



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Stabilizzazione di perovskiti fotovoltaiche attraverso intercalazione di gas nobili ad alta pressione

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Fisica

Candidato

Eleonora Polini
Matricola 1664713

Relatore
Prof. Tullio Scopigno

Correlatore
Dr. Giovanni Batignani

Anno Accademico 2016/2017

**Stabilizzazione di perovskiti fotovoltaiche attraverso intercalazione di gas nobili
ad alta pressione**

Tesi di Laurea. Sapienza – Università di Roma

© 2017 Eleonora Polini. Tutti i diritti riservati

Questa tesi è stata composta con \LaTeX e la classe Sapthesis.

Email dell'autore: eleonora.polini2@gmail.com

Indice

Indice	iii
1 Introduzione	1
2 Perovskiti	4
2.1 Struttura cristallina e distorsioni	5
2.2 Composti ibridi: $CH_3NH_3PbI_3$	6
3 Celle ad incudine di diamante (DAC)	8
3.1 Preparazione	8
3.2 Fotoluminescenza	9
4 Cambio di struttura	11
4.1 Compressione e decompressione	12
4.1.1 Stabilizzazione del composto	14
4.1.2 Differenze tra i due PTM	15
5 Conclusioni	16
6 Appendice	18
6.1 Raggi X	18
6.2 Neutroni	19
6.3 Diffrazione	20
6.3.1 Legge di Bragg	21
6.3.2 Reticolo di Bravais	23
6.3.3 Reticolo reciproco	24
6.3.4 Fattore di forma	25
6.3.5 Fattore di forma per i raggi X	25
6.3.6 Fattore di forma per i neutroni	26
6.4 Magnetismo per i neutroni	28
6.4.1 Il modello Néel dell'antiferromagnetismo	28
6.4.2 Il caso del MnO	30
6.5 Riepilogo raggi X vs neutroni	32
Bibliografia	33
Elenco delle figure	36

Capitolo 1

Introduzione

A oltre quarant'anni dal "Rapporto sui limiti dello sviluppo" commissionato dal Club di Roma al MIT, le Nazioni Unite hanno definito un insieme di obiettivi di *sviluppo sostenibile*, ovvero uno sviluppo che permetta di garantire le esigenze della crescente popolazione mondiale senza compromettere il futuro delle generazioni che verranno. L'ONU ci ricorda infatti che al giorno d'oggi una persona su cinque non ha accesso all'elettricità, e tre miliardi di persone contano su legno e carbone per cucinare e riscaldare. L'energia è il contributo dominante ai cambiamenti climatici, essendo la causa di circa il 60% delle emissioni di gas serra totali. All'interno di questo panorama, la riduzione dell'intensità di carbonio del mix energetico è l'obiettivo primario a lungo termine in ambito climatico. Assicurare a tutti l'accesso a fonti energetiche affidabili, sostenibili e moderne è il settimo dei 17 *Sustainable Development Goals* sanciti dall'ONU. L'*International Energy Agency* ha previsto che, dal 2020, le fonti rinnovabili potranno soddisfare il 26–27% della domanda di energia elettrica mondiale, un ulteriore - ma ancora piccolo - passo avanti rispetto al 23.7% registrato alla fine del 2015. La Terra è un sistema (prevalentemente) chiuso, con limitatissimi scambi di materia con l'ambiente, ma con elevati scambi di energia. Un ruolo fondamentale è giocato dall'energia irradiata dal Sole, che ad esempio in Italia arriva una potenza media pari a $5,42 \cdot 10^{13}$ W. Considerando che il fabbisogno energetico in Italia nel 2016 è stato di $3,60 \cdot 10^{10}$ W; è facile capire come il Sole sia in grado di rappresentare un'importante soluzione in termini di energie rinnovabili. Un modo di utilizzare l'energia solare in ingresso nel sistema "Terra" è la sua conversione in energia elettrica mediante dispositivi fotovoltaici. La costruzione di celle solari economiche e sicure è al centro di numerosi studi. Attualmente il silicio cristallino è alla base del 90% dei dispositivi fotovoltaici in commercio, che utilizzano semiconduttori per la conversione di luce in elettricità. Tuttavia, la produzione di celle a silicio risulta essere costosa (il processo di produzione richiede tecniche di sintesi in alto vuoto e ad alta temperatura) e con un non trascurabile impatto ambientale, in quanto coinvolge sostanze tossiche. Le perovskiti ibride organiche-inorganiche rappresentano una classe di materiali particolarmente promettenti. Le celle fotovoltaiche costruite con questi materiali fotosensibili sono economiche e facili da assemblare. I dispositivi contenenti perovskiti risultano avere un'efficienza maggiore anche rispetto ai più recenti di moduli a base di silicio disponibili sul mercato. Nel 2006, la prima perovskite fotovoltaica convertì il 2,2% di fotoni in elettroni; nel 2016 si è registrata un'efficienza del 22.1%: un risultato straordinario se si considera che per avere

celle solari con un'efficienza del 20 % sono stati necessari oltre 60 anni di ricerche. Inoltre le celle a base di perovskiti ibride hanno le potenzialità per superare il 30% di efficienza, combinando la loro tecnologia con le celle base silicio. La sfida attuale per la commercializzazione di queste celle è però data dal problema della stabilità: le attuali celle durano solamente alcuni mesi all'aperto, mentre la durata delle celle in silicio è di 25 anni o più. Gli agenti esterni come temperatura, raggi UV e umidità possono causare una decomposizione delle perovskiti ibride organico-inorganiche impiegate nelle celle. In particolare, l'umidità rappresenta il problema maggiore in quanto l'interazione con le molecole d'acqua dà luogo alla formazione di idrati che compromettono la struttura dei cristalli, impedendogli di trasformare la luce solare in energia elettrica. In questo lavoro si analizza una possibile strategia di stabilizzazione delle perovskiti ibride organico-inorganiche. In particolare, ci si concentra sulla diffrazione dei raggi X applicata allo studio di una particolare perovskite, lo ioduro di metilammonio e piombo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), sotto condizioni estreme, in particolare in condizioni di alta pressione (da ~ 0 GPa a ~ 20 GPa). La diffrazione dei raggi X è una potente tecnica, in grado di studiare la struttura dei materiali nelle diverse fasi: gassosa, liquida, solida. Nel caso dei materiali cristallini, lo scattering elastico dei raggi X ha un'origine analoga a quella della luce visibile incidente su un reticolo di diffrazione. Dato che la lunghezza d'onda dei raggi X è infatti confrontabile al passo reticolare di un cristallo, l'interferenza costruttiva dà luogo allo scattering Bragg. Per queste sue caratteristiche la diffrazione dei raggi X trova applicazione in un ampio panorama di studi, che spaziano dalla determinazione della struttura reticolare di cristalli, allo studio della conformazione geometrica di molecole organiche. In questo lavoro di tesi, dopo aver descritto le caratteristiche principali di questa tecnica e dei campioni studiati, saranno presentati i risultati di un esperimento condotto presso l>ID27 High Pressure Beamline, presso l'European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, a cui ho avuto modo di partecipare durante una Summer School nel settembre 2016. Lo scopo di tale ricerca è quello di stabilizzare celle fotovoltaiche contenenti la perovskite di interesse intercalando all'interno della sua struttura diversi gas nobili. Questa stabilizzazione consiste nel rendere il composto resistente alle molecole d'acqua presenti nell'umidità dell'aria che ne danneggerebbero la struttura legandosi alla sua parte organica, ovvero al metilammonio, mediante legami a idrogeno. L'intercalazione di gas nobili all'interno della struttura viene ottenuta mediante compressione e successiva decompressione dell'interno di una cella contenente il campione e il gas, che ha il ruolo di rivestire e dunque proteggere la parte "debole" del composto, ovvero la parte organica. Nell'esperimento in questione si è dimostrato come, usando due diversi gas nobili, argon (Ar) e Neon (Ne), come mezzi di trasmissione di pressione, l'amorfizzazione non dipende dalla dimensione dei gas nobili. Aumentando il raggio atomico, la loro reattività aumenta, ostacolando fortemente la creazione di legami a idrogeno, necessari per la stabilità della struttura. Ai fini dell'esperimento si sono utilizzate celle a incudine di diamante (DAC), ciascuna preparata con un diverso gas nobile, stimandone la bontà analizzando tramite diffrazione dei raggi X la variazione della struttura cristallina in seguito alla compressione e decompressione del gas all'interno della DAC. Si farà riferimento a quanto riportato nell'articolo [1]. Si riporta inoltre in appendice, ai fini del percorso d'eccellenza, il confronto tra diffrazione dei raggi X e dei neutroni, prestando attenzione al differente comportamento da parte dei

materiali paramagnetici alle due diverse radiazioni, analizzando il caso dell'ossido di manganese (II), MnO.

Capitolo 2

Perovskiti

Le perovskiti sono una classe di materiali che condividono una struttura simile e che mostrano una molteplicità di caratteristiche di interesse generale, come ad esempio proprietà ferroelettriche, piezoelettriche, magnetiche e magnetoelettriche, proprietà optoelettroniche e di superconduzione [2]. Inoltre sono studiate per le loro proprietà catalitiche e la loro chimica di superficie [3], nonché per lo sviluppo di celle a combustibile di ossidi solidi (SOFCs) [4]. La struttura di questo gruppo di composti è analoga a quella di una particolare specie di minerale, composto da ossido di titanio e calcio (CaTiO_3), il titanato di calcio. Il nome “perovskite” è stato coniato nel 1840 da Gustav Rose (1798 – 1873), in onore del collezionista di minerali e Ministro della Corte Imperiale russa Lev Aleksevich von Petrovski, e fu attribuito a tali cristalli opachi di forma cubica (o più esattamente ortorombica), da lui trovati nei Monti Urali. La formula chimica generale per un composto perovskite è ABX_3 , dove ‘A’ e ‘B’ sono due cationi di dimensione molto diversa, e ‘X’ è un anione che si lega con entrambi. I cationi ‘A’ hanno un raggio ionico molto maggiore di quello dei cationi ‘B’. Questa struttura può essere descritta posizionando nel punto centrale di ogni faccia della cella elementare cubica l’anione ‘X’ ovvero l’ossigeno nel caso del CaTiO_3 , al centro del cubo lo ione piccolo ‘B’ ed ai vertici del cubo lo ione grande ‘A’ come mostrato in Fig. 2.1. Lo ione piccolo B risulta in coordinazione ottaedrica con sei ioni ossigeno e lo ione ‘A’ in coordinazione 12. Gli ioni piccoli sono generalmente Ti^{4+} , Nb^{5+} e Fe^{3+} mentre i cationi con raggio atomico maggiore sono Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , REE^{3+} e Th^{4+} .

La simmetria in generale è quindi cubica: l’abito cristallino è tipicamente cubico, ottaedrico o combinazioni di queste forme base. La simmetria della perovskite CaTiO_3 , nota con il nome perovskite s.s., e di alcuni altri minerali del gruppo è ortorombica, perché lievemente distorta rispetto alla struttura cubica. Naturalmente la struttura ionica complessiva deve essere elettricamente neutra.

Per quanto riguarda la sintesi e la classificazione delle perovskiti si rimanda ai seguenti articoli [5] e [6].

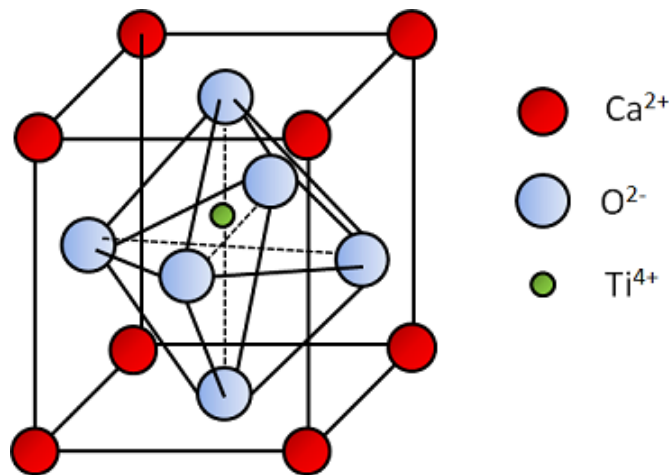


Figura 2.1. Struttura della cella elementare della perovskite CaTiO_3 : gli ioni Ca^{2+} e gli O^{2-} formano una cella CFC, (cubica facce centrate) con gli ioni di calcio agli angoli della cella elementare e gli O^{2-} nei centri delle facce; lo ione Ti^{4+} è nella posizione interstiziale ottaedrica al centro della cella.

2.1 Struttura cristallina e distorsioni

La struttura ad ottaedri (BX_6), idealmente rigida, si può immaginare come composta da dei cardini flessibili che possono dunque ruotare. Esistono diversi casi in cui una leggera inclinazione degli ottaedri permettere un aumento di stabilità: ciò avviene ad esempio nel caso della perovskite MAPbI_3 , che ha una simmetria ortorombica approfondita in sezione 2.2, diversa dalla struttura cubica ideale. Questo fenomeno è legato direttamente ai diversi raggi ionici dei cationi A e B: al diminuire della dimensione degli ioni A infatti viene raggiunto un punto in cui questi sono troppo piccoli per rimanere in contatto con gli anioni nella struttura cubica. Per questo motivo i legami $\text{B} - \text{X} - \text{B}$ si piegano leggermente, inclinando gli ottaedri BX_6 per portare alcuni degli anioni X in contatto con i cationi A [2].

L'inclinazione, che può avvenire lungo tre diversi assi degli ottaedri, permette la riduzione delle dimensioni della cavità del sito A ed è un meccanismo per compensare la differenza nelle lunghezze di legame $\text{A} - \text{X}$ e $\text{B} - \text{X}$. Inoltre, queste rotazioni sono estremamente sensibili alle condizioni esterne, incluse la temperatura, la pressione, lo stress meccanico. In generale si osserva che vi sono molti casi in cui le perovskiti possiedono una struttura leggermente differente da quella cubica ideale. I diversi meccanismi che determinano queste modifiche strutturali sono:

- distorsioni della struttura ottaedrica BX_6 ;
- spostamento dei cationi B dalla posizione centrale nella struttura ottaedrica;
- ribaltamento della struttura ottaedrica (di solito si verifica a causa di un catione troppo piccolo);
- ordinamento di uno o più tipi di cationi A o B o di anioni X;

Le distorsioni della struttura della perovskite nell'esperimento sono dovute sia all'alta pressione, necessaria per l'intercalazione di gas nobili nel cristallo, sia per la presenza

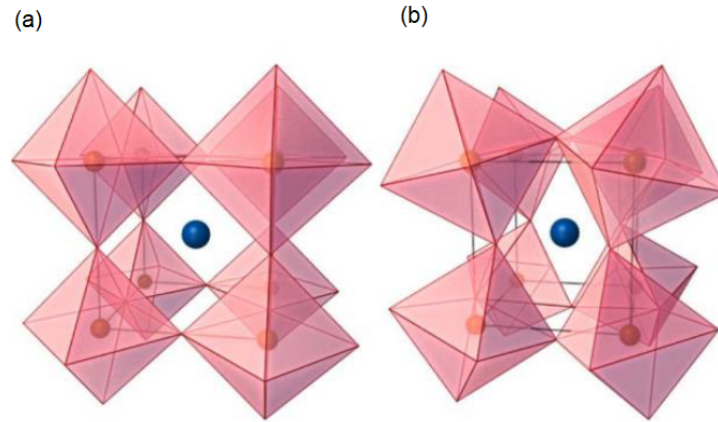


Figura 2.2. Schema di distorsione per $t < 1$: la rotazione degli ottaedri BX_6 determina un passaggio da struttura cubica (a) a struttura ortorombica (b).

stessa di questi nella struttura. Questi gas nobili prendono il nome di mezzi di trasmissione di pressione (PTM, pressure transmitting medium). Molte delle proprietà fisiche delle perovskiti dipendono principalmente dai dettagli di queste distorsioni. Per quantificare queste deformazioni si è possibile introdurre un parametro t , detto fattore di tolleranza di Goldschmidt [2]. Definendo con il parametro reticolare a la somma delle lunghezze dei legami anione-catione, si può affermare che il lato della cella cubica elementare sia pari al doppio della lunghezza di legame $B - X$ ovvero $a = 2(B - X)$. La struttura ideale della perovskite è considerata inflessibile, dunque ogni cambio di composizione comporta una variazione del parametro a .

