference* (I_R).

La corrente I_S rappresenta la corrente di riempimento misurata dal campione in seguito all'interazione con il fascio di fotoni.

La corrente I_M è la corrente misurata prima di raggiungere il campione. Questa corrente viene misurata in modalità TEY da una retina di tantalio (Ta) ricoperta da 200 nm di oro (Au) posta lungo il cammino ottico del fascio, a monte della camera sperimentale. Gli spettri delle armoniche dell'ondulatore APPLE-II di APE-HE (mostrate in Figura 2.4) vengono acquisite proprio da questa retina e sono proporzionali all'intensità del fascio di fotoni prima dell'interazione con il campione.

Sperimentalmente, per ogni punto dello spettro, si calcola il rapporto tra la corrente I_S misurata dal campione e la corrente I_M misurata dalla *mesh*:

$$I_{S/M} = \frac{I_S}{I_M} \quad (2.3.3)$$

Infine, la corrente I_R viene misurata in modalità TEY da un campione di riferimento costituito da una polvere, posta anch'essa a monte della camera

sperimentale. Questa polvere contiene la maggior parte degli elementi analizzati su APE-HE, coprendo così l'intero intervallo di energie dei fotoni. Il suo spettro viene usato per allineare gli spettri ottenuti durante le misure, per avere un riferimento sul valore assoluto dell'energia dei fotoni. In Figura 2.26 vengono riportati gli spettri di alcuni elementi misurati dalla *reference*.

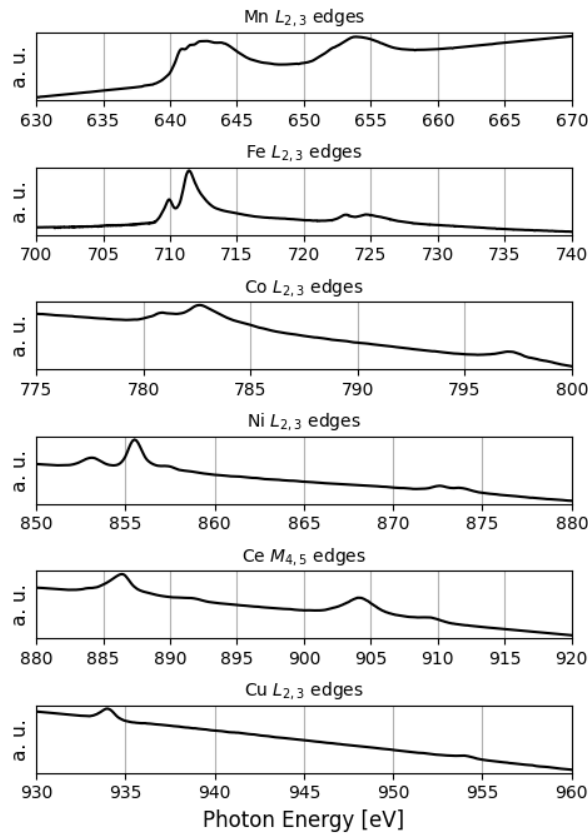


Figura 2.26: Scansione degli spettri degli elementi comunemente analizzati su APE-HE misurati dalla *reference*. Per ogni elemento viene indicata la soglia di assorbimento acquisita e l'intervallo di energie in cui si trova

L'obiettivo, quindi, è analizzare lo stato chimico dei metalli di transizione mediante lo studio delle soglie L e M con i raggi X molli, poiché queste soglie sono molto sensibili alle interazioni tra metalli e leganti. Esse rivestono un grande interesse in diversi processi chimici e non possono essere esplorate con i raggi X duri.

Un altro aspetto non trascurabile per le misure XAS è l'utilizzo dell'ondulatore come sorgente di fotoni per la linea di luce. Rispetto ai *wigglers* e ai *bending magnets* che hanno il vantaggio di generare uno spettro continuo, in presenza di ondulatori sono possibili due approcci diversi per le scansioni XAS: o un movimento sincrono del monocromatore e della *gap* dell'ondulatore, oppure una scansione del monocromatore a *gap* fissa dell'ondulatore. La prima soluzione garantisce un flusso elevato e idealmente costante lungo tutto lo spettro, con una struttura spaziale del fascio quasi lineare, a patto di avere un movimento sincrono tra il monocromatore e l'ondulatore (non realizzabile al momento su APE-HE). La seconda soluzione è più facile da implementare, poiché il controllo dell'ondulatore non è coinvolto durante la scansione del monocromatore, ma soffre della limitata banda energetica e della struttura spaziale non lineare del fascio, che cambia durante la scansione. Tuttavia, per scansioni non superiori a poche decine di eV, questo difetto non compromette il risultato finale.

Come si vedrà nel paragrafo riguardante il software di controllo sviluppato, una volta scelta la *gap* dell'ondulatore, gli spettri XAS vengono acquisiti muovendo il monocromatore (e quindi variando l'energia dei fotoni) a passi discreti. Ad ogni energia vengono acquisite simultaneamente le tre correnti I_S , I_M e I_R , ripetendo questa operazione per l'intero intervallo di energie considerato. Questa modalità di scansione energetica viene chiamata *step-mode* e, come vedremo, sebbene sia semplice da implementare, presenta alcuni limiti che la rendono inadeguata per gli esperimenti condotti su APE-HE, necessitando quindi di altre strategie per la scansione.

2.3.2 UHV

L'*end station* UHV è una camera in ultra-alto vuoto (UHV) in cui il campione da analizzare viene posizionato su un manipolatore con quattro gradi di libertà (traslazioni motorizzate lungo gli assi x , y e z , e rotazione manuale di un angolo $\theta(z)$ attorno all'asse z). Questo manipolatore è dotato di tre *stage* per la caratterizzazione del campione: lo *stage* a bassa temperatura (LT), che può essere raffreddato fino a 50 K durante le misure; lo *stage* ruotabile, in cui il campione può essere ruotato di un angolo $\phi(x)$ attorno

all'asse x parallelo al fascio di fotoni; e lo *stage* ad alta temperatura (HT), che può essere riscaldato fino a 500 K durante la misura. Il manipolatore della camera UHV viene mostrato in Figura 2.27.

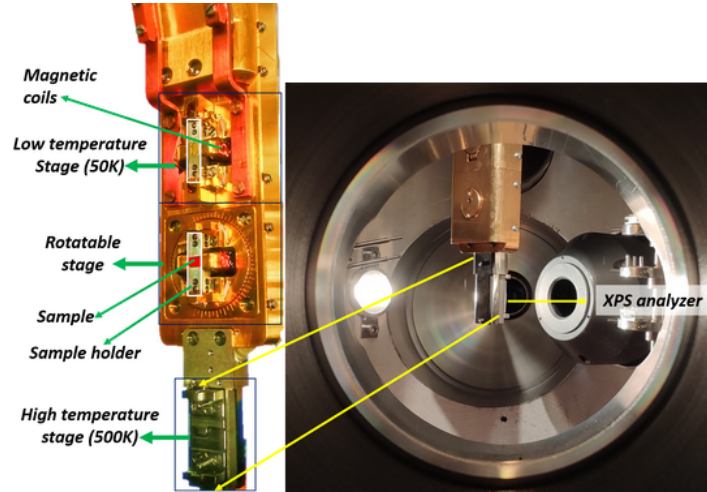


Figura 2.27: Manipolatore della camera UHV di APE-HE [32]

L'intera camera UHV è stata progettata per essere insensibile alle vibrazioni e presenta una schermatura interna ai campi magnetici esterni in μ -metal, una lega di nichel (Ni) e ferro (Fe) con un'elevata permeabilità magnetica. Questa schermatura è necessaria poiché anche valori del campo magnetico pari a frazioni di mT sono sufficienti a influenzare la traiettoria degli elettroni negli esperimenti di fotoemissione, compromettendone la risoluzione energetica. Considerando che l'intensità del campo magnetico terrestre è dell'ordine di 0.05 mT, è evidente l'esigenza di schermare il sistema.

Ogni *stage* del manipolatore è dotato di due contatti elettrici indipendenti, portati all'esterno della camera UHV, che consentono di applicare un campo elettrico al campione mediante l'applicazione di una tensione (fino a 500 V), mentre si acquisisce contemporaneamente il segnale TEY proveniente dallo stesso. In questo caso, la corrente generata dal campo elettrico potrebbe sovrastare il segnale TEY reale. Per superare questa limitazione, è possibile misurare il segnale TEY non più come corrente di riempimento, ma fisicamente rilevando gli elettroni fotoemessi dal campione che viaggiano nel vuoto della camera grazie a dispositivi detti *channeltron* e successivamente contati da un contatore elettronico.

Come mostrato in Figura 2.27, è possibile applicare impulsi magnetici nel piano della superficie del campione. Nello *stage* LT e in quello ruotabile, viene utilizzata una bobina montata sul manipolatore, le cui spire possono generare campi magnetici fino a 700 Oe (70 mT). L'*end station* UHV è quindi completamente attrezzata per la caratterizzazione in *operando* dei campioni, dove vengono effettuati esperimenti di spettroscopia con una combinazione di campi elettrici e magnetici applicati.

Le tecniche sperimentali utilizzate per tale caratterizzazione sono la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) e il dicroismo circolare magnetico a raggi X (XMCD). Inoltre, è utilizzata anche la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), la quale non verrà trattata nel corso di questo capitolo poiché non viene gestita dal software di controllo sviluppato.

2.3.3 AP

L'*end station* AP è una camera in vuoto (10^{-5} mbar) ospitante una cella di reazione [38] per lo studio, in condizioni di pressione ambiente (*ambient pressure*), della dinamica e dei meccanismi delle reazioni chimiche che si verificano sulla superficie del campione da analizzare [33].

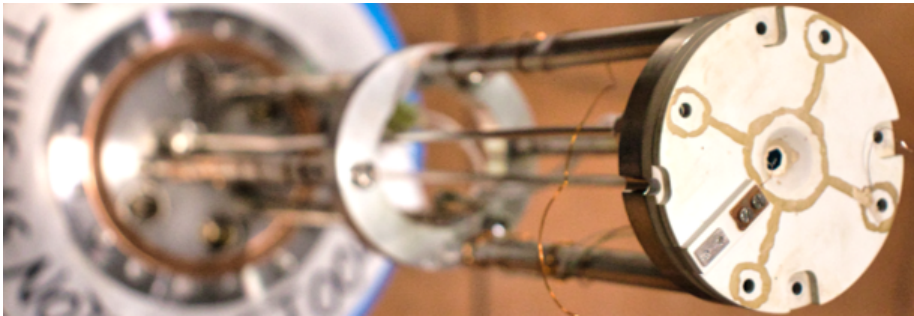


Figura 2.28: Cella di reazione per le misure *ambient pressure* [33]

In Figura 2.29 viene mostrata la camera dedicata alle misure AP ospitante la cella di reazione, mostrata in Figura 2.28. Il piano su cui è montata la cella può essere spostato lungo le direzioni x e y per garantire un allineamento preciso fra la cella di reazione e il fascio di fotoni.

L'acquisizione degli spettri XAS in condizioni di pressione ambiente impone severi vincoli sperimentali: la pressione all'interno della cella di reazione

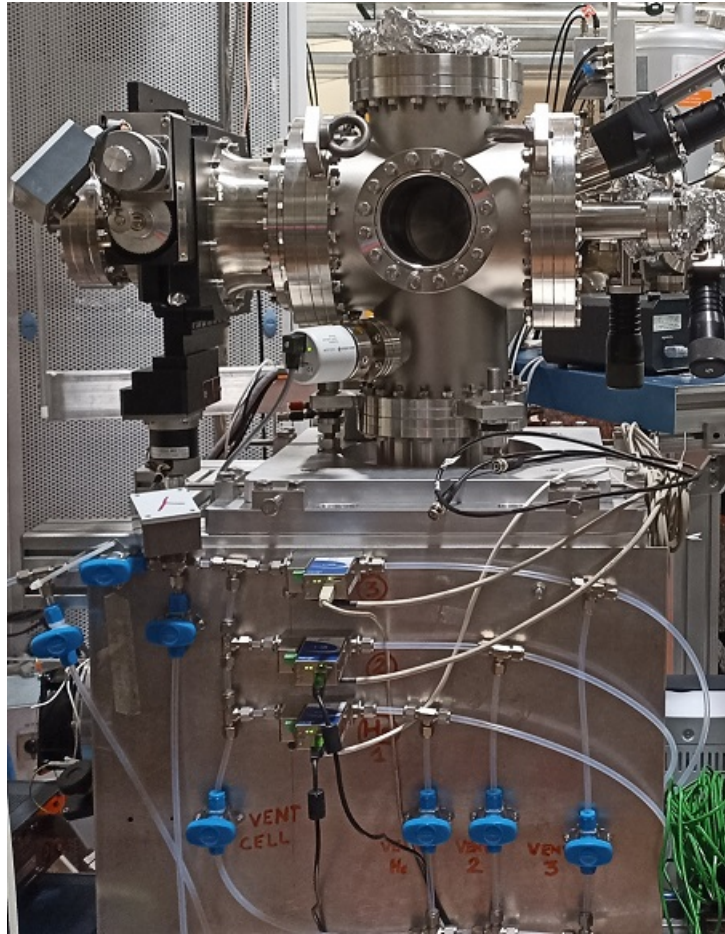


Figura 2.29: Camera dedicata alle misure *ambient pressure* [33]

deve raggiungere 1 bar per studiare i processi chimici e le loro cinetiche in condizioni realistiche (ovvero di *ambient pressure*). Tuttavia, ciò deve essere compatibile con la modalità di operazione della linea di luce, che, utilizzando raggi X molli, richiede che l'intero sistema sia mantenuto in UHV. A tale scopo, prima della camera AP sono state installate tre valvole dedicate a separare il vuoto della camera sperimentale dal vuoto UHV della linea di luce, schematizzate in Figura 2.30.

Le valvole 1 e 3 sono valvole a saracinesca (*gate valves*); pertanto, una volta chiuse, oltre a preservare il vuoto richiesto nelle diverse sezioni, bloccano completamente il passaggio del fascio di fotoni. La valvola 2 contiene invece una finestra costituita da un *array* 4x4 di membrane di nitrato di silicio

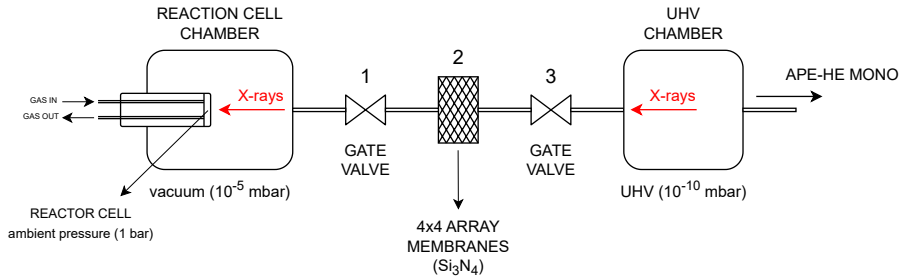


Figura 2.30: Schema semplificato delle valvole e delle pressioni dell'*end station* AP

(Si_3N_4), spesse 50 nm. Queste membrane sono utilizzate per separare il vuoto tra la camera AP (10^{-5} mbar) e la camera UHV (10^{-10} mbar), senza bloccare il passaggio del fascio di fotoni. Le membrane sono in nitruro di silicio perché presentano una buona trasmissione nell'intervallo dei raggi X molli (40% - 80%) [38]. Il principale svantaggio di queste membrane è che, utilizzandole, non è possibile acquisire la soglia di assorbimento K dell'azoto (N), poiché essa è coperta dall'assorbimento della finestra di Si_3N_4 .

In fase di misura, le valvole 1 e 3 devono essere aperte mentre la valvola 2 contenente le membrane deve essere chiusa. Viceversa, ad esempio quando si vuole cambiare il campione o in generale fare un intervento sul *setup*, le valvole 1 e 3 devono essere chiuse mentre la valvola 2 contenente le membrane deve essere aperta.

In Figura 2.31 viene riportato lo schema in sezione della cella di reazione insieme allo schema elettrico per misurare il segnale TEY.

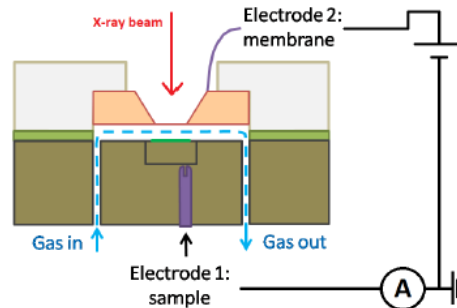


Figura 2.31: Schema in sezione semplificato della cella di reazione

Notiamo anche qui la presenza di una membrana (tipicamente spessa 100 nm), fatta anche in questo caso di Si_3N_4 , usata per separare pressione della sezione interna della cella di reazione (1 bar) da quella della camera (10^{-5} mbar), senza bloccare il passaggio del fascio di fotoni. Come mostrato in Figura 2.31, all'interno del reattore è possibile iniettare dei gas che reagiscono con la superficie del campione. Simultaneamente, il fascio di fotoni attraversa la membrana e lo strato di gas, colpendo la superficie del campione, che assorbe la radiazione emettendo successivamente elettroni. Questi vengono accelerati via dal campione applicando una tensione di polarizzazione positiva alla membrana, misurando poi la corrente di riempimento dal campione. Tuttavia, nei processi catalitici, è comune riscaldare il campione utilizzando un riscaldatore ceramico in diretto contatto con esso. Questo riscaldamento induce una corrente nell'ordine dei pA, dovuta agli elettroni creati per effetto termico, generando rumore elettrico sulla misura. Per mitigare questo effetto, il campione viene polarizzato negativamente, e il segnale TEY viene quindi raccolto dalla membrana.

La temperatura del campione può essere aumentata da temperatura ambiente (RT) fino a 500 °C, grazie a un riscaldatore ceramico piatto posizionato sotto il campione; la temperatura viene letta da una termocoppia di tipo K in contatto con il portacampione.

Per quanto riguarda il circuito del gas, è possibile l'iniezione di una miscela di tre gas diversi a 1 bar di pressione con diversi flussi (tra 0 e 50 ml/min). Ogni ramo è dotato di un flussimetro controllabile da remoto che serve a regolare tali flussi.

2.4 APE-HE Control Software 2.0

Il software di controllo e acquisizione realizzato nell'ambito di questo lavoro di dottorato si chiama *APE-HE Control Software 2.0*. Questo software è stato sviluppato tramite il linguaggio di programmazione visuale LabVIEW della *National Instruments*. L'obiettivo di questo software è di fornire un'interfaccia grafica *user-friendly* con cui si possa gestire l'intera linea di luce. Per questo deve essere di facile utilizzo e deve essere in grado di gestire in *background* diversi processi che interagiscono con la *beamline*. Come

anticipato nei paragrafi precedenti, questo software deve controllare diversi strumenti eterogenei e includere diverse funzionalità, che possono essere sostanzialmente suddivise in quattro categorie:

- calibrazione;
- diagnostica;
- acquisizione;
- salvataggio dati.

2.4.1 Strumentazione

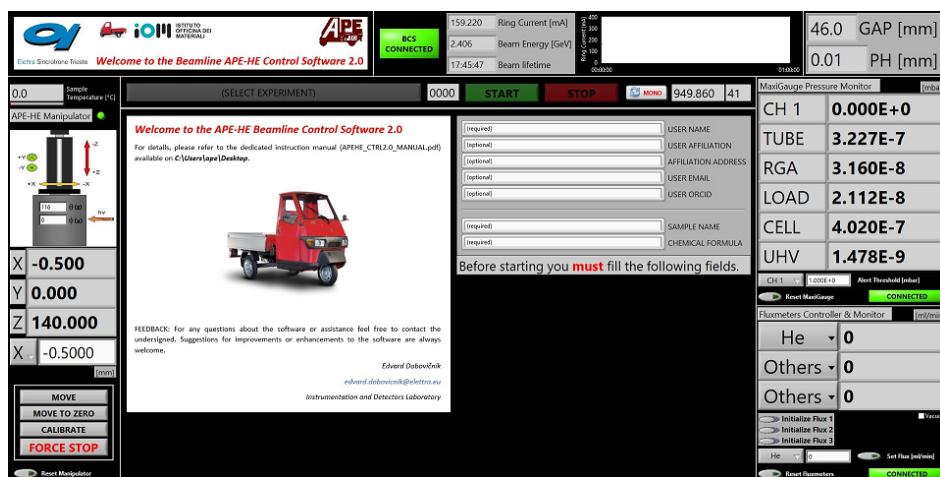


Figura 2.32: Schermata iniziale del software di controllo di APE-HE

In Figura 2.32 viene mostrata la schermata iniziale che compare all'avvio del software. All'avvio, per poter proseguire con le attività, l'utente deve per prima cosa compilare un *form* inserendo nei campi le informazioni richieste per poter identificare l'esperimento in corso (nome utente, affiliazione, indirizzo affiliazione, indirizzo e-mail, identificatore ORCID, nome del campione e formula chimica).

La schermata principale del software, come mostrato in Figura 2.32, è suddivisa in diverse sezioni, alcune dedicate al controllo e altre alla diagnostica. La sezione in alto a destra è dedicata alla visualizzazione (a fini diagnostici) delle informazioni principali relative all'anello di accumulazione di Elettra,

ovvero la corrente d'anello, l'energia degli elettroni e il tempo di vita degli elettroni, oltre ai parametri dell'ondulatore di APE-HE, ovvero la *gap* verticale (g) e la fase longitudinale (Z_s). In Figura 2.33 viene mostrata questa sezione mentre l'anello di accumulazione di Elettra è operativo. Al contrario, la Figura 2.34 mostra la situazione in cui l'anello non è operativo a causa di un evento di *beam dump*, ovvero una "caduta" del fascio di elettroni.



Figura 2.33: Sezione dedicata alle informazioni dell'anello accumulazione di Elettra in condizioni operative della macchina



Figura 2.34: Sezione dedicata alle informazioni dell'anello accumulazione di Elettra in condizioni non operative della macchina. L'evento di *beam dump* viene segnalato da una corrente d'anello improvvisamente nulla

Tali parametri vengono acquisiti periodicamente ogni 1300 ms dal BCS di Elettra tramite un protocollo dedicato TCP/IP, secondo uno schema del tutto analogo a quello illustrato in Figura 2.3.

L'altra sezione dedicata alla diagnostica si concentra sul monitoraggio delle pressioni delle *end stations* di APE-HE. Le pressioni (esprese in mbar) rilevate riguardano principalmente la camera UHV, monitorata da due sensori (indicati con UHV e RGA) e la camera ospitante la cella di reazione per gli esperimenti *ambient pressure* (indicata con CELL). Inoltre, vengono rilevate altre due pressioni: quella nel tubo che collega la camera UHV e la camera *ambient pressure* (indicata con TUBE) e la pressione della cameretta di scambio (*load lock*) utilizzata per caricare i campioni nella camera UHV, senza comprometterne le condizioni di ultra-alto vuoto (indicata con LOAD). Per l'acquisizione di tali pressioni è stato impiegato un lettore di pressione della Pfeiffer Vacuum modello TPG256A [39], interfacciato con il software di controllo tramite seriale RS-232. All'avvio del software viene stabilita la

connessione con lo strumento e, una volta instaurata la connessione, le pressioni vengono acquisite periodicamente ogni 1000 ms e visualizzate tramite gli indicatori sul pannello frontale del software, mostrati in Figura 2.35.

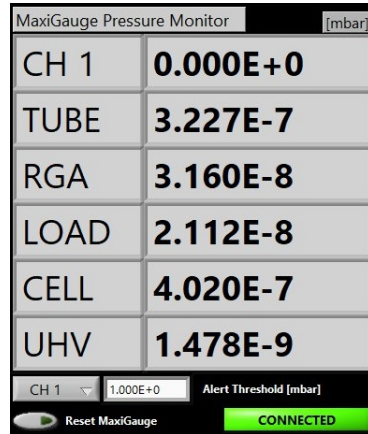


Figura 2.35: Sezione dedicata al monitoraggio delle pressioni delle *end stations* di APE-HE (il canale 1 non è utilizzato al momento)

Come mostrato in Figura 2.35, è presente un indicatore di connessione. Inoltre, per ciascun sensore, è possibile impostare una soglia software che attiva un lampeggio dell'indicatore se la pressione misurata supera un valore considerato di rischio per l'incolumità del sistema sperimentale, segnalando un'anomalia.

In modo del tutto analogo, per il monitoraggio e per la regolazione dei flussi dei gas utilizzati negli esperimenti con la cella di reazione sono stati impiegati degli flussimetri della MKS Instruments modello MF1 [40], interfacciati con il software di controllo tramite seriale USB. Anche in questo caso, una volta instaurata la connessione, tali flussi (espressi in ml/min) vengono acquisiti periodicamente (se abilitati) ogni 500 ms e visualizzati tramite gli indicatori sul pannello frontale del software, mostrati in Figura 2.36.

Come mostrato in Figura 2.36, anche qui è presente un indicatore di connessione. Inoltre, per ciascun flussimetro, è possibile impostarne il flusso e indicare il tipo di gas (He, Ar, N₂, O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, altro). Se le misure vengono fatte in assenza di gas, in condizioni di vuoto all'interno della cella di reazione, è possibile indicarlo selezionando l'opzione *Vacuum*.

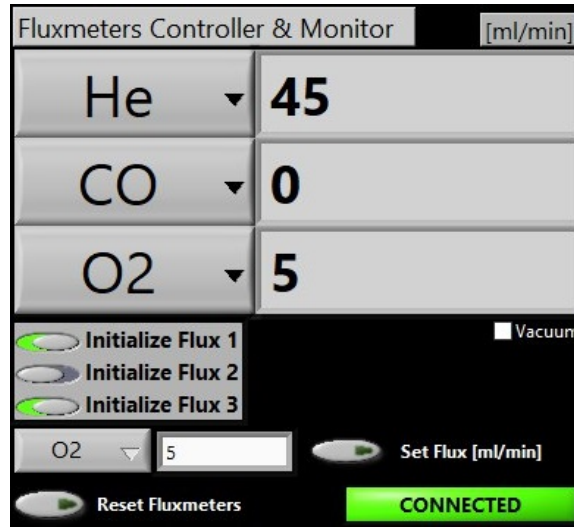


Figura 2.36: Sezione dedicata al monitoraggio e la regolazione dei flussi dei gas iniettati nella cella di reazione negli esperimenti *ambient pressure*

La movimentazione del campione è realizzata mediante motori *stepper* della Mclellan (serie HS e HSX) [41, 42], azionati da un *controller* dello stesso marchio, modello PM600 [43], interfacciato con il software di controllo tramite seriale RS-232. Tali motori muovono un manipolatore con quattro gradi di libertà, in cui gli assi x , y e z sono gestiti dal software di controllo durante le misure nella camera UHV. Nella camera AP, invece, gli stessi motori muovono un piano a due gradi di libertà (assi x e y ortogonali alla direzione del fascio di fotoni) in maniera analoga.

