

Tesina compilata nell'ambito
del corso di Laboratorio di Struttura della Materia
Universita' di Camerino
AA 2004/2005

Quaderno delle esperienze

Alessandro Gasparetti

Gabriele Mattiacci

8 luglio 2005

Corso di Laurea in Fisica

Università degli Studi di Camerino - Dipartimento di Fisica

Laboratorio di Struttura della Materia II, A.A. 2004/2005

(Prof. Andrea Di Cicco Gabriele Pratesi)

1 Introduzione

Lo scopo di questo esperimento è quello di determinare il parametro della cella cubica cristallina del Germanio e del Fluoruro di Litio a temperatura e pressione ambiente mediante l'analisi dei picchi di diffrazione di Raggi X. Il campione analizzato è costituito da una polvere di materiale solido triturato, contenente in diversa percentuale le due sostanze. Le misure di diffrazione sono state effettuate al C.I.G.A dell'Università degli studi di Camerino e per l'analisi dei dati è stato utilizzato il programma Peakfit realizzato dai Proff. Andrea Di Cicco e Adriano Filipponi.

2 Scattering di Raggi X

2.1 La struttura cristallina del Ge e del LiF

Il Germanio e il Fluoruro di Litio presentano una struttura cristallina che può essere rappresentata nello spazio mediante una cella cubica (vedi figg 1 e 2). La lunghezza dello spigolo del cubo è data dal parametro di cella a . I vettori della cella unitaria e i vettori della base sono espressi mediante questo parametro.

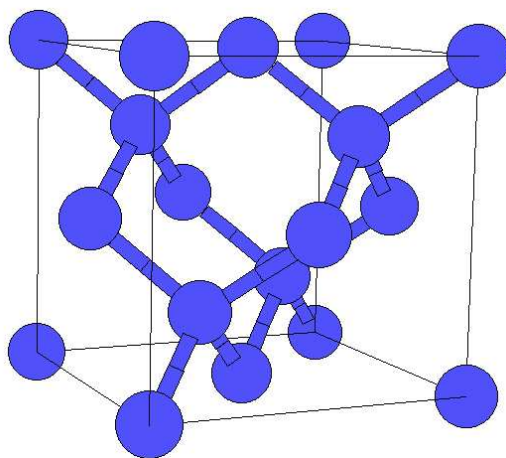


Figura 1: Cella Cubica del Germanio

Vettori della cella unitaria (Ge)

$$A1 = \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}aZ$$

$$A2 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aZ$$

$$A3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY$$

vettori della base (Ge)

$$B1 = -1/8aX - 1/8aY - 1/8aZ$$

$$B2 = +1/8aX + 1/8aY + 1/8aZ$$

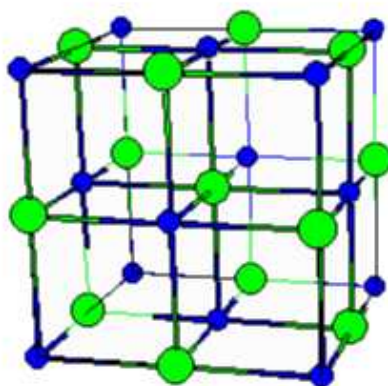


Figura 2: Cella Cubica del Fluoruro di Litio

Vettori della cella unitaria (LiF)

$$A1 = \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}aZ$$

$$A2 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aZ$$

$$A3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY$$

vettori della base (LiF)

$$B1 = 0$$

$$B2 = \frac{1}{2}A1 + \frac{1}{2}A2 + \frac{1}{2}A3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}aZ$$

Si possono individuare nelle strutture cristalline, legati al fenomeno della diffrazione, i piani cristallini come mostrato nelle figure che seguono.

