

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Studio di stati fotoeccitati in nanoparticelle di
V-TiO₂ mediante scattering inelastico risonante di
raggi X**

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Simone Santucci

I Sessione
Anno Accademico 2015/2016

Abstract

La TiO_2 è uno dei materiali più studiati degli ultimi decenni. I motivi sono da ricercarsi nelle sue numerose applicazioni, possibili in molti campi come dispositivi fotovoltaici, depurazione da agenti inquinanti o filtraggio di raggi UV.

Per le celle elettrochimiche in particolare, il biossido di titanio offre molti vantaggi, ma non è privo di ostacoli. Il limite principale è lo scarso assorbimento dello spettro visibile, dovuto all'energy gap elevato (circa 3.2 eV). La ricerca da diversi anni si concentra sul tentativo di aumentare l'assorbimento di luce solare: promettenti sono i risultati raggiunti grazie alla forma nanoparticellare della TiO_2 , che presenta proprietà diverse dal materiale bulk.

Una delle strategie più studiate riguarda il drogaggio tramite impurità, che dovrebbero aumentare le prestazioni di assorbimento del materiale. Gli elementi ritenuti migliori a questo scopo sono il vanadio e l'azoto, che possono essere usati sia singolarmente che in co-doping.

In questo lavoro abbiamo realizzato la crescita di nanoparticelle di V- TiO_2 , tramite Inert Gas Condensation. La morfologia e la struttura atomica sono state analizzate attraverso microscopia a trasmissione (TEM), analizzandone la mappe tramite image processing.

Successivamente abbiamo studiato le proprietà di assorbimento ottico dei campioni, nello spettro visibile e nel vicino ultravioletto, attraverso il metodo della riflettanza diffusa, determinando poi il bandgap tramite Tauc Plot.

L'esperimento centrale di questo lavoro di tesi è stato condotto sulla beamline ID26 dell'European Synchrotron Radiation Facility, a Grenoble. Lì, abbiamo effettuato misure XANES, allo scopo di studiare gli stati fotoeccitati del materiale. L'eccitazione avveniva mediante laser con lunghezza d'onda di 532 nm.

Tramite gli spettri, abbiamo analizzato la struttura locale e lo stato di ossidazione del vanadio. Le variazioni indotta dal laser hanno permesso di capire il trasferimento di carica e determinare la vita media.

Indice

1	Biossido di titanio	4
1.1	Fasi cristalline	4
1.1.1	Rutilo	4
1.1.2	Anatasio	5
1.1.3	Brookite	6
1.2	Nanoparticelle e struttura elettronica	6
1.3	Vanadio come drogante.	8
2	Crescita campioni: Inert Gas Condensation (IGC)	11
2.0.1	Evaporazione	11
2.0.2	Nucleazione e crescita	12
2.1	Apparato sperimentale	13
2.2	Sintesi in laboratorio	15
2.3	Lista campioni	15
3	TEM e analisi mappe	17
3.1	Transmission electron microscopy	17
3.2	Analisi di Fourier per l'immagine processing	19
3.3	Misura distanza interplanare	21
3.4	Mappatura colorata	23
4	Misure ottiche	35
4.1	Principi teorici	35
4.1.1	Assorbimento ottico	35
4.1.2	Riflettanza diffusa e sfera integratrice	37
4.1.3	Kubelka-Munk e Plot di Tauc	38
4.2	Apparato sperimentale	41
4.3	Spettri di riflessione e di assorbimento	42
4.4	TAUC Plot	44
4.5	Stima del coefficiente di assorbimento	48
5	Analisi XANES	50
5.1	Spettroscopia di assorbimento raggi x	50
5.2	Sincrotrone	52

5.2.1	Ondulatori	53
5.2.2	Beamline ID26	54
5.3	Apparato sperimentale	56
5.3.1	Simmetria	56
5.4	Piani RIXS	58
5.5	Analisi dati	59
5.5.1	Analisi pre-edge	60
5.5.2	Edge e post-edge	62
5.5.3	Misure laser On-Off	63
6	Conclusioni	73
7	Bibliografia	75

Capitolo 1

Biossido di titanio

In questo primo capitolo descriveremo inizialmente le forme più comuni in cui si presenta la TiO_2 in natura, successivamente parleremo della struttura a bande e delle caratteristiche elettroniche. Infine analizzeremo l'inclusione del vanadio nella matrice, e come questo modifichi le proprietà del materiale.

1.1 Fasi cristalline

La TiO_2 esiste in tre fasi polimorfe: *rutilo*, *anatasio* e *brookite*.

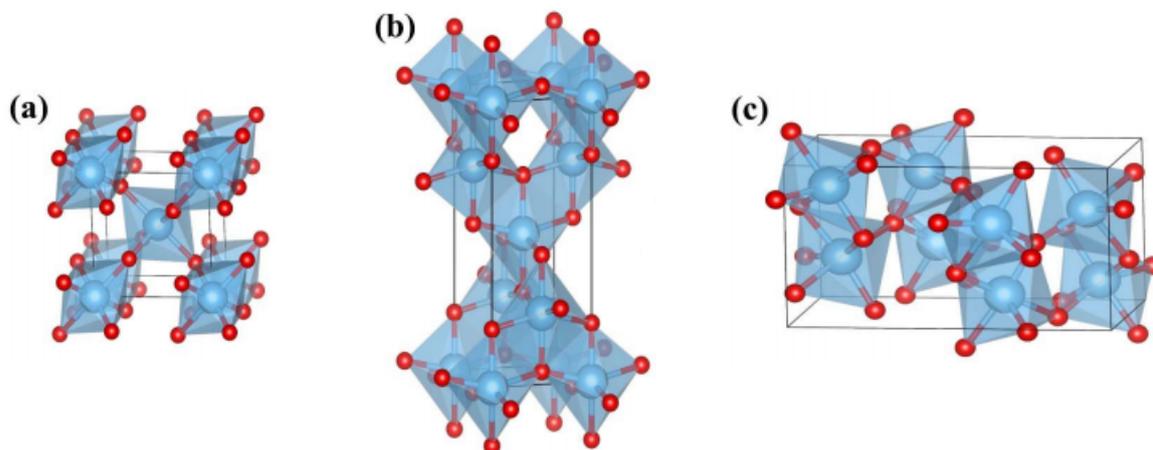


Figura 1.1: Cristalli di *a)* rutilo, *b)* anatasio e *c)* brookite.

1.1.1 Rutilo

In condizioni ambientali è la fase stabile, e quindi più favorita.

I parametri di cella sono: $a=4.594$, $c=2.958$ Å.

Sistema cristallino *tetragonale*, di classe ditetragonale dipiramidale. La simmetria del cristallo nel Sistema Hermann-Mauguin è $(4/m\ 2/m\ 2/m)$, o gruppo spaziale $P\ 4_2/mnm$

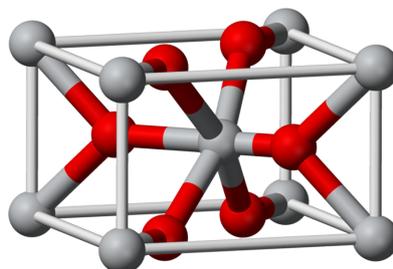


Figura 1.2: Cella unitaria del rutilo. Gli atomi di titanio sono grigi.

L'atomo di titanio è coordinato con sei atomi di ossigeno, di cui quattro sullo stesso piano, tramite legami equatoriali corti; gli altri due sono più lunghi e perpendicolari al piano. A sua volta l'ossigeno è coordinato a tre atomi di titanio, tramite un legame lungo e due corti, che si trovano sullo stesso piano (vedi figura 1.3).

1.1.2 Anatasio

Nell'anatasio gli atomi di titanio ed ossigeno hanno lo stesso numero di coordinazione del rutilo; è anch'esso un cristallo tetragonale e appartiene al gruppo spaziale $I4_1/amd$. La struttura è però deformata: la cella è grande $a = 3.793, c = 9.51\ \text{Å}$. I legami equatoriali sono più corti, quelli apicali più lunghi.

Quello che ne risulta è una distorsione della cella, che si allunga, aumentando il volume. La densità dell'anatasio è di conseguenza più piccola del 9%.

Viene prodotta sinteticamente in quantità, tramite il metodo *Sol-Gel*.

In condizioni ambientali è però un materiale metastabile, e quindi spesso si trasforma in rutilo.

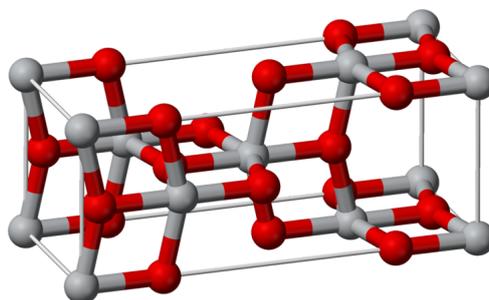


Figura 1.3: Cella unitaria dell'anatasio.

1.1.3 Brookite

E' la forma meno stabile e di difficile sintesi. A differenza delle altre fasi, è a forma ortorombica.

Gli assi della cella unitaria misurano $a = 5.4558, b = 9.1819, c = 5.1429$ Å, appartiene al gruppo spaziale Pcab.

Per quanto riguarda le applicazioni, è la forma meno usata tra le tre, quindi non la descriveremo oltre.

1.2 Nanoparticelle e struttura elettronica

Per applicazioni di fotocatalisi, abbiamo bisogno di un materiale in grado di condurre e catturare elettroni. Il fattore chiave della titania nelle prestazioni elettriche ed ottiche è la grande area superficiale, che, quando è alta, comporta una maggiore densità di stati localizzati [3]. Questi stati si trovano appunto nella superficie esterna, e possono fungere da trappole per elettroni foto generati.

Il band gap dell'anatasio è più grande di quello del rutilo (≈ 3.2 e ≈ 3.0 rispettivamente), ma presenta una più alta densità di stati localizzati e ad una ricombinazione di carica più lenta.

Le due fasi di solito sono ottenute tramite annealing della titania amorfa, che si cristallizza quando è sottoposta ad alte temperature (dai 400°C ai 700°C). La temperatura però può determinare una trasformazione da anatasio a rutilo; molti sono gli studi in cui si stima una temperatura critica in cui si ha la transizione [3], ottenendo risultati diversi in base alla crescita, al campione stesso, e all'atmosfera a cui è sottoposto (in generale dai 400°C ai 1200°C).

Un altro fattore importante è la dimensione dei grani cristallini. L'anatasio ha un'energia libera più alta, ma in vari studi si è constatato avere una minore energia superficiale [4]. Secondo questa ipotesi quindi, questa fase è favorita quando la particella (considerata sferica) è sotto un certo diametro. Una misura effettuata in [4], indica la dimensione critica a 14 nm.

Nella sintesi, possiamo ottenere le particelle tramite nucleazione e crescita. Il materiale si deposita e aumenta di dimensioni, fino a superare il diametro critico e trasformarsi in rutilo. E' quindi molto importante tenere sotto controllo il processo di sintesi.

Per quello che riguarda la struttura elettronica, il titanio è un metallo di transizione con configurazione esterna $4s^2 3d^2$. Nella forma di ossido però, esso è presente in forma di ioni Ti^{4+} , avrà quindi $4s^0 3d^0$. I livelli 3d e 4s compongono gran parte della banda di conduzione. Si ha inoltre uno split energetico ed una degenerazione di livelli, dovuti al campo cristallino: come possiamo vedere in figura 1.5 il livello 3d si divide in orbitali doppiamente degeneri e_g ($d_{x^2-y^2}, d_z^2$) e triplamente degeneri t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}).

La banda di valenza invece è formata in gran parte dagli orbitali 2p dell'ossigeno, fortemente ibridizzati con 3d del Ti.

Come già detto l'energy gap dell'anatasio è di 3,20 eV, quello del rutilo 3,03 eV che corrispondono ad una lunghezza d'onda di 487 nm e 427 nm; questa è la lunghezza d'onda che consente ad un elettrone di passare in banda di conduzione tramite l'effetto fotoelettrico.

Per un'applicazione di tipo cella solare, però, queste rappresentano solo una piccola percentuale della radiazione disponibile in natura (circa il 4%) , ne consegue un importante ostacolo per l'uso della TiO_2 in questo frangente.

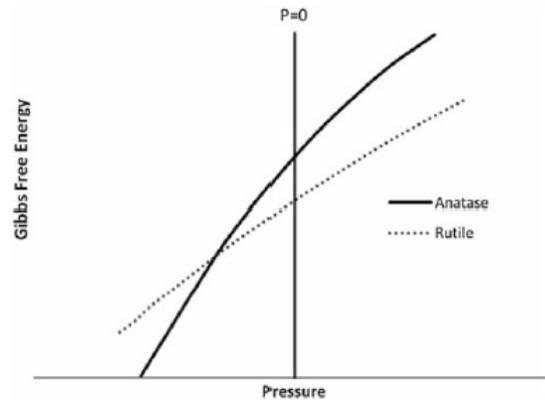


Figura 1.4: Energia libera delle due fasi, in funzione della pressione, a $T=T_a$. Notare che per pressioni positive, è sempre favorito il rutilo.

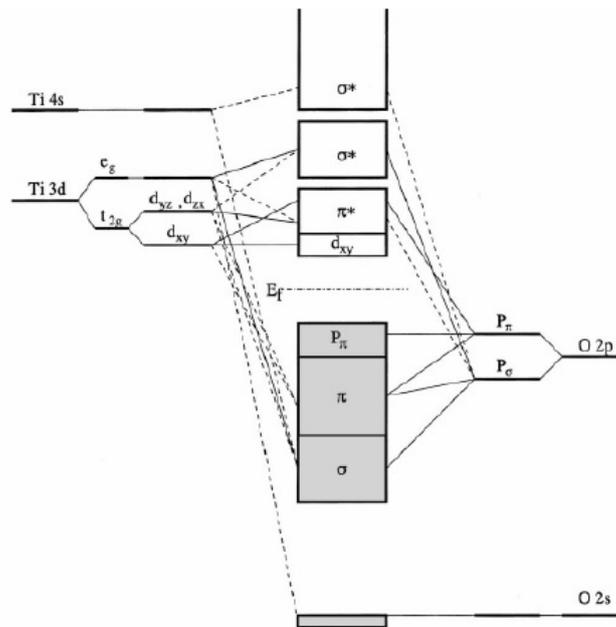


Figura 1.5: Diagramma a bande della TiO_2 . In *a*) vediamo i livelli degli orbitali atomici di Ti e O. *b*) split dovuto al campo cristallino e *c*) banda di valenza (in grigio) e di conduzione (bianca).

Infine, si ritiene che il rutilo abbia un energy gap di tipo diretto, mentre l'anatasio di tipo indiretto, ed è quindi preferito dato il minor tasso di ricombinazione elettrone-lacuna; i dettagli di queste due transizioni verranno descritti in seguito.

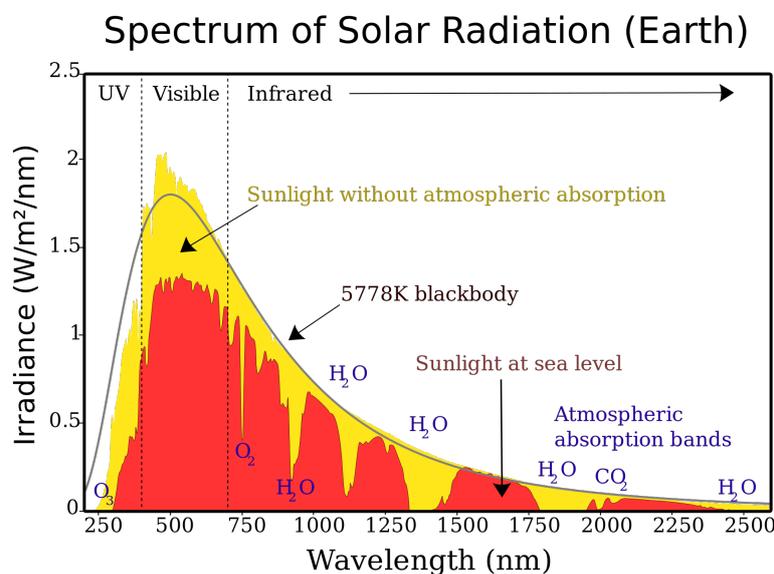


Figura 1.6: Spettro della radiazione solare. Il biossido di titanio si pone nel grafico vicino al limite con i raggi UV.

1.3 Vanadio come drogante.

Il drogaggio con vanadio è uno dei metodi più usati per aggirare il problema del bandgap. Essendo l'elemento immediatamente successivo al titanio nella tavola periodica, esso va a modificare la struttura cristallina in modo marginale. Il composto avrà le stesse proprietà della titania. I nanomateriali inoltre, sopportano una maggiore distorsione cristallina.

Secondo vari studi (ad esempio [7]), il vanadio è altamente solubile nel titanio, tanto che dopo numerose misure di diffrazione da raggi X, non si è trovata traccia degli ossidi più comuni di V.

La dimensione delle nanoparticelle viene influenzata dal drogaggio [8]: il vanadio infatti sembra impedire la crescita eccessiva di cristalli, che saranno in media più piccoli rispetto all'ossido di titanio puro. Il vantaggio che ne consegue è un più alto rapporto superficie/volume.

Sono presenti anche svantaggi: il vanadio infatti favorisce la trasformazione da anatasio a rutilo [8], come si è visto tramite XRD. Ad alte percentuali di drogante i picchi relativi al rutilo sono molto più intensi.

Dal punto di vista elettronico, il vanadio in titanio è un'impurezza di tipo *n*. Il livello di Fermi si sposta verso la banda di conduzione e si creano degli stati localizzati. Il miglioramento dell'attività fotocatalitica inoltre è dovuta alla presenza dello ione V⁴⁺: esso si sostituisce perfettamente nella matrice della titania, ponendosi in modo sostitutivo al posto di un Ti⁴⁺, e funge da trappola sia di elettroni (riducendosi in V³⁺ sia di lacune (ossidazione in V⁵⁺).

La percentuale più utile di impurità è però ancora argomento di dibattito: alte concentrazioni sembra che portino ad un eccesso di ricombinazione di cariche, peggiorando così le prestazioni fotocatalitiche. Il drogaggio con vanadio comporta un maggiore assorbimento di

luce nell'intervallo del visibile. Queste caratteristiche dipendono molto dal metodo di sintesi, non c'è quindi una condizione di vantaggio o svantaggio assoluto.

grazie alla creazione di stati localizzati all'interno dell'energy gap, la soglia di assorbimento diminuisce, e l'assorbimento sotto luce visibile incidente diventa più efficiente.

Nel nostro caso abbiamo effettuato un *high doping*: un drogaggio cioè, molto pesante. La percentuale di vanadio è dal 3% al 6%. In questi casi non possiamo più considerare gli atomi V disaccoppiati; è possibile infatti che le loro funzioni d'onda si sovrappongano. La conseguenza è che per il drogante, non avremo più un livello discreto nel diagramma energetico, ma una banda vera e propria (figura 1.7): questo effetto prende il nome di *transizione di Mott tra semiconduttore e metallo*. Inoltre, dato che la concentrazione di impurità non è costante, è presente una coda di banda. La formazione di una banda di impurità porta alla diminuzione dell'energia di transizione. La densità critica alla quale avviene questo effetto può essere stimata tramite il criterio di Mott: si crea la banda quando la distanza media tra impurezze è uguale circa al raggio di Bohr:

$$2a_D \approx \frac{3}{2\pi} N_c^{1/3} \quad (1.1)$$

Dove a_D è il raggio di Bohr, $\frac{3}{2\pi}$ è il termine che descrive la casualità di distribuzione delle impurezze. N_c è la loro densità.

Una volta formata la banda, questa si allarga, fino a sovrapporsi alla banda di conduzione. Questo determina un ingente abbassamento del gap energetico, dato che di fatto, la banda di impurezze diventa l'inizio della BC.

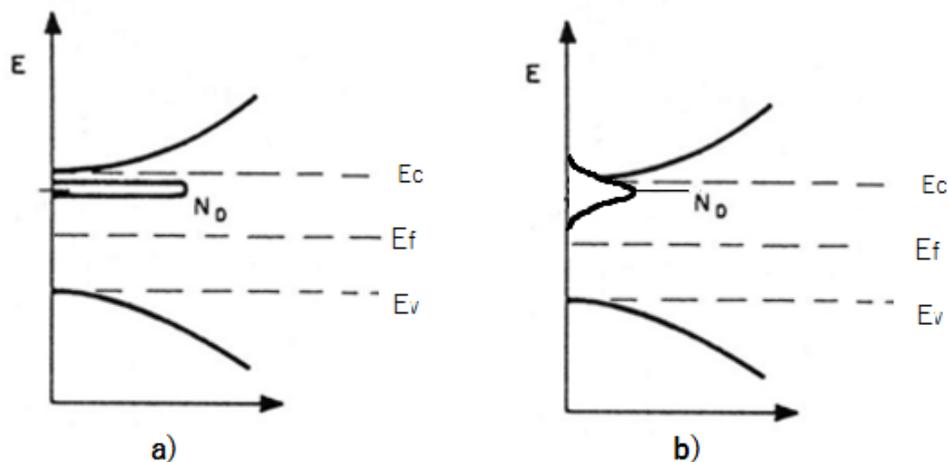


Figura 1.7: a) livelli energetici in condizione di doping classico: i livelli dei donori sono discreti e vicino alla banda di conduzione. b) high doping: si crea una banda dovuta alle impurità, che si sovrappone alla banda di conduzione, formando un overlap.

Dopo queste considerazioni quindi dobbiamo tenere bene a mente, che è molto importante il metodo di sintesi. Noi abbiamo scelto un'alta densità di impurezze, così da avere un energy gap più leggero e un range di assorbimento ottico più ampio e spostato sul visibile, al fine di analizzare meglio possibili stati foto-eccitati.

Capitolo 2

Crescita campioni: Inert Gas Condensation (IGC)

I processi per la sintesi di materiali nanostrutturati sono molto vari, e possiamo suddividerli in due grandi categorie. Le tecniche *bottom-up*, nelle quali le nanoparticelle sono sintetizzate utilizzando come precursori atomi o molecole. Appartengono a questa categoria la Chemical Vapour Deposition e quella da noi utilizzata (IGC). Della filosofia opposta è il metodo *top-down*, nel quale materiali grandi rispetto alla scala nanometrica, vengono ridotti fino alle dimensioni desiderate: un esempio è la nanolitografia, Sol-Gel method e il Ball Milling.

La Inert Gas Condensation è anche definita come tecnica ad alta temperatura, come Aerosol e le sintesi in fiamma.

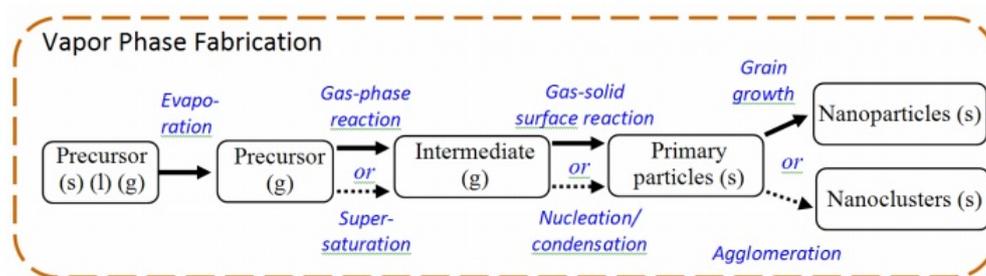


Figura 2.1: Schema delle fasi della tecnica bottom-up di condensazione da vapore. [9]

Come vediamo in figura, otteniamo il precursore dall'evaporazione di un materiale, in seguito in base al processo da noi desiderato potrà reagire con l'atmosfera di gas apposito (in tal caso si ha una Reaction Gas Condensation RGC) o condensare per supersaturazione. Infine il materiale si deposita e cresce.

2.0.1 Evaporazione

Inizialmente si riscalda per effetto Joule il composto macroscopico (in un'atmosfera di alto vuoto $\approx 10^{-7} Torr$), fino ad arrivare a temperature di evaporazione.

A questo punto rilasciamo nel sistema un flusso di gas inerte (nel nostro caso He) che indirizzerà le particelle verso il sito di raccolta.

Questa è una fase molto delicata dal punto di vista pratico. L'inserimento del gas deve essere attentamente regolato se si vuole mantenere un buon vuoto.

2.0.2 Nucleazione e crescita

Questa è la parte dove effettivamente si formano le nostre nanoparticelle. Il ruolo del gas inerte è duplice: oltre a fungere da vettore infatti, esso raffredda gli atomi in transito facilitando una condizione di supersaturazione.

In questo stato il vapore subisce una transizione di fase: si creano le nanoparticelle per nucleazione omogenea.

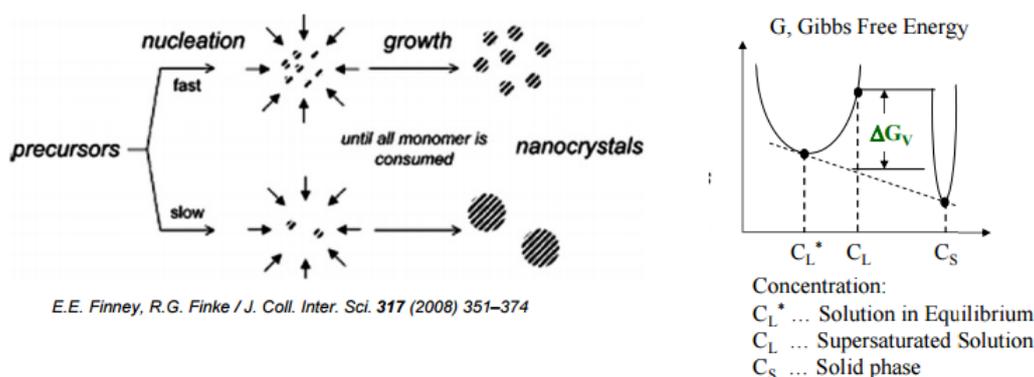


Figura 2.2: a) crescita per nucleazione. b) schema dell'energia libera durante la transizione di fase.

Possiamo descrivere brevemente il processo attraverso il bilancio energetico del cluster:

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Dove il primo termine negativo è un termine di volume, con ΔG_v driving force della transizione, cioè la differenza tra le energie libere di bulk delle due fasi; il secondo è il termine positivo di superficie. [2.1]

Il processo inizialmente è molto veloce e sarà favorito fino ad una dimensione massima delle particelle (determinata dalle condizioni sperimentali), oltre la quale non sarà più conveniente la crescita.

In seguito si hanno altri due fenomeni simili, che fanno crescere ulteriormente le nanoparticelle. La prima è la *coalescenza*, l'effetto per il quale due particelle calde, si fondono insieme se vengono a contatto: questo comporta una diminuzione di energia libera superficiale e di velocità. Con l'aumento delle dimensioni, questo effetto cala.

Successivamente si ha l'*agglomerazione*, nella quale si formano grandi aggregati di nanoparticelle, a bassa densità. La figura 2.3 rende l'idea di ciò che avviene

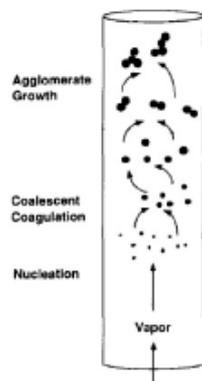


Figura 2.3: I fenomeni in successione che, durante l'evaporazione, comportano la formazione di nanoparticelle.