Le posizioni (esprese in mm) possono essere impostate dal pannello mostrato in Figura 2.37. Dopo aver scelto la coordinata e la posizione, premendo il pulsante MOVE, il software traduce lo spostamento da fare (in mm) in un numero di passi da inviare al *controller* del motore, avviando il suo movimento. La relazione tra il numero di passi del motore e lo spostamento (in mm) è pari a:

$$1 \text{ mm} = 2000 \text{ steps} \quad (2.4.1)$$

È inoltre possibile calibrare la posizione del motore (CALIBRATE) impostando la posizione attuale al valore desiderato. In caso di emergenza, è previsto un pulsante per interrompere immediatamente il movimento del motore (FORCE STOP).

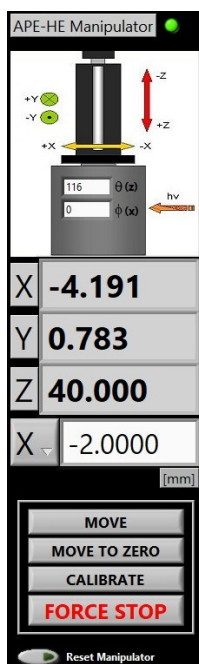


Figura 2.37: Sezione dedicata alla movimentazione del campione. Lo schema semplificato indica il sistema di coordinate della camera UHV: gli assi y e z sono ortogonali, mentre l'asse x è parallelo al fascio di fotoni

Quella descritta finora è la schermata iniziale comprendente tutte le sezioni che sono sempre visibili all'utente. Per il passaggio tra le varie schermate, descritte nei paragrafi che seguono, si utilizza il menù a tendina mostrato in Figura 2.38.

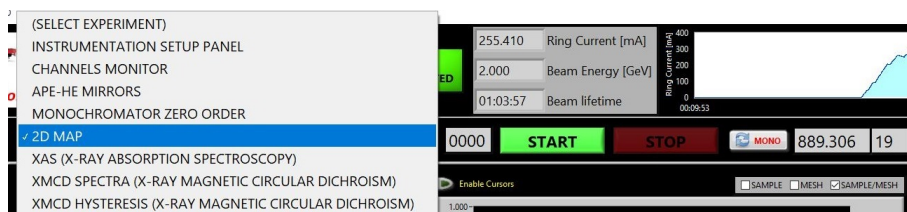


Figura 2.38: Sezione generica dedicata alla selezione della schermata e all'avvio dell'esperimento

In questa sezione inoltre sono presenti degli indicatori che forniscono le informazioni relative al fascio di fotoni, tra cui l'energia dei fotoni (espressa in eV) e l'apertura della fenditura di uscita (espressa in μm).

L'energia dei fotoni, come già anticipato nel paragrafo riguardante il monocromatore, viene letta misurando l'estensione x della vite che muove la meccanica del monocromatore. Tale estensione (espressa in mm) viene acquisita direttamente tramite seriale RS-232 dall'*encoder* Heidenhain modello ND 1100 [31]. L'apertura della fenditura di uscita, modificata manualmente, viene acquisita tramite TCP-IP dall'*encoder* GEFTRAN modello 2850T [26]. Tali parametri del fascio non vengono letti periodicamente ma solo inviando un comando apposito di campionamento dei parametri mediante la pressione del pulsante MONO.

Nel prosieguo di questo capitolo verranno presentate tutte le funzionalità implementate nel software sviluppato. Prima di procedere, però, esaminiamo il pannello degli strumenti impiegati da tali funzionalità.

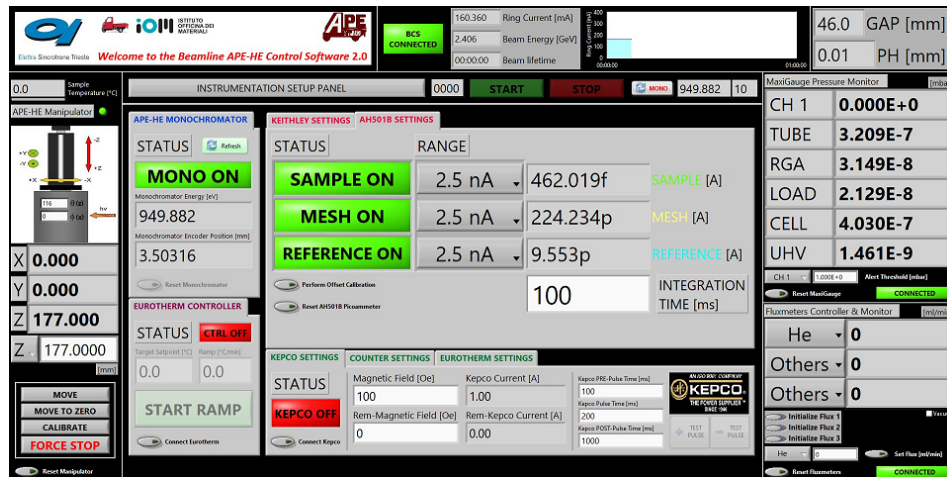


Figura 2.39: Schermata del pannello degli strumenti di APE-HE

Nella schermata in Figura 2.39 sono mostrati i dati del monocromatore acquisiti dall'*encoder* Heidenhain. Tali dati possono essere aggiornati mediante la pressione del pulsante *Refresh*. Nella sezione principale invece sono presenti le letture di corrente dei tre picoamperometri presenti lungo la linea, i quali leggono la corrente di riempimento del campione (I_S), della *mesh* (I_M) e della *reference* (I_R). A tale scopo, vengono impiegati tre picoamperometri (uno per ogni corrente) ed è possibile scegliere i picoamperometri da usare: il picoamperometro predefinito è un Keithley modello 6517B (interfacciato tramite GPIB) [44], usato da tutte le funzionalità implementate. Nel caso

in cui si vuole fare una acquisizione XAS veloce, descritta successivamente, viene impiegato il picoamperometro a quattro canali AH501B (interfacciato tramite Ethernet TCP-IP) [45], prodotto e sviluppato internamente a Elettra. Sebbene sia dotato di quattro canali, è stato deciso di utilizzarne soltanto uno per ogni strumento, impiegando quindi un AH501B per ogni corrente. La scelta di questa strategia è motivata dal fatto che i punti di misura delle tre correnti sono distanti 1.5 metri l'uno dall'altro; la capacità dei cavi BNC (≈ 100 pF/m) in questo caso ha un impatto negativo sulle misure, dove le correnti in gioco si aggirano nell'ordine dei pA.

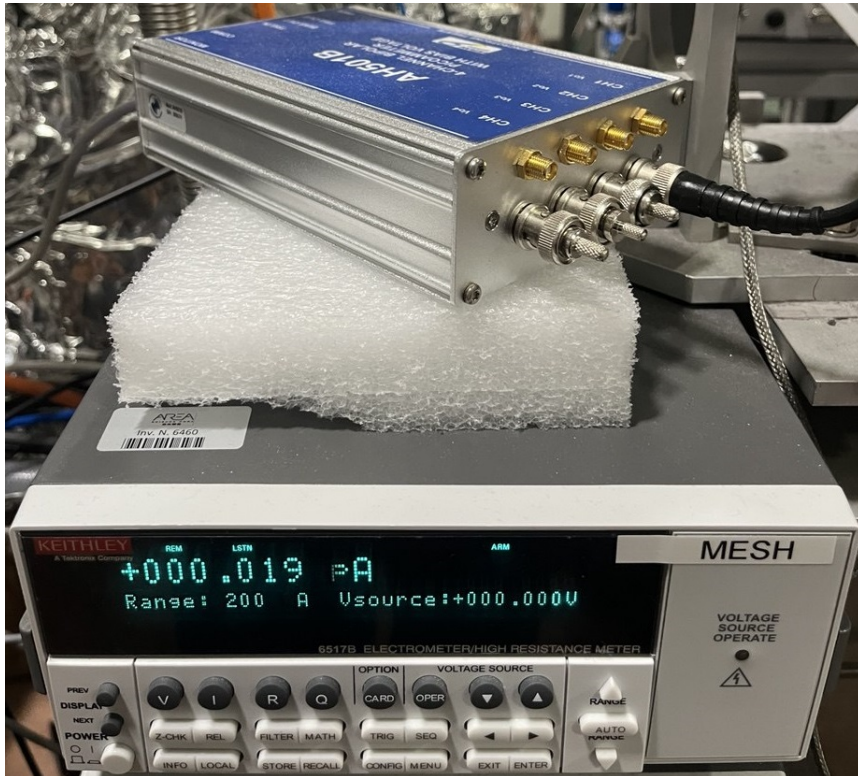


Figura 2.40: Picoamperometri di APE-HE: in alto l'AH501B, in basso il Keithley 6517B

Poiché l'AH501B non dispone di un *display* per la visualizzazione del valore della corrente misurata (Figura 2.40), la lettura e la visualizzazione della corrente sono state integrate nel software di controllo, come mostrato in Figura 2.39.

Per entrambi gli strumenti è possibile selezionare dal software il *range* di misura e impostare il tempo di integrazione. Nel caso dei Keithley, i *range* di misura disponibili sono 10: 20 mA, 2 mA, 200 μ A, 20 μ A, 2 μ A, 200 nA, 20 nA, 2 nA, 200 pA (*default*) e 20 pA. Il tempo di integrazione viene impostato in termini di NPLC (*Number of Power Line Cycles*). Quando si deve misurare una corrente, il rumore causato dalla rete elettrica è sempre presente, insieme a disturbi ad alta frequenza di vario tipo. Poiché questo rumore è periodico, integrare il segnale su un periodo della frequenza di rete (50 Hz, quindi con un periodo di 20 ms) può aiutare a eliminarlo. Pertanto, l'NPLC determina quanti periodi a 50 Hz verranno utilizzati per integrare il segnale da misurare e può assumere valori interi tra 1 a 10.

Nel caso dell'AH501B i *range* di misura sono tre: 2.5 mA, 2.5 μ A e 2.5 nA (*default*). Il tempo di integrazione (espresso in ms) in questo caso viene impostato direttamente tramite l'apposito controllo numerico. È inoltre previsto un pulsante per la compensazione della corrente di *offset* equivalente all'ingresso dell'AH501B dovuta al *bias* interno e alle tensioni di *offset* dei componenti. Tale operazione consiste nell'acquisizione di N misure (ad. esempio 10000) da ogni canale (possibilmente non collegato e schermato) ad ogni *range* di misura. L'*offset* calcolato per quel canale a quel determinato *range* è la media aritmetica di queste N misure.

Nel caso delle misure XMCD, descritte nei paragrafi seguenti, è necessario utilizzare un *power supply* bipolare, impiegato per applicare degli impulsi di corrente alla bobina, generando un campo magnetico attraverso le sue spire. Come già anticipato, questa bobina è montata sul manipolatore della camera UHV, dove viene inserito il campione. La relazione tra la corrente indotta nelle spire e il campo magnetico generato, applicato al campione, è stata determinata sperimentalmente con un gaussmetro collocato all'interno della bobina ed è pari a:

$$1 \text{ A} \approx 100 \text{ Oe} = 10 \text{ mT} \quad (2.4.2)$$

A tale scopo, gli impulsi di corrente vengono forniti dal *power supply* bipolare Kepco modello BOP 20-20M da 400 W (interfacciato tramite GPIB) [46], in grado di erogare correnti fino a 20 A. In Figura 2.41 viene mostrato il pannello di controllo di questo strumento, dal quale è possibile configurare

il campo magnetico da applicare al campione (in termini di corrente indotta nelle spire) e il campo magnetico in rimanenza. Inoltre, è possibile impostare la durata dell'impulso di corrente (*Kepeco Pulse Time*, espresso in ms) e i tempi di attesa prima e dopo l'applicazione dell'impulso (*Kepeco PRE-Pulse Time* e *Kepeco POST-Pulse Time*, anch'essi espressi in ms).

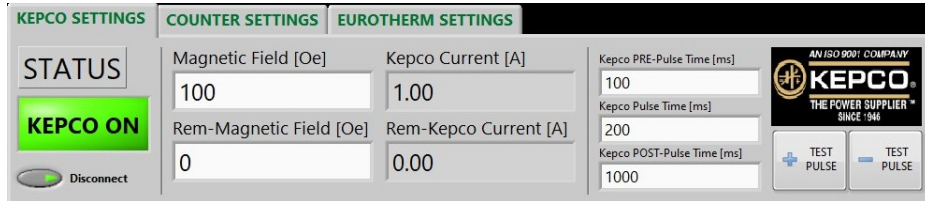


Figura 2.41: Pannello di controllo del *power supply* Kepco



Figura 2.42: *Power supply* Kepco modello BOP 20-20M

In alternativa all'impiego dei picoamperometri, è possibile misurare il segnale TEY dal campione non più in termini di corrente di riempimento, ma fisicamente rilevando gli elettroni fotoemessi dal campione con un *channeltron* installato all'interno della camera UHV, e successivamente contati da un contatore elettronico. Questa modalità è stata implementata per permettere le misure XAS in presenza di campi elettrici applicati al campione, poiché la corrente generata dal campo elettrico potrebbe sovrastare il segnale TEY reale.

A tale scopo, è stato scelto di usare il contatore elettronico Agilent modello 53132A (interfacciato tramite GPIB) [47], in grado di contare gli impulsi provenienti dal *channeltron*. In Figura 2.43 viene mostrato il pannello di controllo di questo strumento, dal quale è possibile impostare il *counting*

time (espresso in ms) e visualizzare il numero di conteggi al secondo. Sono previste inoltre ulteriori impostazioni legate allo stadio di ingresso del contatore, come la *threshold* (espressa in mV) che consente di discriminare tutti gli impulsi inferiori ad una certa soglia, considerati rumore, e l'impedenza di ingresso ($50\ \Omega$ o $1\ \text{M}\Omega$).

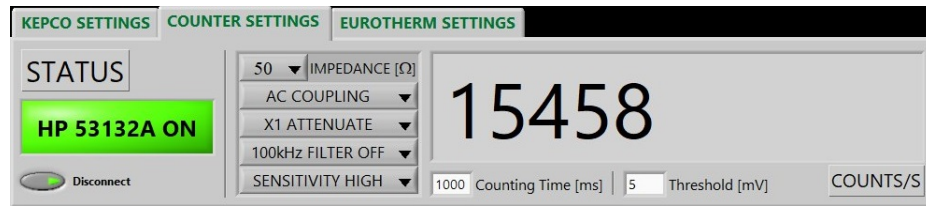


Figura 2.43: Pannello di controllo del contatore Agilent

Negli esperimenti XAS, la temperatura del campione viene letta dalla termocoppia di tipo K e acquisita da un *controller* di temperatura Eurotherm modello 3508 (interfacciato tramite Ethernet TCP-IP) [48]. Questo *controller*, oltre a essere usato per la lettura della temperatura, può essere impiegato in configurazione ad anello chiuso implementando un controllo PID per pilotare il *power supply* responsabile della generazione della corrente indotta nel riscaldatore ceramico piatto situato sotto il campione.

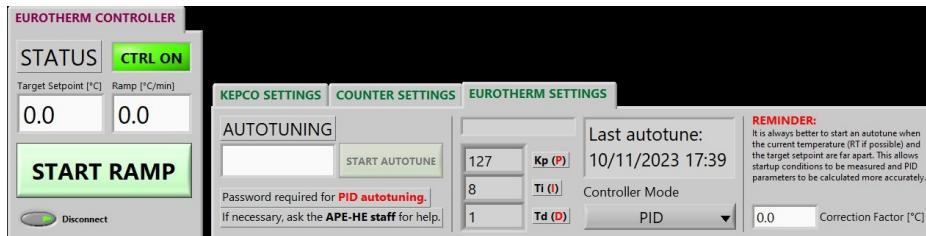


Figura 2.44: Pannello di controllo del *controller* di temperatura Eurotherm

In Figura 2.44 viene mostrato il pannello di controllo di questo strumento, dal quale è possibile impostare un *setpoint* di temperatura (espresso in gradi Celsius) e una rampa per il raggiungimento di tale *setpoint* (espressa in gradi Celsius al minuto). È disponibile anche la funzione di *autotuning*, necessaria per la calibrazione dei parametri PID del *controller*. Questa operazione non è accessibile a tutti gli utenti; pertanto, è necessario inserire una *password* che è riservata esclusivamente ai responsabili della linea.

Tutti gli strumenti introdotti in questo paragrafo vengono controllati dal software di controllo sviluppato secondo un architettura basata su macchine a stati pilotate da una struttura ad eventi. In Figura 2.45 viene riportato il diagramma a blocchi LabVIEW che rappresenta tale architettura.

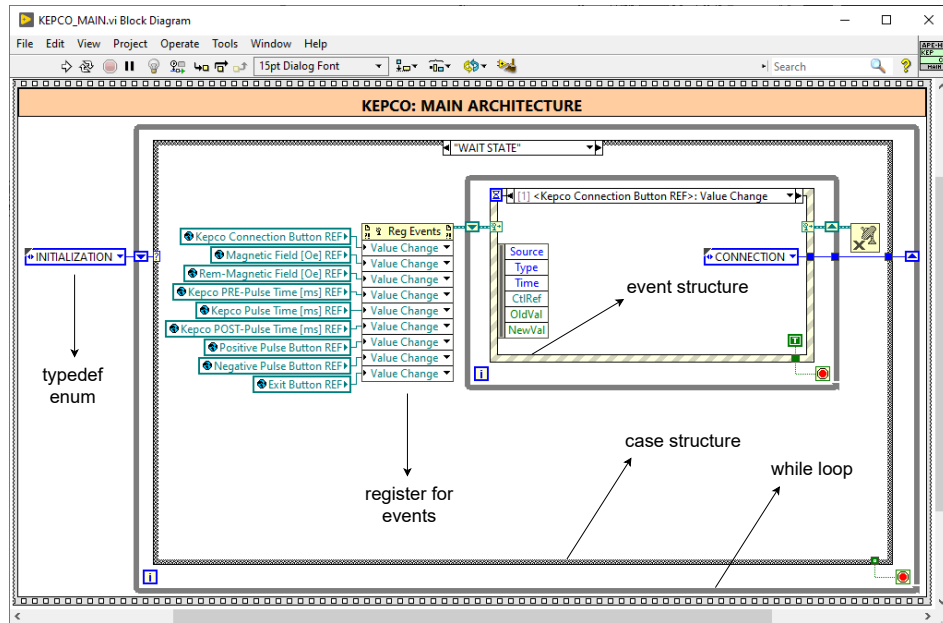


Figura 2.45: Macchina a stati pilotata da una struttura ad eventi implementata in LabVIEW

Il funzionamento di questa architettura si basa su un ciclo *while* principale, all'interno del quale è presente una *case structure*. Ogni *case* rappresenta uno stato della macchina a stati che corrisponde a un comando da inviare allo strumento, che può derivare dalla pressione di un pulsante, dalla modifica di un controllo numerico e da altre azioni provenienti dall'interfaccia utente. Nello stato di attesa (WAIT STATE) è presente un registro contenente tutti gli eventi da registrare pertinenti allo strumento, fungendo da ingresso per il secondo ciclo *while*, relativo alla struttura ad eventi. All'interno di questa struttura, il processo associato allo strumento rimane in attesa, evitando di utilizzare risorse della CPU, fino al verificarsi di un evento dall'interfaccia utente. In tal caso, la struttura ad eventi esce dal ciclo *while* e transita verso lo stato corrispondente all'evento ricevuto, inviando il comando allo strumento ed eseguendo l'operazione richiesta.

2.4.2 Diagnostica e calibrazione

Come già anticipato nel paragrafo precedente, in Figura 2.38 è mostrato il menù a tendina presente nella schermata principale del software di controllo, da cui è possibile selezionare l'esperimento da eseguire. Oltre agli esperimenti, discussi nei paragrafi successivi, sono state implementate altre funzionalità dedicate alla diagnostica e alla calibrazione della linea di luce.

2.4.2.1 Channels Monitor

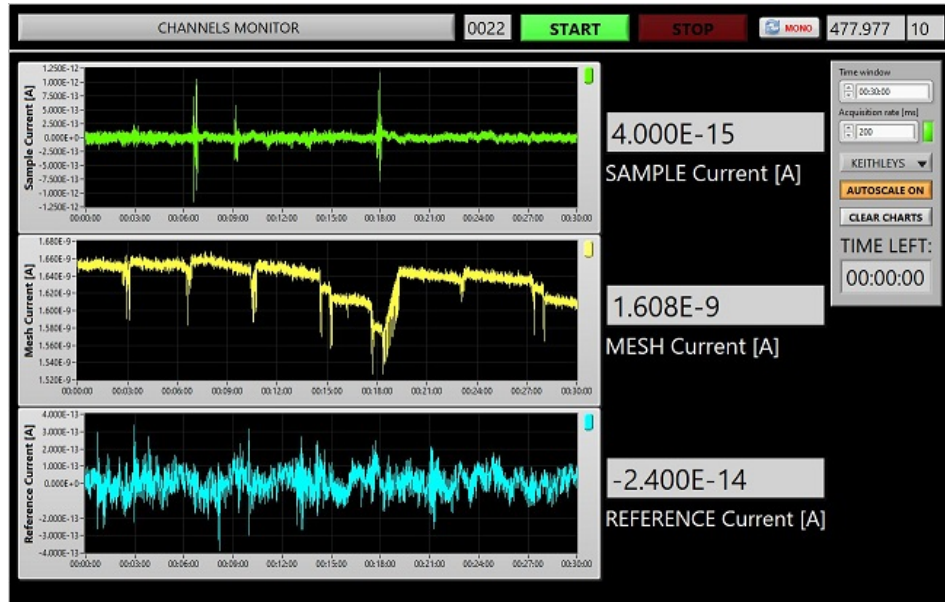


Figura 2.46: Schermata *Channels Monitor*

La funzionalità *Channels Monitor* è dedicata al monitoraggio a fini diagnostici delle tre correnti misurate sulla *beamline*: *sample*, *mesh* e *reference*. Una volta selezionato il tipo di picoamperometro, la finestra temporale e il *rate* di acquisizione (espresso in ms) è possibile osservare l'andamento di queste tre correnti nel tempo.

Questa funzionalità è utilizzata principalmente per monitorare la corrente della *mesh* in seguito a variazioni della *gap* dell'ondulatore di APE-HE. In quel caso si è osservato, a fronte di variazioni della *gap*, un transitorio nel quale il fascio di fotoni non è stabile, tradotto in una variazione della cor-

rente della *mesh* nel tempo, come osservato in Figura 2.47.

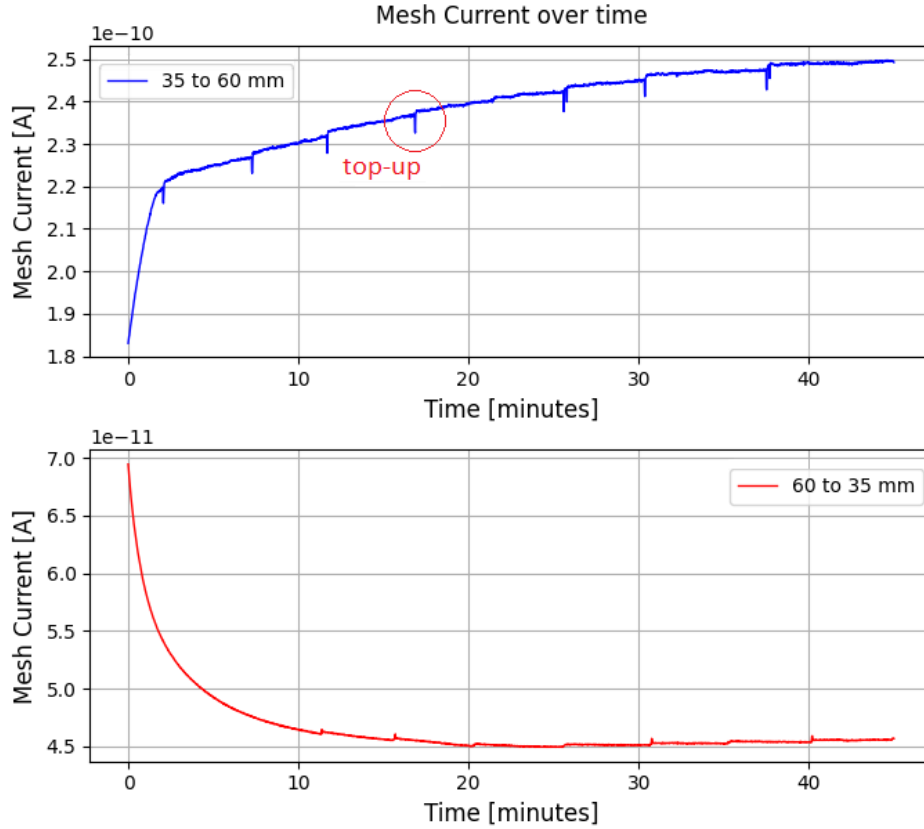
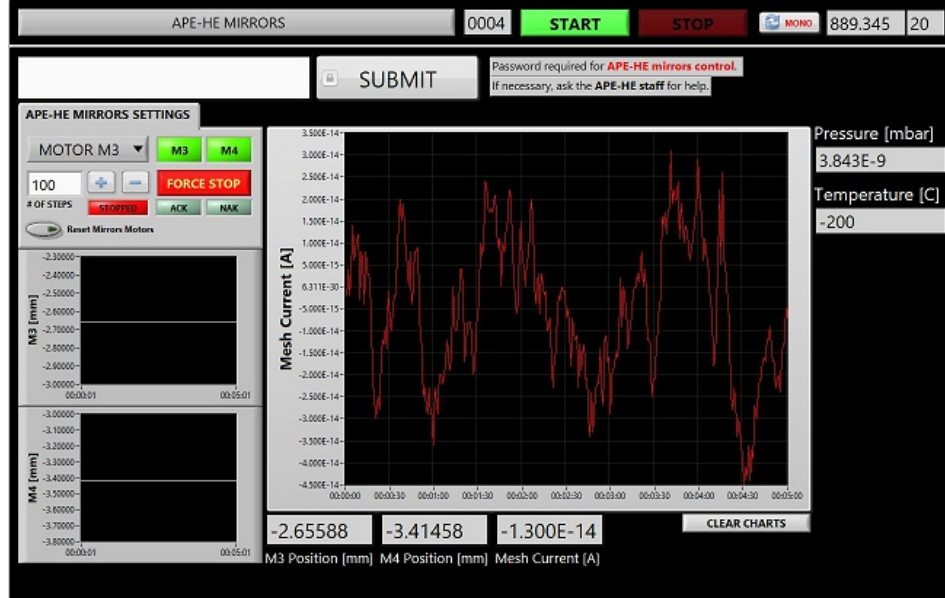


Figura 2.47: Corrente della *mesh* in seguito alla variazione della *gap* dell'ondulatore di APE-HE. Si osservano gli effetti dovuti al *top-up*

Come si vede nei grafici in Figura 2.47, quando la *gap* passa da un valore basso a uno alto, si registra un transitorio più pronunciato che dura 2-3 minuti dopo la variazione. Al contrario, riducendo la *gap* da un valore alto a uno basso, l'effetto diventa ancora più significativo: in questo caso, il transitorio persiste per circa 10-15 minuti. Questi effetti sono causati dall'assenza di un sistema di termalizzazione degli elementi ottici nella *beamline*. In assenza di tale sistema, le variazioni di temperatura degli elementi ottici, provocate da bruschi cambiamenti nell'intensità del fascio, possono generare transitori indesiderati.

