

G. BERTI (*), R. CARRARA (**), G. DI GUGLIELMO (*)

STUDIO DELL'ALLARGAMENTO DEI PICCHI DI DIFFRAZIONE
DI UN CAMPIONE DI POLVERI DI YAG ($Y_3 Al_5 O_{12}$)
USANDO UNA RADIAZIONE $\times C_u K_\beta$

Riassunto — Con lo scopo di ottenere un campione di polveri «standard», ottimale, da usare per la determinazione sperimentale della funzione strumentale, è stato studiato l'allargamento dei picchi di diffrazione di un granato di ittrio e di alluminio (YAG) al variare dell'angolo di Bragg, usando come parametro la larghezza a metà altezza (FWHM) dei «fitted profiles» dei picchi. I risultati di questo studio sono confrontati con quelli corrispondenti, ottenuti usando un campione di silicio metallico e con quelli ottenuti usando un campione di quarzo e la radiazione $C_u K_{\alpha_1}$.

Abstract — $C_u K_\beta \times$ ray diffraction peaks broadening study of pulverized YAG ($Y_3 Al_5 O_{12}$). In order to obtain a good powder «standard» sample for the instrumental function determination, we have studied the peaks widening of YAG at various Bragg angle. The parameter used is the full breath at half maximum (FWHM) of fitted peaks profiles. The results are compared with the respectives of pulverized silicon and with the results obtained using a pulverized quartz sample and the $C_u K_{\alpha_1}$ radiation.

Key words — X-Ray Powder Diffraction Pattern, Profile Fitting Standard Sample Method.

INTRODUZIONE

Come è noto in un diffrattogramma di polveri di sostanze cristalline quali il silicio metallico sono presenti numerosi picchi relativamente stretti e ben risolti su un'ampia regione angolare. Inoltre, la loro larghezza cresce con l'angolo di Bragg in modo tale da suggerire un metodo per correggere i picchi di diffrazione, affetti da deformazioni strumentali, usando un campione «standard» (PARRISH

(*) Dipartimento di Scienze della Terra - Università di Pisa.

(**) Dipartimento di Fisica - Università di Pisa.

et alii, 1983; BERTI *et alii*, 1986).

Rispetto a quello del silicio metallico, il diffrattogramma di un campione di YAG (un granato di Ittrio e di alluminio) contiene un numero maggiore di riflessi ben risolti nella regione dei bassi angoli ($2\theta < 65^\circ$). Il suo studio può essere utile per ottenere un buon diffrattogramma di polvere standard. I picchi di diffrazione di un campione di YAG e di un campione di silicio sono stati rappresentati per mezzo di funzioni semiempiriche (BERTI *et alii*, 1983) e si è trovato che le larghezze a metà altezza variano al crescere dell'angolo di Bragg in modo del tutto simile. Le correzioni strumentali calcolate, usando come standard lo YAG sono uguali, entro gli errori, a quelle calcolate usando il silicio ed a quelle calcolate da NAGAO *et alii* (1985) usando un campione opportunamente scelto di quarzo.

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI E CONDIZIONI DI MISURA

Frammenti di un campione di YAG ottenuto per sintesi nei laboratori di ricerca della Philips sono stati ridotti in polvere per mezzo di un mortaio e di un pestello di agata. Le dimensioni dei grani della polvere sono state limitate tra 5 e 15 μm per precipitazione in acqua distillata, usando la formula di Stokes. Le deformazioni meccaniche sono state riassorbite riscaldando il campione a 1100°C per 4 ore.

Per il silicio è stato selezionato un campione con granulometria $< 10 \mu\text{m}$, quindi senza un limite inferiore (BERTI *et alii*, 1986).

Le intensità dei picchi di diffrazione sono state misurate con un diffrattometro PW 1730 Philips on line con un personal computer P 6066 Olivetti le cui condizioni operative durante le misure sono descritte in BERTI *et alii* (1986).

ANALISI DELL'ALLARGAMENTO DEI PROFILI

I profili dei picchi di diffrazione ottenuti con la radiazione $\text{Cu K}\beta$ sono stati rappresentati mediante la somma di una curva gaussiana e di curve esponenziali: rappresentazione G 2 E in BERTI *et alii* (1987) usando sia il programma di minimizzazione MINUIT, implementato sul 3190 IBM del CNUCE, sia il programma di minimizzazione dell'Olivetti implementato su un personal computer P 6066.

Il parametro σ usato per misurare la larghezza delle righe è definito come la regione angolare tra i punti nei quali l'intensità diventa la metà del suo massimo valore.

