



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO

Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

Dottorato in Fisica XXI ciclo

**Studio tramite spettroscopia positronica
di difetti di tipo vacanza in idruri
metallici a base magnesio e di porosità
in membrane selettive**

Relatore:

Prof. Roberto Sennen Brusa

Dottorando:

Dott. Laura Toniutti

Indice

1	Positroni e materia condensata	3
1.1	Introduzione	3
1.2	Fasci di positroni	7
1.3	Positronio	8
1.4	Interazione del positrone con la materia solida	12
1.5	Equazione di diffusione	16
1.6	Lunghezza di diffusione	17
1.7	Ruolo del positrone nell'indagine dei materiali	19
2	Tecniche d'analisi	23
2.1	Doppler Broadening Spectroscopy	25
2.1.1	Analisi ed interpretazione dei dati	26
2.1.2	Misure in coincidenza	31
2.2	Rivelazione o-Ps	33
2.3	Lifetime	37
2.3.1	Analisi ed interpretazione dei dati	40
2.4	ACAR	40
3	Fascio di positroni lenti di Trento: apparato SURF	45
3.1	Introduzione	45

3.2	Apparato di misura	47
3.3	Sistema di rivelazione	51
3.4	Efficienza	55
4	Idruri metallici a base magnesio	59
4.1	Introduzione	59
4.2	Aspetti termodinamici dei sistemi metallo-idrogeno	62
4.3	Perchè il magnesio	66
4.3.1	Limitazioni cinetiche dell'assorbimento d'idrogeno in magnesio	68
5	Analisi positroniche su magnesio puro	77
5.1	Introduzione	77
5.2	Lavori positronici su magnesio	78
5.3	Misure positroniche su magnesio puro	83
5.3.1	Monocristallo di magnesio	83
5.3.2	Foil di magnesio	88
5.4	Conclusioni	94
6	Sistemi Compositi Nb:Mg	97
6.1	Introduzione	97
6.2	Scelta dei sistemi modello	98
6.3	Preparazione dei campioni	100
6.3.1	R.f. magnetron sputtering	100
6.3.2	T Trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno	103
6.4	Risultati sperimentali	106
6.4.1	Cinetiche	110
6.4.2	Misure XRD	119
6.4.3	Misure PAS	128
6.5	Discussione dei risultati e conclusioni	151

7	Analisi di porosità in membrane selettive	159
7.1	Introduzione	159
7.2	Membrane per la separazione di gas	160
7.2.1	Membrane inorganiche	163
7.3	Tecniche analitiche per la caratterizzazione di porosità	164
7.4	Tecniche positroniche per lo studio di porosità	166
7.4.1	Dimensione dei pori	167
7.4.2	Interconnettività	168
7.5	Risultati sperimentali	170
7.5.1	Preparazione dei campioni	170
7.5.2	Analisi FTIR	173
7.5.3	Misure di costante dielettrica	181
7.5.4	Misure positroniche	185
7.6	Discussione dei risultati e conclusioni	199
7.7	Applicazione	202
A	Confronto di curve $S(E)$ relative a campioni di magnesio lucidato	211
B	Crescita di film prodotti per sputtering	217
C	Trapping model	221
C.1	Intrappolamento di positroni	222
C.1.1	Caso con una tipologia di difetti, no detrapping	225
C.1.2	Caso con due tipologie di difetti, no detrapping	226
C.2	Coefficiente d'intrappolamento	227
C.3	Applicazione ai metalli	228
C.3.1	Tempo di vita del positrone in vacanze e cluster di vacanze	228
C.3.2	Vacanze all'equilibrio termico	229

C.3.3	Vuoti	230
C.3.4	Precipitati in leghe	230
D	Processo sol-gel	235
D.1	Sol	235
D.2	Gel	237
D.3	Chimica del precursore	238
D.4	Processo sol-gel	238
D.4.1	Idrolisi	239
D.4.2	Condensazione	243
D.4.3	Gelificazione	245
D.4.4	Invecchiamento	245
D.4.5	Essiccamento	246
D.4.6	Densificazione	249
D.5	Vantaggi e limiti del metodo sol-gel	250

Premessa

*La scienza non esclude gli errori; anzi,
talora sono proprio questi a portare alla verità.*

- Jules Verne -

Negli ultimi decenni si è vista la nascita di un grande interesse verso l'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico. Le ragioni sono da ricercarsi nelle problematiche sorte in tempi recenti in relazione alle emissioni inquinanti ed al rapido esaurimento delle fonti energetiche. Per poter concepire un'economia basata sull'idrogeno è tuttavia necessario risolvere una serie di problematiche connesse alla sua produzione, immagazzinamento e filtraggio. Il presente lavoro di tesi ha riguardato gli ultimi due punti.

In relazione allo stoccaggio del gas, uno dei sistemi più promettenti risulta quello dell'utilizzo d'idruri metallici. Tali materiali, per quanto molto promettenti, presentano ancora una serie di problematiche che ne limitano l'utilizzo pratico, sia in ambito stazionario, che per applicazioni al settore della mobilità. Per superare questi ostacoli è necessaria la comprensione dei meccanismi microscopici con cui avviene la formazione e la dissociazione della fase idruro. Il presente lavoro è stato quindi incentrato sull'approfondimento di tale aspetto, concentrandosi in particolare sul ruolo giocato dai difetti di tipo vacanza in sistemi a base magnesio.

Per quanto concerne l'aspetto del filtraggio, le tecniche positroniche sono state impiegate, in concomitanza con altre ad esse complementari, per ottenere una caratterizzazione della porosità, in termini di dimensioni, distribuzione ed interconnettività dei pori, in film di silice da utilizzare per la realizzazione di membrane selettive.