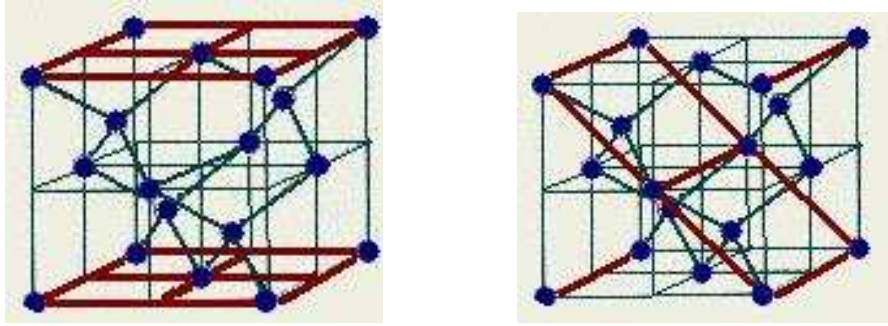


Figura 3: Esempio di piani cristallini nella cella del Ge

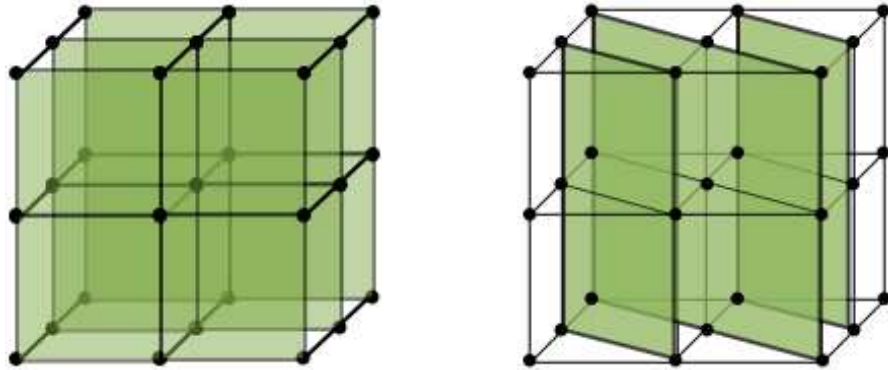


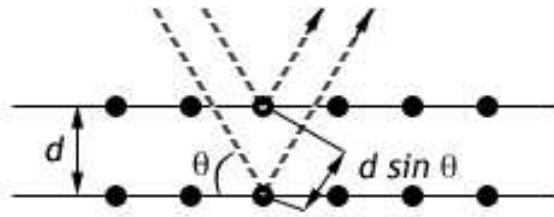
Figura 4: Esempi di piani cristallini nella cella del LiF

La distanza d tra due piani adiacenti può essere individuata mediante un vettore del reticolo reciproco.

2.2 Relazione tra struttura cristallina e diffrazione di raggi X

Quando un fascio di Raggi X colpisce un bersaglio solido costituito da una specifica struttura cristallina, esso dà origine ad una figura di diffrazione. I picchi di intensità possono essere individuati a partire da questa formula:

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d} \quad (1)$$



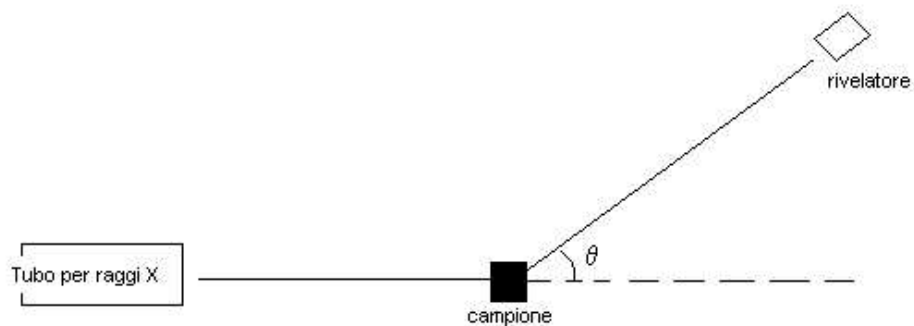
θ sta ad indicare l'angolo formato dalla direzione del fascio incidente e i piani cristallini

n è un numero intero positivo

λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente

d rappresenta la distanza tra due piani cristallini adiacenti

Un singolo cristallo colpito da un fascio di raggi X, posto uno schermo dietro di esso, produrrebbe una figura di diffrazione costituita da punti singoli. Il nostro bersaglio è invece costituito da una polvere cristallina composta da Ge e LiF con un rapporto in peso di 1/49, quindi l'orientazione dei piani cristallini è casuale. La figura di diffrazione che ci aspettiamo non sarà più formata da singoli punti ma da cerchi concentrici; in questa maniera è sufficiente muovere un rivelatore su un singolo piano in cui giace il raggio incidente per ottenere uno spettro di diffrazione.



