

Studio dell'orientazione di film sottili, in fase di cristallo singolo, in zaffiro

Luca Sanna, 60/68/65275

22/12/2025

Sommario

L'obiettivo dell'esperienza di laboratorio è studiare il diffattogramma XRD, ottenuto secondo geometria Bragg-Brentano, di sei diversi film sottili in allumina- α (Al_2O_3), comunemente chiamata zaffiro, in fase di cristallo singolo, con il fine di stimare le rispettive orientazioni privilegiate. Di nota, si è identificato, per il campione di denominazione III, l'orientazione M, di indici di Miller (3 0 0), ad un angolo di diffrazione di (68.23 ± 0.07) deg, che, entro l'incertezza, è confrontabile con le stime osservate in letteratura.

Introduzione

La tecnica di indagine XRD (X-Rays Diffraction) fa uso dell'interazione radiazione-materia che scaturisce tra luce incidente X e un campione in fase cristallina. Poiché le tipiche distanze interatomiche per un cristallo sono comparabili con le lunghezze d'onda λ della radiazione X ($\approx 1 - 10$ Å), vi sono le condizioni perché il fenomeno della diffrazione avvenga.

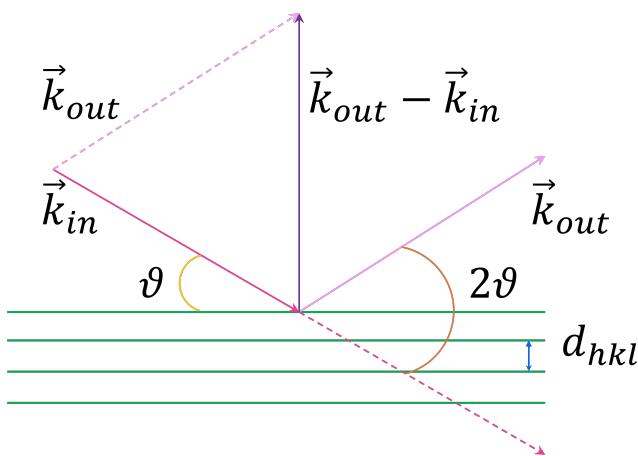


Figura 1: Schema esemplificativo della legge di von Laue.

Usando la figura 1 come riferimento, il fascio luminoso segue la direzione di incidenza, definita dal vettore d'onda $\vec{k}_{in} = 2\pi/\lambda$ e dall'angolo di incidenza ϑ , e interagisce con i piani costituenti il campione. Il fascio risultante

segue dunque la direzione di diffrazione, definita dal vettore d'onda \vec{k}_{out} e dall'angolo 2ϑ . La differenza di cammino ottico tra i due percorsi che compie la luce interagendo tra due generici atomi del reticolo, la cui distanza è definita dal vettore reticolare \vec{R} , interferiscono costruttivamente se è rispettata la seguente condizione:

$$(\vec{k}_{out} - \vec{k}_{in}) \circ \vec{R} = 2\pi m \quad (1)$$

dove $m \in \mathbb{N}$ è l'ordine diffrattivo (si considera il prim'ordine perché il più intenso).

Il risultato della misura è un pattern d'intensità dei fotoni difratti punto per punto sullo schermo di acquisizione. Gradi di simmetria differenti del cristallo corrispondono sistematicamente a pattern di diffrazione differenti. È intuitivo dunque modellizzare l'ambiente di predizione secondo un nuovo reticolo, sotto il nome di *reticolo reciproco*, che schematizza, analogamente al reticolo diretto per i siti reticolari, i centri diffrattivi; anziché parlare di vettore reticolare, si fa riferimento a un *vettore reticolare reciproco*, $G = 2\pi/d_{hkl}$, dove d_{hkl} è la distanza interplanare che caratterizza la famiglia di piani, individuata dalla controparte reciproca degli indici planari diretti, gli *indici di Miller*, $(h k l)$. Poiché questi numeri possono essere anche negativi, è convenzione scrivere, per un certo indice j , l'equivalenza $-j \equiv \bar{j}$.