La tesi è stata articolata in una serie di sette capitoli, più una parte di appendici dove verranno forniti degli approfondimenti su alcune delle tematiche trattate. Il **primo capitolo** vuole offrire un'introduzione sul positrone e sul suo utilizzo come sonda per indagare le proprietà della materia condensata. Il **secondo capitolo** è dedicato alla descrizione delle varie tecniche d'analisi basate sull'utilizzo del positrone e che costituiscono il fulcro del presente lavoro. Il **terzo capitolo** è di carattere più tecnico ed è rivolto ad una descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato: il fascio di positroni lenti presente presso i laboratori di Trento. Il **quarto capitolo** vuole offrire una panoramica generale sulle problematiche connesse all'utilizzo di idruri metallici come sistema d'immagazzinamento per l'idrogeno. I successivi due capitoli sono quindi dedicati alla parte sperimentale vera e propria; nel **quinto capitolo** verranno esposti i risultati ottenuti della caratterizzazione, mediante tecniche positroniche, di campioni di magnesio puro: un monocristallo ed un foil, da utilizzare come riferimento. Nel **sesto capitolo** verranno quindi riportati i risultati sperimentali ottenuti in relazione agli aspetti morfologici, strutturali e dei difetti di tipo vacanza in sistemi di idruri metallici a base magnesio e sulla loro evoluzione in funzione di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Il **settimo capitolo** è dedicato alla caratterizzazione, mediante diverse tecniche d'analisi, della porosità presente in film di silice prodotti per processo sol-gel e destinati all'utilizzo come membrane selettive. Sono inoltre riportate alcune appendici rivolte a fornire degli approfondimenti su alcuni dei temi trattati nel corso dei precedenti capitoli.

Capitolo 1

Positroni e materia condensata

1.1 Introduzione

Nel 1949 DeBenedetti et al. [1] osservarono che due raggi gamma derivanti dall'annichilazione di un positrone con l'elettrone di un solido non sono perfettamente collineari. Siamo agli albori della spettroscopia positronica, ossia della tecnica fondata sull'impiego del positrone per indagare la materia solida.

Il termine “positrone” è stato coniato per indicare l'antiparticella dell'elettrone: stessa massa (entro i limiti sperimentali 511.0034 ± 0.014) e spin ($\frac{1}{2}$), ma carica elettrica e momento magnetico opposti. La sua esistenza è stata postulata da Dirac nel 1930 e dimostrata pochi anni dopo da Anderson (1932a [2], 1932b [3], 1933a [4], 1933b[5]). Il positrone è una particella stabile in vuoto, con tempi di decadimento superiori a $2 \cdot 10^{21}$ anni [6].

Quando un positrone incontra la sua antiparticella, ossia l'elettrone, essi annichilano con emissione di due raggi gamma $e^+ + e^- \mapsto 2\gamma$. In base alle leggi di conservazione dell'energia e del momento totale, se elettrone e positrone si trovano inizialmente a riposo, i fotoni vengono emessi in direzione opposta, sono collineari e caratterizzati da un'energia, E , di 511 keV ciascuno (dalla formula di Einstein $E=mc^2$ dove m è la massa a riposo dell'elettrone,

mentre c è la velocità della luce); se la coppia positrone-elettrone possiede un momento non nullo rispetto al sistema di riferimento del laboratorio, si hanno invece due effetti: una deviazione dalla collinearità (collegata alla componente trasversale del momento) ed uno spostamento Doppler nell'energia dei fotoni γ emessi (collegata alla componente longitudinale del momento). Nel caso di positroni termalizzati¹ è possibile utilizzare un'approssimazione del prim'ordine, ed esprimere quindi l'energia dei fotoni emessi mediante la relazione:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_0 \pm \frac{cP_{e^+e^-}}{2} \quad (1.1)$$

se il positrone non è termalizzato, il momento della coppia elettrone-positrone risulta invece elevato ed è necessario inserire il termine al second'ordine

$$\frac{P_{e^+e^-}^2}{8m} \quad (1.2)$$

Nella tecnica PAS (Positron Annihilation Spectroscopy) si utilizzano quindi le informazioni trasportate dai fotoni derivanti dall'annichilazione per ricavare le proprietà dell'elettrone che ha preso parte al processo d'annichilazione.

Nel corso dei decenni successivi all'osservazione di DeBenedetti et al. [1], l'uso delle tecniche positroniche ha conosciuto una rapida crescita grazie alle potenzialità da esse offerte nel fornire informazioni uniche nell'ambito della fisica della materia condensata, in maniera non distruttiva e senza la necessità di una particolare preparazioni del campione da analizzare. La spettroscopia positronica consente inoltre di eseguire studi in situ, rendendo possibile la valutazione di fenomeni dinamici. Attualmente i positroni trovano applicazione anche in esperimenti di fisica fondamentale ed in ambito medico dove, lo sviluppo della PET (Positron Emission Tomography), ha consentito ad

¹Con il termine di positroni termalizzati si indicano quei positroni che hanno perso energia a causa d'interazioni con il reticolo e sono rimasti solo con quella termica.

es. di osservare le aree del cervello umano che vengono attivate in seguito all'applicazione di determinati stimoli.

Una delle maggiori applicazioni è legata all'ottenimento di profili d'impiantazione di difetti presenti in un materiale. Un notevole interesse viene infatti rivolto dalla scienza dei materiali nello studio della struttura elettronica e dei difetti esistenti all'interno di un solido. Questo fatto risulta di facile comprensione se si considera come molte proprietà di un materiale siano intimamente connesse proprio a tali aspetti.

La generazione di positroni può avvenire per decadimento di una sorgente radioattiva o come produzione di coppie a seguito dell'interazione di un fotone sufficientemente energetico con un materiale denso. Nel primo caso, utilizzato nel presente lavoro, si sfruttano isotopi instabili prodotti all'interno di acceleratori di particelle: un materiale target viene bombardato con protoni energetici che possono entrare nel nucleo e produrre una variazione della specie atomica mediante la cattura del protone e l'espulsione di un neutrone o di una particella alfa. Il nuovo nucleo così creato tenderà a decadere in uno più stabile con emissione di β_+ , radiazione γ ed un neutrino (vedi figura 1.1). In tabella 1.1 sono riportati i radioisotopi più comunemente utilizzati ed i rispettivi tempi di dimezzamento [7].