Ora i nanocristalli si sono in parte agglomerati e raffreddati, avranno quindi una minore energia cinetica e aderiranno al cilindro raccogliatore. Gli strati che si formano saranno discretamente ordinati e a basse densità. Il rate di crescita è inizialmente costante, per poi calare nelle parti finali dell'evaporazione.

2.1 Apparato sperimentale

L'apparato IGC, schematizzato in figura 2.4 è composto da due camere da vuoto: la prima, quella più grande, è adibita all'evaporazione dei composti, la seconda alla raccolta delle polveri (questa non verrà spiegata perchè non è stata utilizzata nelle nostre sintesi).

La camera di evaporazione è formata dalla lega d'acciaio *NANO-A-2L-2-S Thermionics*. Di forma cilindrica, è alta 69 cm, con diametro di 45 cm e lavora a una pressione di $\approx 10^{-7}$ Torr. E' collegata ad una pompa rotativa di portata massima $5.7 \text{ dm}^3/\text{s}$, ed una turbo molecolare a $300 \text{ dm}^3/\text{s}$. Le pompe sono connesse alla camera tramite valvole indipendenti, e connesse tra loro con un terzo contatto: è possibile quindi attivare solo una di esse o farle lavorare in serie.

I decetor della pressione sono due Pirani *Varian ConvecTorr p-type*, e due Inverted Magnetron Gauge (IMG); i primi arrivano a circa 10^{-3} Torr, gli altri si spingono fino gli 10^{-11} Torr. Per il controllo dell'immissione di gas ci serviamo inoltre di un sensore di pressione capacitivo *Varian ceramical CDG gauge*.

Durante la condizione di ultra alto vuoto (oltre ai 10^{-7} Torr), possiamo mettere la camera in comunicazione di uno spettrometro di massa a quadrupolo, con il quale verifichiamo la presenza di specie gassose residue nel sistema.

All'interno della camera si possono posizionare due crogioli di tungsteno, su cui verrà posto il campione da evaporare. Ogni crogiolo è collegato a due elettrodi in rame elettrolitico, alimentati da due generatori di corrente alternata *Thermoionics HCPS 8*, con una corrente massima di 500 A. Durante la sintesi si riscalda il crogiolo con il campione, che fonde ed evapora, il

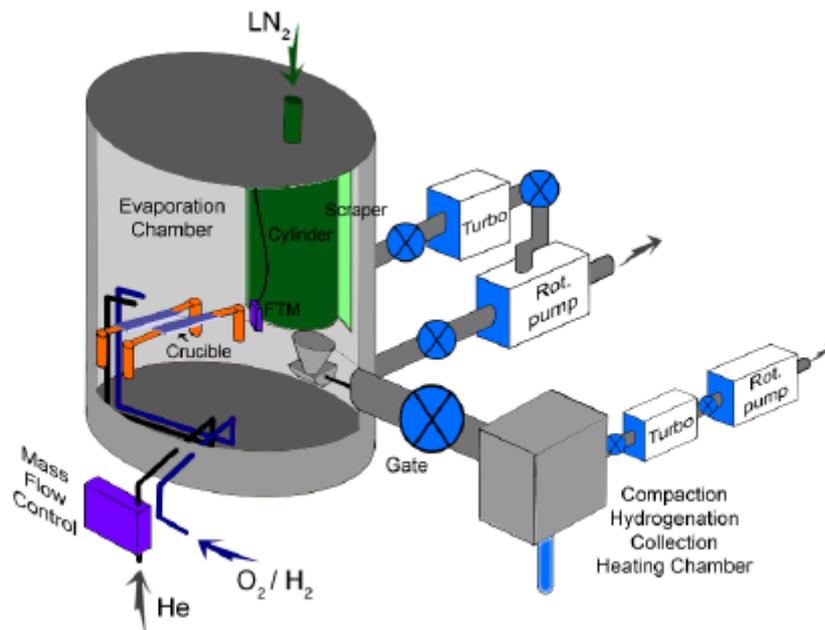


Figura 2.4: Schema dettagliato dell'impianto IGC [11]. all'interno della camera principale possiamo vedere il cilindro, dotato di lama per la raccolta delle polveri. Vicino ad esso è posta la bilancia FTM, usata per determinare lo spessore del materiale depositato. Sono rappresentate inoltre le valvole dei gas che possiamo immettere nella camera e come sono disposti rispetto al crogiolo. Infine possiamo vedere le valvole (i cerchi blu con una X) per il controllo delle pompe, che possono essere anche poste in serie.

tungsteno non subisce questo effetto data l'alta temperatura di fusione. Gli elettrodi inoltre sono raffreddati da un flusso d'acqua che percorre un circuito esterno.

Per la realizzazione del flusso di gas inerte si utilizza un controllore di flusso *EL-FLOW*. All'occorrenza possiamo usare un secondo canale, con il quale immettiamo in camera un gas reattivo (nel nostro caso O_2).

Le particelle, una volta evaporate, diffondono all'interno della camera. Lo strumento di raccolta è un cilindro d'acciaio (30,5 cm di altezza e 15 cm di diametro), messo in rotazione sul proprio asse da un motorino esterno. Durante la sintesi utilizziamo azoto liquido per raffreddare il cilindro. Il gradiente di temperatura genera un flusso opposto di particelle e così le attira al cilindro: questo è l'effetto di termoforesi.

E' molto importante la bilancia *Edwards - Film Thickness Monitor FTM7*, posta vicino al cilindro, grazie alla quale sappiamo in tempo reale lo spessore del materiale e il rate di deposizione.

Il set-up è controllato sia manualmente, sia con un pc tramite un programma Labview creato appositamente.

2.2 Sintesi in laboratorio

In questo lavoro abbiamo sintetizzato diversi campioni in presenza di flusso di gas inerte (He), e alcuni con gas reattivo (O_2). Il set-up è lo stesso per entrambi i casi.

Nel caso si preferiscano dei film sottili invece che polveri, si attaccano i substrati direttamente al cilindro, che lasceremo fermo per tutta la durata del processo.

I campioni nascono da una miscela di polvere di titanio e vanadio commerciali (rispettivamente: *Alfa Aesar 41545, 99.9%, 150 mesh* e *Alfa Aesar 12234, 99.5%, 325 mesh*). I composti vengono messi sul crogiolo e, in seguito, si avvia l'impianto da vuoto, che in circa 24h abbassa la pressione della camera, fino a $10^{-6} - 10^{-7}$ Torr. Aumentiamo la corrente, in modo che la temperatura del crogiolo sia non molto inferiore a quella di fusione dei composti: in questo modo degassiamo la miscela che viene ripulita da impurità gassose adsorbite.

In seguito aumentiamo la temperatura fino a far fondere entrambi gli elementi e abbassiamo subito la corrente. Lasciamo l'apparato stabile, in modo che i due componenti miscelino tra loro. Questo processo è detto *omogeneizzazione*. Le correnti sono di poco superiori a quelle di degassamento.

Durante il degassamento inoltre, la pressione sale a causa della impurità che evaporano. Aspettiamo di ritornare in condizioni di alto vuoto a corrente zero.

Giunto il momento, disattiviamo la pompa turbo molecolare ed apriamo il flusso di gas He, controllato con l'EL-FLOW. Le condizioni desiderate sono un *flusso costante entrante di 65 mln/min* e una pressione di *2 Torr*.

A questo punto alziamo la corrente fino ad una lenta evaporazione. Si controlla il rate di deposizione e lo spessore raggiunto, grazie alla bilancia Edwards, che è però sensibile agli sbalzi termici (e quindi al cambiamento di corrente elettrica). Il procedimento va fatto quindi in modo più morbido possibile. Durante questo procedimento il rate di deposizione

Una volta terminata la crescita, si elimina l'atmosfera di elio e si fanno fluire all'interno della camera 2 Torr di ossigeno per l'ossidazione.

2.3 Lista campioni

Di seguito troviamo una lista dei campioni studiati. La percentuale di vanadio è stata determinata tramite microanalisi al microscopio SEM.

	$\%V_w$	$\%V_{at}$
Ti_84	-	-
TiV_85	4.1 ± 0.3	4.3 ± 0.3
TiV_86	6.1 ± 0.2	6.6 ± 0.2
TiV_87	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.2
TiV_88	3.0 ± 0.2	3.1 ± 0.2
TiV_90	3.5 ± 0.2	3.7 ± 0.2
TiV_92	4.4 ± 0.2	4.7 ± 0.2

Ricordiamo che nella sintesi, il flusso di He entrante è di 65 mln/min a pressione di *2 Torr*. I campioni con sfondo bianco sono quelli utilizzati nell'esperimento di spettrofotometria (nel

capitolo misure ottiche). I campioni con sfondo grigio sono invece i campioni analizzati nelle misure XANES il sincrotrone di Grenoble. Le mappe TEM sono state fatte solo sul campione TiV_90.

Capitolo 3

TEM e analisi mappe

L'analisi di microscopia è molto utile per avere informazioni di tipo morfologico e strutturale. Possiamo vedere la distribuzione delle nanoparticelle, gli stati di aggregazione e le eventuali impurità.

Nel nostro lavoro abbiamo analizzato un campione al microscopio a trasmissione elettronica, ad una risoluzione molto alta. Lo scopo è quello di poter osservare la disposizione delle molecole di TiO_2 , se sia presente più anatasio o rutilo, e vedere come le due fasi aggregano tra loro. Per fare ciò ci siamo serviti della tecnica di analisi immagini di Fourier, al fine di misurare la distanza interplanare ed identificarne la fase. In seguito abbiamo sviluppato una mappatura dell'immagine TEM a colori sensibile al cambiamento di fase, così da vederne chiaramente la disposizione.

Nella parte TEM, il vanadio non sarà osservato, perchè si presenta con una quantità non apprezzabile.

3.1 Transmission electron microscopy

il TEM è un microscopio in cui si utilizzano elettroni accelerati come sonda. Il fascio attraversa un campione sottile (dell'ordine di $100 \mu\text{m}$) interagendo con esso, e vengono analizzati dai detector che formano l'immagine.

Definisco la risoluzione massima [12]:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin\beta} \quad (3.1)$$

λ, μ, β rispettivamente la lunghezza d'onda della radiazione, l'indice di rifrazione e il semiangolo delle lenti.

Gli elettroni hanno una lunghezza d'onda di *de Broglie* di

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.2)$$

Se un elettrone è accelerato da un potenziale elettrostatico di intensità eU, la sua lunghezza d'onda sarà [13]:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}} \quad (3.3)$$

Nei microscopi a trasmissione, il potenziale della sorgente è 100-200 kV. Abbiamo una λ massima di 0.0037 nm, e un potere risolutivo che può arrivare al decimo di nanometro [tem2].

Il fascio di elettroni viene generato per effetto termoionico, ed accelerato da un'electron gun (figura 3.1), formata da un supporto e da un filamento, di solito composto da tungsteno. Possiamo modificare la corrente che scorre attraverso il filamento, di conseguenza la lunghezza d'onda dell'elettrone e la risoluzione dell'immagine cambiano con essa.

Successivamente l'interazione tra elettroni e lenti magnetiche permette di focalizzare il fascio secondo le nostre necessità e, usando anche dei campi elettrostatici (figura 3.2), siamo in grado di escludere le particelle che diffondono ad angolo troppo ampio (in realtà possiamo fare ciò anche attraverso un'apertura sottile). E' anche possibile creare uno shift del cammino del fascio stesso (questa tecnica è necessaria per analisi STEM).

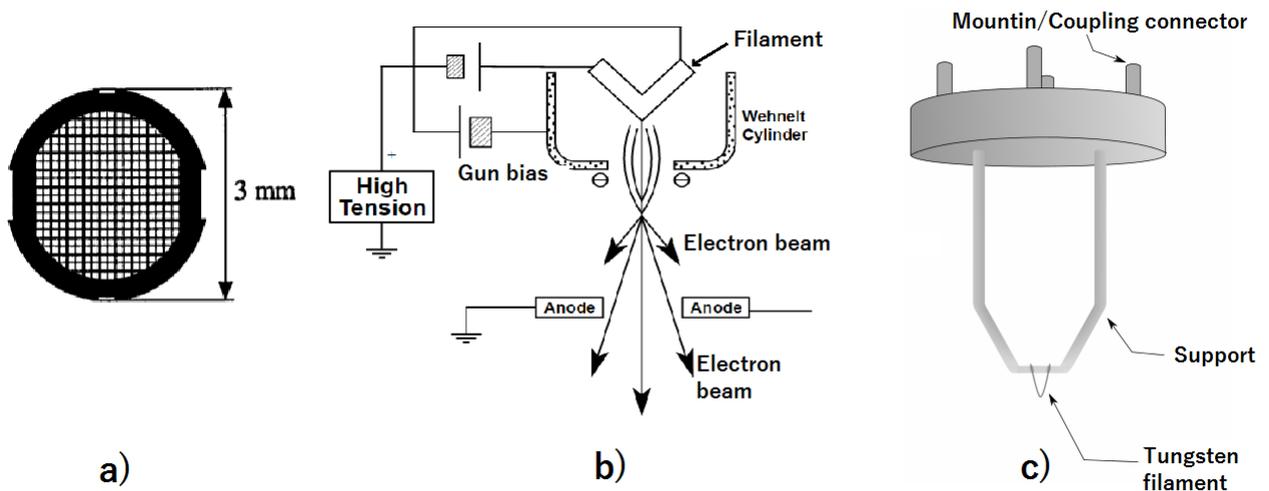


Figura 3.1: a) griglia per supporto campione: le misure standard sono di 3mm di diametro. Lo spessore e la larghezza dei fori va da qualche μm a 100 μm . Di solito è composta da rame, molibdeno, oro o platino. b) sezione di electron gun, con lo schema di funzionamento: gli elettroni sono emessi per effetto joule in seguito all'applicazione di una forte tensione, poi vengono accelerati verso l'anodo. c) Esempio di electron gun.

Il fascio si propaga lungo il microscopio (all'interno dell'apparato c'è il vuoto) e colpisce il campione, posto su una griglia conduttrice (figura 3.1). Parte di esso viene trasmesso in base allo spessore e alla trasparenza elettronica del campione stesso. In seguito gli elettroni trasmessi sono focalizzati da lenti in uno schermo al fosforo, in una camera CCD (charge coupled device) o analizzati digitalmente.

Oltre agli elettroni trasmessi possiamo anche analizzare quelli emessi tramite processo radiativo o di Auger, dando informazioni sulla composizione del campione.

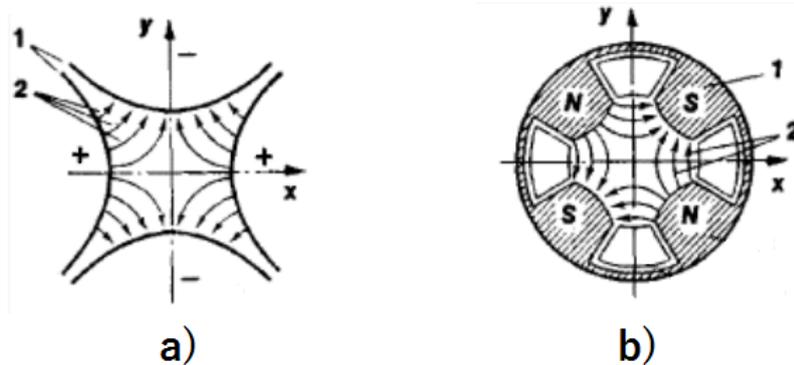


Figura 3.2: [14] Lenti elettroniche a quadrupolo, nella sezione perpendicolare alla direzione del flusso. a) lente elettrostatica, b) lente magnetica. Sono indicati gli elettrodi (1), le linee di forza (2)

I metodi di imaging possono dipendere dalla risoluzione. A basse risoluzioni, parte degli elettroni vengono assorbiti dal campione e, per ottenere un'immagine, si analizza semplicemente l'intensità del fascio all'arrivo sullo schermo. Ad alte risoluzioni, sono preferibili altre tecniche, come HRTEM, dove si usano i contrasti di fase per costruire l'immagine. Noi analizzeremo il campione con metodi tradizionali.

3.2 Analisi di Fourier per l'immagine processing

La trasformata di Fourier è un'importante strumento per l'analisi immagini. E' usata per scomporre un'immagine nelle sue componenti di seno e coseno. L'output della trasformazione rappresenta l'immagine nel *dominio della frequenza*, o di *Fourier*, mentre l'input è nel *dominio dello spazio*. Con la trasformata di Fourier, ogni punto dell'immagine rappresenta una particolare frequenza, contenuta nell'originale.

L'analisi di Fourier è usata in molte applicazioni: in pratica ovunque ci siano segnali periodici [17], ma anche in ambito medico e così via.

Per l'analisi delle immagini, facciamo uso della DFT, cioè della *trasformata di Fourier discreta*. La DFT, al contrario della trasformazione continua, richiede una funzione di input discreta e finita, così come sarà la serie che otterremo. Ciononostante condivide molte delle stesse proprietà della trasformata classica. Questo vuol dire che non avremo nell'espressione tutte le frequenze, ma solo un set di esse. E' comunque abbastanza grande da descrivere in modo completo l'immagine del dominio spaziale.

Per un'immagine quadrata $N \times N$, la DFT (a due dimensioni) è data da:

$$F(k, l) = \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} f(i, j) e^{-i2\pi(\frac{ki}{N} + \frac{lj}{N})} \quad (3.4)$$

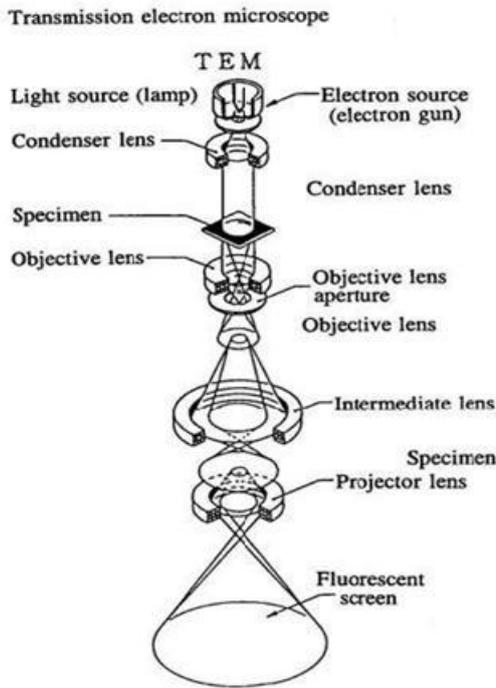


Fig 1

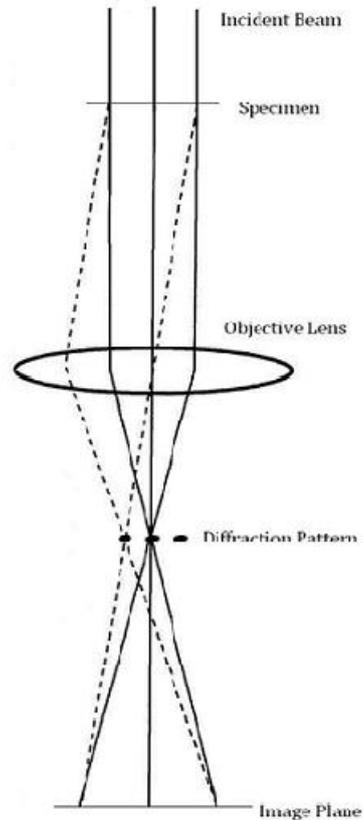


Fig 2

Figura 3.3: [15] Layout generale di un TEM, che descrive il cammino del fascio elettronico.

Dove $f(a,b)$ è l'immagine nel dominio dello spazio e il termine esponenziale è la funzione di base per lo spazio di Fourier.

Allo stesso modo, la trasformazione inversa IDFT sarà:

$$f(a,b) = \frac{1}{N^2} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} F(k,l) e^{i2\pi(\frac{ka}{N} + \frac{lb}{N})} \quad (3.5)$$

Queste relazioni sono gli algoritmi usati per portare un'immagine nei relativi domini. I calcoli non sono pochi, dato che in ogni relazione ci sono due sommatorie. La DFT però è troppo lenta per immagini grandi, in cui molti dati devono essere processati.

Velocizziamo i calcoli tramite la *Fast Fourier Transform (FFT)*, che trasforma il fattore N^2 in $N \log_2 N$. Questo è l'algoritmo presente in molti software di analisi, tra cui quello che abbiamo usato per le nostre mappe, ed è stato un grande miglioramento rispetto alla DFT,

essenziale in caso di grandi immagini. L'unica restrizione è la dimensione dell'immagine di input: deve essere quadrata e pari a:

$$N = 2^n \quad (3.6)$$

Con n , un intero. Nella nostra analisi abbiamo dovuto soddisfare questa condizione per selezionare le regioni da trasformare.

La FFT è molto importante anche nell'analisi TEM, e in particolare nell'analisi dei nostri nanocristalli. Questo perchè la trasformata di Fourier di un reticolo cristallino, nel dominio dello spazio non è altro che il suo *reticolo reciproco* e corrisponde all'immagine di diffrazione del cristallo stesso [19].

3.3 Misura distanza interplanare

Si è analizzato solo il campione TiV_90, ricavando diverse immagini.

Il campione è stato posto sulla griglia di carbonio, diluito in etanolo e riscaldato.

Come prima analisi, si è misurata la distanza interplanare di varie regioni del campione, al fine di identificarne la composizione. Per ogni mappa abbiamo preso un numero variabile di punti, dipendentemente dalla diversità dei piani cristallini e dalla qualità dell'immagine.

La distanza interplanare dipende anche dai piani reticolari che consideriamo, ne elenchiamo alcuni:

Anatasio 0.352 nm, 0.237 nm.

Rutilo 0.324 nm, 0.249 nm.

Brookite 0.346 nm, 0.322 nm.

Ci siamo serviti del software Digital Micrograph e ImageJ per l'analisi di Fourier.

Spieghiamo ora il procedimento per la misura della distanza interplanare, in cui prendiamo come esempio una delle immagini prese:

- Presa l'immagine con digital Micrograph scegliamo i punti di interesse, preferibilmente dove si vede meglio il reticolo, e ne seleziono una parte.

Nell'immagine di esempio 3.4 ho selezionato cinque ROI (region of interest) in cui i reticoli sono più evidenti. Il punto 1 presenta un reticolo con due periodicità, mentre i punti 3, 4 e 5 non sono molto chiari. Pendiamo la seconda regione come esempio della tecnica.

- Con il comando apposito, ottengo la FFT associata alla regione scelta (cioè il reticolo di diffrazione), raffigurata in figura 3.5 a), e a cui applico una maschera Spot (simmetrica rispetto al centro) in corrispondenza di una coppia di massimi. Ottengo un reticolo privo di altre frequenze (figura 3.5 b)).
- Eseguo il comando IFFT per effettuare la trasformata di Fourier inversa, e riottenere un reticolo cristallino, pulito però dal rumore di tutte le altre frequenze (figura 3.5 b)). Infine misuro la distanza interplanare tramite un istogramma che classifica l'intensità dei grigi. Per avere un'incertezza minore prendo in considerazione dieci massimi. (figura 3.6)

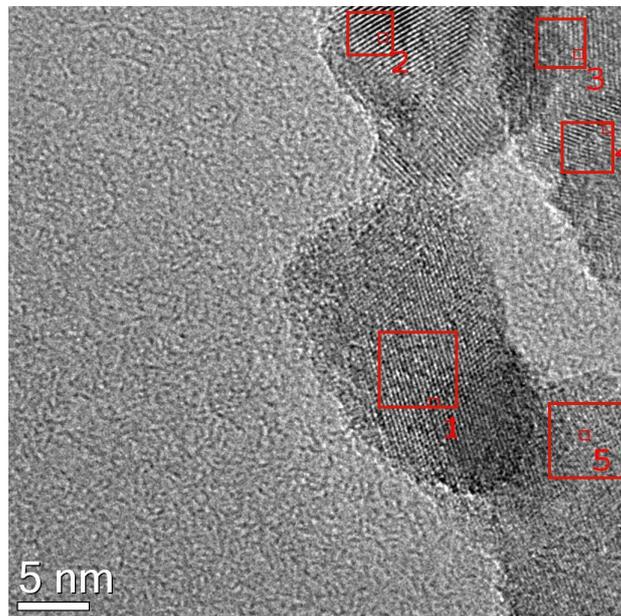


Figura 3.4: Immagine TEM con annotazioni della scala e ROI.

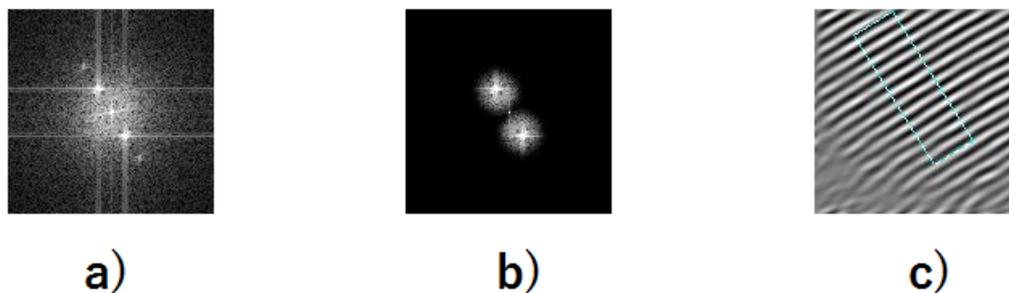


Figura 3.5: a) FFT del punto 2. b) Spot mask corrispondente. c) Trasformata inversa di Fourier (della maschera), con range dell'istogramma (rettangolo celeste).

Il risultato così misurato è di 0.322 nm, che corrisponde al rutilo. Nelle ROI 3 e 5 abbiamo misurato ≈ 0.349 che corrisponde all'anatasio. Per le altre zone non abbiamo misure soddisfacenti.

L'incertezza assunta è di 0,008 nm, che equivale ad un delta di un quadratino nella lettura dell'istogramma.

Ora descriveremo come sono state ottenute le mappe colorate, le figure saranno elencate alla fine.

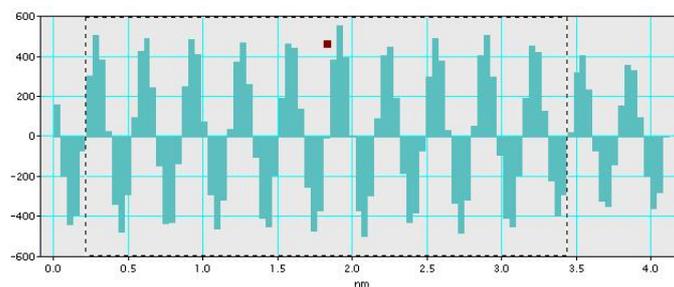


Figura 3.6: Istogramma della IFFT. Come si vede dall'immagine, ho selezionato 10 massimo per determinare la lunghezza di dieci piani interplanari.