L'equazione 1 assume così la forma:

$$\vec{G} \circ \vec{R} = 2\pi m, \quad (2)$$

e prende il nome di *legge di Von Laue*.

Gli indici di Miller non sono l'unico modo di contraddistinguere una famiglia di piani. Infatti, gli *indici esagonali* sono convenzionalmente utilizzati per descrivere l'orientazione di famiglie di piani facenti parte reticolati di struttura, appunto, esagonale. La legge di conversione dagli indici di Miller ($h k l$) agli indici esagonali ($h k i l$) sia:

$$\begin{aligned} h &\rightarrow h \\ k &\rightarrow k \\ i &\rightarrow -(h+k) \\ l &\rightarrow l \end{aligned} \quad (3)$$

In definitiva, costruendo un grafico delle intensità dei fotoni diffusi in funzione dell'angolo di diffrazione, curva che prende il nome di *diffrattogramma*, è possibile associare ad ogni picco una specifica combinazione di indici di Miller, e così la famiglia di piani di orientazione associata.

Esperimento

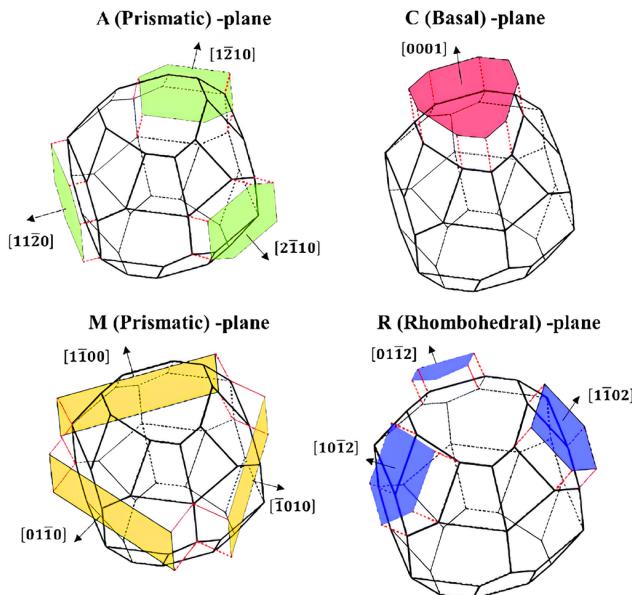


Figura 2: Orientazioni dei piani cristallografici funzionali dello zaffiro, di gruppo spaziale "R-3c:H"⁵.

I campioni osservati sono sei film sottili, in fase di singolo cristallo, di α -allumina (Al_2O_3),

materiale comunemente chiamato zaffiro, che differiscono nell'orientazione privilegiata della famiglia di piani caratterizzante; si identificano con le denominazioni I, II, III, IV, V, VI.

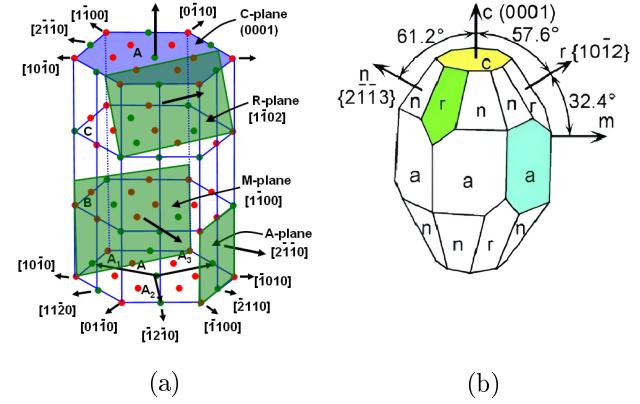


Figura 3: Struttura dello zaffiro, di gruppo spaziale "R-3c:H", con particolare attenzione alle orientazioni dei piani cristallografici A, C, M, R in figura (a)¹, e del piano cristallografico N in figura (b)⁶.