3 Apparato Sperimentale

La figura 3 mostra l'apparecchiatura utilizzata per l'esperimento.



Figura 5: Foto della strumentazione utilizzata al C.I.G.A

Mediante il tubo a raggi X è possibile produrre un fascio di fotoni con una lunghezza d'onda voluta. Il fascio colpisce il campione e viene diffratto. Il rivelatore si muove su un piano raccogliendo a diversi angoli l'intensità della radiazione diffratta.

3.1 Capillare

Il capillare, utilizzato come contenitore delle polveri da analizzare, è un tubicino di vetro di diametro variabile. Aumentando le dimensioni del capillare aumenta il numero di centri di

diffusione ma aumenta anche la percentuale di radiazione assorbita. Le dimensioni del capillare vengono calcolate in modo tale da massimizzare il rapporto tra numero di centri e assorbimento. La legge di assorbimento é della forma:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2)$$

dove I é l'intensità di radiazione trasmessa, I_0 é l'intensità di radiazione incidente, μ é il coefficiente di assorbimento e d le dimensioni della sezione del capillare. Dati quindi l'energia del fascio incidente, nel nostro caso 17.47 KeV, e il coefficiente di assorbimento dei materiali, le dimensioni ottimali si ottengono quando

$$d = \frac{1}{\mu} \quad (3)$$

Nel nostro caso il capillare aveva un diametro di 300 μm .

3.2 Tubo per Raggi X

Il tubo a raggi X ha uno schema di funzionamento come quello illustrato in figura

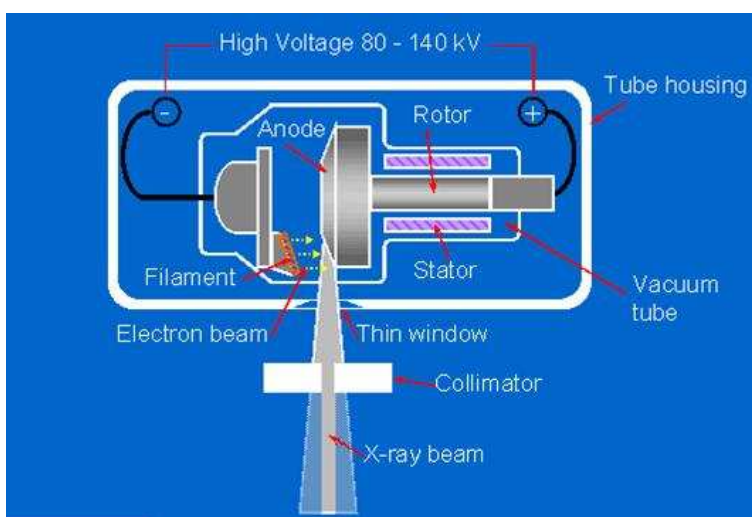


Figura 6: Schema di funzionamento del tubo per la produzione di raggi X

Il filamento di tungsteno viene scaldato ed emette elettroni per effetto termoionico. Tale emissione avviene in un tubo il cui interno è tenuto sotto vuoto. Il campo elettrico creato nel

tubo ha la funzione di accelerare gli elettroni. L'anodo posto di fronte al filamento è un anodo rotante di molibdeno. Gli elettroni che arrivano sull'anodo vengono frenati ed emettono raggi X che una volta usciti dal tubo vengono collimati in modo da ottenere un fascio omogeneo e di dimensioni opportune. Il fatto che l'anodo ruoti permette di avere il massimo dell'efficienza nel processo di emissione per frenamento, in quanto il target che si va a colpire col fascio di elettroni cambia in modo costante nel tempo.

3.3 Rivelatore di Raggi X

In figura 7 sono mostrate le componenti e lo schema di funzionamento del rivelatore utilizzato per l'esperimento.