2.4.2.2 APE-HE Mirrors

Figura 2.48: Schermata *APE-HE Mirrors*

La funzionalità *APE-HE Mirrors* è dedicata alla calibrazione della posizione dello specchio pre-focalizzante (*prefocusing mirror*) di APE-HE. Come già anticipato nel paragrafo riguardante le ottiche di APE-HE, il corretto posizionamento di questo specchio è fondamentale per assicurare che il fascio di fotoni proveniente dall'ondulatore raggiunga il monocromatore in modo ottimale. La configurazione ottimale, tuttavia, può cambiare nel tempo a causa di variazioni dell'orbita degli elettroni nell'anello di accumulazione insieme a significative fluttuazioni termiche, alterando la traiettoria del fascio. A tale scopo, è possibile "ritoccare" la posizione dello specchio grazie all'azione combinata di due motori *stepper* della TRINAMIC (denominati M3 e M4), presentati nel paragrafo riguardante il monocromatore.

La procedura di calibrazione si svolge nel seguente modo: una volta fissata la *gap* dell'ondulatore, è necessario impostare l'energia dei fotoni corrispondente alla prima armonica. Dopo aver premuto il pulsante START, si avvia il monitoraggio della corrente della *mesh*. A questo punto, si muovono i motori M3 e M4 per ottimizzare la posizione dello specchio. La posizione ideale corrisponde a quella in cui la corrente raggiunge il valore massimo.

Come si vede nella schermata in Figura 2.48, è possibile monitorare la posizione dei motori M3 e M4, letta dall'*encoder* Heidenhain modello ND 720 [24], insieme alla pressione nella camera UHV che ospita lo specchio e la temperatura dello stesso. Tutti questi parametri vengono acquisiti dal BCS di Elettra, secondo uno schema del tutto analogo a quello presentato in Figura 2.3. Sono presenti inoltre i LED di connessione dei due motori, i LED di *acknowledgement* dei comandi inviati al motore e un pulsante di emergenza per l'interruzione del movimento del motore (FORCE STOP).

Questa procedura di calibrazione non è accessibile a tutti gli utenti in quanto piuttosto delicata e potenzialmente rischiosa per la meccanica dello specchio; pertanto, è necessario inserire una *password* che è riservata esclusivamente ai responsabili della linea.

2.4.2.3 Monochromator Zero Order

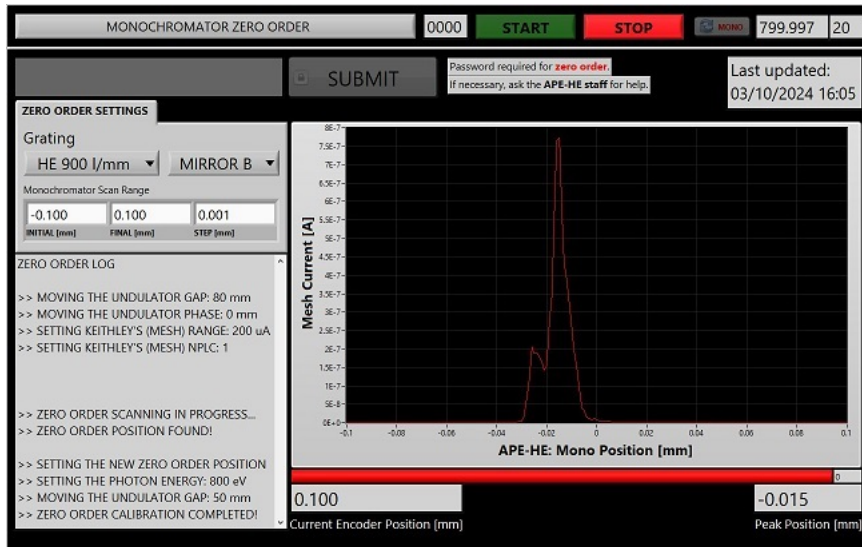


Figura 2.49: Schermata *Monochromator Zero Order*

La funzionalità *Monochromator Zero Order* è dedicata alla calibrazione della posizione di riferimento del monocromatore, che corrisponde alla condizione in cui il fascio di luce, proveniente dallo specchio pre-focalizzante, viene riflesso specularmente, noto come fascio di ordine zero. In questa condizione il reticolo del monocromatore si trova a un angolo di rotazione di 0

gradi, corrispondente a un'estensione della vite di 0 mm. Attraverso questa calibrazione, viene impostata la posizione di riferimento dell'*encoder* Heidenhain, definita come zero assoluto, che serve come base per le letture delle posizioni successive. Questa procedura di calibrazione è completamente automatizzata dal software di controllo, ed è illustrata nel diagramma di flusso in Figura 2.50.

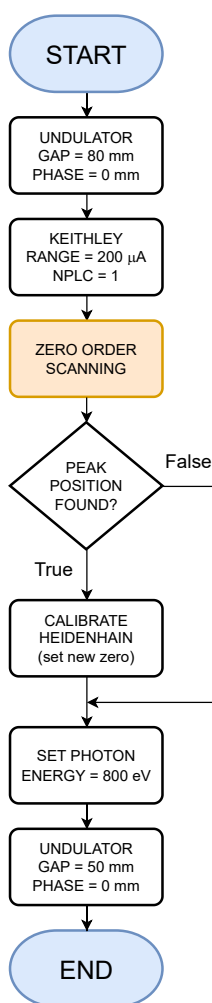


Figura 2.50: Diagramma di flusso della procedura di calibrazione *Zero Order*

Una volta definito l'intervallo di scansione del monocromatore (espresso in mm), premendo il pulsante START si avvia la scansione della corrente della

mesh in funzione della posizione del monocromatore. Prima di procedere, la *gap* dell'ondulatore viene impostata a un valore alto (ad esempio 80 mm) e la fase a 0 mm (polarizzazione lineare orizzontale). Durante la scansione, la posizione del monocromatore viene cambiata a passi discreti e ad ogni passo viene letto il valore di corrente dal picoamperometro Keithley. Come mostrato in Figura 2.49, la scansione della corrente della *mesh* presenta un andamento quasi gaussiano, con la posizione dell'ordine zero che corrisponde al massimo di questa curva. Una volta individuata la posizione, questa viene impostata come riferimento nell'*encoder* Heidenhain. Successivamente, il monocromatore viene spostato a una posizione arbitraria (ad esempio, quella corrispondente a un'energia dei fotoni di 800 eV) e, infine, la *gap* dell'ondulatore viene impostata a un valore arbitrario (ad esempio 50 mm). Come la funzionalità *APE-HE Mirrors*, anche questa procedura di calibrazione non è accessibile a tutti gli utenti; pertanto, è necessario inserire una *password* che è riservata esclusivamente ai responsabili della linea.

2.4.3 Acquisizione

2.4.3.1 2D Map

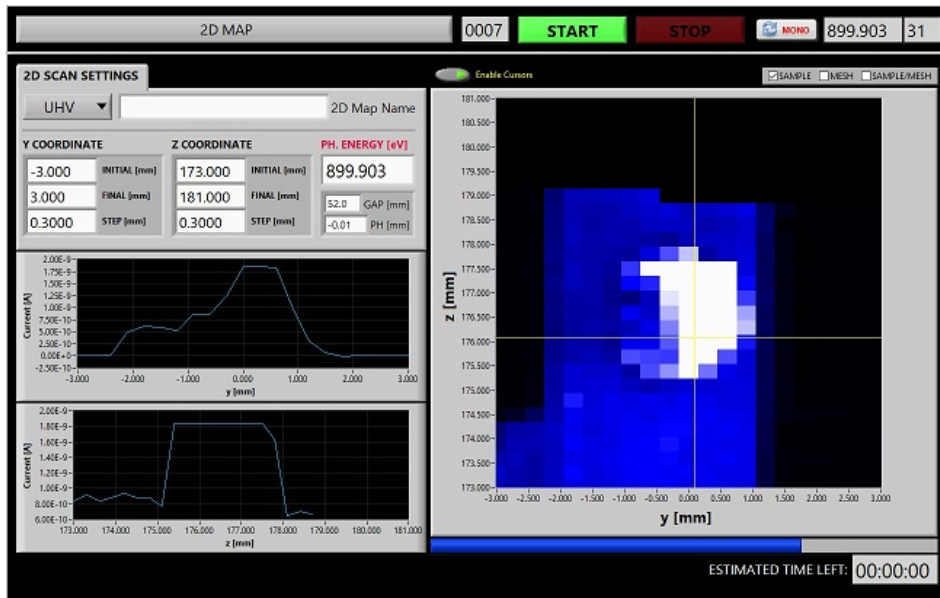


Figura 2.51: Schermata *2D Map*

La prima funzionalità implementata per l'esecuzione degli esperimenti XAS è un *tool* sviluppato per acquisire mappe bidimensionali del campione. L'utilità di questo strumento risiede nella sua capacità di localizzare con precisione la posizione del campione nello spazio rispetto alla direzione del fascio di fotoni. Questa funzionalità è fondamentale per garantire che le misure XAS vengano effettuate esattamente nei punti di interesse.

Da questa schermata, oltre a impostare l'intervallo di scansione nelle direzioni orizzontali e verticali (esprese in mm), è possibile selezionare l'energia del fascio di fotoni e i parametri dell'ondulatore. La possibilità di scegliere l'energia dei fotoni è importante poiché consente di effettuare misure in risonanza con uno degli elementi presenti nel campione, rendendo il segnale facilmente distinguibile rispetto a quello del portacampioni.

Come si vede in Figura 2.51, è possibile scegliere se eseguire la scansione nella camera UHV o in quella *ambient pressure* (AP). In entrambi i casi, la scansione avviene lungo le direzioni ortogonali al fascio di fotoni: nella camera UHV vengono attivati i motori *stepper* associati alle direzioni y e z del manipolatore, mentre nella camera AP vengono impiegati i motori relativi alle direzioni x e y .

La procedura di scansione viene fatta nel seguente modo: per prima cosa il software di controllo calcola il numero di punti della mappa, definito come:

$$N_{tot} = N_{hor} \cdot N_{ver} \quad (2.4.3)$$

$$N_{hor} = \left\lceil \frac{final_{hor}[\text{mm}] - initial_{hor}[\text{mm}]}{step_{hor}[\text{mm}]} + 1 \right\rceil \quad (2.4.4)$$

$$N_{ver} = \left\lceil \frac{final_{ver}[\text{mm}] - initial_{ver}[\text{mm}]}{step_{ver}[\text{mm}]} + 1 \right\rceil \quad (2.4.5)$$

In seguito, ad ogni punto della mappa, viene acquisito il segnale TEY misurato dal campione con il picoamperometro Keithley. La posizione del campione viene cambiata a passi discreti muovendo i motori *stepper* della Mclellan (serie HS e HSX) [41, 42], introdotti nel paragrafo riguardante la strumentazione. In Figura 2.52 è illustrata la traiettoria seguita dal campione, caratterizzata da una scansione *raster* a *zig-zag*. La posizione (i, j)-esima del campione è data da:

$$hor[i] = initial_{hor}[\text{mm}] + i \cdot step_{hor}[\text{mm}] \quad (2.4.6)$$

$$ver[j] = initial_{ver}[\text{mm}] + j \cdot step_{ver}[\text{mm}] \quad (2.4.7)$$

dove i è un intero positivo compreso tra 0 e $N_{hor} - 1$ e j è un intero positivo compreso tra 0 e $N_{ver} - 1$.

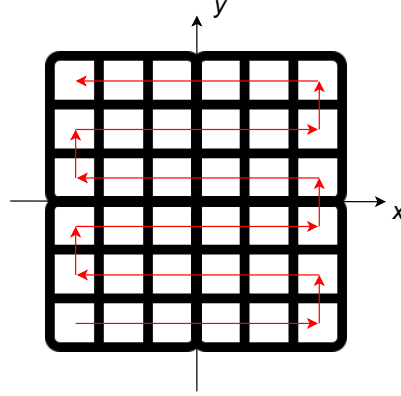


Figura 2.52: Scansione *raster* a *zig-zag* del campione

Al termine di ogni scansione, è possibile posizionarsi in un punto specifico della mappa utilizzando un cursore interattivo, di solito corrispondente alla posizione del campione da misurare. Inoltre, è possibile visualizzare i *line profile* del campione lungo le direzioni del cursore.

Per ogni scansione, vengono salvati quattro file diversi: dati, metadati, metadati (FAIR) e un'immagine della mappa 2D in formato .jpg. Il file dei dati è un semplice file di testo (.txt) con 5 colonne separate da caratteri TAB ($\backslash t$): posizione orizzontale, posizione verticale, corrente I_S , corrente I_M e rapporto I_S/I_M . La corrente I_R in questo caso non viene acquisita poiché la scansione viene fatta a energia dei fotoni fissa. L'algoritmo per la scansione è illustrato nel diagramma di flusso in Figura 2.53.

2.4.3.2 Step-mode XAS

Come già anticipato nel paragrafo riguardante la teoria della spettroscopia XAS, uno spettro di assorbimento di raggi X viene acquisito facendo una scansione dell'intensità dell'assorbimento in un intervallo definito di energie di fotoni. Generalmente, gli spettri di assorbimento vengono acquisiti tramite un algoritmo noto come *step-mode scan*.

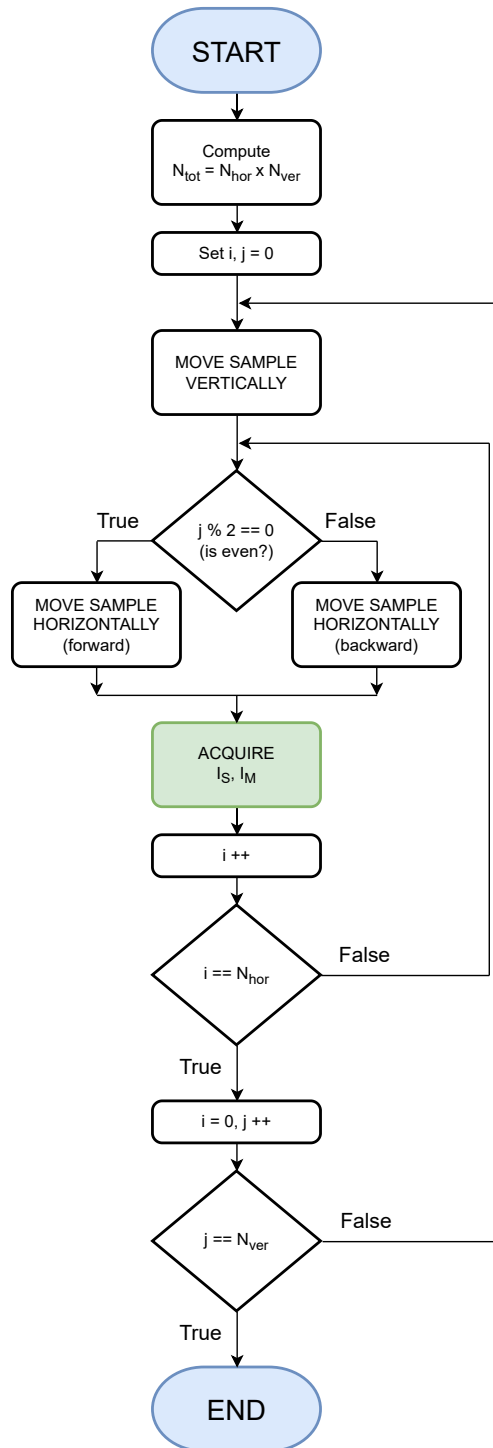


Figura 2.53: Algoritmo sviluppato per la scansione 2D del campione

In questa modalità, l'energia dei fotoni (e quindi il monocromatore) viene variata a passi discreti, e il segnale del campione (nel nostro caso TEY) viene acquisito ad ogni punto, ripetendo questa procedura per l'intero intervallo di energie di interesse.

La procedura di scansione viene fatta nel seguente modo: per prima cosa il software di controllo calcola il numero di punti dello spettro XAS, definito come:

$$N = \left\lceil \frac{E_{final}[\text{eV}] - E_{initial}[\text{eV}]}{E_{step}[\text{eV}]} + 1 \right\rceil \quad (2.4.8)$$

In seguito, ad ogni punto dello spettro, viene acquisito il segnale TEY misurato dal campione con il picoamperometro Keithley, insieme alle correnti I_M e I_R . L'energia dei fotoni viene variata in modo discreto secondo le modalità discusse nel paragrafo riguardante il monocromatore e, ad ogni punto, viene applicato l'algoritmo di correzione dell'energia, illustrato nel diagramma di flusso in Figura 2.19. L'algoritmo *step-mode* per l'acquisizione degli spettri XAS è illustrato nel diagramma di flusso in Figura 2.54.

Sebbene questo algoritmo di scansione sia semplice da implementare, presenta lo svantaggio di avere tempi di acquisizione relativamente lunghi a causa dei tempi morti (*dead times*) intrinseci di questa procedura. Più precisamente, le continue fasi di accelerazione e decelerazione del motore *stepper* del monocromatore e il ritardo dovuto alla comunicazione tra il PC della linea, il motore del monocromatore e i picoamperometri portano ad un utilizzo inefficiente dei raggi X. Per questo motivo, l'acquisizione di uno spettro XAS di alcune decine di eV richiede diversi minuti. Questi tempi di acquisizione non sono accettabili se si desidera seguire l'evoluzione di una reazione chimica. Inoltre, questo approccio aumenta il rischio di *sample radiation damage*, a causa della lunga esposizione dei campioni al fascio di raggi X. Infine, un altro problema tecnico che può sorgere è lo spostamento in energia del fotone (solitamente su scale temporali di minuti/ore), principalmente dovuto alla scarsa stabilità temporale del fascio in presenza di effetti di termalizzazione della linea di luce. Pertanto, alla luce di queste problematiche, è stato sviluppato un algoritmo di scansione innovativo, descritto nel paragrafo che segue.

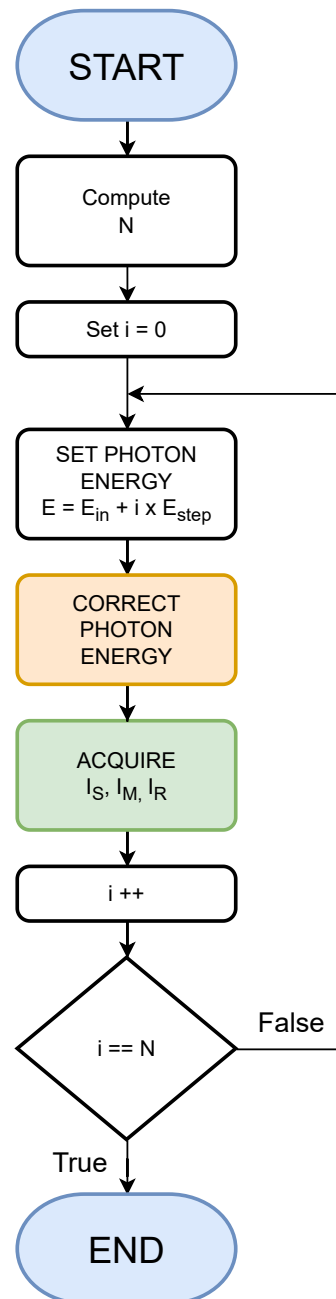


Figura 2.54: Algoritmo sviluppato per la scansione *step-mode* XAS

2.4.3.3 XAS Fast Scan

Come evidenziato nel paragrafo precedente, durante l'acquisizione degli spettri XAS con l'algoritmo *step-mode*, la maggior parte del tempo è occupata da operazioni come l'esecuzione dei comandi, il posizionamento del monocromatore con il *feedback* per la correzione dell'energia e l'acquisizione delle letture di corrente. Questi tempi morti possono accumularsi significativamente, portando a tempi di acquisizione che risultano a volte inaccettabili. Per questo motivo, è stato sviluppato un algoritmo di acquisizione innovativo chiamato *Fast Scan*. In questo caso, l'energia dei fotoni (e quindi il monocromatore) viene scansionata continuamente ad una velocità costante attraverso l'intervallo di energia selezionato, mentre il segnale del picoamperometro viene acquisito in *real time*, riducendo il tempo di acquisizione di oltre un ordine di grandezza.

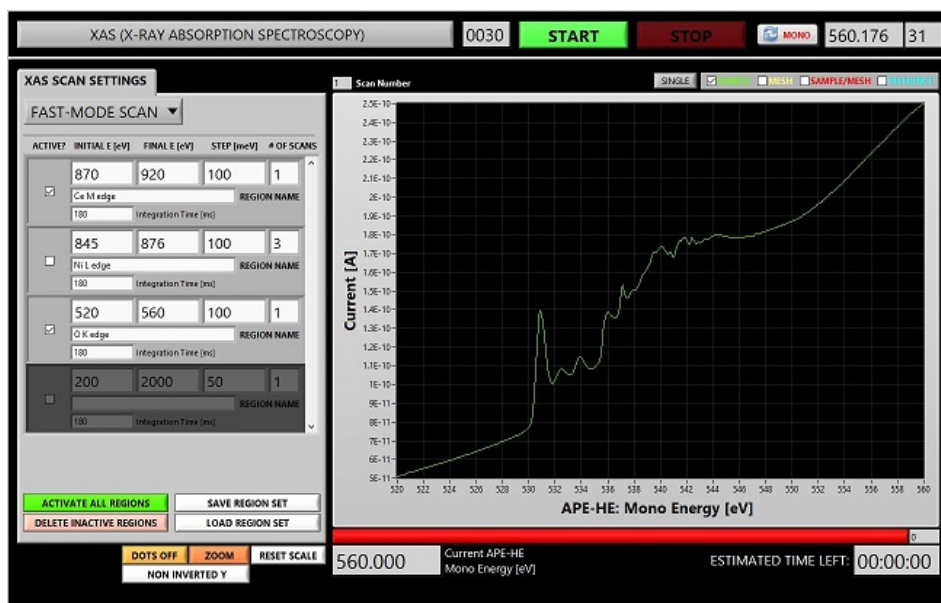


Figura 2.55: Schermata XAS

Prima di iniziare la scansione, il motore del monocromatore deve raggiungere la posizione corrispondente all'energia iniziale, impostata dalla schermata mostrata in Figura 2.55. Il software di controllo calcolerà quindi il numero di passi necessari affinché il motore *stepper* raggiunga la posizione corrispondente all'energia finale e la velocità del motore.

La velocità del motore *stepper*, espressa in rivoluzioni al minuto (RPM), è data da:

$$\text{RPM} = \frac{(E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}) \# \text{of steps}}{pprev} \cdot \frac{60}{T_{\text{scan}}} \quad (2.4.9)$$

dove $pprev$ è il numero di passi per rivoluzione (che nel nostro caso vale 51200) e T_{scan} è il tempo totale della scansione dello spettro XAS.

In particolare, l'utente della linea determina il tempo di scansione impostando il *tempo di integrazione* dell'esperimento (espresso in ms), come indicato nella schermata mostrata in Figura 2.55. Il tempo di scansione è semplicemente calcolato come il prodotto tra il numero di punti dello spettro e il tempo di integrazione. Tempi di integrazione più brevi consentono acquisizioni più rapide, ma con un rapporto segnale-rumore (SNR) inferiore, mentre tempi di integrazione più lunghi miglioreranno il SNR a discapito di acquisizioni più lente.

L'algoritmo sviluppato si basa su un'architettura *producer-consumer* [49] che prevede due cicli *while* principali in parallelo: il primo è dedicato al campionamento della posizione del monocromatore, mentre il secondo gestisce l'acquisizione in *real time* delle letture dei picoamperometri.

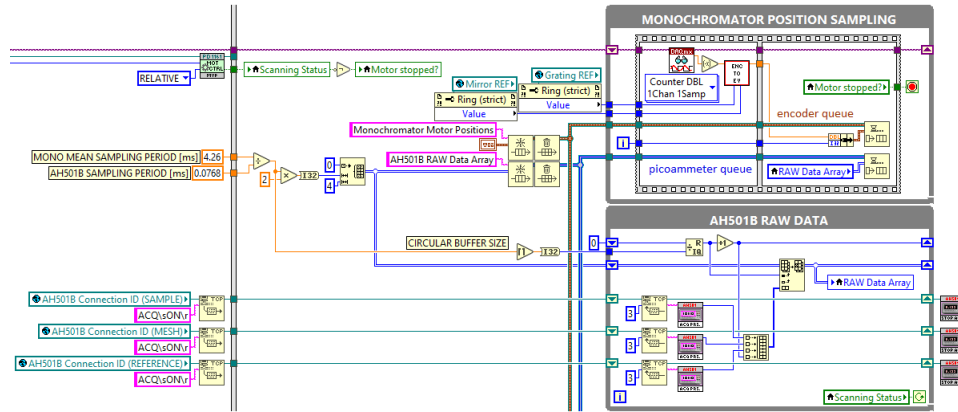


Figura 2.56: Architettura *producer-consumer* sviluppata in LabVIEW per la scansione XAS veloce: cicli *producer*

Dopo questa fase di inizializzazione, il software di controllo ripristina le FIFO (*encoder* e picoamperometri) e invia i parametri calcolati al motore *stepper* del monocromatore, avviando il suo movimento.

L'algoritmo di scansione si basa sul seguente principio: la lettura della po-

sizione del monocromatore avviene contando gli impulsi TTL provenienti dall'*encoder* Heidenhain, utilizzando una scheda myDAQ (National Instruments) equipaggiata con un'interfaccia seriale USB, la quale risulta essere molto più lenta rispetto all'acquisizione delle correnti, che nella modalità *Fast Scan* viene effettuata da tre picoamperometri AH501B interfacciati tramite Ethernet TCP/IP.

A tale scopo, è stato stimato il numero di campioni del picoamperometro AH501B per ogni lettura dell'*encoder*. Il periodo di campionamento dell'AH501B è di 76.8 microsecondi [45], mentre la distribuzione dei tempi di lettura della scheda myDAQ è mostrata in Figura 2.57.

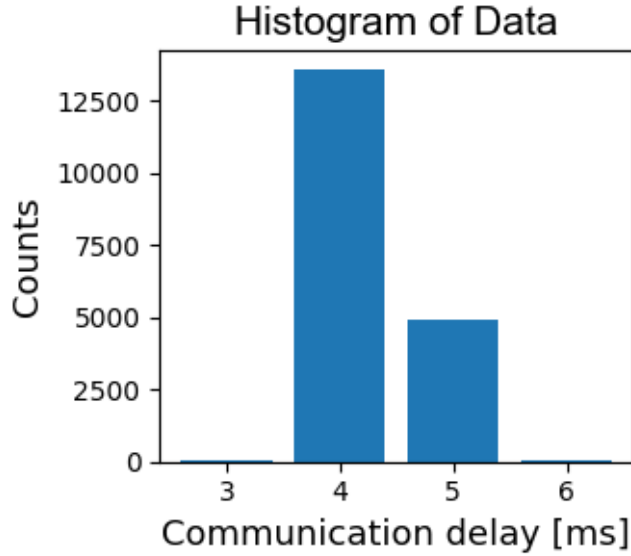


Figura 2.57: Istogramma del ritardo di comunicazione tra il PC di controllo della *beamline* e la scheda myDAQ dell'*encoder*

Dall'istogramma in Figura 2.57 si stima un tempo medio di campionamento dell'*encoder* pari a 4.26 ms. Pertanto, il numero di campioni del picoamperometro AH501B per ogni lettura dell'*encoder* è uguale a:

$$N_{\text{AH501B}} = \left\lfloor \frac{4.26 \text{ ms}}{76.8 \mu\text{s}} \right\rfloor = 55 \quad (2.4.10)$$

La procedura di scansione quindi è la seguente: mentre il motore *stepper* del monocromatore si muove verso la posizione corrispondente all'energia finale

a velocità fissa, il primo ciclo *while* campiona continuamente la posizione del monocromatore. Quando il campione del monocromatore è pronto, vengono aggiornate simultaneamente due FIFO: nella prima FIFO si inserisce la lettura dell'*encoder*, nella seconda l'*array* contenente le 55 letture di corrente del picoamperometro AH501B, proveniente dal secondo ciclo *while*, come mostrato nel diagramma a blocchi LabVIEW in Figura 2.56. Dopodiché, in un terzo ciclo *while* (mostrato in Figura 2.58), la lettura dell'*encoder* viene estratta dalla FIFO e associata alla media delle 55 letture di corrente dell'*array*, estratto nella stessa iterazione. Questa operazione viene quindi ripetuta fino a quando il monocromatore non raggiunge la posizione finale.

