



Università degli Studi di Camerino

FACOLTÀ DI SCIENZE E TECNOLOGIE
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

**Diffrazione dei raggi X su materiali
nanocristallini: studio del Bismuto**



Candidato:
Fabio Iesari

Relatore:
Prof. Andrea Di Cicco

Correlatore:
Dott. Marco Minicucci

*Alla mia famiglia
e specialmente
a mio fratello Marco.*

Indice

Introduzione	1
1 Diffrazione dei Raggi X	2
1.1 Equazioni di Laue	2
1.1.1 Legge di Bragg	6
1.1.2 Fattore di struttura	7
1.1.3 Sfera di Ewald	8
1.2 Diffrazione da polveri	9
1.2.1 Anelli di Debye	9
1.2.2 Figura di diffrazione	10
1.3 Effetti dovuti alle dimensioni	14
1.3.1 L'equazione di Scherrer	15
1.3.2 Contrazione della cella	18
2 Apparato Sperimentale	20
2.1 Produzione dei raggi X	20
2.1.1 Anodo rotante	20
2.1.2 Monocromatore e collimazione	23
2.2 Preparazione dei campioni	24
2.3 Rivelatore	25
2.3.1 Calibrazione	26
3 Analisi dati e risultati	31
3.1 Analisi del Silicio	31
3.2 Analisi dei campioni di Bismuto	33
3.3 Risultati	36
A Foto dell'apparato sperimentale	38
B Derivazione della formula per la calibrazione	43

Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato la determinazione delle dimensioni di particelle di Bismuto in fase nanocristallina attraverso la diffrazione dei raggi X a dispersione angolare. La figura di diffrazione di un materiale nanocristallino infatti, presenta due diversi effetti direttamente riconducibili alle dimensioni del campione: un allargamento dei picchi di diffrazione, la cui trattazione teorica è stata sviluppata da Scherrer, e uno spostamento dei picchi dovuto alla contrazione della cella per tensione superficiale, a causa del grande rapporto superficie/volume. La contrazione dei parametri di cella è stata studiata da Liang [1], considerando anche il caso particolare del Bi [2]. Dall'analisi di questi due effetti è quindi possibile ricavare la dimensione media delle particelle che compongono il campione.

Gli esperimenti di diffrazione sono stati svolti presso il CGA (Centro Grandi Apparecchiature) dell'Università di Camerino. Prima di effettuare le varie misure è stato installato il nuovo rivelatore INEL CPSD 180 ed è stata eseguita una procedura di calibrazione utilizzando come materiale di riferimento il Silicio. Sono stati successivamente preparati vari campioni di Bismuto, sia nanocristallino sia metallico per avere un termine di confronto, utilizzando diverse geometrie, fino a quando non si è ottenuta una figura di diffrazione soddisfacente. A causa infatti dell'alto assorbimento del Bismuto, nei campioni doveva essere presente una piccola quantità di materiale, ma sufficiente ad avere una statistica di conteggio rappresentativa. Per l'analisi delle figure di diffrazione ottenute è stato utilizzato il programma GSAS che consente di effettuare raffinamenti usando il metodo Rietveld.

La tesi è suddivisa in tre parti: nella prima è presentato un quadro teorico sulla diffrazione, descrivendo in particolare la diffrazione di raggi X da polveri, e sugli effetti dovuti alle dimensioni nanometriche dei campioni. Nella seconda parte è stato descritto l'apparato sperimentale e il suo funzionamento, la preparazione dei campioni e la calibrazione del rivelatore. Nella terza e ultima parte vengono riportati i dati raccolti, la loro analisi e i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Diffrazione dei Raggi X

Quando in un cristallo si propagano onde la cui lunghezza d'onda è dello stesso ordine delle dimensioni della cella elementare, si presenta il fenomeno della diffrazione, caratterizzato da una distribuzione tipica dell'intensità diffusa, con massimi di intensità in direzioni prefissate. Lo studio di tale fenomeno consente di determinare la simmetria del cristallo, il valore dei parametri reticolari, e la struttura della cella elementare. Le distanze interatomiche tipiche in un solido sono dell'ordine dell'Ångström (10^{-10} m), a queste lunghezze d'onda corrispondono energie dell'ordine del keV, energie caratteristiche dei raggi X.

I primi esperimenti di diffrazione con raggi X da un reticolo cristallino furono eseguiti da M. von Laue e collaboratori nel 1912, il quale contribuì a sviluppare anche la teoria.

1.1 Equazioni di Laue

Si consideri la diffusione di onde da parte di un punto del cristallo $\vec{\rho}$ verso un punto esterno definito da \vec{R} rispetto all'origine, come mostrato in Figura 1.1. L'onda diffusa è un'onda sferica, la cui ampiezza è proporzionale all'onda incidente, ed è quindi descritta dalla funzione

$$F_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{\rho}} \frac{e^{ik\cdot r}}{r} \quad (1.1)$$

Il vettore d'onda dell'onda diffusa e il vettore d'onda dell'onda incidente hanno moduli uguali perché si sta considerando diffusione elastica. Se si considera il vettore $\vec{r} = \vec{R} - \vec{\rho}$ molto più grande del relativo vettore $\vec{\rho}$ che definisce i centri di diffusione all'interno del cristallo, si può approssimare

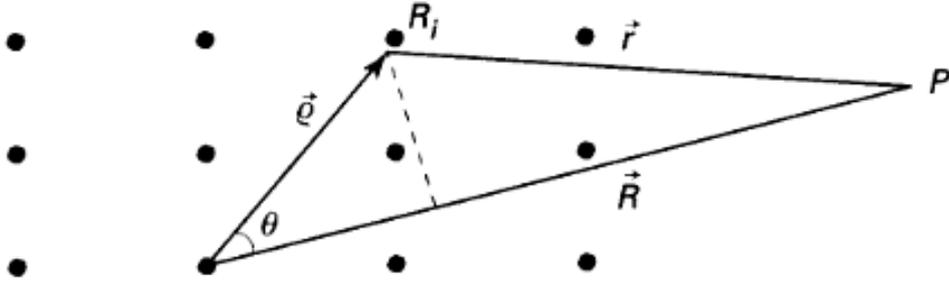


Figura 1.1 Diffusione da un punto R_i in un reticolo.

$r \simeq R - \rho \cos \theta$ e sostituire r con R nel denominatore:

$$F_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \frac{e^{ik \cdot (R - \rho \cos \theta \hat{R})}}{R} \quad (1.2)$$

tenendo conto del fatto che il fattore $\frac{e^{ikR}}{R}$ è indipendente dal punto di diffusione del cristallo e può essere considerato costante, si ottiene infine che l'ampiezza diffusa dal punto $\vec{\rho}$ è proporzionale a:

$$e^{i\vec{\rho} \cdot \vec{k}} e^{-i\vec{\rho} \cdot \vec{k}'} \rightarrow e^{-i\vec{\rho} \cdot \Delta \vec{k}} \quad \text{con} \quad \Delta \vec{k} = \vec{k}' - \vec{k} \quad (1.3)$$

dove \vec{k}' indica un vettore d'onda di modulo uguale a k , ma orientato nella direzione di diffusione R , $\vec{k}' = |\vec{k}| \hat{R}$.

Poiché i punti $\vec{\rho}$ sono punti appartenenti a un reticolo cristallino, li si può ricondurre ai punti equivalenti $\vec{\rho}_0$ della cella elementare usando le possibili traslazioni $\vec{\tau}_n$; si ha quindi:

$$\vec{\rho} = \vec{\rho}_0 + n_1 \vec{\tau}_1 + n_2 \vec{\tau}_2 + n_3 \vec{\tau}_3 \quad (1.4)$$

perciò ogni punto $\vec{\rho}_0$ della cella elementare produrrà il contributo $e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \Delta \vec{k}}$, e questo va sommato a tutti i contributi analoghi in corrispondenza di ogni traslazione. Tali contributi hanno la stessa intensità perché i punti sono fisicamente equivalenti. Il contributo totale corrispondente a ogni punto $\vec{\rho}_0$ è perciò proporzionale a:

$$e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \Delta \vec{k}} \left[\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(n_1 \vec{\tau}_1 + n_2 \vec{\tau}_2 + n_3 \vec{\tau}_3) \cdot \Delta \vec{k}} \right] \quad (1.5)$$

I termini della somma contribuiranno sensibilmente solo se tutti uguali a 1, cioè quando sia verificata la condizione:

$$e^{-i\vec{\tau}_n \cdot \Delta \vec{k}} = 1 \quad (1.6)$$

ma la condizione precedente, in base alla definizione di reticolo reciproco, si può anche scrivere:

$$\Delta \vec{k} = \vec{h} \quad (1.7)$$

dove \vec{h} è un vettore qualsiasi del reticolo reciproco definito come:

$$\vec{h} = n_1 \vec{h}_1 + n_2 \vec{h}_2 + n_3 \vec{h}_3 \quad \text{con} \quad \vec{h}_i \cdot \vec{\tau}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.8)$$

La condizione di massima intensità (1.7) costituisce la legge di Laue della diffrazione reticolare. L'intensità diffusa è proporzionale al modulo quadro della somma reticolare contenuta nella (1.5), cioè:

$$I \propto \left| \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{-in_1 \vec{\tau}_1 \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{-in_2 \vec{\tau}_2 \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 \cdot \left| \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{-in_3 \vec{\tau}_3 \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 \quad (1.9)$$

dove N_1, N_2 ed N_3 indicano il numero di celle nelle tre direzioni. L'intensità diffusa è quindi proporzionale al prodotto di tre fattori, ognuno dei quali è del tipo:

$$\left| \sum_{n=0}^{N-1} e^{-in \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}} \right|^2 = \left| \frac{1 - e^{-iN \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}}{1 - e^{-i \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}} \right|^2 = \frac{\sin^2 \frac{N}{2} \vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}{\sin^2 \frac{\vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}}{2}} \quad (1.10)$$

Le funzioni del tipo (1.10) sono funzioni oscillanti di $\vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k}$, con il valore zero nei punti $\frac{2n\pi}{N}$ e i massimi a $(2n+1)\frac{\pi}{N}$ (con $n \geq 1$), caratterizzate da un picco centrale di valore N^2 e di semilarghezza $\frac{2\pi}{N}$. La posizione del picco centrale è attorno a uno zero convenzionale definito dalla condizione $\vec{\tau} \cdot \Delta \vec{k} = n2\pi$, in quanto la funzione (1.10) è periodica con periodo 2π . L'andamento di tale funzione è rappresentato nella Figura 1.2. Quando il numero di celle è elevato si ottiene un grande picco centrale molto stretto: si può allora concludere, tenendo conto del prodotto dei tre fattori del tipo (1.10) che l'intensità diffusa è diversa da zero solo nell'intorno di quei punti nei quali la funzione ha il valore massimo. La condizione di massima intensità si può anche scrivere:

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_1 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi h \\ \vec{\tau}_2 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi k \\ \vec{\tau}_3 \cdot \Delta \vec{k} &= 2\pi l \end{aligned} \quad (1.11)$$

dove h, k e l sono numeri interi. Le equazioni (1.11) costituiscono le equazioni di Laue della diffrazione reticolare. Esse coincidono con la (1.7), perché coincidono con la definizione del reticolo reciproco. La conoscenza del reticolo reciproco consente poi di risalire al reticolo originale.

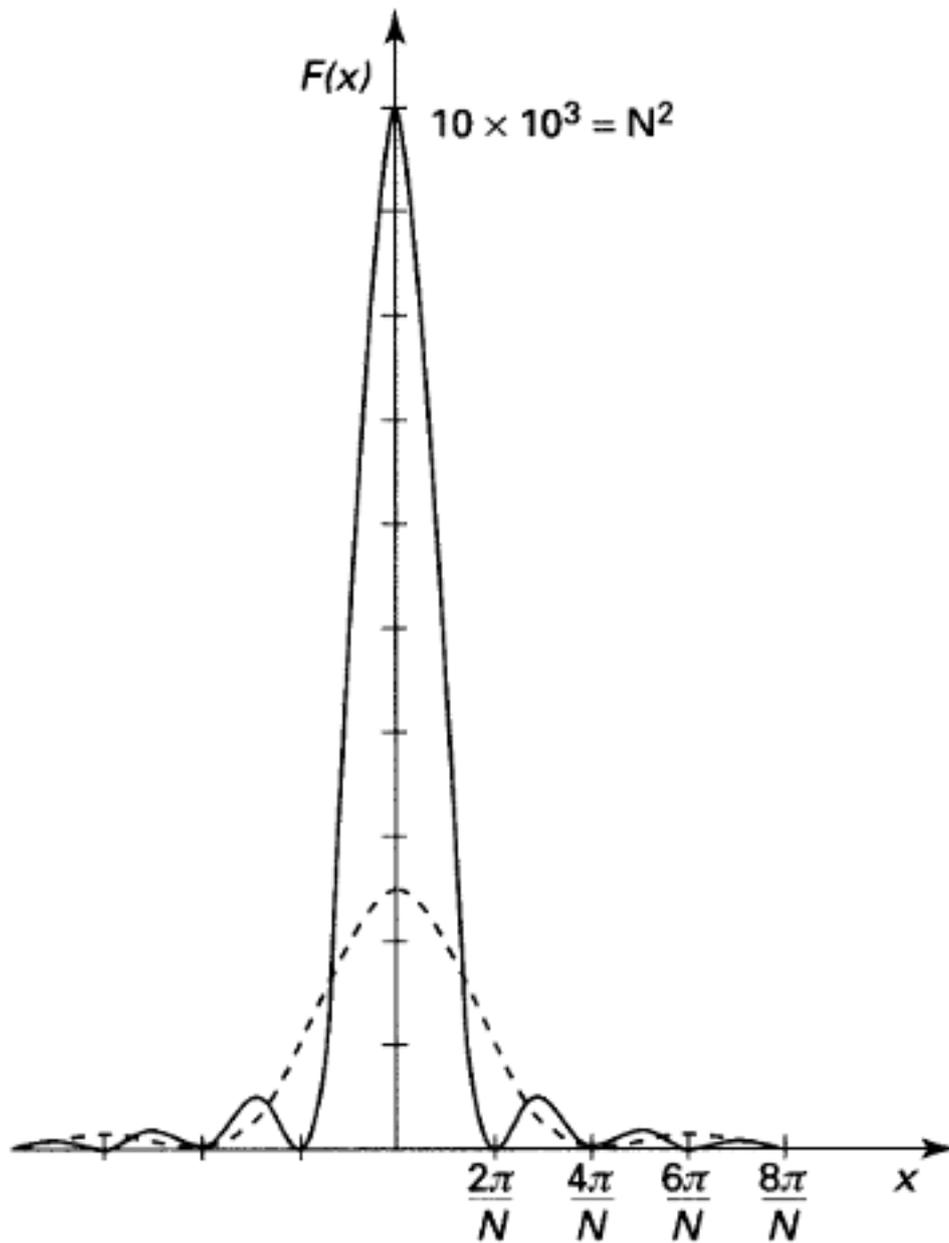


Figura 1.2 Rappresentazione grafica schematica della funzione $F(x) = \frac{\sin^2(x/2)N}{\sin^2(x/2)}$ dove $x = \vec{r} \cdot \Delta\vec{k}$, per $N = 100$ (linea intera). La linea tratteggiata rappresenta sulla stessa scala la funzione per $N = 50$.