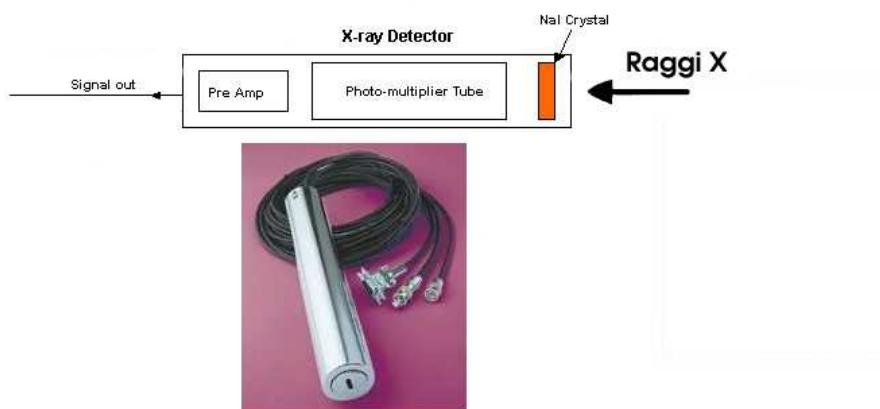


Figura 7: Schema di funzionamento del rivelatore NaI

Il sistema è composto da uno scintillatore allo ioduro di sodio, da un fotomoltiplicatore e da un preamplificatore. Lo scintillatore è un cristallo di NaI che possiede la caratteristica di emettere fotoni nella regione del visibile se colpito da radiazione ad alta energia (fluorescenza). Questo tipo di scintillatore ha la proprietà di avere un tempo di decadimento della fluorescenza molto piccolo, tale da poter effettuare molte misure per unità di tempo. Il fotomoltiplicatore trasforma i fotoni emessi dallo scintillatore in impulsi elettrici. Il preamplificatore ha il compito di amplificare in uscita dal rivelatore il segnale che di per se sarebbe troppo debole.

4 Analisi dei dati

Prima della misura è stata eseguita una simulazione numerica dell'esperimento per prevedere i picchi di intensità ai relativi angoli e per etichettare questi picchi con la distanza interplanare d corrispondente. L'analisi dei dati sperimentali è stata effettuata con il programma Peakfit che ci ha permesso di effettuare un fit multiparametrico per ottenere il valore di a e l'errore associato nel caso del Ge e del LiF.

4.1 analisi statistica

L'analisi statistica dei dati è stata effettuata interpolando con una funzione di prova l'intensità della radiazione diffusa in funzione dell'angolo del rivelatore rispetto alla direzione del fascio incidente. La misura è stata fatta su un angolo che va da 5 a 15 gradi con un passo di circa 0.025 gradi. In questo range sono previsti teoricamente 5 picchi di intensità, 4 del Ge ed 1 del LiF come riportato nella tabella seguente:

simulazione numerica		
angolo	piano	materiale
6.30	(1,1,1)	Ge
8.85	(1,1,1)	LiF
10.22	(2,2,0)	Ge
12.05	(3,1,1)	Ge
14.5	(0,0,4)	Ge

La funzione utilizzata per fittare i dati è la somma di 5 gaussiane, tante quante sono i picchi previsti. I parametri di questa funzione sono 14: abbiamo per ogni gaussiana un'ampiezza e una σ , il parametro a del LiF e del Ge, lo "zeroshift" e dr/r . Lo "zeroshift" è un parametro che corregge l'errore di calibrazione rispetto allo 0 dell'angolo. Il parametro dr/r corregge l'errore di posizionamento del campione rispetto al centro di diffusione calibrato per il rivelatore. È

inevitabile per questioni di montaggio infatti che il campione sia spostato rispetto a questo centro lungo la direzione del fascio incidente: dr rappresenta questo spostamento mentre r è la distanza tra il centro diffusivo calibrato e il rivelatore.

4.2 Utilizzo di Peakfit per l'interpolazione

L'analisi statistica descritta in precedenza è stata effettuata con il programma Peakfit. Peakfit, dati dei valori iniziali dei parametri citati, uno step e un range di variazione, fornisce in uscita dei nuovi valori dei parametri ottenuti mediante delle routine di calcolo con lo scopo di minimizzare il residuo. Una volta individuato un intorno nello spazio dei parametri corrispondente al valore minimo del residuo sono stati fissati tutti i valori dei parametri ottenuti tranne a del LiF e del Ge, lo "zeroshift" e il dr/r . La scelta di tenere fissi questi parametri è dettata dal fatto che essi sono quasi del tutto scorrelati col parametro a di cui vogliamo ottenere il valore e l'errore associato.