La larghezza della gabbia cubo-ottaedrica, $\sqrt{2}a$, è invece uguale al doppio della lunghezza del legame $A - X$, da cui $2(A - X) = \sqrt{2}a$. Da ciò si evince che la struttura ideale cubica e ottaedrica si forma quando il rapporto tra le lunghezze di legame è dato da:

$$\frac{(A - X)}{(B - X)} = \sqrt{2} \quad (2.1)$$

Al fine di tener conto delle distorsioni, possiamo introdurre un parametro t all'interno di quest'ultima relazione. Esprimendo l'equazione 2.1 in funzione del raggio di ciascuno degli ioni, ricaviamo la regola di Goldschmidt

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X) \quad (2.2)$$

dove i parametri r_A , r_B e r_X rappresentano rispettivamente i raggi ionici dei cationi A e B e dell'anione X. Inizialmente questa relazione fu proposta per determinare la probabilità che una coppia di ioni possono avere di formare una struttura di tipo cristallino. Il valore di t

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (2.3)$$

noto come fattore di tolleranza, è tipicamente compreso tra 0,7 e 1,1 e viene usato come indicazione del grado di distorsione di una struttura perovskitica rispetto alla

struttura cubica ideale. Secondo la regola di Goldschmidt, una perfetta struttura perovskitica si forma se il valore del fattore di tolleranza t è pari a 1: tanto più la struttura si avvicina a quella cubica, tanto più il valore del fattore di tolleranza è vicino a 1; viceversa, più t si allontana da tale valore e più la struttura si deforma. Empiricamente [2] si ha che:

- se $t > 1$, ovvero il catione A è troppo grande e B piccolo, si ha una deformazione esagonale o romboedrale della struttura in cui lo ione B si sposta dal centro dell'ottaedro;
- se $0.9 < t < 1$ la perovskite ha una struttura cubica;
- se $0.75 < t < 0.9$, si determina una deformazione della struttura caratterizzata dalla rotazione/inclinazione degli ottaedri, composti dagli anioni che circondano il catione B, che dà luogo ad una struttura ortorombica come mostrato in Fig. 2.2;
- se $t < 0.75$ si ha invece una struttura di tipo esagonale.

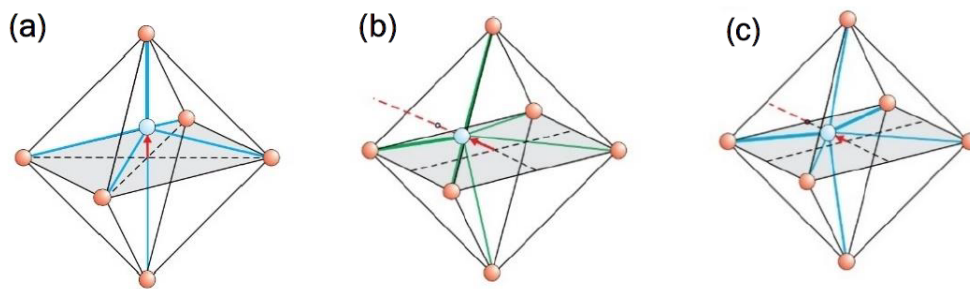


Figura 2.3. Distorsioni al variare di t . Lo spostamento dello ione B comporta una transizione ad una fase: (a) tetragonale, (b) romboedrica, (c) ortorombica.

2.2 Composti ibridi: $CH_3NH_3PbI_3$

Una classe di perovskiti di particolare rilevanza e che ha recentemente attirato l'attenzione della ricerca scientifica per le sue uniche proprietà optoelettroniche [7], è quella dei composti ibridi organici-inorganici, come ad esempio la perovskite $(CH_3NH_3)PbX_3$. In questi sistemi, il catione A è rimpiazzato dalla molecola organica metilammonio CH_3NH_3 , mentre il catione B è inorganico e l'anione X è tipicamente Cl, Br, I o una combinazione di questi elementi. La struttura di questi materiali è tipicamente cubica e lievemente distorta, in cui i gruppi organici possono avere specifiche orientazioni [8] che determinano particolari trasformazioni. Queste strutture possono presentare modifiche geometriche in base alle condizioni esterne; ad esempio l'ordine degli stati di metilammonio è sensibile alla temperatura e si possono avere rotazioni e distorsioni degli ottaedri. Si ha che ad alte temperature la struttura è cubica, mentre quando questa si abbassa la simmetria cala e la rotazione degli ottaedri diventa più pronunciata, a seconda del valore del fattore di tolleranza di Goldschmidt [2]. Data la capacità di queste perovskiti ibride di coniugare al basso

costo di sintesi un'alta efficienza di conversione di luce solare in energia elettrica, esse hanno attirato l'attenzione di numerosi studi, sia di carattere fondamentale, sia applicativo come nell'ambito della realizzazione delle celle fotovoltaiche.

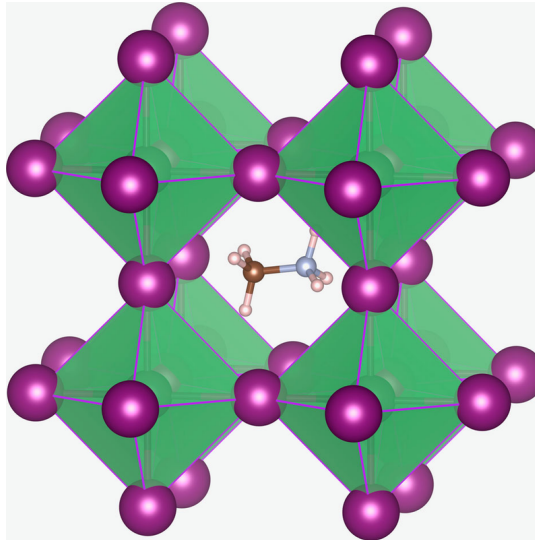


Figura 2.4. Struttura della perovskite MAPbI_3 : metilammonio al centro della struttura, piombo al centro dell'ottaedro formato da atomi di iodio.

I dispositivi più efficienti sono stati prodotti con composti del tipo ABX_3 , in cui:

- A: catione organico grande, tipicamente $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^+$;
- B: catione inorganico piccolo, tipicamente Pb^{2+} ;
- X: anione alogeno, tipicamente cloruro (Cl^-) o ioduro (I^-).

La scelta della combinazione dei diversi materiali è cruciale per determinare le proprietà sia ottiche che elettriche di questi dispositivi. Lo ioduro di metilammonio e piombo è un materiale molto promettente su cui si concentrano gli studi anzidetti. La preparazione di questo composto è riportata in [9]. Questo composto ha gruppo spaziale $I4/mcm$ a temperatura ambiente e presenta due transizioni di fase al variare della temperatura:

- sopra i 327,4 K ha una struttura cubica;
- tra 162,2 K e 327,4 K è tetragonale;
- sotto i 162,2 K è ortorombico.

Il cambio della struttura in funzione della temperatura (nel range 100-350 K) è stato abbondantemente caratterizzato mediante diffrazione di raggi X e neutroni [10], [11], [12], [13]. In questo lavoro si sono analizzate invece le modifiche strutturali di questa perovskite in seguito all'intercalazione di gas nobili nella struttura, mediante alta pressione. Come sarà descritto nel capitolo 4, l'incorporamento di gas nella struttura della perovskite, effettuata tramite DAC, è in grado di indurre nel sistema variazioni di simmetria o amorfizzazione.

Capitolo 3

Celle ad incudine di diamante (DAC)

Le DACs [14] sono delle celle a incudine particolarmente congeniali per la realizzazione di esperimenti di diffrazione ad alta pressione. Poiché l'alta pressione è necessaria per l'intercalazione del gas nobile nella struttura della perovskite, in quanto a pressione ambiente il gas non riesce ad entrare nella struttura, queste celle sono di fondamentale importanza ai fini dell'esperimento. Le DACs permettono infatti di comprimere un piccolo pezzo di materiale sottoponendolo a pressioni molto elevate raggiungendo valori pari a centinaia di GPa [15]. Al fine di isolare e distinguere il ruolo del PTM dal ruolo della pressione nel cambio di struttura, la compressione (e la successiva decompressione) della sostanza all'interno della cella è effettuata sia in presenza che in assenza del PTM. Il mezzo di trasmissione ha un duplice ruolo: da un lato trasforma lo strain uniassiale in idrostatico, dall'altro viene incorporato all'interno del reticolo della perovskite con conseguente modifica della sua geometria.

Una DAC consiste di due diamanti, tagliati a tronco di piramide, contrapposti. Il campione in esame viene compresso tra le loro due punte ed è presente una guarnizione, il gasket, in renio compresa tra i due diamanti. Uno schema della DAC impiegata nell'esperimento è mostrato in Fig. 3.1. La pressione può essere monitorata utilizzando un materiale di riferimento il cui comportamento sotto pressione sia conosciuto. Generalmente si usa un la fluorescenza di un rubino, come nel nostro caso, oppure metalli strutturalmente semplici come rame e platino. La pressione uniassiale fornita alla DAC può essere trasformata in una pressione idrostatica uniforme usando un mezzo di trasmissione di pressione, come argon, xenon, idrogeno, elio o una miscela di metanolo e etanolo. Il campione può essere visualizzato attraverso i diamanti e illuminato da raggi X e luce visibile. Questa configurazione della DAC permette di studiare campioni di perovskiti sottoposti a regimi di alta pressione attraverso numerose tecniche di caratterizzazione, come la diffrazione dei raggi X e la fluorescenza, l'assorbimento ottico e la fotoluminescenza, lo scattering di Mossbauer, Raman e Brillouin, l'annichilazione di positroni. E' possibile inoltre applicare campi magnetici esterni alla cella per permettere la risonanza magnetica nucleare, la risonanza elettronica paramagnetica e altri tipi di misure magnetiche.

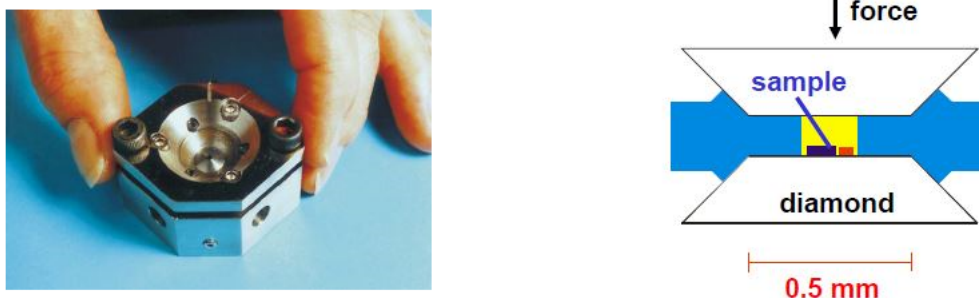


Figura 3.1. Cella ad incudine, DAC: nel pannello a sinistra è mostrata la cella a incudine impiegata nell'esperimento, mentre nel pannello di destra uno schema con i principi di funzionamento della DAC.

3.1 Preparazione

Le celle a incudine sono state preparate seguendo una procedura precisa, che viene riportata.

- Si controllano con il microscopio ottico separatamente le due parti della cella per verificare l'allineamento;
- Si mette la cella nel micrometro per settare la distanza tra le due punte pari a zero;
- Si apre la cella e si pone della pasta da modellare intorno alla punta di un diamante;
- Si annotano su un foglio le caratteristiche del gasket, ovvero un sottile quadratino metallico, che viene disposto al centro della cella, sopra alla pasta modellante;
- Si chiude la cella e si pone nel micrometro e, cambiando la pressione con un pressure drive, si comprime la parte centrale del gasket da $200\mu m$ a $95\mu m$;
- Si è controllato con il microscopio l'effettiva riuscita dell'indentazione e successivamente si effettua un foro, mediante un fascio guidato, in corrispondenza dell'indentazione;

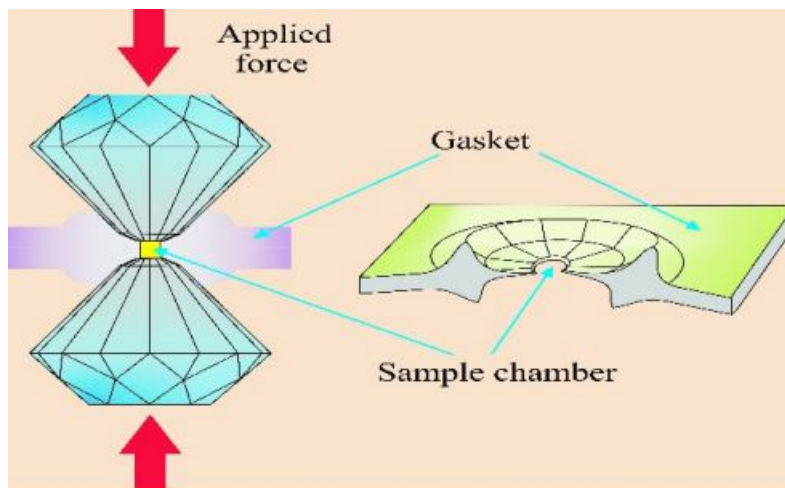


Figura 3.2. Cella a incudine, gasket compresso e forato al centro.

- Si è pulito il gasket con acetone e ultrasuoni;
- Si dispongono tre diversi campioni (così da poter scegliere quello migliore ai fini dell'esperimento) e due rubini nel foro;
- Dopo l'acquisizione del primo punto di pressione in assenza di gas all'interno, si è eseguito l'inserimento di PTM all'interno della cella (3 ore) nel laboratorio di pressione.

3.2 Fotoluminescenza

La pressione all'interno della cella è stata monitorata utilizzando la fotoluminescenza. Inoltre, al fine di acquisire simultaneamente sia l'immagine microscopica di fotoluminescenza (PL, photo luminescence) sia lo spettro PL¹ dello stato stazionario e per sondare il rapporto tra componente amorfa e cristallina della perovskite, è stata impiegata una nuova tecnica che consiste nell'utilizzo di due diverse lunghezze d'onda di eccitazione (470 nm e 546 nm). La strumentazione utilizzata ha compreso un microscopio epifluorescente biologico e uno spettrofluorimetro compatto. Le immagini delle fluorescenza del cristallo in esame ($MAPbI_3$) sono state acquisite mediante una camera digitale CCD (Charge-Coupled Device). Prima di eseguire l'imaging microscopico della luminescenza, il composto a cristallo singolo è stato posizionato su una superficie di vetro mediante del silicone. La fotoeccitazione è realizzata tramite una lampada a vapore di mercurio; al fine di selezionare 470 e 546 nm come lunghezze d'onda incidenti sono stati impiegati dei filtri Meiji Techno. La tecnica a due lunghezze d'onda ha consentito di rilevare la presenza di una fase amorfa nel $MAPbI_3$, dopo che questo è stato esposto ad alta pressione. In particolare usando la componente a 470 nm (2,64 eV), si è riusciti ad eccitare in

¹La fotoluminescenza è un'emissione di luce da parte di una qualsiasi forma di materia dopo l'assorbimento di fotoni. In genere questa eccitazione è seguita da processi di rilassamento che comportano l'irradiazione.

modo selettivo solamente la parte amorfa, contenente, presumibilmente, lo ioduro di piombo PbI_2 che ha una gap di banda di $\sim 2,55$ eV. Invece, utilizzando lunghezza di fotoeccitazione pari a 546 nm (2,27 eV), si sono potuti eccitare i frammenti cristallini rimasti intatti, che hanno un gap di banda di 1,65 eV. L'imaging microscopico in luminescenza e lo spettro PL dello stato stazionario dei singoli cristalli di $MAPbI_3$ sono stati misurati per i campioni sottoposti ad una pressione di 19,60 GPa nel caso di Ar impiegato come PTM e a 20,27 GPa per il Ne. Queste misure sono state eseguite a pressione ambiente, dopo la decompressione e dopo aver rimosso i cristalli dalla DAC. Gli spettri PL dello stato stazionario sono stati raccolti anche per i singoli cristalli di $MAPbI_3$ nella DAC a 11,6 GPa sia per il Ne che per l'Ar.