Le figure 2 e 3 illustrano la struttura reticolare dello zaffiro studiato.

Il gruppo di simmetria spaziale associato sia "R-3c:H" (167), in cui la dicitura ":H" identifica la disposizione esagonale (*Hexagonal*) degli atomi nel reticolo. In particolare, la figura 2 mette in evidenza i piani A, C, M e R, mentre la figura 3 rimarca questi ultimi e introduce il piano N; si noti come non vi sia una combinazione unica di indici esagonali a definire una famiglia di piani, ma lo stesso piano è individuato da diverse possibili orientazioni.

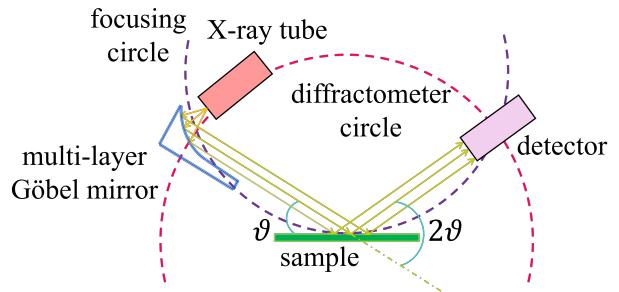


Figura 4: Schema strutturale di un XRD, secondo geometria di Bragg-Brentano e correzione della sorgente mediante specchio di Göbel.

Inoltre, casistica non visualizzabile nelle figure appena descritte, si associano, allo stesso piano, direzioni planari definite da indici di Miller che sono multipli di una combinazione irriducibile.