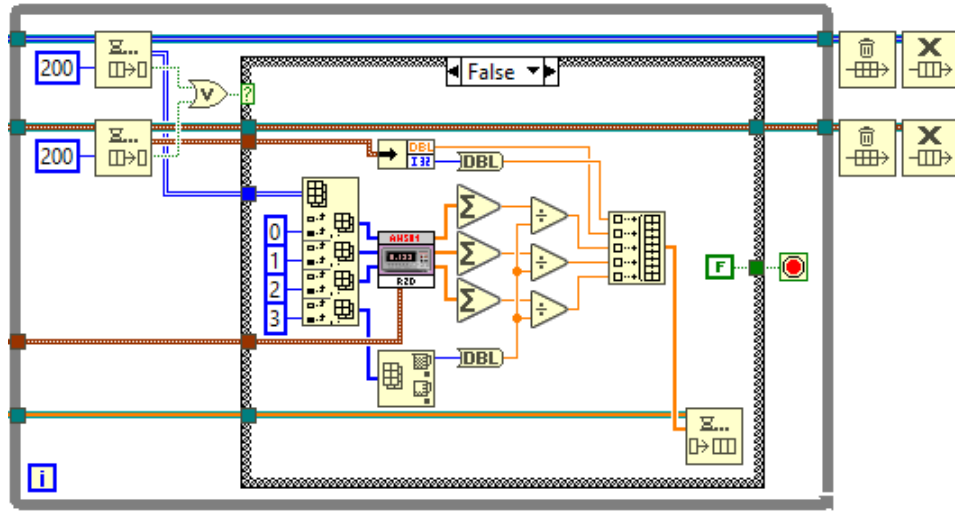


Figura 2.58: Architettura *producer-consumer* sviluppata in LabVIEW per la scansione XAS veloce: ciclo *consumer*

Al termine della scansione si ottiene l'*array* 2D mostrato in Figura 2.59. Nella prima colonna abbiamo le energie dei fotoni (calcolate dalle posizioni dell'*encoder*), mentre nelle colonne rimanenti abbiamo le tre correnti di nostro interesse: *sample* (I_S), *mesh* (I_M) e *reference* (I_R). L'ultimo passo consiste nell'effettuare un *binning* sui dati, poiché abbiamo più punti nello spettro rispetto a quelli richiesti. Questa operazione è necessaria per ridurre la quantità di dati e migliorare ulteriormente il rapporto segnale-rumore (SNR). Il *binning* viene eseguito in parallelo in un quarto ciclo *while consumer*, insieme alla visualizzazione dei dati, senza rallentare l'acquisizione.

849.9790377999	-4.156934859E-12	3.1089144094E-13	-4.6261831279E-12	
849.987680673	1.4439597371E-12	3.0244567565E-13	4.9753912809E-12	
849.9920021755	4.690981337E-12	3.1642083611E-13	9.8198865141E-12	
849.996323722	4.690981337E-12	3.1642083611E-13	9.8198865141E-12	850
850.0179321133	4.690981337E-12	3.1642083611E-13	9.8198865141E-12	
850.0395416032	-1.6526188312E-12	3.2711241926E-13	-1.6794516311E-12	
850.0438636331	-4.2223190334E-12	3.091405545E-13	-4.5568128927E-12	
850.0568299863	4.6085406627E-12	2.8074852058E-13	9.8969787359E-12	
850.0741190727	3.4412315914E-12	2.9768794775E-13	7.2857205357E-12	
850.0914088623	-5.6866137438E-12	3.1820897545E-13	-7.8101731568E-12	850.1
850.1000540208	-2.2641040032E-12	3.1534582376E-13	-1.3290241907E-12	
850.1130220884	3.2583624125E-12	3.3687267985E-13	7.8571162054E-12	
850.1303134606	3.2583624125E-12	3.3687267985E-13	7.8571162054E-12	
850.1432824513	3.2583624125E-12	3.3687267985E-13	7.8571162054E-12	
850.1605750545	3.3435598016E-12	3.3652143819E-13	7.9867403422E-12	
850.1778683613	1.2177015606E-12	3.3989016499E-13	3.3016555672E-12	850.2
850.2038096405	9.9423202981E-13	2.7305845703E-13	4.4361448597E-12	
850.2254285825	-5.1919536734E-12	2.9801790203E-13	-7.3357839899E-12	
850.2340764672	-4.5638057921E-12	3.1667096274E-13	-5.3915653951E-12	850.3
850.2513727643	-4.5638057921E-12	3.1667096274E-13	-5.3915653951E-12	

MONO ENERGY [eV] CH1 SAMPLE [A] CH2 MESH [A] CH3 REFERENCE [A]

Figura 2.59: *Array* 2D ottenuto al termine della scansione XAS veloce

Prima di presentare i risultati sperimentali ottenuti con il nuovo algoritmo di acquisizione sviluppato, è opportuno evidenziare alcuni limiti della modalità *Fast Scan*. Il principale riguarda la risoluzione energetica, che è limitata dal ritardo nella comunicazione tra il PC della linea e la scheda myDAQ, utilizzata per il campionamento della posizione del monocromatore.

$$\Delta E = t_{mono} \cdot \frac{E_{final} - E_{initial}}{T_{scan}} \quad (2.4.11)$$

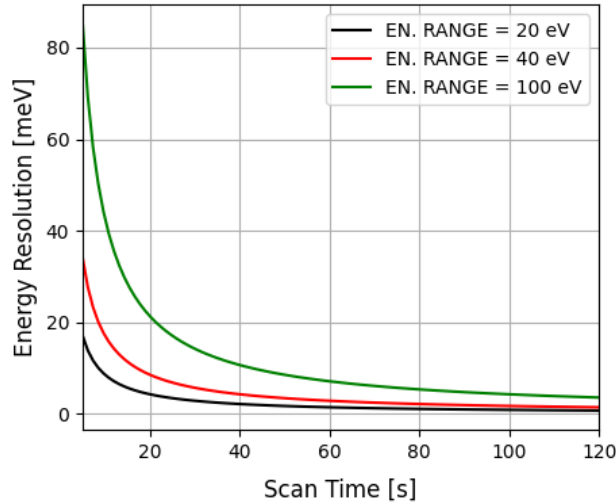


Figura 2.60: Risoluzione energetica nella modalità *Fast Scan*

Come si evince dai grafici in Figura 2.60, considerando ad esempio una scansione della durata di 10 secondi su un intervallo di 40 eV, la risoluzione energetica è circa pari a 17 meV, considerando che $t_{mono} = 4.26$ ms. Possiamo osservare dai grafici in Figura 2.60 che la risoluzione energetica peggiora rapidamente se la scansione è più veloce di 10 secondi. Inoltre, l'aumento dell'intervallo di misura influisce significativamente sulla risoluzione energetica. Infine, per intervalli di misura inferiori a 100 eV, tempi di scansione superiori a 40 secondi non migliorano significativamente la risoluzione. Per confrontare le prestazioni del nuovo algoritmo di scansione veloce, abbiamo analizzato gli spettri XAS di un composto di ossido di cerio-ossido di praseodimio (polvere di CeO_2/Pr_6O_{11}) misurando le soglie di assorbimento $M_{4,5}$ del cerio (Ce). Sono stati confrontati gli spettri XAS acquisiti in modalità *step-mode* con quelli acquisiti con la nuova modalità *Fast Scan*, a diverse velocità di acquisizione.

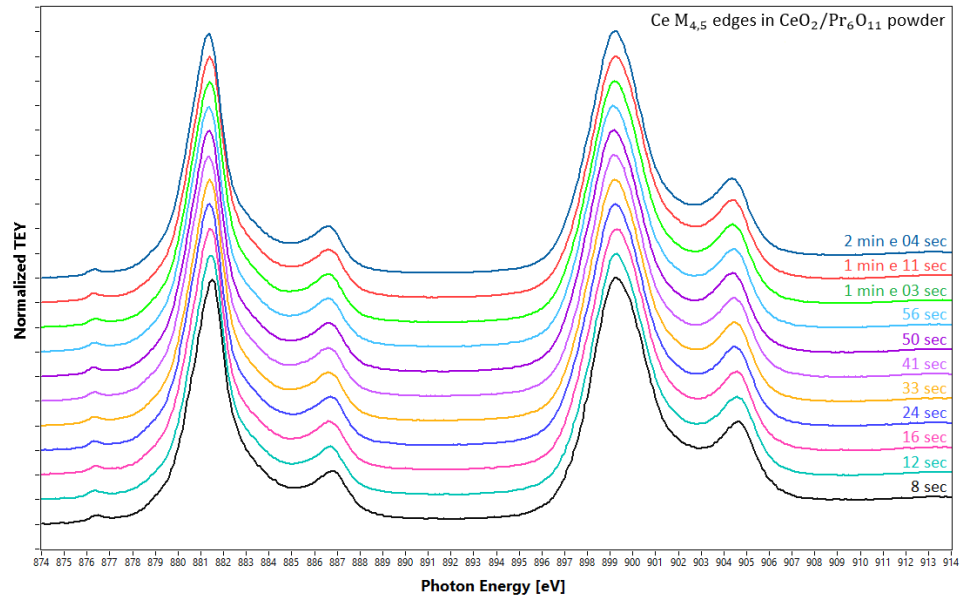


Figura 2.61: Spettri XAS delle soglie di assorbimento $M_{4,5}$ del cerio (Ce) a diverse velocità di acquisizione

Tutti gli spettri sono stati acquisiti nello stesso intervallo di 40 eV, con uno *step* per il *binning* di 100 meV. L'acquisizione della durata di 2 minuti e 4 secondi è stata effettuata in modalità *step-mode*. Risulta che il tempo di

acquisizione può essere ridotto a pochi secondi, per tempi di integrazione superiori a 20 ms, senza osservare alcuna distorsione nelle caratteristiche spettrali.

2.4.3.4 XMCD

Come già anticipato nel paragrafo riguardante l'*end station* UHV, un'altra tecnica utilizzata per la caratterizzazione in *operando* dei campioni è il dicroismo circolare magnetico a raggi X (XMCD).

La spettroscopia XMCD è utilizzata per studiare le proprietà magnetiche e la struttura elettronica dei materiali ferromagnetici. Il segnale dicroico XMCD si ottiene dalla differenza tra due spettri XAS: uno acquisito con un campo magnetico positivo e l'altro con un campo magnetico negativo. Non verrà fornita una trattazione teorica dettagliata della spettroscopia XMCD, poiché ciò esula dagli obiettivi di questa tesi. Ai fini della nostra analisi, è sufficiente sottolineare che l'analisi del segnale XMCD consente di ottenere informazioni importanti riguardanti le proprietà magnetiche del campione, come la misura dello *spin* e del momento magnetico orbitale.



Figura 2.62: Schermata XMCD

In Figura 2.62 è mostrata la schermata per le misure XMCD. Da questa

schermata, è possibile configurare l'intervallo di energie dei fotoni per la scansione, con la possibilità di suddividerlo in più sottointervalli caratterizzate da differenti *step* di misura.

Prima di procedere con la scansione, è necessario impostare, dalla schermata del pannello degli strumenti mostrata in Figura 2.39, l'intensità del campo magnetico da applicare al campione, l'intensità del campo magnetico in rimanenza, la durata del campo magnetico e i tempi di attesa prima e dopo l'applicazione del campo stesso. Il campo magnetico viene generato dalle spire di una bobina, montata sul manipolatore della camera UHV, dove viene inserito il campione. La corrente indotta nelle spire viene erogata dal *power supply* bipolare Kepco, introdotto nel paragrafo riguardante la strumentazione.

La procedura di scansione viene fatta nel seguente modo: analogamente a quanto avviene nelle misure XAS, il software di controllo per prima cosa calcola il numero di punti dello spettro XMCD. Per ciascun punto dello spettro, si attende innanzitutto un tempo definito come *Kepco PRE-Pulse Time* (tipicamente 100 ms) prima di applicare un campo magnetico positivo della durata di *Kepco Pulse Time* (tipicamente 200 ms). Successivamente, dopo un intervallo di tempo pari a *Kepco POST-Pulse Time* (tipicamente 600-1000 ms), si procede all'acquisizione delle tre correnti I_S , I_M e I_R utilizzando i picoamperometri Keithley. La stessa procedura viene quindi ripetuta con un campo magnetico negativo.

Anche in questo caso, l'energia dei fotoni viene variata in modo discreto secondo le modalità discusse nel paragrafo riguardante il monocromatore e, ad ogni punto, viene applicato l'algoritmo di correzione dell'energia, illustrato nel diagramma di flusso in Figura 2.19.

La procedura per l'acquisizione degli spettri XMCD è riassunta nel diagramma di flusso in Figura 2.63. Nella schermata mostrata in Figura 2.62 è presentata una scansione XMCD delle soglie di assorbimento $L_{2,3}$ del ferro (Fe). Il segnale XMCD è ottenuto dalla differenza tra i due spettri di assorbimento XAS, acquisiti rispettivamente con un campo magnetico positivo e poi con un campo magnetico negativo.

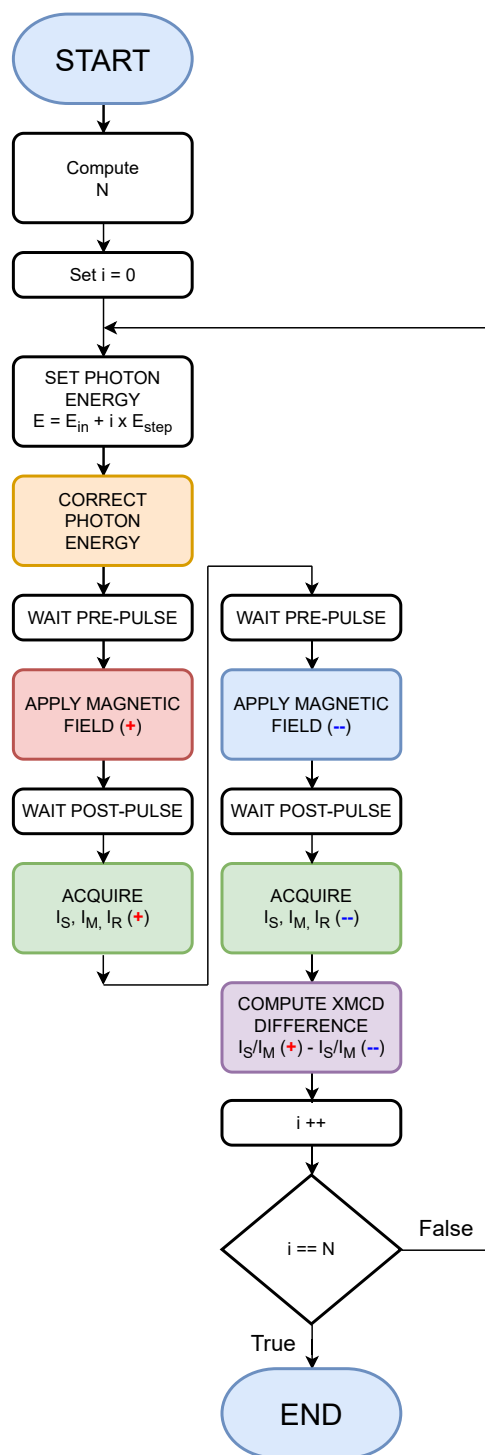


Figura 2.63: Algoritmo sviluppato per la scansione XMCD

2.4.3.5 XMCD Hysteresis

Oltre agli spettri XMCD, è stata introdotta un'ulteriore modalità di misura chiamata *XMCD Hysteresis*. In questa modalità, l'energia dei fotoni solitamente corrispondente alle soglie di assorbimento-rimane costante, mentre si varia l'intensità del campo magnetico B applicato al campione. La procedura per l'acquisizione dei cicli di isteresi XMCD è riassunta nel diagramma di flusso in Figura 2.64.

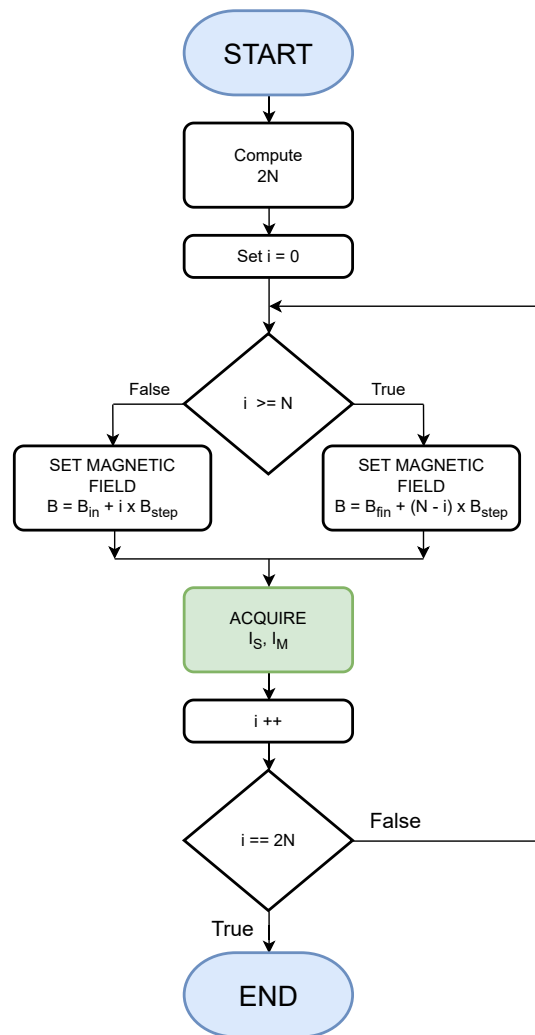


Figura 2.64: Algoritmo sviluppato per l'acquisizione dei cicli di isteresi XMCD

La procedura di scansione viene fatta nel seguente modo: analogamente a quanto avviene in tutte le misure viste finora, il software di controllo per prima cosa calcola il numero di punti del ciclo di isteresi XMCD, definito come:

$$2N = 2 \cdot \left\lceil \frac{B_{final}[\text{Oe}] - B_{initial}[\text{Oe}]}{B_{step}[\text{Oe}]} + 1 \right\rceil \quad (2.4.12)$$

In seguito, ad ogni punto del ciclo di isteresi, viene acquisito il segnale TEY misurato dal campione con il picoamperometro Keithley, insieme alla corrente I_M . Come nelle mappe 2D, la corrente I_R in questo caso non viene acquisita poiché la scansione viene fatta a energia dei fotoni fissa.

Le curve di isteresi vengono acquisite alle soglie di assorbimento del materiale per ottenere la risonanza con le transizioni magnetiche dallo stato fondamentale a stati eccitati superiori, producendo così il segnale dichroico XMCD e il ferromagnetismo. L'eterogeneità locale del materiale (nel piano del campione) può essere analizzata registrando le curve di isteresi in diverse zone del campione, fornendo informazioni sulla uniformità dei domini magnetici e sul magnetismo risultante nel materiale.

2.4.4 Salvataggio dati

Il software di acquisizione e controllo sviluppato per la linea di luce APE-HE è entrato in funzione il 30 aprile 2023, dopo il lungo *shutdown* invernale di Elettra. Da quel momento, sia lo *staff* di APE-HE sia utenti esterni provenienti da ogni parte del mondo hanno utilizzato il software e la strumentazione discussi nel corso di questa tesi per condurre le proprie ricerche, alle quali ho assistito partecipando attivamente all'attività sperimentale, offrendo supporto e assistenza durante le campagne di misure, contribuendo a miglioramenti e ottimizzazioni che sono tuttora in corso. Il lavoro svolto nel corso di questo dottorato ha prodotto diverse pubblicazioni scientifiche su riviste di prestigio internazionale [50, 51, 52, 53].

L'ultimo aspetto del software di controllo riguarda l'implementazione del salvataggio dei dati. Alla fine di ogni esperimento vengono salvati tre file diversi: dati, metadati e metadati (FAIR).

Il file dei dati è un semplice file di testo (.txt) contenente i valori di corrente misurati dai picoamperometri, separati da caratteri TAB ($\backslash t$): I_S , I_M , I_R e

il rapporto I_S/I_M . Questi valori vengono salvati in funzione dell'energia dei fotoni (nel caso delle misure XAS e XMCD), del campo magnetico (XMCD *Hysteresis*) o in funzione della posizione (2D *Map*). Analogamente, il file dei metadati è un file di testo che contiene tutti i metadati acquisiti dal software. Di seguito vengono presentati tutti i metadati salvati dal software di controllo alla fine delle misure XAS veloci (XAS *Fast Scan*).

Tabella 2.2: Metadati relativi al utente

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Nome utente	-	APE-HE CS2.0	-
Affiliazione	-	APE-HE CS2.0	-
Indirizzo affiliizione	-	APE-HE CS2.0	-
Indirizzo e-mail	-	APE-HE CS2.0	-
ORCID	-	APE-HE CS2.0	-

Tabella 2.3: Metadati relativi all'esperimento

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Nome esperimento	-	APE-HE CS2.0	-
Numero esperimento	-	APE-HE CS2.0	-
Tecnica	-	APE-HE CS2.0	-
End station	-	APE-HE CS2.0	-
Modalità	-	APE-HE CS2.0	-
Data	DD/MM/YYYY	APE-HE CS2.0	-
Ora (inizio)	HH:MM:SS	APE-HE CS2.0	-
Ora (fine)	HH:MM:SS	APE-HE CS2.0	-
Durata	s	APE-HE CS2.0	-
Energia iniziale	eV	APE-HE CS2.0	-
Energia finale	eV	APE-HE CS2.0	-
Step	meV	APE-HE CS2.0	-
Tempo di integrazione	ms	APE-HE CS2.0	-
Numero di scansioni	-	APE-HE CS2.0	-

Tabella 2.4: Metadati relativi alla macchina (Elettra)

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Energia degli elettroni	GeV	BCS	Ethernet
Corrente d'anello	mA	BCS	Ethernet

Tabella 2.5: Metadati relativi all'ondulatore di APE-HE

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Gap verticale	mm	BCS	Ethernet
Fase longitudinale	mm	BCS	Ethernet

Tabella 2.6: Metadati relativi allo specchio pre-focalizzante di APE-HE

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Posizione Encoder M3	mm	BCS	Ethernet
Posizione Encoder M4	mm	BCS	Ethernet
Pressione camera UHV	mbar	BCS	Ethernet
Temperatura specchio	°C	BCS	Ethernet

Tabella 2.7: Metadati relativi al campione

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Nome del campione	-	APE-HE CS2.0	-
Formula chimica	-	APE-HE CS2.0	-
Temperatura (inizio)	K	Eurotherm	Ethernet
Temperatura (fine)	K	Eurotherm	Ethernet
Posizione (x)	mm	McLennan	RS-232
Posizione (y)	mm	McLennan	RS-232
Posizione (z)	mm	McLennan	RS-232
Flusso Gas 1	ml/min	MKS MF1	USB
Flusso Gas 2	ml/min	MKS MF1	USB
Flusso Gas 3	ml/min	MKS MF1	USB
Pressione	mbar	TPG256A	RS-232

Tabella 2.8: Metadati relativi al monocromatore di APE-HE

Metadato	Unità di misura	Strumento	Interfaccia
Reticolo	linee/mm	APE-HE CS2.0	-
Specchio (A o B)	-	APE-HE CS2.0	-
Fenditura di uscita	μm	Gefran	Ethernet

Il salvataggio dei dati in semplici file di testo, sebbene sia semplice da implementare e facile da usare, presenta diversi svantaggi. Innanzitutto, la mancanza di una struttura standard rende difficile l'interoperabilità con altri sistemi e strumenti, che spesso si aspettano formati specifici. Inoltre, la ricerca e l'accesso ai metadati possono diventare complicati, specialmente con un volume crescente di dati. Infine, la scalabilità è limitata; con l'aumento della quantità di metadati, la gestione dei file di testo può diventare onerosa.

Per tenere conto di queste problematiche, si è scelto di applicare il principio dei dati FAIR, discusso nel paragrafo che segue, continuando però a mantenere l'approccio attualmente utilizzato.

2.4.4.1 Dati FAIR

I dati FAIR sono quelli che aderiscono ai principi di rintracciabilità (*findable*), accessibilità (*accessible*), interoperabilità (*interoperable*) e riutilizzabilità (*reusable*) [5].

- *Findable*: i dati devono essere facilmente localizzabili, sia per gli esseri umani che per i sistemi automatizzati. Ciò implica l'uso di identificatori univoci e metadati ben definiti che facilitano la ricerca dei dati;
- *Accessible*: i dati devono essere accessibili in modo chiaro e semplice. Questo significa che, una volta trovati, devono essere facilmente scaricabili o consultabili, e che le condizioni di accesso devono essere ben specificate;

- *Interoperable*: i dati devono poter interagire con altri set di dati e sistemi. Ciò richiede l'adozione di formati e standard comuni, permettendo l'integrazione e l'analisi incrociata delle informazioni;
- *Reusable*: i dati devono essere utilizzabili per ulteriori scopi oltre a quelli per cui sono stati originariamente raccolti. Questo richiede una documentazione chiara e metadati dettagliati che descrivano il contenuto, il contesto e le modalità d'uso dei dati.