Capitolo 4

Cambio di struttura

In questo capitolo, dopo aver introdotto una breve rassegna delle transizioni di fase del MAPbI_3 in funzione della temperatura (T) e della pressione (P), verranno presentati i risultati sperimentali ottenuti intercalando gas nobili all'interno di campioni di MAPbI_3 al variare della pressione. Dopo aver identificato la dipendenza della struttura cristallina in funzione di due diversi gas nobili (Ar e Ne), mostreremo come la loro incorporazione all'interno del reticolo cristallino permetta di stabilizzare il composto, preservandolo dal danneggiamento indotto dalla presenza di vapori acquei.

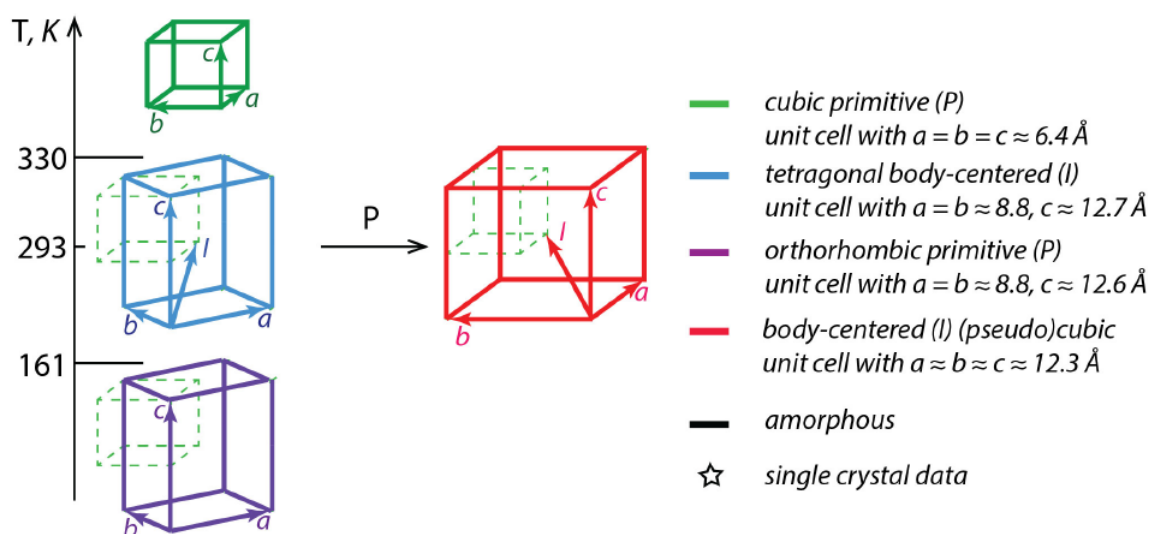


Figura 4.1. Variazione della struttura della cella unitaria all'aumentare della temperatura.

Si passa da una simmetria ortorombica (fino a 161 K) a tetragonale a corpo centrale (fino a 330 K) fino ad arrivare alla simmetria cubica per temperature maggiori. A temperatura ambiente, 293 K, aumentando la pressione, si ottiene una struttura (pseudo)cubica a corpo centrale.

La dipendenza della forma della cella elementare dalla temperatura è mostrato in Fig. 4.1. All'aumentare della temperatura la struttura tende ad essere sempre più vicina a quella ideale cubica. Ad una temperatura di 161 K si ha una transizione di fase da ortorombica a tetragonale a corpo centrale, mentre a 330 K si ha un

passaggio da struttura tetragonale a corpo centrale a cubica. Se a temperatura ambiente si applica una pressione, la struttura passa da tetragonale a (pseudo)cubica a corpo centrale, sempre a corpo centrale, come si vedrà nel corso dell'esperimento, in particolare nella sezione 4.1.

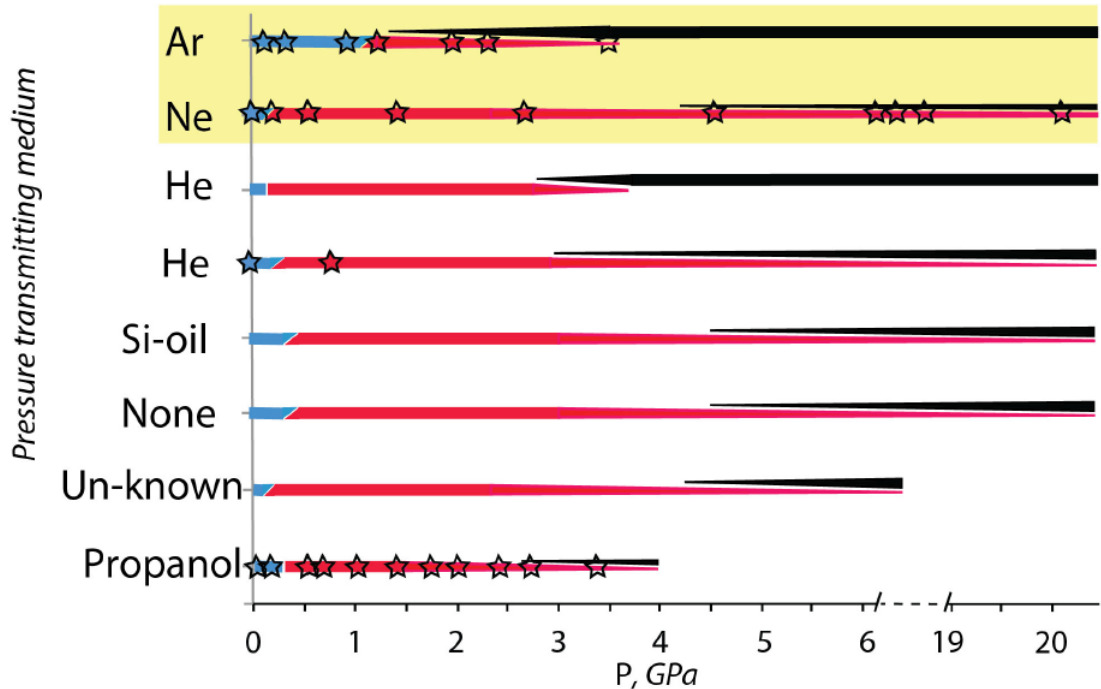


Figura 4.2. Influenza del PTM sulle trasformazioni a alta pressione. I dati sono relativi alla diffrazione a singolo cristallo con Ar e Ne (background in giallo) ottenuti nel lavoro. Lo spessore delle linee rossa e nera rappresentano schematicamente la presenza di una fase (pseudo) cubica o amorfa, rispettivamente. I dati riportati sono stati presi da: [15] e [16] per l'He, [17] e [18] per nessun PTM (none), [18] per l'olio di silicone (Si-oil), [19] per il PTM non specificato (Unknown), [20] per il propanolo. Lo spessore delle linee indica la quantità di campione nella data fase.

Due caratteristiche comuni alle trasformazioni indotte dalla pressione sono:

- a basse pressioni (a circa 0,1-0,3 GPa) si ha la transizione di fase al primo ordine da tetragonale a corpo centrato a (pseudo)cubica a corpo centrato;
- l'amorizzazione del composto che si ha a pressioni maggiori.

L'inizio dell'amorizzazione è stato osservato sperimentalmente a diverse pressioni in diversi esperimenti. Come mostrato in Fig. 4.2, infatti il mezzo di trasmissione di pressione può introdurre una forte dipendenza della pressione di transizione nei campioni di MAPbI_3 . Nel lavoro focus di questa tesi, sono stati selezionati come PTM due elementi con raggi atomici differenti: Ne (raggio atomico di 0,38 Å) and

Ar (raggio atomico di 0,71 Å). Utilizzando la diffrazione dei raggi X di sincrotrone a singolo cristallo è stato studiato lo stato della struttura del composto in funzione della pressione.

4.1 Compressione e decompressione

Le misure sperimentali sono mostrate in Fig. 4.3, dove sono riportati i diffrattogrammi X di polveri che evidenziano come le trasformazioni del MAPbI₃ in presenza di Ne dipendono dalla pressione. Nello specifico vengono riportati i diffrattogrammi in scala logaritmica e le sezioni nello spazio reciproco con $l=0$ e $l=1$. Il campione utilizzato in queste misure è un cristallo di alta qualità (HQ, high quality) [21], ovvero cristalli con bassa mosaicità¹. E' interessante notare che ripetendo questo tipo di misure su un campione LQ (ovvero cristalli con alta mosaicità, ci sono dunque molti bordi di inter-dominio) si nota che sopra a 4 GPa, il cristallo LQ presenta una completa amorfizzazione², mentre quello HQ è amorfo solo in parte, conservando una frazione di cristallinità fino a 20 GPa. Aumentando la pressione cresce anche la frazione di fase amorfa del cristallo. Dopo la decompressione, il cristallo HQ riacquista la sua simmetria iniziale, mentre la parte LQ rimane amorfa. Questa differenza sottolinea l'importanza di lavorare con cristalli di alta qualità in questo tipo di esperimenti. Si nota infatti in figura che è ancora presente una parte cristallina sopra i 4,56 GPa. Si sono raccolti i dati per la determinazione della struttura per $P = 0,69, 1,5, 2,69, 4,56, 7,40, 11,03, 16,43, 20,27$ GPa e a pressione ambiente prima e dopo la decompressione. Sopra ai 4 GPa si nota la fase amorfa oltre a quella cristallina. I dati acquisiti con l'Ar come mezzo di trasmissione si riferiscono a $P = 0,18, 0,49, 0,98, 1,34, 2,10$ and $2,39$ GPa.

La simmetria della struttura si ottiene considerando diversi modelli pseudo-cubici e cubici, determinando il miglior fit con i dati sperimentali di diffrazione per ciascuna pressione. Dopo aver trovato le posizioni atomiche del piombo e dello iodio, si può ricostruire lo scheletro della struttura cristallina, la sua evoluzione da 1 atm a 20 GPa e indietro fino alla decompressione. Il cambiamento principale è la diminuzione della distanza Pb-I e la diversa inclinazione degli ottaedri PbI₆. Tuttavia questa analisi non permette di identificare la posizione del MA o del Ne (o Ar) nella cella elementare. A questo scopo, si sottraggono e contributi degli atomi di Pb e I ai picchi di diffrazione e poi si ottiene la densità residua elettronica (RED) usando la sintesi di Fourier, come illustrato in Fig. 4.4.

Le mappe di RED con massimi ben identificati corrispondono al resto degli atomi, ovvero MA e Ne. L'intensità di ciascun massimo è proporzionale al numero dei suoi elettroni. Le posizioni che ci si aspetta per MA (al centro della cella primitiva della perovskite) sono in ottimo accordo con una parte dei massimi. Ci sono dei massimi

¹La mosaicità è un parametro che descrive la qualità del cristallo. Un cristallo potrebbe essere immaginato come un insieme di celle elementari allineate perfettamente mentre, in realtà, è più simile ad un mosaico Romano, con blocchi di celle elementare che presentano dei difetti tra di loro. La mosaicità si osserva sperimentalmente dall'allargamento del segnale di diffrazione, picchi per i diffrattogrammi e spot nello spazio reciproco.

²Il grado di amorfizzazione si determina dalle sezioni nello spazio reciproco: i picchi ben visibili e distinti implicano una perfetta cristallinità del campione mentre anelli concentrici e picchi sempre meno evidenti denotano una progressiva amorfizzazione.

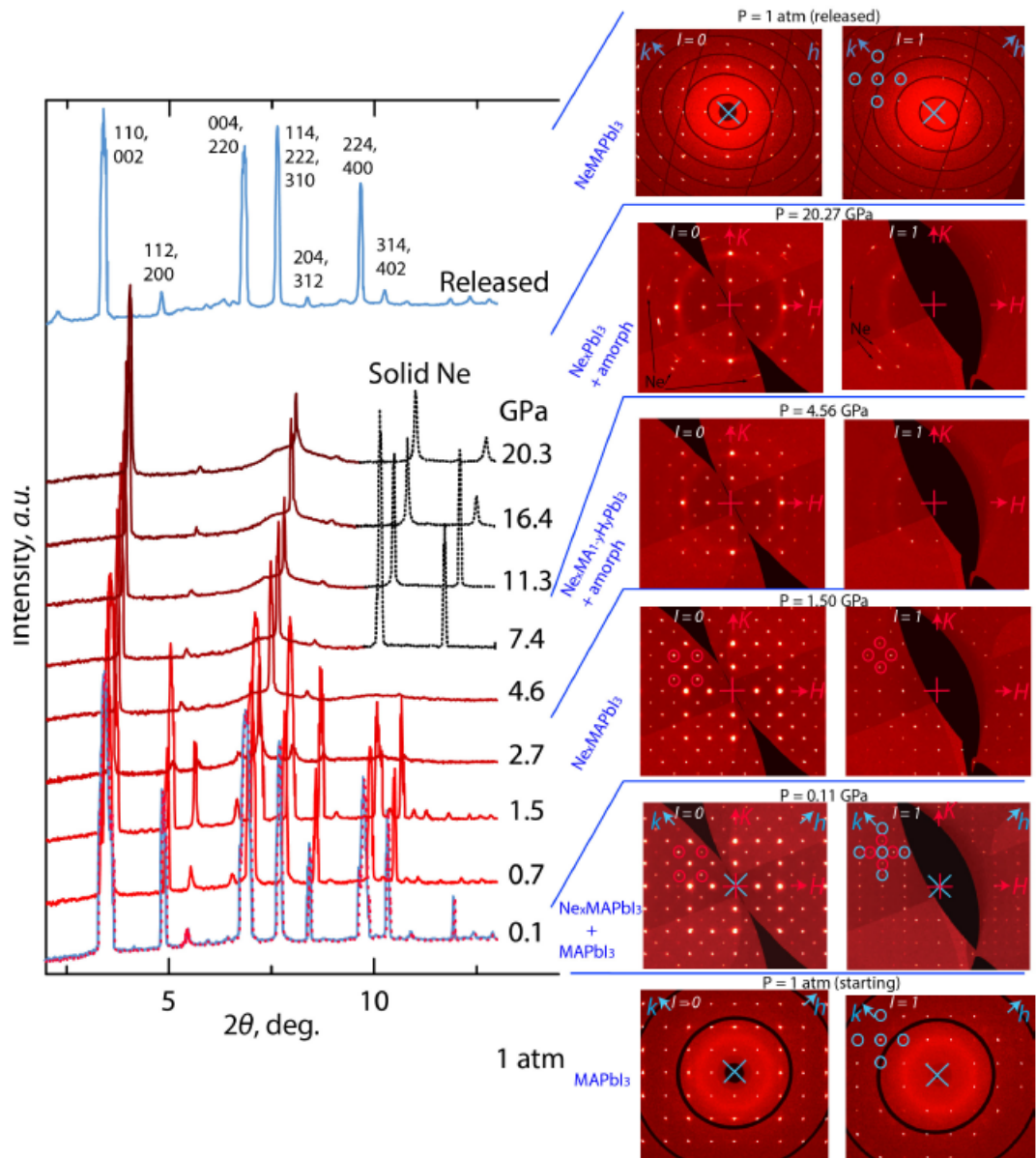


Figura 4.3. I diffrattogrammi-X di polveri mostrano la dipendenza dalla pressione della trasformazione del MAPbI_3 in presenza di Ne. In particolare, a sinistra i diffrattogrammi riportano le intensità in scala logaritmica per una migliore visualizzazione dei picchi meno intensi. A destra due sezioni nello spazio reciproco, con $l=0$ e $l=1$. Gli assi h , k e l e alcune riflessioni specifiche solo per le modificazioni tetragonali (in blu) e pseudo-cubiche (in rosso). Lo schema per $P=0,11$ GPa conferma la coesistenza di una fase tetragonale e una pseudo-cubica. I picchi di diffrazione dopo la decompressione sono uguali a quelli del cristallo puro iniziale.