Isotopo	Tempi di dimezzamento ($\tau_{\frac{1}{2}}$)
^{22}Na	2.6 a
^{58}Co	71 g
^{64}Cu	12.8 h

Tabella 1.1: *Radio-isotopi più comuni.*

I positroni emessi dalla sorgente per decadimento β_+ sono caratterizzati da una distribuzione energetica che va da 0 a frazioni di MeV (0-542 keV per una sorgente di ^{22}Na , vedi Figura 1.2).

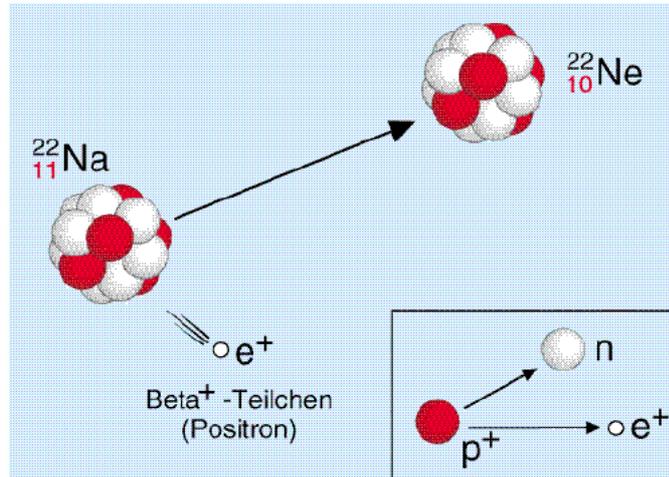


Figura 1.1: Decadimento di una sorgente di ^{22}Na con emissione di un positrone.

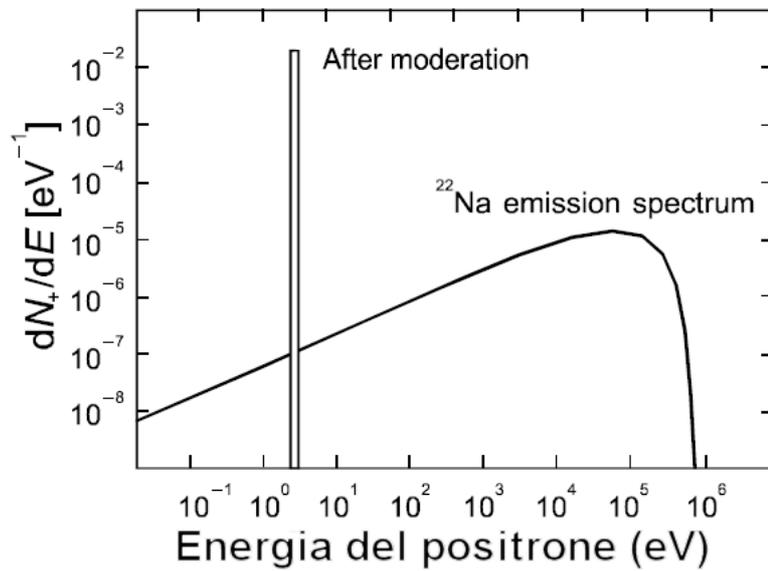


Figura 1.2: Spettro di emissione relativo ad una sorgente di ^{22}Na . dN_+/dE è il numero di positroni contenuti nel canale relativo ad una data energia E . La banda sottile centrata a 3 eV, rappresenta la distribuzione energetica dei positroni in seguito al processo di moderazione attraverso un foglio di tungsteno [8].

Se è sufficiente uno studio alle proprietà di bulk di un materiale non sono richieste ulteriori manipolazioni, poiché l'informazione ottenuta dall'evento d'annichilazione non ha una dipendenza dalla profondità alla quale avviene; se, al contrario, l'interesse è rivolto a strati ben definiti di un campione e si vogliono mettere in risalto regioni prossime alla superficie per rivelare, ad es., la presenza di difetti o analizzare film sottili depositati su un substrato, si deve ricorrere a fasci di positroni monoenergetici.

1.2 Fasci di positroni

L'idea di utilizzare fasci di positroni lenti risale agli inizi degli anni '50 (Madanskii e Rasetti), ma solo a partire dagli anni '80 si riescono ad ottenere intensità sufficienti per le applicazioni pratiche, grazie all'introduzione di processi di "moderazione" in grado di convertire positroni veloci in fasci monoenergetici. Il metodo più comunemente utilizzato è quello di interporre sul cammino del positrone un foglio di materiale monocristallino trattato termicamente e caratterizzato da una funzione lavoro negativa per il positrone². In questo caso vi è una riemissione spontanea di positroni lenti in vuoto. Esistono svariati materiali, quali il tungsteno, che rispondono a tale requisito. Quando il positrone entra nel foglio, termalizza, diffonde e, una volta raggiunta la superficie, viene riemesso in vuoto con energie dell'ordine di frazioni di eV (vedi figura 1.2), con un'orientazione preferenziale normale alla superficie del moderatore e con una distribuzione energetica molto stretta [9]. Purtroppo l'efficienza di tale processo, definita come il rapporto tra il numero di positroni moderati rispetto a quello dei positroni incidenti, è dell'ordine di 10^{-4} ; questo basso valore è legato al fatto che una frazione dei positroni ($\sim 13\%$) annichila all'interno del moderatore ed un'altra ($\sim 87\%$)

²La funzione lavoro del positrone, ϕ_+ , è definita come la minima energia richiesta per portare il positrone da un punto all'interno del materiale ad un punto in vuoto.

viene trasmessa attraverso di esso in quanto risulta troppo energetica per essere fermata e termalizzata [10]. Per tentare di aumentare l'efficienza di moderazione sono stati ricercati materiali alternativi: un esempio è costituito da gas nobili portati allo stato solido, che consentono di arrivare a fattori di conversione di 10^{-3} , ma richiedono la presenza di un criostato in prossimità del materiale radioattivo.

Una volta attraversato il moderatore è necessario separare i positroni veloci da quelli lenti ed indirizzare questi ultimi, all'interno di un apparato mantenuto in vuoto, verso il materiale bersaglio. A tale scopo si possono utilizzare sistemi di trasporto che prevedono lenti ed aperture di tipo elettrostatico, magnetico (campi magnetici assiali) o a carattere ibrido.