1.1.1 Legge di Bragg

Dalle condizioni di diffrazione di Laue si può facilmente ottenere la legge di Bragg considerando la famiglia di piani reticolari paralleli associati ad ogni vettore del reticolo reciproco. La riflessione delle onde sulla famiglia di piani definiti da un vettore del reticolo reciproco, in condizione di massima intensità, è illustrata nella Figura 1.3, dove si vede che l'angolo di Bragg θ è la metà dell'angolo di diffusione. Si può subito osservare dalla (1.7) che deve essere soddisfatta la condizione:

$$2k \sin \theta = h \quad (1.12)$$

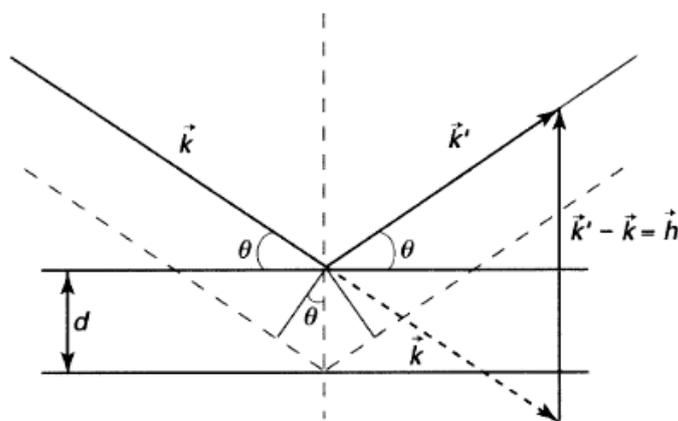


Figura 1.3 Condizione di riflessione di Bragg.

Tale condizione può essere espressa in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente definita da $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, e della distanza minima fra i piani reticolari che si dimostra essere pari a $d = \frac{2\pi}{|h|}$. Si ottiene allora:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1.13)$$

Poiché ogni vettore \vec{h} può essere moltiplicato per ogni numero positivo intero a dare un altro vettore del reticolo reciproco con la stessa direzione del primo, la (1.13) deve essere estesa, in quanto espressa in relazione ad una famiglia di piani, alla seguente:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1.14)$$

che è la forma comune della legge di Bragg, nella quale n indica l'ordine della diffrazione e corrisponde a un multiplo di un reticolo reciproco. Si vede subito

da questa relazione che la lunghezza d'onda λ deve essere confrontabile o più piccola della distanza tra i piani reticolari corrispondenti a un certo vettore del reticolo reciproco perché la diffrazione possa avere luogo.

1.1.2 Fattore di struttura

Nell'espressione (1.5) è stato soltanto considerato l'effetto della simmetria traslazionale sulla diffrazione, ma anche la struttura della cella elementare influisce sull'intensità dell'onda diffratta. Per ottenere l'ampiezza totale dell'onda diffusa occorre sommare il contributo su tutti i punti $\vec{\rho}_0$ della cella elementare. Nel caso di un numero di celle tanto grande da poter usare l'approssimazione:

$$\frac{\sin^2 \frac{Nx}{2}}{\sin^2 \frac{x}{2}} \simeq N2\pi\delta(x) \quad (1.15)$$

dove la funzione $\delta(x)$ di Dirac si annulla per $x \neq 0$ ed è integrabile al valore 1, si ottiene l'espressione dell'intensità totale diffusa:

$$I = C(\theta)N(2\pi)^3\delta(\Delta\vec{k} - \vec{h}) \left| \int_{\Omega} n(\vec{\rho}_0)e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \Delta\vec{k}} d\vec{\rho}_0 \right|^2 \quad (1.16)$$

dove N è il numero di celle del cristallo, $C(\theta)$ è un fattore che dipende dal meccanismo di diffusione e dall'angolo di diffusione, e $n(\vec{\rho}_0)$ è la densità delle particelle diffondenti in ogni punto della cella elementare.

Se si hanno più atomi per cella ed ogni atomo contribuisce indipendentemente, il contributo della cella elementare si può separare nei contributi degli atomi che la compongono (situati nei punti $\vec{\rho}_j$) usando l'approssimazione

$$n(\rho_0) = \sum_j n_j(\vec{\rho}_0 - \vec{\rho}_j) \quad (1.17)$$

che, sostituita nella (1.16) dà il seguente fattore di diffusione per l'ampiezza di diffusione della cella elementare

$$\zeta(\vec{h}) = \int_{\Omega} d\vec{\rho}_0 n(\rho_0) e^{-i\vec{\rho}_0 \cdot \vec{h}} \simeq \sum_j f_j(\vec{h}) e^{-i\vec{\rho}_j \cdot \vec{h}} \quad (1.18)$$

dove $f_j(\vec{h})$ è la trasformata di Fourier di $n_j(\vec{\rho}_0)$, e dà l'ampiezza di diffusione associata ad ogni atomo della cella (dipende solo dalla distribuzione elettronica nel caso dei raggi X). Se si hanno atomi uguali in punti diversi della cella

È evidente che la sfera di Ewald rappresenta in modo geometrico la condizione (1.7) di Laue per la diffrazione.

1.2 Diffrazione da polveri

Sperimentalmente esistono diverse tecniche per ottenere i picchi di Bragg e quindi determinare il reticolo reciproco:

1. metodo di Laue, consiste nella diffrazione di un cristallo singolo con orientazione fissata, utilizzando però non un fascio monocromatico, ma contenente lunghezze d'onda di un certo intervallo.
2. Metodo del cristallo rotante, consiste nella diffrazione di un fascio monocromatico da parte di un cristallo singolo che viene fatto ruotare rispetto a degli assi fissi.
3. Metodo di Debye-Scherrer, consiste nella diffrazione di un fascio monocromatico da parte di polveri del materiale o di campioni policristallini; in questo modo poiché gli assi dei singoli cristalli sono orientati casualmente, la figura di diffrazione ottenuta è quella prodotta combinando le figure di diffrazione di tutte le possibili orientazioni di un cristallo singolo.

Per questo lavoro di tesi il metodo utilizzato per gli esperimenti è stato quello di Debye-Scherrer.

1.2.1 Anelli di Debye

Un buon campione per diffrazione da polvere consiste di un grande numero di cristalli molto piccoli (dell'ordine di 10^{-3} cm o meno) con orientazione completamente casuale. In questo modo per ogni serie di piani di distanza $d(hkl)$, ci sono molti cristalli orientati in modo che i loro piani hkl formano il giusto angolo θ per la legge di Bragg con la sorgente. Poiché i cristalli hanno tutte le possibili orientazioni rispetto al fascio della sorgente, il fascio diffuso forma un cono di apertura 4θ (Figura 1.5). Inoltre l'intensità diffusa sarà approssimativamente costante lungo ciascuna circonferenza alla base di ogni cono corrispondente ai diversi piani. Questi anelli sono conosciuti come anelli di Debye.

Proprio per il fatto che l'intensità si possa considerare costante lungo la circonferenza non c'è bisogno di misurare l'intensità dell'intero anello. Per questo solitamente negli esperimenti di diffrazione da polveri, le misure sono effettuate soltanto lungo un rettangolo stretto centrato sulla circonferenza del

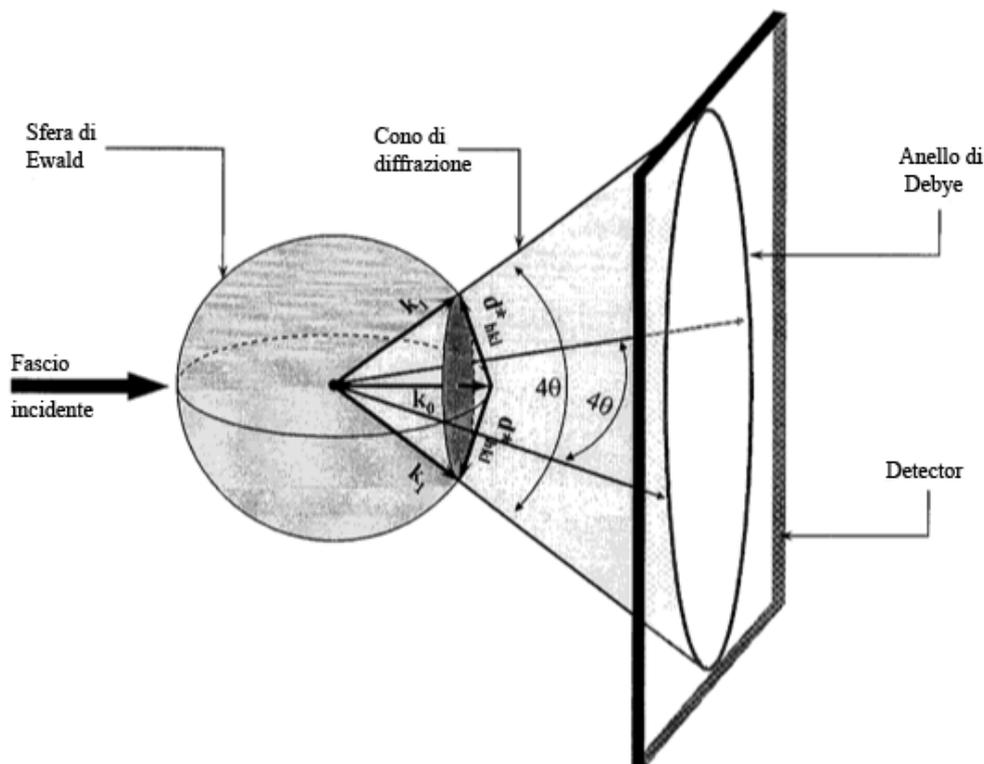


Figura 1.5 Rappresentazione dei coni di diffrazione ottenuti da un campione di polveri.

piano equatoriale della sfera di Ewald, come mostrato in Figura 1.6. Perciò nella diffrazione da polveri, la figura ottenuta è funzione di una sola variabile, l'angolo di Bragg, 2θ .

Teoricamente l'intensità dei picchi di diffrazione sarebbe descritta come un massimo infinitamente stretto (funzione delta) ad un certo angolo. In realtà la sfera di Ewald ha un certo spessore dovuto alle aberrazioni della lunghezza d'onda e al fatto che i punti del reticolo reciproco non sono punti senza forma, ma possono essere immaginati come piccole sfere: perciò i picchi di Bragg hanno sempre una larghezza non nulla in funzione di 2θ .

1.2.2 Figura di diffrazione

Quello che si ottiene in una misura quindi sono una serie di picchi di diffrazione sovrapposti ad un fondo continuo. La struttura della figura di diffrazione può essere descritta dalle seguenti componenti: posizione, intensità e forma

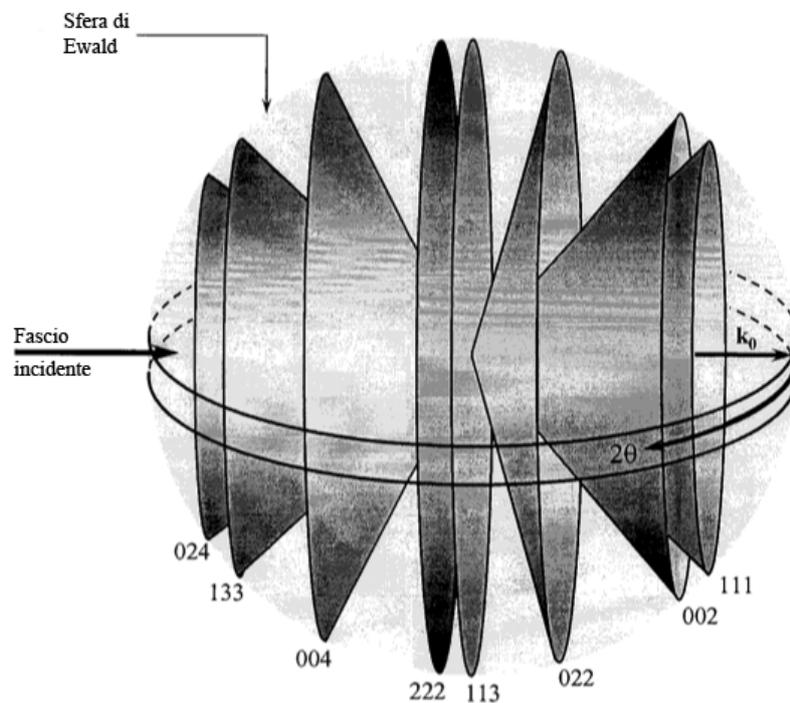


Figura 1.6 Negli esperimenti di diffrazione da polveri le misure sono effettuate sul rettangolo definito da 2θ .

di ciascun picco. Ciascuna di queste tre componenti contiene informazioni sulla struttura del cristallo del materiale, sulle sue proprietà e sui parametri strumentali.

Posizione dei picchi

Come si è visto dalla legge di Bragg (1.13), gli angoli corrispondenti ai picchi di diffrazione dipendono dalle distanze interplanari e dalla lunghezza d'onda del fascio: sono questi i due fattori più importanti che determinano gli angoli di Bragg; ci sono poi altri fattori strumentali che possono influenzare la loro posizione.

La distanza fra i piani è funzione dei parametri della cella e degli indici di Miller, h, k, l , che indicano le famiglie di piani cristallografici. La formula per l'inverso del quadrato della distanza interplanare, $1/d^2$, cambia a seconda della struttura del cristallo. Nel caso di una struttura cubica ed esagonale,

le relazioni sono le seguenti:

$$\text{Cubica: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1.20a)$$

$$\text{Esagonale: } \frac{1}{d^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.20b)$$

L'angolo di diffrazione, θ_{hkl} , dovuto alla serie di piani del reticolo hkl , è determinato quindi dalla legge di Bragg:

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (1.21)$$

La posizione osservata realmente, però, può essere affetta da altri fattori di carattere sperimentale. Quelli che influenzano maggiormente sono lo spostamento del campione sull'asse del fascio dal centro dell'arco di circonferenza definito dal rivelatore e la posizione non corretta dello zero sul diffrattometro.

Forma dei picchi

L'intensità, $Y(i)$, del punto i -esimo ($1 \leq i \leq n$, dove n è il numero totale di punti misurati) della figura di diffrazione, è la somma dei contributi, y_k , degli m picchi di Bragg ($1 \leq k \leq m$) e del fondo, $b(i)$. Può essere quindi descritta dalla seguente espressione:

$$Y(i) = b(i) + \sum_{k=1}^m I_k [y_k(x_k) + 0.5y_k(x_k + \Delta x_k)] \quad (1.22)$$

dove: I_k è l'intensità del k -esimo picco di Bragg, $x_k = 2\theta_i - 2\theta_k$ e Δx_k è la differenza fra gli angoli di Bragg delle componenti $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ del fascio incidente. La presenza dell'intensità di picco come fattore moltiplicativo permette di utilizzare diverse funzioni normalizzate per descrivere il picco. Le tre funzioni più comunemente usate sono:

$$\text{Gauss: } y(x) = G(x) = \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) \quad (1.23a)$$

$$\text{Lorentz: } y(x) = L(x) = \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1} \quad (1.23b)$$

$$\text{Pseudo-Voigt: } y(x) = PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x) \quad (1.23c)$$

dove H e H' sono le larghezze calcolate a metà del massimo di picco (spesso indicate con la sigla FWHM, dall'inglese *full width half maximum*), $x = (2\theta_i - 2\theta_k)/H_k$, C_G e C_L sono fattori di normalizzazione.

La forma reale dei picchi di Bragg è il risultato della sovrapposizione di diverse funzioni, e raramente è ben descritta semplicemente da una gaussiana o da una lorentziana. La forma reale è una via di mezzo tra queste due distribuzioni e può quindi essere rappresentata in modo migliore come una combinazione delle due. L'ideale sarebbe considerare la convoluzione delle due funzioni, ma è una procedura complessa che richiede un'integrazione numerica ogni volta viene cambiato un parametro. Perciò solitamente si usa semplicemente una combinazione lineare della funzione di Gauss e di Lorentz, conosciuta come pseudo-Voigt, con coefficienti η e $1 - \eta$ rispettivamente: il valore di η varia quindi tra 0 (pura lorentziana) e 1 (pura gaussiana).