3.4 Mappatura colorata

Questa analisi è molto utile per un approccio visivo: l'obiettivo è differenziare le fasi della titania attraverso una colorazione delle nanoparticelle corrispondenti. Prendiamo come esempio la mappa in figura 3.7.

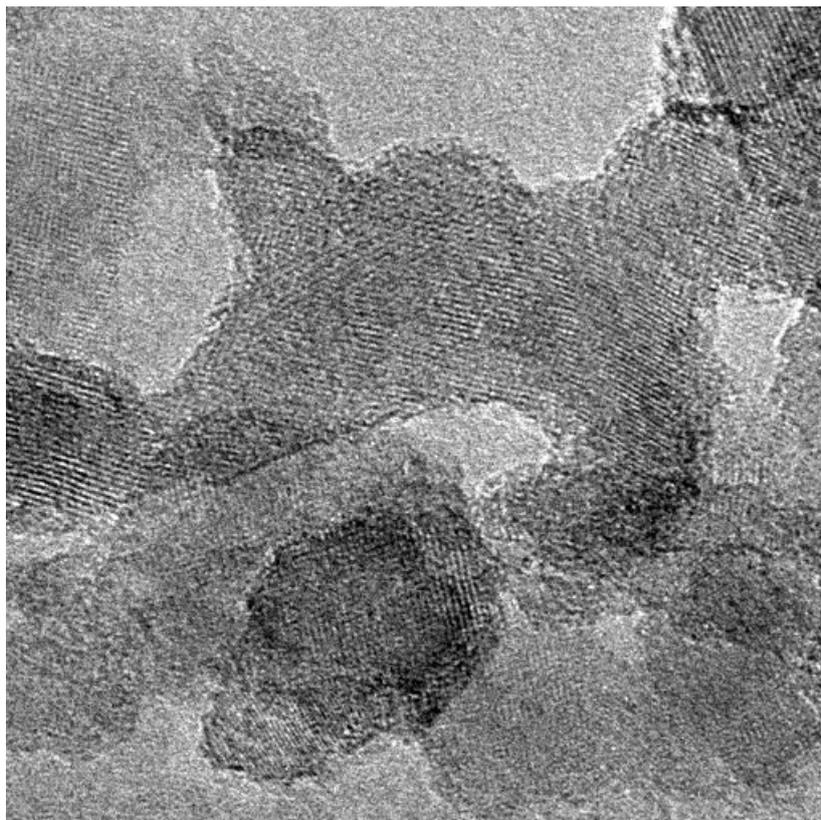


Figura 3.7: Immagine totale TEM esempio.

Questo metodo prende come regione d'interesse l'intera immagine, su cui verrà fatta la FFT. Quello che ottengo è uno spettro di diffrazione con molti picchi e fasce di frequenze molto rumorose, vedi figura 3.8. E' qui che agisco per costruire la mappa: ogni coppia di massimi corrisponde ad un cristallo con una certa distanza interplanare, ed orientato in modo differente

Se io applico una maschera solo ad una coppia di massimi, mantenendo l'area totale della FFT, ed eseguo la trasformata inversa, ottengo un'altra mappa. Questa è rumorosa ovunque, tranne nei punti in cui, nell'originale, era presente il reticolo associato. Nelle immagini il concetto è più chiaro.

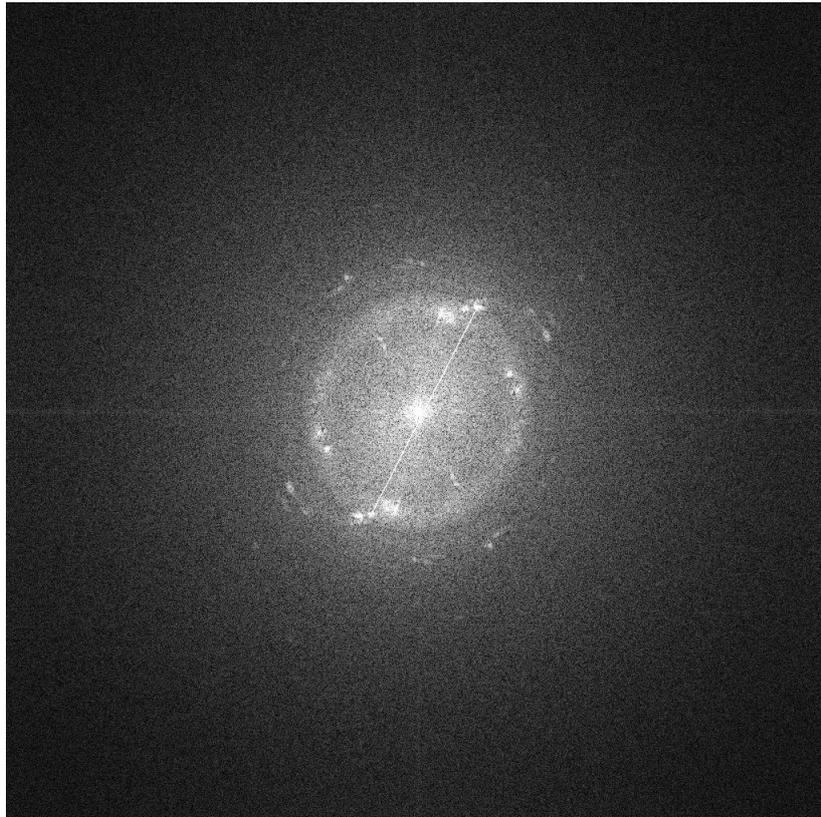


Figura 3.8: FFT totale di figura 3.7. Le analisi sono state fatte nei picchi del primo ordine. Sono evidenziati i due massimi dell'esempio.

In seguito ho manipolato l'immagine con un software grafico, tramite modifiche di gamma e contrasto, e threshold. Una volta ottenuti i reticoli colorati li sovrapposiamo con l'immagine originale.

Quello che ottengo è una mappa in cui i cristalli sono più chiari e immediatamente riconoscibili. Sapendo quindi dalle misure precedenti quale fase sto analizzando, posso darle un colore diverso.

Come esempio si veda la figura 3.10.

In alcuni casi non riusciamo ad includere tutti i cristalli visibili in questo metodo. Ciò può

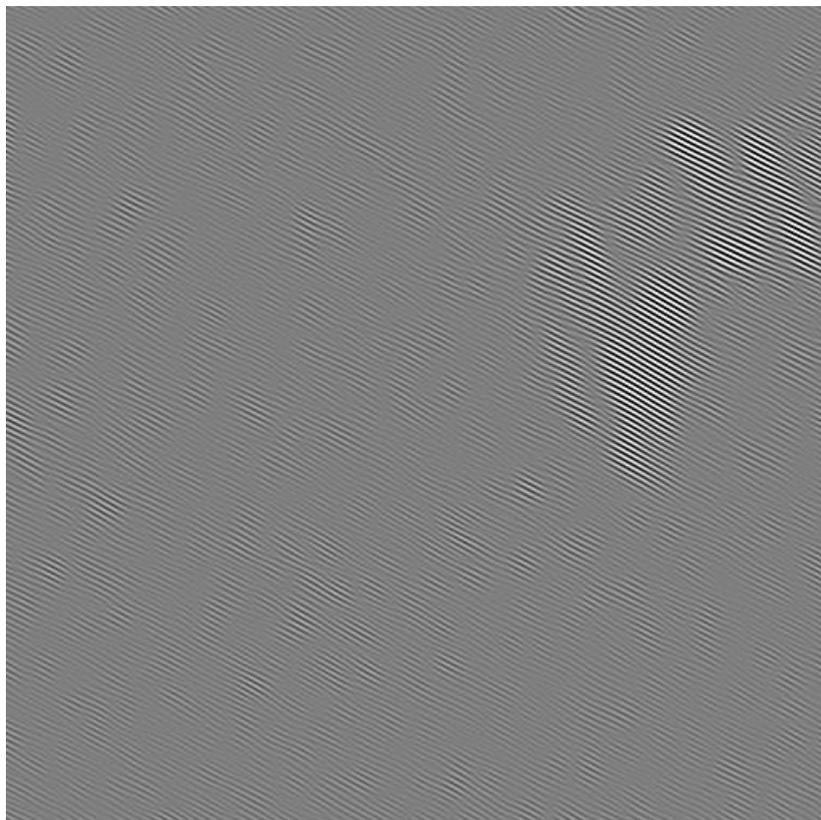


Figura 3.9: IFFT totale, dopo aver tagliato tutte le frequenze tranne i massimi selezionati in figura 3.8. Questa mappa rappresenta la distribuzione del cristallo a cui corrispondono i picchi di diffrazione. Nel rimanente spazio c'è rumore.

essere causato da un reticolo di diffrazione non chiaro o dal processo per eliminare il rumore nella trasformata di Fourier inversa.

Questa è comunque un'analisi visiva intuitiva e veloce, che permette di osservare grosso modo quali fasi abbiamo davanti.

Vediamo ora un elenco delle figure analizzate:

TiV_90 sembrerebbe quindi composto da entrambe le fasi anatasio e rutilo, non privo di impurità. Vediamo ora due immagini ad ingrandimenti minori: figura 3.17 e 3.18.

Vediamo che le nanoparticelle hanno dimensioni di qualche decina di nanometri e si dispongono in agglomerati.

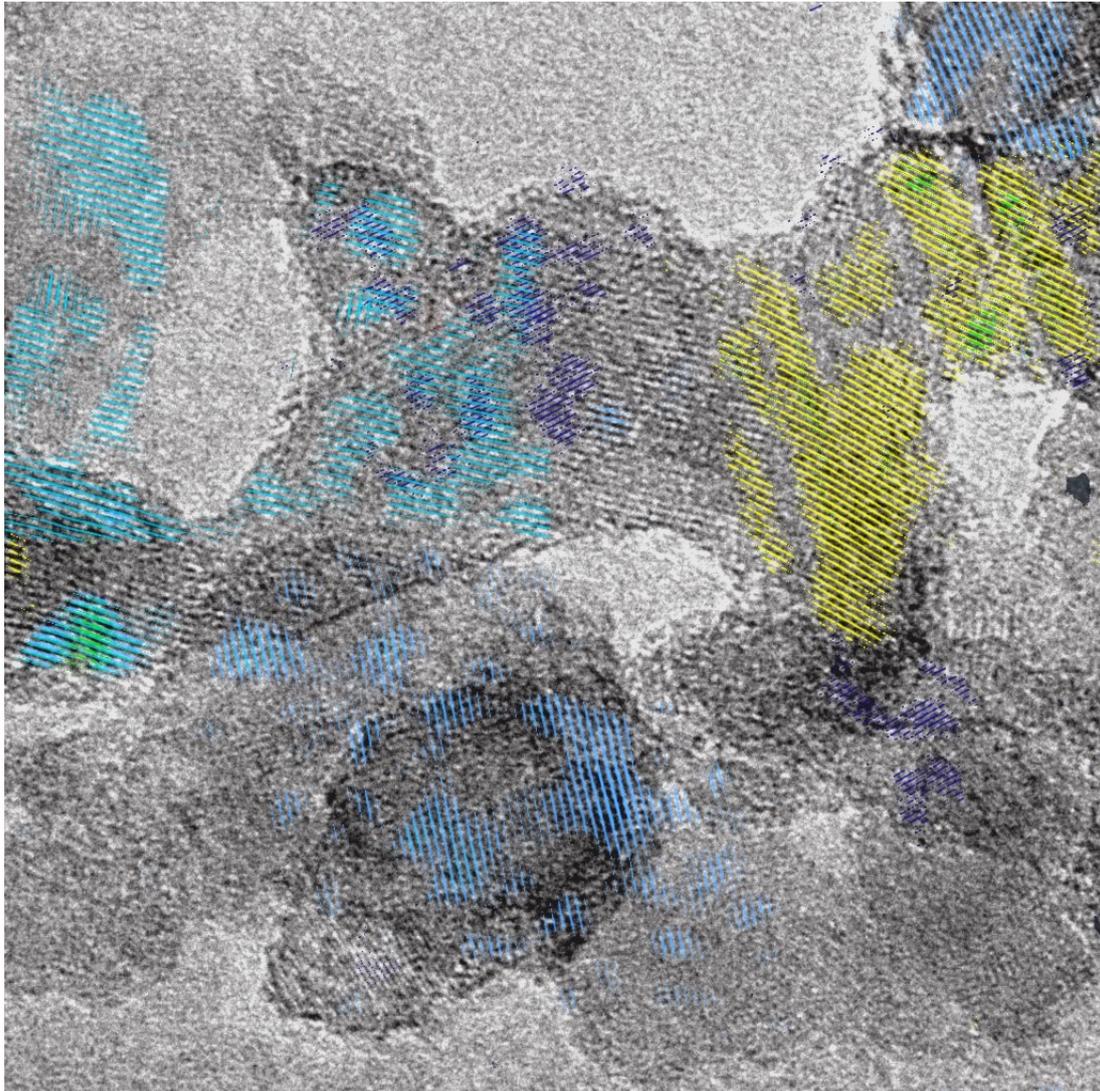


Figura 3.10: Mappatura colorata. Il celeste e il blu scuro corrispondono all'anatasio in due piani cristallini diversi. Il giallo e il verde sono invece brookite.

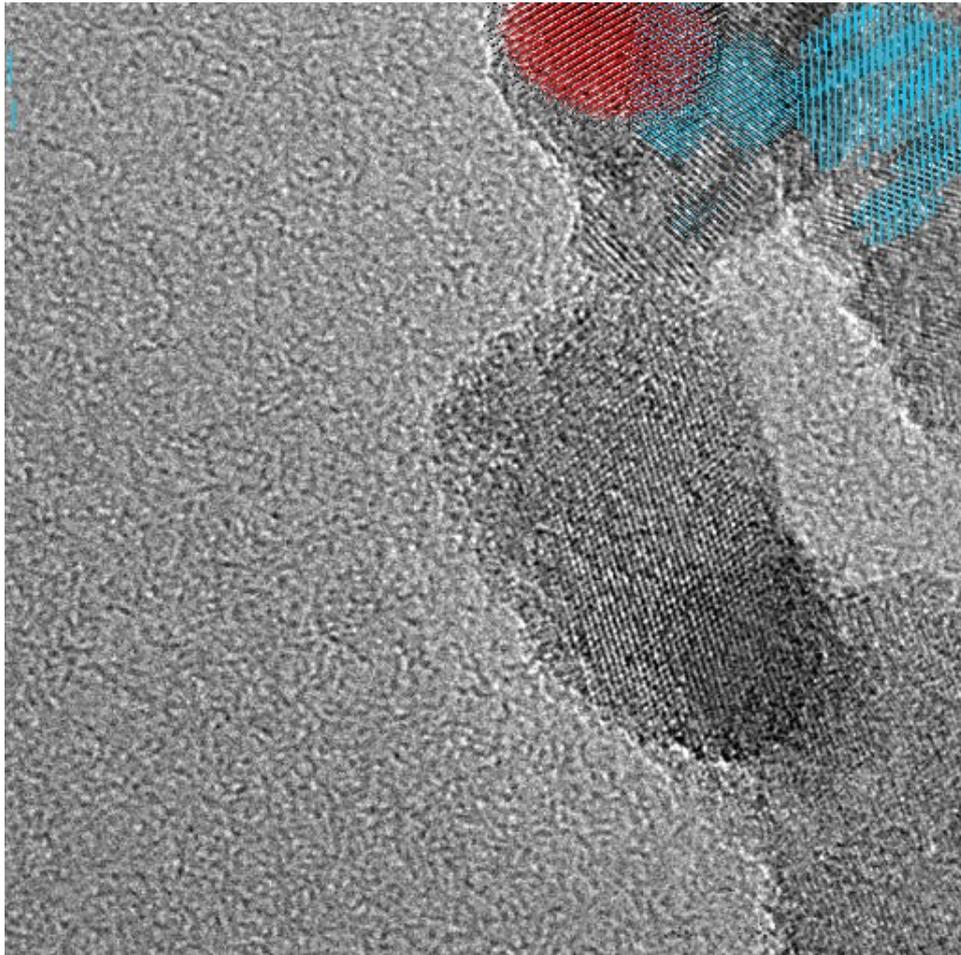


Figura 3.11: In questa mappa, il rutilo è rappresentato in rosso, l'anatasio celeste.

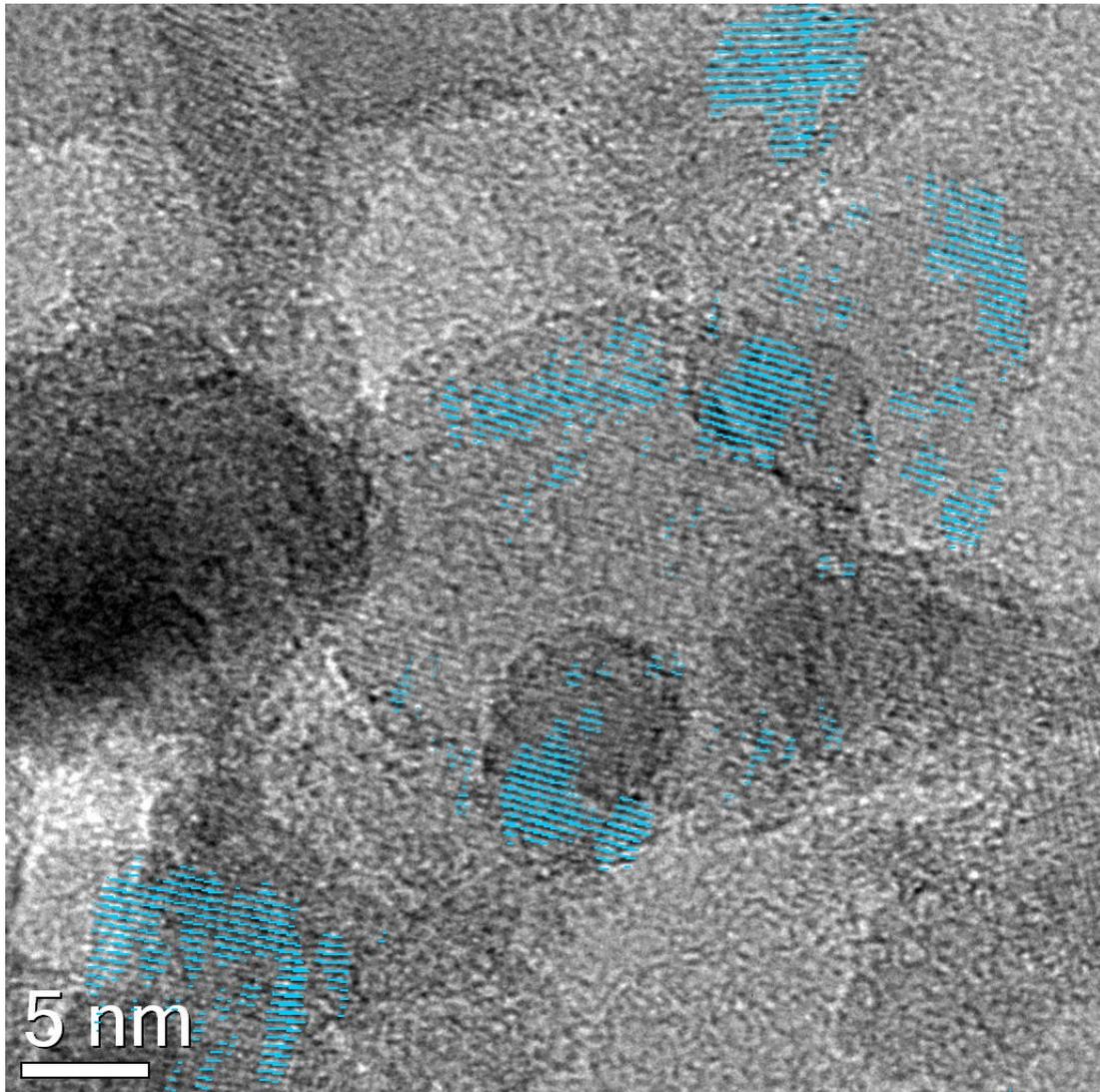


Figura 3.12: a) Questa parte del campione è totalmente composta da anatasio, ci siamo serviti della misura di distanza interplanare per riconoscere il cristallo.

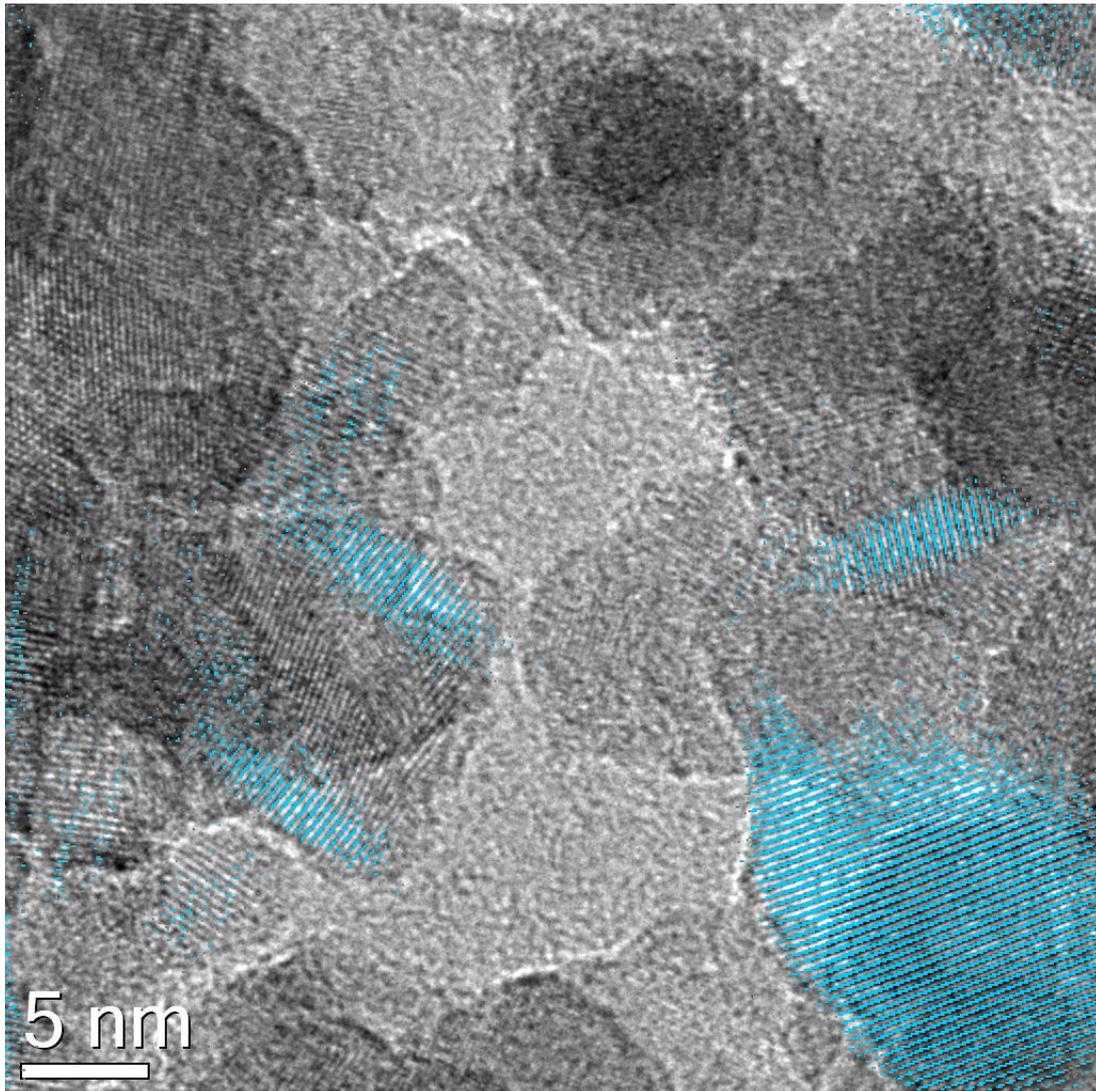


Figura 3.13: Anche in questa immagine troviamo solo anatasio.

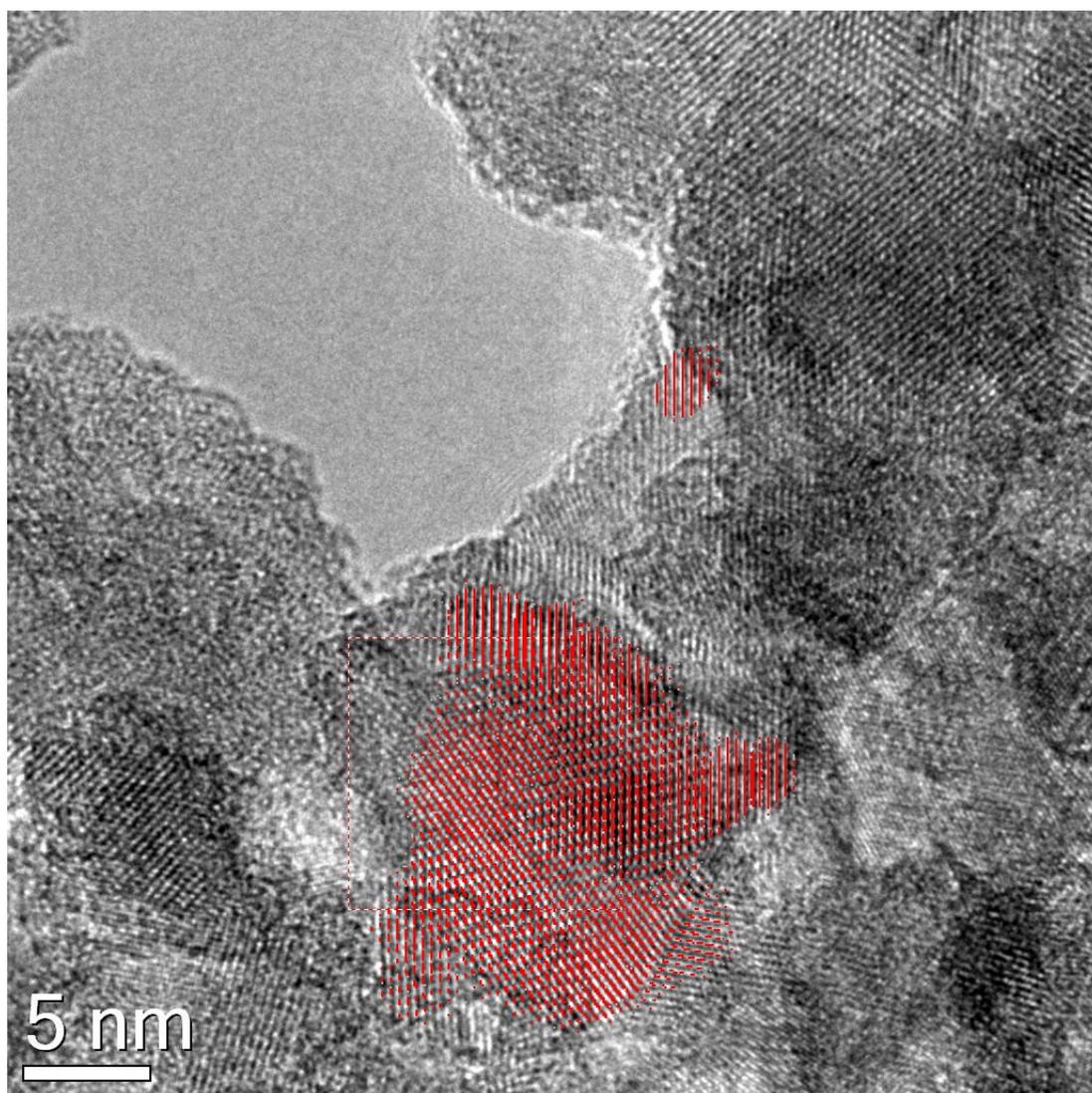


Figura 3.14: In questa mappa, il rutilo è l'unico elemento riconoscibile, la misura interplanare della zona in alto ha portato ad un risultato sconosciuto: ≈ 0.47 nm.