aggiuntivi non presenti inizialmente che sono imputabili alla presenza di atomi di neon. Se ne deduce che il neon viene gradualmente incorporato nella struttura del

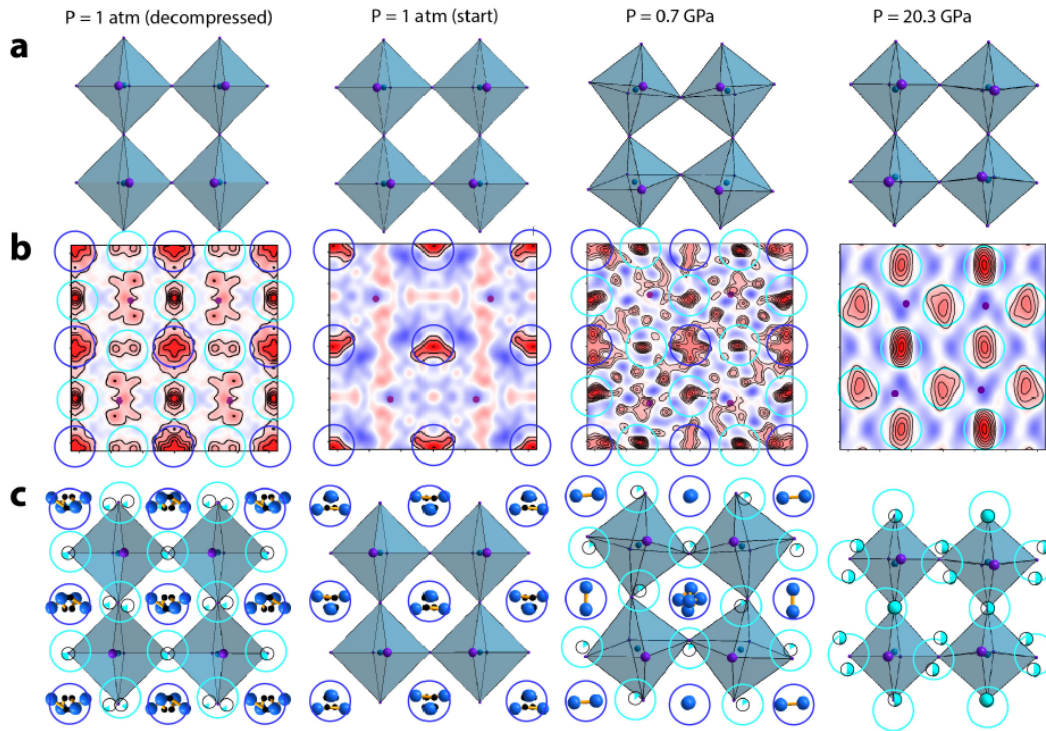
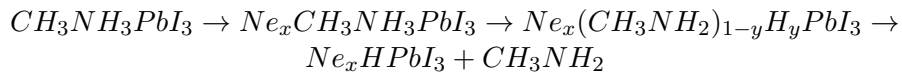


Figura 4.4. Determinazione passo passo delle posizioni di MA e Ne nella struttura del cristallo del MAPbI₃ trasformato alle pressioni indicate. Le piccole sfere viola indicano gli atomi I definendo il piano della densità elettronica residua in (b) con zone positive (in rosso) e zone negative (in blu). (a) Frammento della struttura di PBI₃ senza altri atomi. (b) Mappa dell'intensità residua di elettroni calcolata dopo la sottrazione degli atomi di Pb e I che mostra dei massimi in corrispondenza delle posizioni di MA e/o Ne. (c) Frammento della struttura che comprende gli atomi trovati nel punto precedente.

composto. Da qui si stimano le posizioni degli atomi di MA e Ne nella struttura cristallina per $P = 0,69$ e $20,27$ GPa, riportate insieme alla condizione iniziale (1 atm) e il cristallo decompresso. L'incorporazione del Ne e la perdita di MA nella struttura periodica cristallina. Questa trasformazione cristallina può essere descritta tramite la seguente relazione:



(dove la presenza di H^+ in Ne_xHPbI_3 garantisce la neutralità di carica). Il pedice x indica la quantità di Ne e y la diminuzione di MA nelle posizioni periodiche. Il massimo valore ottenuto di x è 2,5 ($Ne_{2,5}HPbI_3$) a 20,27 GPa. Una procedura di analisi analoga è stata adottata per i campioni di MAPbI₃ intercalati con Ar. Si può ragionevolmente ipotizzare che 3 atomi di Ne sia il massimo consentito per cella unitaria. Per una pressione di 20 GPa, gli atomi di Ne si trovano vicini ai centri di tutte le facce definite da cubi di perovskite formati da ottaedri PbI₆. A seguito della decompressione si inverte la trasformazione. Sorprendentemente, il cristallo decompresso risulta essere stabile con la composizione $Ne_{0,96}CH_3NH_3PbI_3$

fino a quattro settimane in contatto con l'aria. Basandosi sul calcolo della RED si nota che ad alte pressioni il segnale relativo a MA gradualmente sparisce. Questo potrebbe essere perché il metilammonio assume posizioni randomiche nella struttura Pb-I o inserendosi nei siti presenti per difetti strutturali (ipotesi meno probabile in quanto a seguito della decompressione le molecole MA riacquistano le posizioni iniziali). Il volume della cella unitaria e la densità del materiale mostrano una graduale variazione, confermando il cambio progressivo della sua composizione.

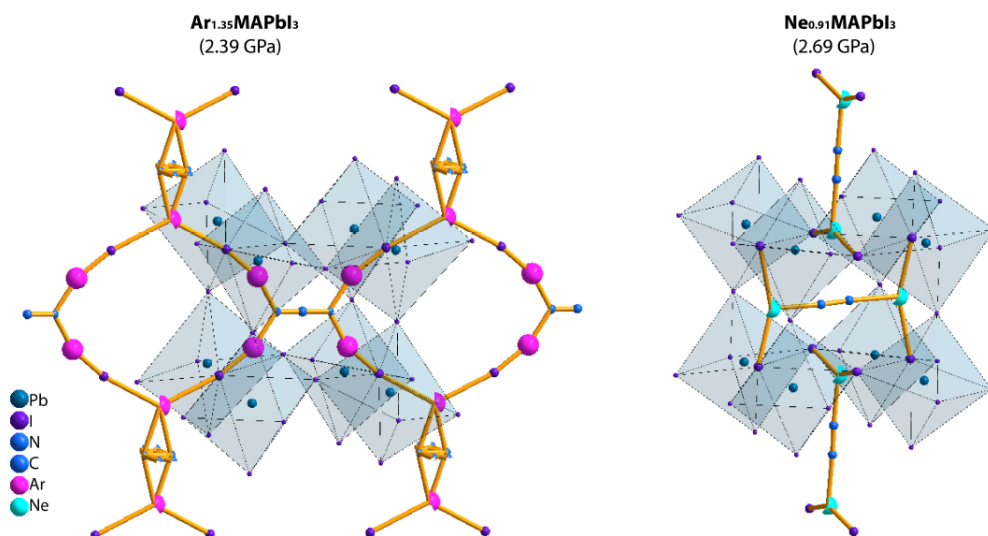


Figura 4.5. Confronto tra inserimento degli atomi di Ne e Ar nella struttura nel cristallo a pressioni simili.

Per il range di pressioni 0-20 GPa, il modulo di compressione B_0^3 , definito come l'inverso della compressibilità, calcolato usando il modello di Birch-Murnaghan [22], varia nel range 5,3-10,6 GPa. I dati ottenuti sono simili per Ar e Ne come mezzi di trasmissione.

4.1.1 Stabilizzazione del composto

Ci sono due caratteristiche specifiche del cristallo MAPbI_3 che determinano la sua instabilità: i deboli legami a idrogeno tra MA e la gabbia Pb-I e le grandi cavità intorno a tutte le facce. Il diametro della cavità più piccola è 5,3 Å anche a 20 GPa. Infatti, queste cavità possono assorbire sia le molecole d'acqua presenti nell'aria circostante a pressione ambiente [9] sia Ar o Ne in condizioni di alta pressione.

In entrambi i casi l'occupazione della cavità disturba la formazione di legami a idrogeno. Le due situazioni si differenziano per pressione e natura dell'occupante. L'acqua distrugge i legami a idrogeno allontanando gli ioni H^+ e I^- e rilasciando metilammina (CH_3NH_2), causando la decomposizione del cristallo. Come già accennato il ruolo dell'alta pressione è quello di permettere l'interazione del mezzo di

$${}^3B = -V \frac{dP}{dV}$$

trasmissione (Ar o Ne) con l'occupante della cavità, consentendo quindi di incorporare il gas nella struttura. Tuttavia, la presenza del PTM non ha come unico effetto quello di stabilizzare la struttura, ma comporta anche una parziale amorfizzazione, come si evince dalla presenza di cerchi al posto di punti nelle sezioni dello spazio reciproco come si osserva nel pannello a destra della figura 4.3. Quest'ultimo fenomeno presumibilmente comporta anche una distorsione dei legami a idrogeno sulla superficie del cristallo, che presenta sempre dei difetti.

4.1.2 Differenze tra i due PTM

Sebbene il comportamento dei due mezzi di trasmissione presenti amorfizzazione per entrambi i tipi di PTM, ci sono alcune marcate differenze. Nel caso dell'argon, a differenza del neon, anche un cristallo HQ diventa irreversibilmente amorfo per pressioni maggiori di 3,6 GPa. In particolare, per il range 1-3 GPa, il cristallo può assorbire all'interno dello stesso volume una quantità circa doppia di argon rispetto a quella di neon. Perciò, la densità del cristallo contenente argon, aumenta più velocemente con la pressione. Da qui si evince anche che l'argon abbia un'interazione maggiore con gli occupanti rispetto al neon. Per la stessa ragione l'amorfizzazione del cristallo contenente Ar inizia a pressioni minori (~ 2 GPa) e risulta completa sopra a 3,6 GPa, mentre per il Ne, dato che ha un raggio atomico minore, sono richieste pressioni maggiori (~ 4 GPa) per raggiungere distanze sufficientemente piccole da poter interagire con la struttura. L'osservazione di strutture cristalline residue a pressioni fino a 20 GPa suggerisce che statisticamente ci siano configurazioni di Ne nella struttura, che conservano i legami a idrogeno nella cella unitaria. L'analisi delle distanze nelle catene I-Ar(Ne)-N-C può essere utile per capire la differente azione dei PTM sull'amorfizzazione. Le distanze Ne-N e Ar-N sono simili tra loro ($\sim 2\text{\AA}$). Nel caso dell'Ar questa distanza corrisponderebbe semplicemente alla distanza di legame, considerato il suo maggiore raggio atomico ($0,71\text{\AA}$) rispetto al Ne ($0,38\text{\AA}$). Si può dunque supporre che questa piccola distanza Ar-N determini una forte interazione con conseguente amorfizzazione al crescere della pressione. Per ottenere lo stesso effetto, gli atomi di Ne necessiterebbero di pressioni maggiori (almeno 4 GPa). Le configurazioni degli atomi di Ne vicino ai cationi di MA può essere differente in quanto, invece di formare legami con gli atomi di N, il Ne potrebbe stabilizzare la struttura Pb-I.

Un'ultima osservazione interessante è che, determinando lo spazio tra gli ottaedri PbI_6 , è possibile investigare le reazioni chimiche dei gas nobili, che sotto alta pressione guadagnano un'attività chimica. la loro capacità di formare legami aumenta con l'aumentare del raggio atomico. La piccola distanza inter-atomica nel presente esperimento suggerisce la presenza di Ne e Ar in configurazioni con legami Ne – MAPbI_3 e Ar – MAPbI_3 .

Capitolo 5

Conclusioni

L'esperimento presentato in questa tesi di laurea riporta le conseguenze strutturali dell'incorporazione dei due mezzi di trasmissione di pressione considerati (ovvero Ne e Ar) all'interno delle gallerie di MAPbI_3 ad alta pressione. Si possono riassumere i risultati nel seguente modo:

- La transizione di fase al primo ordine da tetragonale a pressione atmosferica a (pseudo) cubica avviene a diverse pressioni per i due PTM considerati e corrisponde a circa 0,1 GPa per il Ne e 1 GPa per l'Ar;
- Al di sopra di tali pressioni, gli atomi di gas nobile entrano nelle gallerie, perturbando i legami a idrogeno determinando quindi un graduale aumento dell'amorfezza, che inizia a circa 2 GPa per l'Ar e circa a 4 GPa per il Ne. E' stato osservato sperimentalmente come un cristallo di bassa qualità si amorfezza irreversibilmente, mentre un cristallo di qualità elevata preserva una parte cristallina fino a 20 GPa utilizzando il Ne come PTM;
- Dopo l'incorporazione di Ne nel reticolo cristallino e la conseguente perdita di metilammonio, il cristallo decompresso mostra una composizione $\text{Ne}_{0,96}\text{MAPbI}_3$ anche dopo quattro settimane dalla decompressione;
- Le misure effettuate con argon mostrano invece come l'utilizzo di questo gas nobile come PTM comporti una struttura $\text{Ar}_{1,4}\text{MAPbI}_3$ a 2,4 GPa e una completa e irreversibile amorfezza a circa 3,5 GPa;
- Le differenze tra neon e argon come PTM sono dovute al loro diverso raggio atomico e alla loro diversa capacità di interagire chimicamente nello spazio ristretto tra gli ottaedri di PbI_6 .

L'aver osservato che l'amorfezza del composto sia molto sensibile ai PTM suggerisce come interessante sviluppo futuro la possibilità di indurre e studiare reazioni chimiche dei gas nobili a regimi di alta pressione.

I risultati presentati in questa tesi si inseriscono all'interno di un progetto di ricerca più ampio, con prospettive future sia sperimentali che applicative. Infatti, da una parte l'utilizzo di procedure sperimentali simili a quelle descritte permetterà di studiare sia gli effetti dell'utilizzo di diversi gas nobili come PTM che il comportamento di altri tipi di perovskiti ibride sottoposte a regimi di altre pressioni; dall'altra,

l'intercalazione di gas nobili apre la possibilità di progettare e realizzare dispositivi resistenti agli agenti esterni.

Capitolo 6

Appendice

In questa appendice verranno analizzate le analogie e le differenze tra la diffrazione dei raggi X e dei neutroni, due radiazioni con comportamenti per certi aspetti simili, per altri molto diversi. Dopo aver introdotto le caratteristiche dei due diversi fasci di particelle, sarà presentato il loro comportamento in seguito all'interazione con la materia, soffermandosi in particolar modo sul fenomeno della diffrazione in presenza di un cristallo.

6.1 Raggi X

I raggi X vennero casualmente scoperti nel 1895 dal fisico tedesco Wilhelm Röntgen durante alcuni suoi esperimenti condotti sui raggi catodici, ovvero fasci di elettroni prodotti all'interno di un tubo catodico. Röntgen rimuoveva le fonti di luce durante i suoi esperimenti e oscurava la stanza, a causa del suo daltonismo. Dopo aver avvolto il tubo con un foglio di carta nero, si accorse che un altro foglio di carta sul tavolo, ricoperto di sale di platino e bario, fosse diventato luminoso. Il fisico dedusse che la fluorescenza fosse causata dall'emissione dei raggi invisibili che fuoriescono dal tubo. Dopo aver preso altri oggetti ed averli posti tra la traiettoria dei raggi emessi ed una lastra fotografica, notò che un'immagine di essi resta impressa sulla lastra: l'immagine del contenuto degli oggetti e della loro struttura interna. Chiamata la moglie, Anna Bertha Ludwig, le pose la mano tra il tubo e la lastra fotografica. L'allora sorprendente risultato, mostrato in Fig. 6.1 fu la vista dello scheletro della mano, con tanto di anello al dito: si può considerare la prima radiografia della storia. Data la natura "sconosciuta" della radiazione, Röntgen decise di chiamarli raggi X.