L'argomento delle funzioni, x , dipende da due parametri: la posizione dei massimi, osservati quando $x = 0$, cioè $2\theta_i = 2\theta_k$, e la FWHM H . Quest'ultimo varia con l'angolo di Bragg 2θ e la sua dipendenza è rappresentata da una funzione empirica, dipendente da tre parametri liberi U, V e W nel caso di una gaussiana o di una pseudo-Voigt, mentre solamente da due nel caso di una lorentziana.

$$\text{Gauss: } H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (1.24a)$$

$$\text{Lorentz: } H' = X / \cos \theta + Y \tan \theta \quad (1.24b)$$

La (1.24a) è conosciuta come formula di Caglioti. I parametri U, V, W e X, Y vengono definiti durante la procedura di fitting.

Asimmetria a basso angolo

Tutte le funzioni considerate per descrivere la forma del picco sono simmetriche rispetto alla verticale che intercetta il massimo. In realtà i picchi di Bragg sono asimmetrici a causa della curvatura degli anelli di Debye (si veda Figura 1.7) e questo effetto è maggiormente visibile a bassi angoli ($2\theta \leq 30^\circ$). Il risultato è che la parete del picco a più basso angolo è più larga rispetto a quella a più alto angolo.

Poiché l'asimmetria non può essere completamente eliminata, deve essere presa in considerazione durante la procedura di fitting. Questo può avvenire in diversi modi. Il metodo più semplice è quello di introdurre un fattore moltiplicativo per aumentare l'intensità in un lato e diminuirla nell'altro; la seguente funzione mostra la correzione per l'intensità in funzione dell'angolo di Bragg:

$$A(x_i) = 1 - \alpha \frac{z_i \cdot |z_i|}{\tan \theta} \quad (1.25)$$

dove α è un parametro libero che rappresenta il grado di asimmetricità e z_i è la distanza dal massimo del picco $z_i = 2\theta_k - 2\theta_i$. Un altro metodo è quello

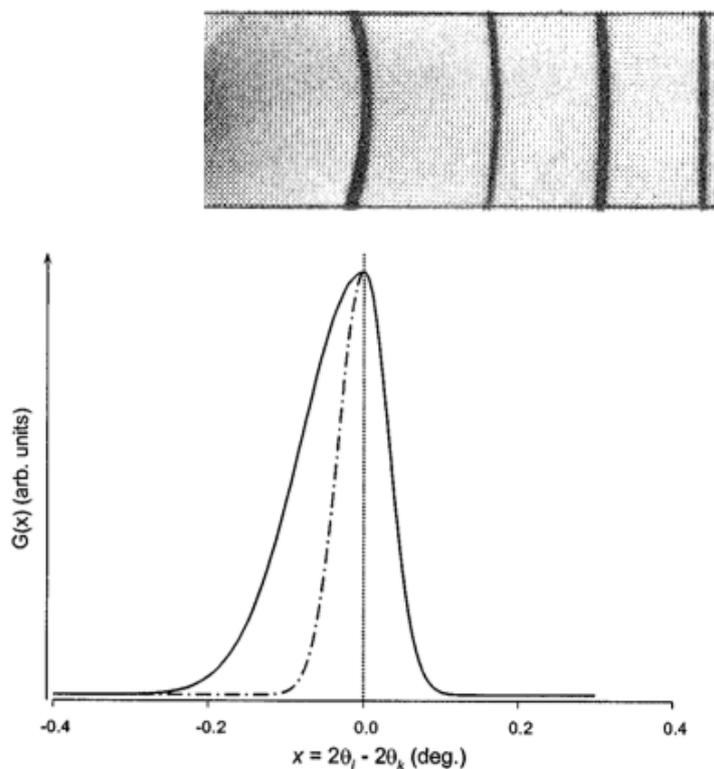


Figura 1.7 Asimmetria del picco di Bragg dovuta alla curvatura degli anelli di Debye a basso angolo.

di considerare separatamente i due lati del picco e ottenere un insieme di parametri per ciascuno, oppure considerare funzioni più complesse, che sono convoluzioni delle funzioni simmetriche usate per descrivere il picco e delle funzioni asimmetriche.

1.3 Effetti dovuti alle dimensioni

Quando le dimensioni del cristallo sono piccole (dell'ordine dei nanometri) si assiste ad un allargamento dei picchi di diffrazione. Ritornando infatti alle equazioni (1.9) e (1.10) si è visto che l'intensità del picco dovuto ad un singolo cristallo è data da:

$$I = I_0 F^2 \frac{\sin^2 \frac{N_1}{2} \vec{\tau}_1 \cdot \Delta \vec{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{\tau}_1 \cdot \Delta \vec{k}} \frac{\sin^2 \frac{N_2}{2} \vec{\tau}_2 \cdot \Delta \vec{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{\tau}_2 \cdot \Delta \vec{k}} \frac{\sin^2 \frac{N_3}{2} \vec{\tau}_3 \cdot \Delta \vec{k}}{\sin^2 \frac{1}{2} \vec{\tau}_3 \cdot \Delta \vec{k}} \quad (1.26)$$

dove N_1, N_2, N_3 sono il numero di celle lungo le direzioni $\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2, \vec{\tau}_3$. Generalmente N_1, N_2, N_3 sono numeri molto grandi, così che i tre fattori sono diversi da zero solo se le tre equazioni di Laue sono soddisfatte e quindi i picchi di diffrazione sono molto stretti. Quando invece i cristalli sono piccoli, anche N_1, N_2, N_3 sono piccoli e i tre fattori si allargano: più il cristallo è piccolo più larghi sono i picchi di diffrazione. La larghezza può essere allora espressa in funzione delle dimensioni del cristallo, quindi una misura della larghezza dei picchi permette di determinare le dimensioni del cristallo.

1.3.1 L'equazione di Scherrer

La prima derivazione dell'allargamento dovuto alle dimensioni del cristallo fu fatta da Scherrer. Per semplicità si considera un cristallo singolo cubico, cioè stesse dimensioni $N_1 = N_2 = N_3 = N$ nelle tre direzioni, che possiede tutte le orientazioni, cioè permette riflessioni come fosse una polvere. Siano \vec{k}_0 e \vec{k} rispettivamente i vettori d'onda del fascio e dell'onda riflessa:

$$\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}_0 \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \quad (1.27)$$

dove \vec{s}_0, \vec{s} sono vettori unitari. Si supponga che i vettori \vec{k}_0 e \vec{k} soddisfino la legge di Bragg per la riflessione hkl :

$$\begin{aligned} \vec{\tau}_1 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) &= 2\pi h \\ \vec{\tau}_2 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) &= 2\pi k \\ \vec{\tau}_3 \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) &= 2\pi l \end{aligned} \quad (1.28)$$

Si consideri ora una piccola deviazione delle direzioni di \vec{k}_0 e \vec{k} definita dal vettore $\Delta\vec{s}$:

$$\vec{s}' - \vec{s}'_0 = \vec{s} - \vec{s}_0 + \Delta\vec{s} \quad (1.29)$$

Esprimendo l'equazione (1.26) in termini della direzione generale $(\vec{s}' - \vec{s}'_0)$, si ottiene:

$$I = I_0 F^2 \frac{\sin^2 \frac{N_1 \pi}{\lambda} \Delta\vec{s} \cdot \vec{\tau}_1}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta\vec{s} \cdot \vec{\tau}_1} \frac{\sin^2 \frac{N_2 \pi}{\lambda} \Delta\vec{s} \cdot \vec{\tau}_2}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta\vec{s} \cdot \vec{\tau}_2} \frac{\sin^2 \frac{N_3 \pi}{\lambda} \Delta\vec{s} \cdot \vec{\tau}_3}{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta\vec{s} \cdot \vec{\tau}_3} \quad (1.30)$$

Ciascuno dei tre fattori può essere approssimato con una funzione gaussiana che abbia lo stesso valore sul massimo e la stessa area:

$$\frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} \rightarrow N^2 e^{-(Nx)^2/\pi} \quad (1.31)$$

con questa approssimazione l'equazione per l'intensità diventa:

$$I = I_0 F^2 N^6 e^{-(\pi/\lambda^2) N^2 [(\Delta \vec{s} \cdot \vec{\tau}_1)^2 + (\Delta \vec{s} \cdot \vec{\tau}_2)^2 + (\Delta \vec{s} \cdot \vec{\tau}_3)^2]} \quad (1.32)$$

Poiché si sta considerando un cristallo cubico, i vettori che rappresentano gli assi $\vec{\tau}_1, \vec{\tau}_2, \vec{\tau}_3$ sono uguali e ortogonali, allora l'espressione per l'intensità si riduce a:

$$I = I_0 F^2 N^6 e^{-(\pi/\lambda^2) (Na)^2 (\Delta s)^2} \quad (1.33)$$

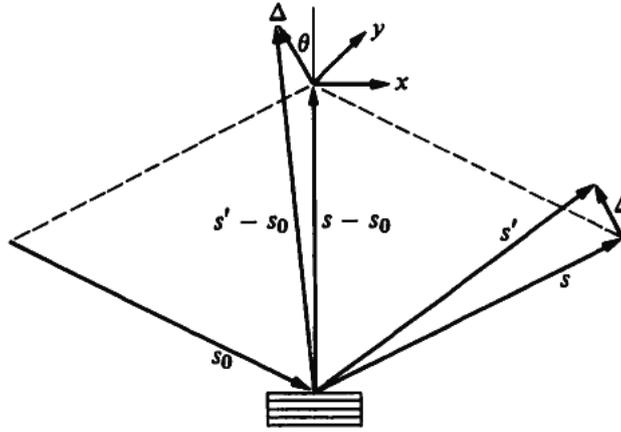


Figura 1.8 Relazioni geometriche coinvolte nella derivazione dell'equazione di Scherrer.

Le direzioni esatte \vec{s} e \vec{s}_0 sono mostrate in Figura 1.8. Si vuole ora trovare l'intensità nella direzione $\vec{s}' = \vec{s} + \vec{\Delta}$ che forma un angolo fisso con la direzione \vec{s} della legge di Bragg. Per trovare il contributo totale all'intensità si deve spostare leggermente il vettore $\vec{s}' - \vec{s}_0$ aggiungendo dei vettori \vec{x} e \vec{y} che giacciono nel piano normale al vettore $\vec{s} - \vec{s}_0$. Il vettore $\Delta \vec{s}$ che è stato introdotto nell'equazione (1.29), diventa $\Delta \vec{s} = \vec{x} + \vec{y} + \vec{\Delta}$, la cui lunghezza è data da:

$$(\Delta s)^2 = (x - \Delta \sin \theta)^2 + y^2 + (\Delta \cos \theta)^2 \quad (1.34)$$

L'intensità $I(\Delta)$ ad una distanza fissa Δ è proporzionale alla somma di tutti i valori di x e di y , e dato che il contributo è diverso da zero solamente

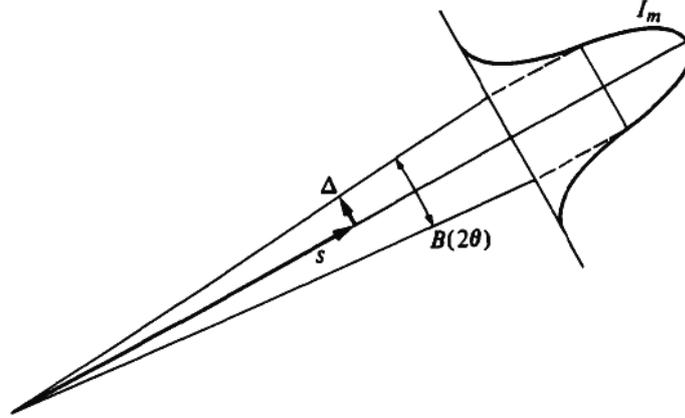


Figura 1.9 L'ampiezza $B(2\theta)$ rappresenta l'angolo in radianti su una scala di 2θ che sottende la larghezza di picco a metà dell'intensità massima.

per piccoli valori di x e y , gli integrali possono essere estesi da $-\infty$ a $+\infty$:

$$I(\Delta) = I_0 F^2 N^6 e^{-\pi(Na/\lambda)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi(Na/\lambda)^2 (x - \Delta \sin \theta)^2} dx \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\pi(Na/\lambda)^2 y^2} dy \quad (1.35)$$

Con la sostituzione $x' = x - \Delta \sin \theta$, $dx' = dx$, i due integrali sono indipendenti da Δ e il loro valore può essere inglobato nella costante K :

$$I(\Delta) = K e^{-\pi(Na/\lambda)^2 \Delta^2 \cos^2 \theta} \quad (1.36)$$

Il centro del picco si trova in $\Delta = 0$ e $I(0) = I_m$, dove I_m è il massimo del picco, perciò $K = I_m$. Facendo riferimento alla Figura 1.9, quando $I(\Delta) = I_m/2$, l'angolo definito da Δ è metà dell'angolo $B(2\theta)$ che sottende la larghezza del picco a metà dell'intensità massima

$$\frac{I_m}{2} = I_m e^{-\pi(Na/\lambda)^2 (B/2)^2 \cos^2 \theta} \quad (1.37)$$

da cui si ricava il valore di $B(2\theta)$

$$B(2\theta) = \frac{2[(\ln 2)/\pi]^{1/2} \lambda}{Na \cos \theta} \quad (1.38)$$

$Na = L$ rappresenta la lunghezza del lato del cubo del cristallo, si ottiene quindi l'equazione di Scherrer:

$$B(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} \quad (1.39)$$

dove $B(2\theta)$ è la larghezza del picco espressa in radianti calcolata a metà dell'intensità massima per un picco di diffrazione da polveri. Nell'approssimazione gaussiana se si fosse considerata la stessa ampiezza a metà del massimo invece che la stessa area, la costante numerica sarebbe stata 0.89 invece di 0.94. La costante nell'equazione di Scherrer è vicina all'unità, ma il suo esatto valore numerico ha poca importanza.

Sebbene l'equazione di Scherrer sia stata derivata per un campione di cristallo cubico, è spesso applicata anche su picchi di materiale non cubico: non è una cattiva approssimazione, ma il valore di L ricavato deve essere interpretato come una dimensione media del cristallo nella direzione perpendicolare al piano di riflessione del picco. Negli esperimenti oltre alla larghezza dei picchi dovuta alle dimensioni, è presente una larghezza aggiuntiva, chiamata larghezza strumentale, che deriva da diversi effetti come la larghezza delle lunghezze d'onda delle linee $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, la sovrapposizione delle due linee se non sono risolte e la risoluzione del rivelatore. Prima di applicare la formula di Scherrer quindi bisogna correggere la larghezza strumentale, altrimenti quello che si ottiene è un limite inferiore alle dimensioni del campione.