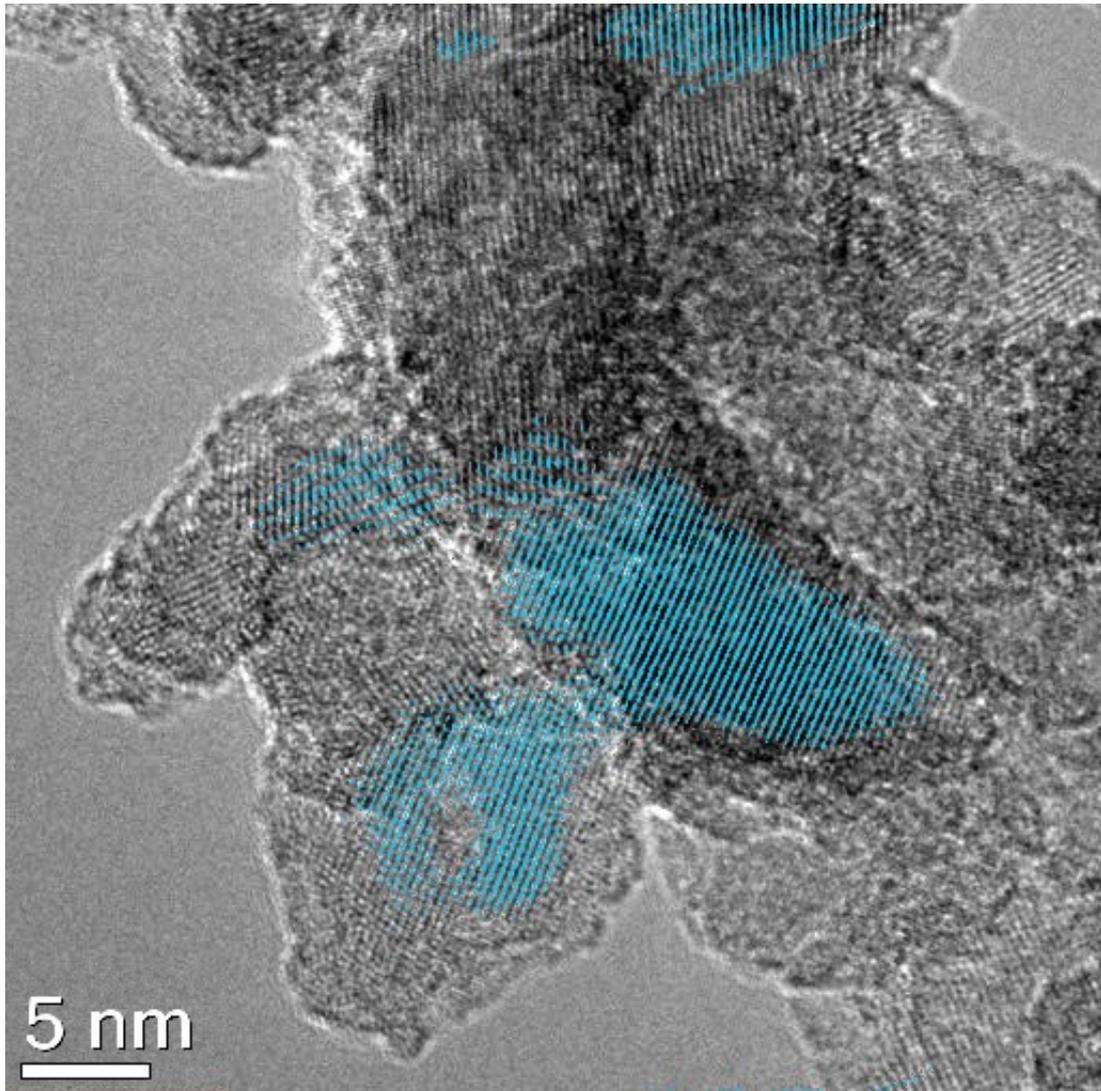


Figura 3.15: In questa zona di TiV₉₀ è presente solo anatasio.

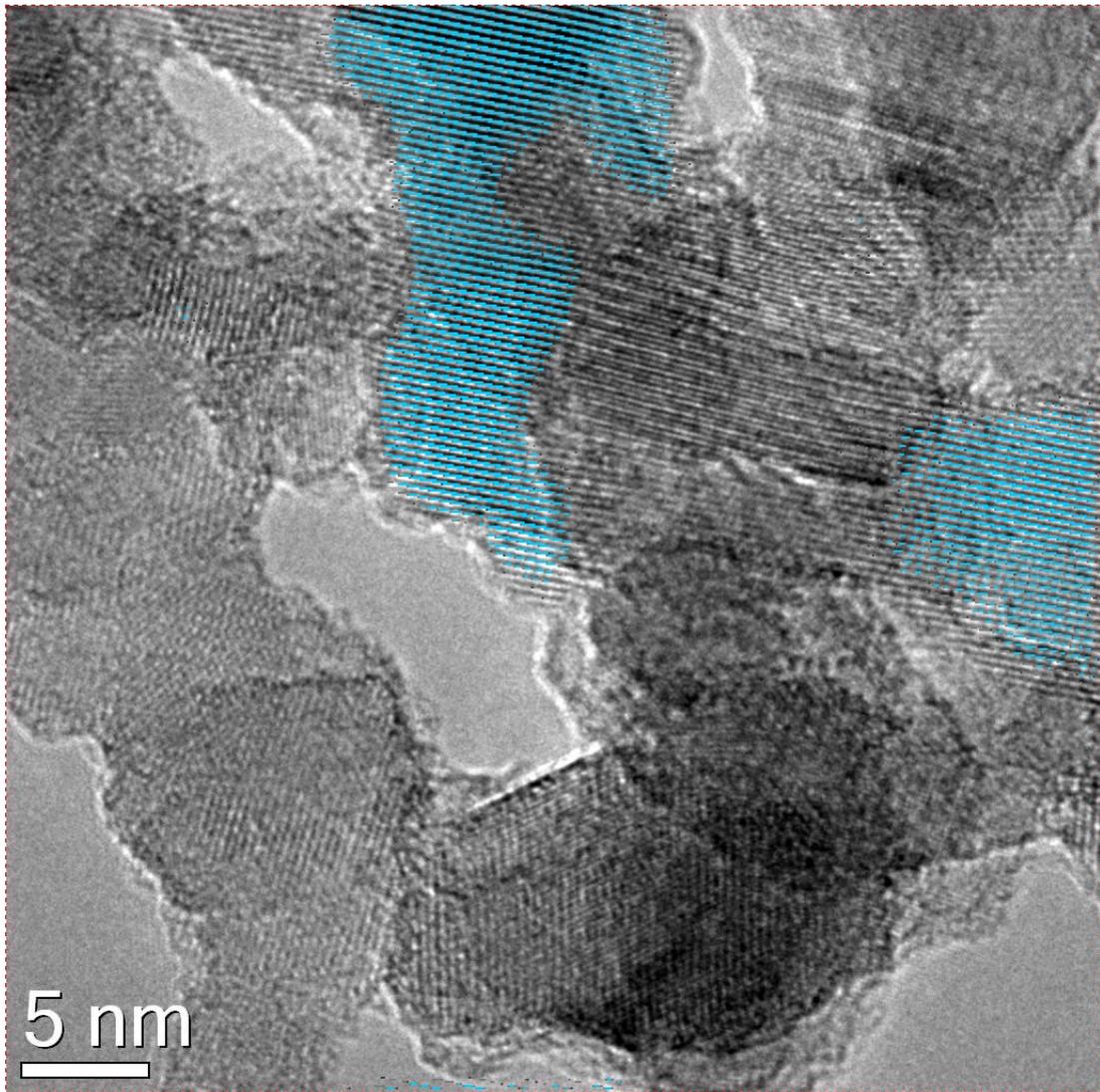


Figura 3.16: Questa immagine è un po' confusa, nonostante ciò, le misure ancora una volta indicano anatasio.

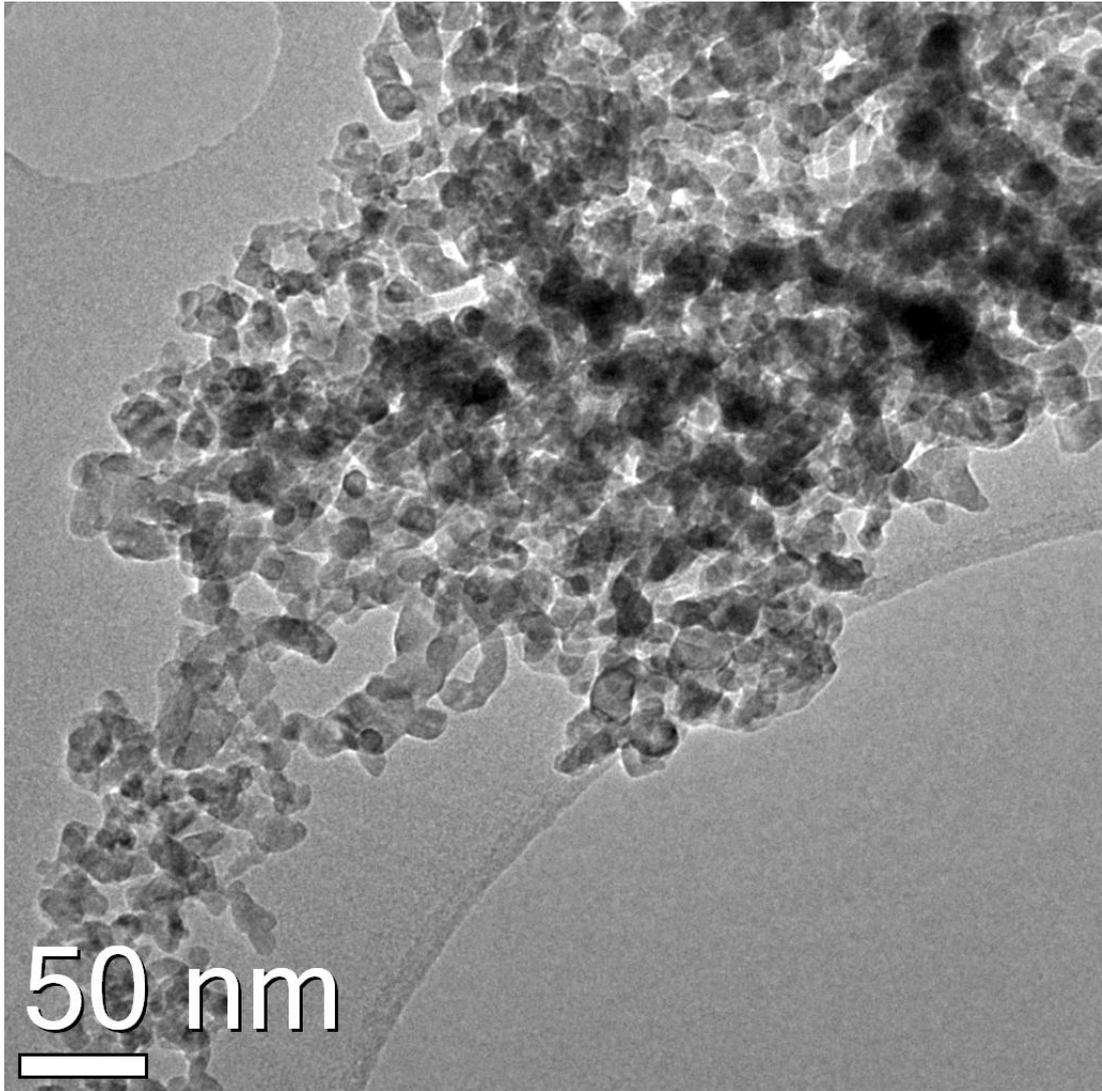


Figura 3.17: Agglomerato di nanoparticelle.

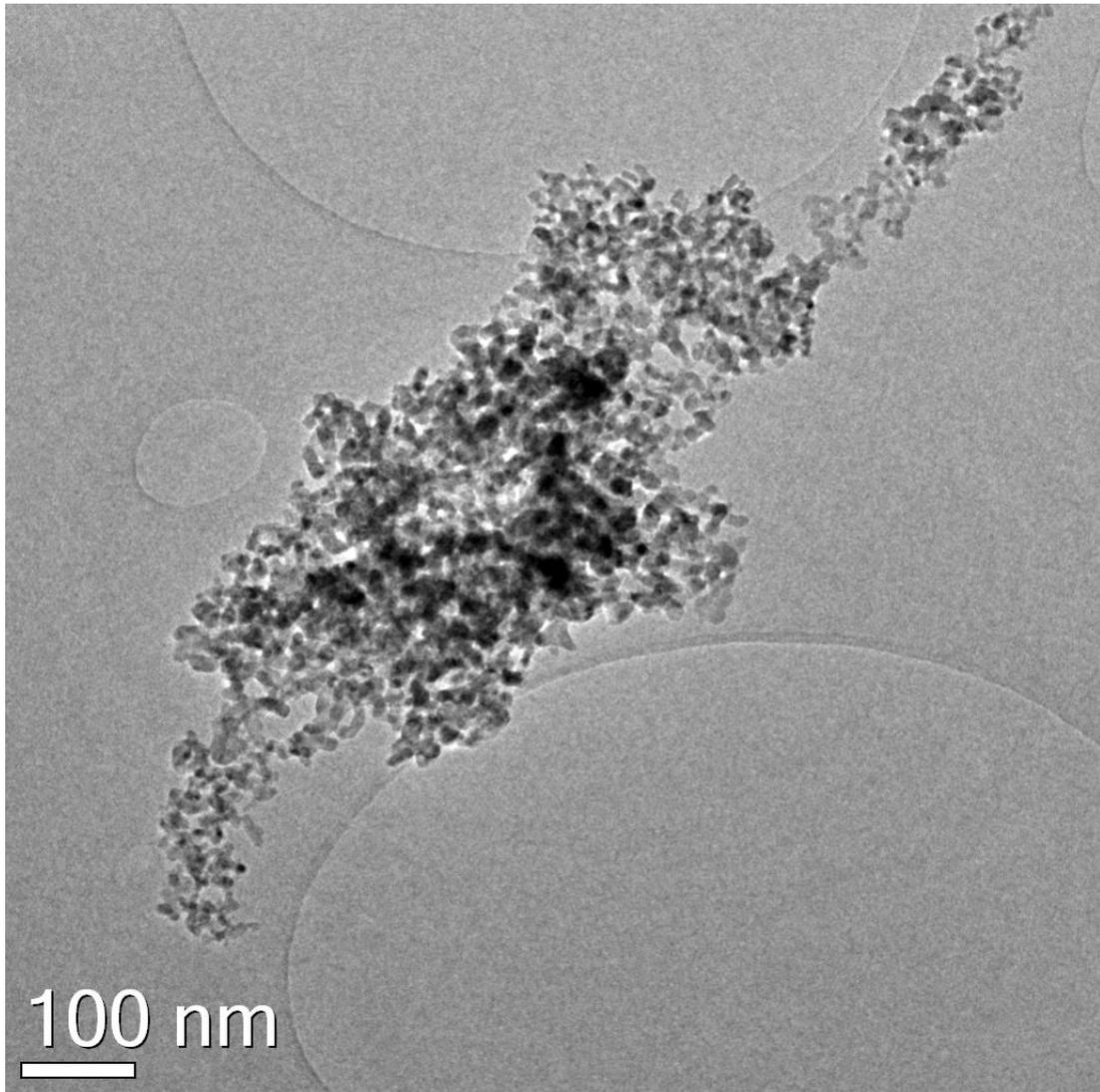


Figura 3.18: Stesso agglomerato ad ingrandimento minore. E' possibile notare le spaziature della griglia portacampioni.

Capitolo 4

Misure ottiche

Un metodo per indagare la struttura delle bande elettroniche dei semiconduttori è analizzare lo spettro di assorbimento ottico.

Controllando la radiazione incidente, possiamo sapere a quale lunghezza d'onda i fotoni vengono assorbiti per creare una coppia di elettrone-lacuna. Questa informazione ci porta a determinare il bandgap del campione.

Successivamente, abbiamo calcolato il coefficiente di assorbimento per lunghezze d'onda di 350 nm e 532 nm.

4.1 Principi teorici

Di seguito vengono spiegate le nozioni teoriche utili per spiegare il nostro esperimento: parleremo innanzitutto dell'assorbimento ottico descritto in termini di transizioni elettroniche, in seguito descriveremo la teoria di Kubleka-Munk per l'equazione necessaria ad ottenere lo spettro di assorbimento, e il metodo di Tauc per trovare l'energy gap del materiale.

4.1.1 Assorbimento ottico

Quando una radiazione penetra in un materiale, si ha una diminuzione della sua intensità, dipendente dal *coefficiente di assorbimento* α , e dallo spessore t , con un andamento esponenziale:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (4.1)$$

Ovviamente l'assorbimento può essere dovuto a diversi processi, che contribuiscono alla misura. Noi siamo interessati al processo di transizione che porta un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, chiamato *assorbimento fondamentale* che si trova nel range di energie dell'ordine dell'elettronvolt.

Il coefficiente di assorbimento è una proprietà di un materiale, e rappresenta la tendenza che ha ad attenuare una radiazione che lo attraversa, assorbendone l'energia. Se il valore del coefficiente è alto, la radiazione sarà assorbita a poca distanza dalla superficie del mezzo. Si misura in m^{-1}

Considerando la struttura delle bande, dobbiamo distinguere due tipi di transizione elettroniche (fig. 4.1).

La prima è la transizione diretta, si ha quando c'è una conservazione del vettore d'onda \mathbf{k} e quindi uno spostamento verticale nel grafico $E(\mathbf{k})$.

Per bande paraboliche il coefficiente di assorbimento è:

$$\alpha \propto (E - E_g)^{1/2} \quad (4.2)$$

Questo processo è più immediato e semplice, perchè è necessario solo un fotone e non necessita di altre particelle, ma ha anche una maggiore probabilità di ricombinazione (per gli stessi motivi).

I dispositivi in cui è preferibile un gap di tipo diretto sono i LED, i fotorilevatori e i diodi laser, che devono assorbire e rimettere la radiazione velocemente.

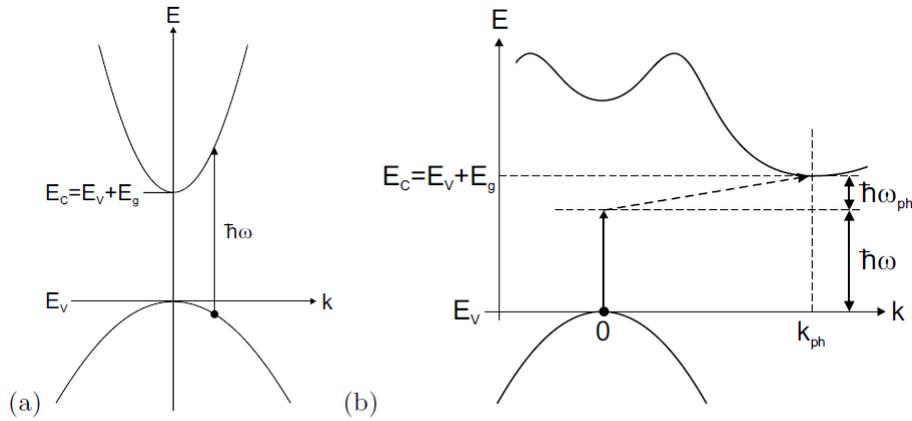


Figura 4.1: Schema energetico transizione diretta (a) e indiretta (b).

Per la transizione indiretta le due bande non sono allineate (fig. 4.1 b) e sarà necessaria che un'altra particella fornisca il momento necessario al salto, cioè un fonone. Come si vede in figura, l'elettrone non può spostarsi in banda di conduzione, perchè il fotone non trasmette momento. Ovviamente questo processo è meno probabile, perchè richiede una particella in più, e l'interazione tra più fononi può dare luogo a comportamenti confusi. Tra le due è comunque la transizione preferita a causa della difficile ricombinazione.

Il coefficiente di assorbimento in questo caso è dipendente in modo quadratico dal bandgap (mentre per le transizioni dirette dipende dalla radice):

$$\alpha \propto (E - E_g - \hbar\omega_{ph})^2 \quad (4.3)$$

Dove l'ultimo termine indica un eventuale contributo energetico da parte del fonone.

L'ossido di titanio è considerato a bandgap indiretta nella sua fase anatasio e bandgap diretta in forma di rutilo. Varie ricerche tuttavia hanno evidenziato transizioni dirette in nanoparticelle di anatasio [20].

4.1.2 Riflettanza diffusa e sfera integratrice

Le misure dirette di assorbimento non sono sempre direttamente applicabili; i campioni infatti devono essere sottili e molto lisci per ottenere delle misure precise senza contributi di background o scattering. Nel nostro caso i campioni erano composti da polveri.

Come già accennato noi siamo interessato al valore di riflettanza. Per i nostri campioni la misura della riflessione diffusa è la migliore scelta.

Nella riflessione diffusa un raggio di luce che incide sulla superficie non viene rimandato indietro ad un angolo preciso, ma viene diffuso in direzioni casuali. La figura 4.2 rappresenta intuitivamente il concetto. Ci siamo serviti di un dispositivo apposito per questo tipo di misura: la *sfera integratrice*.

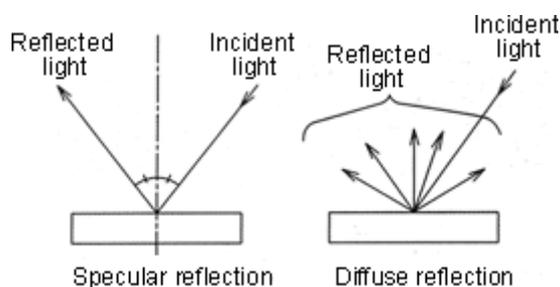


Figura 4.2: Schematica differenza tra riflessione speculare e riflessione diffusa. La maggior parte dei materiali che non assorbono luce è del secondo tipo, come gesso o marmo. Un diffusore ideale riflette la luce omogeneamente in tutte le direzioni.

Il meccanismo all'*interno* della sfera è semplice: è formata da materiale altamente riflettente, quindi bianco e lucido; nel nostro caso composta da solfato di bario. La luce entra al suo interno, viene riflessa più volte e alla fine esce attraverso un'apposita fenditura, dove è posto il rilevatore. Descriviamo la luce all'entrata del dispositivo, attraverso la *radianza*:

$$L = \frac{\phi_i \rho}{\pi A} \quad (4.4)$$

dove ϕ_i è il flusso incidente, ρ è la riflettanza, A l'area illuminata e π l'angolo solido totale in cui si diffonde la luce entrante.

Consideriamo le perdite dovute alla porta di input (di area A_i) e di output (di area A_e). A_s è invece l'area totale della sfera. Definiamo inoltre il *fattore* $f = (A_i + A_e)/A_s$.

Il flusso incidente nella totalità della sfera, alla prima riflessione, sarà: $\Phi_1 = \phi_i \rho (1 - f)$.

Con lo stesso ragionamento otteniamo il termine per la seconda riflessione:

$$\Phi_2 = \phi_i \rho^2 (1 - f)^2 \quad (4.5)$$

e così via per n riflessioni. Se espando la serie e tengo presente che $\rho(1 - f) < 1$, ottengo

$$\Phi_n = \frac{\phi_i \rho (1 - f)}{1 - \rho(1 - f)} \quad (4.6)$$

L'equazione 4.6 rivela che il flusso totale incidente all'interno della sfera è maggiore del flusso di input, fenomeno dovuto alle multiple riflessioni dentro la cavità. Ne segue la radianza:

$$L_s = \frac{\phi_i}{\pi A_s} \frac{\rho}{1 - \rho(1 - f)} \quad (4.7)$$

Questa è la radianza all'interno della sfera integratrice per un dato fascio di input. L'ultimo termine è definito come *moltiplicatore* della sfera.

Da notare che L_s diminuisce all'aumentare del raggio e che, inoltre, dipende dalle capacità di riflessione e dalle aperture della sfera. Vediamo che la radianza tende al valore dell'equazione 4.7, con un andamento dipendente anche dal numero di riflessioni: figura 4.3.

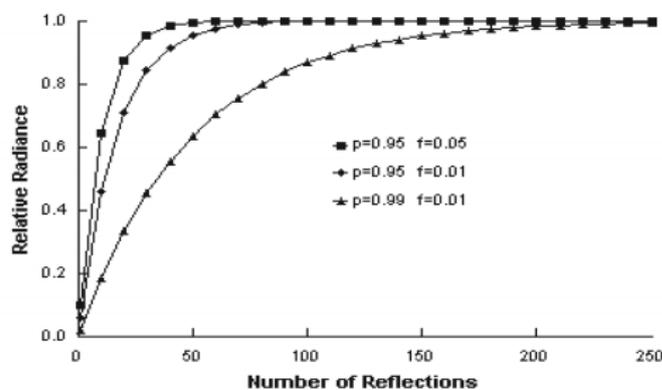


Figura 4.3: Radianza a confronto, a diversi valori di ρ e A .

Vediamo il funzionamento del dispositivo in figura 4.4: il campione è posto all'estremità opposta della porta di input. Molto importante è il diaframma (Baffle), posto in modo da evitare contatto diretto tra luce incidente e porta di uscita. In questo modo abbiamo solo il contributo di riflettanza diffusa.

4.1.3 Kubelka-Munk e Plot di Tauc

La teoria più utilizzata in coppia con la riflettanza diffusa, è la teoria di Kubelka-Munk, sviluppata a partire dal 1930 [23].

E' un modello a *due flussi*: considera cioè solo la radiazione che si propaga perpendicolarmente al materiale, in entrambi i versi, (figura 4.5). La componente parallela è trascurata perchè si suppone costante. Una condizione per far uso della teoria riguarda il campione, che deve essere liscio e omogeneo, con un'area illuminata grande rispetto allo spessore. La luce che si propaga attraverso il materiale deve essere costante, senza cambiamento di indice di rifrazione nel passaggio tra aria e mezzo di propagazione. Ignoriamo inoltre gli effetti della polarizzazione.