In generale l'effetto totale di allargamento deve essere deconvolto nell'effetto strumentale, in quello dovuto allo strain e in quello dovuto al size. Per tener conto di questo e semplificare il calcolo, si assume che i tre effetti suddetti siano rappresentati da funzioni lorentziane: in questo caso la relazione tra i tre effetti di allargamento è data da:

$$\sigma = \sigma_{\text{instr}} + \sigma_{\text{strain}} + \sigma_{\text{size}}$$

Come è mostrato in molti lavori l'allargamento strumentale, quello dovuto allo strain e quello dovuto al size sono espressi dalle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{instr}} &= K_1 + K_2 \operatorname{tg} \Theta_B \\ \sigma_{\text{strain}} &= \epsilon \cdot 4 \operatorname{ctg} \Theta_B \\ \sigma_{\text{size}} &= K \lambda / (D \cos \Theta_B)\end{aligned}$$

dove K_1 cambia con le condizioni nelle quali opera il diffrattometro e con le modalità con le quali viene preparato il campione, K_2 è una costante comune a tutti i riflessi anche se provengono da campioni di sostanze diverse, ϵ è il mean lattice microstrain, D è il main crystalline size, λ è la lunghezza d'onda della radiazione X, K è una costante molto vicina all'unità e Θ_B è l'angolo di Bragg.

Usando le equazioni (1) per i picchi studiati ed assumendo che, per le sostanze cristalline da usarsi come standard, cioè prive di cause di allargamento delle righe, i valori $\epsilon \approx 0$ e $D \approx \infty$ siano comuni a tutte le equazioni, sono stati determinati per lo YAG e per il silicio i parametri K_1 e K_2 col metodo dei minimi quadrati.

Gli errori di misura di σ , sono stati calcolati con la routine MINOS del programma MINUIT; alcuni errori sono stati aumentati per tener conto di bias sperimentali introdotti con la segmentazione del diffrattogramma.

RISULTATI E CONCLUSIONI

Nella fig. 1 e nella tabella 1 sono riportati i risultati dello studio dei picchi dello YAG (MILLI, 1986) insieme con i rispettivi risultati riguardanti il silicio metallico ed i valori calcolati per l'allargamento di natura sperimentale da H. NAGAO *et alii* (1985).

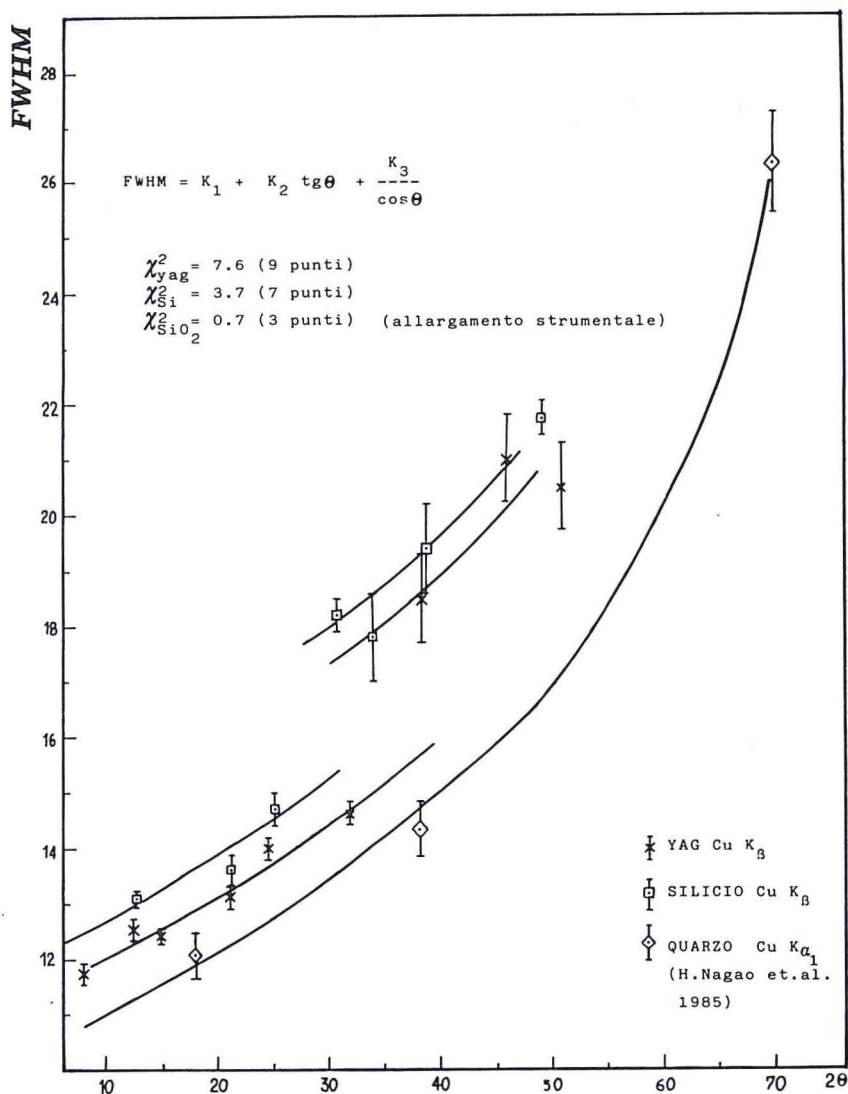


Fig. 1 - Studio dell'allargamento dei profili del silicio e dello YAG (FWHM) ottenuti con radiazione $Cu K_\beta$ e confronto con l'allargamento dei profili del quarzo (larghezza integrata) ottenuti con radiazioni $Cu K_{\alpha_1}$.