1.3.2 Contrazione della cella

Oltre all'allargamento dei picchi, un altro effetto che si può notare nei materiali nanocristallini è la contrazione dei parametri di cella indotta dal grande rapporto superficie volume. Da un punto di vista meccanico ciò è dovuto alla pressione idrostatica indotta dalla tensione superficiale intrinseca f . Questo comporta, nella figura di diffrazione, uno spostamento del massimo nei picchi di Bragg. Questo effetto, ben noto in letteratura [1], è stato studiato ed evidenziato nel caso del Bi [2]. È stato dimostrato che la contrazione in percentuale è data dalla seguente espressione:

$$\varepsilon = -(4\kappa\gamma_{sl}h/3)^{1/2}/D \quad (1.40)$$

dove κ è la compressibilità del cristallo ($\kappa_{Bi} = 0.03 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$), h è il parametro di cella (nel caso del Bi il reticolo è esagonale e i due parametri della cella convenzionale sono $a = 4.547 \text{ \AA}$, $c = 11.862 \text{ \AA}$), D è la dimensione del cristallo, γ_{sl} è data dall'espressione:

$$\gamma_{sl} = 2hS_{vib}H_m/(3VR) \quad (1.41)$$

dove S_{vib} è la parte vibrazionale dell'entropia di fusione ($S_{vib}^{Bi} = 3.78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), H_m è l'entalpia di fusione del cristallo ($H_m^{Bi} = 11.3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$), V è il volume molare ($V_{Bi} = 21.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) e R è la costante molare dei gas.

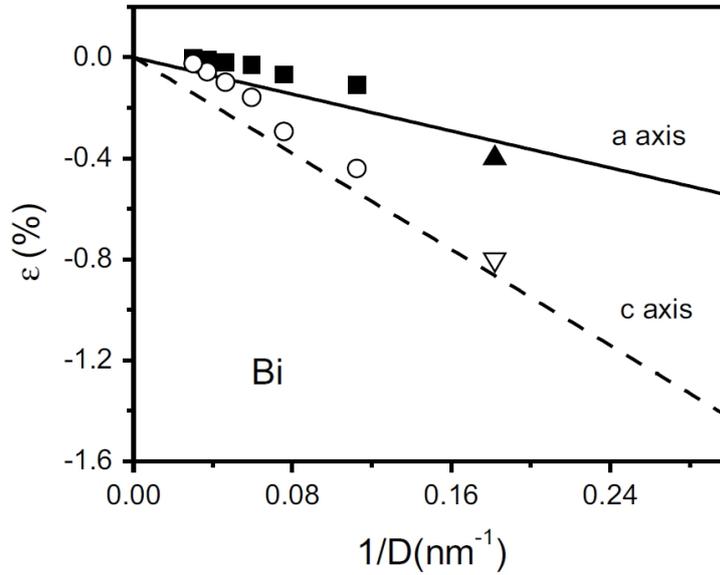


Figura 1.10 Contrazione dei parametri di cella nel Bi nanocristallino [2]. Le linee rappresentano l'equazione (1.40) per i due assi, mentre i simboli rappresentano risultati sperimentali.

In Figura 1.10 viene riportato il confronto fra l'andamento teorico di contrazione del Bi nanocristallino previsto dalla (1.40) e i risultati sperimentali ottenuti da misure di diffrazione di raggi X, come da ref. [2]. Da notare che le contrazioni percentuali per i due parametri di cella sono diverse a causa dell'anisotropia dell'elemento.

Capitolo 2

Apparato Sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato per questo lavoro di tesi si trova presso il CGA (Centro Grandi Apparecchiature) dell'università di Camerino. L'apparato è composto da diverse componenti che saranno qui di seguito descritte a partire dalla produzione dei raggi X fino al sistema di acquisizione dati. Le foto della strumentazione sono riportate in Appendice A.

2.1 Produzione dei raggi X

2.1.1 Anodo rotante

La produzione dei raggi X avviene tramite un sistema ad anodo rotante. Il suo funzionamento è molto simile a quello di un tubo da vuoto (tubo di Coolidge): un filamento di tungsteno (catodo) viene surriscaldato attraverso una corrente dell'ordine dell'Ampère in una camera in condizioni di alto vuoto (pressione da vuoto dell'ordine 10^{-5} Pa) che, per effetto termoionico, emette elettroni. Questi elettroni vengono accelerati tramite una differenza di potenziale di varie decine di kV (fino a 60 kV), dal catodo verso l'anodo, l'impatto di questi elettroni altamente energetici con l'anodo di metallo, che viene continuamente raffreddato con acqua, produce raggi X.

Rispetto al tubo di Coolidge, nel tubo ad anodo rotante l'anodo ruota con una certa frequenza, in modo che il fascio di elettroni incide sempre in punti diversi dell'anodo. Questo permette di avere una corrente di elettroni (fino a 300 mA) maggiore rispetto ad un tubo da vuoto, dove una corrente elevata potrebbe danneggiare l'anodo, e quindi una maggiore intensità della radiazione emessa. La possibilità di avere un'intensità maggiore è importante se si considera che il processo di produzione di raggi X ha un'efficienza di circa 1% rispetto alla potenza d'ingresso (il resto viene disperso in calore),

inoltre solo una parte dei fotoni prodotti è in direzione delle finestre d'uscita ed è quindi utilizzabile. Perdite aggiuntive poi avvengono durante il processo di monocromatizzazione e di collimazione del fascio.

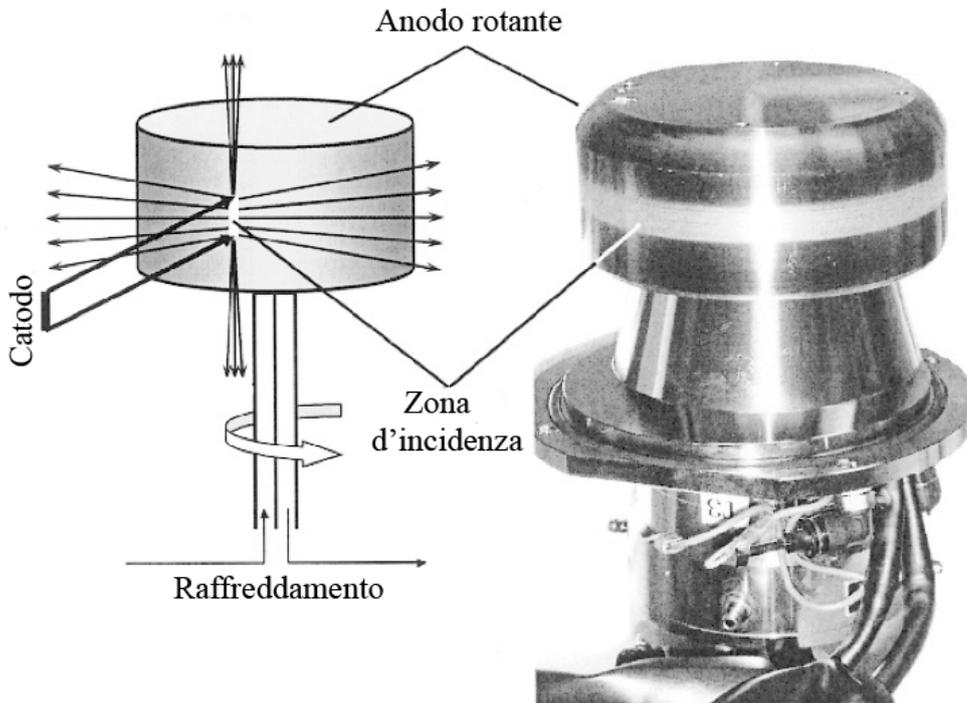


Figura 2.1 Rappresentazione schematica (sinistra) e foto (destra) dell'anodo rotante.

Lo spettro dei raggi X prodotti, rappresentato schematicamente in Figura 2.2, consiste in diversi picchi intensi sovrapposti ad un fondo continuo. La parte continua dello spettro, chiamata radiazione bianca o di *bremstrahlung*, è generata dalla decelerazione degli elettroni e la sua distribuzione dipende dalla differenza di potenziale accelerante, oltre che dalla natura del materiale utilizzato come anodo. I picchi invece derivano dalle transizioni degli elettroni da livelli energetici più alti a livelli energetici più bassi liberi, dove l'elettrone è stato espulso dall'impatto con un elettrone accelerato nel tubo. Le differenze di energia tra i vari livelli energetici in un atomo sono caratteristiche dell'elemento e quindi le lunghezze d'onda in cui si troveranno i picchi dipendono dal materiale che si usa per l'anodo. Le linee caratteristiche che si notano nello spettro di emissione sono le radiazioni $K\alpha$ e $K\beta$, che corrispondono, rispettivamente, alle transizioni dalle shell L (numero quantico

principale $n = 2$) e M ($n = 3$) alla shell K ($n = 1$). La radiazione $K\alpha$ è composta da due lunghezze d'onda caratteristiche, denominate $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, che corrispondono rispettivamente alle transizioni $2p_{1/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ e $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$. L'intensità della componente $K\alpha_1$ è il doppio di quella della $K\alpha_2$. Anche la radiazione $K\beta$ è composta da diverse linee spettrali, ma sono così vicine che sono praticamente indistinguibili.

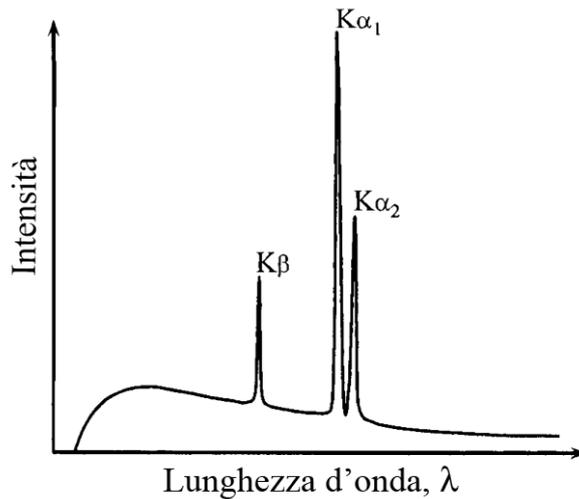


Figura 2.2 Disegno schematico dello spettro di emissione tipico dei raggi X. L'intensità della componente continua e la separazione del doppietto $K\alpha_1, K\alpha_2$ sono state esagerate.

In tabella sono riportate le lunghezze d'onda di alcuni materiali usati comunemente come anodo. Nel nostro caso l'anodo usato è in molibdeno.

Metallo	Lunghezza d'onda λ (Å)		
	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$
Cr	2.28975(3)	2.293652(2)	2.08491(3)
Fe	1.93608(1)	1.94002(1)	1.75664(3)
Co	1.78900(1)	1.79289(1)	1.62082(3)
Cu	1.5405929(5)	1.54441(2)	1.39225(1)
Mo	0.7093171(4)	0.71361(1)	0.63230(1)

2.1.2 Monocromatore e collimazione

Per gli esperimenti di diffrazione di raggi X a dispersione angolare, è importante disporre di radiazione monocromatica di elevata intensità: è per questo che si cerca di selezionare, tramite monocromatizzazione, la linea $K\alpha$. Nel nostro caso è utilizzato come monocromatore un cristallo di grafite in virtù della sua ottima riflettività, tagliato lungo la direzione parallela alla famiglia di piani con indici di Miller 002. Comunque a causa della mosaicità non è possibile discriminare con precisione la linea $K\alpha_1$ dalla linea $K\alpha_2$ che risulteranno entrambe presenti nel fascio monocromatizzato (vedi Figura 2.9).

All'uscita della sorgente viene fatta una prima collimazione del fascio bianco attraverso una fenditura che va ad incidere sul cristallo di grafite con un certo angolo; in questo modo, per la legge di Bragg (1.13), solo specifiche lunghezze d'onda possono essere riflesse. L'operazione di monocromatizzazione è illustrata in Figura 2.3. I raggi X del fascio bianco che arriva sul monocromatore, a causa della divergenza, formano angoli leggermente diversi con il cristallo (da θ_1 a θ_2 in figura) e sono riflessi dalla famiglia di piani paralleli alla superficie del cristallo. In accordo con la legge di Bragg, il fascio incidente e il fascio diffuso di ciascuna lunghezza d'onda formano lo stesso angolo con la superficie del cristallo: ogni lunghezza d'onda λ_i è diffusa ad un particolare angolo $\theta_1 \leq \theta_i \leq \theta_2$, questo comporta una distribuzione spaziale delle lunghezze d'onda nel fascio riflesso dalla grafite. Posizionando una seconda fenditura all'angolo corrispondente alla lunghezza d'onda interessata si ottiene il fascio monocromatico. Nella strumentazione utilizzata le fenditure hanno altezza 12 mm e larghezza $500 \mu\text{m}$ e l'angolo fra la direzione del fascio e la superficie del cristallo di grafite è di circa 6° .

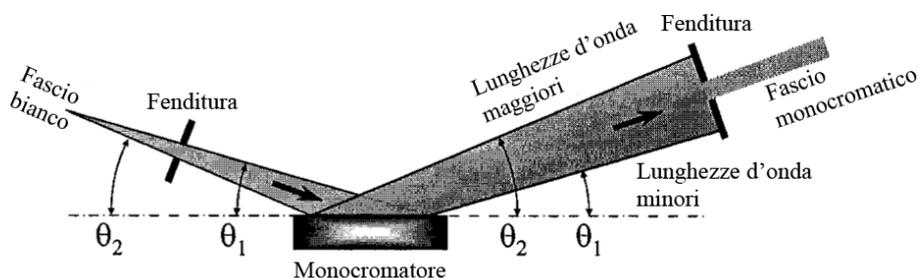


Figura 2.3 Principio di monocromatizzazione usando un cristallo singolo.

Il fascio monocromatico ottenuto viene poi collimato attraverso una cop-

pia di fenditure con cui si limita la divergenza orizzontale del fascio, mentre la componente verticale della divergenza è controllata attraverso l'utilizzo di una fenditura Soller (vedi Figura A.4). La coppia di fenditure ha altezza 12 mm e larghezza variabile (nelle misure sono state tenute a $100\ \mu\text{m}$), mentre le fenditure Soller è composta da piani paralleli di tungsteno distanti 1 mm.

2.2 Preparazione dei campioni

I campioni di polveri analizzati sono stati due: un campione di Bi metallico e un campione di Bi nanocristallino immerso in una matrice vetrosa ($0.17\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3\ 0.75\cdot\text{SiO}_2\ 0.01\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3\ 0.04\cdot\text{K}_2\text{O}\ 0.03\cdot\text{BO}_3$). In entrambi i casi il problema principale è stato l'alta capacità di assorbimento del Bi rispetto alla radiazione usata. Per la precisione, i fotoni X corrispondenti alla lunghezza d'onda $K\alpha$ dell'anodo in Mo hanno un'energia di circa 17.47 keV: a quest'energia il Bi possiede una lunghezza d'attenuazione di circa $8.5\ \mu\text{m}$. Ciò significa che l'intensità della radiazione viene ridotta di un fattore $1/e$ dopo aver attraversato $8.5\ \mu\text{m}$ di materiale. In Figura 2.4 si può vedere la trasmissione del Bi nell'intervallo di energia $17 \div 18\ \text{keV}$, per due diversi spessori del materiale, $10\ \mu\text{m}$ e $30\ \mu\text{m}$. Si noti come già per uno spessore di $30\ \mu\text{m}$ la trasmissione sia molto bassa ($\sim 3\%$).