La figura 4.5 rappresenta il modello ad un tempo fissato. Lo spessore del campione è indicato come X , i flussi che si propagano verso l'alto e il basso sono rispettivamente j ed

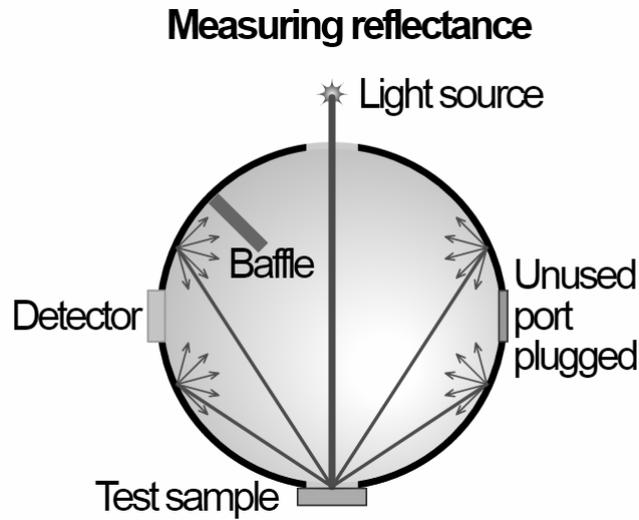


Figura 4.4: Meccanismo sfera integratrice.

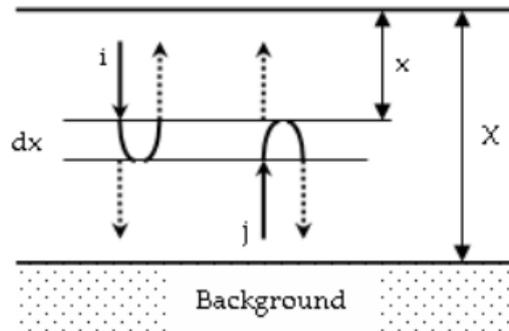


Figura 4.5: Schema del modello a due flussi.

i. Alla distanza x dalla superficie i due canali hanno intensità j_x e i_x . I coefficienti K ed S descrivono il processo di assorbimento e lo scattering all'interno del mezzo.

La luce che passa lungo l'elemento dx viene assorbita di un fattore Kdx , e allo stesso modo subisce uno scattering Sdx . Mentre la porzione di radiazione assorbita è persa, quella scatterata (all'indietro) si va ad aggiungere al flusso opposto: se una componente di j cambia direzione e si propaga verso il basso, va aggiunta ad i .

$$di_x = -(S + K)i_x dx + Sj_x dx \quad (4.8)$$

$$dj_x = -(S + K)j_x dx + Si_x dx \quad (4.9)$$

Divido la prima equazione per i_x , la seconda per j_x e le sommo:

$$-2(S + K)dx + S \left(\frac{j_x}{i_x} + \frac{i_x}{j_x} \right) dx = \frac{di_x}{i_x} = \frac{dj_x}{j_x} = d[\ln(i_x/j_x)] \quad (4.10)$$

Se definisco il rapporto di riflessione r come il rapporto tra i due flussi: $r = \frac{i_x}{j_x}$, allora l'ultimo termine dell'equazione precedente si può scrivere:

$$\frac{dr}{r \left[\left(\frac{1}{r} + r \right) - 2 \left(1 + \frac{K}{S} \right) \right]} = Sdx \quad (4.11)$$

Semplifichiamo definendo $a = 1 + \frac{K}{S}$, otteniamo:

$$\frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = Sdx \quad (4.12)$$

Integro su tutto lo spessore X . Le condizioni al contorno sono: $r=R$ quando $x=X$, $r=R_g$ quando $x=0$. R è la riflettanza del film di spessore X , mentre R_g è la riflettanza del substrato su cui è posto il campione. Riordino l'equazione e definisco $b = \sqrt{a^2 - 1}$:

$$\ln \left[\frac{(R - a - b)(R_g - a + b)}{(R - a + b)(R_g - a - b)} \right] = 2bSX \quad (4.13)$$

Se un campione è molto spesso, un incremento di x non provoca un cambiamento di riflessione, possiamo allora considerare i limiti $R_g \rightarrow 0$ e $X \rightarrow +\infty$. Avremo

$$R_{X \rightarrow \infty} = a - b = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \quad (4.14)$$

Sostituendo e riorganizzando:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{X \rightarrow \infty})^2}{2R_{X \rightarrow \infty}} = F(R_{X \rightarrow \infty}) \quad (4.15)$$

Dove $F(R_{X \rightarrow \infty})$ è la funzione K-M (Kubelka-Munk).

La riflettanza ($R_{X \rightarrow \infty}$) rappresenta la R del campione stesso.

Possiamo ora misurare il gap energetico, tramite plot di Tauc. Per fare ciò avremmo bisogno del coefficiente d'assorbimento del materiale. Tuttavia è idea comune che l'uso della funzione $F(R)$ al posto di α , non cambi significativamente l'analisi [26]. Questo *modus operandi* è oggi ampiamente accettato e noi procederemo in questo modo.

Jan Tauc mostrò nel 1968 [27] questo metodo in campioni di germanio amorfo. Era necessario avere solo lo spettro dell'assorbimento ottico e il tipo di transizione.

Tipicamente un Tauc plot mostra l'energia ($\hbar\omega$) nell'asse delle ascisse. In quella delle ordinate si ha la quantità $(\alpha\hbar\omega)^{1/r}$. Il valore di r denota la natura della transizione: $r=1/2$ per transizione dirette, $r=2$ per transizioni indirette.

Il grafico risultante ha una regione lineare ben distinta. Facendo un fit lineare di questa zona, posso prolungare la retta fino ad intersecare l'asse x : l'intersezione sarà l'energia del band gap (esempio di grafico in figura 4.6).

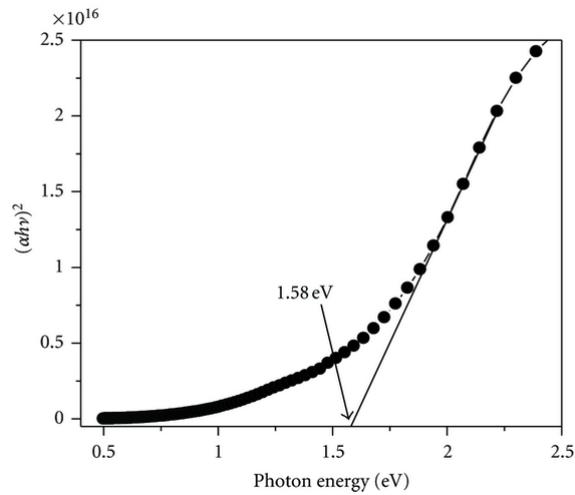


Figura 4.6: Tauc plot di un campione di PbTe, con fit lineare e valore del gap energetico, tratto dall'articolo [28].

4.2 Apparato sperimentale

Per questo esperimento ci siamo serviti di un fotospettrometro (*Perkin- Helmer*, lambda 45) con sfera integratrice, nell'assetto di riflettanza diffusa.

Il campione è stato macinato in un mortaio con una matrice di NaCl (proporzioni di 1 a 10), e posto dentro una cuvetta di vetro sottile (figura 4.7). Il porta campioni è stato inserito all'uscita della sfera integratrice, e dietro di esso uno specchio di solfato di boro.

Un effetto non gradito, tipico in queste misure, è la saturazione. Si verifica quando un grano più grande assorbe gran parte del fascio. Il segnale risultante sarà solo un rumore molto intenso, di fatto la misura sarà illeggibile. La macinazione quindi deve essere fatta per un po' di tempo, e in maniera omogenea.



Figura 4.7: Portacampioni per il fotospettrometro: cuvetta lunga ≈ 1 cm e larga 2-3 mm.

Lo schema (dall'alto) dello strumento è raffigurato in figura 4.8. Abbiamo due lampade: la prima, alogena, produce radiazione nello spettro visibile, la seconda è una lampada al deuterio e comprende lunghezze d'onda UV.

I due monocromatori sono formati da una griglia di 1053 lines/mm, diffondono uno spettro continuo e, attraverso spostamenti angolari, ottengo la lunghezza d'onda desiderata. Il fascio poi passa attraverso lo specchio M3 ed M4 e colpisce il campione (prima del quale ricordiamo, è posta la sfera integratrice). Infine il detector analizza e grafica l'intensità della luce incidente.

E' presente un'altra uscita (reference), attraverso lo specchio M5. Questa si può utilizzare in parallelo a quella di default, per avere in output sia la misura del campione che il *bianco*. Noi non abbiamo utilizzato questa opzione, ma abbiamo misurato la riflettanza del sale puro, che poi abbiamo sottratto automaticamente allo spettro di ogni campione (tramite software).

La misura è stata fatta contemporaneamente con due detector (entrambi fotodiodi): quello in dotazione con il fotospettrometro e un altro all'interno della sfera integratrice.

Le specifiche tecniche sono elencate in figura 4.8.

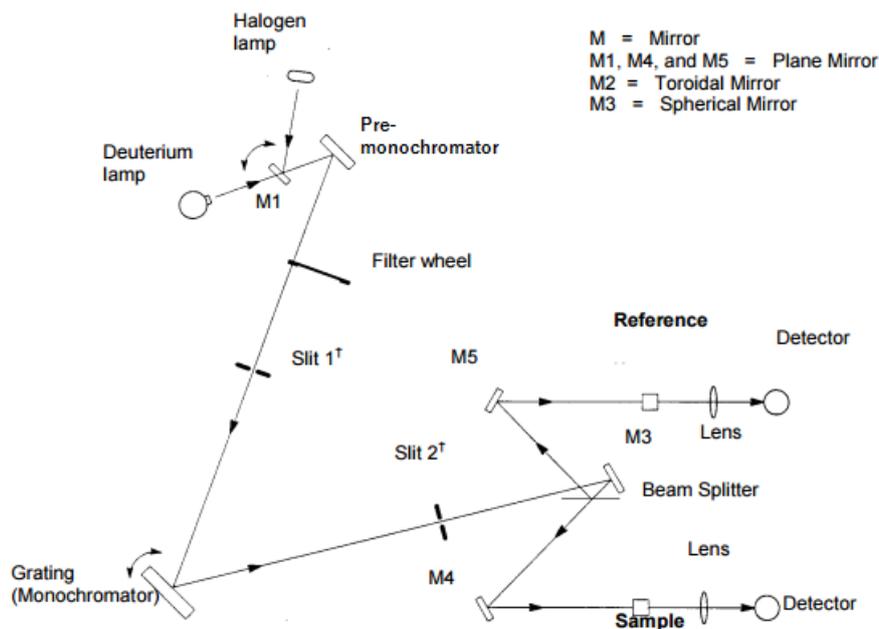


Figura 4.8: Top view del fotospettrometro. Range di lunghezza d'onda: 190-1100 nm, con accuratezza di 0.1 nm. Tempo di scansione 240 nm/min. Le slit riducono la banda passante da 4 a 0,5 nm.

4.3 Spettri di riflessione e di assorbimento

Nell'esperimento, abbiamo analizzato un campione di anatasio e rutilo commerciale, Ti_84 (privo di vanadio), TiV_85, TiV_86. TiV_88 e TiV_92.

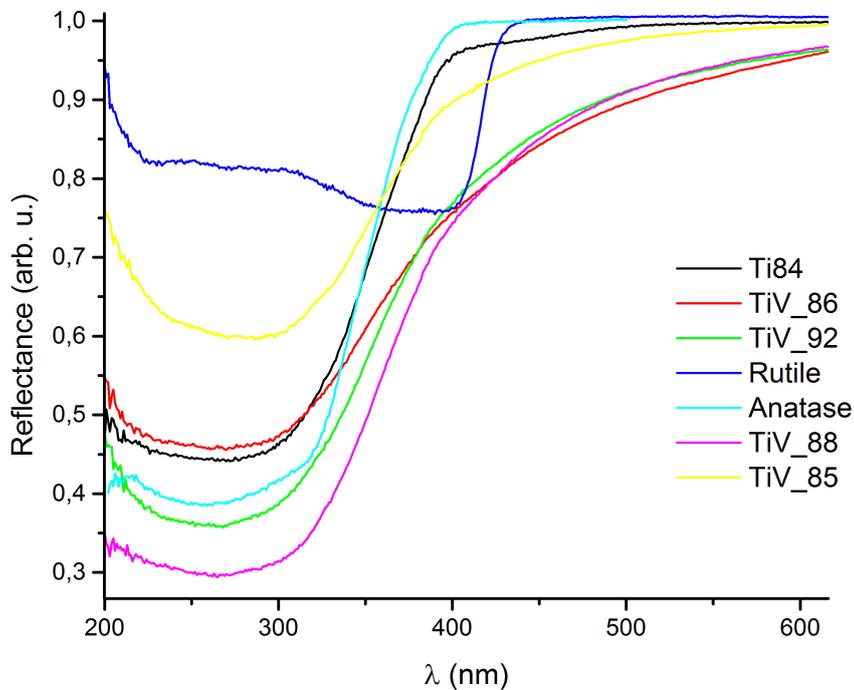


Figura 4.9: Tutti gli spettri di riflessione a confronto

Ricordiamo la percentuale di vanadio nella tabella.

	$\%V_{at}$
Ti_84	-
TiV_88	3.1 ± 0.2
TiV_85	4.3 ± 0.3
TiV_92	4.7 ± 0.2
TiV_86	6.6 ± 0.2

Le misure sono state fatte da 900 nm circa a 190 nm. Il range dell'analisi però è ridotto: da 600 nm a circa 200 nm. Questo perchè le altre aree non erano di interesse o afflitte da saturazione.

Tutte le analisi sono state effettuate con Origin, compresi i calcoli della funzione Kubelka-Munk, il plot di Tauc e il fit per l'energy gap. La normalizzazione è stata effettuata dividendo ogni curva per il suo massimo.

Per prima cosa, riportiamo le misure di riflettanza diffusa; la figura 4.9 presenta tutti i campioni a confronto.

Dagli spettri notiamo un andamento molto diverso del rutile commerciale rispetto ai campioni. Ti_84 si comporta in modo simile all'anatasio. Per alte lunghezze d'onda TiV_86,

TiV_92 (i campioni con più alta densità di vanadio) e TiV_88 hanno un riflessione minore. TiV_85 invece, sotto i 300 nm, si piazza in una zona intermedia tra anatasio e rutilo.

I successivi risultati, raffigurati in figura 4.10, sono gli spettri di assorbimento, ottenuti tramite la relazione di Kubelka-Munk.

In questo caso i campioni si differenziano nella zona tra 350 e 500 nm: il campione composto da solo titanio raggiunge il suo minimo più velocemente degli altri. TiV_86 diminuisce in maniera molto più morbida, raggiungendo grosso modo i valori degli altri campioni oltre i 500 nm. I samples restanti hanno un andamento intermedio.

Questa analisi è ragionevole: il vanadio infatti assorbe intorno i 532 nm. In quella regione quindi, i campioni con percentuale più alta, avranno un assorbimento maggiore.

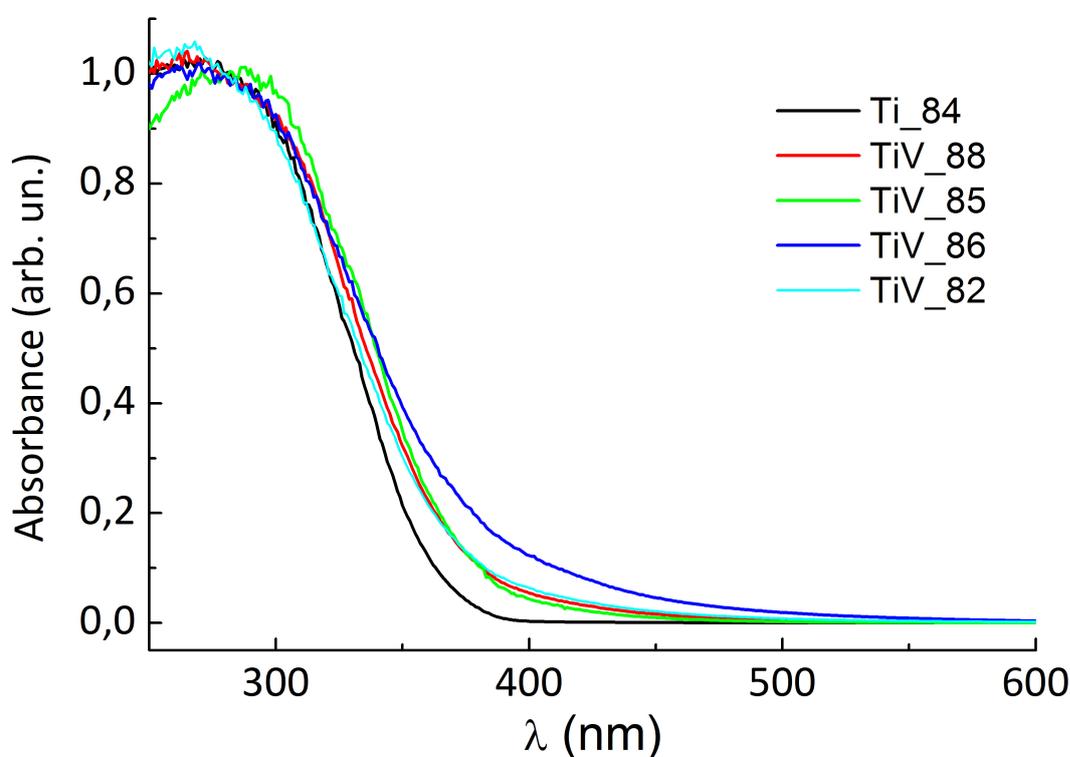


Figura 4.10: Spettri di assorbimento a confronto

4.4 TAUC Plot

Il plot di Tauc si ottiene attraverso la formula:

$$(Absorbance * \hbar\omega)^{1/2} \quad (4.16)$$

Abbiamo supposto che la transizione sia del tipo diretta, dato che è la transizione più probabile, quindi avremo un esponente di 1/2.

Per arrivare al valore dell'energy gap, abbiamo fatto un fit nella zona lineare della curva. In figura 4.11 possiamo vedere l'esempio del campione TiV_92: vediamo la retta del fit, l'intersezione con l'asse x e il valore dell'energia.

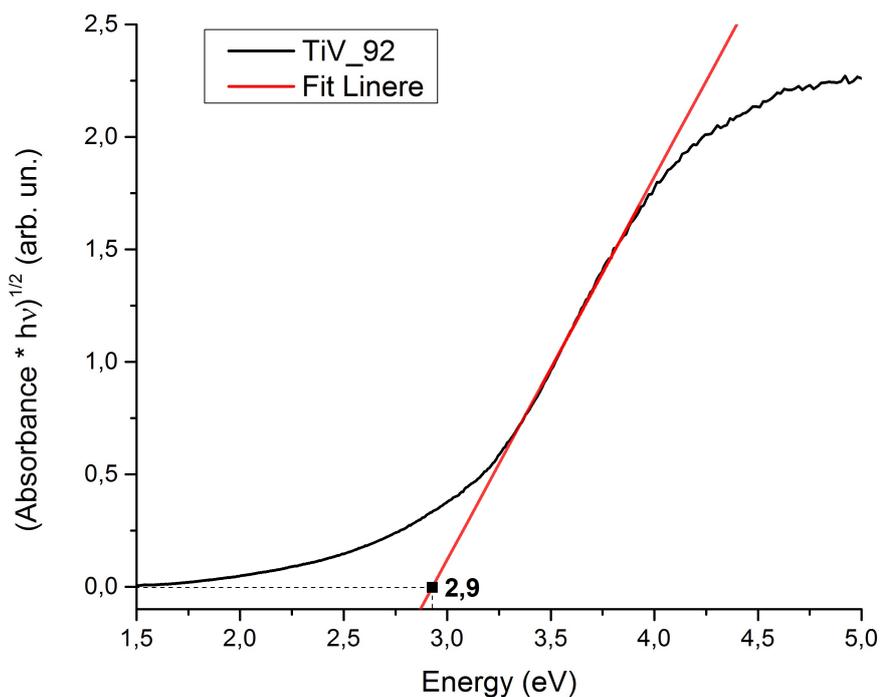


Figura 4.11: Fit lineare di TiV_92. Il valore dell'energy gap è indicato accanto al punto di intersezione

In figura 4.12, vediamo il plot di Tauc dei campioni e i loro rispettivi bandgap. Per chiarezza li riportiamo in tabella, ordinati in base alla percentuale di vanadio.

	$\%V_{at}$	Energy gap (eV)
Anatase	-	3.20
Rutile	-	3.02
Ti_84	-	3.18 ± 0.03
TiV_88	3.12%	2.98 ± 0.3
TiV_85	4.31%	3.01 ± 0.3
TiV_92	4.66%	2.92 ± 0.3
TiV_86	6.56%	2.81 ± 0.3

Dai risultati vediamo che una percentuale di vanadio maggiore, comporta una diminuzione del band gap. TiV_86 ha un valore di 2.81 eV, inferiore rispetto tutti gli altri. Unica eccezione

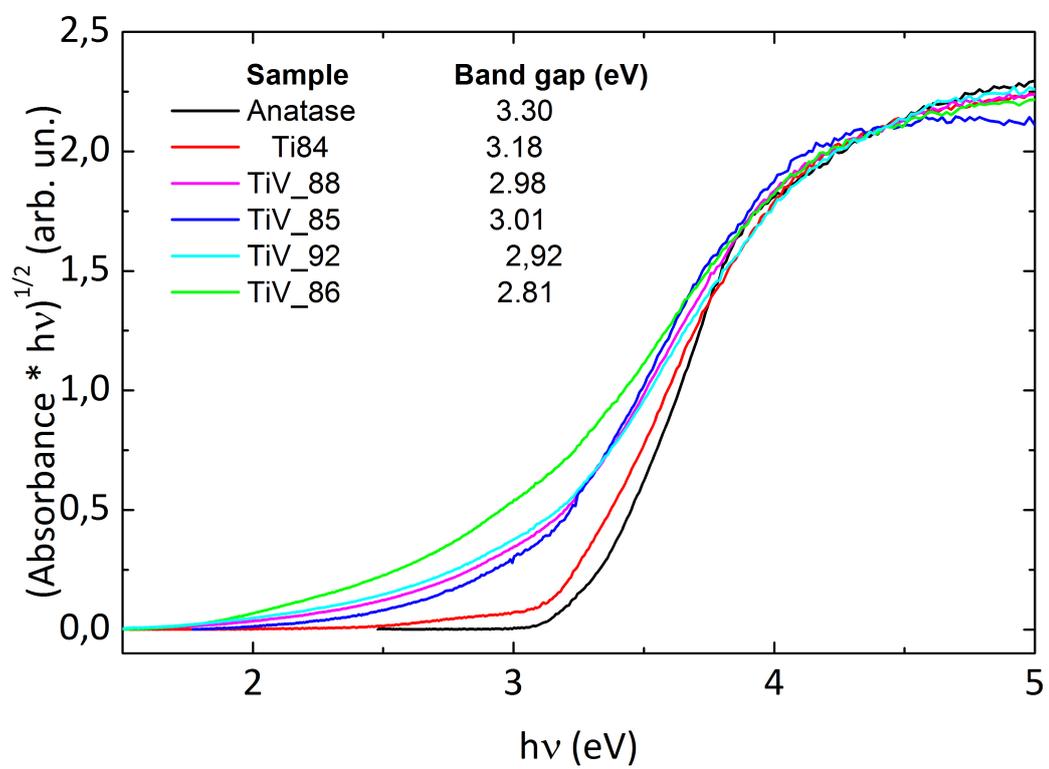


Figura 4.12: Plot Tauc di tutti i campioni (e anatasio). Nella legenda sono riportate le informazioni sull'energy gap.

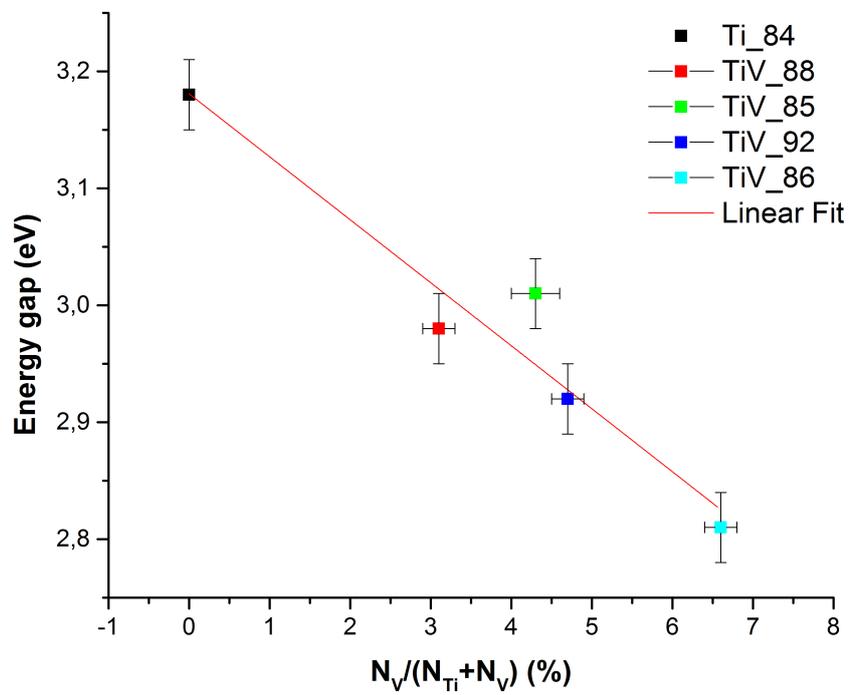


Figura 4.13: Andamento dell'energy gap in funzione della percentuale di vanadio nella matrice, con linea di best fit.

sono TiV_88 e TiV_85, che hanno bandgap quasi identico. A parte questa discrepanza, il trend generale è quello che avevamo previsto.

La figura 4.13 mostra la distribuzione dell'energy gap in funzione della percentuale di vanadio nel composto. Sembrerebbe che, eccezion fatta per TiV_85, l'energia cali linearmente al crescere del numero di atomi di vanadio.

4.5 Stima del coefficiente di assorbimento

Oltre al calcolo del band gap, abbiamo deciso di stimare il coefficiente d'assorbimento, allo scopo di indagare sul numero di fotoni assorbiti dal materiale (vedere Capitolo 6). Per fare ciò, abbiamo unito le informazioni ottenute in questo esperimento a quelle ricavate nelle misure XANES; durante la prova, abbiamo usato un laser a 532 nm per eccitare gli atomi di vanadio, nella speranza di osservare una transizione. In questa sezione vogliamo ottenere un valore del coefficiente di assorbimento per tale lunghezza d'onda, così da poterlo utilizzare in seguito.

Possiamo definire il coefficiente di assorbimento come:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.17)$$

con d spessore del materiale, e T trasmittanza.

Noi però abbiamo analizzato un campione in polvere altamente diluita, e quindi, dato che non conosciamo neanche la concentrazione di soluto e solvente, non possiamo ricavare direttamente il valore.

Abbiamo deciso di prendere in considerazione l'assorbimento dei nostri campioni a 350 nm. In questo range di energie, abbiamo alto assorbimento (dovuto principalmente alla matrice di TiO_2). L'assorbanza medio in questo punto è:

$$Abs(350) = 0.333 \quad (4.18)$$

Vogliamo ottenere il valore di α a 532 nm, tramite una proporzione:

$$\frac{\alpha_{350}}{Abs_{350}} = \frac{\alpha_{532}}{Abs_{532}} \quad (4.19)$$

L'assorbanza a 532 nm è:

$$Abs(532) = 0.011 \quad (4.20)$$

L'ultimo elemento che ci manca è α_{350} . Dato che, come abbiamo detto, in questa zona energetica, predomina l'effetto della TiO_2 , cercheremo il coefficiente relativo al rutilo.