Il confronto dei risultati ottenuti con questo esperimento, usando picchi di diffrazione relativi a varie direzioni h, k, l con quelli dell'esperimento citato, che usa riflessi provenienti da piani reticolari paralleli, è molto interessante. L'accordo tra questi risultati dà

TABELLA

	Fenditure div.	scatt.	Θ_B gradi	FW _m	Δ FW	FW _c	K ₁	ΔK_1	K ₂	ΔK_2	χ^2
<i>Larghezza a metà altezza (gradi $\times 10^{-2}$)</i>											
YAG											7.6
221	1	1	8.2	11.7	.2	11.8	10.9	.2	6.2	.2	
321	1	1	12.5	12.5	.2	12.3	»	»	»	»	
420	1	1	15.0	12.4	.15	12.5	»	»	»	»	
611	1	1	20.9	13.1	.2	13.2	»	»	»	»	
640	1	1	24.7	14.0	.2	13.7	»	»	»	»	
842	1	1	32.1	14.7	.2	14.8	»	»	»	»	
1040	4	4	38.6	18.5	.8	18.6	13.7	.3	»	»	
1064	4	4	45.6	21.0	.8	20.0	»	»	»	»	
1084	4	4	51.0	20.5	.8	21.2	»	»	»	»	
Silicio											3.7
111	1	1	12.85	13.1	.15	13.0	11.6	.2	6.2	.2	
220	1	1	21.85	13.6	.3	14.0	»	»	»	»	
331	1	1	25.15	14.7	.3	14.5	»	»	»	»	
400	4	4	30.8	18.2	.3	18.1	14.4	»	»	»	
331	4	4	33.95	17.8	.8	18.6	»	»	»	»	
422	4	4	38.85	19.4	.8	19.4	»	»	»	»	
531	4	4	49.3	21.7	.3	21.6	»	»	»	»	
Quarzo											0.7
<i>Larghezza integrata per effetto strumentale (gradi $\times 10^{-2}$)</i>											
110	1	1	18.0	12.1	.4	11.9	10.0	.4	5.9	.4	
220	1	1	38.5	14.4	.5	14.7	»	»	»	»	
330	1	1	70.0	26.4	.9	26.4	»	»	»	»	

supporto all'ipotesi che i valori $\epsilon \approx 0$ e $D \approx \infty$ siano comuni alle equazioni scritte per i vari riflessi provenienti dalle sostanze utilizzabili come campioni standard. La differenza tra i valori di K_1 è da attribuirsi a diversità delle condizioni sperimentali: per es. diversi valori delle fenditure del diffrattometro.

Si può concludere dicendo che lo studio fatto sull'allargamento dei picchi di diffrazione di un granato di ittrio e di alluminio ($Y_3 Al_5 O_{12}$) al variare dell'angolo di Bragg ha fornito una conferma della determinazione della correzione strumentale fatta usando un campione di silicio metallico, permettendo di darne una giustificazione.

Risulta invece discutibile che il campione di YAG sia migliore di un campione di silicio come standard, perché la sovrapposizione delle code di riflessi vicini nella regione degli alti angoli ($2\theta > 60^\circ$) rende difficili le misure e non permette di aumentare la precisione.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare il Prof. L. Leoni ed il Dr. M. Saitta del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa per gli utili suggerimenti in fase sia di preparazione dei campioni sia di elaborazione dei risultati ed il Dr. J.L.C. Daams dei Philips Research Labs. per aver fornito il campione di YAG.

BIBLIOGRAFIA

- NAGAO H., AIKAWA N. (1985) - Strain and size analyses from X-ray line broadening of pulverized quartz. *Journ. Geosciences*, Osaka City Univ., **28** (Art. 4), 105-123.
- WILL G., PARRISH W., HUANG T. (1983) - Crystal structure refinement by profile fitting and least square analysis of powder diffractometer data. *Journ. Appl. Cryst.*, **16**, 611-622.
- BERTI G., CARRARA R., LEONI L. (1983) - A peaks analysis method in X-ray powder diffractometry. *Rev. S.I.M.P.*, **39** (1), 115-122.
- BERTI G., CARRARA R., LEONI L. (1986) - $C_u K_\alpha$ X-ray powder diffraction patterns resolution increase. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A*, **93**, 57-69.
- BERTI G., CARRARA R., LEONI L., SAITTA M. (1986) - Peak shape study in X-ray powder diffractometry. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A*, **93**, 71-85.
- MILLI L. (1986) - Rappresentazione dei profili di diffrazione del granato di Y e Al ($Y_3 Al_5 O_{12}$) mediante la sovrapposizione di una gaussiana e di due coppie di esponenziali. *Univ. Pisa, Fac. Sc. Mat. Fis. Nat., Sottotesi Laurea*, inedita.

(ms. pres. il 1 giugno 1988; ult. bozze il 31 dicembre 1988)