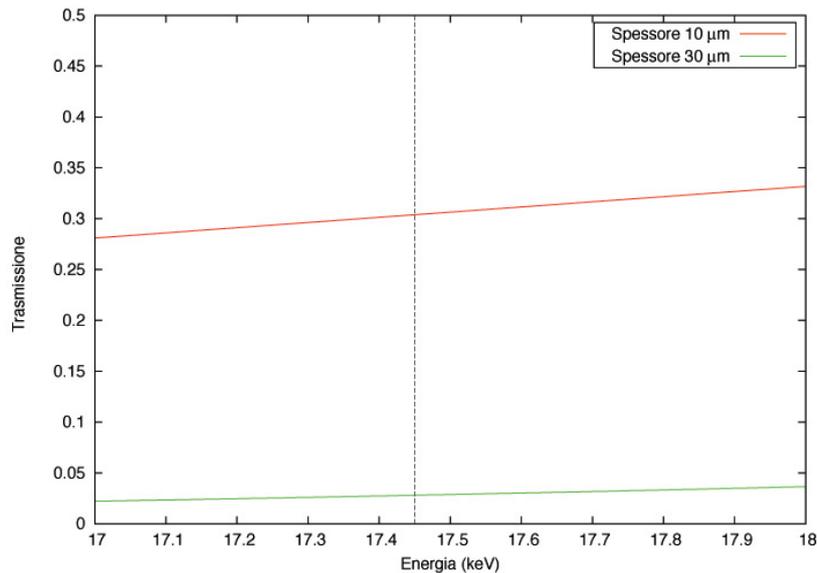


Figura 2.4 Trasmissione del Bi nell'intervallo di energia $17 \div 18\ \text{keV}$ per due diversi spessori. La linea tratteggiata rappresenta l'energia della radiazione da noi usata (MoK α).

L'utilizzo di capillari di vetro per raggi X risultava poco adatto in quanto lo spessore minimo a disposizione era di circa $80 \mu\text{m}$, molto maggiore della lunghezza d'attenuazione del Bi. La soluzione più corretta è stata quella di far aderire la polvere all'esterno del capillare, utilizzando come materiale adesivo del silicone da vuoto (vedi Figura A.1). La stima dello spessore del materiale che abbiamo ottenuto con questa configurazione, valutata attraverso osservazione al microscopio ottico, ci dà uno spessore intorno ai $15 \div 20 \mu\text{m}$.

Una volta preparato il capillare, questo viene fissato su una testina regolabile con della cera. La testina viene quindi regolata in modo che il capillare sia perfettamente perpendicolare al piano della strumentazione.

2.3 Rivelatore

Per la misura delle dimensioni delle nanoparticelle ci si è avvalsi di una nuova configurazione sperimentale che ha previsto l'installazione e la calibrazione di un nuovo rivelatore. In un sistema di acquisizione standard per esperimenti di diffrazione di raggi X da polveri, viene generalmente utilizzato un rivelatore puntuale a scintillazione (NaI(Tl)), caratterizzato da una eccellente efficienza (prossima al 100%). I tempi di acquisizione necessari per una statistica di conteggio sufficiente, possono variare da qualche decina di minuti a svariate ore nel caso di materiali opachi ai raggi X. La nuova configurazione sperimentale, disponibile al CGA dell'Università di Camerino, è caratterizzata da un nuovo rivelatore curvo, l'INEL CPSD 180 (*Curved Position Sensitive Detector*) rappresentato schematicamente in Figura 2.5 che si basa su principi molto simili ai tubi Geiger-Müller.

Un catodo segmentato è posto dietro l'anodo curvo ed ogni segmento è connesso sfruttando un circuito di ritardo. Nello spazio tra l'anodo e il catodo è presente un intenso campo elettrico generato da un alto voltaggio e un gas composto al 85% da Argon e al 15% da CO_2 , caratterizzato da un'efficienza di circa il 40% per l'energia della radiazione utilizzata. Una finestra di Kapton permette ai raggi X di entrare nel rivelatore. Quando un fotone X entra nel rivelatore il gas viene ionizzato e gli elettroni vengono accelerati tra il catodo e l'anodo: questi elettroni hanno energia sufficiente per ionizzare altri atomi del gas creando così un effetto valanga. La carica viene rilevata dal segmento di catodo perpendicolare al punto di eccitazione. Il segnale elettrico generato viene poi trattato attraverso un'elettronica di conteggio composta da un ADC (*Analog to Digital Converter*) e un MCA (*Multi Channel Analyzer*) che restituisce l'esatta corrispondenza intensità-posizione angolare. Per misurare la posizione angolare viene utilizzato il

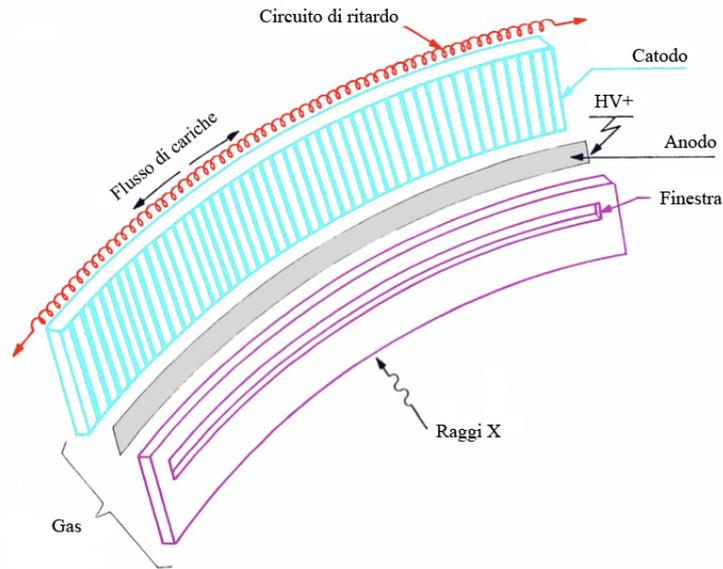


Figura 2.5 Rappresentazione schematica del rivelatore INEL CPSD 180.

circuito di ritardo del catodo: misurando la carica in entrambe le direzioni si misura la differenza di tempo fra i due segnali per ogni segmento da cui si ricava la posizione angolare. In questo modo l'intero arco 2θ della figura di diffrazione di raggi X può essere acquisito contemporaneamente e non sono necessarie componenti meccaniche di movimento. Il vantaggio rispetto al rivelatore puntuale è un tempo di acquisizione molto più breve o, a parità di tempo, una statistica di conteggio più rappresentativa.

2.3.1 Calibrazione

Una volta installato il rivelatore è stata necessaria effettuare una procedura di calibrazione poiché il centro dell'arco di circonferenza delineato dal rivelatore non coincide perfettamente con la posizione del campione e lo zero del rivelatore non corrisponde allo zero fisico. Per la procedura di calibrazione si utilizza un materiale di cui siano ben note le posizioni dei picchi di diffrazione. Una volta effettuata la diffrazione del materiale, da cui si ricavano le posizioni angolari dei vari picchi nella configurazione sperimentale usata, viene inserita in un grafico x-y la posizione sperimentale come ascissa e la posizione teorica come ordinata relativa ad ogni picco. Si esegue quindi un *fit* ottenendo una funzione che dalla posizione angolare rivelata restituisce la corretta posizione

angolare dei picchi di diffrazione. Tra i vari materiali comunemente usati come calibranti per la diffrazione di raggi X è stato utilizzato il Si, di facile reperibilità e caratterizzato da numerosi picchi di diffrazione nell'intervallo angolare del rivelatore (parametro di cella $a = 5.4308 \text{ \AA}$). Come funzione di calibrazione è stata usata la seguente:

$$f(2\theta) = \arccos \left[\frac{x \cos 2\theta + y \sin 2\theta + x^2 + y^2}{\sqrt{(x^2 + y^2)(1 + x^2 + y^2 + 2(x \cos 2\theta + y \sin 2\theta))}} \right] + \arctan \left(\frac{y}{x} \right) + \frac{(1 - \text{sgn}(x))\text{sgn}(y)}{2} \cdot 180 + s \quad (2.1)$$

la cui derivazione è riportata in Appendice B. I parametri x, y, s hanno un preciso significato fisico: x e y rappresentano rispettivamente lo spostamento, nelle direzioni longitudinale e trasversale al fascio, del centro dell'arco di circonferenza del rivelatore rispetto alla posizione del campione rapportati al raggio della circonferenza stessa; s invece è la posizione non corretta dello zero sul rivelatore. Sebbene ai fini pratici utilizzare un polinomio di secondo grado come funzione di calibrazione permette di ottenere gli stessi risultati, in quel caso i parametri della funzione non avrebbero alcun significato fisico.

Dalla figura di diffrazione raccolta, è stata eseguita una procedura di *fitting* sui primi dieci picchi di Bragg, utilizzando come forma funzionale una pseudo-Voigt (è stato usato un programma open-source chiamato **Fityk**). Da questa analisi è stata ottenuta la posizione dei vari picchi come valor medio della distribuzione. In tabella sono riportate le posizioni ottenute, le posizioni teoriche e la loro differenza.

$2\theta_s$	$2\theta_t$	$\Delta 2\theta = 2\theta_s - 2\theta_t$
17.12	12.99	4.13
25.64	21.29	4.35
29.42	25.02	4.40
34.76	30.28	4.48
37.58	33.08	4.50
41.94	37.32	4.62
44.35	39.67	4.68
48.08	43.36	4.72
50.18	45.45	4.73
53.57	48.79	4.78

Il *fit* della funzione (2.1) è stato eseguito con il programma **gnuplot** e i valori dei parametri ottenuti sono stati:

$$x = +0.023(4)$$

$$y = -0.002(6)$$

$$s = -3.7(4)^\circ$$

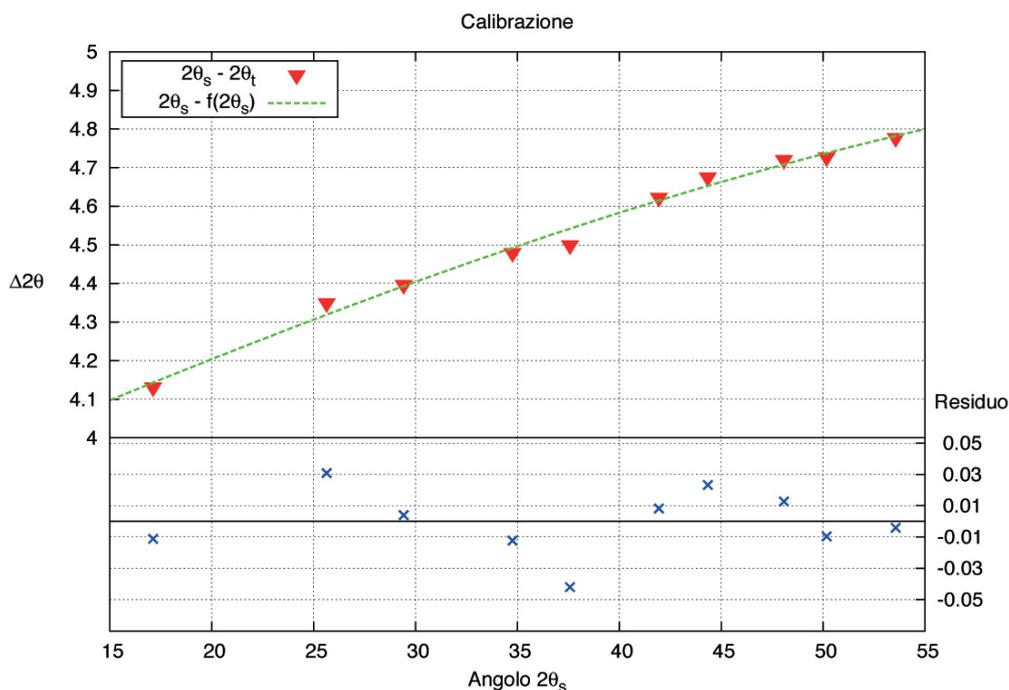


Figura 2.6 Differenza fra l'angolo sperimentale e il reale angolo di diffrazione, in funzione dell'angolo sperimentale. I punti rappresentano i picchi del Si usati per la calibrazione, mentre la curva rappresenta la funzione di calibrazione trovata.

Nella parte superiore della Figura 2.6 si può vedere la differenza angolare $\Delta 2\theta$ in funzione dell'angolo sperimentale $2\theta_s$. I punti rappresentano la differenza angolare dei picchi del Si rispetto a quelli teorici, mentre la curva rappresenta la differenza fra l'angolo sperimentale e la funzione di calibrazione ottenuta che indica il reale angolo di diffrazione. In basso è riportato il residuo come differenza fra la curva ottenuta dalla procedura di *fitting* e le posizioni angolari sperimentali, il suo valore rimane compreso nell'intervallo $-0.05^\circ \div 0.05^\circ$.

Di seguito vengono riportati la figura di diffrazione del Si da noi ottenuta insieme ad alcuni particolari della stessa.

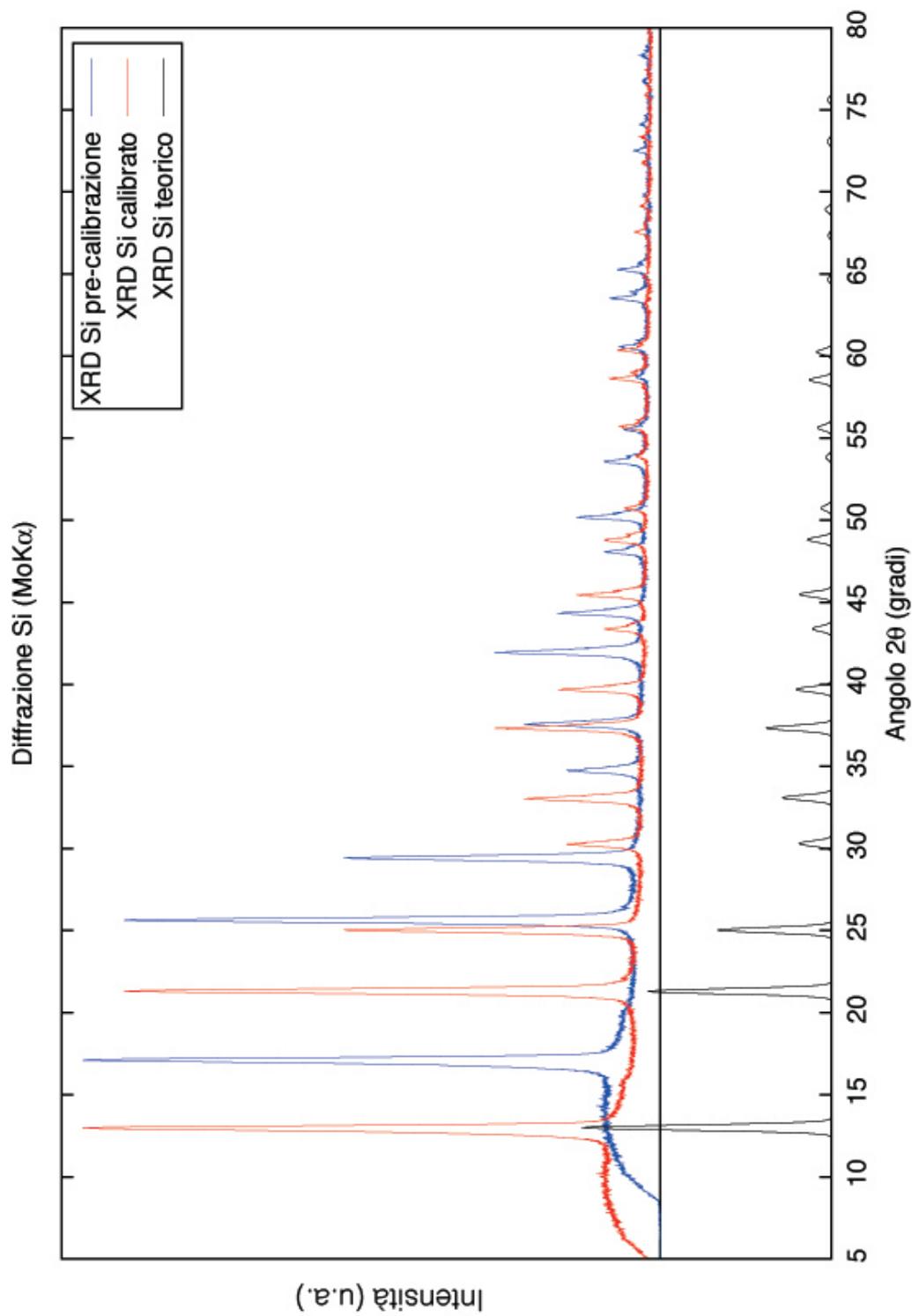


Figura 2.7 Figura di diffrazione del Si con radiazione MoK α . Il grafico in blu è la figura ottenuta dal rivelatore, mentre in rosso è la stessa figura una volta calibrata. Per confronto in basso è stata inserita una simulazione della figura di diffrazione.