Varie fonti [30], [31], [32], indicano l'*indice di estinzione* intorno a $\kappa = 0.65$.

L'indice di estinzione non è altro che la parte immaginaria dell'indice di rifrazione complesso, e indica appunto il fenomeno dell'assorbimento.

$$\bar{n} = n + i\kappa \quad (4.21)$$

Il coefficiente α è legato all'estinzione tramite:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (4.22)$$

Per 350 nm avremo quindi:

$$\alpha_{350} = \frac{4\pi * 0.65}{350} = 2.34 * 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (4.23)$$

Dove siamo passati dai nanometri ai centimetri.

Ora che abbiamo ottenuto l'ultimo elemento, procedo con la proporzione:

$$\alpha_{532} = \frac{Abs_{532}}{Abs_{350}} * \alpha_{350} = 0.0342 * \alpha_{350} = 8.00 * 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (4.24)$$

Nel Capitolo 6 utilizzeremo questo valore di α .

Capitolo 5

Analisi XANES

In questo capitolo andiamo ad analizzare delle shell più interne dei campioni TiV, tramite spettroscopia di assorbimento di raggi X. Questo tipo di indagine suggerisce molte informazioni sia sulla struttura cristallina, sia sui tipi di legami del composto. Oltre a misure standard, ci siamo concentrati sulla foto-eccitazione degli atomi di vanadio, tramite spettri con laser acceso. L'esperimento è stato realizzato al sincrotrone ESRF di Grenoble.

5.1 Spettroscopia di assorbimento raggi x

La spettroscopia XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) è una tecnica di indagine strutturale, basata sull'assorbimento ottico di un materiale in modo da caratterizzare la struttura di una particolare specie atomica al suo interno, andando a sondare le shell più interne di essa.

Nei capitoli precedenti è già stata illustrata la teoria dell'assorbimento e il ruolo della costante α . La differenza sostanziale però è che in caso di radiazione incidente compresa nello spettro del visibile, i fotoni interagiscono con le shell più esterne dell'atomo (con energie di legame di qualche eV) e ci danno un certo tipo di informazioni. Nel caso dei raggi X le energie sono molto più alte: dai 100 eV ai 200 keV. A queste energie il fotone X interagisce con le shell più interne dell'atomo. Se l'energia ceduta è maggiore dell'energia di legame, un elettrone viene slegato, con un'energia cinetica pari a quella in eccesso: $E_K = \hbar\omega - E_b$.

Per poter ottenere informazioni utili, si deve scegliere un range di energia per i fotoni che si trovi nell'intorno di E_b (energia di legame). In questi limiti il coefficiente di assorbimento presenta delle zone di forti discontinuità rispetto al suo normale andamento, formando dei picchi intensi alle diverse soglie di assorbimento. Inoltre spesso abbiamo dei *pre-picchi* ad energie più basse la cui intensità dipende dalla geometria e dal numero di coordinazione.

In base alle informazioni che vogliamo ottenere, possiamo sondare diverse soglie di assorbimento, chiamate semplicemente K, L, M... che corrispondono alla transizione di un elettrone che risiede negli stati con numero quantico principale $n= 1, 2, 3...$. Come si vede dalla figura 5.1, il numero di caratteristiche presenti dipende dal numero quantico angolare l : dato che per $n= 1, l= 0$, la soglia K ha una sola caratteristica. La soglia L invece ne ha 3: $2s$ chiamata L_1 , $2p_{1/2}$ (L_2), e $2p_{3/2}$ (L_3), e così via per le shell seguenti.

Possiamo indicizzare ulteriormente il tipo di transizione. Prendendo K come esempio: K_α indica che L è la seconda shel coinvolta, K_β si usa per la shel M.

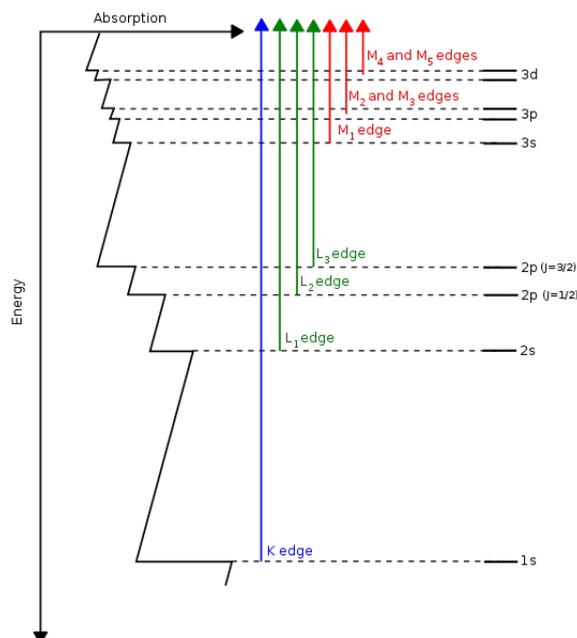


Figura 5.1: Assorbimento in funzione dell'energia, sono evidenziate la soglie corrispondenti alle diverse shells.

Esistono due modi di analisi del tipo XAS: EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) e XANES (absorption Near Edge Structures). Nel nostro esperimento ci siamo occupati solo della seconda.

Come il nome suggerisce, la spettroscopia XANES va ad indagare solo intorno alla soglia di assorbimento di una data specie atomica (il range di energie è circa 50 eV), in cui le regioni di interesse indicano ognuna diversi fenomeni.

La regione precedente al picco (pre-edge) presenta caratteristiche dovute alle transizioni elettroniche in stati legati, la cui probabilità è regolata dalle regole di selezione. A livello atomico, per le soglie K e L_1 si ha la transizione $s \rightarrow p$, per L_2 e L_3 invece si ha $p \rightarrow d$. Ovviamente in un sistema complesso come un solido, si potrà avere un mix con altri orbitali. Un'altra informazione che questa zona ci può dare riguarda la geometria locale dell'atomo assorbente, cioè il numero di coordinazione: quando questo numero è basso, si presenta un unico grande picco, mentre a coordinazione crescente avremo un picco sempre più basso che infine si divide.

Infine, un'indicazione molto importante ce la dà la posizione in termini energetici del pre-edge. Il numero di ossidazione dell'atomo indagato, è dipendente alla posizione del picco. Un picco più energetico (quindi spostato a destra) ha un numero di ossidazione più alto. In altre parole, il chemical shift dovuto alla composizione dell'ossido sposta letteralmente la feature nell'asse energetico.

La parte successiva è quella corrispondente al picco vero e proprio, essa definisce il limite di ionizzazione per lo stato continuo, e dipende anch'essa dallo stato di ossidazione del materiale.

La modulazione del picco e della sua coda ci dà altre informazioni interessanti: in questa zona siamo ad un'energia appena superiore a quella necessaria a liberare l'elettrone nel continuo, di conseguenza esso avrà un'energia cinetica molto bassa. Ciò comporta un'alta probabilità di essere retrodiffuso da parte di uno o più atomi vicini. Questo fenomeno si chiama scattering multiplo. In queste condizioni, ogni atomo che partecipa alla retrodiffusione, genera un'onda sferica che crea un fenomeno di interferenza con gli scattering precedenti. L'interazione delle onde provoca un'oscillazione del coefficiente d'assorbimento (tramite interferenza costruttiva o distruttiva), e dipende dalle distanze interatomiche. Potremo quindi ottenere informazioni sulla simmetria dell'atomo assorbente.

Ricapitolando, ogni zona della XANES corrisponde a vari effetti: nel pre-edge abbiamo transizioni elettroniche in stati legati, che ci danno informazioni sui legami e sulla coordinazione, il chemical shift inoltre rivela lo stato di ossidazione del materiale. L'edge invece si trova dove iniziano le transizioni verso stati non legati. In questa zona si può indagare sulla distanza interatomica e la geometria dell'atomo grazie agli effetti di scattering multiplo che modulano la coda del picco.[33]

Non ci sono metodi numerici per analizzare le XANES, la tecnica più utilizzata è quella di comparare il nostro grafico con quello di sostanze note e simili, per vedere quali features si assomigliano: ad esempio i prepicchi di atomi diversi, ma con lo stesso numero di coordinazione, si somigliano molto. Allo stesso modo è possibile determinare lo stato di ossidazione di un campione, paragonandolo ai vari ossidi dello stesso materiale.

In alternativa, esistono vari programmi di computazione che simulano XANES di composti.

5.2 Sincrotrone

Nella maggior parte degli esperimenti di spettroscopia XAS si richiedono alte intensità ed uno spettro continuo di raggi X. Per questo vengono effettuati nelle *sorgenti di sincrotrone*.

La figura 5.2 raffigura lo schema base di un sincrotrone attuale con tutti i passi di generazione del fascio. Gli elettroni prodotti dalla sorgente (1) sono inizialmente accelerati in un acceleratore lineare (2) e, successivamente, all'interno dell'anello booster (3).

Successivamente vengono mantenuti ad alta velocità nell'anello più esterno (4), generando le radiazioni che utilizziamo nell'esperimento. Il fascio passa dalla beamline (5), mentre l'esperimento vero e proprio avviene nell'hatch (6), accanto al quale si trova la control room dove vengono analizzati i dati. Una particella carica che passa attraverso un campo magnetico, cambia direzione, e di conseguenza emette un impulso elettromagnetico. Nel sincrotrone questo è permesso dai *bending magnets*, posti in serie nell'anello di storage. La radiazione emessa avrà un range di energie molto ampio (si va dai IR ai raggi X duri), un'alta intensità, e una forte polarizzazione.

Oltre i bending magnets si possono usare gli *insertion devices*. Si dividono in wiggler ed ondulatori: il primo viene usato quando si vuole un'oscillazione forte, e di conseguenza un fascio di radiazioni ampio e incoerente, con uno spettro energetico molto ampio (molto più dei

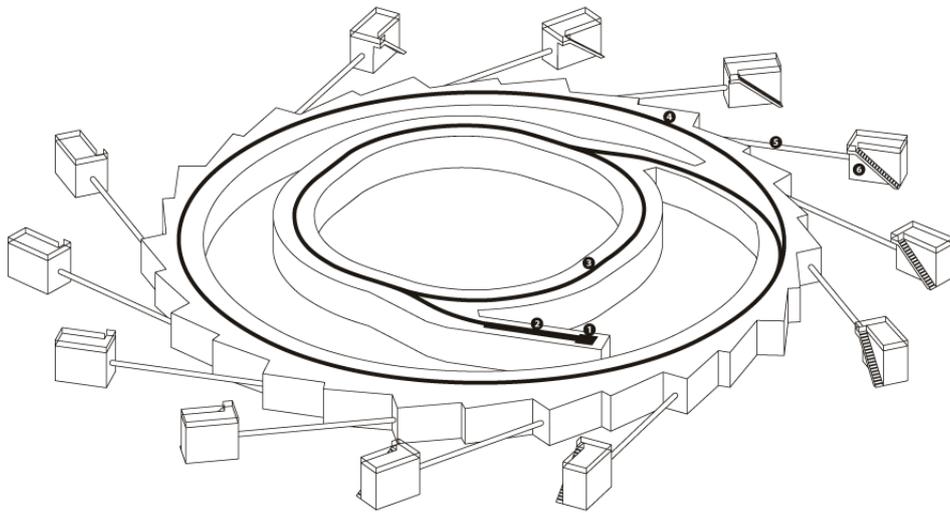


Figura 5.2: Schema sincrotrone.

bending magnets). Gli ondulatori invece emettono un raggio concentrato di poche lunghezze d'onda, ma molto amplificato (si arriva fino a 10000 volte) [36].

5.2.1 Ondulatori

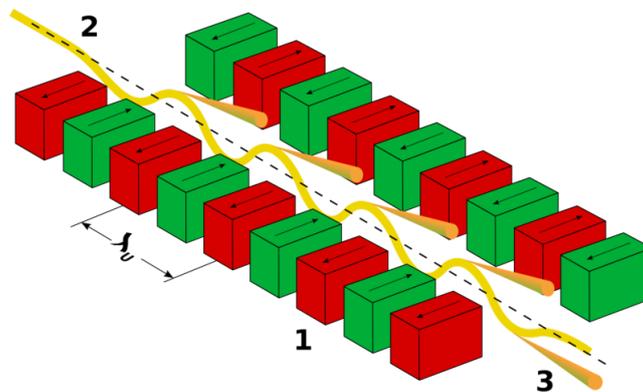


Figura 5.3: Ondulatore con traiettoria degli elettroni e lunghezza d'onda di deflessione. 1) magneti, 2) fascio elettronico entrante, 3) radiazione di sincrotrone uscente

Nella beamline da noi utilizzata sono presenti tre ondulatori (figura 5.3). Si tratta semplicemente di magneti alternati che creano un movimento oscillatorio negli elettroni entranti, i quali emettono radiazione. In sintesi, all'interno del dispositivo abbiamo un campo magnetico

che dipende dalla coordinata spaziale:

$$B_z(t) = B_0 \sin(2\pi t/\lambda_u) \quad (5.1)$$

Si definisce il *parametro di deflessione*:

$$K = \frac{e}{2\pi mc} \lambda_u B_0 \quad (5.2)$$

L'elettrone avrà un'oscillazione di ampiezza K/γ ($\gamma \approx 2000$).

Le caratteristiche principali degli ondulatori sono la somma coerente delle ampiezze ed un'emissione ad un numero limitato di frequenze (la frequenza fondamentale, e le armoniche). L'*intensità* emessa è $\propto N^2$, con N numero di poli magnetici, e la *banda passante* emessa $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \propto \frac{1}{N}$. [34]

Per modulare ulteriormente il fascio, la beamline presenta diversi devices ottici, che vengono elencati nella sezione seguente.

5.2.2 Beamline ID26

La beamline ID26 è dedicata alla spettroscopia di emissione ed assorbimento di raggi X, è usata per studi di materiali di cui ad esempio si vuole sapere la struttura elettronica o l'ambiente cristallino. ID26 è equipaggiata con diversi set-up disponibili per effettuare studi *in-situ* adattabili in base alle condizioni desiderate.

Alcuni dettagli tecnici:

- Range energia incidente: da 2.4 a 27 keV.
- Dimensione minima fascio: 600.0 x 100.0 μm^2 . Dimensione massima fascio: 1500.0 x 1000.0 μm^2 .
- Misure in tempo reale grazie ad uno scanning dei data di tipo "on the fly".
- Spettrometro di emissione composto da cinque cristalli analizzatori con angolo di scattering compreso tra 0 e 180 gradi.

Le applicazioni di questa beamline sono molteplici: oltre la XANES, possiamo effettuare EXAFS, XES e RIXS.

La nostra beamline si avvale di un insertion device, che consiste in tre ondulatori indipendenti (due con un lunghezza di oscillazione di 35 mm, l'altro 35/27 mm).

Ottica (standard): [37]

HDM1 Specchio piatto di 620 mm, raffreddato con acqua. Ogni specchio della beamline ha tre differenti strati (Pt, Si e Pd) per un più efficiente annullamento delle armoniche.

Monocromatore Koshu Monocromatore a doppio cristallo di tipo "fixed exit".

Cristalli monocromatori Coppia di cristalli piatti Si[111] e Si[311], con una risoluzione intrinseca (DE/E) di $1,4 * 10^{-4}$ e $0,3 * 10^{-4}$.

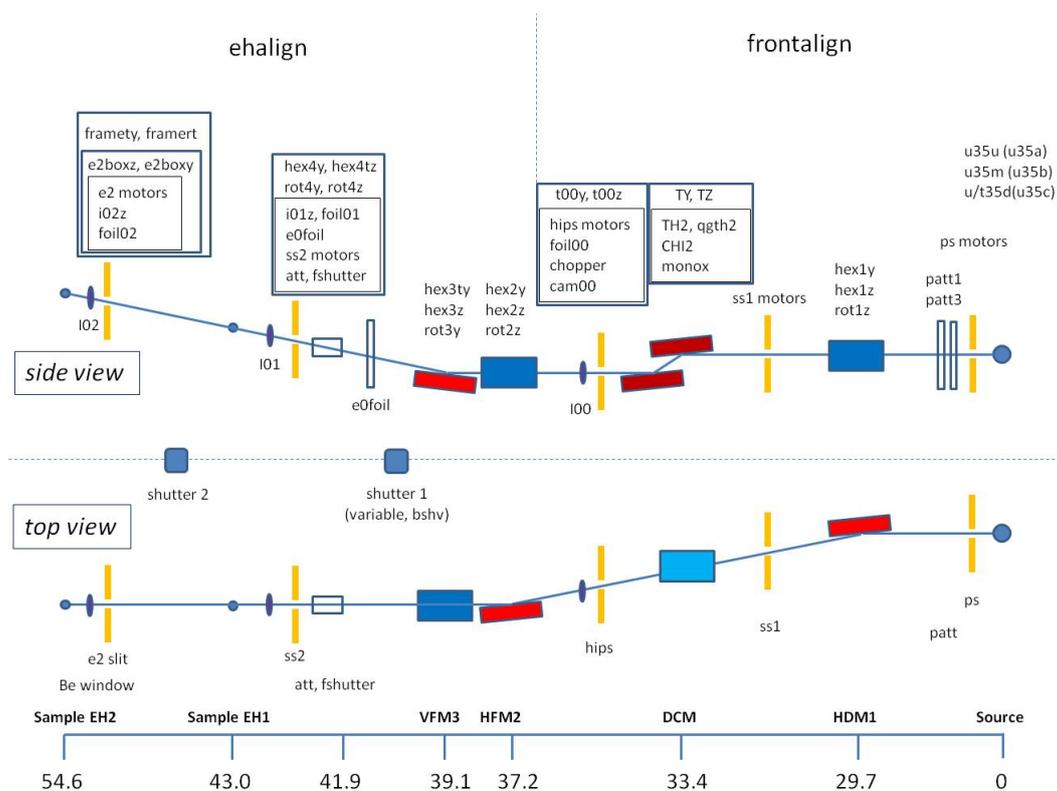


Figura 5.4: Ottica di ID26, sia vista di lato che dall'alto, con le distanze segnate nell'asse in basso.

HFM2 Specchio di lunghezza 1000 mm focalizzatore orizzontale.

VFM3 Specchio di 600 mm per focalizzazione verticale

Flusso uscente $> 10^{13}$ ph/sec usando il monocromatore Si(111). Cinque volte di meno con Si(311).

Sono disponibili anche diversi detectors, in base all'esperimento. In generale si tratta di cristalli analizzatori, fotodiodi per monitorare il flusso, avalanche photodiode (APD). I dispositivi da noi usati saranno elencati nella sezione successiva, dedicata al set-up sperimentale.

Da citare la possibilità di effettuare misure in un ambiente a bassa pressione e temperature $\sim 10K$, grazie ad un criostato raffreddato ad elio.

Come detto in precedenza, ogni elemento ha una certa soglia di assorbimento. Nel nostro caso siamo andati ad analizzare la soglia K_β del titanio (≈ 4900 eV), e la K_α del vanadio (≈ 5400 eV).

5.3 Apparato sperimentale

La beamline è già stata descritta, ora ci concentreremo sul set-up dell'hatch.

Il sistema è formato da un piano, su cui abbiamo posizionato il porta campioni, composto semplicemente da un rettangolo di plastica, di circa 4x5 cm. Il fascio di raggi x, uscente direttamente dalla beamline, viene riemesso dal campione e raccolto da 5 cristalli riflettenti (posti a circa mezzo metro di distanza), infine viene focalizzata su un rivelatore. Il detector è un APD (*Avalanche Photo-Diode*) nel caso dell'analisi della TiK_{α} , mentre per la VK_{β} avremo un Silicon Drift Diode KETEK. Tra i cristalli e il porta campione è stata posta una Helium bag piena, in modo da ridurre al minimo le interazioni tra la radiazione riemessa e l'aria.

Per le misure Laser On/Off, è stato posto un laser a 512 nm, con uno shutter (controllato via computer), e puntato sul porta campioni. La potenza è di 200 mW e lo spot è di 1,5 mm.

Il porta campioni può essere mosso su tre assi (definiti S_x , S_y e S_{yy}), che sono controllati tramite il computer nella control room, grazie a tre motorini S_x , S_y e S_{xy} . Così possiamo montare più campioni senza rimontare il set-up.

Per quello che riguarda i cristalli, abbiamo usato un set di Ge<331>, con angoli di Bragg di 75.58 e 74.59. Wafer thickness di 120 μm , diametro di 100 mm, e raggio di curvatura pari a 1001 mm.

Il sistema era controllato tramite computer, con linguaggio di programmazione interno, e i dati raccolti tramite software Pymca.



Figura 5.5: Holder dove è stato messo il porta campioni. Come già detto i motori permettono di muoverlo in tre diversi assi. Sulla destra è presente anche il sistema a due lenti e lo shutter per il laser.

5.3.1 Simmetria

Il set-up è stato composto con la seguente simmetria: Porta campioni piegato di 45 gradi rispetto sia all'uscita del fascio che alla posizione dei cristalli, così che la disposizione X source \rightarrow campione \rightarrow cristalli formino un angolo retto. Inoltre il laser si trova a 45 gradi. L'apparato è posto sullo stesso piano.

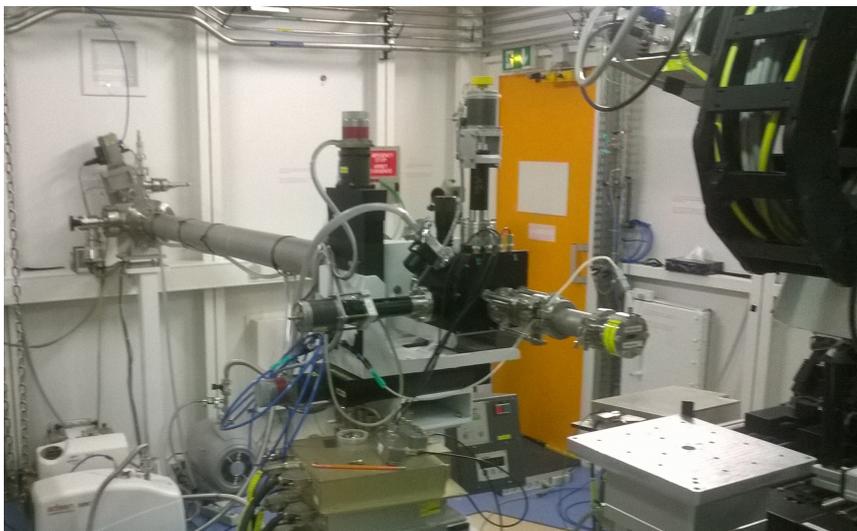


Figura 5.6: Ultima parte della beamline, da cui uscirà il fascio X collimato.



Figura 5.7: I cinque cristalli di Ge<331>

La posizione del detector è più complicata. Per essere focalizzati su di esso, i raggi x devono soddisfare la condizione di Bragg. Il problema sorge quando, avendo uno spettro x incidente variabile, cambierà anche l'angolo di Bragg, quindi dovremo cambiare continuamente posizione.

La simmetria creata è ampiamente usata per l'analisi a raggi X (anche nella diffrazione, ad esempio). Le più famose sono forse quella di Johansson e di Johann. Comune ad entrambe, è la disposizione del campione, o sorgente (S), dei cristalli (C) e del detector (D), che risiedono lungo una circonferenza di raggio R (C_R), chiamata circonferenza di Rowland.

Se prendo in considerazione il segmento SC , ogni angolo che lo racchiude esattamente, posto in qualunque punto della circonferenza, sarà uguale, e la sua bisettrice si intersecherà con C_R nello stesso punto B. A questo punto costruisco un cerchio di raggio C_2R centrato in B. Nella simmetria di Johansson il detector D si muove lungo C_R , mentre in quella di Johann lungo C_2R . In questo modo si ha sempre la condizione di Bragg soddisfatta.

In ID26, il campione, il detector, e i cristalli sono posti tutti lungo la circonferenza C_R . Inoltre questi ultimi sono disposti anche lungo C_2R . Entrambe non sono reali, e sono da immaginare in verticale, vedere figura 5.8. S è fisso, e forma una retta con C, la cui direzione non può essere modificata. Per cambiare l'angolo di Bragg, la circonferenza di Rowland (C_R) ruota insieme a C_2R , intorno al campione. Nella pratica i cristalli si avvicinano o si allontanano dal

porta campioni, cambiando orientamento θ ; hanno quindi due gradi di libertà: l'asse orizzontale e l'angolo. Il detector si sposta di conseguenza lungo la C_R .

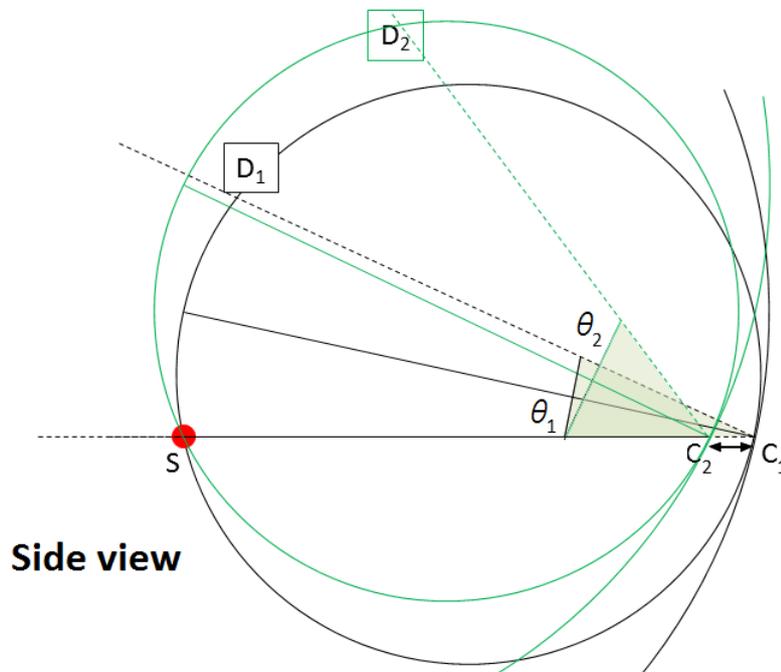


Figura 5.8: Circonferenza di Rowland nel set-up di ID26. S (campione) e C (cristalli) sono posti alla medesima altezza, mentre il detector è posto più in alto. Al variare dell'angolo di Bragg le due circonferenze ruotano per adattarsi alle nuove condizioni. All'atto pratico avremo uno spostamento orizzontale dei cristalli di $\Delta C = C_1 - C_2$ ed un angolo θ_2 . Il detector invece si muove sia nell'asse verticale che orizzontale, in modo però da posizionarsi su C_R

5.4 Piani RIXS

Includiamo, a titolo descrittivo, misure di *Resonant inelastic X-rays scattering*. Non ci soffermeremo nella teoria, ma descriveremo velocemente cos'è un piano RIXS, come si legge e cosa rappresenta.

Gli stati raggiunti dagli elettroni durante un fenomeno di assorbimento sono stati eccitati, e di conseguenza subiscono decadimento. L'energia rilasciata durante questo processo può essere trasmessa sia ad un elettrone, sia ad un fotone, dando luogo a diversi fenomeni.