Per ottenere profili d'impiantazione è inoltre necessario controllare l'energia di arrivo del fascio di positroni sulla superficie del campione; per produrre questo risultato ci sono due possibili approcci: regolare il potenziale a cui è mantenuto il materiale bersaglio, configurazione che pone delle limitazioni nella versatilità della camera portacampioni, o porre la sorgente ed una parte del sistema da vuoto ad un potenziale sollevato rispetto a ground ed il portacampioni a ground. In quest'ultimo caso si ha la massima gestibilità della camera portacampioni.

1.3 Positronio

In determinate condizioni, un positrone può catturare un elettrone del materiale, formando uno stato legato positrone-elettrone: l'atomo di positronio (Ps). Quest'ultimo si tratta formalmente come un atomo d'idrogeno (con una dimensione circa doppia rispetto a quest'ultimo [8]), in cui il protone è sostituito dall'elettrone.

Il positronio può trovarsi in uno stato di singoletto 1S_0 o di tripletto 3S_0 . Nel primo caso si ha il cosiddetto para-positronio p-Ps ($S=0$, $M_s=\downarrow\uparrow$) che è

caratterizzato da un tempo di vita in vuoto di 125 ps e decade principalmente in due raggi γ di ~ 511 keV ciascuno. Lo stato tripletto ($S=1$, $M_s = 0 \uparrow\uparrow$), detto ortho-positronio (o-Ps), è caratterizzato da un tempo di vita in vuoto di 142 ns e decade principalmente in tre raggi γ . P-Ps ed o-Ps vengono prodotti con un rapporto costante 1:3.

La vita del Ps all'interno di un materiale può essere ridotta a pochi ps a causa delle reazioni di pick-off, nelle quali il positrone non annichila con il suo elettrone avente spin parallelo, ma annichila in 2γ con un elettrone del materiale avente spin antiparallelo. Il positronio che si forma in un difetto può quindi annichilare con emissione di 2 raggi γ nel caso di formazione di p-Ps e per eventi di pick-off, o 3γ se si ha o-Ps che non fa pick-off.

La formazione di positronio non è mai stata osservata, ne direttamente ne indirettamente, all'interno di metalli privi di difetti ed in semiconduttori [9]. In tali tipologie di materiale si ha tuttavia una probabilità finita che esso si formi in superficie [11], quando un positrone delocalizzato lascia la superficie passando attraverso una densità elettronica decrescente.

Per comprendere meglio i meccanismi legati a tale effetto definiamo innanzitutto l'energia potenziale relativa alla formazione di Ps; in base alle leggi di conservazione possiamo scrivere:

$$\epsilon_{Ps} = \phi_- + \phi_+ - \frac{1}{2}R_\infty \quad (1.3)$$

dove ϕ_- e ϕ_+ rappresentano le funzioni lavoro di elettrone e positrone rispettivamente³, mentre $\frac{1}{2}R_\infty$ rappresenta l'energia di legame del positronio

³La funzione lavoro è definita come la minima energia richiesta per estrarre un positrone o un elettrone dal materiale. Per un elettrone tale quantità è data da: $\phi_- = \Delta - \mu_-$, mentre per il positrone è data da $\phi_+ = -\Delta - \mu_+$. μ_- e μ_+ sono i potenziali chimici di elettrone e positrone, definiti come la differenza in energia tra il livello di fermi e quello di crystal zero (potenziale elettrostatico medio di un cristallo infinito). Δ è il dipolo di superficie, definito come la differenza tra l'energia del livello di vuoto e quello di crystal zero. Elettrone e positrone sentono lo stesso valore di Δ , ma l'effetto dell'interazione è

in vuoto ed è pari a 6.8 eV.

Se $\phi_+ \geq 0$, il positrone non riesce a fuoriuscire dal materiale, ma se la ϕ_- è tale che $\epsilon_{Ps} \leq 0$ (la somma delle due funzioni lavoro deve essere quindi minore dell'energia di legame del positronio in vuoto), il positrone può lasciare il solido formando Ps. Il positronio che si forma in superficie con un positrone termalizzato, ha un'energia cinetica massima data da $|\epsilon_{Ps}|$.

In alcuni solidi di tipo molecolare e ionico, caratterizzati da densità elettronica più bassa, il positronio può formarsi anche all'interno della matrice, dove ha quindi la possibilità di diffondere e raggiungere la superficie del materiale. In questo caso si può definire la funzione lavoro del positronio, in maniera analoga a quanto precedentemente fatto per positrone ed elettrone

$$\phi_{Ps} = -\mu_{Ps} + E_B - \frac{1}{2}R_\infty \quad (1.4)$$

dove E_B è l'energia di legame del positronio all'interno del materiale, mentre μ_{Ps} è il potenziale chimico del positronio dato dalla somma di quello del positrone e dell'elettrone $\mu_+ + \mu_- = -\phi_+ - \phi_-$.

Il positronio può quindi lasciare la superficie solo se l'energia, E_B , necessaria per rompere il legame all'interno del materiale, più l'energia minima che è richiesta per estrarre il positrone (ϕ_+) e l'elettrone (ϕ_-), meno l'energia di legame del positronio in vuoto, è < 0 . Facendo la differenza $E_B - 6.8$ si tiene conto del fatto che il positronio, all'interno di un solido, può essere meno legato rispetto al caso di formazione in vuoto, per la presenza di un'interazione repulsiva di scambio tra l'elettrone del Ps e quelli tutt'intorno ad esso. La funzione lavoro del positronio può essere quindi vista come l'energia per separare completamente l'elettrone dal positrone all'interno del solido (E_B), più l'energia richiesta per rimuovere sia il positrone che l'elettrone dal solido (ϕ_+, ϕ_-), meno l'energia guadagnata nella ricostruzione del Ps in vuoto.

opposto a causa della diversa carica elettrica.

I meccanismi di formazione del Ps nella matrice sono di due tipi: “ORE” e “SPUR” [12].

Il processo di ORE è legato a positroni non termici. Se l’energia posseduta da questi ultimi rientra in un certo intervallo, detto “gap di ORE”, compreso tra un limite inferiore, E_L , ed uno superiore, E_U , i positroni riescono simultaneamente a ionizzare una molecola ed a formare positronio.