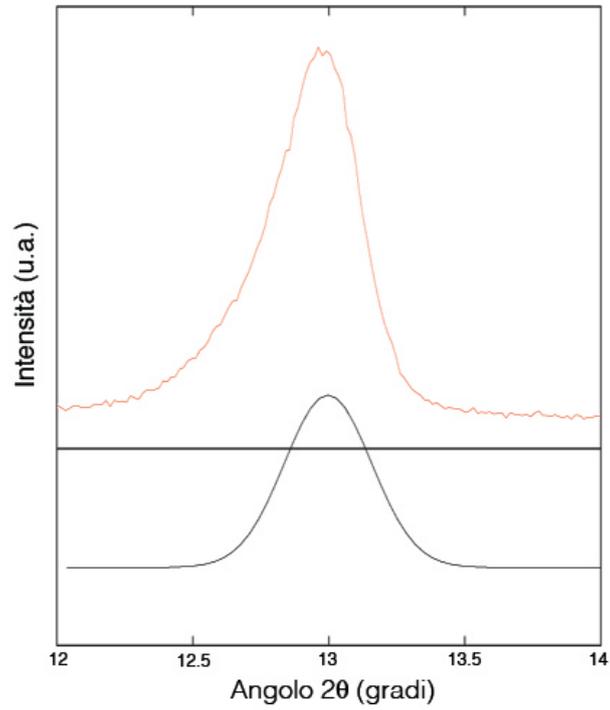


Figura 2.8 Asimmetria del primo picco del Si.

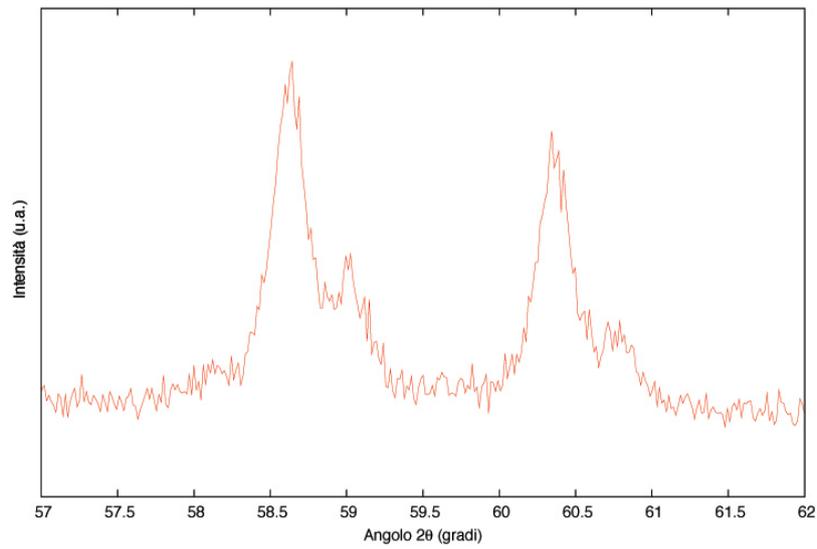


Figura 2.9 Separazione dei picchi dovuti alle componenti $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ ad alto angolo.

Capitolo 3

Analisi dati e risultati

Le informazioni che possono essere ottenute da un'analisi di una figura di diffrazione sono molteplici:

- lunghezza dei parametri di cella;
- fattori termici (Debye-Waller);
- occupanze frazionarie (presenza di dopanti);
- dimensioni delle particelle, ecc.

Il criterio utilizzato per poter avere accesso ad alcune di queste informazioni e qui da noi applicato, è quello sviluppato nel 1969 da H. Rietveld, autore dell'omonimo metodo. Tale metodo si basa fondamentalmente sull'analisi del profilo di riga e nel corso degli anni sono stati sviluppati vari software basati su questo metodo. In questo lavoro di tesi per l'analisi delle figure di diffrazione, è stato usato il software **GSAS**, molto diffuso per questo genere di analisi.

3.1 Analisi del Silicio

È stato innanzitutto effettuato il raffinamento sui dati di diffrazione del materiale di riferimento (Si), al fine di verificare la correttezza della nostra calibrazione. In Figura 3.1 è riportato il risultato del raffinamento Rietveld.

Parametro di cella	Teorico	XRD-CGA
a	5.4308 Å	5.4287(2) Å

Il parametro di cella ottenuto dall'analisi è in ottimo accordo con i dati noti in letteratura.

XRD Si (MoK α)

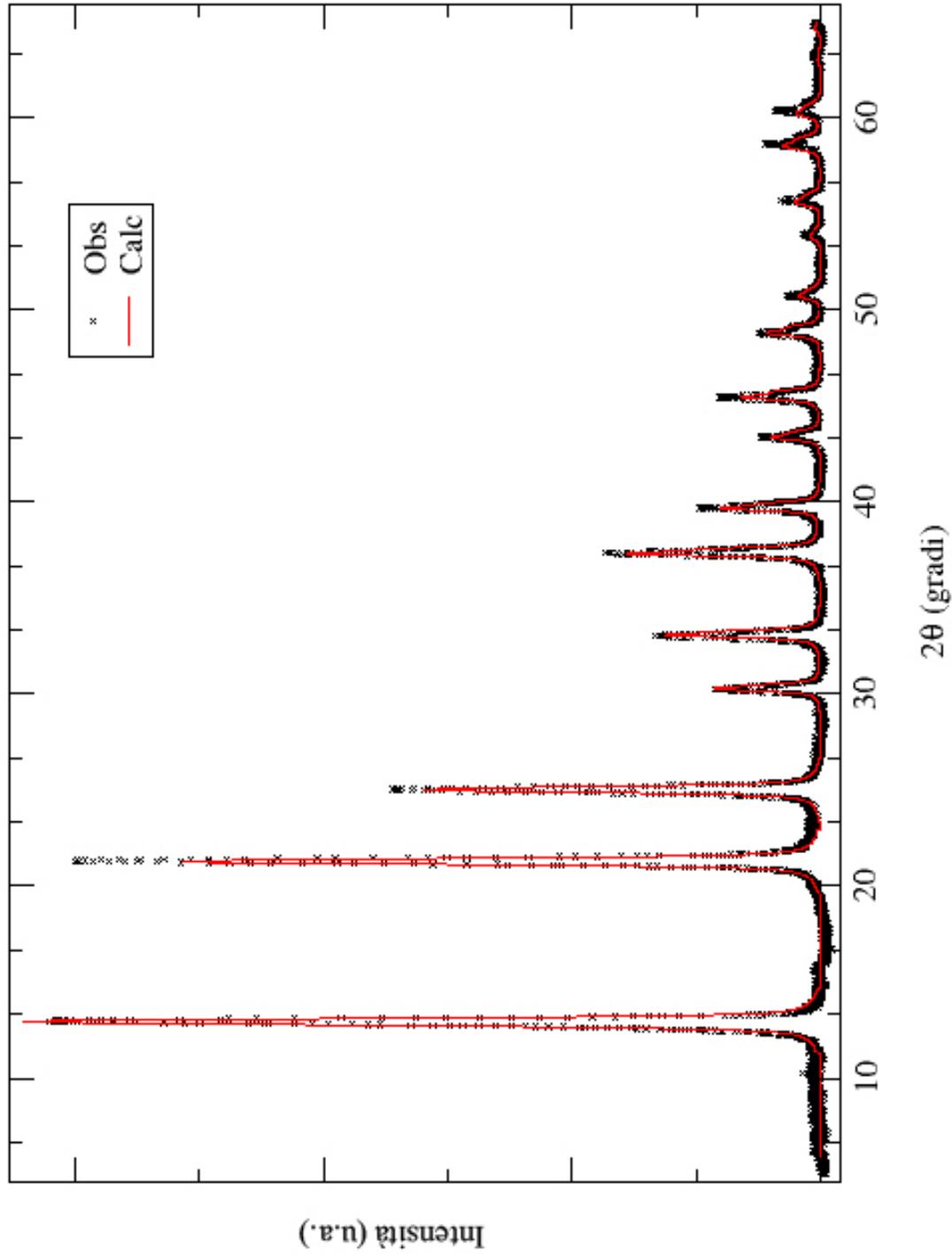


Figura 3.1 Raffinamento del Si ottenuto con GSAS. I punti rappresentano i dati sperimentali mentre la curva rappresenta il modello calcolato. All'immagine è stato sottratto il fondo.

3.2 Analisi dei campioni di Bismuto

Successivamente si è passati alla raccolta dei dati di diffrazione per i campioni di Bi (metallico e nanocristallino). A causa dell'alto assorbimento del materiale (si veda Pag. 24) è stato necessario preparare diversi campioni ed effettuare misure con tempi molto lunghi prima di ottenere dei dati soddisfacenti. I risultati del raffinamento Rietveld dei dati è riportato in Figura 3.3 per il Bi metallico e in Figura 3.4 per il Bi nanocristallino. In tabella sono riportati i valori dei parametri di cella ottenuti.

Parametro di cella	Teorico	XRD-CGA Bi	XRD-CGA Bi nano
a	4.547 Å	4.5478(6) Å	4.533(2) Å
c	11.862 Å	11.844(3) Å	11.78(1) Å

Nel caso del Bi metallico i parametri di cella sono in buon accordo con quelli teorici, mentre nel caso del Bi nanocristallino si evidenzia, come ci si aspettava, una contrazione dei parametri di cella. Per il Bi nanocristallino è stato inoltre determinato l'andamento della larghezza dei picchi a metà del massimo (FWHM) in funzione dell'angolo 2θ per l'applicazione della formula di Scherrer (Figura 3.2).

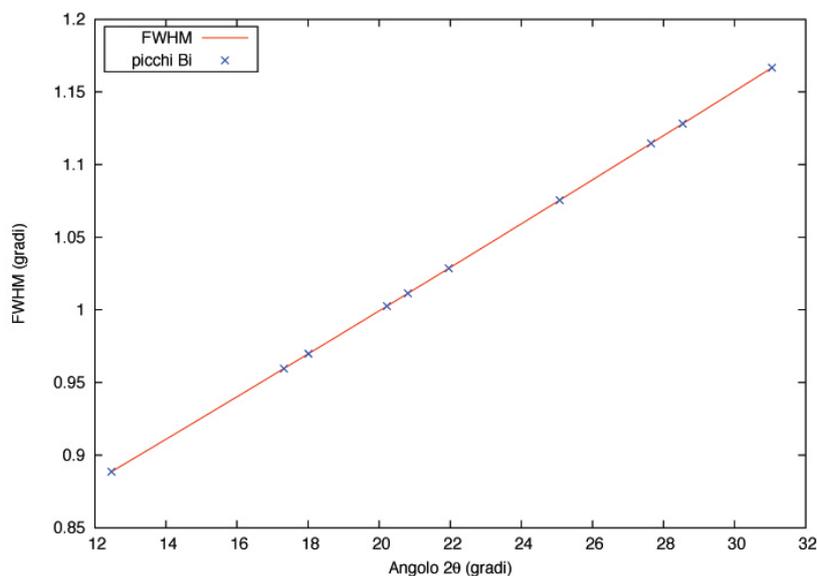


Figura 3.2 Grafico della larghezza dei picchi a metà del massimo in funzione dell'angolo 2θ per il Bi nanocristallino. I punti rappresentano le posizioni dei picchi.

XRD Bi (MoK α)

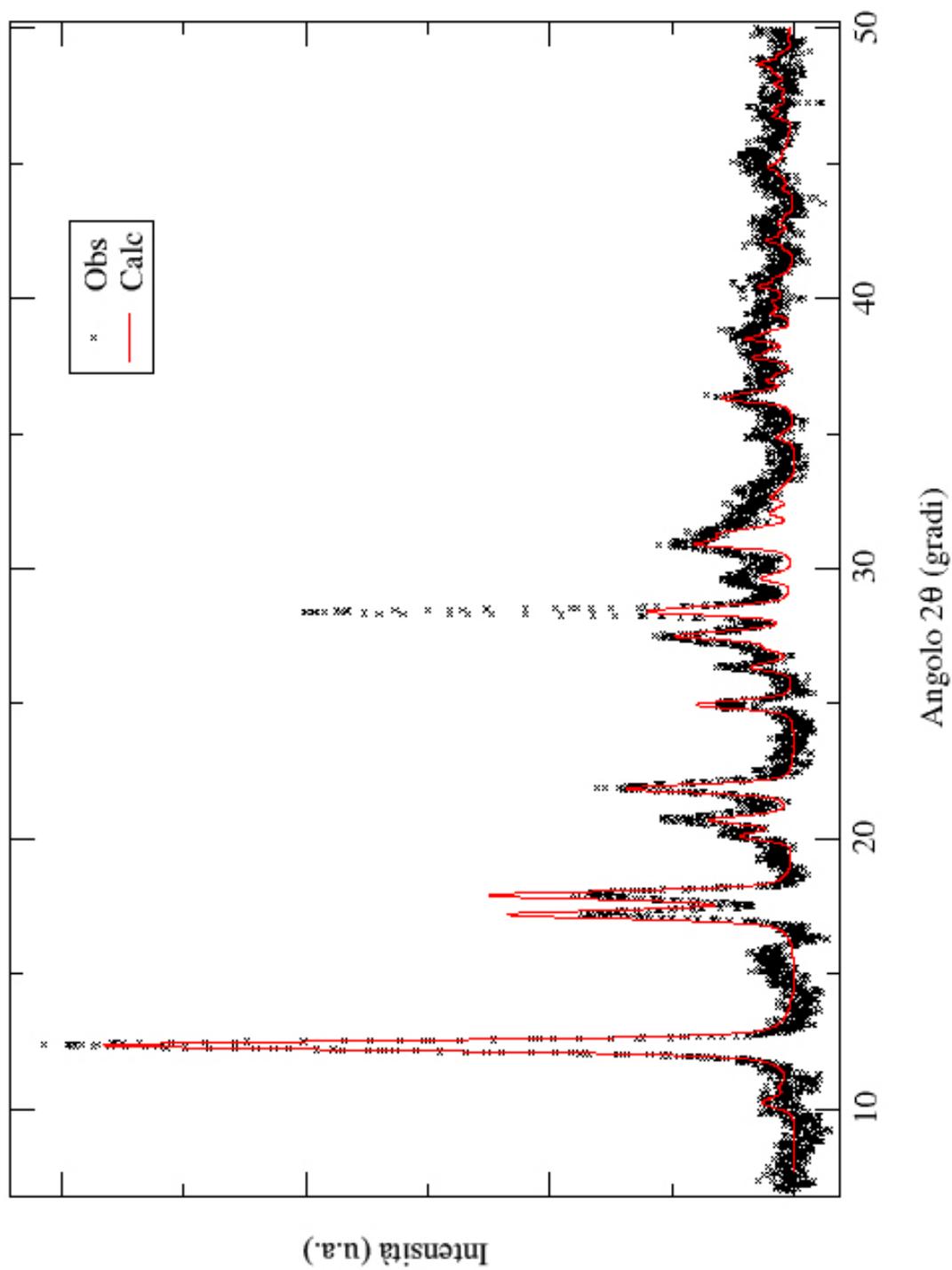


Figura 3.3 Raffinamento del Bi ottenuto con GSAS. I punti rappresentano i dati sperimentali mentre la curva rappresenta il modello calcolato. All'immagine è stato sottratto il fondo.