Un modello relativamente intuitivo è mostrato in figura 5.13. Per primo abbiamo lo stato iniziale, in cui l'assorbimento di un fotone incidente porta ad uno stato intermedio eccitato. In seguito, lo stato eccitato decade emettendo energia, fino allo stato finale. Possiamo pensare che, come l'assorbimento ci dà informazioni su stati elettronici liberi, l'emissione ci dà indizi riguardo gli stati occupati.

In un piano RIXS abbiamo le due coordinate di energia incidente, ed energia dello stato finale (o energia trasmessa). Nel terzo asse abbiamo l'intensità dell'interazione, misurata in conteggi.

Sperimentalmente abbiamo effettuato i piani RIXS variando l'energia incidente dalla sorgente di raggi X, mentre quella trasmessa ruotando i cristalli.

In altre parole possiamo vedere nel piano, tutte le combinazioni tra energia incidente e di emissione. Per esempio, se mi sposto nel mantenendo costante l'energia incidente, significa che lo stato intermedio è sempre lo stesso, mentre quello finale varia (e viceversa).

Grazie a questa mappa possiamo osservare a quali energie troviamo le feature del pre-edge, infatti nel nostro caso se tagliamo il grafico lungo la diagonale, ottengo un normale spettro XANES.

L'analisi dei piani RIXS è in realtà molto complicata, ma qui sono state riportate solo a scopo illustrativo.

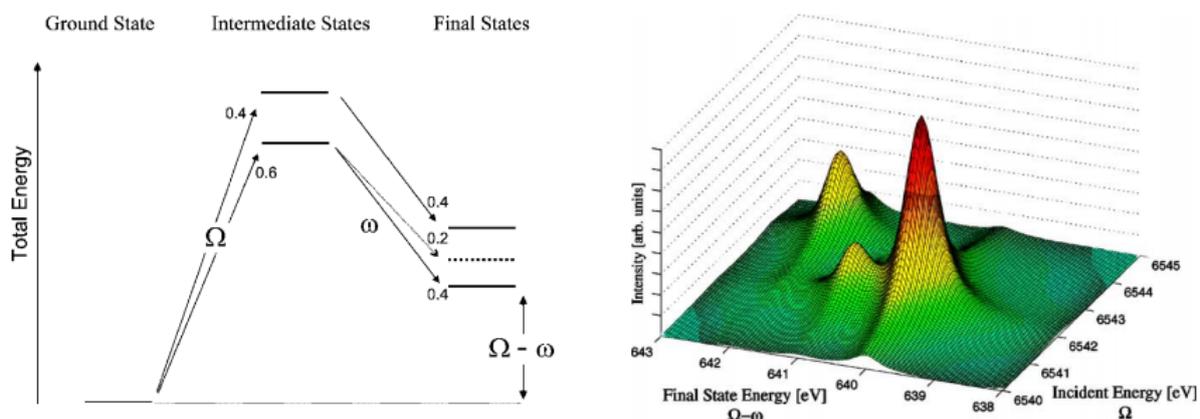


Figura 5.9: a) Energia schema RIXS con stato intermedio. b) è il piano corrispondente.

Seguono le immagini dei piani RIXS dei campioni TiV_90 e TiV_87 (?? e ??). Sono presenti anche gli zoom sul pre-edge in ?? e ??.

5.5 Analisi dati

Obiettivo del nostro esperimento è indagare sul comportamento del vanadio in presenza di eccitazione ottica. Ci siamo serviti di un laser per indurre le transizioni elettroniche a 532 nm. Sono state effettuate anche misure statiche, da confrontare con gli spettri di vari materiali reference.

ogni misura XANES, sia dinamica che standard, dura 60 secondi. Sono stati presi numerosi spettri (circa 100), mediati tramite Pymca, per ottenere uno spettro con un migliore rapporto segnale/rumore. Nel caso delle XANES On/Off lo shutter si chiudeva ed apriva con un minuto di intervallo.

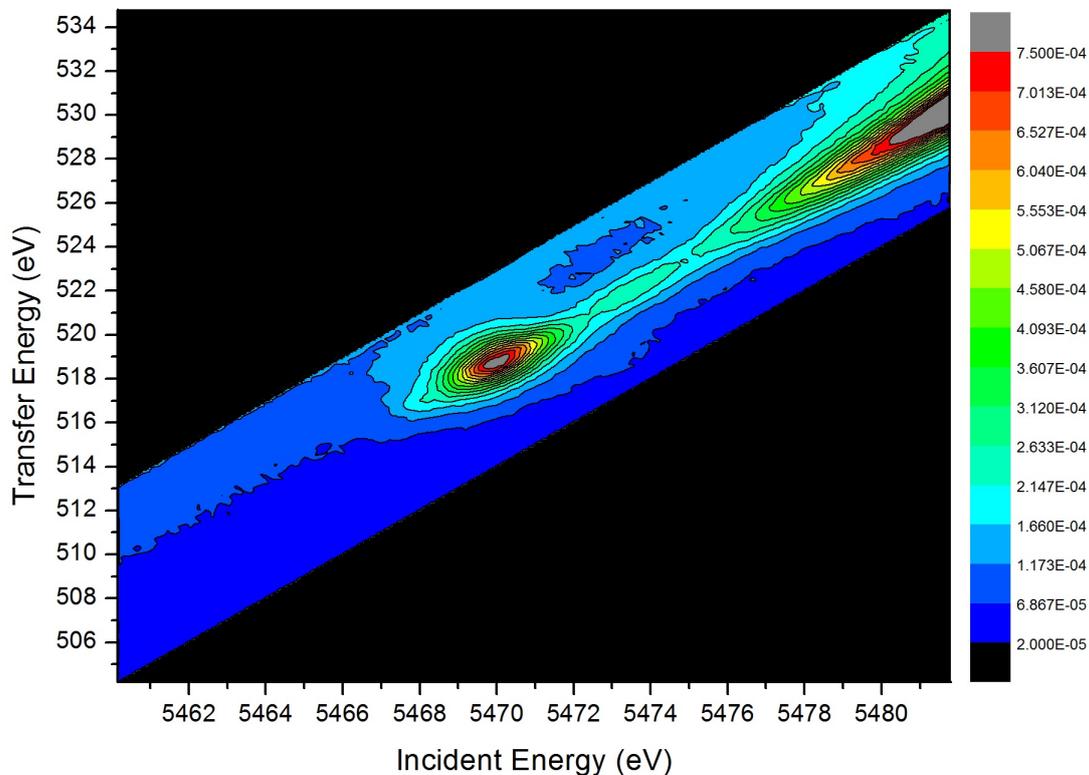


Figura 5.10: Piano RIXS TiV_90.

I campioni analizzati sono TiV_87 e TiV_90.

I dati inoltre sono stati normalizzati usando una normalizzazione XAS di Pymca. I dettagli sono descritti in figura 5.14.

Possiamo vedere gli spettri misurati confrontati con la funzione differenza, ottenuta sottraendo la curva laser on e laser off. TiV_87 in figura 5.15, e TiV_90 in figura 5.16

5.5.1 Analisi pre-edge

Prendiamo gli spettri di assorbimento nella zona del pre-edge. Li paragoneremo con le XANES di materiali reference che ci interessano: anatasio, rutilo, e tre ossidi di vanadio V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 . Per questo confronto abbiamo usato spettri misurati in un altro esperimento, e quindi in condizioni diverse. In questi casi si sono rinormalizzate le curve, impostando il loro minimo a zero, e il massimo a uno.

Gli ossidi del vanadio sono in figura 5.17: come vediamo gli spettri sono significativamente diversi, soprattutto nel pre-picco. La motivazione è lo stato di ossidazione del vanadio: per V_2O_3 è $3+$, per VO_2 è $4+$ e per V_2O_5 è $5+$.

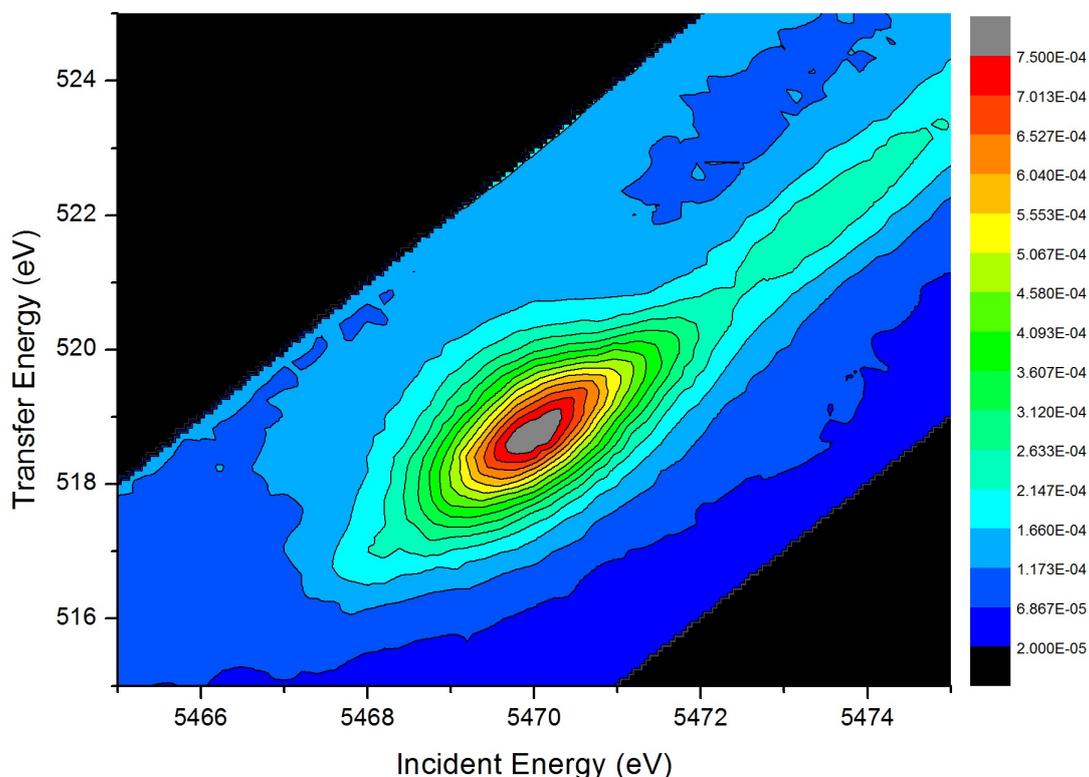


Figura 5.11: Piano RIXS TiV_90: zoom sul pre-edge.

Il pre-edge infatti è dipendente dalla coordinazione dell'atomo (quindi dai primi vicini), ma anche dal numero di ossidazione. Analizzando questa zona possiamo avere degli indizi sui legami chimici del vanadio.

In figura 5.18 vediamo che effettivamente il pre-edge ha una forma molto simile al V_2O_5 per entrambi i campioni. L'unica differenza è la seconda gobba e la leggera spalla sulla sinistra, che si vede per entrambi. L'intensità tuttavia, è più simile al VO_2 . Queste somiglianze fanno pensare alla presenza di vanadio sia 4+ che 5+.

Spostando le XANES della titania di 500 eV, possiamo confrontarle con gli spettri dei nostri campioni. In figura 5.19 vediamo che la forma anomala del pre picco è dovuta alla matrice di titanio, che però è solo accennata, la feature principale infatti è molto più alta rispetto alla gobba, e la spalla è appena visibile; questo non succede negli spettri di anatasio e rutilo.

Da queste analisi possiamo stabilire che nella zona pre-edge, il vanadio cambia sensibilmente il comportamento del materiale: nonostante si possano vedere delle forme che rimandano al rutilo e all'anatasio, la feature principale ha un'intensità molto più alta, e molto somigliante al vanadio nell'ossido V_2O_5 .

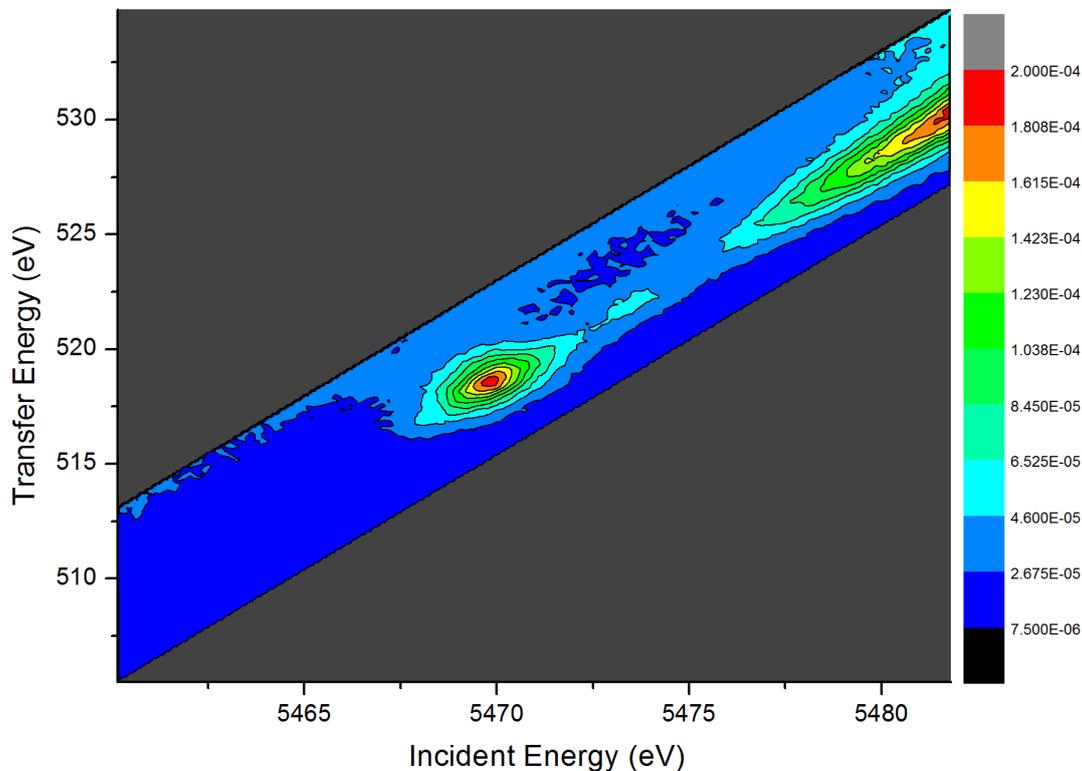


Figura 5.12: Piano RIXS TiV_87.

5.5.2 Edge e post-edge

Sebene l'analisi sia identica, questa zona della XANES ci darà informazioni di tipo diverso. Lo spettro dipende dal limite di ionizzazione nell'edge, mentre per energie più alte domina l'effetto dello scattering multiplo, che ci permette di esaminare l'ambiente nei pressi dell'atomo di vanadio.

Vediamo in figura 5.20, che il comportamento dei campioni è molto simile a quello dell'ossido di titanio. Abbiamo spostato gli spettri per osservare una sovrapposizione. TiV_87 è praticamente uguale al rutilo: la spalla sull'edge è più morbida ma si trova nella stessa posizione. Oltre la soglia, gli spettri si sovrappongono con ottima approssimazione, fino a circa 5510 eV. Possiamo quindi affermare che questo campione è formato da rutilo.

Il campione TiV_90 invece ha delle feature vagamente simili, ma abbiamo una somiglianza molto meno marcata. Possiamo dire che sia composto da fasi miste anatasio-rutilo, come avevamo ipotizzati nel Capitolo 3.4.

Non sono mostrati i confronti con gli ossidi di vanadio perchè non abbiamo trovato corrispondenze soddisfacenti (solo una vaghissima somiglianza con il VO_2).

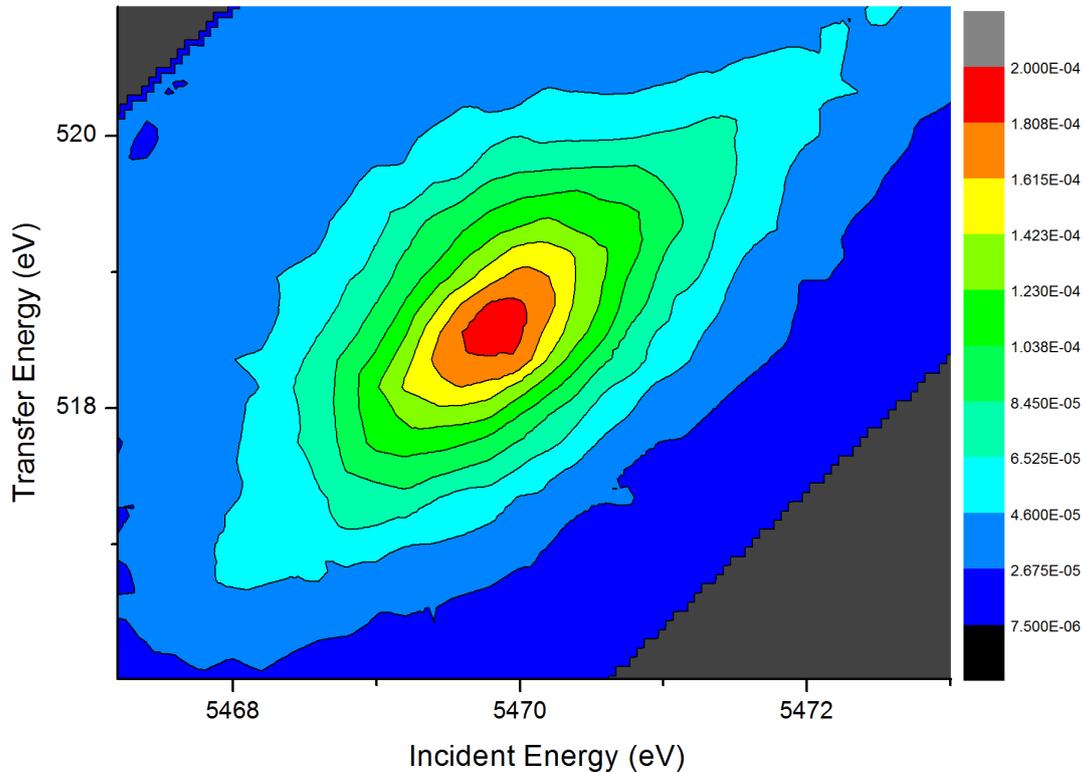


Figura 5.13: Piano RIXS TiV_87: zoom sul pre-edge.

5.5.3 Misure laser On-Off

Ci occupiamo ora delle misure con laser. I campioni sono stati sottoposti al flusso per un minuto (misura laser on), seguito da un minuto senza eccitazione (misura laser off). Quello che speriamo di trovare è un aumento di intensità del picco di pre-edge, che indicherebbe un passaggio di elettroni in stati eccitati, causati dai fotoni.

Vediamo nelle figure 5.21 e 5.22 che un effetto c'è per entrambi i campioni.

Gli spettri sono molto precisi, essendo il risultato di circa cento misure, quindi la differenza non è imputabile al rumore o altri eventi casuali. Si può notare anche una piccola differenza sull'asse energetico, di circa 0.1 eV, che però può essere attribuita al limite di risoluzione del detector.

Nelle figure 5.21 e 5.22 possiamo vedere tutto lo spettro un confronto con la curva di differenza, calcolata sottraendo gli spettri laser On/Off.

Alla luce di questo fenomeno, possiamo provare a stimare il numero di atomi di vanadio coinvolti in esso.

Per fare ciò, abbiamo misurato la differenza in altezza dei massimi dei due picchi, e calcolato l'incremento percentuale dello spettro:

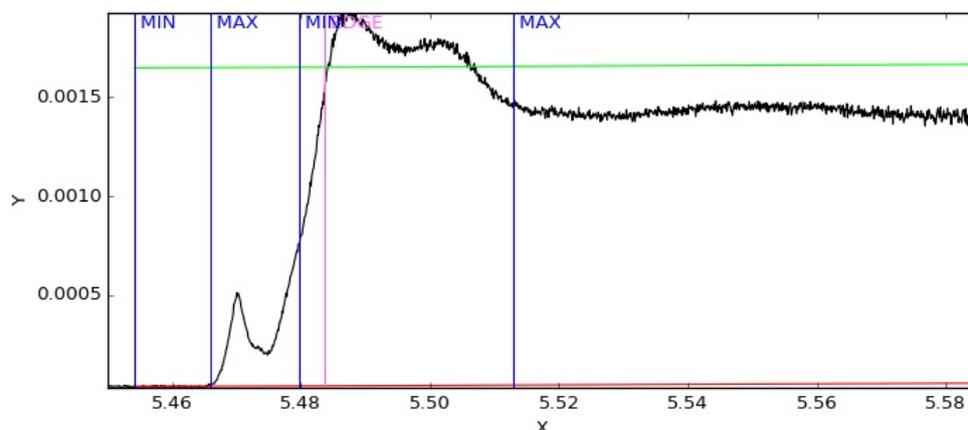


Figura 5.14: Normalizzazione tramite Pymca. Selezione due regioni della XANES, le due rette rappresentano il valor medio dei punti considerati. La prima retta (quella prima del pre-edge) determinerà lo zero dello spettro normalizzato. La seconda retta è presa invece nell'edge; tutto lo spettro verrà diviso per il valore di tale retta.

- TiV_87: $\Delta_{On-Off} = 0.026$, $\Delta_{On-Off}(\%) = 7.3\%$
- TiV_90: $\Delta_{On-Off} = 0.033$, $\Delta_{On-Off}(\%) = 8.4\%$

Procediamo ora con un'ipotesi. Prendiamo in considerazione una trasformazione del vanadio dallo stato di ossidazione 4+ a 5+. Abbiamo già visto la somiglianza dello spettro dei campioni con i due ossidi (Capitolo 5.5.1. Paragoniamo quindi la transizione laser Off/On con quella da 4+ a 5+.

Se prendo la differenza tra il massimo dei picchi degli ossidi, posso vedere che in questa transizione ho un aumento dello spettro del 99,4%, che corrisponde all'eccitazione del 100% degli atomi di vanadio.

Definisco $n(\%)$ la percentuale di atomi eccitati dal laser; posso stimare questo valore con la proporzione:

$$n(\%) = \frac{\Delta_{On-Off}(\%)}{0.994} \quad (5.3)$$

Il risultato è 7.3% per TiV_87 e 8.5% per TiV_90. Useremo questo risultato nella prossima parte.

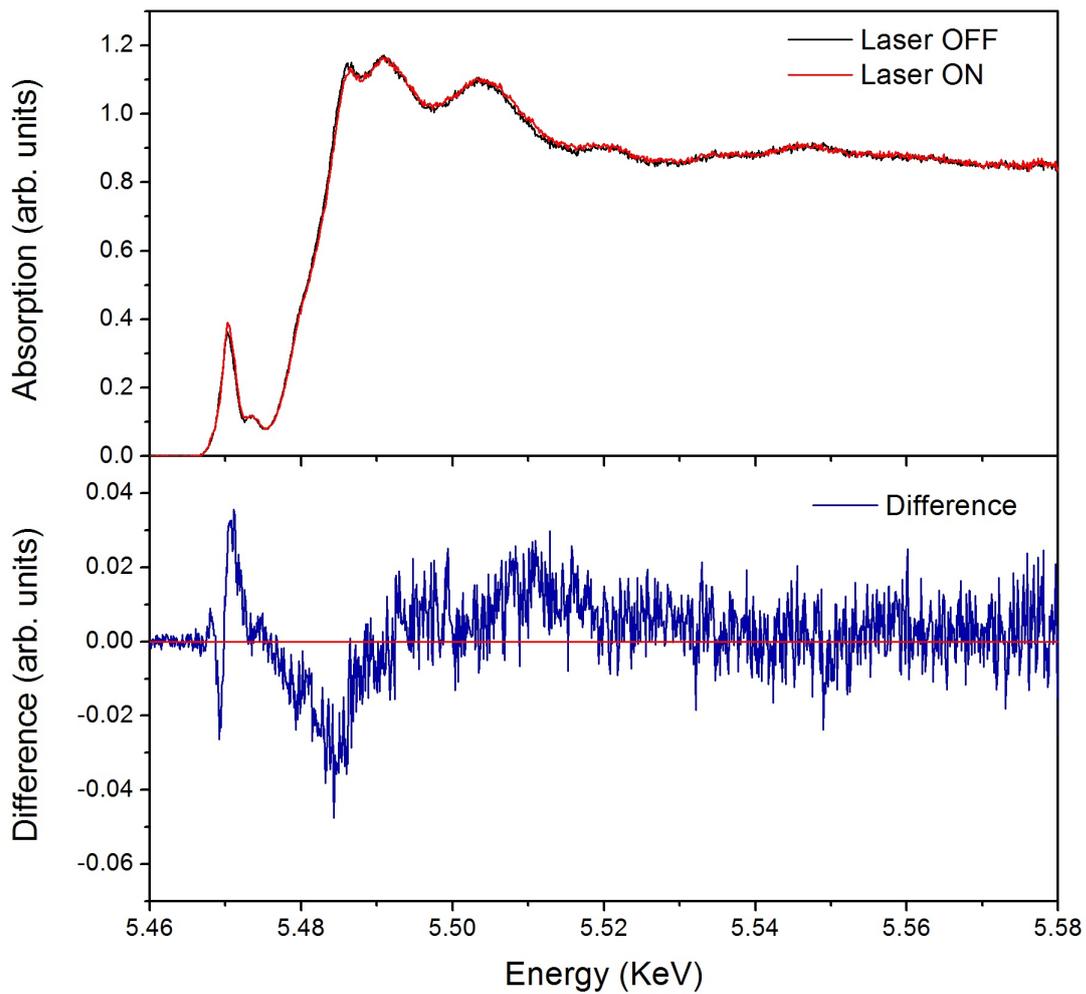


Figura 5.15: TiV_87 laser On/Off e funzione differenza

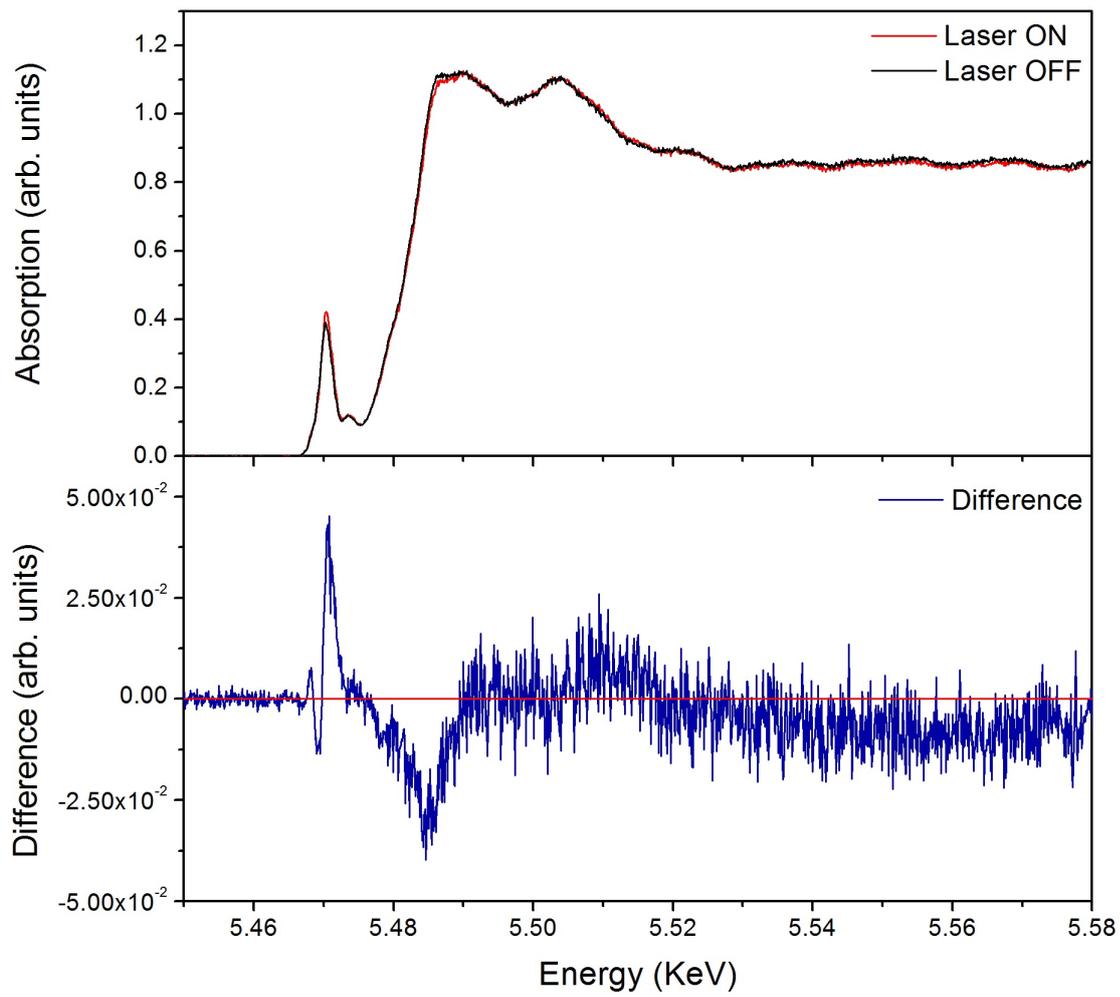


Figura 5.16: TiV_90 laser On/Off e funzione differenza

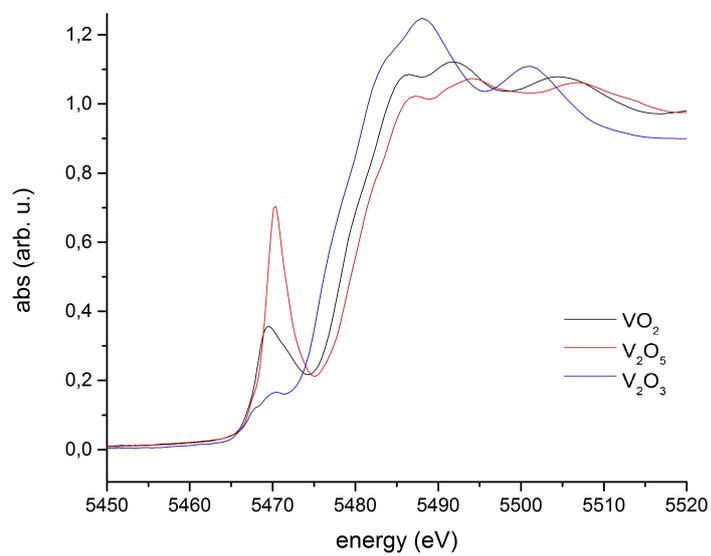


Figura 5.17: I tre ossidi del vanadio a confronto: il numero di ossidazione è 3+ (V_2O_3), 4+ (VO_2) e 5+ (V_2O_5).