A questo punto sono state utilizzate delle routine di calcolo più accurate. Una maggior accuratezza nel processo di minimizzazione è necessaria per ottenere una buona matrice hessiana, nel nostro caso 4x4. Il programma, dopo aver eseguito il calcolo della matrice hessiana, si calcola la matrice di correlazione sugli stessi parametri. I valori di correlazione danno una stima della bontà della matrice hessiana che viene calcolata con un procedimento numerico e deve venire dunque controllata. Una volta individuata una matrice hessiana soddisfacente, questa è stata utilizzata per il calcolo delle mappe di contorno ovvero quelle curve nello spazio dei parametri nelle quali il residuo rimane costante entro un certo errore.

4.3 Risultati delle misure

In questa sezione saranno riportati i risultati ottenuti dopo l'analisi dei dati. In figura 8 vengono riportati su un grafico i dati sperimentali, quindi la misura di intensità in funzione dell'angolo, il fit eseguito con Peakfit e nel tracciato sotto il grafico il valore dello scarto dei dati dalla curva di fit.

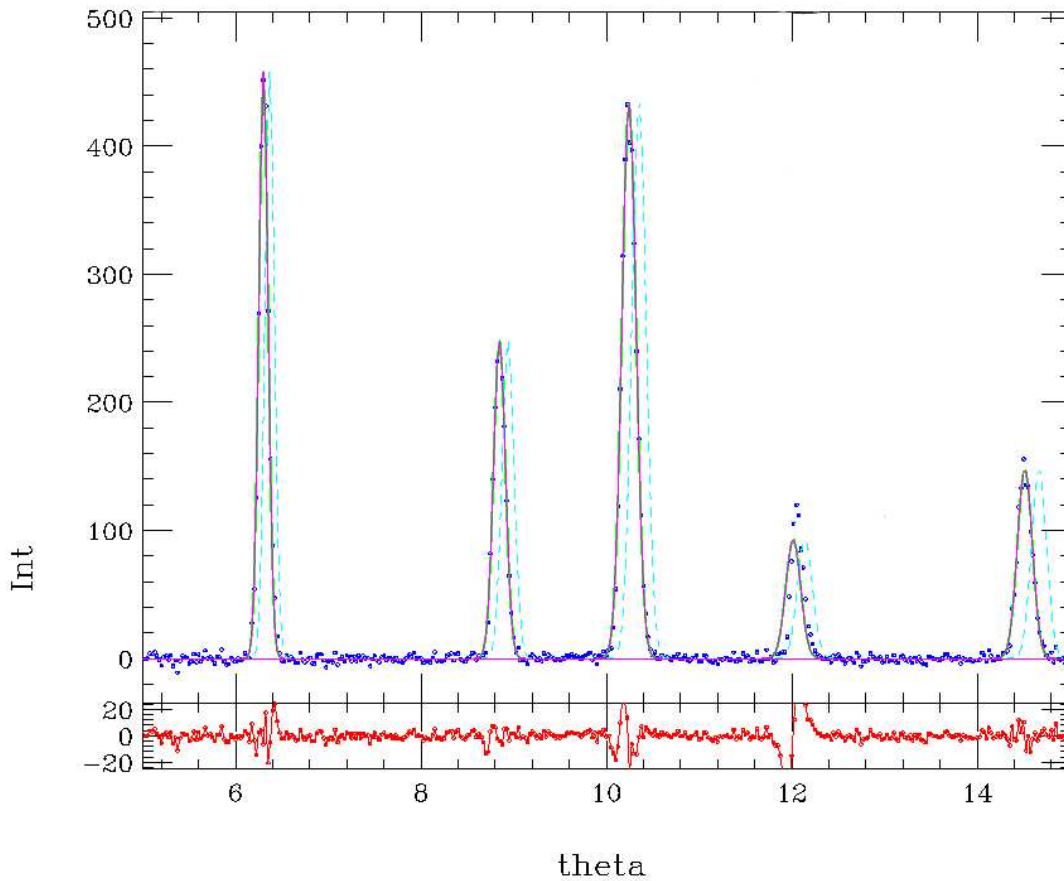


Figura 8: Grafico dei dati sperimentali e curva di fit

Considerando il fatto che per semplicità di calcolo sono state utilizzate delle curve di tipo gaussiano e non delle convolute più raffinate per l'interpolazione dei picchi, lo scarto rispetto ai dati sperimentali che troviamo nel picco 1,2,3 e 5 può essere ritenuto tollerabile mentre questo non è vero per il picco 4.