I raggi X sono quella porzione dello spettro elettromagnetico con lunghezza d'onda compresa approssimativamente tra 10 nm e 1 pm (scala atomica). I raggi X con lunghezza d'onda superiore a 0,1 nm sono chiamati raggi X molli mentre quelli con lunghezza d'onda minore sono chiamati raggi X duri. Questi ultimi si potrebbero confondere con i raggi gamma, dato che sono più energetici, ma vengono distinti da essi a seconda della loro origine: i fotoni X sono prodotti da variazioni dell'energia cinetica degli elettroni, mentre quelli gamma da transizioni e decadimenti all'interno di un nucleo atomico (origine nucleare), o dall'annichilazione tra un positrone ed un elettrone.

Dato che rappresentano una porzione dello spettro di radiazione elettromagnetica, i



Figura 6.1. Prima radiografia della storia, mano di Anna Bertha Ludwig, moglie di Röntgen.

raggi X sono costituiti da fotoni, i raggi X non hanno massa, sono dei bosoni di spin 1 e non posseggono momento magnetico di dipolo. Interagiscono con gli elettroni, in particolare con gli elettroni più interni dell'atomo.

Nel caso di raggi X generati tramite un tubo catodico, lo spettro dei raggi X può essere rappresentato come la distribuzione dell'energia totale dei fotoni X prodotti in funzione della loro energia al variare della tensione di alimentazione di picco. Lo spettro dei raggi X è costituito da

- uno spettro continuo, radiazione bianca o di bremsstrahlung (curva a campana);
- Uno spettro a righe di emissione, costituito da stretti picchi sovrapposti allo spettro continuo, detto radiazione caratteristica.

La radiazione caratteristica ha questo nome perché è caratteristica della sostanza di cui è fatto l'anodo e la posizione dei picchi dipende dal numero atomico della sostanza.

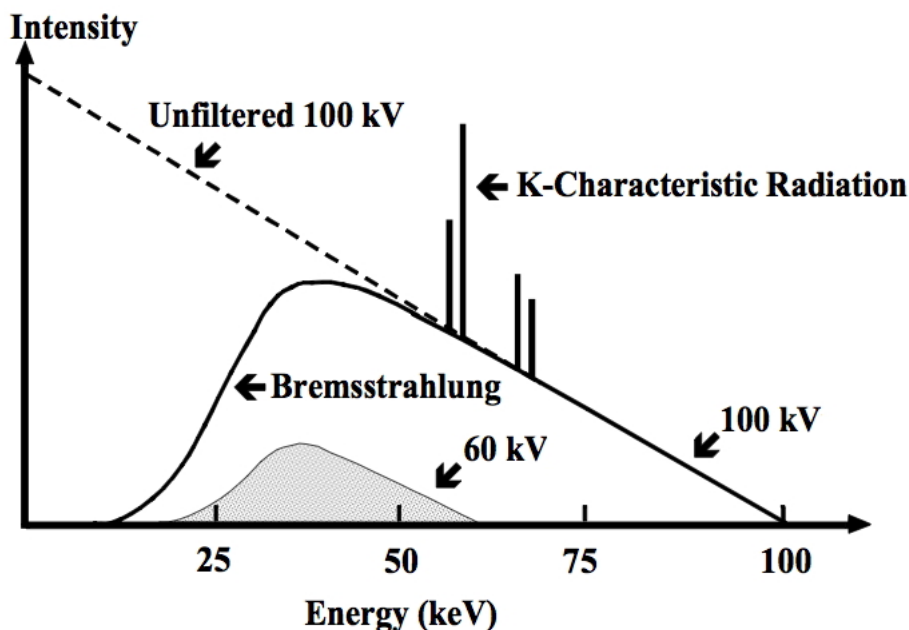


Figura 6.2. Spettro dei raggi X. La parte continua dello spettro rappresenta i raggi X provenienti dal fenomeno di "bremsstrahlung"; i picchi sono quelli relativi all'emissione di "radiazione caratteristica".

6.2 Neutroni

Il neutrone è una particella elettricamente neutra, di dimensioni subatomiche pari a 10^{-15}m , di massa di poco superiore a quella del protone (10^{-27}kg) e appartenente alla famiglia degli adroni. Insieme al protone è uno dei costituenti del nucleo atomico, dal quale viene emesso in molte reazioni nucleari.

La scoperta del neutrone avvenne ad opera di James Chadwick nel 1932. Egli bombardando sottili lamine di berillio con particelle α emesse dal polonio, scoprì che dal berillio venivano emesse delle radiazioni secondarie che non risentivano né di un campo elettrico né di un campo magnetico.

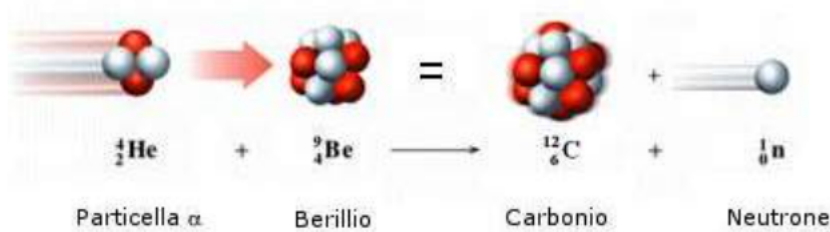


Figura 6.3. Esperimento con cui vengono scoperti i neutroni.

Ripetendo l'esperimento su altri materiali, dimostrò che tali particelle avevano tutte la stessa massa e che erano prive di carica, da cui neutroni. Per convincersi che non si trattasse di fotoni, pose una lastra di paraffina dopo il bersaglio di berillio e

vide che queste particelle erano in grado di provocare l'emissione di protoni da parte di quest'ultima. L'energia cinetica acquistata dai protoni liberati e misurata da Chadwick non era compatibile con l'interazione con raggi X, ma doveva avvenire con particelle dotate di una massa simile a quella dei protoni stessi. Infatti Chadwick, supponendo elastici gli urti tra le particelle e applicando il principio di conservazione delle quantità di moto, riuscì a calcolarne la massa: $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg.

Si può ottenere un flusso continuo di neutroni da un reattore nucleare con processi di fissione. L'energia dei neutroni emessi è tipicamente 1 MeV, troppo alta per fini pratici. I neutroni sono rallentati con dei moderatori (generalmente grafite, carbonio o acqua). Si possono distinguere tre diversi tipi di neutroni:

- neutroni caldi: moderati a $2000^\circ C$, 0,1-0,5 eV, 0,3-1 Å, 10000 m/s;
- neutroni termici: moderati a $40^\circ C$, 0,01-0,1 eV, 1-4 Å, 2000 m/s;
- neutroni freddi: moderati a $-250^\circ C$, 0-0,1 eV, 0-30 Å, 200 m/s.

Si possono ottenere neutroni anche per spallazione ¹ che consiste nel bombardamento con un protone di un bersaglio di piombo.

6.3 Diffrazione

Per esplorare la struttura dei cristalli, generalmente, si utilizza la diffrazione di onde che interagiscono con gli atomi e che hanno una lunghezza d'onda confrontabile con la separazione interatomica ($\sim 1\text{Å}$) dei cristalli. Come vedremo nelle prossime sezioni, i parametri interessanti che si possono ricavare utilizzando diffrazione di raggi X sono la dimensione della cella unitaria, la posizione dei nuclei entro la cella e la distribuzione di elettroni nella cella. Nel caso di diffrazione di neutroni invece si può determinare la struttura atomica o magnetica di un materiale. Il fascio incidente sul cristallo può essere di diversa natura; in genere si utilizzano fotoni e neutroni. Una radiazione di lunghezza d'onda maggiore non permetterebbe di risolvere i dettagli della struttura su scala atomica mentre una lunghezza d'onda molto minore verrebbe diffratta ad angoli troppo piccoli. Fissando dunque la lunghezza d'onda si può stimare l'energia che è necessario fornire al fascio incidente:

- Raggi X

L'energia di un fotone X è legata alla sua lunghezza d'onda da

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6.1)$$

dove $h = 6,62606957(29) \cdot 10^{-34} J \cdot s$ è la costante di Planck. In unità di laboratorio si ha

$$\lambda(\text{Å}) = \frac{12,4}{E(\text{keV})} \quad (6.2)$$

Dalla quale si ricava che per lo studio dei cristalli si richiedono fotoni di energia compresa tra 10 e 50 keV.

¹La spallazione è un processo in cui i frammenti di un materiale sono emessi da un corpo in seguito ad un impatto o ad una sollecitazione.

- Neutroni

L'energia di un neutroni è legata alla sua lunghezza d'onda di de Broglie secondo la seguente relazione

$$K = \frac{h^2}{2M_n\lambda^2} \quad (6.3)$$

dove $M_n = 1,675 \cdot 10^{-24}g$ è la massa del neutrone. In unità di laboratorio si ha

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{0,28}{\sqrt{E(\text{eV})}} \quad (6.4)$$

sono necessarie energie di circa 0,08 eV. I neutroni possiedono un momento magnetico che comporta la loro interazione con i momenti magnetici degli elettroni di un solido e sono dunque utili per studiare la struttura di cristalli magnetici. Nelle sostanze non magnetiche i neutroni interagiscono con i nuclei degli atomi che costituiscono la sostanza.

6.3.1 Legge di Bragg

Una semplice interpretazione degli angoli di deviazione dei fasci diffratti da un cristallo fu fornita da William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913. Si suppone che le onde incidenti siano riflesse specularmente, ovvero che l'angolo di incidenza sia pari a quello di riflessione, da piani paralleli di atomi nel cristallo, in cui ogni piano riflette una piccola parte della radiazione. Si è in presenza di fasci diffratti solamente quando le riflessioni dai piani paralleli interagiscono costruttivamente. Per semplicità si fa l'ipotesi di scattering elastico e si considera una serie di piani reticolari paralleli separati dalla stessa distanza d . La differenza di cammino per i raggi riflessi da piani adiacenti è $2d \sin \theta$ dove θ è l'angolo di riflessione del fascio uscente (mostrato in Fig. 6.4). Si ha interferenza costruttiva della radiazione riflessa da piani successivi quando la differenza di cammino è un numero n intero di lunghezze d'onda λ . La condizione per riflessione costruttiva della radiazione incidente risulta essere

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6.5)$$

che prende il nome di Legge di Bragg. Questa legge è una conseguenza della periodicità del reticolo spaziale.

La riflessione alla Bragg si può avere solamente per lunghezze d'onda $\lambda \leq 2d$. Questo è il motivo per cui non si può utilizzare la luce visibile.

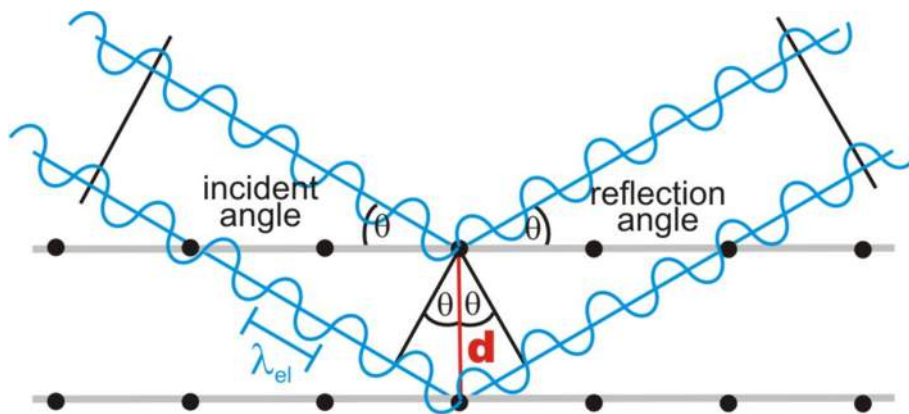


Figura 6.4. Legge di Bragg; d è la distanza tra i piani.

Affinché la legge di Bragg sia soddisfatta in un esperimento è necessario far variare la lunghezza d'onda incidente o l'angolo di incidenza e questo può essere fatto in modi diversi sperimentalmente mettendo a disposizione un intervallo continuo di valori di λ o di θ .

I metodi più noti sono:

- Metodo di Laue
In questo metodo l'orientazione del cristallo è mantenuta costante in un fascio di raggi X o neutroni con direzione di incidenza fissata, mentre viene variata la lunghezza d'onda incidente. Il cristallo seleziona e diffrange i valori discreti di λ per cui esistono piani con separazione d e angolo di incidenza θ che soddisfano la legge di Bragg.
- Metodo del cristallo rotante
In questo metodo un cristallo viene ruotato intorno a un asse fisso mentre il cristallo stesso è investito da un fascio di raggi X o neutroni monoenergetici. L'escursione dell'angolo θ porta piani atomici differenti in posizione per la riflessione.
- Metodo delle polveri
In questo metodo la radiazione monocromatica incidente colpisce un campione finemente polverizzato o un campione policristallino a piccoli granuli contenuto in un tubo capillare dalle pareti sottili. La distribuzione delle orientazioni dei microcristalli sarà quasi continua.

In cristallografia, per identificare le riflessioni sono usati gli indici di Miller dei piani. Un fascio corrispondente ad un valore di n ($n > 1$) può essere identificato come l' n -esimo ordine di riflessione dai piani $(h\ k\ l)$.

I piani paralleli degli atomi, intersecando la cella elementare, definiscono le direzioni e le distanze nel cristallo. Gli indici di Miller $(h\ k\ l)$ definiscono il reciproco delle intercette assiali. La direzione cristallografica, $[h\ k\ l]$, è il vettore perpendicolare a $(h\ k\ l)$. Il vettore d , o più correttamente il vettore d_{hkl} , indica la distanza dall'origine al piano $(h\ k\ l)$ ed è normale ad esso. Questo vettore di usa nella legge di Bragg per capire dove si osservano i picchi di diffrazione.

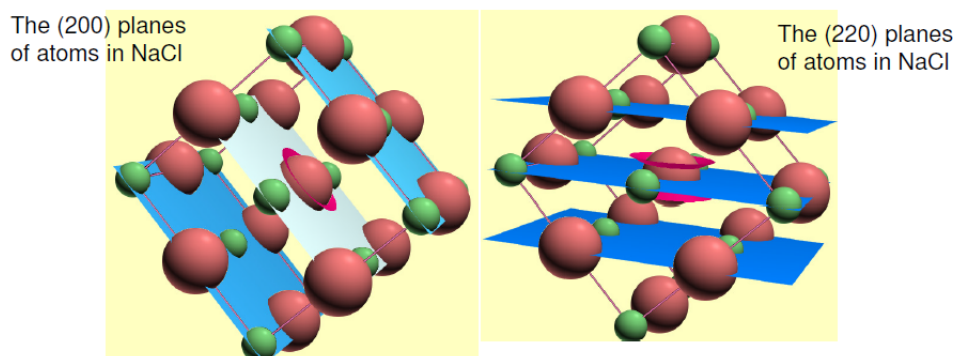


Figura 6.5. Cella di NaCl in cui si mettono in evidenza piani con indici di Miller differenti.

Particolarmente interessante risulta la differente lunghezza di scattering di raggi X e neutroni in funzione del numero atomico del materiale sul quale incidono; se ne riporta il grafico in Fig. 6.6.

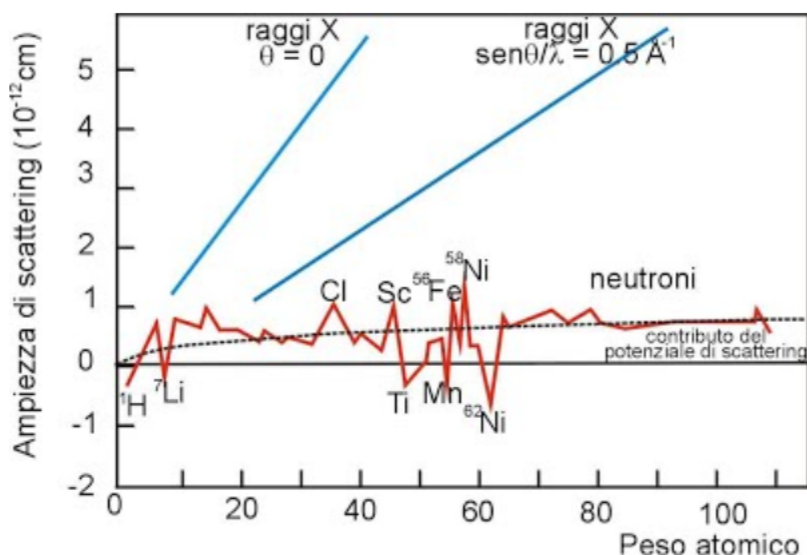


Figura 6.6. Lunghezza di scattering dei neutroni in funzione del numero atomico. La curva tratteggiata si riferisce alla diffusione da parte di una sfera rigida di raggio pari a quello del nucleo. La variazione irregolare di questa curva è imputata allo scattering risonante; questo succede quando l'energia è tale che, nel processo di scattering, un neutrone e un nucleo si possono combinare per formare un nucleo composto intermedio. Si riporta anche la lunghezza di scattering dei raggi X che è funzione di $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, dove θ è l'angolo di scattering e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X.