I due limiti sono definiti rispettivamente come

$$E_L = I - E_{Ps} - \phi_{Ps} = I - E_B - \phi_+ - \phi_- \quad (1.5)$$

$$E_U = E^* - \phi_+ \quad (1.6)$$

dove E_{Ps} ed E_B rappresentano l’energia di legame del positronio in vuoto ed all’interno del materiale rispettivamente, I è l’energia di ionizzazione, mentre E^* è la più bassa energia d’eccitazione dell’elettrone.

Per avere la formazione di positronio in un processo di “ORE”, l’energia che il positrone deve possedere è data da quella necessaria per strappare l’elettrone da una molecola del solido, meno le energie di termalizzazione del positrone, di termalizzazione dell’elettrone e di formazione dell’atomo di positronio all’interno del materiale. Se però l’energia è troppo elevata il fenomeno dominante diventa quello dell’eccitazione elettronica a scapito della formazione di Ps.

Il processo di “ORE” vale per positroni in fase di termalizzazione, ma anche i positroni termici giocano un ruolo ed in questo caso si parla di meccanismo di “SPUR”. Gli elettroni liberi che vengono creati durante la fase di termalizzazione del positrone vanno incontro anch’essi ad un processo di termalizzazione, al termine del quale possono essere attratti dal potenziale positivo del positrone e dare luogo ad una ricombinazione delle due particelle, con formazione di positronio. Si deve tener presente che il cammino percorso dagli elettroni ha una lunghezza finita, dipendente dalla tipologia

di materiale; positroni più energetici aumentano il numero di ionizzazioni, ma arrivano anche più in profondità e, oltre un certo limite, non riescono più a ricombinarsi con l'elettrone prodotto. Si raggiunge quindi un valore di soglia oltre il quale la formazione di Ps diventa stazionaria ed indipendente dall'energia d'impiantazione.

La probabilità di formazione di positronio per "SPUR", $p(E)$, può essere descritta utilizzando un'espressione empirica [12]

$$p(E) = p_{max} + (p_0 - p_{max})e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{E_1}\right)^\beta} \quad (1.7)$$

dove p_0 e p_{max} rappresentano la probabilità di formazione di positronio a 50eV ed in bulk rispettivamente, E_1 e β sono due parametri, mentre E è l'energia d'impiantazione del positrone.

1.4 Interazione del positrone con la materia solida

Quando un positrone entra in contatto con la materia condensata esso è soggetto ad una serie d'interazioni [13], come schematicamente rappresentato in figura 1.3. Innanzitutto esso può essere retrodiffuso dalla superficie del solido (caso A in figura 1.3) o penetrare al suo interno; la probabilità di tale processo è connessa all'energia del positrone incidente, all'angolo d'incidenza e al numero atomico del materiale bersaglio. La componente di positroni retrodiffusi annichila in una regione esterna al campione ed è necessario tenere in considerazione tale aspetto in fase di progettazione della camera portacampioni, al fine di evitare segnali spuri che andrebbero ad inficiare le informazioni dello spettro raccolto.