Il picco 4 appartiene al Ge, la curva di fit rispetto ai dati non è assolutamente centrata e allo stesso tempo è possibile osservare che il valore di "zeroshift" calcolato con Peakfit interpola in modo soddisfacente gli altri picchi del Ge. Il fatto che l'intensità relativa prevista dalla simulazione sia molto più elevata rispetto a quella ottenuta sperimentalmente nel picco 4, potrebbe far pensare che la statistica delle polveri non sia molto buona; inoltre il processo di triturazione dei materiali potrebbe aver causato delle modifiche della cella cristallina. Nonostante ciò non si riesce a individuare una ragione precisa del perché ci si trovi di fronte a questo tipo di compor-

tamento.

Viene ora riportata la matrice di correlazione dei parametri:

matrice di correlazione				
	a Ge	a LiF	"zeroshift"	dr/r
a Ge	1.000	0.763	0.960	-0.014
a LiF	0.763	1.000	0.795	-0.013
"zeroshift"	0.960	0.795	1.000	-0.025
dr/r	-0.014	-0.013	-0.025	1.000

Questi valori mettono in evidenza una correlazione molto forte del parametro di cella a sia del Ge che del LiF con lo "zeroshift". Si nota invece una correlazione molto bassa tra il dr/r e gli altri parametri; per questo motivo al fine di individuare i valori di a con il loro errore associato sono state utilizzate mappe di contorno bidimensionali ("zeroshift", a).

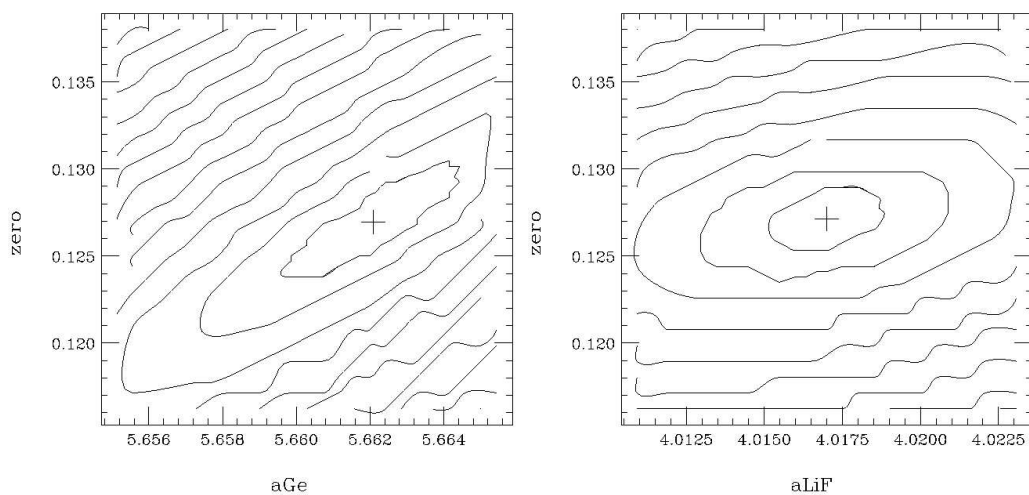


Figura 9: Mappe di contorno

La curva più interna di ognuna delle due mappe rappresenta il taglio che è stato scelto per

risultati di a		
	a (angstrom)	errore (+/-)
Ge	5.662	0.003
LiF	4.017	0.002

la determinazione dell'errore su a . Il taglio è stato eseguito col criterio di inglobare il 95 per cento dei punti che rappresentano delle soluzioni statisticamente significative.

5 Conclusioni

I valori di a sono stati calcolati a meno di un errore pari a 0.003 angstrom. Considerando che sono state utilizzate delle gaussiane per interpolare i picchi di intensità e non delle curve più sofisticate il risultato si può ritenere pienamente soddisfacente per il LiF mentre per il Ge rimane irrisolto il problema del picco numero 4.