6.3.2 Reticolo di Bravais

In mineralogia e cristallografia, si definisce un cristallo ideale come una ripetizione spaziale infinita e regolare di identiche unità strutturali aventi la forma di paral-

lelepipedi. In generale si descrive la struttura di tutti i cristalli per mezzo di un unico reticolo periodico, attribuendo a ciascun punto reticolare un gruppo di atomi. Questo gruppo di atomi è chiamato base; la base è ripetuta nello spazio per formare il cristallo. Un cristallo ideale è composto da atomi disposti in un reticolo definito da tre vettori di traslazione fondamentali \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} in modo tale che la disposizione degli atomi abbia lo stesso aspetto se vista dal punto generico \mathbf{r} o da un punto $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ dove n_1 , n_2 e n_3 sono numeri interi arbitrari. L'insieme dei punti \mathbf{r}' definiti da tutti i valori interi n_1 , n_2 e n_3 definisce un reticolo. Un reticolo è una disposizione regolare e periodica di punti nello spazio. Questo risulta essere un'astrazione matematica: la struttura cristallina si forma soltanto quando a ciascun punto reticolare corrisponde identicamente una base di atomi (reticolo+base=struttura cristallina).

Si definisce reticolo di Bravais un insieme infinito di punti discreti con una disposizione geometrica che è sempre la stessa vista da qualsiasi punto del reticolo stesso. Nel caso di un sistema tridimensionale, il reticolo di Bravais può essere definito anche come l'insieme dei punti identificati dai vettori $\mathbf{r}' = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, con a_1 , a_2 e a_3 che indicano 3 vettori non appartenenti allo stesso piano e che vengono detti vettori primitivi. Nel 1848 il fisico e cristallografo francese, August Bravais (1811-1863), ipotizzò l'esistenza di soli 14 schemi fondamentali secondo i quali possono distribuirsi le particelle che formano il cristallo. I reticoli di Bravais si classificano in base alla forma della cella, dove ciascuna forma corrisponde ad uno dei sette sistemi cristallini, e alla presenza o meno di punti del reticolo al centro del corpo o delle facce di questa. I sette sistemi cristallini sono: cubico, tetragonale, ortorombico, monoclinico, triclino, esagonale e romboedrico (o trigonale). La centratura del reticolo può invece essere primitiva (P) (nessun punto oltre ai vertici della cella), a corpo centrato (I) (un punto al centro della cella), a facce centrate (F) (un punto al centro di ogni faccia) o con una faccia centrata (A, B o C) (un punto al centro delle due facce in una sola direzione).

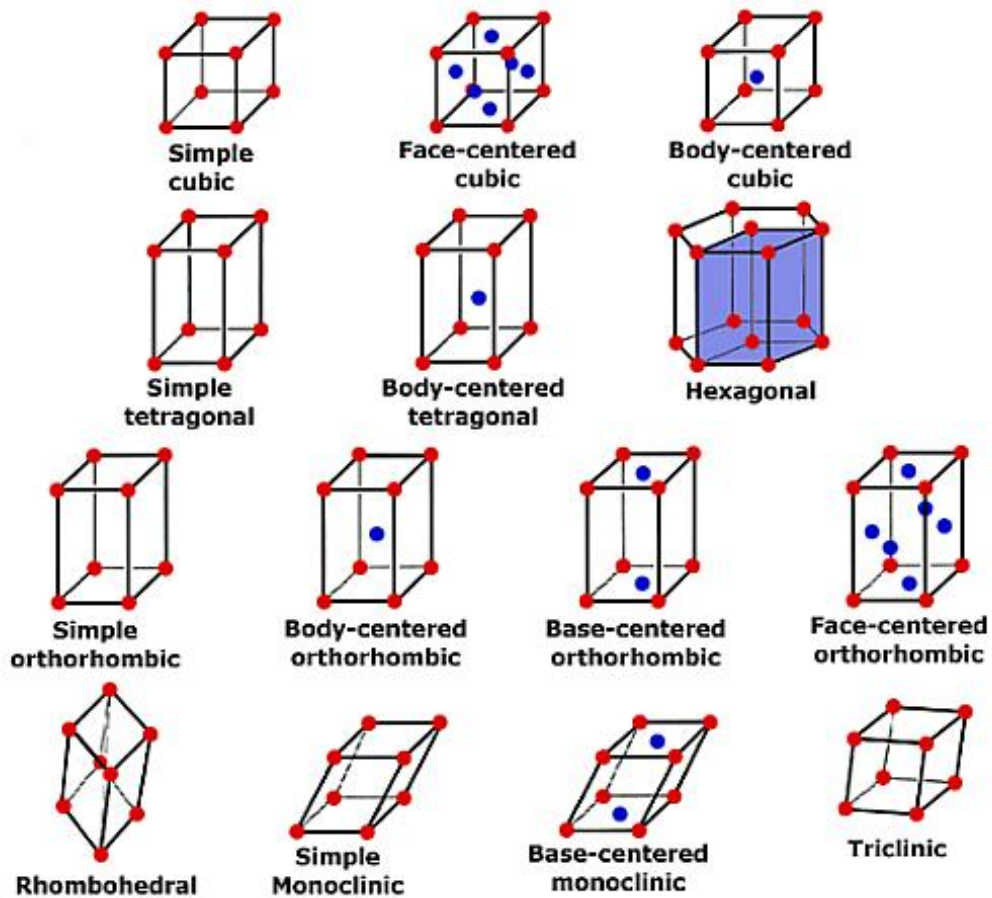


Figura 6.7. I 14 reticoli di Bravais.

6.3.3 Reticolo reciproco

Il reticolo reciproco del reticolo di Bravais è un concetto molto importante in geometria e in cristallografia. Questo consiste in un insieme di vettori \mathbf{k} che generano un reticolo di Bravais nello spazio dei momenti. L'onda piana il cui vettore d'onda sia \mathbf{k} ha la stessa periodicità del reticolo di partenza. Prendendo in considerazione un insieme di punti \mathbf{R} che costituiscono un reticolo di Bravais e un'onda piana definita come $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ si osserva che per alcuni valori del vettore \mathbf{k} l'onda ha la stessa periodicità del reticolo di Bravais. L'insieme dei vettori d'onda \mathbf{K} che descrive onde piane con la periodicità di un dato reticolo di Bravais si chiama reticolo reciproco. Tale condizione si può esprimere matematicamente come:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (6.6)$$

Poiché tale relazione deve valere per ogni \mathbf{r} segue che l'insieme dei vettori del reticolo reciproco soddisfa la relazione

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad (6.7)$$

per tutti i punti \mathbf{R} del reticolo di Bravais. Si può dunque associare, in maniera univoca, ad ogni reticolo di Bravais un reticolo reciproco. Quando si considera un

reticolo di Bravais assieme al suo reciproco, si definisce reticolo diretto. Il reticolo reciproco si può considerare come un reticolo di Bravais nello spazio dei vettori d'onda e pertanto si può esprimere

$$\mathbf{K} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (6.8)$$

dove m_i sono numeri interi e \mathbf{b}_i sono i vettori primitivi del reticolo reciproco. I vettori del reticolo reciproco hanno la dimensione di una *lunghezza*⁻¹. Considerando il caso di un reticolo infinito tridimensionale, indicando con a_1 , a_2 e a_3 i vettori primitivi, i vettori del reticolo reciproco (b_i) soluzioni dell'equazione 6.7 possono essere ricavati tramite le seguenti relazioni:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (6.9)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (6.10)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (6.11)$$

L'introduzione del reticolo reciproco è necessaria per ricavare la legge di Laue. Essa consiste in tre equazioni che rappresentano le condizioni di massima diffrazione. Indicando con \mathbf{k} il momento dell'onda incidente e con \mathbf{k}' il momento dell'onda scatterata si ha che $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ deve soddisfare le equazioni di Laue

$$\mathbf{a} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi q \quad (6.12)$$

$$\mathbf{b} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi r \quad (6.13)$$

$$\mathbf{c} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi s \quad (6.14)$$

con \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} versori degli assi del cristallo e q , r , s numeri interi; quindi $\Delta \mathbf{k}$ deve essere uguale ad un vettore qualsiasi del reticolo reciproco. [23]

La misura dello scattering elastico permette di determinare il reticolo reciproco, che, per quanto mostrato in precedenza, può essere impiegato per risalire direttamente alla struttura cristallina.

6.3.4 Fattore di forma

In fisica, il fattore atomico di forma o fattore atomico di scattering è la misura dell'ampiezza di un'onda diffusa da un singolo atomo. Questo fattore dipende dal tipo di scattering che a sua volta dipende dal tipo di radiazione incidente, tipicamente raggi X, elettroni o neutroni. La caratteristica comune ai diversi fattori di forma è che consistono nella trasformata di Fourier della distribuzione di densità spaziale dell'oggetto scatterante dallo spazio reale a quello dei momenti (noto come spazio reciproco). Per un oggetto a simmetria sferica la distribuzione di densità spaziale può essere espressa come funzione del raggio, $\rho(\mathbf{r})$, il fattore di forma si indica come $f(\mathbf{Q})$ ed è espresso come:

$$f(\mathbf{Q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3 \mathbf{r} \quad (6.15)$$

dove $\rho(\mathbf{r})$ è la densità spaziale del centro diffusore riferita al suo centro di massa $\mathbf{r} = 0$ e \mathbf{Q} è il momento trasferito. Il fattore di forma è importante in quanto compare nella formula dello scattering nel seguente modo:

$$I \propto N \delta(\Delta \vec{k} - \vec{K}) |f(Q)|^2 \quad (6.16)$$

dove N è il numero di centri scatteratori. Per i cristalli, i fattori di forma atomici sono usati per calcolare il fattore di struttura per un dato picco di Bragg del cristallo.

6.3.5 Fattore di forma per i raggi X

I raggi X sono scatterati dalla nube elettronica dell'atomo e quindi l'ampiezza della diffusione dei raggi X aumenta con il numero atomico Z degli atomi presenti nel campione. Da qui si evince che i raggi X non vedono gli atomi leggeri, come idrogeno e elio, bensì vedano atomi pesanti. Nel caso specifico di atomi H presenti in composti cristallini (sia organici che inorganici), poiché il protone "perde" l'unico elettrone quando forma un legame, questi atomi sono praticamente invisibili ai raggi X. Per i neutroni si ha un discorso differente, dato che essi interagiscono principalmente con i nuclei. Per lo scattering dei raggi X, $\rho(\mathbf{r})$ è la distribuzione di carica degli elettroni intorno al nucleo e il fattore di forma non è altro che la sua trasformata di Fourier. L'assunzione di distribuzione sferica è una buona approssimazione per la cristallografia dei raggi X. In generale il fattore di forma dei raggi X è complesso ma la componente immaginaria è significativa solo vicino alle zone di assorbimento. Si osserva che il fattore di forma $f(\mathbf{Q})$ dei raggi X per valori piccoli di \mathbf{Q} , momento trasferito, tende al numero atomico Z e decresce sulla dimensione dell'atomo. Una diffusione anomala dei raggi X, che comporta una variazione del fattore di forma vicino ad una zona di assorbimento, può essere uno strumento utile per andare a variare il potere scatterante di atomi specifici in un campione cambiando l'energia del fascio incidente di raggi X, così da investigare informazioni strutturali più specifiche.

6.3.6 Fattore di forma per i neutroni

Ci sono due diversi tipi di scattering per i neutroni con i nuclei e sono entrambi utilizzati nell'investigazione della struttura e della dinamica della materia condensata: diffusione nucleare e magnetica.

- **Lo Scattering nucleare**

di neutroni liberi da parte di un nucleo è mediato dalla forza nucleare forte. La lunghezza d'onda dei neutroni termici (alcuni Angstroms) e freddi (decine di Angstroms) generalmente usati per investigare i materiali, è 4-5 ordini di magnitudine maggiore della dimensione del nucleo (ordine di femtometri). I neutroni liberi viaggiano sotto forma di onda piana; per quanto riguarda la diffusione nucleare da parte di un nucleo, quest'ultimo agisce da seconda sorgente puntiforme e irradia i neutroni scatterati come onde sferiche. Questo fenomeno può essere visualizzato in termini classici con la legge di Bragg. In questo caso $\rho(\mathbf{r})$ è la distribuzione spaziale di densità del nucleo, che è un punto infinitesimale (funzione delta), relativamente alla lunghezza d'onda del neutrone. La funzione delta compone una parte dello pseudopotenziale

di Fermi, grazie al quale un neutrone libero e un nucleo interagiscono. La trasformata di Fourier della funzione delta è unitaria e perciò comunemente si dice che i neutroni "non hanno fattore di forma", infatti l'ampiezza di scattering \mathbf{b} non dipende da \mathbf{Q} . Finché l'interazione è nucleare, ciascun isotopo ha diversa ampiezza di scattering. Questa trasformata di Fourier è scalata dall'ampiezza dell'onda sferica che ha le dimensioni di una lunghezza. L'ampiezza di scattering che caratterizza l'interazione di un neutrone con un dato isotopo è chiamata lunghezza di diffusione \mathbf{b} . Questo parametro cambia in modo non regolare tra elementi vicini sulla tavola periodica e tra isotopi dello stesso elemento; può quindi essere determinato solo sperimentalmente.

- Lo **scattering magnetico** si riferisce all'interazione del momento magnetico dei neutroni con il momento magnetico proveniente dagli elettroni spaiati negli orbitali esterni degli atomi. Per lo scattering magnetico la distribuzione di carica spaziale $\rho(\mathbf{r})$ si riferisce a quella degli elettroni spaiati intorno al nucleo. Poiché questi orbitali hanno una dimensione generalmente comparabile con la lunghezza d'onda dei neutroni liberi, il fattore di forma assomiglia a quello dei raggi X. Comunque questo fattore di forma magnetico proviene soltanto dagli elettroni esterni degli atomi e non da quelli di core come nel caso dello scattering dei raggi X. Per questo motivo, al contrario di quanto visto nel caso dello scattering nucleare, lo scattering magnetico è ben distante dal poter essere considerato una sorgente puntiforme in quanto è ancora più diffusa dell'effettiva sorgente per la diffusione di raggi X e la risultante trasformata di Fourier (ovvero il fattore di forma magnetico) decade più rapidamente del fattore di forma dei raggi X. Un'altra differenza con la diffusione nucleare è che non dipende dall'isotopo ma dipende dallo stato di ossidazione dell'atomo.