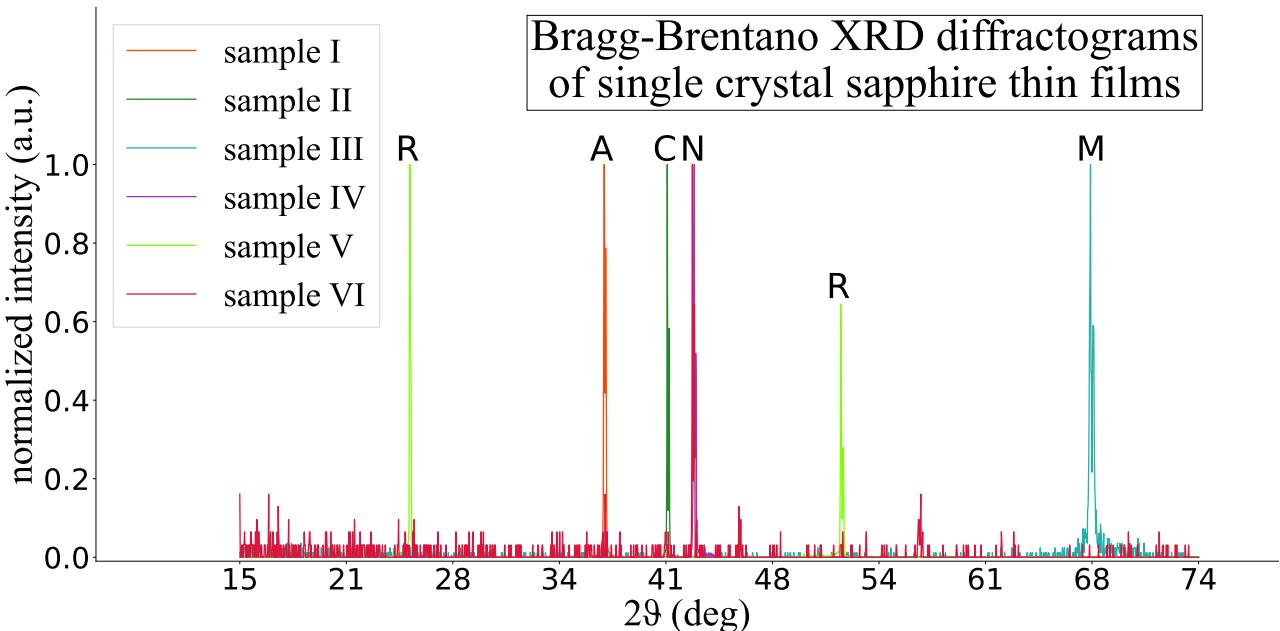


Figura 5: Diffrattogrammi XRD, acquisiti secondo geometria Bragg-Brentano, di film sottili di zaffiro, in fase di singolo cristallo; necessitano di particolare attenzione i campioni IV e VI che condividono la stessa orientazione N.

Esempio calzante al lavoro di laboratorio affrontato, è l'orientazione (3 0 0), che vanta 3 volte lo spessore lungo la direzione h dell'orientazione (1 0 0).

L'apparecchio strumentale utilizzato², oltre a mettere a disposizione la geometria Bragg-Brentano, dispone dell'opzione di regolare la direzione del raggio incidente mediante specchi di Göbel.

Con riferimento alla figura 4, essi consentono di correggere la triettoria dispersiva della sorgente e convogliarla sul campione in un flusso parallelo; è così possibile sondare, in particolare un film sottile in fase di singolo cristallo, con i vantaggi⁷ di un'intensità maggiore del fascio incidente sul sito di osservazione, un rapporto segnale-rumore più elevato, l'aggiustamento più semplice e rapido del campione all'interno del sistema di misura e la soppressione effettiva di radiazione estranea.

Perché però si rendono necessari? La radiazione X non può essere riflessa tramite i comuni specchi in vetro, a causa dell'incompatibilità tra lunghezza d'onda e morfologia del materiale; è dunque necessario ricorrere a dispositivi ottici che riescano a sfruttare la *riflessione di Bragg*, ovvero che siano in grado di applicare le condizioni che soddisfano l'omonima legge. Al fine di ottimizzare questo processo, si fa uso

inoltre di una combinazione di *fenditure di Soller* e fenditure allineatrici, sia in incidenza sia in diffrazione.

Risultati

Il primo passo, al fine di associare a una determinata famiglia di piani un picco diffattivo, è individuare l'angolo di diffrazione associato; l'errore sulla stima è considerato come larghezza a mezza altezza, considerando la maggiore delle due distanze in 2θ tra massimo e metà altezze, in caso di forma asimmetrica del picco.

campione	2θ (deg)
I	37.81 ± 0.05
II	41.75 ± 0.03
III	68.23 ± 0.07
IV	43.44 ± 0.04
V	25.65 ± 0.06
VI	52.60 ± 0.05
VI	43.32 ± 0.02

Tabella 1: Picchi di diffrazione film sottili, in fase di singolo cristallo, di zaffiro di gruppo spaziale "R-3c:H".

La tabella 1 elenca le stime effettuate. L'atto successivo è confrontare i grafici rilevati con diffrattogrammi in letteratura di polveri dello

stesso materiale. Infatti, per definizione, una polvere è idealmente un agglomerato di infiniti cristalliti, ed è dotata di infinite orientazioni casuali; per questo motivo, da un singolo diffrattogramma, è potenzialmente possibile ottenere un'informazione completa su tutte le direzioni planari che caratterizzano un campione. Si accede dunque a un database⁴ di file ".cif" (Crystallographic Information File) e si ricercano le pubblicazioni che corrispondono al materiale di interesse; per l' Al_2O_3 , di gruppo spaziale "R-3c:H", si è usufruito delle misure identificate dai "COD ID" 1000017 e 1000032, osservate tramite il software di analisi cristallografica *Mercury*³.