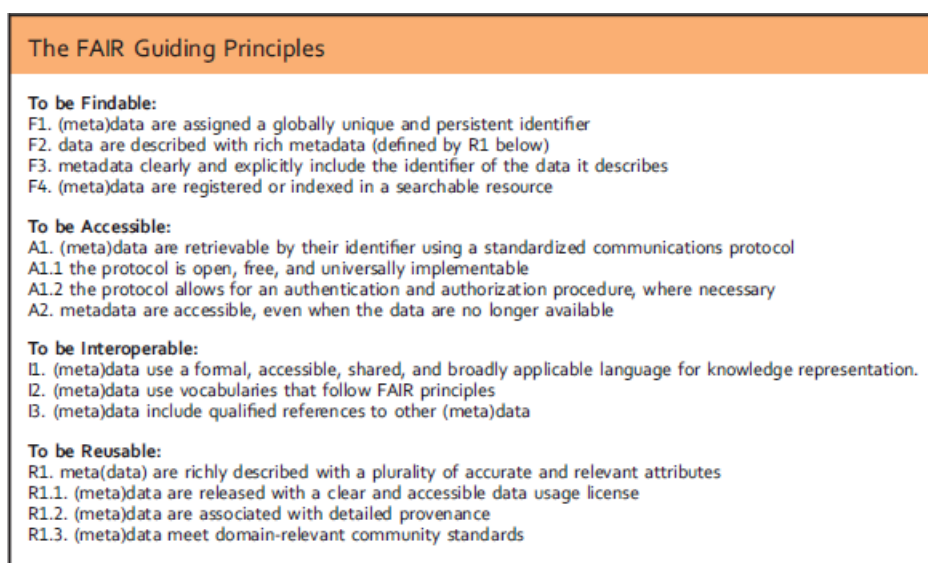


Figura 2.65: Principi dei dati FAIR [5]

Tale principio è stato implementato nel software di controllo salvando i dati (assieme ai metadati) in un formato chiamato NeXus (.nxs) [54, 55]. Lo standard NeXus è un formato progettato per la raccolta e la gestione di dati scientifici. Questo formato è caratterizzato da una struttura gerarchica simile a HDF5 [56], il quale è progettato per l'archiviazione e la gestione di grandi volumi di dati. La sua struttura gerarchica consente di organizzare i dati in gruppi e *dataset*, facilitando l'accesso e la gestione delle informazioni. È altamente portabile, consentendo la lettura su diverse piattaforme senza necessità di modifiche. Inoltre, offre un accesso parallelo ai dati, ideale per applicazioni ad alte prestazioni, e consente di associare metadati ai *dataset*, aumentando la loro usabilità. Il formato è standardizzato, promuovendo

l'interoperabilità tra strumenti e comunità scientifiche, il che lo rende ideale per l'uso nei laboratori di ricerca di tutto il mondo, come quelli dotati di sorgenti di radiazione. L'implementazione di tale formato nel software di controllo è stata resa possibile dalla libreria *h5labview* [57]. L'implementazione di questa libreria viene mostrata nel diagramma a blocchi LabVIEW in Figura 2.66.

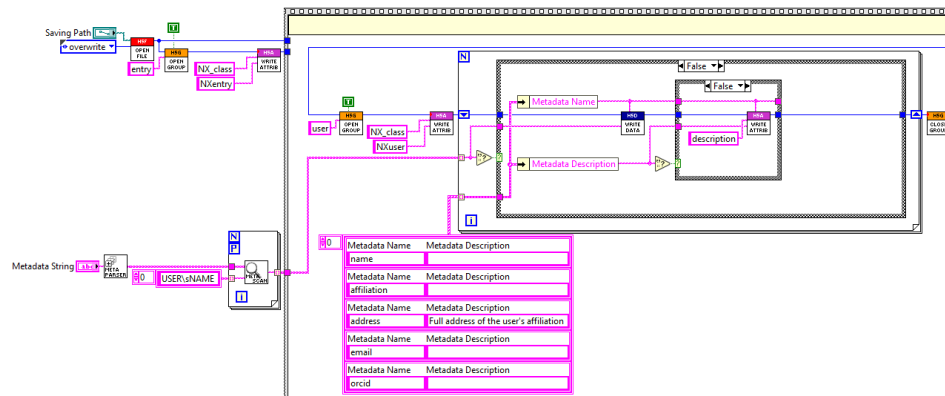


Figura 2.66: Diagramma a blocchi LabVIEW dell'implementazione del salvataggio dei metadati relativi all'utente con la libreria *h5labview*

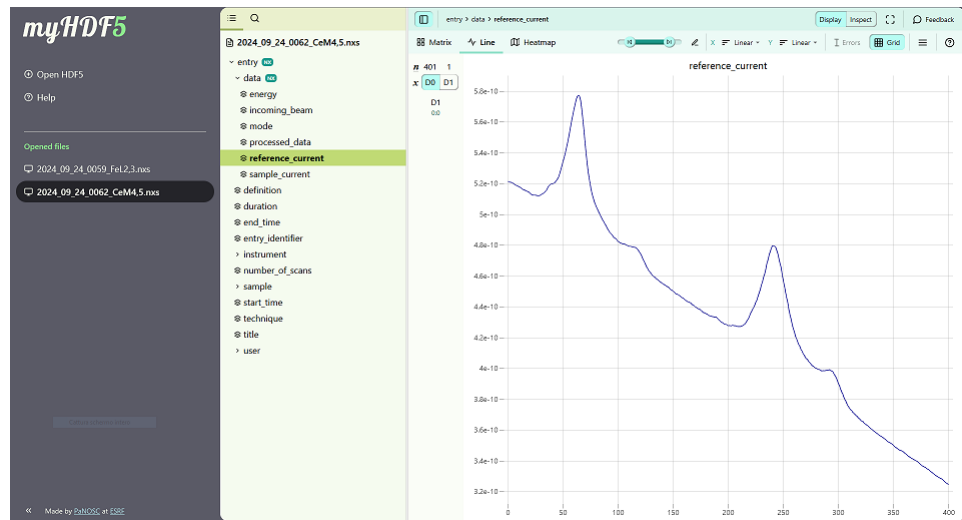


Figura 2.67: File NeXus (.nxs) generato dal software di controllo sviluppato, aperto con il visualizzatore *open source* myHDF5 [58]

Capitolo 3

Atomic Force Microscopy

Il percorso di questo dottorato si è concluso con lo sviluppo di strumentazione elettronica avanzata dedicata a esperimenti di microscopia a forza atomica (AFM) per la linea di luce TwinMic, nell'ottica dell'*upgrade* a Elettra 2.0. L'obiettivo principale è stato la creazione di uno strumento, unico nel panorama della scienza delle superfici, capace di integrare un microscopio a forza atomica in un *setup* sperimentale molto complesso, che combina diverse tecniche avanzate di *imaging* in vuoto come la microscopia a raggi X in trasmissione a scansione (STXM) e la spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF).

Nel corso di questo capitolo verrà descritta in dettaglio la realizzazione del sistema, evidenziando come l'adozione di un'architettura completamente basata su FPGA per il controllo dell'AFM abbia rappresentato una svolta decisiva, superando le limitazioni di approcci precedenti che facevano uso di strumentazione esterna. Per prima cosa verrà presentata la linea di luce TwinMic, con il relativo *setup* di *imaging* multimodale. Successivamente verrà introdotta la tecnica AFM e come questa tecnica può migliorare il *setup* sperimentale attuale per poi passare alla descrizione della strumentazione sviluppata per il controllo dell'AFM, basata su FPGA, dove verranno descritte dettagliatamente sia l'hardware, il firmware e il software sviluppati.

Il capitolo si concluderà con i risultati ottenuti, evidenziando come questo approccio innovativo ha permesso di raggiungere una sinergia tra le diverse

tecniche di *imaging*, facilitando l'acquisizione di dati complementari e offrendo una visione dettagliata della morfologia e della composizione chimica dei campioni in esame.

3.1 TwinMic

La linea di luce TwinMic presso il sincrotrone Elettra è una linea di luce che opera nei raggi X molli [10], concepita per supportare la ricerca di una vasta gamma di aree scientifiche, tra cui la biotecnologia, la nanotecnologia, le scienze ambientali e le applicazioni mediche.

I fotoni provenienti dalla sezione 1.1 dell'anello di accumulazione di Elettra vengono emessi da un onduttore situato in una delle sezioni rettilinee dell'anello stesso. L'onduttore di TwinMic, avente un periodo λ_u pari a 56 mm, emette fotoni nell'intervallo dei raggi X molli (400-2200 eV) per esperimenti di microscopia a raggi X in trasmissione a scansione (STXM) e spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF) [11, 12]. Nella Figura 3.1 è illustrato lo schema della disposizione delle ottiche relative alla linea TwinMic.

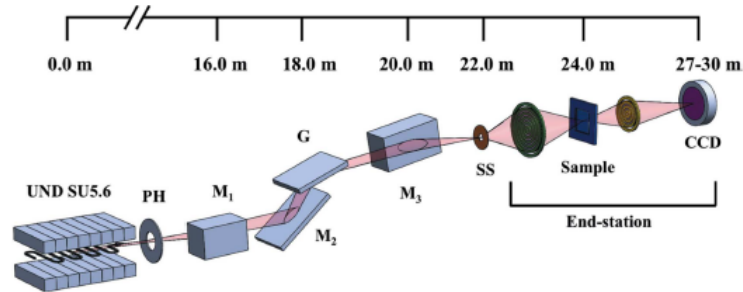


Figura 3.1: Schema della disposizione delle ottiche relative alla linea TwinMic [10]

Lungo il cammino ottico mostrato in Figura 3.1, il fascio di fotoni proveniente dall'onduttore viene prima collimato da uno specchio cilindrico (M_1) separando la radiazione di *bremssstrahlung* e le energie dei fotoni superiori, assorbendo circa il 60% della potenza incidente. Successivamente, lo specchio M_1 focalizza il fascio collimato su uno specchio piano (M_2), il quale focalizza il fascio su un monocromatore PGM (G), simile a quello utilizzato su APE-HE. Infine, il fascio monocromatico viene nuovamente focalizzato

nella camera sperimentale da uno specchio toroidale (M_3).

Per l'integrazione del sistema AFM, la camera sperimentale è stata utilizzata in modalità STXM, dove il campione viene analizzato lungo le direzioni ortogonali al fascio di raggi X monocromatico focalizzato attraverso uno *zone plate* (ZP), mentre il diaframma di selezione dell'ordine di diffrazione (*order selecting aperture*, OSA) seleziona il primo ordine di diffrazione, eliminando la trasmissione dell'ordine zero non focalizzato, che renderebbe l'immagine offuscata.

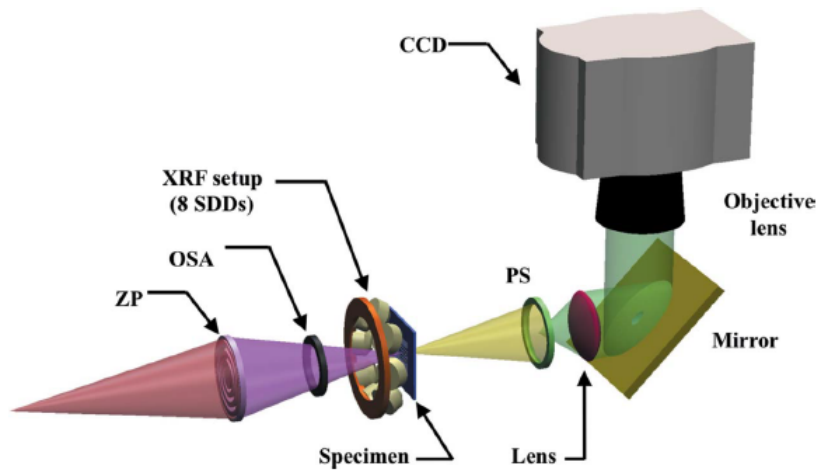


Figura 3.2: Schema del setup STXM-XRF della linea TwinMic [10]

Il campione viene scansionato nelle direzioni x e y dal manipolatore piezoelettrico di TwinMic (Physik Instrumente PI) e i raggi X trasmessi vengono raccolti utilizzando una telecamera CCD (Oxford Instruments) tramite un sistema di conversione raggi X-luce visibile costituito da uno schermo di fosforo (PS). La fluorescenza a raggi X viene raccolta da 8 rivelatori a deriva di silicio (SDD) in configurazione di *back-scattering*, disposti circolarmente intorno al campione, come mostrato in Figura 3.2.

3.2 La tecnica AFM

La microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica avanzata di *imaging* che permette di esplorare la morfologia e le proprietà fisiche delle superfici a livello nanometrico [59]. Questa tecnica si basa sull'impiego di una sonda

estremamente sottile, montata su un braccio flessibile, che si muove sopra il campione. Durante il suo movimento, la sonda misura le forze di interazione tra di essa e la superficie del campione, generando immagini dettagliate della sua topografia. Il campione viene solitamente analizzato in aria, ma può trovarsi anche in ambienti liquidi e, in alcuni casi, in condizioni di vuoto. Grazie a questa capacità di rilevare piccole variazioni nella superficie, l'AFM fornisce informazioni non solo sulla struttura superficiale, ma anche sulle proprietà meccaniche e elettriche dei materiali. In Figura 3.3 viene riportato lo schema semplificato dei componenti principali di un AFM.

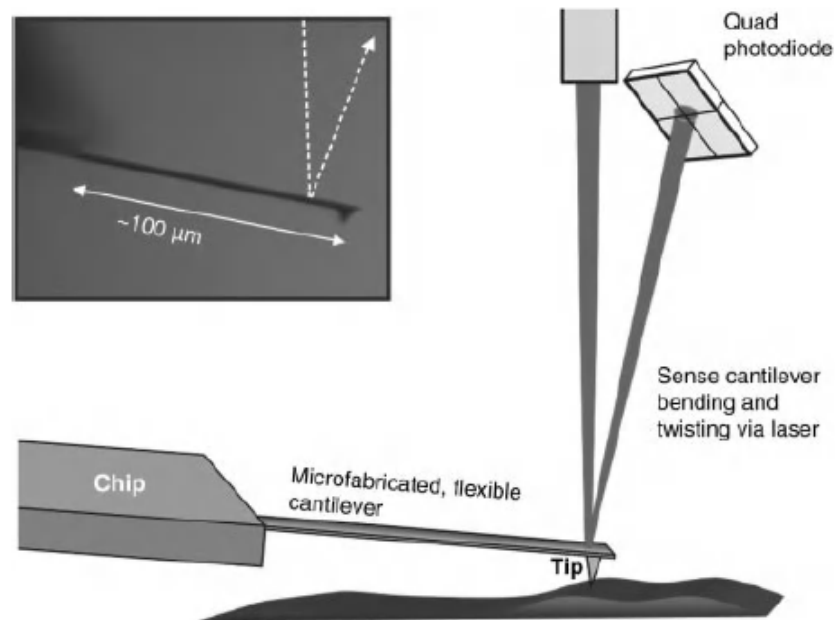


Figura 3.3: Schema semplificato dei componenti principali di un AFM: sonda (*tip*), braccio flessibile (*cantilever*), *chip*, fascio laser e fotodiodo a quattro quadranti [60]

Come mostrato in Figura 3.3, la sonda è attaccata ad un *cantilever* flessibile-essenzialmente un trampolino microscopico-che si piega sotto l'influenza di una forza. Il comportamento è analogo a quello di una punta attaccata a una molla; un *cantilever* piegato verso l'alto o verso il basso si comporta come una molla compressa o estesa.

La flessione viene solitamente misurata riflettendo un fascio laser dal *cantilever* su un fotodiodo suddiviso in quattro quadranti, il cui *output* misura la

posizione del punto laser. Il movimento verticale della sonda, a sua volta, è quantificato da questa flessione del *cantilever*. Le forze laterali che torcono la sonda, causando la torsione del *cantilever*, possono essere misurate tramite il movimento orizzontale del punto laser [61].

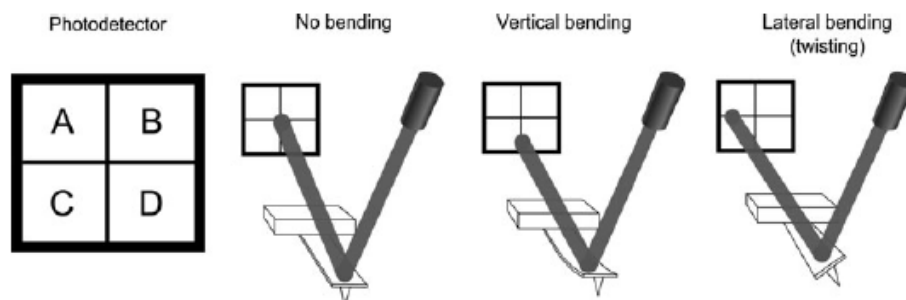


Figura 3.4: Schema semplificato in cui viene mostrato come il fotodiodo a quattro quadranti rileva le flessioni verticali e orizzontali del *cantilever* [61]

Nella sua rappresentazione più semplice, la procedura di *imaging* si svolge nel seguente modo: la sonda viene portata in contatto con la superficie del campione, e mentre si muove, si misura il movimento verticale del laser. Questo avviene mentre il *cantilever* si piega su e giù, consentendo di valutare l'altezza della superficie mentre la sonda scivola lungo di essa. La topografia viene quindi misurata come lo spostamento verticale del punto laser in funzione delle coordinate x e y .

Tuttavia, questa procedura generalmente non funziona molto bene perché le flessioni su e giù del *cantilever* corrispondono a forze elastiche superiori e inferiori che premono la sonda contro la superficie, in modo tale che la sonda (o il campione) potrebbero danneggiarsi a causa dell'elevata forza di contatto in cima alle regioni più sporgenti, e, al contrario, la sonda e il campione potrebbero separarsi nelle regioni più profonde ("valli"). Inoltre, c'è sempre un'inclinazione arbitraria tra la superficie del campione e il piano x - y del dispositivo di scansione, tale che le forze aumenterebbero continuamente mentre si scansiona in una direzione (il *cantilever* si piega ulteriormente verso l'alto) e la superficie "scomparebbe dalla vista" se si scansiona lontano nella direzione opposta, poiché si perde il contatto. In generale, l'intervallo di misura del fotodiodo a quattro quadranti potrebbe non essere sufficiente

per valutare ampie escursioni della sonda verso l'alto o verso il basso. Pertanto, gli AFM normalmente utilizzano dispositivi di scansione che spostano non solo x e y , ma anche z , tramite un controllo in retroazione (*feedback*), per compensare le variazioni di altezza e per cercare di mantenere la forza di pressione della sonda costante. Questo spostamento in z rappresenta la misura vera e propria della topografia della superficie del campione (e quindi dell'altezza della superficie).

Questa modalità di *imaging* viene chiamata *contact-mode* AFM. In questo caso, durante la scansione, la sonda è in contatto diretto con la superficie del campione, e il *cantilever* si piega a causa delle forze di interazione. Questa flessione è direttamente proporzionale alla topografia della superficie del campione e viene misurata per determinare l'altezza della superficie; un sistema di *feedback* regola automaticamente la posizione della sonda per mantenere costante la forza di contatto, evitando di danneggiare sia la sonda che il campione. Il *contact-mode* offre una risoluzione elevata e una configurazione relativamente semplice, tuttavia, può comportare il rischio di danneggiare campioni fragili in quanto le forze repulsive che governano l'interazione sonda-campione in questa modalità possono danneggiare o generare artefatti nelle misure. In Figura 3.5 viene riportato lo schema del *setup* utilizzato per il controllo del *contact-mode* AFM.

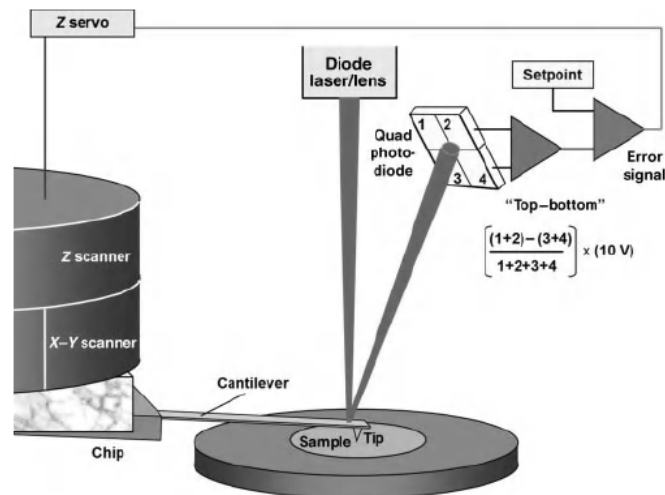


Figura 3.5: Rappresentazione schematica del sistema di controllo nella modalità *contact-mode* AFM [60]

Per ridurre al minimo il contatto tra la sonda e il campione, minimizzando i danni e l'alterazione della morfologia del materiale, si utilizza un'altra modalità nota come *tapping-mode* AFM. Nella modalità *tapping-mode* AFM, il *cantilever* oscilla a una frequenza fissa, vicina o alla sua frequenza di risonanza, consentendo di rilevare le interazioni tra la sonda e la superficie del campione senza entrare in contatto con essa. Questa modalità può essere ulteriormente suddivisa in due varianti: AM-AFM (*Amplitude Modulation* AFM) e FM-AFM (*Frequency Modulation* AFM) [62]. L'interazione con la superficie del campione provoca variazioni nell'ampiezza delle oscillazioni e nella frequenza di risonanza del *cantilever*, che vengono rilevate per creare una mappatura dettagliata della topografia del campione.

Nella modalità AM-AFM, durante la scansione, l'altezza z della sonda è controllata tramite un controllo in retroazione che mantiene costante l'ampiezza delle oscillazioni. In Figura 3.6 viene riportato lo schema del *setup* utilizzato per il controllo del *tapping-mode* AM-AFM. Il controllo della coordinata z è indipendente dall'algoritmo di scansione $x-y$.

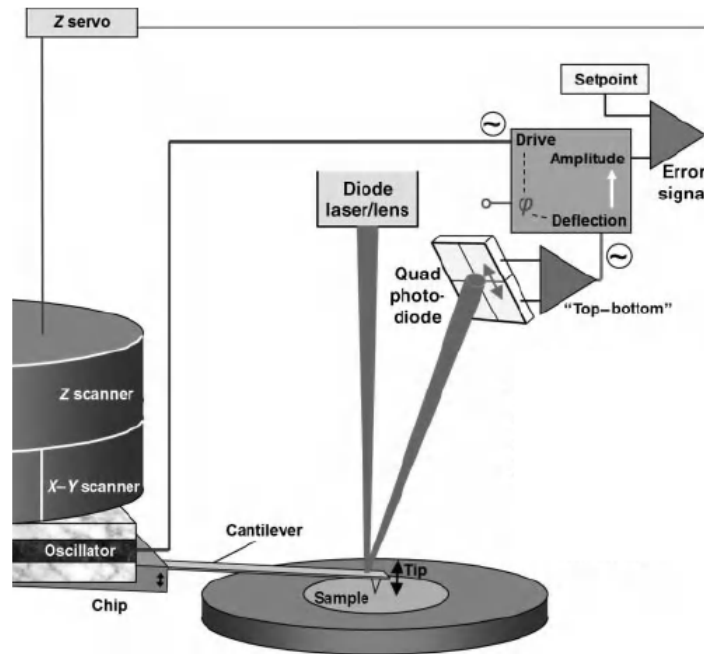


Figura 3.6: Rappresentazione schematica del sistema di controllo nella modalità *tapping-mode* AM-AFM [60]

Il principale svantaggio di questa modalità consiste nel fatto che risulta difficilmente controllabile in condizioni di ultra-alto vuoto (UHV). È possibile dimostrare che, all'aumentare del fattore di qualità Q , si verifica una riduzione della larghezza di banda del sistema [62]. In condizioni di UHV, il fattore di qualità del *cantilever* raggiunge valori significativamente elevati ($Q \approx 50000$), rispetto a quelli misurati in aria ($Q \approx 1000$).

Per ovviare a questa limitazione, si utilizza la modalità FM-AFM. In questa modalità, l'aumento del fattore di qualità Q non influisce sulla larghezza di banda del sistema [62]. Nella modalità FM-AFM, il *cantilever* viene fatto oscillare alla sua attuale frequenza di risonanza (che varia a causa delle interazioni sonda-campione) con un'ampiezza costante. In questo caso, l'altezza z della sonda è controllata tramite un controllo in retroazione che mantiene costante la differenza tra la frequenza di risonanza effettiva misurata e quella in assenza di interazioni con il campione. L'*imaging* viene fatto quindi mappando la topografia della superficie del campione con uno spostamento della frequenza di risonanza (*frequency shift*) costante.

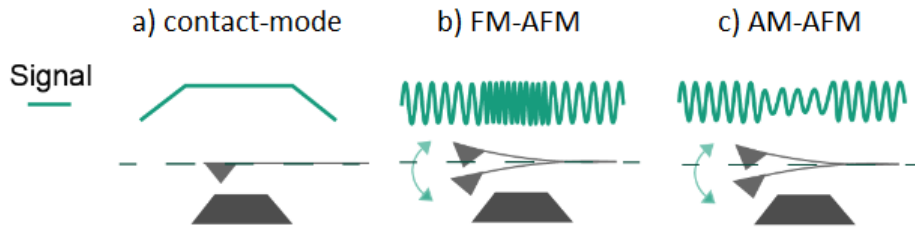


Figura 3.7: Modalità AFM: (a) *contact-mode* AFM, (b) FM-AFM, (c) AM-AFM [63]

La maggior parte degli esperimenti in UHV vengono eseguiti in modalità FM-AFM, mentre la maggior parte degli esperimenti in aria o in liquidi si svolgono in modalità AM-AFM.

3.3 In-situ X-AFM/XRF/STXM

L'AFM è diventato uno strumento indispensabile per indagini nanoscopiche grazie alla sua versatilità nell'operare in diverse condizioni del campione e alla sua facilità d'uso come sonda.

La linea TwinMic è particolarmente focalizzata sull'*imaging* multimodale bio-medica, combinando l'STXM, usato per studiare la morfologia del campione, con l'XRF, usato per ottenere informazioni riguardanti la composizione chimica del campione [11, 12]. Sebbene sia possibile ricostruire la topografia del campione a partire dagli spettri XRF [64], l'AFM permette di acquisire misure più dettagliate, non accessibili attraverso le tecniche a raggi X comunemente impiegate per le analisi chimiche.

Poiché gli AFM sono ampiamente utilizzati per indagare la topografia cellulare e le proprietà meccaniche [65, 66, 67], l'integrazione di un sistema X-AFM (AFM *with X-rays*) nella camera sperimentale per indagini *in-situ* arricchirebbe le informazioni sul campione, correlando informazioni meccaniche e chimiche. Tuttavia, poiché la camera sperimentale opera nel regime dei raggi X molli in condizioni di vuoto ed è stata inizialmente progettata senza considerare il sistema AFM, presenta vincoli geometrici severi, come mostrato nelle Figure 3.8 e 3.9.

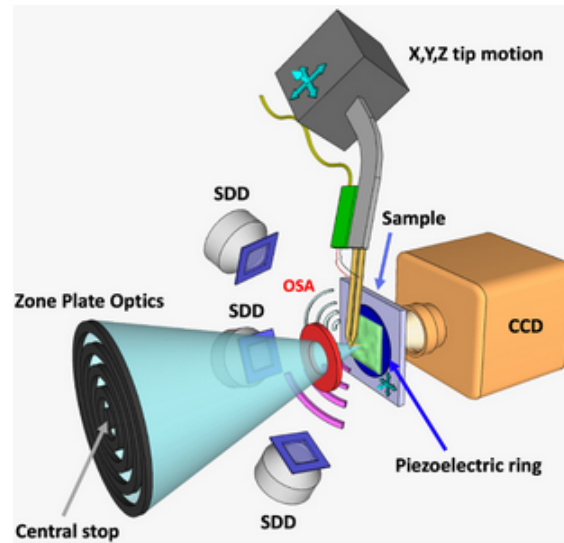


Figura 3.8: Schema del *setup* X-AFM integrato nella camera sperimentale della linea TwinMic [68]

Come già anticipato nel paragrafo riguardante la linea TwinMic, per l'integrazione del sistema AFM, la camera viene utilizzata in modalità STXM, dove i raggi X trasmessi dal campione, scansionato lungo le direzioni x e

y , vengono raccolti da una telecamera CCD, generando immagini sia di assorbimento che di contrasto di fase differenziale. Simultaneamente, i fotoni XRF emessi dal campione vengono raccolti da 8 rivelatori a deriva in silicio (SDD) disposti simmetricamente di fronte al campione. Per fare spazio ai componenti dell'AFM, è stato rimosso un rivelatore SDD, come mostrato nelle immagini in Figura 3.9.