XRD Bi nanocristallino (MoK α)

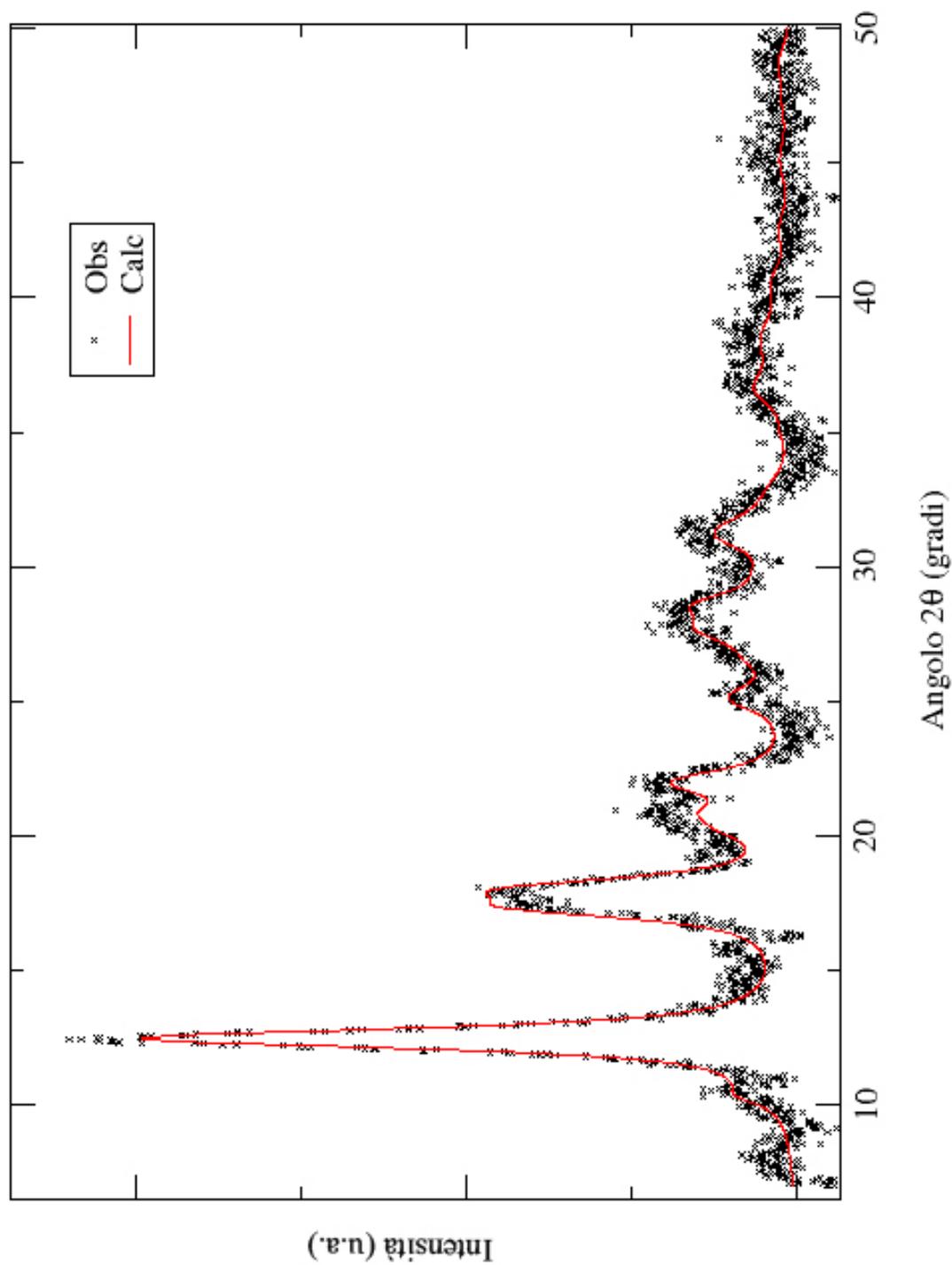


Figura 3.4 Raffinamento del Bi nanocristallino ottenuto con GSAS. I punti rappresentano i dati sperimentali mentre la curva rappresenta il modello calcolato. All'immagine è stato sottratto il fondo.

3.3 Risultati

I risultati ottenuti dal raffinamento Rietveld hanno consentito di avere una buona stima delle dimensioni medie del Bi nanocristallino. Sul picco di maggiore intensità (riflessione 012) è stata applicata la formula di Scherrer (1.39) utilizzando i seguenti valori per i parametri:

$B(2\theta)$	0.0155 rad
$\lambda_{MoK\alpha}$	0.71075 Å
θ	6.24°

da cui si ricava $D_s \simeq 4.3$ nm. Questo valore è un limite inferiore alla dimensione media delle particelle poiché alla larghezza del picco non è stato sottratto il contributo strumentale che può essere in prima approssimazione efficacemente determinato attraverso l'analisi del pattern di diffrazione del Si. Considerando un contributo strumentale di circa $0.15 \div 0.20$, otteniamo un valore di taglia media pari a $5.2 \div 5.6$ nm.

Come è stato precedentemente evidenziato da Liang [2], si può altresì ottenere una stima delle dimensioni considerando la contrazione relativa dei parametri di cella, che risulta inversamente proporzionale alla taglia media delle particelle. In base ai risultati da noi ottenuti, si è visto che le contrazioni sono:

Parametro di cella	Contrazione (%)
a	0.31(5)
c	0.69(8)

da cui si ricavano, utilizzando l'equazione di Liang (1.40), i due valori: $D_a = 6.0(9)$ nm, $D_c = 7.0(8)$ nm. Prendendo la media aritmetica dei due valori si ottiene una stima $D = 6.5(6)$ nm.

Dal confronto dei due risultati, otteniamo che il valore ottenuto con il metodo di Scherrer risulta compatibile entro la barra d'errore con il risultato che è possibile ottenere valutando le contrazioni relative dei parametri reticolari.

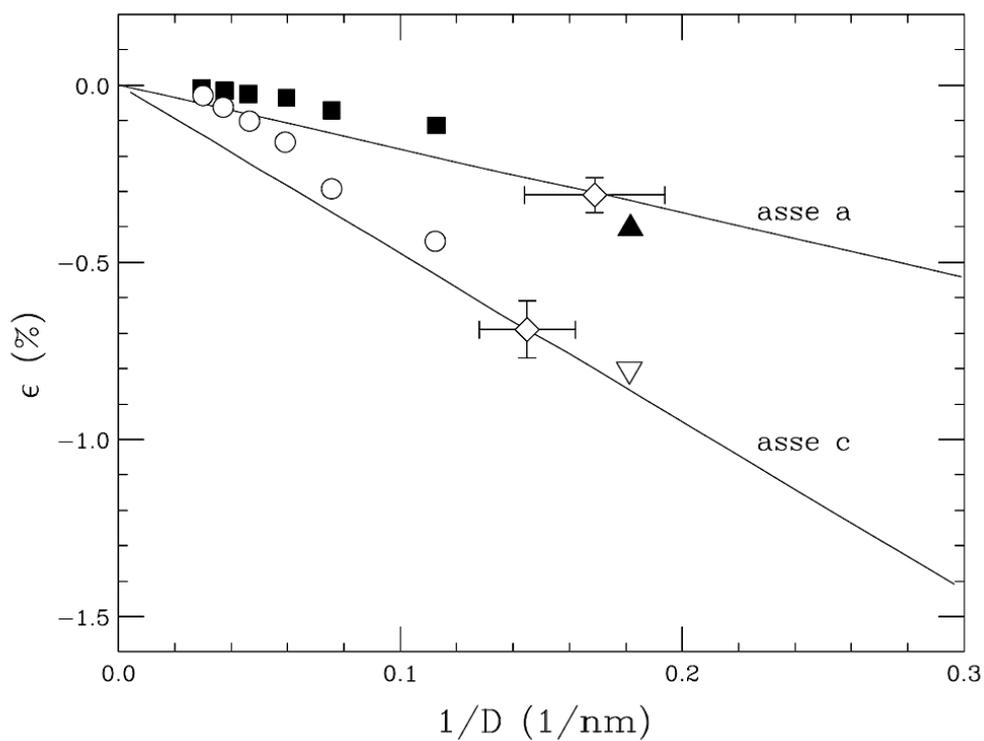


Figura 3.5 Contrazione dei parametri di cella del Bi nanocristallino [2] con l'aggiunta dei dati relativi al nostro lavoro.

Appendice A

Foto dell'apparato sperimentale

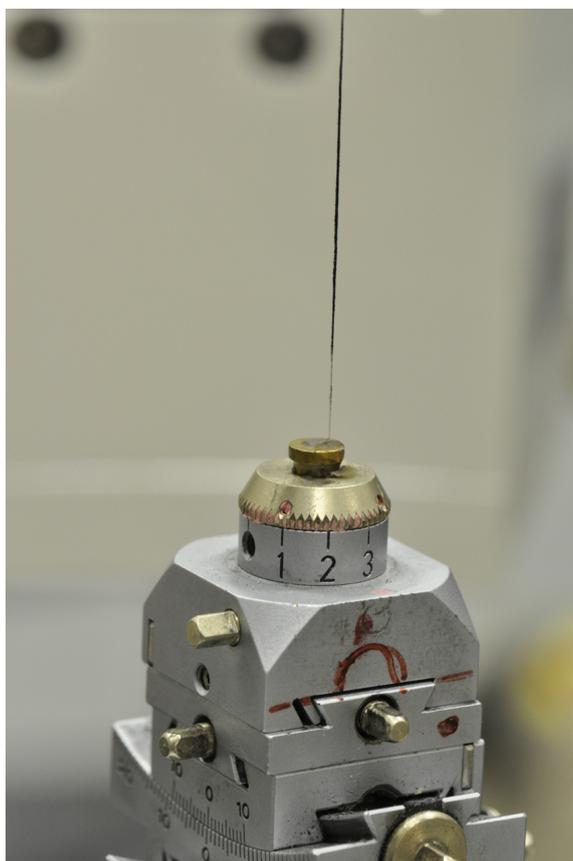


Figura A.1 Campione di Bi nanocristallino sulla testina regolabile. La polvere è stata fatta aderire all'esterno del capillare utilizzando del silicone da vuoto.

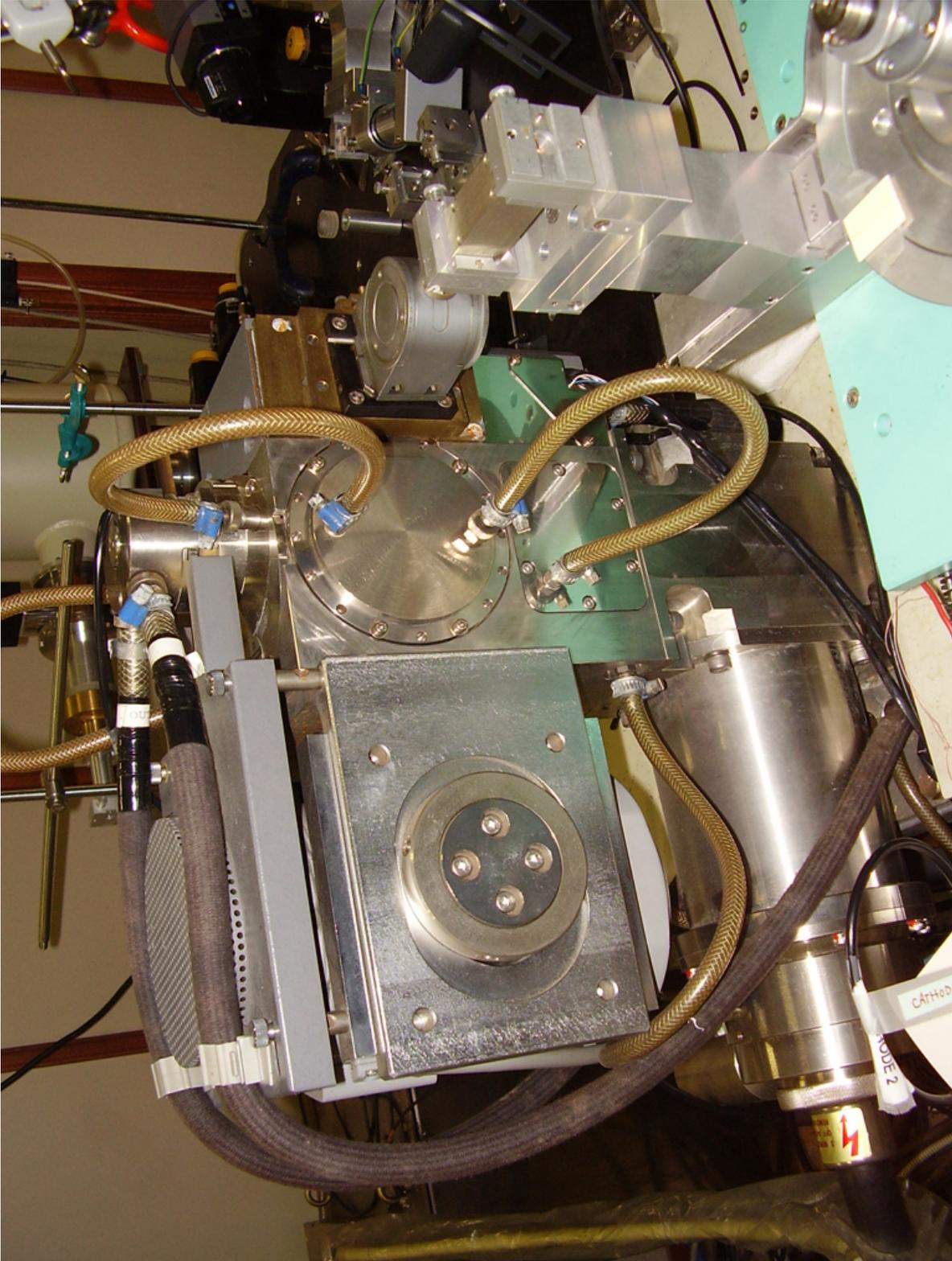


Figura A.2 Anodo rotante per la produzione dei raggi X. Il materiale utilizzato come anodo è Molibdeno.