2θ (deg)	indici di Miller	indici esagonali
37.8 ± 0.1	(2 $\bar{1}$ 0)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)
41.7 ± 0.1	(0 0 6)	(0 0 0 6)
68.2 ± 0.1	(3 0 0)	(3 0 $\bar{3}$ 0)
43.3 ± 0.1	(2 $\bar{1}$ 3)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 3)
25.6 ± 0.1	(1 0 $\bar{2}$)	(1 0 $\bar{1}$ 2)
52.5 ± 0.1	(2 0 $\bar{4}$)	(2 0 $\bar{2}$ 4)
43.3 ± 0.1	(2 $\bar{1}$ 3)	(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 3)

Tabella 2: Picchi di diffrazione di polveri in zaffiro, di gruppo spaziale "R-3c:H", e orientazioni privilegiate associate.

La tabella 2 elenca gli esiti delle ricerche; come anticipato nella sezione *Eperimento*, si consti la presenza di orientazioni che possiedono indici di Miller non irriducibili. Comparando la tabella 1, la tabella 2, e le figure 2 e 3, si ottiene infine la figura 5.

Si noti in primo luogo la presenza sia dell'emissione $K\alpha$ che di quella $K\beta$; per convenzione, si è valutata soltanto la prima al fine di determinare i picchi diffrattivi.

È inoltre importante sottolineare come i massimi di intensità dei campioni IV e VI quasi si sovrappongono; per questo motivo, si è considerato sufficiente indicare la rispettiva orientazione N una sola volta.

Andando oltre con lo studio del grafico 5, i diffrattogrammi dei campione III e VI colgono l'attenzione a causa di un background significativamente rumoroso. Poiché si è scelto di normalizzare tutte le curve ai rispettivi massimi, si perde l'informazione sull'effettivo numero dei

conteggi; infatti, i grafici in questione vantano picchi di rispettivamente ≈ 0.5 counts e ≈ 1.5 counts, a indice della qualità non ottimale delle misure (in appendice sarà disponibile il grafico 5 grezzo).

In conclusione, si distingue il campione V perché manifesta due diversi picchi diffrattivi per la stessa orientazione R; si individua la differenza nella molteplicità doppia, nelle direzioni h e l , del piano (2 0 $\bar{4}$) rispetto al piano (1 0 $\bar{2}$).

Conclusioni

L'obiettivo dell'esperienza di laboratorio è stato rilevare i diffrattogrammi XRD di sei film sottili di zaffiro, in fase di singolo cristallo, diversi per orientazione privilegiata. Successivamente, si è posto il problema di riconoscere, nei picchi diffrattivi ottenuti, le direzioni planari tipiche del gruppo spaziale del campione, "R-3c:H", tramite confronto con i dati in letteratura.

La comparazione tra la tabella 1 e la tabella 2 permette di affermare che i valori osservati sperimentalmente e ricercati in letteratura sono confrontabili entro i rispettivi errori di misura; inoltre, errori relativi massimi di rispettivamente 0.39% e 0.24% sostengono la validità di questa corrispondenza. Essa ha ulteriormente concesso di poter individuare con precisione sufficiente, seguendo gli schemi dettati dalle figure 2 e 3, le famiglie di piani caratterizzanti la singola cristallinità di ogni campione.

La figura 5 mette in risalto la qualità non ottimale dell'esito delle rilevazioni XRD dei campioni III e VI, probabilmente dovuta a una falta nell'acquisizione dei dati o a una crescita del film non ideale.

Tirando le somme, la riuscita dell'esperienza lascia spazio soltanto al desiderio di estrarre diffrattogrammi più accurati, ovvero con un numero di conteggi medio più elevato, per i casi di studio che hanno risentito di un rapporto segnale rumore al limite dell'accettabilità.