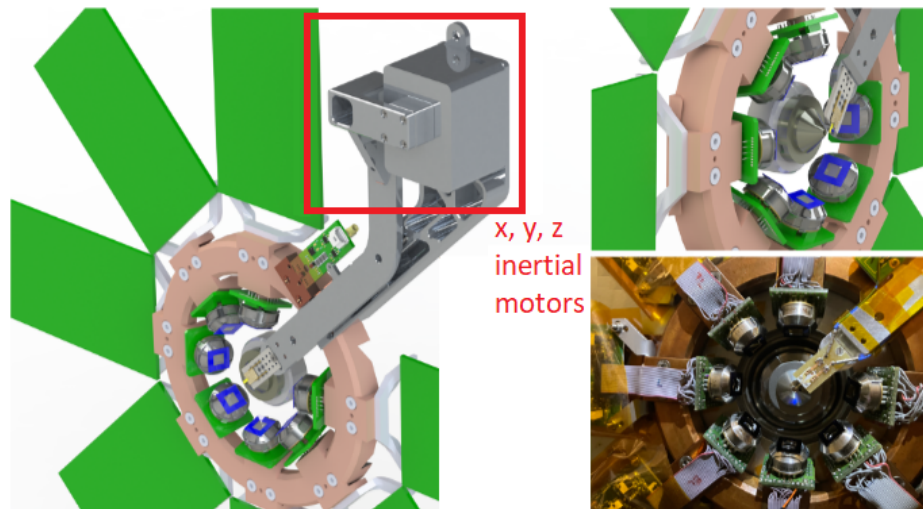


Figura 3.9: Componenti dell'AFM integrati nella camera sperimentale della linea TwinMic [68]

Tenendo presente che l'obiettivo iniziale era mantenere intatta la strumentazione della *beamline* esistente per consentire l'acquisizione simultanea di STXM e XRF, il sistema AFM è stato installato a monte, imponendo una sfida significativa nella progettazione del braccio della sonda. I motori di allineamento inerziale (x , y , z) sono quindi montati decentrati, a circa 15 cm dalla posizione della sonda, permettendo un profilo sottile del supporto della sonda (circa 0.5 mm) all'estremità del braccio, che può inserirsi nello spazio disponibile tra l'ottica dei raggi X e la superficie del campione.

L'allineamento della sonda viene eseguita manualmente rimuovendo il diaframma di selezione dell'ordine di diffrazione (OSA), consentendo la visualizzazione dello *zone plate*, della sonda e del campione. In questo modo, la sonda può essere spostata verso il centro dello *zone plate* muovendo i motori inerziali Mechonics MX35 (motori inerziali x , y , z nella Figura 3.9) [69].

L'AFM sviluppato è un dispositivo a scansione del campione che opera in vuoto, con il manipolatore piezoelettrico di TwinMic (Physik Instrumente PI) che muove il campione nelle direzioni x e y , mentre la sonda AFM rimane statica.

L'AFM è utilizzato in modalità FM-AFM con un *cantilever* montato su sonde Akiyama *self-sensing* (Nanosensors, Svizzera) che oscillano a una frequenza di risonanza di circa 40 kHz [70]. Le sonde *self-sensing* Akiyama sono utilizzate in combinazione con il preamplificatore Akiyama TFSC-PREAMP (Nanosensors, Svizzera), per rilevare la frequenza di risonanza e l'ampiezza delle oscillazioni. Poiché gli esperimenti su TwinMic vengono eseguiti in vuoto, il fattore di qualità Q della sonda Akiyama è elevato, richiedendo l'uso della modalità FM-AFM [71].

L'uso di sonde *self-sensing* è giustificato dallo spazio limitato nella camera sperimentale (come mostrato in Figura 3.9), che rende impossibile l'installazione di un sistema ottico di deflessione del fascio (OBD) [72], il quale necessiterebbe di una sorgente laser e di un fotodiodo a quattro quadranti. Inoltre, va tenuto presente che vi è un utilizzo simultaneo di numerosi rivelatori a deriva di silicio (SDD), i quali potrebbero subire prestazioni compromesse o addirittura danni se esposti alla luce riflessa.

Per mantenere costante lo spostamento della frequenza di risonanza (*frequency shift*), causato da un cambiamento morfologico del campione durante la scansione, è stato modificato il portacampione per ospitare un anello piezoelettrico PD150.31 (Physik Instrumente PI) posizionato tra il portacampione e il campione. L'escursione del piezo è di $2\text{ }\mu\text{m}$, ma può essere estesa a $4\text{ }\mu\text{m}$ impilando 2 anelli uno sopra l'altro. Questo valore definisce sostanzialmente il massimo intervallo di altezza dell'AFM.

3.3.1 Controllo dell'AFM: primo prototipo

Il sistema di controllo per l'implementazione tipica della modalità FM-AFM richiede diversi componenti chiave. Il principale risulta essere il *lock-in amplifier*, essenziale per rilevare l'ampiezza e la fase delle oscillazioni associate alla sonda AFM. Un generatore di forme d'onda (*waveform generator*) che funge da oscillatore è utilizzato per indurre l'oscillazione del *cantilever*, fon-

damentale per generare segnali di *feedback* e, infine, per garantire un controllo stabile e accurato della sonda, si utilizza un sistema di controllo a retroazione proporzionale-integrativo (PI).

Nella modalità FM-AFM, in particolare, vengono utilizzati tre controllori PI separati. Questi controllori lavorano sinergicamente per regolare la frequenza di risonanza del *cantilever* (che varia a causa dell'interazione sonda-campione), mantenere un'ampiezza di oscillazione costante e stabilizzare la distanza tra la sonda e la superficie del campione, modificando l'estensione dell'anello piezoelettrico (*z-piezo*). Infine, per mappare la topografia durante la scansione *x-y* della superficie del campione, viene registrata l'estensione dell'anello *z-piezo* (misurata in termini di tensione applicata all'anello piezoelettrico) in funzione della posizione nel piano di scansione *x-y*.

Il primo prototipo del sistema di controllo [13] ha impiegato un *lock-in* SR830 (Stanford Research Systems SRS) per rilevare l'ampiezza e la fase delle oscillazioni della sonda AFM. I controllori PI e l'oscillatore sono stati implementati in LabVIEW e interfacciati con l'hardware attraverso un dispositivo di I/O USB-6341 (National Instruments). Questo approccio iniziale, schematizzato in Figura 3.10, sebbene sia stato fondamentale per valutare la fattibilità del sistema FM-AFM, ha rivelato diverse limitazioni.

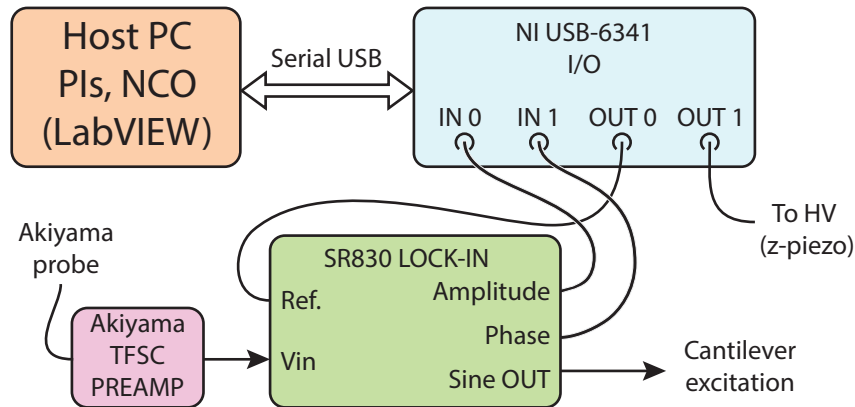


Figura 3.10: Schema semplificato del prototipo iniziale dell'elettronica di controllo dell'AFM

In particolare, uno dei principali svantaggi di questo approccio iniziale era la completa dipendenza dal software di alto livello per la gestione dei controllori

PI. Delegare la gestione dei controllori PI al PC della linea ha introdotto diverse latenze. Poiché il sistema di controllo basato su software è suscettibile alle imprevedibili interruzioni del sistema operativo (Windows), il determinismo, cruciale per garantire il funzionamento preciso dell'AFM, risultava compromesso. Inoltre, la comunicazione con gli strumenti coinvolti si rivelava intrinsecamente lenta, a causa della natura software del controllo e del trasferimento dei dati.

Questi ritardi temporali introdotti dal controllo software hanno portato a ritardi di fase indesiderati all'interno del sistema, che a loro volta hanno ridotto il margine di fase influenzando negativamente la stabilità del controllo ad anello chiuso. Questa riduzione della stabilità è particolarmente problematica perché il funzionamento della modalità FM-AFM richiede un equilibrio tra larghezza di banda e risoluzione; l'aumento della larghezza di banda per ottenere tempi di risposta più rapidi spesso compromette la risoluzione e viceversa. Inoltre, i ritardi di fase introdotti dalla lentezza della comunicazione tra il PC della linea e la strumentazione hanno reso necessario un compromesso non ideale per l'*imaging* AFM [13].

Queste limitazioni hanno evidenziato la necessità di passare a un sistema di controllo più integrato e deterministico, implementando l'intero controllo in retroazione all'interno di un'unica FPGA, eliminando le latenze insite nei sistemi di controllo basati su software, garantendo così un'elevata stabilità e precisione nell'*imaging* AFM, senza dover ricorrere a strumentazione esterna.

3.3.2 Controllo dell'AFM: FPGA

Negli ultimi anni si è assistito a un ampio e rapido sviluppo di apparati sperimentali che sfruttano l'enorme potenziale delle FPGA in molte aree della ricerca scientifica [73, 74, 75, 76], portando i dati provenienti da più sensori su un unico dispositivo (FPGA) e spostando tutta l'elaborazione dei segnali su di esso. Nello specifico, tutto ciò che prima era gestito dal software di alto livello e dal *lock-in* commerciale è stato integrato in un'unica FPGA. Questa FPGA non solo esegue le operazioni relative ai tre controllori PI e del *lock-in*, ma lavora anche in sinergia con il software residente sul PC esterno,

ottimizzando le operazioni che devono rimanere su di esso (visualizzazione dei dati, salvataggio dei dati, impostazione dei parametri di controllo).

In particolare, il controllore AFM basato su FPGA, realizzato sull'FPGA Intel Cyclone[®] 10 (10CX105YF780I6G), incorpora tutti i componenti fondamentali per il funzionamento dell'AFM: il *lock-in*, un oscillatore a controllo numerico (NCO) e i tre controllori PI necessari per il controllo dell'AFM in modalità FM-AFM. Oltre a gestire il controllo, il sistema implementa due ulteriori modalità di acquisizione, descritte nei paragrafi che seguono: lo *sweep* in frequenza del *cantilever*, utilizzato per rilevare la frequenza di risonanza del *cantilever*, e lo *sweep* in tensione del *z-piezo*, utilizzato per la stima fine della distanza sonda-campione.

3.3.2.1 Hardware

Il PCB principale che ospita l'FPGA è stato progettato internamente nel laboratorio Strumentazione e Detectors di Elettra come scheda di uso generale che può essere utilizzata per sviluppare diversi strumenti [77, 78].

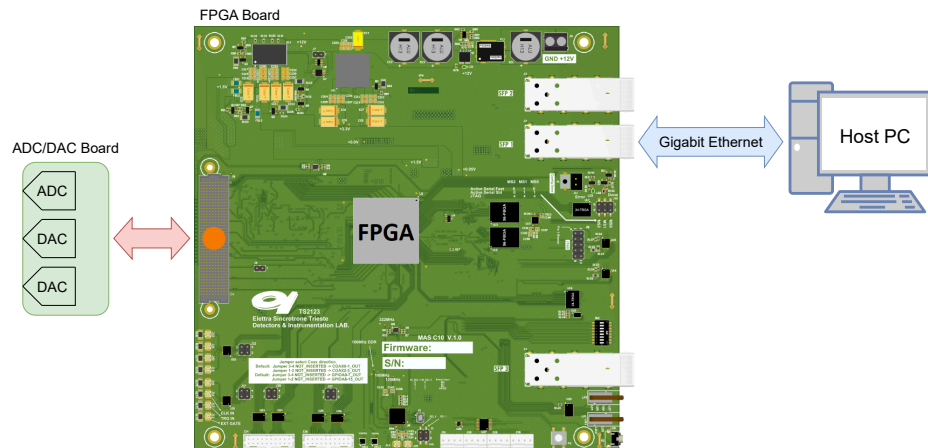


Figura 3.11: Schema semplificato dell'hardware sviluppato con il *rendering* della scheda principale ospitante l'FPGA

Questa scheda contiene l'FPGA Cyclone[®] 10, due connettori SFP (*Small Form-Factor Pluggable*) per la comunicazione con un PC esterno tramite una connessione Gigabit Ethernet, alcuni I/O digitali e un connettore FMC (FPGA *Mezzanine Card*). È stata sviluppata una seconda scheda, dotata di due

convertitori digitali-analogici (DAC) DAC8802 a 14-bit (Texas Instruments), utilizzati per la generazione dell'oscillazione della sonda del *cantilever* e della tensione per l'anello *z-piezo*, e di un convertitore analogico-digitale (ADC) AD9655 a 16-bit (Analog Devices), utilizzato per il campionamento del segnale di oscillazione del *cantilever*.

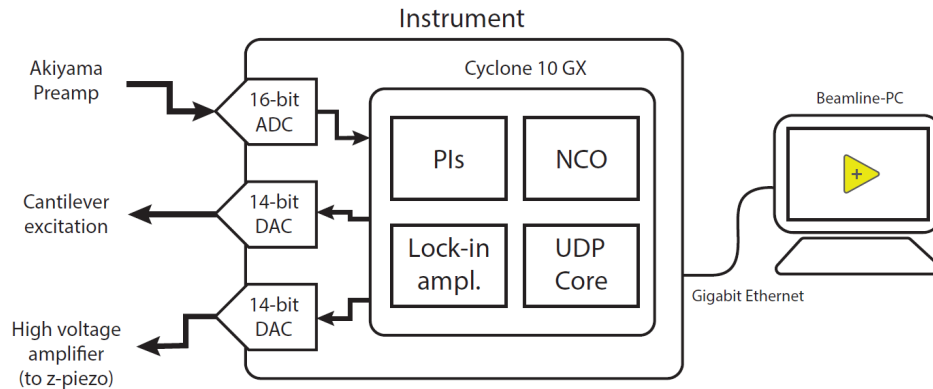


Figura 3.12: Schema a blocchi semplificato del controllore AFM basato su FPGA

3.3.2.2 Firmware

L'FPGA Cyclone® 10 sulla PCB principale svolge un ruolo centrale nella nuova elettronica di controllo dell'AFM. Il firmware progettato, sviluppato in linguaggio Verilog HDL, gestisce il controllo dell'AFM e la comunicazione con un PC esterno. In questo modo, il software di alto livello può dedicare tutte le sue risorse esclusivamente ai suoi compiti primari, ovvero l'acquisizione e la visualizzazione in tempo reale dei dati provenienti dall'FPGA e l'impostazione di tutti i parametri di controllo e acquisizione, senza interferire con il controllo dell'AFM. La struttura generale del firmware dell'FPGA è mostrata in Figura 3.13.

Il modulo *UDP Core* implementa un protocollo *UDP dual port* su una connessione Ethernet da 1 Gigabit. Questo consente la comunicazione con un PC esterno che controlla l'FPGA tramite un software basato su LabVIEW. Le due porte UDP, 2047 e 2048, sono utilizzate per separare il *throughput* in due flussi di dati logicamente distinti: uno dedicato a comandi persona-

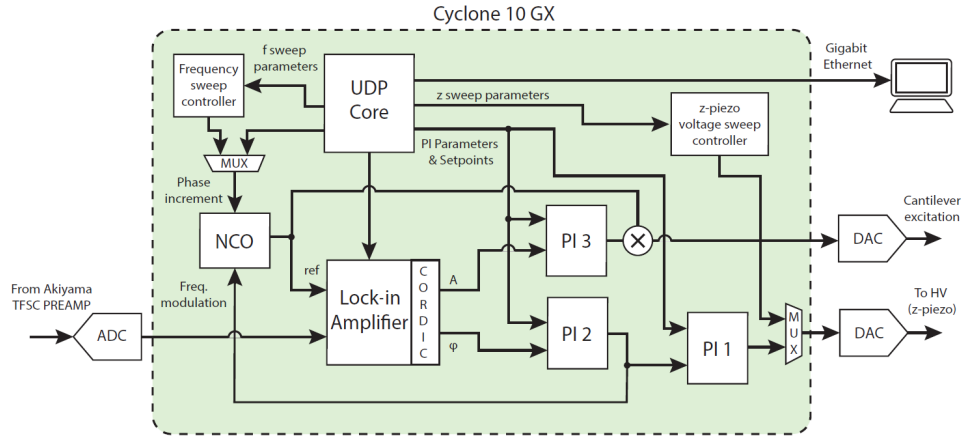


Figura 3.13: Schema a blocchi del firmware sviluppato: sono evidenziati i moduli principali e le loro interconnessioni (i moduli per l'interfacciamento e l'inizializzazione dell'ADC e dei DAC non vengono mostrati per semplicità)

lizzati e alla diagnostica dello strumento (utilizzando comandi lunghi 4 o 8 byte) e l'altro per la trasmissione dei dati. I comandi possono essere senza dati o con dati, i primi sono composti da 4 byte mentre i secondi utilizzano 8 byte. Nei comandi con dati i primi 4 byte identificano il comando, mentre gli ultimi 4 sono utilizzati per trasferire i dati. L'FPGA risponde ad ogni comando con 5 byte, compresi i terminatori "\r\n" (*carriage return-line feed*), e le risposte possibili sono:

- ACK\r\n: se il comando è stato riconosciuto ed è stato ricevuto ed eseguito correttamente o se la risposta è positiva;
- NAK\r\n: se il comando non è stato riconosciuto;
- ERR\r\n: se il comando è stato riconosciuto ed è stato ricevuto correttamente ma non può essere eseguito o se la risposta è negativa;

Come già menzionato in precedenza, il componente principale del *setup* sviluppato è il *lock-in amplifier*. L'implementazione del *lock-in* in FPGA, originariamente sviluppata per un altro progetto, non verrà trattata in questa tesi, poiché sarà oggetto di un altro lavoro di tesi. Pertanto, in questa sede verrà presentato solo il principio di funzionamento.

Tabella 3.1: Lista dei comandi implementati per il controllo dell'AFM

Comando	Bytes	Descrizione
VER?	4	Restituisce la versione attuale del firmware
CONN	4	Comando di <i>keepalive</i> della connessione
COON	4	Avvia il controllo dell'AFM e l'acquisizione
COFF	4	Arresta il controllo dell'AFM e l'acquisizione
CPAR	8	Comando per l'invio dei parametri necessari per il controllo dell'AFM
PIEN	8	Comando di abilitazione dei controllori PI
PICL	8	Comando di reset dei controllori PI
RUN?	4	Restituisce ACK se il controllo dell'AFM è attivo, altrimenti restituisce ERR
ORDR	8	Ordine del filtro passa-basso del <i>lock-in</i>
ALPH	8	Coefficiente del filtro passa-basso del <i>lock-in</i>
SWPZ	4	Avvia uno <i>sweep</i> in tensione del <i>z-piezo</i> , se il controllo dell'AFM non è attivo
SZPR	8	Comando per l'invio dei parametri necessari per lo <i>sweep</i> in tensione del <i>z-piezo</i>
SWPF	4	Avvia uno <i>sweep</i> in frequenza per la rilevazione della frequenza di risonanza del <i>cantilever</i> , se il controllo dell'AFM non è attivo
SFPR	8	Comando per l'invio dei parametri necessari per lo <i>sweep</i> in frequenza
SOFF	4	Arresta lo <i>sweep</i>
WIPE	4	Cancella tutti i parametri memorizzati e disabilita tutti i controllori PI

Il segnale di ingresso $V_{in} = A\sin(\omega t + \varphi)$, proveniente dal preamplificatore Akiyama TFSC-PREAMP, viene moltiplicato con un segnale di riferimento $V_{ref} = B\sin(\omega t + \vartheta)$ e la sua versione sfasata di 90° , proveniente dall'NCO. Le uscite dei moltiplicatori passano attraverso dei filtri passa-basso (LPF) con risposta impulsiva infinita (IIR), ottenendo due uscite X e Y, definite

componenti "in fase" (I) e "in quadratura" (Q) [79].

$$\begin{aligned} V_I &= V_{in} \cdot V_{ref} = A \sin(\omega t + \varphi) \cdot B \sin(\omega t + \vartheta) \\ &= \frac{AB}{2} \cos(\varphi - \vartheta) - \frac{AB}{2} \cos(2\omega t + \varphi + \vartheta) \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

$$\begin{aligned} V_Q &= V_{in} \cdot V_{ref}^{90^\circ} = A \sin(\omega t + \varphi) \cdot B \cos(\omega t + \vartheta) \\ &= \frac{AB}{2} \sin(\varphi - \vartheta) - \frac{AB}{2} \sin(2\omega t + \varphi + \vartheta) \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Come è evidente dalle equazioni 3.3.1 e 3.3.2, il *mixer* produce sia una componente DC sia una componente indesiderata al doppio della frequenza del segnale di riferimento. I filtri passa-basso che seguono i *mixer* sono necessari per rimuovere la componente 2ω indesiderata indotta dalla modulazione e per ridurre il rumore in uscita.

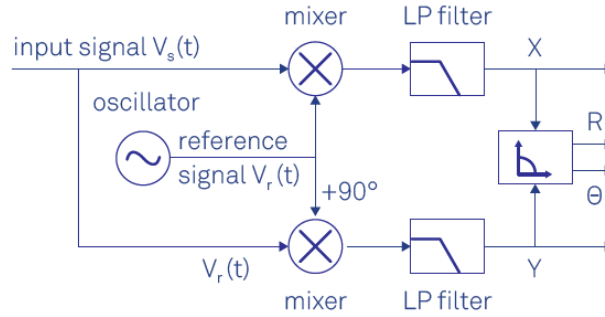


Figura 3.14: Schema semplificato di un *lock-in amplifier* [80]

L'ampiezza R e la fase Θ si ricavano da X e Y mediante una trasformazione da coordinate cartesiane a coordinate polari.

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (3.3.3)$$

$$\Theta = \text{atan2}(Y, X) \quad (3.3.4)$$

Questa conversione viene effettuata utilizzando un modulo CORDIC (*Coordinate Rotation Digital Computer*), implementato direttamente attraverso l'IP (*Intellectual Property*) core dell'Intel® [81].

L'oscillatore a controllo numerico (NCO), responsabile della generazione dell'oscillazione del *cantilever*, funge anche da generatore per il segnale di riferimento per il *lock-in*. Analogamente al modulo CORDIC, questo modulo

è implementato direttamente attraverso un IP *core* dedicato [82]. Un oscillatore a controllo numerico (NCO) è un generatore di segnali digitali che crea una rappresentazione a tempo discreto e a valore discreto di una forma d'onda, tipicamente sinusoidale [83]. Lo schema a blocchi di un NCO è mostrato in Figura 3.15.

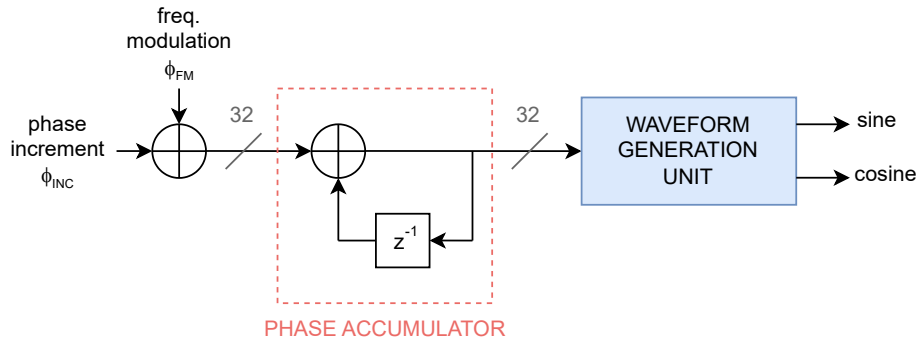


Figura 3.15: Schema a blocchi di un NCO

Un NCO è sostanzialmente diviso in due parti: l'accumulatore di fase (*phase accumulator*) e l'unità di generazione della forma d'onda (*waveform generation unit*). L'accumulatore di fase è costituito da un sommatore binario a N bit (nel nostro caso 32 bit) e da un registro. Ad ogni colpo di *clock* viene generata una nuova uscita a N bit, che è la somma dell'uscita precedente (memorizzata nel registro) e della parola di controllo (costante) che definisce la frequenza di uscita, nota come *phase increment*. In questo modo, l'accumulatore di fase produce una forma d'onda a dente di sega modulo- 2^N , che viene poi convertita in una sinusoide campionata dall'unità di generazione della forma d'onda. In particolare, la parola in uscita dall'accumulatore viene usata come indice in una LUT (*lookup table*), utilizzata per fornire un campione corrispondente alla forma d'onda desiderata. L'unità di generazione della forma d'onda è una semplice memoria a sola lettura (ROM) contenente 2^N campioni contigui della forma d'onda prevista [83]. Per ridurre l'uso della memoria (aumentando al contempo l'uso degli elementi logici) e aumentare la frequenza di uscita, l'NCO è stato implementato utilizzando un'architettura *small ROM* [82].

La frequenza f_0 della sinusoide generata è data dalla seguente equazione:

$$f_0 = (\phi_{\text{INC}} + \phi_{\text{FM}}) \cdot \frac{f_{\text{clk}}}{2^N} \quad (3.3.5)$$

dove f_{clk} è la frequenza del *clock*, ϕ_{INC} è il parametro *phase increment* che rappresenta la frequenza di uscita non modulata, ϕ_{FM} è il parametro *frequency modulation* che rappresenta la frequenza modulante e N è la precisione dell'accumulatore di fase dell'NCO.

La frequenza minima si ha quando $\phi_{\text{INC}} = 1$ e $\phi_{\text{FM}} = 0$. Questa rappresenta la frequenza più bassa osservabile all'uscita dell'NCO, nota come risoluzione in frequenza dell'NCO, indicata con f_{res} . Essa è espressa dalla seguente equazione:

$$f_{\text{res}} = \frac{f_{\text{clk}}}{2^N} \quad (3.3.6)$$

Nel nostro caso, l'accumulatore di fase ha una precisione di 32 bit e il *clock* opera a una frequenza di 50 MHz. Di conseguenza, la minima frequenza osservabile all'uscita dell'NCO è di circa 12 mHz, rappresentando così la risoluzione in frequenza del nostro sistema.