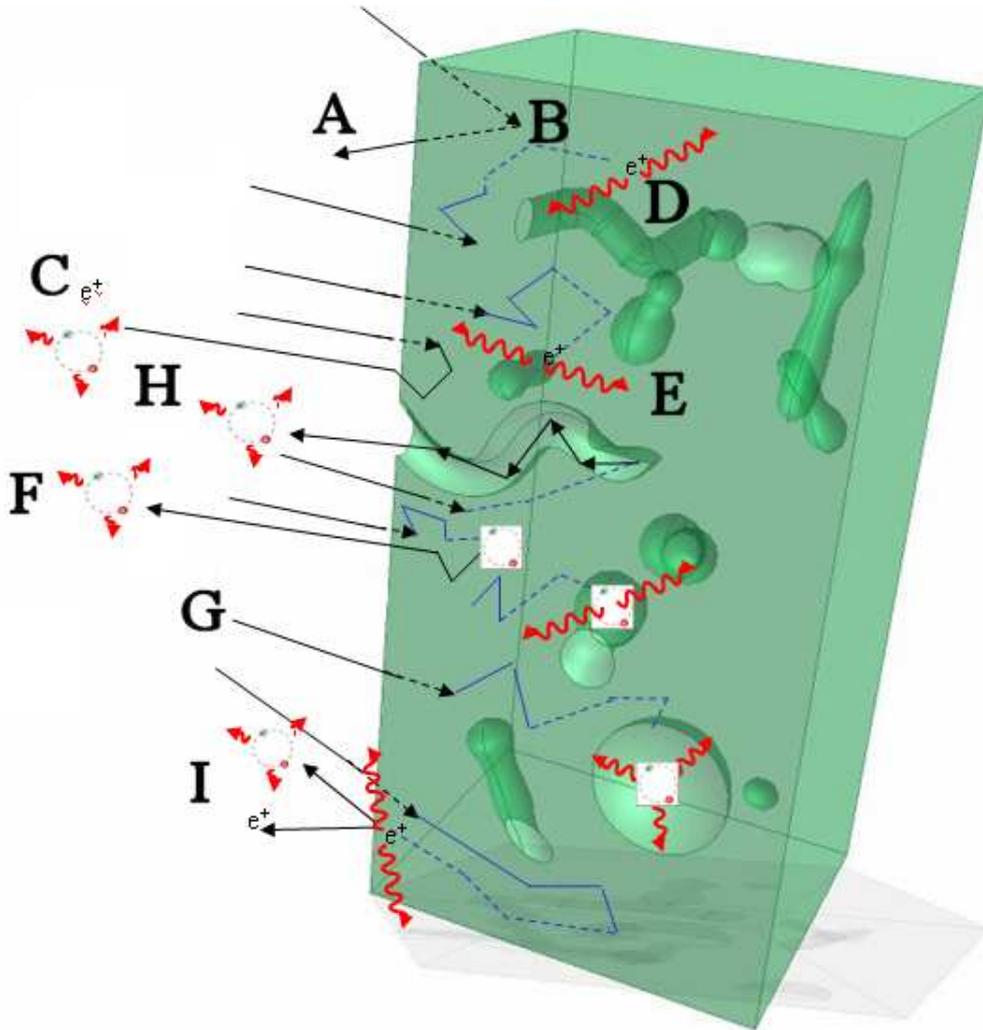


Figura 1.3: Rappresentazione schematica dei possibili processi d'interazione che possono avvenire quando un positrone entra a contatto con la materia solida. [A] Backscattering di positroni energetici; [B] processo di diffusione e termalizzazione del positrone impiantato; [C] parziale termalizzazione e riemissione di positroni epitermici sotto forma di positroni o positronio; [D] annichilazione in bulk di un positrone delocalizzato; [E] intrappolamento di un positrone in un difetto ed annichilazione in questo stato localizzato; [F] formazione di positronio in bulk ed emissione dalla superficie; [G] formazione di positronio in volumi aperti aventi dimensioni ≥ 1 nm; [H] formazione di positronio in difetti connessi con la superficie e fuoriuscita in vuoto attraverso di essi; [I] retrodiffusione di positroni dalla superficie verso l'interno del solido, riemissione in vuoto del positrone (come positrone o come positronio) ed intrappolamento del positrone in uno stato localizzato di superficie.

La frazione di positroni che entra nel materiale è soggetta ad una progressiva perdita d'energia fino a raggiungere la termalizzazione. Questo processo richiede tempi dell'ordine di pochi ps, quindi molto brevi se comparati con i tempi di vita del positrone nel solido (centinaia di ps). Il trasferimento di energia è inizialmente molto rapido poiché coinvolge processi di ionizzazione degli elettroni di core; si ha quindi una fase in cui la cessione energetica è più lenta ed il meccanismo con cui avviene dipende dalla tipologia di materiale: eccitazione degli elettroni di conduzione nel caso dei metalli, creazione di coppie elettrone-lacuna, per energie superiori al bandgap, per materiali semiconduttori e scattering fononico per materiali isolanti. Quest'ultimo processo di perdita d'energia diventa preponderante in tutte le tipologie di materiale, quando le energie in gioco raggiungono la regione delle frazioni di eV.

I positroni sono delle particelle quanto-meccaniche e come tali caratterizzate da una funzione d'onda di de Broglie che, per un positrone termalizzato, può essere espressa come [9]

$$\lambda_{e^+} = \frac{2\pi\hbar}{(3mk_B T)^{\frac{1}{2}}} = (62\text{\AA}) \left(\frac{300}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

dove m è la massa del positrone, mentre T è la temperatura in K.

Al termine del processo di raffreddamento i positroni si trovano in uno stato di Bloch delocalizzato e possono diffondere all'interno del materiale (caso B in figura 1.3). Non tutti i positroni giungono al completamento del processo di termalizzazione: se l'energia d'impiantazione non è troppo elevata (tipicamente < 1 KeV), essi possono infatti arrivare alla superficie prima di aver raggiunto l'equilibrio termico e venir riemessi in vuoto; si parla in questo caso di "positroni epitermici" (caso C in figura 1.3). Il destino dei positroni che riescono a termalizzare all'interno del materiale può coinvolgere svariati processi. Una possibilità è quella di diffondere all'interno del materiale e rimanere in uno stato delocalizzato, annichilando dopo un certo

tempo con un elettrone del materiale (caso D in figura 1.3); in presenza di siti di difetto il positrone può venire intrappolato e la funzione d'onda diviene quindi localizzata: l'annichilazione ha luogo in uno stato intrappolato (caso E in figura 1.3); si noti che, nel caso di una trappola poco profonda, il positrone può anche uscirne e tornare nuovamente in uno stato delocalizzato.

Come visto nel paragrafo 1.3, in molti solidi (come in cristalli molecolari o ionici) si può formare positronio direttamente in bulk. Una frazione di tale Ps può quindi diffondere all'interno del materiale e raggiungere la superficie per poi essere riemesso in vuoto (caso F in figura 1.3).

Il positronio formato nel materiale o sulla superficie interna di una cavità, può rimanere intrappolato in difetti di volume aperto se questi hanno una dimensione minima sufficiente ($\geq 1\text{nm}$, [14], caso G in figura 1.3). La parte che si forma come p-Ps annichila emettendo due raggi γ ; la frazione di o-Ps può invece annichilare mediante emissione di 3γ o andare incontro a reazioni di pick-off con emissione 2γ .

Se i pori sono connessi con l'esterno, il positronio può diffondere attraverso di essi e fuoriuscire quindi in vuoto (caso H di figura 1.3).

Per basse energie d'impiantazione o per lunghezze di diffusione del positrone sufficientemente elevate, dopo aver raggiunto la termalizzazione, il positrone può tornare verso la superficie del materiale dove ha a disposizione tre possibili strade: venire riflesso dal potenziale di superficie e tornare nuovamente all'interno del reticolo, rimanere intrappolato in uno stato di superficie o essere riemesso in vuoto come positrone o come positronio (caso I in figura 1.3). In relazione a quest'ultimo caso, nel paragrafo 1.3 è stato osservato che, se $\phi_+ \geq 0$, il positrone non può uscire dalla superficie, ma se ϕ_- è tale da fornire un $\epsilon_{Ps} \leq 0$, viene soddisfatta la condizione per la formazione di positronio e questo diventa il canale preponderante di riemissione di positroni. La frazione di Ps che si forma in superficie è legata all'energia di impiantazione del positrone: aumentando l'energia, cresce la profondità

d'impiantazione e quando essa diviene maggiore della lunghezza di diffusione del positrone, quest'ultimo non riesce più a raggiungere la superficie.