Riferimenti bibliografici

- [1] Dr. Yougui Liao (2006). *Practical Electron Microscopy and Database*. Accessed: 19/12/2025. URL: <https://www.globalsino.com/EM/page2591.html>.
- [2] Bruker. *The D8 ADVANCE: A single solution for XRD, PDF and SAXS*. Accessed: 04/12/2025. URL: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>.
- [3] CCDC. *Free Mercury*. Accessed: 21/12/2025. URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/free-mercury/>.
- [4] Nick Day at the department of Chemistry University of Cambridge under supervision of Peter Murray-Rust. *Crystallography Open Database*. Accessed: 06/12/2025. URL: <https://www.crystallography.net/cod/>.
- [5] Suk Bum Kwon et al. «Study of material removal behavior on R-plane of sapphire during ultra-precision machining based on modified slip-fracture model». In: *Nanotechnology and Precision Engineering* 3 (lug. 2020). DOI: 10.1016/j.npe.2020.07.001.
- [6] Xiaosheng Luan et al. «The Mechanical Response Characteristics of Sapphire under Dynamic and Quasi-Static Indentation Loading». In: *Ceramics International* 44 (mag. 2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.05.162.
- [7] AZO materials. *Gobel X-Ray Mirrors*. Accessed: 21/12/2025. URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=741>.

Appendice

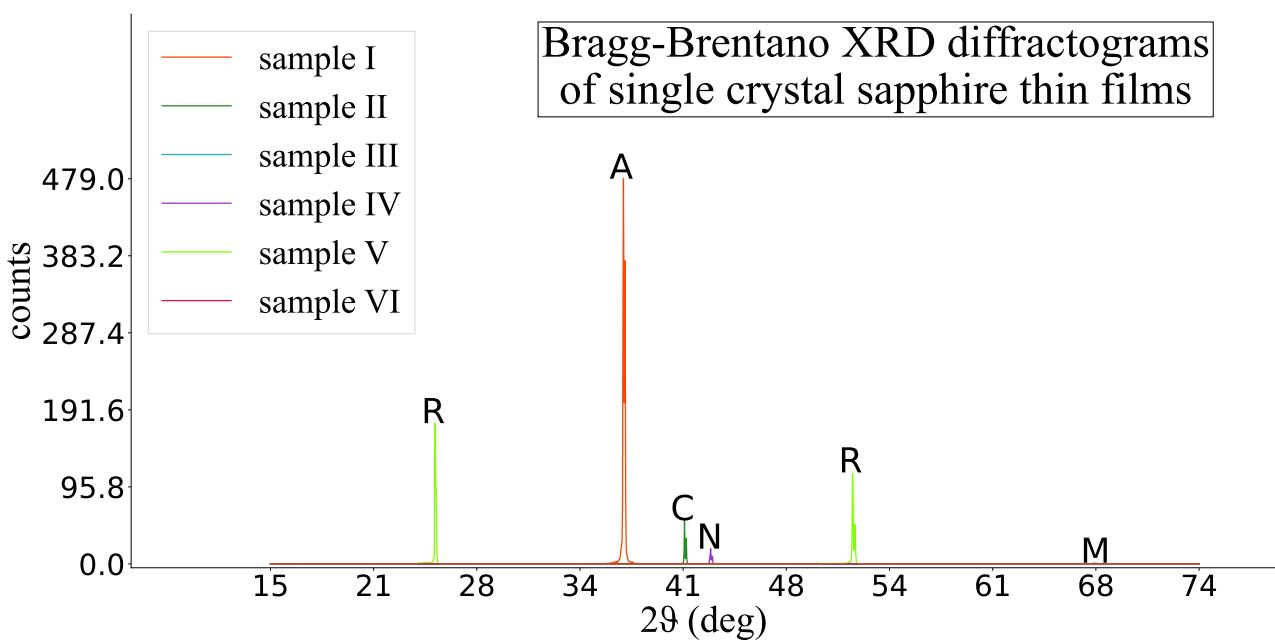


Figura 6: Diffrattogrammi XRD, acquisiti secondo geometria Bragg-Brentano, di film sottili di zaffiro, in fase di singolo cristallo; necessitano di particolare attenzione i campioni IV e VI che condividono la stessa orientazione N.