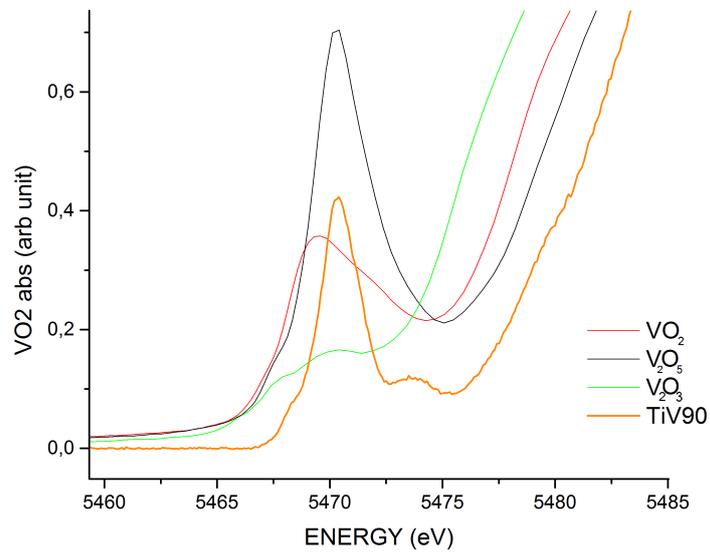
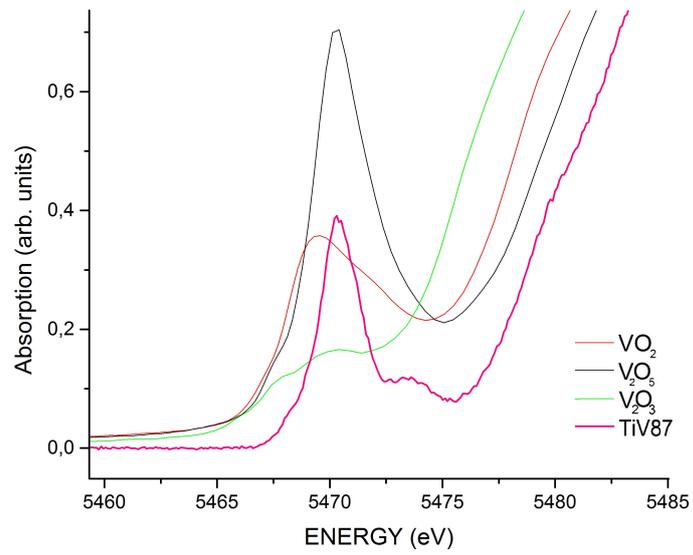


Figura 5.18: Pre-edge dei campioni e degli ossidi. a) TiV_87. b) TiV_90.

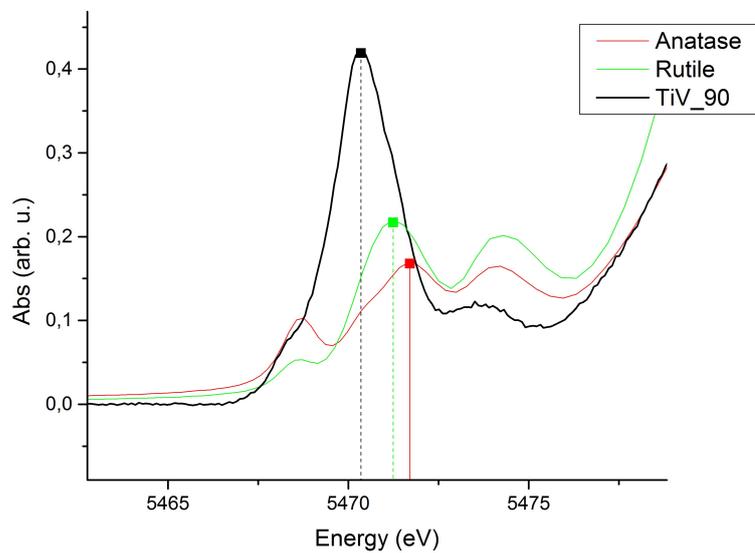
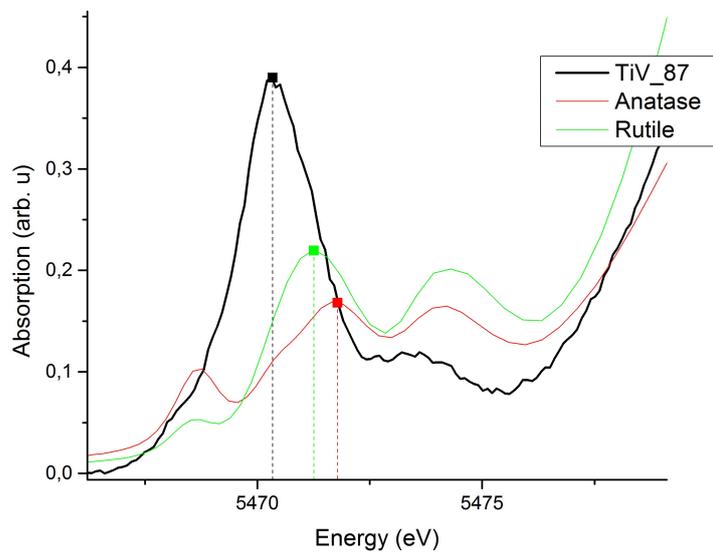


Figura 5.19: a) Pre-edge di TiV_87 e b) TiV_90, a confronto con anatase e rutile spostato di 500 eV. Sono segnati i picchi principali per maggior chiarezza.

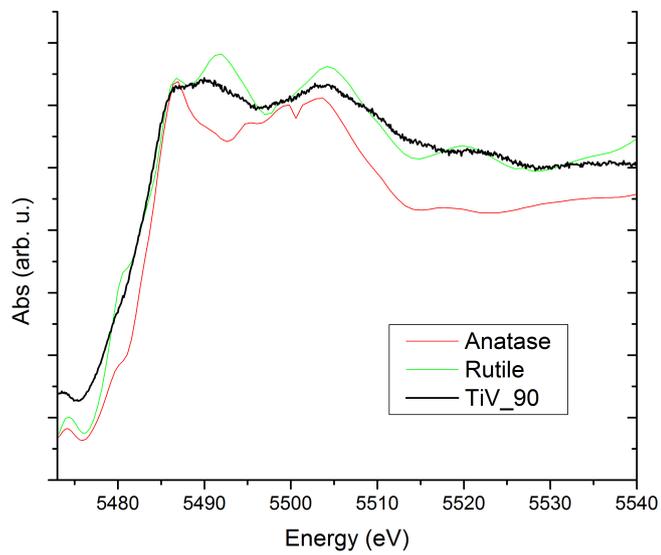
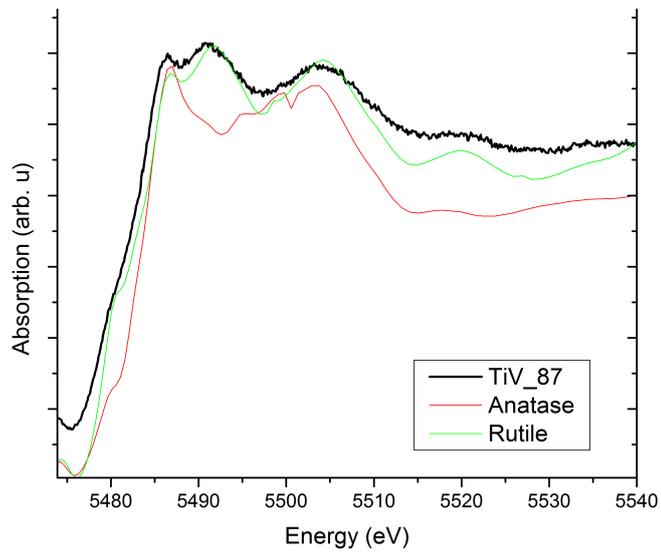


Figura 5.20: a) Edge e post-edge di TiV_87 e b) TiV_90, a confronto con anatasio e rutilo spostato di 500 eV. Gli spettri sono stati spostati nell'asse verticale per maggior chiarezza.

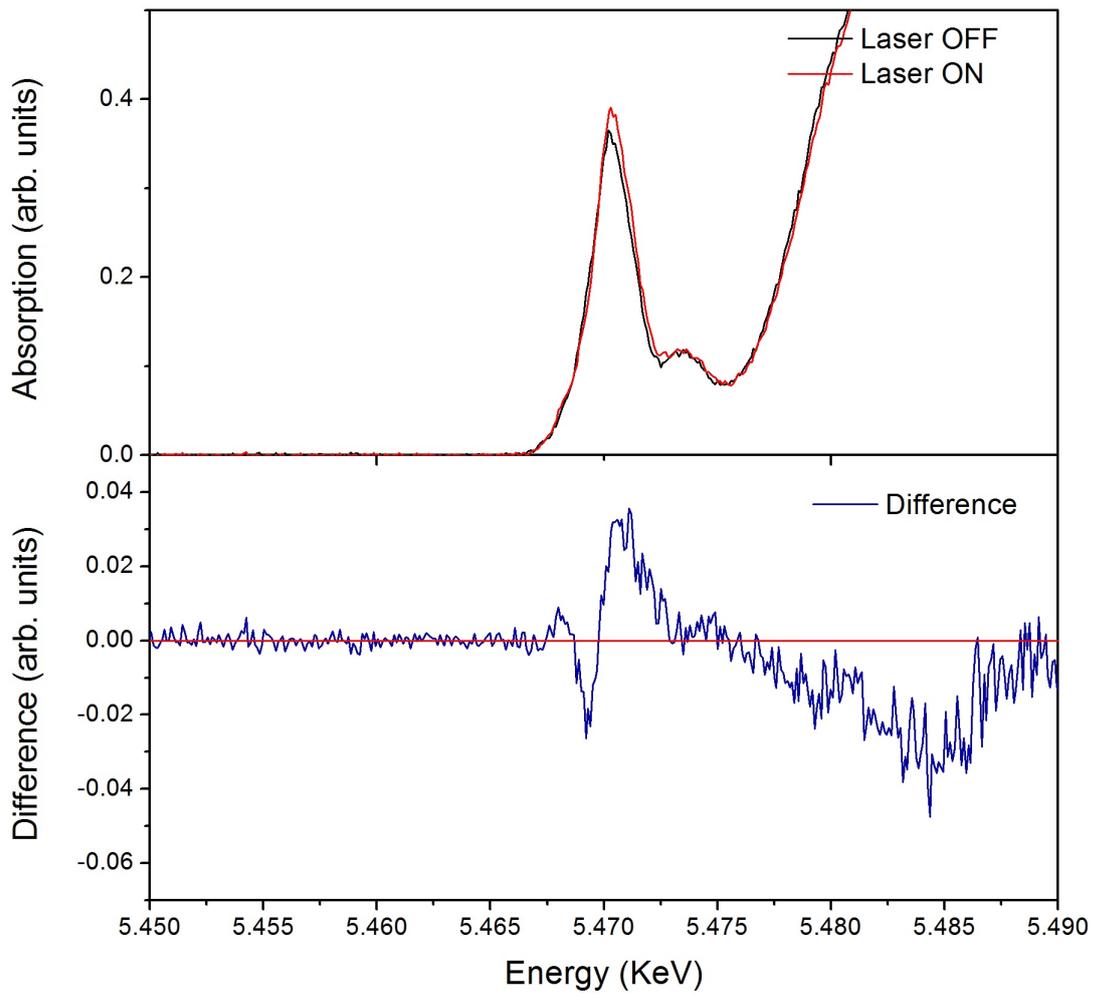


Figura 5.21: Zoom pre-edge di TiV_87

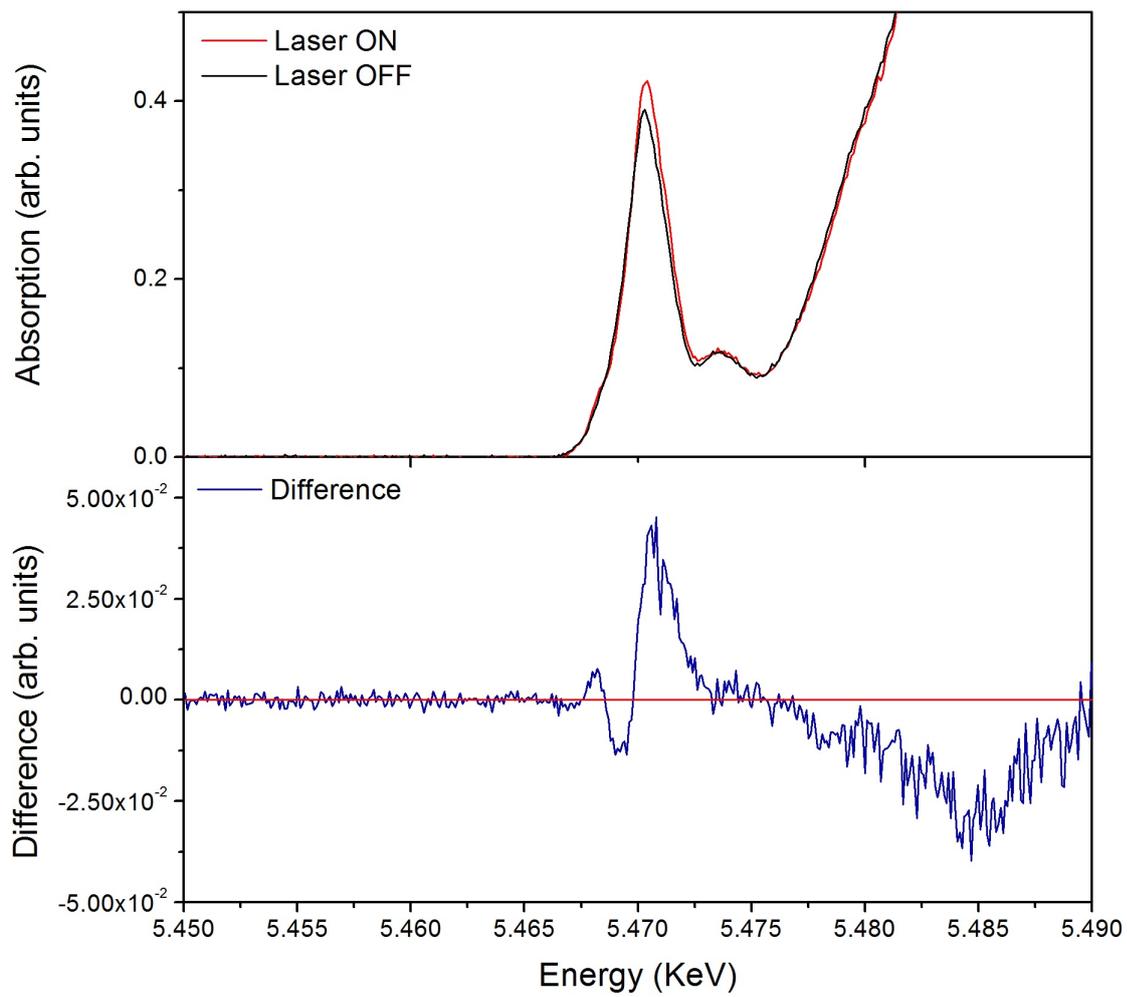


Figura 5.22: Zoom pre-edge di TiV_90

Capitolo 6

Conclusioni

L'ultima parte di questo lavoro riguarda il calcolo del numero medio di fotoni assorbiti per atomo di vanadio, sottoposto all'eccitazione del laser, e la stima della vita media degli stati eccitati.

Se considero una sezione del campione molto sottile, posso supporre che ogni atomo di vanadio abbia la stessa probabilità di assorbire un fotone.

Il numero di fotoni assorbiti può essere quindi espresso tramite:

$$N = \frac{\Phi * \alpha}{n_v} \quad (6.1)$$

Φ è la fluenza, definita come il numero di fotoni per unità di tempo ed area $\left[\frac{1}{s * cm^2}\right]$. α è il coefficiente di assorbimento del materiale a 532 nm (che abbiamo calcolato nel Capitolo 4.5), che vale $\alpha = 8 * 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Infine n_v è il numero di atomi di vanadio per cm^3 .

Il laser usato aveva una potenza di 200 mW, che corrisponde a $P=1.25 * 10^{18} \text{ eV s}^{-1}$. I fotoni emessi hanno un'energia di $E_p=2.33 \text{ eV}$. Infine lo spot illuminato (circolare) ha un diametro di 1.5 mm, cioè un'area $A_s=0.018 \text{ cm}^2$.

La fluenza sarà:

$$\Phi = \frac{P}{E_p} * \frac{1}{A_s} = 3.03 * 10^{19} \left[\frac{1}{s * cm^2} \right] \quad (6.2)$$

La densità del vanadio, è pari a:

$$n_v = \frac{\rho(g/cm^3)}{M_{mol}(g/mol)} * N_A(mol^{-1}) * \frac{1}{3} * 0.03 \quad (6.3)$$

In questa equazione, M_{mol} e ρ si riferiscono alla massa molare e alla densità del rutilo: $\rho=4.2 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, $M_{mol}=79.7 \text{ (g/mol)}$. Il fattore 1/3 serve per calcolare la densità del titanio all'interno dell'ossido (molecola TiO_2). Infine moltiplichiamo per la frazione atomica di vanadio nel materiale (arrotondato a 0.03).

Con queste variabili risulta: $n_v = 3.2 * 10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$

Quindi, la media dei fotoni assorbiti per atomo di vanadio in un secondo è:

$$N = 7.6 * 10^2 (s^{-1}) \quad (6.4)$$

In altre parole questa quantità rappresenta il numero di eccitazioni medie per atomo di vanadio al secondo.

L'eccitazione è stata effettivamente osservata, e coinvolge circa il 7% degli atomi. Posso stimare il tempo di vita medio dello stato eccitato con:

$$N * \Delta t = 0.07 \quad (6.5)$$

Il risultato è $\Delta t = 10^{-4}$ s.

Con tutte le approssimazioni del caso, questo risultato indica che lo stato eccitato ha un tempo di vita medio relativamente lungo rispetto alle dinamiche tipiche di trapping e ricombinazione, le quali vanno da scale di tempi compresi fra $\sim 100ps$ e $\sim 1\mu s$. Stati fotoeccitati a lungo tempo di vita possono essere importanti per applicazioni in fotocatalisi. Per indagare meglio la dinamica di tali stati eccitati, sono in programma studi time-resolved con eccitazione e sonda ottica.

Capitolo 7

Bibliografia

1. Tong Zhu, Shang-Peng Ga, *The stability, electronic structure, and optical property of TiO₂ polymorphs*, Department of Materials Science, Fudan University
2. <http://webmineral.com/>
3. Dorian A. H. Hanaor, Charles C. Sorrell *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Springer Science, 2010
4. Zhang H., Banfield J.F., *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, J. Mater. Chem. 8 (1998)
5. Shang-Di Mo and W. Y. Ching, *Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite*, Department of Physics, University of Missouri Kansas City, 1994
6. Kumar K.N.P., *Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites*, Scr. Met. et Mat. 32 (1995).
7. Gupta S.M., Tripathi M., *A review of TiO₂ nanoparticles*, Chinese Science Bulletin, 2011
8. Zhou W., Liu Q., *Preparation and properties of vanadium-doped TiO₂ photocatalysts*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 2010
9. http://courses.washington.edu/overney/NME498_Material/NME498_Lectures/Lecture4-Overney-NP-Synthesis.pdf
10. Marius Grundmann, *The physics of semiconductors an introduction including devices and nanophysics*, Springer (2006)
11. Nicola Patelli, *Sintesi di nanoparticelle composite con morfologia avanzata mediante condensazione in atmosfera inerte o reattiva*

12. Fultz, B. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer, 2007
13. <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/tem.html>
14. *The Great Soviet Encyclopedia*, 1979
15. David B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission electron microscopy*, Plenum, 1996
16. <http://homepages.inf.ed.ac.uk/rbf/HIPR2/fourier.htm>
17. Earl F. Glynn, *Fourier Analysis and Image Processing*, Stowers Institute for Medical Research, 2007
18. Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publisher, 1976
19. Charles Kittel, *Introduction to solid state physics, 8th edition*
20. N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov *Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor*, J. Phys. Chem. 1995
21. <https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/a-guide-to-integrating-sphere-theory-and-applications.pdf>
22. Francesco Gazza, *Synthesis and characterization of organolead halide perovskite for solid-state mesoscopic solar cells*, Tesi magistrale in Fotochimica e Materiali Molecolari, 2013
23. *Zeitschrift für technische Physik*, 12, 593 (1931).
24. Rosendo Lopez, Ricardo Gomez, *Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study*, Springer Science Media, 2011
25. Harry G. Hecht, *The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra*, Department of Chemistry, South Dakota State University, 1976
26. *Physica status solidi* 38, 363, 1970.
27. Tauc, J. *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*, Materials Research Bulletin 3, 1968
28. Lakshmanan Kungumadevi and Ramakrishnan Sathyamoorthy, *Structural, Electrical, and Optical Properties of PbTe Thin Films Prepared by Simple Flash Evaporation Method*, Advances in Condensed Matter Physics Volume 2012
29. http://people.bath.ac.uk/gp304/uv/PerkinElmer_Lambda35_manual_EN.pdf

30. Najla Ghrairi and Mongi Bouaicha, *Structural, morphological, and optical properties of TiO₂ thin films synthesized by the electro phoretic deposition technique*, Nanoscale Research Letters 2012.
31. Y. Bouachiba, A. Bouaobellou, et Al. *Structural and optical properties of TiO₂ thin films grown by sol-gel dip coating process*, Materials Science-Poland, 2014.
32. <http://refractiveindex.info/>
33. http://cars9.uchicago.edu/xafs_school/APS_2005/Bare_XANES.pdf
34. F. Boscherini “Sorgenti luce di sincrotrone”, dispense (2104).
35. David T Attwood *Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation: principles and applications*. Cambridge Univ. Press (1999).
36. C. Schnohr, M. Ridgway, *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, Springer (2015)
37. <http://www.esrf.eu/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID26/Characteristics.html>
38. : S. R. Sutton, J. Karner, *Vanadium K edge XANES of synthetic and natural basaltic glasses and application to microscale oxygen barometry*
39. J. Wong *X-edge absorption spectra of selected vanadium compounds*
40. Pieter Glatzel et al, *High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes—electronic and structural information*, Coordination Chemistry Reviews, 2005.

Ringraziamenti

Il primo e più grande grazie va ai miei genitori. Quando ho scelto di studiare fisica, nonostante non fossi un grande studioso, loro sono stati i primi ad avere fiducia in me e ad incoraggiarmi. Senza il loro supporto probabilmente non avrei neanche provato ad intraprendere questa bellissima strada.

Un grazie ai miei amici, che mi hanno fatto passare un periodo stupendo, senza compromettere troppo la mia carriera universitaria!

Grazie alla Giulia e alla Francesca, senza le quali probabilmente non avrei mai preso la laurea triennale, e a Marco e Giacomo che mi sono stati dietro in laboratorio, insegnandomi un sacco di cose.

Grazie anche al mio compagno di “ufficio” Nicola (e alla sua immagine dell’IGC), ti ho ripagato con una citazione!

Ovviamente ringrazio il Professor Pasquini che mi ha sempre aiutato quando ne avevo bisogno e mi ha coinvolto il più possibile nelle attività di laboratorio, migliorandomi dal punto di vista scientifico e professionale.

Ho passato un periodo bellissimo, che mi ha fatto crescere ed imparare molto... vi vorrei ringraziare uno ad uno, ma ora è il caso che consegna la tesi.