1.5 Equazione di diffusione

Al raggiungimento della condizione di termalizzazione, il positrone inizia a diffondere all'interno del reticolo. Il suo moto può essere quindi descritto mediante un'equazione di diffusione [15, 13] che, nel caso unidimensionale, assume la seguente forma

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = P(z, E) + D_+ \frac{\partial^2 n(z, t)}{\partial z^2} - (\lambda_b + \kappa_z)n(z, t) \quad (1.9)$$

Il termine $n(z, t)$ rappresenta la densità di positroni esistente ad una data profondità al tempo t . La quantità $\lambda_b + \kappa_z = \lambda_{eff}$ rappresenta il rate di rimozione dei positroni dallo stato delocalizzato, dato dalla somma di una componente relativa alla parte di positroni che muore nella matrice, λ_b , ed una parte che viene intrappolata in siti di difetto, κ_z . D_+ è il coefficiente di diffusione del positrone. La parte $P(z, E)$ è il profilo d'impiantazione dei positroni, ossia la frazione di positroni che entra nel materiale con energia iniziale E e che termalizza ad una profondità $z+dz$. Tale quantità risulta parametrizzata tramite una distribuzione detta Makhoviana [16]

$$P(z, t) = -\frac{d^{-(\frac{z}{z_0})^m}}{dz} = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} e^{[-(\frac{z}{z_0})^m]} \quad (1.10)$$

dove m è un parametro adimensionale, dipendente dalla tipologia di materiale e leggermente inferiore a 2 per un metallo; z_0 è una funzione dell'energia incidente

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma[(1/m) + 1]} \quad (1.11)$$

dove \bar{z} è la profondità d'impiantazione media che si assume avere una dipendenza dall'energia del tipo

$$\bar{z} = AE^n \quad (1.12)$$

Il valore della costante A è stato determinato empiricamente pari a $\sim 40/\rho$ ([17], [18]) dove ρ è la densità del materiale bersaglio in g/cm^3 , mentre n risulta $\simeq 1.6$ per molti materiali [19].

La funzione Γ è definita come $\Gamma[a] = \int_0^\infty a^{a-1} e^{-a} da$ e può essere semplificata utilizzando determinati profili, come quello esponenziale per il quale $m=1$ e $\Gamma[2] = 1$ o la derivata di una Gaussiana, per la quale $m=2$ e $\Gamma[\frac{3}{2}] = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

Un esempio di profili d'impiantazione del positrone, per un materiale con densità di $11 g/cm^3$, è mostrato in figura 1.4.

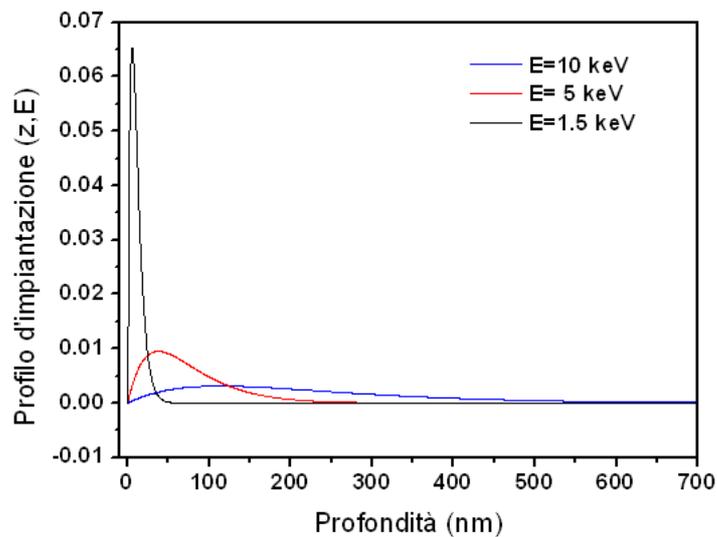


Figura 1.4: Esempi di profili d'impiantazione del positrone, considerando una densità del materiale di $11 g/cm^3$.

1.6 Lunghezza di diffusione

La lunghezza di diffusione del positrone determina il cammino che esso può percorrere all'interno di un dato materiale e quindi l'estensione della porzione di solido che viene sondata.

Il processo di diffusione del positrone termalizzato viene descritto in maniera simile a quello dell'elettrone, ricorrendo alla teoria semiclassica del cammino casuale [20]. Il libero cammino medio compiuto dal positrone tra due eventi di scattering è dato da

$$\langle l \rangle = \frac{3D_+}{\sqrt{\langle \nu^2 \rangle}} \quad \text{con} \quad \langle \nu^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m^*} \quad (1.13)$$

dove ν è la velocità termica del positrone, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, ed m^* è la massa efficace del positrone. il valore di quest'ultima è superiore rispetto a quello della massa a riposo, m_0 , a causa dello scattering fononico, dell'effetto di schermaggio operato dall'elettrone e del potenziale periodico del reticolo.

La lunghezza di diffusione del positrone all'interno di una matrice cristallina è data da

$$L_+ = \sqrt{\tau_B D_+} \quad \text{con} \quad D_+ = \tau_r \frac{k_B}{m^*} T \quad (1.14)$$

dove $\tau_B = \lambda_B^{-1}$ è il tempo di vita in bulk mentre τ_r è il tempo di rilassamento per il meccanismo di scattering dominante. Come si può notare, la lunghezza di diffusione è limitata dal tempo di vita finito del positrone.

Si noti che il processo diffusivo viene ostacolato dalla presenza di difetti nella matrice. In questo caso, infatti, il tempo di permanenza del positrone in bulk è pari a $\tau_{eff} = \lambda_{eff}^{-1}$ dove $\lambda_{eff} = \lambda_B + \kappa_z$ (vedi §1.5).

Se si prende in considerazione il rate d'annichilazione efficace, la lunghezza di diffusione diventerà quindi

$$L_+ = \sqrt{\tau_{eff} D_+} \quad (1.15)$$

A temperatura ambiente la lunghezza di diffusione, L_+ , in un metallo è tipicamente dell'ordine di 100 nm, mentre il libero cammino medio è dell'or-

dine di 10 nm [20]. In silicio L_+ è di approssimativamente 200 nm, ma in materiali amorfi cala a pochi nm.

Il rate d'intrappolamento, κ_z , è connesso alla concentrazione dei difetti mediante la relazione [20]

$$\kappa_z(r) = C_d \mu_d \quad (1.16)$$

dove C_d è la concentrazione dei difetti, mentre μ_d è il rate d'intrappolamento specifico.