Il cuore del sistema di controllo sviluppato è costituito dai controllori PI, già menzionati in precedenza, che operano in sinergia per garantire il corretto funzionamento dell'AFM. Il controllo dell'AFM è gestito da tre controllori PI progettati secondo una rappresentazione in virgola fissa (*fixed-point*) e implementati nella forma standard [84], descritti dalla seguente relazione ingresso-uscita nel dominio del tempo:

$$u(t) = K_p \left(e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau \right) \quad (3.3.7)$$

dove $u(t)$ è l'uscita di controllo, $e(t)$ è il segnale d'errore, K_p è il guadagno proporzionale e T_i è il tempo di integrazione. Il segnale d'errore è definito come la differenza tra un *setpoint* desiderato $s(t)$ e una variabile di processo misurata $p(t)$:

$$e(t) = s(t) - p(t) \quad (3.3.8)$$

L'uscita di un controllore PI è la somma di due termini: un termine proporzionale P applica una correzione proporzionale all'errore con un coefficiente K_p , il cui valore determina un tempo di risposta più lento o più veloce. Poiché il termine P non è in grado di annullare completamente l'errore a

regime, viene utilizzato un ulteriore termine integrale I . Questo termine I è proporzionale all'integrale dell'errore con un coefficiente K_p/T_i , e consente di eliminare l'errore a regime ed è più robusto agli ingressi rumorosi rispetto al termine P [84].

La funzione di trasferimento a tempo discreto risultante, ottenuta mediante il metodo di discretizzazione di Eulero all'indietro (*backward Euler method*) [85], è la seguente:

$$H(z) = K_p \left(1 + \frac{T_c}{T_i} \frac{z}{z-1} \right) \quad (3.3.9)$$

dove T_c è il *control time step* digitale. Lo schema del controllore PI implementato in FPGA è mostrato in Figura 3.16.

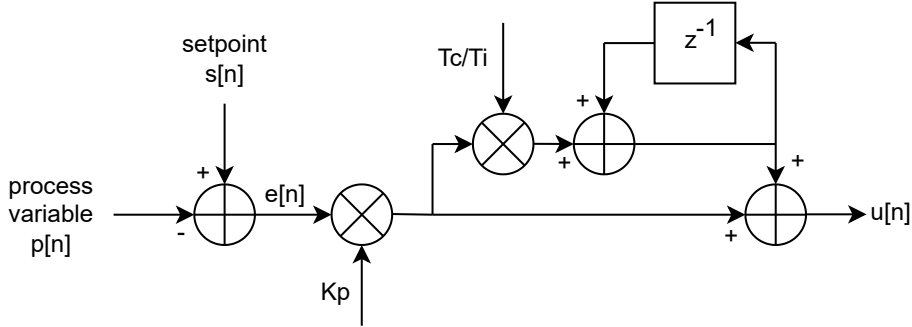


Figura 3.16: Diagramma del controllore PI implementato in FPGA descritto dalla funzione di trasferimento a tempo discreto nell'equazione 3.3.9

Per garantire un tracciamento accurato della distanza tra la sonda e il campione, sono necessari tre controllori PI separati, ciascuno responsabile del monitoraggio e del controllo di una diversa variabile di processo. Come mostrato in Figura 3.13, questi tre controllori devono essere interconnessi e funzionare in modo coordinato, consentendo un controllo preciso e stabile della posizione z della sonda durante l'esperimento. In particolare, il primo controllore PI (PI1), che comanda l'estensione dell'anello *z-piezo*, è collegato al controllore PI dello spostamento di fase (*phase shift*) (PI2) attraverso l'interazione sonda-campione. Esso mantiene lo spostamento della frequenza di risonanza (*frequency shift*) costante e uguale a un *setpoint* impostato dall'utente, che rappresenta un gradiente di forza in un regime di piccola ampiezza di oscillazione. Questo controllore PI regola la distanza sonda-

campione controllando l'anello *z-piezo* per mantenere lo spostamento della frequenza di risonanza desiderato.

Il secondo controllore PI (PI2) regola la frequenza dell'oscillazione del *cantilever*, agendo sull'ingresso *frequency modulation* dell'NCO, per mantenere un *setpoint* di spostamento di fase del *cantilever*. Questo spostamento di fase costante assicura che il *cantilever* oscilli continuamente alla sua frequenza di risonanza, che cambia in base all'interazione sonda-campione. Inoltre, la frequenza dell'oscillazione del *cantilever* regolata viene utilizzata come riferimento esterno per il *lock-in*.

Il terzo controllore PI (PI3) mantiene un *setpoint* di ampiezza dell'oscillazione del *cantilever* confrontandolo con l'ampiezza rilevata dal *lock-in*.

Il controllore PI sviluppato con una rappresentazione in virgola fissa (*fixed-point*), implementato in FPGA, è riportato in Figura 3.17. Di seguito verrà mostrato solo il controllore PI della frequenza dell'oscillazione del *cantilever*, poiché gli altri due sono stati progettati nello stesso modo.

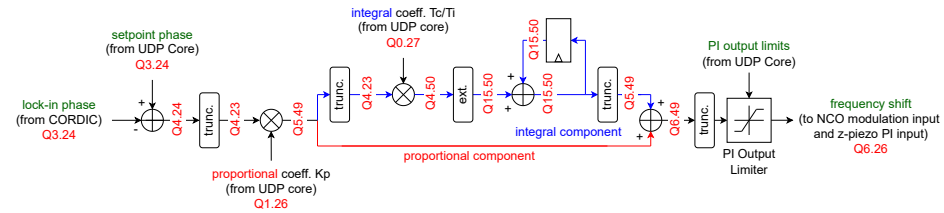


Figura 3.17: Implementazione in virgola fissa (*fixed-point*) del controllore PI della frequenza di oscillazione del *cantilever* (PI2): sono evidenziati i percorsi della componente proporzionale (rosso) e di quella integrale (blu)

In Figura 3.17 viene mostrato il diagramma dell'implementazione in virgola fissa utilizzando la notazione Q. Il numero di bit per gli ingressi dei moltiplicatori consente di massimizzare l'utilizzo di un singolo blocco DSP Cyclone[®] 10 a precisione variabile, in grado di eseguire una singola moltiplicazione 27x27 o 2 18x18 [86]. L'aritmetica in virgola fissa è stata implementata tramite gli IP *core* dell'Intel[®] [87]. L'architettura proposta implementa anche un limitatore dell'uscita con una logica di desaturazione dell'azione integrale (*integral anti-windup*), che disabilita l'azione integrale quando l'uscita è limitata, impedendo *overshoot* indesiderati.

Il modulo che gestisce il controllo utilizza una macchina a stati finiti (FSM) a tre stati. Nello stato IDLE la macchina a stati attende il comando di avvio del controllo. Il controllo dell'AFM viene attivato non appena l'FPGA riceve via UDP un comando di avvio dal PC, tramite la porta 2047. Una volta ricevuto il comando di avvio, la macchina a stati passa dallo stato IDLE a un secondo stato di attesa (CONTROL_WAIT), dove attende un riscontro dal modulo UDP *Core*, consentendogli di adattare il trasferimento dei dati alla modalità di acquisizione corrente. Subito dopo aver ricevuto la conferma, la macchina a stati passa al terzo stato (CONTROL), dove viene eseguita l'operazione di controllo. Dopo che l'operazione di controllo viene interrotta dall'utente, la macchina a stati torna allo stato IDLE.

Il trasferimento dati avviene tramite la porta 2048 ogni 2048 campioni (per ridurre il *throughput* dei dati gestito dalla scheda di rete del PC). I dati trasmessi via UDP durante il controllo dell'AFM sono le uscite del modulo CORDIC (ampiezza e fase), insieme alle uscite di controllo dei tre PI, in un pacchetto lungo 21 byte.

Come già anticipato, oltre al controllo dell'AFM, sono state previste altre due modalità di acquisizione: lo *sweep* in frequenza del *cantilever* e lo *sweep* in tensione del *z-piezo*.

Lo *sweep* in frequenza del *cantilever* viene utilizzato per misurare la frequenza di risonanza del *cantilever*, ovvero il punto in cui il *cantilever* esibisce la massima ampiezza delle oscillazioni. La frequenza di risonanza del *cantilever* fornisce informazioni cruciali sul corretto funzionamento del sistema, comprese le proprietà meccaniche della sonda stessa e le caratteristiche del campione in esame. Infatti, è importante tenere presente che la sonda AFM è montata all'interno di una camera in vuoto e una misura adeguata di questa risonanza può rivelarsi uno strumento diagnostico molto utile. A tal fine, nell'FPGA è stata programmata una modalità di acquisizione ad anello aperto, in cui l'NCO varia sistematicamente la frequenza di oscillazione in un intervallo predefinito, monitorando l'ampiezza e fase generate dal *lock-in*. In questo modo, la risonanza del *cantilever* è data dalla frequenza alla quale viene misurata la massima ampiezza delle oscillazioni. Grazie a questo strumento, è possibile valutare anche la fase del sistema in corrispondenza della risonanza, che, a causa di vari effetti parassiti, può risultare diversa da

zero, contrariamente a quanto avviene per le risonanze ideali.

Per eseguire uno *sweep* in frequenza del *cantilever*, il PC invia prima per prima cosa i parametri dello *sweep*, come la frequenza iniziale, la frequenza finale, lo *step* in frequenza, il tempo per *step* e l'ampiezza dell'oscillazione, tramite un comando dedicato inviato sulla porta 2047. Una volta iniziato lo *sweep*, ad ogni *step* in frequenza, il *lock-in* demodula il segnale di oscillazione del *cantilever* e invia le uscite in fase (I) e in quadratura (Q) al modulo CORDIC. Il modulo CORDIC calcola l'ampiezza e la fase, che vengono poi inviate al PC tramite la porta 2048, insieme alla frequenza corrente in un pacchetto lungo 12 byte. Il sistema tiene conto del tempo di assestamento del filtro passa-basso del *lock-in*, determinato dal parametro tempo per *step* inviato via UDP, garantendo un adeguato filtraggio del rumore per una stima precisa della frequenza di risonanza. Lo *sweep* in frequenza viene gestito dal modulo *Frequency sweep controller*, mostrato in Figura 3.13. Anche questo modulo utilizza una macchina a stati finiti (FSM) a tre stati per gestire lo *sweep*. Il primo stato (IDLE) attende il comando di avvio dello *sweep*, che viene trasmesso via UDP dal PC tramite la porta 2047. Una volta ricevuto il comando di avvio, la macchina a stati passa al secondo stato (SWEEP_WAIT), dove attende un riscontro dal modulo UDP *Core*, consentendogli di adattare il trasferimento dei dati alla modalità di acquisizione corrente. Dopo aver ricevuto la conferma, la macchina a stati passa al terzo stato (SWEEP), dove gestisce lo *sweep*. Una volta terminato lo *sweep* (o interrotto dall'utente), la macchina a stati torna allo stato IDLE.

Lo *sweep* in tensione del *z-piezo* consente di stimare la distanza sonda-campione ed è particolarmente utile quando si effettuano misure di forza o si analizzano le proprietà della superficie del campione. Variando la tensione del *z-piezo*, la sonda può avvicinarsi o ritirarsi dal campione, consentendo l'acquisizione di curve di forza in funzione della distanza. Questa modalità facilita anche la caratterizzazione meccanica del campione, misurando proprietà come la rigidità, il modulo elastico e la viscoelasticità, poiché le variazioni della tensione del *z-piezo* rivelano la risposta del sistema. Lo *sweep* in tensione viene gestito dal modulo *z-piezo voltage sweep controller*, mostrato in Figura 3.13, in un modo del tutto analogo a quanto avviene per il modulo *Frequency sweep controller*.

3.3.2.3 Software

Il controllo dell'AFM, basato su FPGA, è gestito da un software di alto livello in esecuzione sul PC della linea TwinMic che comunica con l'FPGA tramite UDP. Questo software, sviluppato in LabVIEW, permette di monitorare le uscite dei tre controllori PI dedicati al controllo dell'AFM e di impostare i relativi parametri di controllo.

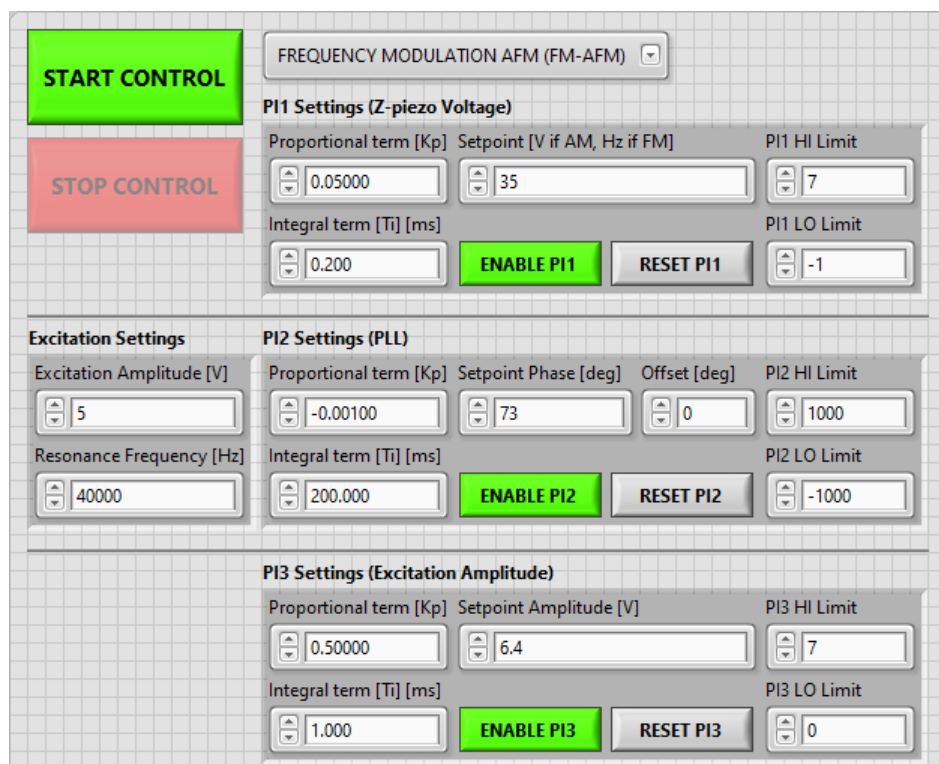


Figura 3.18: Schermata del software di controllo dell'AFM: sezione dedicata all'impostazione dei parametri di controllo

Come si vede nella schermata in Figura 3.18, è possibile configurare in modo indipendente i parametri di ciascun controllore PI, utilizzando comandi dedicati inviati tramite UDP sulla porta 2047. Questo include l'impostazione dei coefficienti proporzionali (K_p) e integrativi (T_i), il valore del *setpoint*, i limiti del limitatore dell'uscita di controllo e la possibilità di disattivare o resettare i singoli controllori PI. Premendo il pulsante START CONTROL, si attiva il controllo dell'AFM, avviando il monitoraggio delle uscite di con-

trollo dei controllori PI e delle uscite del *lock-in*.

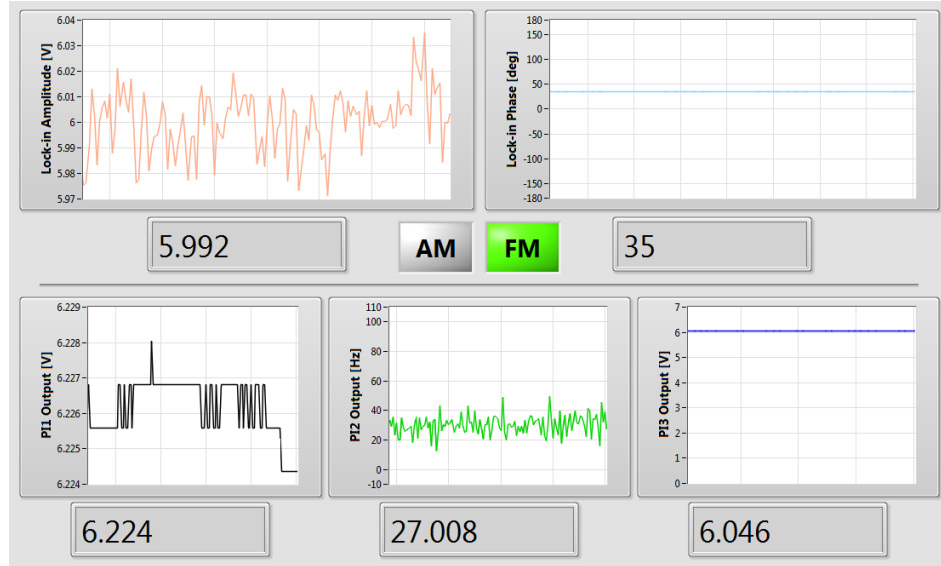


Figura 3.19: Schermata del software di controllo dell'AFM: sezione dedicata al monitoraggio delle uscite dei PI e del *lock-in* ricevute via UDP

Le uscite dei PI e del *lock-in* vengono trasmesse dall'FPGA tramite UDP sulla porta 2048, in un pacchetto lungo 21 byte. Il software gestisce i dati ricevuti tramite UDP seguendo un'architettura *producer-consumer* [49]. Nel primo ciclo *while producer*, viene gestita esclusivamente la ricezione dei dati dalla porta 2048, garantendo così l'acquisizione in tempo reale dei dati provenienti dall'FPGA. Una volta ricevuti, i dati vengono trasferiti al secondo ciclo *while consumer*, il quale si occupa della loro elaborazione. In questa fase, i dati vengono organizzati e formattati in modo tale da poter essere visualizzati in modo chiaro e salvati correttamente per ulteriori analisi, senza rallentare il processo di acquisizione.

Questo software è utilizzato insieme al software della linea TwinMic per l'acquisizione delle mappe AFM. Mentre la superficie del campione viene analizzata tramite le scansioni *x-y* eseguite dai motori piezoelettrici di TwinMic, azionati dal software della linea, l'estensione dell'anello *z-piezo* (in termini di tensione applicata all'anello) viene acquisita in funzione della posizione nel piano *x-y* monitorando, con il software della linea TwinMic tramite UDP, l'uscita del *z-piezo* PI (PI1) proveniente dall'FPGA.

Come anticipato, oltre al controllo dell'AFM sono state implementate altre due modalità di acquisizione: lo *sweep* in frequenza del *cantilever* e lo *sweep* in tensione del *z-piezo*. Per entrambe le modalità è possibile, dal software sviluppato, impostare i parametri dello *sweep* utilizzando comandi dedicati inviati tramite UDP sulla porta 2047, come mostrato in Figura 3.20.



Figura 3.20: Schermata del software di controllo dell'AFM: sezione dedicata all'impostazione dei parametri degli *sweep* implementati

Nelle Figure 3.21 e 3.22 vengono riportate le acquisizioni fatte con gli *sweep* implementati. Lo *sweep* in frequenza del *cantilever* è stato impiegato per misurare la frequenza di risonanza della sonda Akiyama, in condizioni di vuoto della camera. Lo *sweep* in tensione dell'anello *z-piezo* è stato utilizzato per la stima fine della distanza tra la sonda e il campione. Durante lo *sweep* in tensione, si è osservata un'improvvisa diminuzione della fase nel punto di contatto meccanico tra la sonda e il campione, segnalando un rapido spostamento della frequenza di risonanza.

3.4 Risultati sperimentali

Rispetto al primo prototipo X-AFM [13], sono stati apportati diversi miglioramenti che hanno portato a un aumento della qualità dell'*imaging* AFM, il funzionamento simultaneo AFM/STXM e l'acquisizione di un set completo di dati AFM/STXM/XRF di campioni biologicamente rilevanti.

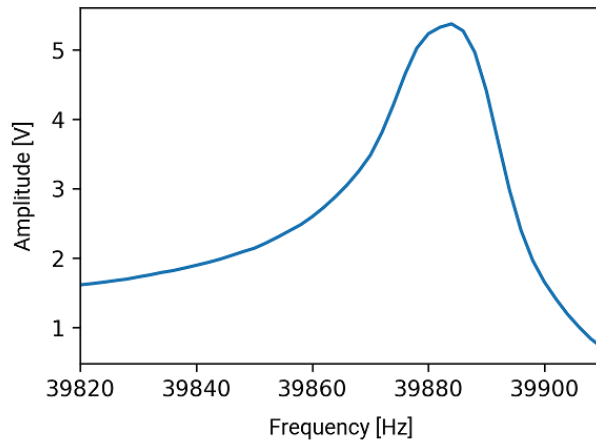


Figura 3.21: *Sweep* in frequenza del *cantilever* acquisito con il software di controllo dell'AFM per la misura della frequenza di risonanza

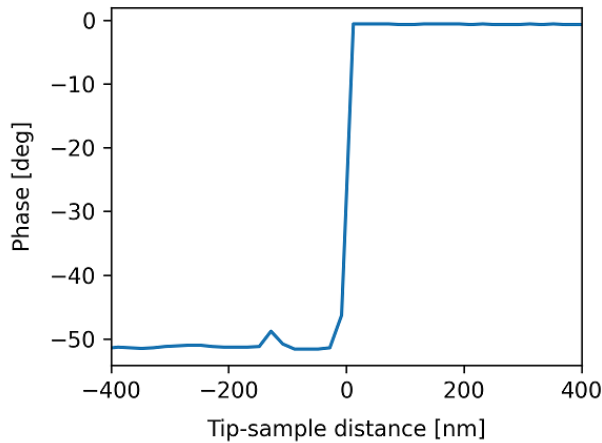


Figura 3.22: *Sweep* in tensione dell'anello *z-piezo* acquisito con il software di controllo dell'AFM per la stima fine della distanza tra la sonda e il campione

In particolare, l'implementazione del *feedback* di controllo sull'FPGA ha significativamente migliorato le prestazioni complessive dell'AFM. Nel precedente *setup*, l'approccio che prevedeva l'implementazione del controllo nel software di alto livello ha mostrato notevoli ritardi tra l'attuazione del controllo e la lettura effettiva dei dati. Questi ritardi hanno compromesso la reattività del sistema, mentre l'utilizzo dell'FPGA ha consentito un'elabo-

razione in tempo reale, minimizzando i tempi di latenza e ottimizzando la stabilità e la precisione del controllo. In Figura 3.23 viene riportato l'istogramma dei tempi di ritardo tra l'acquisizione dei dati dalla scheda I/O USB-6341 (National Instruments) e l'attuazione del controllo dove si osserva un ritardo medio di 62.5 ms.

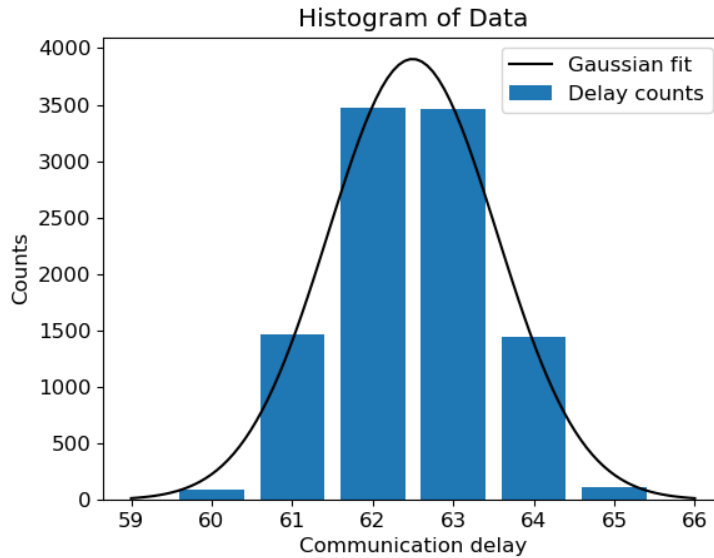


Figura 3.23: Istogramma della latenza misurata tra l'acquisizione dei dati e l'attuazione del controllo nell'approccio basato su software di alto livello

Al contrario, l'implementazione del *lock-in* e dei controllori PI all'interno dell'FPGA riduce la latenza a un livello trascurabile rispetto al vecchio sistema. Per calcolare la latenza, è necessario considerare il numero di colpi di *clock* richiesti per il controllo dell'AFM. Riferendosi allo schema del controllore PI mostrato in Figura 3.16, i moltiplicatori introducono 3 colpi di *clock* di latenza, mentre i sommatore non presentano alcun ritardo. Di conseguenza, il controllore PI complessivo ha una latenza di 6 colpi di *clock*. Considerando una frequenza di *clock* di 50 MHz, ciò si traduce in una latenza di 120 ns. La latenza complessiva è il risultato della somma delle latenze introdotte dal PI1, responsabile dell'estensione dell'anello *z-piezo*, e dal PI2, che è collegato al PI1 attraverso l'interazione sonda-campione il quale garantisce che lo spostamento della frequenza di risonanza (*frequency*

shift) rimanga costante durante la scansione della superficie del campione. Pertanto, la latenza totale ammonta a 240 ns.

L'apparato di *imaging* multimodale è stato valutato con successo sulla linea TwinMic, applicandolo a un caso di studio scientifico reale [68]. Il campione scelto consisteva in fibre di amianto, depositate su una membrana di nitruro di silicio (Si_3N_4) spessa 200 nm, ampiamente studiate in nanotossicologia e particolarmente rilevanti a causa dell'inquinamento ambientale e dell'impatto sulla salute [88, 89].

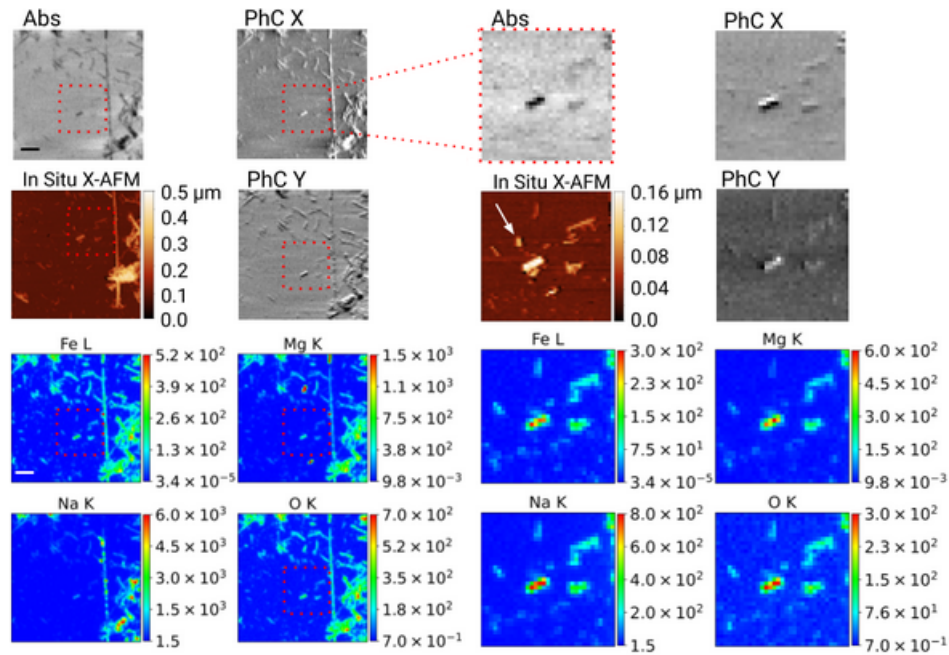


Figura 3.24: Immagini di assorbimento (Abs) e di contrasto di fase differenziale (PhC X e PhC Y) di fibre di amianto depositate su una membrana di Si_3N_4 , insieme alle mappe XRF acquisite simultaneamente di O, Fe, Mg e Na e con la corrispondente X-AFM *in-situ*, acquisita grazie alla nuova elettronica di controllo basata su FPGA [68]

Le immagini sono state acquisite su un'area di $36 \mu\text{m} \times 36 \mu\text{m}$ con uno *step* di 500 nm e con un tempo di acquisizione di 30 ms per il CDD e di 2 s/pixel per l'XRF. Per l'acquisizione *in-situ*, l'energia dei fotoni era pari a 2.15 keV, consentendo l'eccitazione di tutti gli elementi presenti nel campione (Si, O, Fe, Mg e Na).