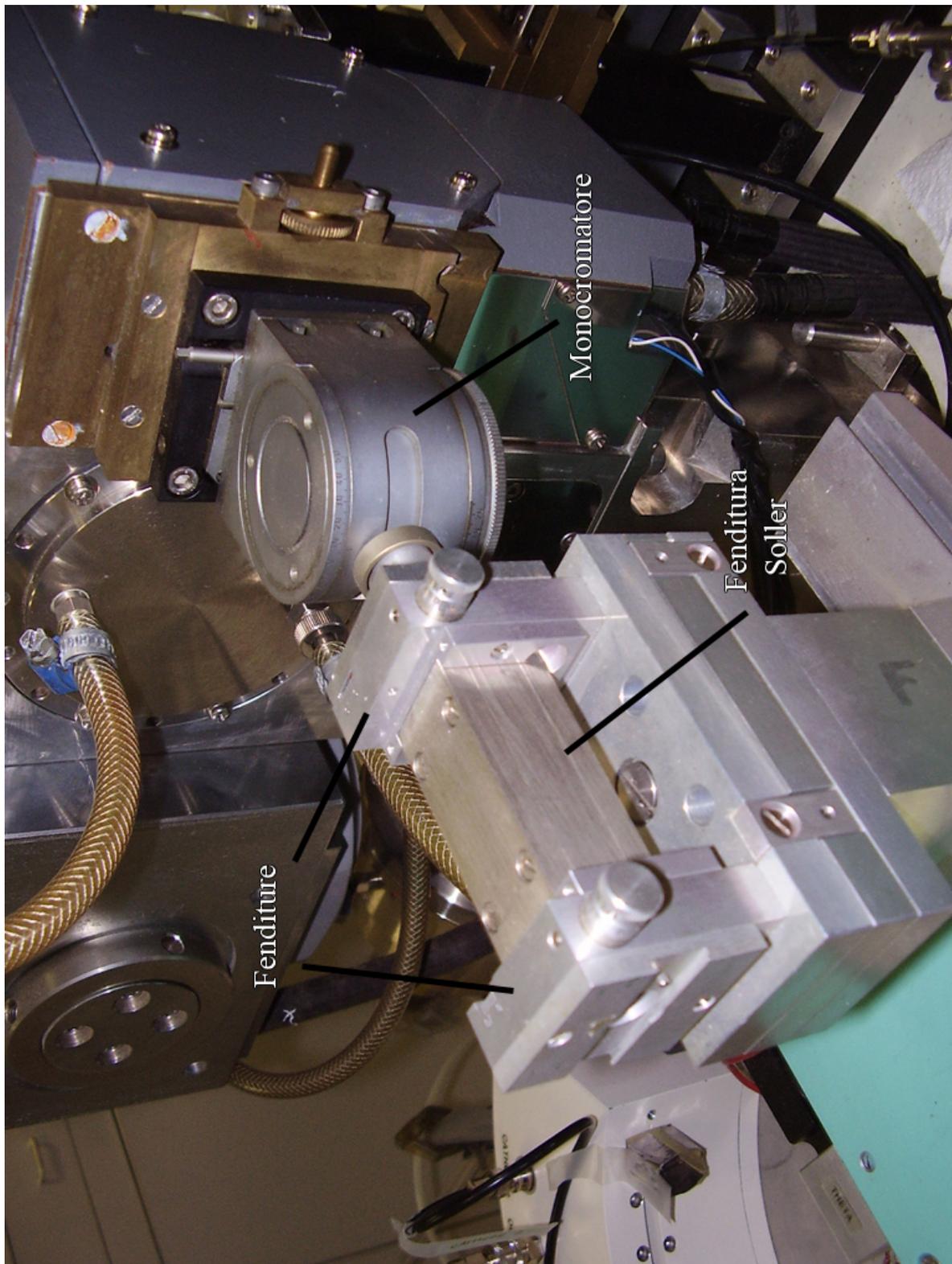


Figura A.3 Monocromatore e fenditure per i processi di monocromatizzazione e collimazione del fascio.

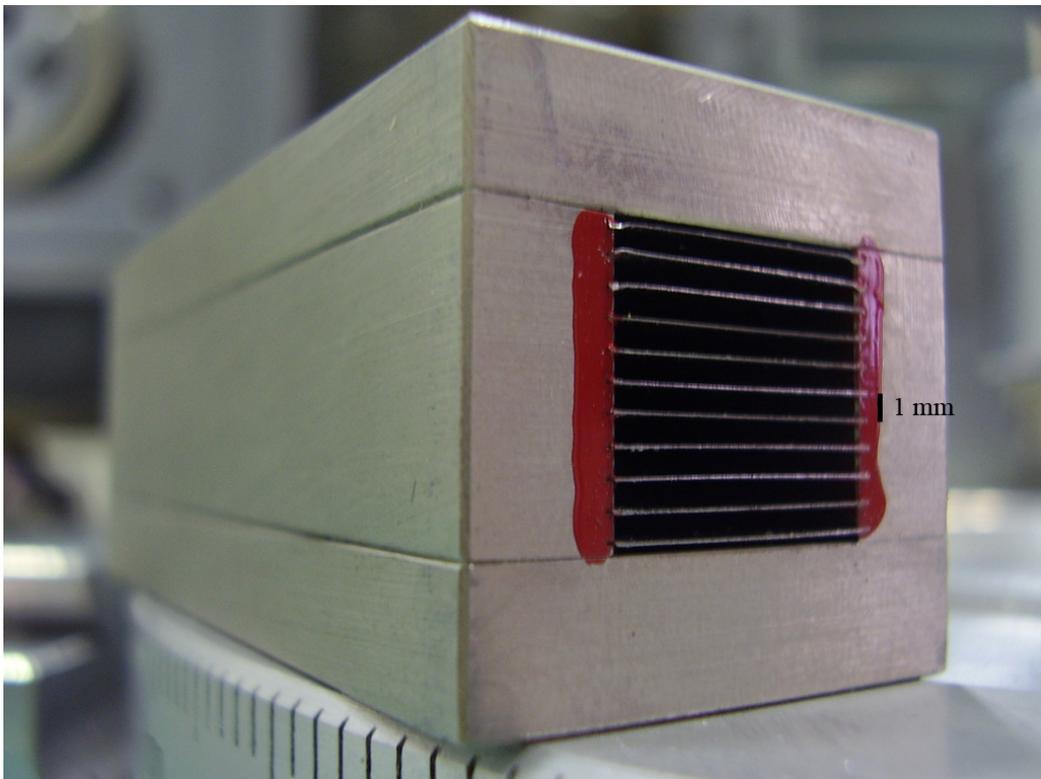


Figura A.4 Particolare della fenditura Soller utilizzata.

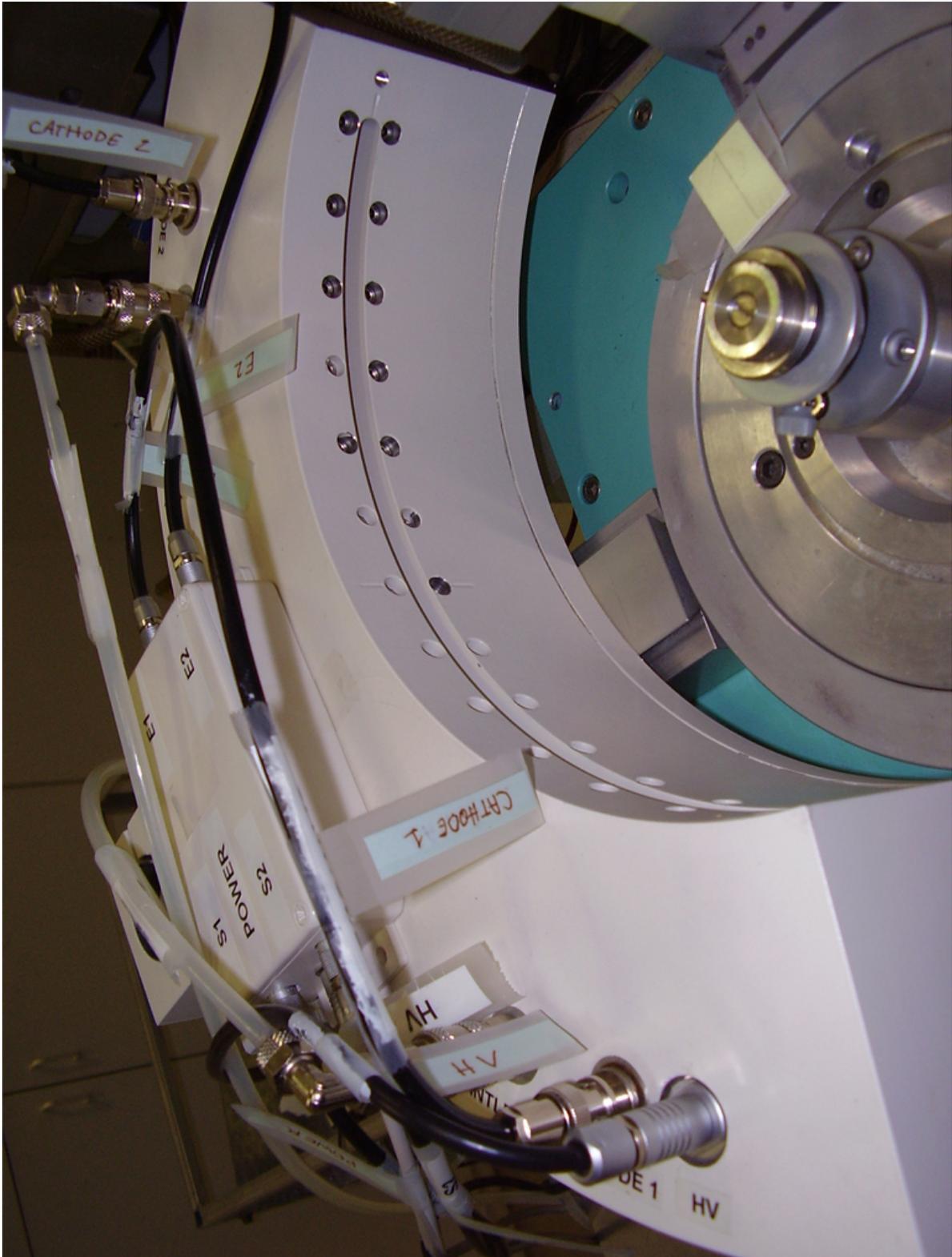


Figura A.5 Rivelatore INEL CPSD 180.

Appendice B

Derivazione della formula per la calibrazione

Si consideri la situazione mostrata in Figura B.1. Quello che si vuole trovare è la relazione tra l'angolo φ , angolo reale a cui avviene la diffrazione, e θ , angolo misurato dal rivelatore. Tutti gli angoli vengono considerati espressi in gradi.

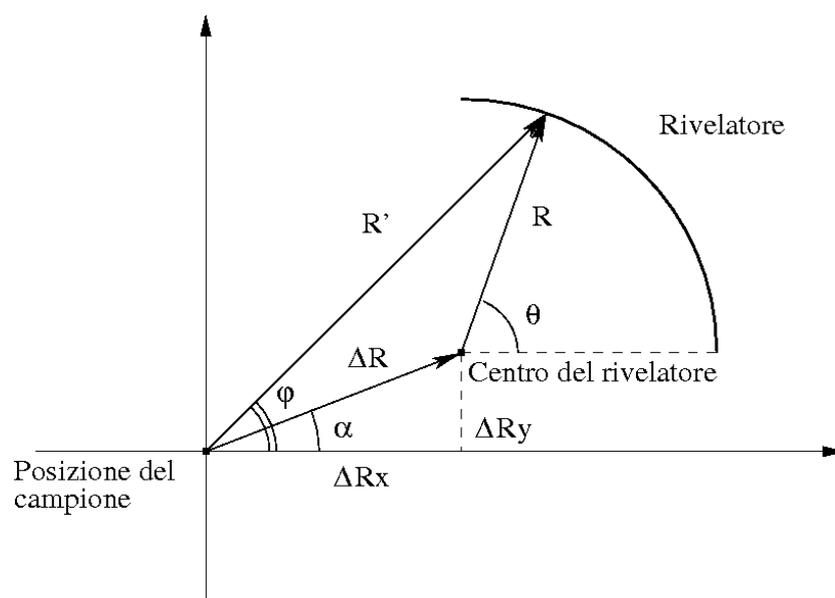


Figura B.1 Schema per la derivazione della funzione di calibrazione.

Considerando la relazione vettoriale $\vec{R}' = \vec{R} + \Delta\vec{R}$ si ottiene:

$$\begin{aligned}
R'^2 &= (\Delta R \cos \alpha + R \cos \theta)^2 + (\Delta R \sin \alpha + R \sin \theta)^2 = \\
&= \Delta R^2 \cos^2 \alpha + R^2 \cos^2 \theta + 2R\Delta R \cos \alpha \cos \theta + \Delta R^2 \sin^2 \alpha \\
&\quad + R^2 \sin^2 \theta + 2R\Delta R \sin \alpha \sin \theta = \\
&= R^2 + \Delta R^2 + 2R\Delta R(\cos \alpha \cos \theta + \sin \alpha \sin \theta) = \\
&= R^2 + \Delta R^2 + 2R\Delta R \cos(\theta - \alpha)
\end{aligned} \tag{B.1}$$

ed analogamente considerando la relazione vettoriale $\vec{R} = \vec{R}' - \Delta\vec{R}$ si ottiene:

$$\begin{aligned}
R^2 &= (R' \cos \varphi - \Delta R \cos \alpha)^2 + (R' \sin \varphi - \Delta R \sin \alpha)^2 = \\
&= R'^2 + \Delta R^2 - 2R'\Delta R \cos(\varphi - \alpha)
\end{aligned} \tag{B.2}$$

inserendo la (B.1) nella (B.2) si ottiene:

$$2R'\Delta R \cos(\varphi - \alpha) = 2R\Delta R \cos(\theta - \alpha) + 2\Delta R^2 \tag{B.3}$$

e dividendo entrambi i membri per $2\Delta R$ si arriva alla relazione:

$$R' \cos(\varphi - \alpha) = R \cos(\theta - \alpha) + \Delta R \tag{B.4}$$

da cui si può facilmente isolare φ e ottenere la relazione cercata:

$$\varphi = \arccos \frac{R \cos(\theta - \alpha) + \Delta R}{R'} + \alpha \tag{B.5}$$

Sostituendo R' tramite la (B.1), si ottiene φ in funzione di θ attraverso i soli due parametri $\Delta R/R$ e α che rappresentano lo spostamento del centro del rivelatore rispetto alla posizione del campione:

$$\begin{aligned}
\varphi(\theta) &= \arccos \left[\frac{R \cos(\theta - \alpha) + \Delta R}{\sqrt{R^2 + \Delta R^2 + 2R\Delta R \cos(\theta - \alpha)}} \right] + \alpha \\
&= \arccos \left[\frac{\cos(\theta - \alpha) + \frac{\Delta R}{R}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + 2\frac{\Delta R}{R} \cos(\theta - \alpha)}} \right] + \alpha
\end{aligned} \tag{B.6}$$

È facile dimostrare che la stessa funzione espressa però in termini dei parametri $x = \Delta R_x/R = \Delta R \cos \alpha/R$ e $y = \Delta R_y/R = \Delta R \sin \alpha/R$ risulta essere la seguente:

$$\begin{aligned}
\varphi(\theta) &= \arccos \left[\frac{x \cos \theta + y \sin \theta + x^2 + y^2}{\sqrt{(x^2 + y^2)(1 + x^2 + y^2 + 2(x \cos \theta + y \sin \theta))}} \right] \\
&\quad + \arctan \left(\frac{y}{x} \right) + \frac{(1 - \operatorname{sgn}(x))\operatorname{sgn}(y)}{2} \cdot 180
\end{aligned} \tag{B.7}$$

dove l'ultimo addendo dell'equazione è un termine correttivo dovuto al fatto che la funzione matematica \arctan può assumere valori solo da -90° a $+90^\circ$, mentre l'angolo α può assumere valori da -180° a $+180^\circ$.

Bibliografia

- [1] Q. Jiang, L. H. Liang, and D. S. Zhao. Lattice contraction and surface stress of fcc nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(27):6275–6277, 2001.
- [2] L. H. Liang, J.C. Li, and Q. Jiang. Size-dependent melting depression and lattice contraction of bi nanocrystals. *Physica B: Condensed Matter*, 334(1-2):49–53, 2003.
- [3] F. Bassani and U. Grassano. *Fisica dello stato solido*. Bollati Boringhieri, 2000.
- [4] N. Ashcroft and D. Mermin. *Solid state physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [5] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer, 2005.
- [6] B. E. Warren. *X-ray diffraction*. Dover Publications, 1990.
- [7] C. Giacovazzo. *Introduzione alla cristallografia moderna*. Laterza Giuseppe Edizioni, 1985.
- [8] R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.