La diffrazione di neutroni può essere discussa secondo le stesse linee della diffrazione di raggi X. Ciò che differenzia nettamente la diffrazione di raggi X e quella di neutroni è la natura degli elementi diffondenti: elettroni per i raggi X, i nuclei per i neutroni. L'entità della diffusione è misurata dall'area o *cross section* che il nucleo presenta al fascio e questa, in prima approssimazione, cresce regolarmente, ma lentamente, con il peso atomico dell'atomo (potential scattering). L'intensità diffusa per tale aspetto a tutti gli angoli è $4\pi R^2$ (R raggio nucleare). L'intensità diffusa entro un angolo solido unitario è allora R^2 e l'ampiezza di diffusione 'potenziale' è R . Un secondo aspetto rilevante nella diffusione dei neutroni è che quando un neutrone interagisce con un nucleo, quest'ultimo si trova in uno stato metastabile, che successivamente decade emettendo a sua volta un neutrone. Tale aspetto si sovrappone alla diffusione normale dovuta alle dimensioni nucleari ed il fattore totale di diffusione è:

$$b = R - \frac{K}{E_R} \quad (6.17)$$

in cui il termine $\frac{K}{E_R}$ costituisce la diffusione di risonanza ed E_R l'energia di risonanza che il neutrone deve avere per formare il nucleo composto. La combinazione dei due effetti dà luogo ad una variazione abbastanza casuale del potere diffondente attraverso il sistema periodico. In ogni caso, considerate le ridotte dimensioni del nucleo rispetto alla lunghezza d'onda incidente, il nucleo è per i neutroni un diffusore

puntiforme; perciò non si ha la dipendenza dall'angolo q (più precisamente da $\frac{\sin q}{l}$ che si registra invece per la diffusione dei raggi X da parte di un atomo). Un terzo aspetto da considerare risulta essere che non vi è una variazione del potere diffondente dei nuclei, da un estremo all'altro del sistema periodico, così ampia come quella che si riscontra per il potere diffondente degli atomi rispetto ai raggi X.

L'ampiezza di diffusione b è dell'ordine di $0,5 \cdot 10^{-12}$ cm.

Poiché il termine di 'risonanza' può essere più grande di R (termine di potenziale), è possibile avere ampiezze di diffusione negative per certi nuclei ($b < 0$). La diffusione per tali nuclei presenta uno sfasamento di 180° rispetto a quella di nuclei con $b > 0$.

Si vuole chiarire un altro aspetto caratteristico della diffrazione dei neutroni. Si considera, nella diffrazione di raggi X, il caso di N atomi situati ai nodi di un reticolo e si distinguono i due casi seguenti.

- Gli atomi siano identici, con fattore di scattering f ;
- Gli atomi sono di due tipi, casualmente distribuiti, e con fattore di scattering medio $|f|$.

Ovvero, nel caso di una distribuzione disordinata di due (o più) tipi di atomo (caso di una lega), accanto ai massimi di Bragg (diffusione coerente), corrispondenti ad una distribuzione ordinata di atomi con fattore di scattering $|f|$, si presenta anche un fondo continuo (diffusione incoerente), legato al disordine.

Questo aspetto si presenta in specifici casi nella diffrazione di raggi X mentre nella diffrazione di neutroni si presenta costantemente per diversi motivi: la presenza di diversi isotopi di uno stesso atomo, a ciascuno dei quali corrisponde un diverso valore di b e l'esistenza per ogni isotopo di più stati di spin.

Per nuclei atomici con numero di massa pari e carica pari, non vi è interazione con lo spin del neutrone, essendo nullo lo spin del nucleo. Se il momento angolare del nucleo è I , il neutrone ed il nucleo possono combinarsi con spin parallelo o antiparallelo, ottenendosi spin totali $I + \frac{1}{2}$ e $I - \frac{1}{2}$, con ampiezze di scattering b_+ e b_- . Le orientazioni di uno spin J sono $2J+1$; pertanto le due possibili combinazioni di spin ricorrono secondo frazioni $w_+ = \frac{I+1}{2I+1}$ e $w_- = \frac{I-1}{2I+1}$.

Ogni elemento è una miscela casuale di più isotopi e ciascun isotopo è una miscela di due varianti che combinano w_+ e w_- , con ampiezze di scattering b_+ e b_- . Nell'intensità di diffusione compare dunque anche un termine di incoerenza, importante nello scattering neutronico.

6.4 Magnetismo per i neutroni

6.4.1 Il modello Néel dell'antiferromagnetismo

Si osserva che a basse temperature diversi materiali magnetici posseggano una magnetizzazione in assenza di campi applicati. Questa magnetizzazione spontanea è dovuta all'allineamento dei momenti di dipolo permanenti magnetici e indica che ciascun dipolo risente dell'orientazione degli altri dipoli all'interno del materiale. La transizione in uno stato in cui i dipoli sono allineati determina un aumento del grado di ordine nel solido e una diminuzione di entropia. Il tipo più semplice di ordine

magnetico è quello ferromagnetico in cui tutti i momenti sono allineati paralleli fra di loro. L'antiferromagnetismo rappresenta invece la situazione opposta, ovvero la condizione in cui non ci sia una magnetizzazione spontanea perché una metà dei dipoli sono allineati in una direzione mentre l'altra metà è allineata nella direzione opposta.

L'orientazione parallela o antiparallela è determinata dal fatto che gli elettroni non accoppiati risentono di una interazione efficace, detta interazione di scambio, che è un effetto puramente quantistico che è la risultante della combinazione del principio di Pauli e della repulsione coulombiana. La risultante di questi due effetti quantistici è l'exchange energy, cioè un'energia che risulta diversa per stati con allineamento parallelo o antiparallelo. Se l'energia di scambio tra primi vicini è negativa allora prevale l'allineamento antiparallelo dei loro spin. In questo caso si protende verso un ordinamento in cui spin up e down sono alternati nella struttura e non c'è una magnetizzazione macroscopica se non sono applicati dei campi esterni. Il reticolo di atomi magnetici è diviso in due sottoreticoli identici, A e B, tali che nello stato ordinato il momento magnetico principale di A è antiparallelo a quello di B.

Néel generalizzò l'approccio del campo molecolare di Weiss all'antiferromagnetismo supponendo che gli atomi di un sotto reticolo subiscono un campo molecolare proporzionale alla magnetizzazione dell'altro sottoreticolo e di direzione opposta. Si riportano i campi effettivi dei due sottoreticoli:

$$B_{eff}^A = \mu_0(H - \lambda M_B) \quad (6.18)$$

$$B_{eff}^B = \mu_0(H - \lambda M_A) \quad (6.19)$$

dove M_A e M_B sono i contributi di ciascun sottoreticolo alla magnetizzazione totale $M = M_A + M_B$.

Queste equazioni possono essere derivate dall'Hamiltoniana di Heisenberg

$$H = - \sum_i \sum_{j \neq i} \mathcal{G}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (6.20)$$

con \mathcal{G} pari all'energia di scambio, che risulta essere diversa da zero solo se i, j sono primi vicini e si sa che i primi vicini del sottoreticolo A appartengono al sottoreticolo B. Una procedura analoga a questa usata nel caso ferromagnetico identifica il campo molecolare costante λ nella prima equazione come

$$\lambda = - \frac{4 \sum_{j \neq i} \mathcal{G}_{ij}}{N \mu_0 g^2 \mu_B^2} = - \frac{4z\mathcal{G}}{N \mu_0 g^2 \mu_B^2} \quad (6.21)$$

dove \mathcal{G} è l'energia di scambio dei primi vicini e z è il numero di primi vicini. Si nota che se \mathcal{G} è negativo, λ è positivo.

Per semplificare l'espressione si considera il caso in cui $S = J = \frac{1}{2}$ e $g = 2$; così facendo si ottiene:

$$M_A = \frac{N}{2} \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B_{eff}^A}{K_B T}\right) \quad (6.22)$$

$$M_B = \frac{N}{2} \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B_{eff}^B}{K_B T}\right) \quad (6.23)$$

Ad alte temperature si può usare l'approssimazione $\tanh(x) \approx x$ e ottenere dopo alcuni passaggi

$$M_A + \frac{\lambda C}{2T} M_B = \frac{C}{2T} H \quad (6.24)$$

$$M_B + \frac{\lambda C}{2T} M_A = \frac{C}{2T} H \quad (6.25)$$

dove $C = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{K_B}$ è la costante di Curie. Risolvendo queste equazioni si ottiene la magnetizzazione

$$M = M_A + M_B = \frac{C}{T + \lambda \frac{C}{2}} H \quad (6.26)$$

corrispondente alla suscettività

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + T_N} \quad (6.27)$$

in cui $T_N = \frac{\lambda C}{2}$.

Il punto di partenza dell'ordinamento magnetico si ha quando l'equazione della magnetizzazione ha una soluzione non banale in assenza di campo applicato. Questo richiede l'imposizione del determinante dei coefficienti a sinistra dell'equazione uguale a zero e dunque

$$1 - \frac{\lambda^2 C^2}{4T^2} = 0 \quad (6.28)$$

oppure

$$T = \lambda \frac{C}{2} \quad (6.29)$$

La temperatura iniziale dell'antiferromagnetismo, conosciuta come temperatura di Néel, è uguale a quella che appare nella formula di Curie per la suscettività modificata (T_N). La formazione di uno stato antiferromagnetico è confermato andando a sostituire l'equazione (6.29) nella (6.27), ricavando che le soluzioni non banali per cui $H=0$ devono soddisfare la condizione $M_A = -M_B$. Per temperature inferiori a T_N le equazioni (6.18), (6.19), (6.22) e (6.23) continuano ad avere una soluzione antiferromagnetica con $M_A = -M_B$ quando non sono applicati campi esterni; la magnetizzazione spontanea del sottoreticolo A soddisfa la relazione

$$M_A = \frac{N}{2} \mu_B \tanh\left(\frac{T_N 2M_A}{T N \mu_B}\right) \quad (6.30)$$

Poiché la magnetizzazione totale svanisce quando non ci sono campi è anche possibile definire una suscettività per un antiferromagnete nel suo stato ordinato.

6.4.2 Il caso del MnO

Lo scattering magnetico dei neutroni è calcolato trattando l'energia potenziale del neutrone nel campo magnetico degli elettroni come una perturbazione. Questo studio è complicato dalla presenza, in un esperimento, di scattering sia magnetico che nucleare. Per la determinazione della struttura magnetica il risultato importante è che lo scattering magnetico di un neutrone da parte di un atomo con un momento magnetico è descritto dal contributo $b_M = \pm p \sin \alpha$ per la lunghezza di scattering, in cui α è l'angolo tra il momento magnetico e il vettore di scattering \mathbf{K} . Il segno $+$ o $-$ dipende dall'orientamento dello spin ². Il coefficiente p è proporzionale al momento magnetico e al momento del neutrone.

In un cristallo paramagnetico i momenti magnetici presentano una disposizione random rispetto a \mathbf{K} ; anche α varia in modo casuale da atomo ad atomo così che la lunghezza totale di scattering per un neutrone varia casualmente tra $b+p$ e $b-p$, dove b è il contributo dello scattering nucleare alla lunghezza di scattering. Si è visto come per i raggi X, dato che l'onda incidente vede il cristallo come un reticolo composto di celle elementare ripetute, si ottiene una figura di diffrazione di Bragg con picchi ben definiti; poiché il contributo magnetico allo scattering cambia in modo casuale da atomo ad atomo, lo scattering magnetico non contribuisce all'ampiezza dei picchi di Bragg nei solidi paramagnetici. Lo scattering magnetico produce un'intensità neutronica finita tra i picchi di Bragg che variano regolarmente con l'angolo di scattering. Lo scattering magnetico da parte dei solidi paramagnetici è quindi detto incoerente ³. Tuttavia, in un cristallo ferromagnetico (o antiferromagnetico) l'ordine magnetico comporta delle simmetrie (magnetiche) che possono essere misurate tramite scattering di neutroni (dato che potranno essere prodotti dei picchi di diffrazione per interazione H-magnetica). Le caratteristiche principali dei picchi di Bragg derivanti da interazione ferromagnetica risultano sovrapposti ai picchi da scattering nucleare. Nei cristalli antiferromagnetici si hanno effetti più visibili dato che il valore di α è uguale e opposto per i momenti magnetici dei sottoreticolari; questo comportamento per un neutrone come due tipi diversi di atomo con le lunghezze coerenti di scattering $b + p \sin \alpha$ e $b - p \sin \alpha$. Questo risulta in una cella magnetica elementare che è generalmente più grande di una cella elementare chimica.

Per spiegare questo fenomeno si considera l'ossido di manganese MnO, che ha una struttura analoga al comune sale da cucina NaCl. MnO è antiferromagnetico con una temperatura di Néel pari a 120 K. La temperatura di Néel, T_N , è la temperatura al di sopra della quale un materiale antiferromagnetico diventa paramagnetico: vale a dire la temperatura a cui l'ordinamento macroscopico dei domini magnetici cristallini nel materiale viene distrutto. Si mostra in figura (6.8) il risultato di un esperimento di scattering neutronico su un composto in polvere di MnO a 80 K e a temperatura ambiente. Sotto la temperatura di Néel sono presenti nuovi picchi di diffrazione, in particolare un forte picco a 12° . Questo corrisponde a circa la metà dell'angolo di scattering del picco relativo al piano (1 1 1) che appare sia sopra che sotto T_N e questo indica lo scattering dai piani reticolare con due volte lo spazio dei piani (1 1

²Lo spin del neutrone può essere sia parallelo che antiparallelo alla direzione perpendicolare sia al vettore \mathbf{K} e al momento atomico.

³Una parte dello scattering nucleare potrebbe essere incoerente ad angoli compresi tra i picchi di Bragg.

1).

Questi risultati possono essere spiegati dalla Fig. 6.9 in cui i piani (1 1 1) alternati di Mn hanno momenti magnetici allineati in maniera opposta; i momenti nel piano (1 1 1) sono allineati ferromagneticamente tra di loro ma antiferromagneticamente nei confronti dei momenti dei piani vicini. A causa dell'orientazione opposta, gli atomi di Mn dei piani successivi hanno diverse lunghezze di scattering per i neutroni, e il massimo si può avere quando la differenza di fase tra piani successivi è solo π ; dunque il picco di diffusione a 12° in Fig. 6.8. Sotto T_N , il materiale diventa ferromagnetico e quindi si forma una cella magnetica con simmetria diversa rispetto alla cristallina il che si osserva sperimentalmente dalla comparsa di nuovi picchi di diffrazione, che sono dovuti appunto allo scattering di natura magnetica. Il passo reticolare della cella elementare magnetica risulta doppio rispetto a quello del reticolo cristallino. Inoltre è interessante notare che ad alte temperature gli ioni Mn non perdono il magnetismo, bensì questi non sono più ordinati e di conseguenza non si ha più lo scattering. La cella elementare magnetica al di sotto della temperatura di Néel ha una doppia dimensione lineare della celle elementare chimica come si evince dalla Fig. 6.9. Misurazioni precise con i raggi X, di risoluzione migliore rispetto a misurazioni con i neutroni, mostrano che la cella unitaria non è esattamente cubica sotto T_N ma è distorta lungo la direzione [1 1 1]. Questa evidenza sperimentale risulta essere consistente con la simmetria della struttura magnetica dedotta dalle misure sui neutroni.

Sebbene la determinazione della struttura magnetica venga fatta prevalentemente attraverso lo scattering dei neutroni, questo può essere determinato anche mediante i raggi X. In particolare si nota che i raggi X polarizzati circolarmente scatterati da un atomo dipendono debolmente dallo spin e dal momento angolare dell'atomo. Fasci di raggi X provenienti ad esempio da fonti di sincrotrone possono essere utilizzati a questo scopo. Anche se la radiazione nella direzione tangenziale del moto delle particelle è fortemente polarizzata nel piano dell'orbita del sincrotrone, raggi X polarizzati circolarmente di intensità molto minore sono emessi a piccoli angoli rispetto a questa direzione. L'intensità risulta sufficientemente alta per investigare la struttura magnetica.