Le immagini acquisite, mostrate in Figura 3.24, evidenziano come le mappe X-AFM e XRF identificano la presenza di piccole fibre di lunghezza micrometrica, non facilmente visibili nelle immagini di assorbimento (Abs) e di contrasto di fase differenziale (PhC X e PhC Y), evidenziando la complementarità di queste tecniche di *imaging*. Ciò è chiaramente visibile, nell'area evidenziata con i riquadri rossi. Alcune fibre sono meglio visibili nella X-AFM, altre nella mappa Fe XRF e altre ancora nella mappa O XRF. In effetti, queste piccole fibre non forniscono un contrasto sufficiente nella modalità STXM, a causa delle loro dimensioni e dei loro diametri ridotti, ma l'elevato segnale XRF emesso, dovuto principalmente alla presenza di Fe e O, e la elevata risoluzione spaziale della sonda AFM consentono tuttavia di individuarle facilmente nelle altre due modalità di *imaging*. È interessante notare che c'è una piccola fibra o un oggetto (indicato con una freccia bianca) visibile solo nell'immagine X-AFM, poiché è troppo piccola per fornire un buon contrasto nelle scansioni STXM, e apparentemente non contiene né Fe, né O, né Na né Mg. L'area evidenziata con i riquadri rossi illustra bene quanto i dati AFM siano complementari a quelli STXM e XRF. La scansione X-AFM è leggermente spostata rispetto alle immagini STXM e XRF a causa del disallineamento tra la sonda AFM e il fascio di raggi X.

Conclusioni

La ricerca presentata in questo lavoro di tesi ha messo in luce l'importanza cruciale di aggiornare e innovare le infrastrutture legate alle sorgenti di luce, per rimanere competitivi nel rapido panorama scientifico attuale in continua evoluzione. Un aspetto fondamentale emerso nel corso di questo lavoro è l'importanza, attraverso un approccio collaborativo e interdisciplinare che riunisce ingegneri elettronici e *beamline scientists*, di un'ottimizzazione delle prestazioni strumentali, che non può prescindere da un'infrastruttura informatica robusta. Le moderne linee di luce devono integrare non solo strumentazione avanzata, ma anche un software di acquisizione e controllo in grado di orchestrare e automatizzare ogni fase del processo sperimentale. Questo software rappresenta il "cuore pulsante" dell'infrastruttura, in grado di gestire in modo efficiente e coordinato tutte le attività necessarie per la realizzazione dell'esperimento.

Questo lavoro di tesi si è concentrato su due linee di luce, APE-HE e Twin-Mic, mettendo in evidenza i progressi ottenuti attraverso lo sviluppo di software e strumentazione avanzata per la ricerca. Per la linea APE-HE, è stato sviluppato un nuovo software di acquisizione e controllo avanzato, che ha portato a diverse innovazioni sostanziali. In particolare, in questo contesto di aggiornamento tecnologico è stato realizzato un metodo innovativo di acquisizione veloce durante la scansione energetica del monocromatore per le misure XAS. Questo approccio ha ridotto drasticamente i tempi di acquisizione, facilitando così uno studio più approfondito delle reazioni chimiche dei campioni analizzati. Inoltre, il metodo è stato progettato per essere facilmente portabile su più linee di luce e sarà oggetto di una futura pubblicazione. Parallelamente, la standardizzazione del salvataggio dei dati

secondo i principi FAIR ha rappresentato un passo fondamentale, garantendo che i dati siano sia facilmente accessibili che conformi agli standard internazionali. Infine, il lavoro svolto durante questo periodo di dottorato ha prodotto diverse pubblicazioni scientifiche su riviste di prestigio internazionale [50, 51, 52, 53].

Nel contesto dello sviluppo di strumentazione avanzata per la ricerca, questo percorso di dottorato si è concluso con la realizzazione di uno strumento innovativo, basato su FPGA, dedicato al controllo di un microscopio a forza atomica (AFM) per la linea TwinMic. Questo lavoro di tesi si è concentrato sullo sviluppo del firmware per l’FPGA evidenziando come uno sforzo ben coordinato tra l’FPGA e il software di alto livello, in cui le azioni sono delegate in base alle reali capacità di entrambi i domini e supportate da un continuo scambio di informazioni, sia essenziale per sviluppare le procedure necessarie a raggiungere prestazioni all’avanguardia. Questo approccio ha permesso di chiudere il *feedback* di controllo direttamente sull’FPGA, mitigando i rischi associati a comportamenti instabili o non deterministici propri dei sistemi basati su software di alto livello e riducendo sostanzialmente la latenza. In sintesi, il sistema AFM di TwinMic mostrato in questo lavoro di tesi ha permesso di effettuare misure AFM ad alta risoluzione che hanno apportato informazioni scientifiche fondamentali, a differenza di quanto consentiva un primo prototipo iniziale [13], consentendo delle misure che verranno pubblicate a breve sulla rivista *X-Ray Spectrometry* [68]. In particolare, questi miglioramenti hanno permesso di acquisire le prime mappe AFM *in-situ* combinate con acquisizioni XRF e STXM simultanee nel regime dei raggi X molli, consentendo l’acquisizione di dati complementari facilitando così uno studio più approfondito della morfologia e della composizione chimica dei campioni in esame. Inoltre, l’uso di FPGA fornisce una soluzione flessibile e scalabile, consentendo futuri aggiornamenti o modifiche agli algoritmi di controllo senza significative modifiche hardware.

Lista delle abbreviazioni

ADC:	Analog-to-Digital Converter
AFM:	Atomic Force Microscopy
AM:	Amplitude Modulation
AP:	Ambient Pressure
APE:	Advanced Photoelectric Effect
ARPES:	Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy
BCS:	Beamline Control System
CCD:	Charge-Coupled Device
CORDIC:	Coordinate Rotation Digital Computer
DAC:	Digital-to-Analog Converter
DSP:	Digital Signal Processor
EUV:	Extreme UltraViolet
EXAFS:	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
EY:	Electron Yield
FAIR:	Findable Accessible Interoperable Reusable
FEL:	Free-Electron Laser
FIFO:	First-In First-Out
FM:	Frequency Modulation
FMC:	FPGA Mezzanine Card
FPGA:	Field-Programmable Gate Array
FSM:	Finite-State Machine
FY:	Fluorescence Yield
GPIO:	General Purpose Interface Bus
HDF:	Hierarchical Data Format
HDL:	Hardware Description Language
HE:	High Energy

HT:	High Temperature
HV:	High Voltage
IIR:	Infinite Impulse Response
IP:	Intellectual Property
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
LE:	Low Energy
LPF:	Low-Pass Filter
LT:	Low Temperature
LUT:	LookUp Table
NCO:	Numerically Controlled Oscillator
NEXAFS:	Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure
NPLC:	Number of Power Line Cycles
OBD:	Optical Beam Deflection
ORCID:	Open Researcher and Contributor ID
OSA:	Order Selecting Aperture
PCB:	Printed Circuit Board
PEY:	Partial Electron Yield
PGM:	Plane Grating Monochromator
PI:	Proportional-Integral
ROM:	Read Only Memory
RPM:	Revolutions Per Minute
RS:	Recommended Standard
RT:	Room Temperature
SDD:	Silicon Drift Detector
SFP:	Small Form-Factor Pluggable
SNR:	Signal-to-Noise Ratio
STXM:	Scanning Transmission X-ray Microscopy
TCP/IP:	Transmission Control Protocol/Internet Protocol
TEY:	Total Electron Yield
TTL:	Transistor-Transistor Logic
TX:	Tender X-rays
UDP:	User Datagram Protocol
UHV:	Ultra-High Vacuum
USB:	Universal Serial Bus

Lista delle abbreviazioni

XAFS:	X-ray Absorption Fine Structure
XAS:	X-ray Absorption Spectroscopy
XMCD:	X-ray Magnetic Circular Dichroism
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRF:	X-ray Fluorescence

Bibliografia

- [1] A. Franciosi and M. Kiskinova. Elettra-Sincrotrone Trieste: present and future. *The European Physical Journal Plus*, 138:79, 2023.
- [2] Elettra Sincrotrone Trieste. <https://www.elettra.eu>. [Data di accesso: luglio 2024].
- [3] E. Karantzoulis. Elettra 2.0 - The diffraction limited successor of Elettra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 880:158–165, 2018.
- [4] E. Karantzoulis and W. Barletta. Aspects of the Elettra 2.0 design. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 927:70–80, 2019.
- [5] M. Wilkinson, M. Dumontier, I. Aalbersberg, et al. The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship. *Scientific Data*, 3:160018, 2016.
- [6] M. Carminati and G. Scandurra. Impact and trends in embedding field programmable gate arrays and microcontrollers in scientific instrumentation. *Review of Scientific Instruments*, 92(9):091501, 2021.
- [7] C. Bobin, J. Bouchard, S. Pierre, and C. Thiam. Overview of a FPGA-based nuclear instrumentation dedicated to primary activity measurements. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(9):2012–2017, 2012.

- [8] G. Panaccione, I. Vobornik, J. Fujii, D. Krizmancic, E. Annese, L. Giovanelli, F. Maccherozzi, F. Salvador, A. De Luisa, D. Benedetti, A. Gruden, P. Bertoch, F. Polack, D. Cocco, G. Sostero, B. Diviaco, M. Hochstrasser, U. Maier, D. Pescia, C. H. Back, T. Greber, J. Osterwalder, M. Galaktionov, M. Sancrotti, and G. Rossi. Advanced photoelectric effect experiment beamline at Elettra: A surface science laboratory coupled with Synchrotron Radiation. *Review of Scientific Instruments*, 80(4):043105, 2009.
- [9] A. Di Cicco, G. Aquilanti, M. Minicucci, E. Principi, N. Novello, A. Cognigni, and L. Olivi. Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source. *Journal of Physics: Conference Series*, 190:012043, 2009.
- [10] A. Gianoncelli, G. Kourousias, L. Merolle, M. Altissimo, and A. Bianco. Current status of the TwinMic beamline at Elettra: a soft X-ray transmission and emission microscopy station. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(6):1526–1537, 2016.
- [11] A. Gianoncelli, B. Kaulich, R. Alberti, T. Klatka, A. F. Longoni, A. de Marco, A. Marcello, and M. P. Kiskinova. Simultaneous soft X-ray transmission and emission microscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 608(1):195–198, 2009.
- [12] A. Gianoncelli, G. Kourousias, A. Stolfa, and B. Kaulich. Recent developments at the TwinMic beamline at ELETTRA: an 8 SDD detector setup for low energy X-ray Fluorescence. *Journal of Physics: Conference Series*, 425:182001, 2013.
- [13] A. Hafner, L. Costa, G. Kourousias, V. Bonanni, M. Žižić, A. Stolfa, B. Bazi, L. Vincze, and A. Gianoncelli. An innovative *in-situ* AFM system for a soft X-ray spectromicroscopy synchrotron beamline. *Analyst*, 149(3):700–706, 2024.
- [14] Elettra’s Beamlines. <https://www.elettra.eu/lightsources/elettra/beamlines.html> [Data di accesso: luglio 2024].

- [15] Introduction & History. <https://www.elettra.eu/lightsources/elettra/elettra-intro.html?showall=> [Data di accesso: luglio 2024].
- [16] Radiazione di sincrotrone. [https://it.wikipedia.org/wiki/Radiazione-di_sincrotrone](https://it.wikipedia.org/wiki/Radiazione_di_sincrotrone) [Data di accesso: luglio 2024].
- [17] Elettra parameters. <https://www.elettra.eu/lightsources/elettra/odac/elettra-parameters.html> [Data di accesso: luglio 2024].
- [18] S. Mobilio, F. Boscherini, and C. Meneghini. *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*. Springer, 2015.
- [19] Bend Magnet Spectrum. https://henke.lbl.gov/optical_constants/bend2.html [Data di accesso: luglio 2024].
- [20] Undulator. <https://en.wikipedia.org/wiki/Undulator> [Data di accesso: luglio 2024].
- [21] L. Gregoratti, S. Lizzit, E. Karantzoulis, and A Franciosi. The Elettra 2.0 Beamlines. *Synchrotron Radiation News*, 37(1):39–44, 2024.
- [22] NFFA Trieste - Spectroscopy. <https://www.trieste.nffa.eu/techniques/spectroscopy/> [Data di accesso: settembre 2024].
- [23] S. Sasaki. Analyses for a planar variably-polarizing undulator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 347(1):83–86, 1994.
- [24] Heidenhain. *Model ND 720, ND 760 User's Manual*. Heidenhain, 2001.
- [25] C. Palmer. *Diffraction Grating Handbook*. MKS Instruments, Inc., 2020.
- [26] Gefran. *Model 2850T Datasheet*. Gefran, 2022.
- [27] J. B. Wilson. Sine bar mechanism and monochromator and spectrophotometer including such a sine bar mechanism, September 1986.

- [28] Trinamic. *Model PD-1161 Hardware Manual*. TRINAMIC Motion Control GmbH & Co., 2013.
- [29] What's the Difference Between RS-232 and RS-485? <https://www.allaboutcircuits.com/technical-articles/> [Data di accesso: settembre 2024].
- [30] Digi. *DigiOne Family and PortServer TS Family - User Guide*. Digi International, 2022.
- [31] Heidenhain. *Model ND 1100 Quadra-Chek Operating Instructions*. Heidenhain, 2018.
- [32] XPS, XAS/XMCD @ APE-HE. <https://www.trieste.nffa.eu/techniques/spectroscopy/xps-xasxmcd-ape-he/> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [33] AP-XAS @ APE-HE. <https://www.trieste.nffa.eu/techniques/spectroscopy/ambient-pressure-xas-ape-he/> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [34] S. N. Ahmed. *Physics & Engineering of Radiation Detection*. Elsevier, 2007.
- [35] A. Wongjamras, A. S. Schlachter, and W. C. Stolte. Progress of soft-x-ray absorption endstation for environmental samples. *Energy Procedia*, 9:56–62, 2011.
- [36] R. Jenkins, R. Manne, R. Robin, and C. Senemaud. IUPAC—nomenclature system for x-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 20(3):149–155, 1991.
- [37] H. Ebel, R. Svagera, M. F. Ebel, and N. Zagler. Total Electron Yield (TEY) A New Approach for Quantitative X-ray Analysis. *Advances in X-ray Analysis*, 38:325–335, 1994.
- [38] C. Castán-Guerrero, D. Krizmancic, V. Bonanni, R. Edla, A. Deluisa, F. Salvador, G. Rossi, G. Panaccione, and P. Torelli. A reaction

- cell for ambient pressure soft x-ray absorption spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 89(5):054101, 2018.
- [39] Pfeiffer Vacuum. *Model TPG256A Operating Manual*. Pfeiffer Vacuum, 2005.
- [40] MKS Instruments. *Digital Mass Flow Controller Type MF1 Instruction Manual*. MKS Instruments, 2012.
- [41] Mclennan. *17 & 23 frame size hybrid stepper motors HS series Datasheet*. Mclennan Servo Supplies Ltd.
- [42] Mclennan. *High performance size 23 hybrid stepper motors HSX series Datasheet*. Mclennan Servo Supplies Ltd.
- [43] Mclennan. *PM600 Motion Controller Installation and User Manual*. Mclennan Servo Supplies Ltd., 2000.
- [44] Keithley. *6517B Electrometer/High Resistance Meter Datasheet*. Tektronix.
- [45] Elettra Sincrotrone Trieste. *AH501B 4-Channel Bipolar Picoammeter with Bias Voltage User's Manual*. Elettra Sincrotrone Trieste S.C.p.A, 2019.
- [46] Kepco. *Model BOP 20-20M Bipolar Operational Power Supply Operator's Manual*. Kepco Power Supplies, 2021.
- [47] Agilent. *53131A/132A 225 MHz Universal Counter Operating Guide*. Agilent Technologies, 1999.
- [48] Eurotherm. *3500 Series Process Controllers User guide*. Eurotherm, 2017.
- [49] National Instruments. *Producer/Consumer Architecture in LabVIEW. Supplemental Documentation*. National Instruments, 2024.
- [50] A. Vikatakavi, S. Mauri, M. L. Rivera-Salazar, E. Dobovičnik, S. Pelatti, S. D'Addato, P. Torelli, P. Luches, and S. Benedetti. Role of Metal

- Dopants in Hydrogen Dissociation on Cu:CeO₂ and Fe:CeO₂ Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-ray Absorption Spectroscopy. *ACS Applied Energy Materials*, 7(7):2746–2754, 2024.
- [51] P. Orgiani, L. Braglia, V. Polewczyk, Z. Nie, F. Lavini, S. Punathum Chalil, S. K. Chaluvadi, P. Rajak, F. Morabito, E. Dobovičnik, V. Foglietti, P. Torelli, E. Riedo, R. Ciancio, N. Yang, and C. Aruta. On the origin of the improved hydrogen evolution reaction in Mn- and Co-doped MoS₂. *Nanoscale*, 16(25):12237–12247, 2024.
- [52] F. Bassato, S. Mauri, L. Braglia, A. Yu. Petrov, E. Dobovičnik, F. Tavani, A. Tofoni, P. Ferrer, D. Grinter, G. Held, P. D’Angelo, and P. Torelli. La_{0.2}Sr_{0.25}Ca_{0.45}TiO₃ Surface Reactivity with H₂: A Combined Operando NEXAFS and Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(33):8540–8548, 2024.
- [53] D. Dagur, A. M. Finardi, V. Polewczyk, A. Yu. Petrov, S. Dolabella, F. Motti, H. Sharma, E. Dobovičnik, A. Giugni, G. Rossi, C. Fasolato, P. Torelli, and G. Vinai. Thermal Treatment Effects on PMN-_{0.4}PT/Fe Multiferroic Heterostructures. *ACS Applied Electronic Materials*, 6(9):6648–6656, 2024.
- [54] M. Könnecke, F. A. Akeroyd, H. J. Bernstein, A. S. Brewster, S. I. Campbell, B. Clausen, S. Cottrell, J. U. Hoffmann, P. R. Jemian, D. Männicke, R. Osborn, P. F. Peterson, T. Richter, J. Suzuki, B. Watts, E. Wintersberger, and J. Wuttke. The NeXus data format. *Journal of Applied Crystallography*, 48(1):301–305, 2015.
- [55] NeXus Data Format. <https://www.nexusformat.org/index.html> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [56] The HDF Group. Hierarchical Data Format. <https://www.hdfgroup.org/> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [57] h5labview. HDF5 bindings for LabVIEW. <https://h5labview.sourceforge.io/> [Data di accesso: ottobre 2024].

- [58] myHDF5 - Explore & Visualize HDF5 Files. <https://myhdf5.hdfgroup.org/> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [59] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [60] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [61] P. Eaton and P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [62] R. García and R. Pérez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47(6):197–301, 2002.
- [63] L. Blanco, E. Klimm, and K. A. Weiß. Degradation Analysis of Anti-Soiling Coatings in Solar Glass with AFM Phase shift data - The use of Data Analytical Methods. In *2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 1584–1588, Jun-Aug 2020.
- [64] M. Ippoliti, F. Billè, A. Gianoncelli, and G. Kourousias. Reconstruction of 3D topographic landscape in soft X-ray fluorescence microscopy through an inverse X-ray-tracing approach based on multiple detectors. *Scientific Reports*, 12(1):20145, 2022.
- [65] C. L. Essmann, D. Martinez-Martinez, R. Pryor, K. Y. Leung, K. B. Krishnan, P. Pokway Lui, N. D. E. Greene, A. E. X. Brown, V. M. Pawar, M. A. Srinivasan, and F. Cabreiro. Mechanical properties measured by atomic force microscopy define healthbiomarkers in ageing *C. elegans*. *Nature Communications*, 11(1):1043, 2020.
- [66] A. Gianoncelli, G. Kourousias, F. Cammisuli, D. Cassese, C. Rizzardi, O. Radillo, M. Lazzarino, and L. Pascolo. Combined use of AFM and soft X-ray microscopy to reveal fibres’ internalization in mesothelial cells. *Analyst*, 142(11):1982–1992, 2017.
- [67] E. Malucelli, M. Fratini, A. Notargiacomo, A. Gianoncelli, L. Merolle, A. Sargenti, C. Cappadone, G. Farruggia, S. Lagomarsino, and S. Iotti.

- Where is it and how much? Mapping and quantifying elements in single cells. *Analyst*, 141(18):5221–5235, 2016.
- [68] A. Hafner, L. Costa, G. Kourousias, E. Dobovičnik, M. Cautero, L. Gregorat, M. Žižić, V. Bonanni, G. Cautero, and A. Gianoncelli. First in-vacuum *in-situ* X-AFM/XRF/STXM soft X-rays combination measurements and characterization. *X-Ray Spectrometry*, under review.
- [69] MX35. <https://www.mechonics.de/products/positioners/> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [70] Akiyama-Probe (A-Probe). <https://www.akiyamaprobe.com/> [Data di accesso: ottobre 2024].
- [71] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. *Journal of Applied Physics*, 69(2):668–673, 1991.
- [72] G. Meyer and N. M. Amer. Optical-beam-deflection atomic force microscopy: The NaCl (001) surface. *Applied Physics Letters*, 56(21):2100–2101, 1990.
- [73] F. Garzetti, N. Corna, N. Lusardi, A. Costa, E. Ronconi, S. Salgaro, A. Geraci, G. Brajnik, S. Carrato, G. Cautero, M. Cautero, R. Sergo, and L. Stebel. Fully FPGA-based Innovative Detection Setup for High-Resolution Time Resolved Experiments. In *2021 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, pages 1–5, Oct 2021.
- [74] N. Lusardi, F. Garzetti, A. Costa, M. Cautero, N. Corna, E. Ronconi, G. Brajnik, L. Stebel, R. Sergo, G. Cautero, S. Carrato, and A. Geraci. High-Resolution Imager Based on Time-to-Space Conversion. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 71:1–11, 2022.
- [75] N. Nam Pham, J. Leuchter, and Q. Huy Dong. FPGA-based measurement instrument for the ERT applications of aerospace composite materials. In *2022 20th International Conference on Mechatronics - Mechatronika (ME)*, pages 1–5, Dec 2022.

- [76] N. Deak, O. Creț, C. Munteanu, E. Teodorescu, and M. Echim. FPGA Design for On-Board Measurement of Intermittency From In-Situ Satellite Data. *Earth and Space Science*, 8(12):e2021EA001678, 2021.
- [77] M. Cautero, F. Garzetti, N. Lusardi, R. Sergo, L. Stebel, A. Costa, G. Bonanno, E. Ronconi, A. Geraci, I. Píš, E. Magnano, M. Pedio, and G. Cautero. High Spatial Resolution Detector System Based on Reconfigurable Dual-FPGA Approach for Coincidence Measurements. *Sensors*, 24(16):5233, 2024.
- [78] L. Gregorat, M. Cautero, S. Carrato, D. Giuressi, M. Panighel, G. Cautero, and F. Esch. Design of an FPGA-Based Controller for Fast Scanning Probe Microscopy. *Sensors*, 24(18):6108, 2024.
- [79] R. Burdett. Amplitude Modulated Signals: The Lock-in Amplifier. In *Handbook of Measuring System Design*, chapter 181. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ, USA, 2005.
- [80] Zurich Instruments. *White Paper: Principles of lock-in detection and the state of the art*. Zurich Instruments, 2016.
- [81] Intel Corporation. *CORDIC Intel® FPGA IP User Guide*. Intel Corporation, 2024.
- [82] Intel Corporation. *NCO IP Core User Guide*. Intel Corporation, 2017.
- [83] Numerically controlled oscillator. https://en.wikipedia.org/wiki/Numerically_controlled_oscillator [Data di accesso: ottobre 2024].
- [84] R. P. Borase, D. K. Maghade, S. Y. Sondkar, and S. N. Pawar. A Review of PID Control, Tuning Methods and Applications. *International Journal of Dynamics and Control*, 9(2):818–827, 2021.
- [85] M. D. Ortigueira, F. J. V. Coito, and J. J. Trujillo. Discrete-Time Differential Systems. *Signal Processing*, 107:198–217, 2015.
- [86] Intel Corporation. *Cyclone® 10 GX Device Overview*. Intel Corporation, 2019.

- [87] Intel Corporation. *Fixed-Point IP Cores (ALTERA_FIXED-POINT_FUNCTIONS) User Guide*. Intel Corporation, 2021.
- [88] L. Pascolo, A. Gianoncelli, C. Rizzardi, M. de Jonge, D. Howard, D. Patterson, F. Cammisuli, M. Salomé, P. De Paoli, M. Melato, and V. Canzonieri. Focused X-Ray Histological Analyses to Reveal Asbestos Fibers and Bodies in Lungs and Pleura of Asbestos-Exposed Subjects. *Microscopy and Microanalysis*, 22(5):1062–1071, 2016.
- [89] N. Kumagai-Takei, S. Lee, B. Srinivas, Y. Shimizu, N. Sada, K. Yoshitome, T. Ito, Y. Nishimura, and T. Otsuki. The Effects of Asbestos Fibers on Human T Cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(19):6987, 2020.

Lista delle pubblicazioni

1. A. Vikatakavi, S. Mauri, M. L. Rivera-Salazar, **E. Dobovičnik**, S. Pelatti, S. D'Addato, P. Torelli, P. Luches, and S. Benedetti. Role of Metal Dopants in Hydrogen Dissociation on Cu:CeO₂ and Fe:CeO₂ Surfaces Studied by Ambient-Pressure X-ray Absorption Spectroscopy. *ACS Applied Energy Materials*, 7(7):2746–2754, 2024.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.3c03169>
2. P. Orgiani, L. Braglia, V. Polewczyk, Z. Nie, F. Lavini, S. Punathum Chalil, S. K. Chaluvadi, P. Rajak, F. Morabito, **E. Dobovičnik**, V. Foglietti, P. Torelli, E. Riedo, R. Ciancio, N. Yang, and C. Aruta. On the origin of the improved hydrogen evolution reaction in Mn- and Co-doped MoS₂. *Nanoscale*, 16(25):12237–12247, 2024.
<https://doi.org/10.1039/D4NR00876F>
3. F. Bassato, S. Mauri, L. Braglia, A. Yu. Petrov, **E. Dobovičnik**, F. Tavani, A. Tofoni, P. Ferrer, D. Grinter, G. Held, P. D'Angelo, and P. Torelli. La_{0.2}Sr_{0.25}Ca_{0.45}TiO₃ Surface Reactivity with H₂: A Combined *Operando* NEXAFS and Computational Study. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(33):8540–8548, 2024.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c01900>
4. D. Dagur, A. M. Finardi, V. Polewczyk, A. Yu. Petrov, S. Dola-bella, F. Motti, H. Sharma, **E. Dobovičnik**, A. Giugni, G. Rossi, C. Fasolato, P. Torelli, and G. Vinai. Thermal Treatment Effects on PMN-_{0.4}PT/Fe Multiferroic Heterostructures. *ACS Applied Electronic Materials*, 6(9):6648–6656, 2024.
<https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c01095>