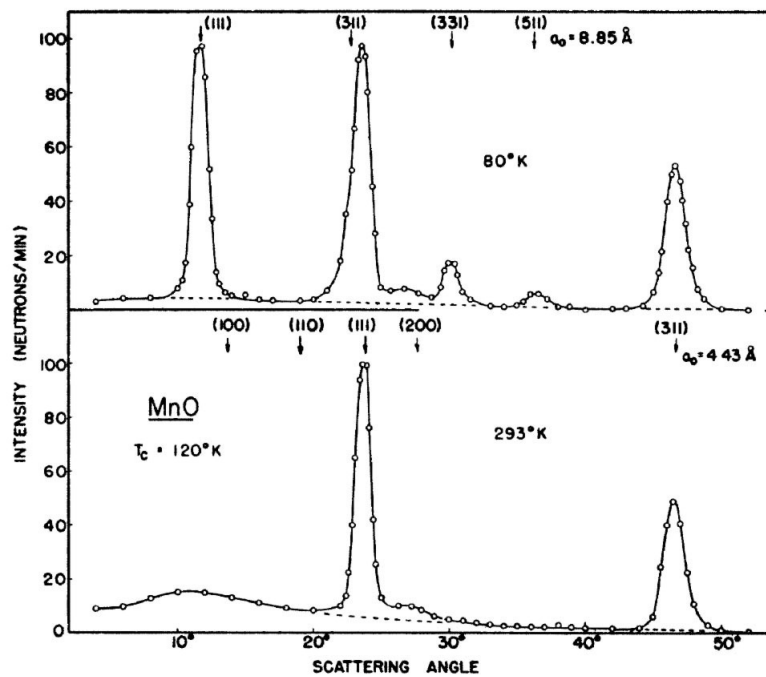


Figura 6.8. Diffrazione dei neutroni attraverso MnO in polvere sopra e sotto la temperatura di Néel di 120 K. Si nota in particolare la riflessione aggiuntiva a 12° , che è la riflessione (1 1 1) della cella elementare raddoppiata. [24]

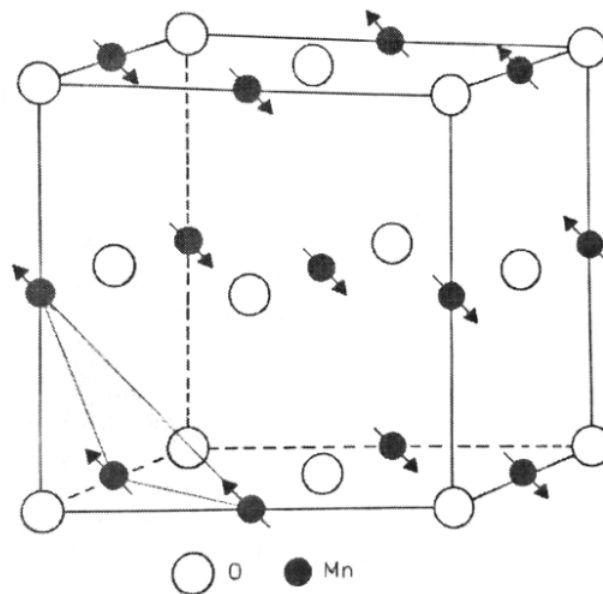


Figura 6.9. La struttura antiferromagnetica del MnO. La cella elementare magnetica ha una doppia dimensione lineare. Gli atomi di Mn hanno magnetizzazione diretta in modo opposto in piani alternati (1 1 1).

6.5 Riepilogo raggi X vs neutroni

La XRD può fornire informazioni riguardando la fase cristallina (una sorta di impronta digitale di un determinato materiale), la struttura geometrica e una analisi quantitativa della fase e delle dimensioni. La diffrazione dei neutroni invece è una tecnica complementare che permette di indagare elementi leggeri, registrando un'alta intensità delle riflessioni di Bragg ad alti angoli e la discriminazione degli elementi vicini.

Dato che la sezione d'urto dei raggi X è proporzionale al numero atomico Z , questi sono più sensibili ad elementi con un alto Z , mentre i neutroni quelli con uno Z piccolo. Particolarmente significativo è il caso dell'idrogeno, che può essere visto prevalentemente da fasci di neutroni. Per i raggi X l'intensità della diffrazione dipende dal momento trasferito Q , come si evince dal fattore di forma, mentre per i neutroni riescono a distinguere tra i vari isotopi mentre con i raggi X questo non è possibile.

Un'altra differenza importante è che con i raggi X si possono studiare campioni piccoli e utilizzare le DAC, a differenza dei neutroni che non possono essere focalizzati tanto quanto i raggi X.

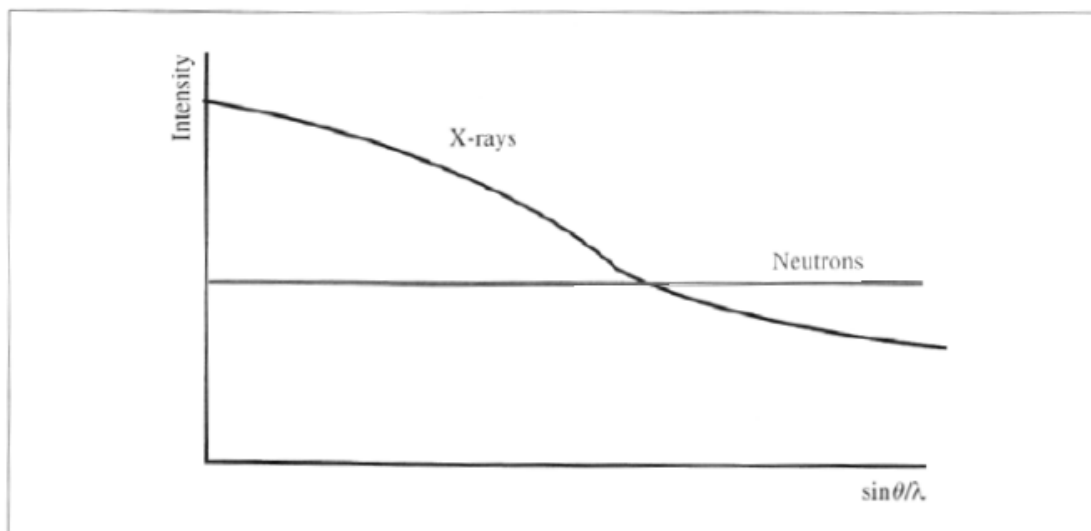


Figura 6.10. Variazione dell'ampiezza di scattering con l'angolo.

Bibliografia

- [1] A. Arakcheeva, V. Svitlyk, E. Polini, L. Henry, D. Chernyshov, A. Sienkiewicz, G. Girit, A. Glushkova, M. Kollár, B. Náfrádi, L. Forró, and E. Horváth. Pressure-induced transformation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: role of the noble-gas pressure transmitting media. *IUCrJ*, Submitted.
- [2] S. Murrone. Caratterizzazione e studio della stabilità di celle solari a base di perovskite mediante stress termici accelerati. Tesi di laurea magistrale, Università degli studi di Padova, 2016.
- [3] L. G. Tejuca and J. Fierro. *Properties and applications of perovskite-type oxides*. CRC Press, 2000.
- [4] A. B. Stambouli and E. Traversa. Solid oxide fuel cells (sofcs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and sustainable energy reviews*, 6(5):433–455, 2002.
- [5] Y. Mao, H. Zhou, and S. S. Wong. Synthesis, properties, and applications of perovskite-phase metal oxide nanostructures. *Material Matters*, 50(5.2):1–8, 2010.
- [6] R. S. Roth. Classification of perovskite and other ABO_3 -type compounds. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 58(2):75–88, 1957.
- [7] J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*, 13(4):1764–1769, 2013.
- [8] A. A. Bakulin, O. Selig, H. J. Bakker, Y. L. Rezus, C. Müller, T. Glaser, R. Lovrincic, Z. Sun, Z. Chen, and A. Walsh. Real-time observation of organic cation reorientation in methylammonium lead iodide perovskites. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(18):3663–3669, 2015.
- [9] A. Arakcheeva, D. Chernyshov, M. Spina, L. Forro, and E. Horváth. $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: precise structural consequences of water absorption at ambient conditions. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72(5):716–722, 2016.
- [10] M. T. Weller, O. J. Weber, P. F. Henry, A. M. Di Pumpo, and T. C. Hansen. Complete structure and cation orientation in the perovskite photovoltaic methylammonium lead iodide between 100 and 352 k. *Chemical Communications*, 51(20):4180–4183, 2015.

- [11] I. Swainson, R. Hammond, C. Soulliere, O. Knop, and W. Massa. Phase transitions in the perovskite methylammonium lead bromide, $\text{CH}_3\text{ND}_3\text{PbBr}_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 176(1):97–104, 2003.
- [12] D. P. Nenon, J. A. Christians, L. M. Wheeler, J. L. Blackburn, E. M. Sanehira, B. Dou, M. Olsen, K. Zhu, J. Berry, and J. M. Luther. Structural and chemical evolution of methylammonium lead halide perovskites during thermal processing from solution. *Energy & Environmental Science*, 9(6):2072–2082, 2016.
- [13] P. Whitfield, N. Herron, W. Guise, K. Page, Y. Cheng, I. Milas, and M. Crawford. Structures, phase transitions and tricritical behavior of the hybrid perovskite methyl ammonium lead iodide. *Scientific reports*, 6:35685, 2016.
- [14] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, 55:65–108, Jan 1983.
- [15] F. Capitani, C. Marini, S. Caramazza, P. Postorino, G. Garbarino, M. Hanfland, A. Pisanu, P. Quadrelli, and L. Malavasi. High-pressure behavior of methylammonium lead iodide (MAPbI_3) hybrid perovskite. *Journal of Applied Physics*, 119(18):185901, 2016.
- [16] A. Jaffe, Y. Lin, C. M. Beavers, J. Voss, W. Mao, and H. I. Karunadasa. High-pressure single-crystal structures of 3d lead-halide hybrid perovskites and pressure effects on their electronic and optical properties. *ACS central science*, 2(4):201–209, 2016.
- [17] T. Ou, J. Yan, C. Xiao, W. Shen, C. Liu, X. Liu, Y. Han, Y. Ma, and C. Gao. Visible light response, electrical transport, and amorphization in compressed organolead iodine perovskites. *Nanoscale*, 8(22):11426–11431, 2016.
- [18] S. Jiang, Y. Fang, R. Li, H. Xiao, J. Crowley, C. Wang, T. White, W. A. Goddard, Z. Wang, and T. Baikie. Pressure-dependent polymorphism and band-gap tuning of methylammonium lead iodide perovskite. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(22):6540–6544, 2016.
- [19] K. Wang, R. Liu, Y. Qiao, J. Cui, B. Song, B. Liu, and B. Zou. Pressure-induced reversible phase transition and amorphization of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *arXiv preprint arXiv:1509.03717*, 2015.
- [20] M. Szafranski and A. Katrusiak. Mechanism of pressure-induced phase transitions, amorphization, and absorption-edge shift in photovoltaic methylammonium lead iodide. *The journal of physical chemistry letters*, 7(17):3458–3466, 2016.
- [21] E. H. Snell, H. D. Bellamy, and G. E. Borgstahl. Macromolecular crystal quality. *Methods in enzymology*, 368:268–288, 2003.
- [22] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71(11):809, 1947.
- [23] C. Kittle. *Introduzione alla fisica dello stato solido*. Boringhieri, 1971.

-
- [24] C. Shull, W. Strauser, and E. Wollan. Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Physical Review*, 83(2):333, 1951.

Elenco delle figure

2.1	Struttura della cella elementare della perovskite CaTiO_3 : gli ioni Ca^{2+} e gli O^{2-} formano una cella CFC, (cubica facce centrate) con gli ioni di calcio agli angoli della cella elementare e gli O^{2-} nei centri delle facce; lo ione Ti^{4+} è nella posizione interstiziale ottaedrica al centro della cella.	4
2.2	Schema di distorsione per $t < 1$: la rotazione degli ottaedri BX_6 determina un passaggio da struttura cubica (a) a struttura ortorombica (b).	5
2.3	Distorsioni al variare di t . Lo spostamento dello ione B comporta una transizione ad una fase: (a) tetragonale, (b) romboedrica, (c) ortorombica.	6
2.4	Struttura della perovskite MAPbI_3 : metilammonio al centro della struttura, piombo al centro dell'ottaedro formato da atomi di iodio.	7
3.1	Cella ad incudine, DAC: nel pannello a sinistra è mostrata la cella a incudine impiegata nell'esperimento, mentre nel pannello di destra uno schema con i principi di funzionamento della DAC.	8
3.2	Cella a incudine, gasket compresso e forato al centro.	9
4.1	Variazione della struttura della cella unitaria all'aumentare della temperatura. Si passa da una simmetria ortorombica (fino a 161 K) a tetragonale a corpo centrale (fino a 330 K) fino ad arrivare alla simmetria cubica per temperature maggiori. A temperatura ambiente, 293 K, aumentando la pressione, si ottiene una struttura (pseudo)cubica a corpo centrale.	11
4.2	Influenza del PTM sulle trasformazioni a alta pressione. I dati sono relativi alla diffrazione a singolo cristallo con Ar e Ne (background in giallo) ottenuti nel lavoro. Lo spessore delle linee rossa e nera rappresentano schematicamente la presenza di una fase (pseudo) cubica o amorfa, rispettivamente. I dati riportati sono stati presi da: [15] e [16] per l'He, [17] e [18] per nessun PTM (none), [18] per l'olio di silicone (Si-oil), [19] per il PTM non specificato (Unknown), [20] per il propanolo. Lo spessore delle linee indica la quantità di campione nella data fase.	12

4.3	I diffrattogrammi-X di polveri mostrano la dipendenza dalla pressione della trasformazione del MAPbI_3 in presenza di Ne. In particolare, a sinistra i diffrattogrammi riportano le intensità in scala logaritmica per una migliore visualizzazione dei picchi meno intensi. A destra due sezioni nello spazio reciproco, con $l=0$ e $l=1$. Gli assi h , k e alcune riflessioni specifiche solo per le modificazioni tetragonali (in blu) e pseudo-cubiche (in rosso). Lo schema per $P=0,11$ GPa conferma la coesistenza di una fase tetragonale e una pseudo-cubica. I picchi di diffrazione dopo la decompressione sono uguali a quelli del cristallo puro iniziale.	13
4.4	Determinazione passo passo delle posizioni di MA e Ne nella struttura del cristallo del MAPbI_3 trasformato alle pressioni indicate. Le piccole sfere viola indicano gli atomi I definendo il piano della densità elettronica residua in (b) con zone positive (in rosso) e zone negative (in blu). (a) Frammento della struttura di PbI_3 senza altri atomi. (b) Mappa dell'intensità residua di elettroni calcolata dopo la sottrazione degli atomi di Pb e I che mostra dei massimi in corrispondenza delle posizioni di MA e/o Ne. (c) Frammento della struttura che comprende gli atomi trovati nel punto precedente.	13
4.5	Confronto tra inserimento degli atomi di Ne e Ar nella struttura nel cristallo a pressioni simili.	14
6.1	Prima radiografia della storia, mano di Anna Bertha Ludwig, moglie di Röntgen.	18
6.2	Spettro dei raggi X. La parte continua dello spettro rappresenta i raggi X provenienti dal fenomeno di "bremsstrahlung"; i picchi sono quelli relativi all'emissione di "radiazione caratteristica".	19
6.3	Esperimento con cui vengono scoperti i neutroni.	19
6.4	Legge di Bragg; d è la distanza tra i piani.	22
6.5	Cella di NaCl in cui si mettono in evidenza piani con indici di Miller differenti.	23
6.6	Lunghezza di scattering dei neutroni in funzione del numero atomico. La curva tratteggiata si riferisce alla diffusione da parte di una sfera rigida di raggio pari a quello del nucleo. La variazione irregolare di questa curva è imputata allo scattering risonante; questo succede quando l'energia è tale che, nel processo di scattering, un neutrone e un nucleo si possono combinare per formare un nucleo composto intermedio. Si riporta anche la lunghezza di scattering dei raggi X che è funzione di $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, dove θ è l'angolo di scattering e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X.	23
6.7	I 14 reticoli di Bravais.	24
6.8	Diffrazione dei neutroni attraverso MnO in polvere sopra e sotto la temperatura di Néel di 120 K. Si nota in particolare la riflessione aggiuntiva a 12° , che è la riflessione (1 1 1) della cella elementare raddoppiata. [24]	32

6.9	La struttura antiferromagnetica del MnO. La cella elementare magnetica ha una doppia dimensione lineare. Gli atomi di Mn hanno magnetizzazione diretta in modo opposto in piani alternati (1 1 1). .	32
6.10	Variazione dell'ampiezza di scattering con l'angolo.	32