1.7 Ruolo del positrone nell'indagine dei materiali

L'utilizzo del positrone ha trovato impiego nei più svariati ambiti della ricerca, ma le applicazioni più frequenti sono connesse al suo utilizzo come sonda per andare ad indagare le proprietà dei materiali. Il positrone presenta la proprietà fondamentale di andare a cercare le regioni del solido in cui la densità di carica risulta inferiore. I difetti di volume aperto in cui un positrone può rimanere intrappolato sono di vario genere: difetti di punto come vacanze isolate o legate ad impurezze, aggregati di vacanze, vuoti (quando gli aggregati raggiungono dimensioni abbastanza elevate), difetti di linea, quali dislocazioni a spigolo o a vite. L'intrappolamento può anche avvenire in bordi di grano e precipitati, se la dimensione di questi ultimi è comparabile con la lunghezza di diffusione del positrone. Quest'ultimo aspetto può permettere lo studio degli effetti d'irraggiamento, quenching, deformazioni meccaniche, cicli termici, effetti di precipitazione, etc. . . . , su diversi tipi di campioni.

Se in un materiale sono presenti atomi di diversa natura, la loro differente affinità positronica può attrarre o respingere il positrone da un dato sito

Bibliografia capitolo 1

- [1] S. DeBenedetti, C.E. Cowan, and W.R. Konneker. Angular distribution of annihilation radiation. *Phys. Rev.*, 76:440, 1949.
- [2] C. D. Anderson. The apparent existence of easily deflectable positives. *Science*, 76(1967):238–239, 1932.
- [3] C. D. Anderson. Energies of cosmic-ray particles. *Phys. Rev.*, 41(4):405, 1932.
- [4] C. D. Anderson. The positive electron. *Phys. Rev.*, 43:491, 1933a.
- [5] C. D. Anderson. Cosmic-ray positive and negative electrons. *Phys. Rev.*, 44:406, 1933b.
- [6] E. Bellotti, M. Corti, E. Fiorini, C. Liguori, A. Pullia, A. Sarracino, P. Sverzellati, and L. Zanotti. A new experimental limit on electron stability. *Phys. Lett. B*, 124(Issue 5):435–438, 1983.
- [7] P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, and D. O. Welch. Characterization of defects in si and SiO_2 using positrons. *J. Appl. Phys.*, 76(issue 9):4935, 1997.
- [8] P. Hautojärvi, A. Vehanen, P. E. Mijnders, R. N. West, R. M. Nieminen, M. J. Manninen, and A. Dupasquier. *Positrons in solids*. Springer-Verlag, 1979.
- [9] P. J. Schultz and K. G. Lynn. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 60(3):701–779, 1988.
- [10] R. I. Grynszpan, W. Anwand, G. Brauer, and P. G. Coleman. Positron depth profiling in solid surface layers. *Ann. Chim.-Sci. Mat.*, 32(4):365–382, 2007.

- [11] Jr. A. P. Mills. Positronium formation at surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 41(26):1828–1831, 1978.
- [12] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood. Positronium annihilation in molecular substances. *Chem. Phys.*, 63(51):5499–5510, 1982.
- [13] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Springer, 1998.
- [14] M. P. Petkov, M. H. Weber, and K. G. Lynn. Porosity characterization by beam-based three photon positron annihilation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 79(23):3884–3886, 2001.
- [15] A. Dupasquier and G. Ottaviani. *Positron Spectroscopy of Solids*. IOS press Ohmsha, Amsterdam, Oxford, Tokyo, Washington DC, 1995.
- [16] S. Valkealahti and R. M. Nieminen. Monte Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids. *Appl. Phys. A*, 35:51–59, 1984.
- [17] A. P. Mills and R. J. Willson. Transmission of 1-6 keV positrons through thin metal films. *Phys. Rev. A*, 26:5490–500, (1982).
- [18] S. Valkealahti and R. M. Nieminen. Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons. *Phys. Rev. B*, 35:4606 – 4610, 1987.
- [19] K. G. Lynn and H. Lutz. Slow positrons in single-crystal samples of Al and $Al - Al_xO_y$. *Phys. Rev. B*, 22:4143–4160, 1980.
- [20] M. J. Puska and R. M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 66:841–897, 1994.
- [21] M. J. Puska, P. Lanki, and R. M. Nieminen. Positron affinities for elemental metals. *J. Phys.: Condens. Matter*, I:6081–6093, 1989.

Capitolo 2

Tecniche d'analisi

Il presente capitolo vuole offrire una panoramica delle principali tecniche d'analisi fondate sulla rivelazione della radiazione data dall'annichilazione positrone-elettrone. Un aspetto di notevole rilevanza è connesso con la loro complementarità rispetto ad altre tecniche usate per sondare la composizione e la struttura di un materiale. Rutherford Backscattering (RBS), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) sono in grado di fornire profili d'impurezze in funzione della profondità, ma non sono sensibili alla presenza di volumi aperti. Scanning Electron Microscopy (SEM) e Transmission Electron Microscopy (TEM) sono delle tecniche microscopiche, che consentono anche di ricavare informazioni di tipo quantitativo grazie ad un'opportuna analisi delle immagini, ma la preparazione dei campioni può alterare la distribuzione dei pori e la risoluzione ottenibile è spesso insufficiente. Small Angle Neutron (SANS) ed X-Ray Scattering (SAXS) mettono a disposizione dei metodi indiretti per indagare la presenza di volumi aperti, ma l'utilizzo di particelle "sonda", quali i positroni, si presta molto meglio per ricavare informazioni su porosità connesse con l'esterno e consente di ottenere informazione sulla distribuzione della porosità in funzione della profondità. Un confronto tra le potenzialità di varie tecniche analitiche, è mostrato in figura 2.1.

Durante il processo di diffusione all'interno di un materiale, il positrone ha una certa probabilità di venire intrappolato in siti di difetto, ossia imperfezioni reticolari quali vacanze, vuoti, bordi di grano e dislocazioni, ciascuno caratterizzato da una ben determinata densità elettronica e distribuzione dei momenti. La funzione d'onda del positrone risulta quindi localizzata fino al momento in cui si verifica l'evento d'annichilazione con un elettrone del mezzo, ed i raggi gamma prodotti trasportano informazioni inerenti il sito d'intrappolamento.

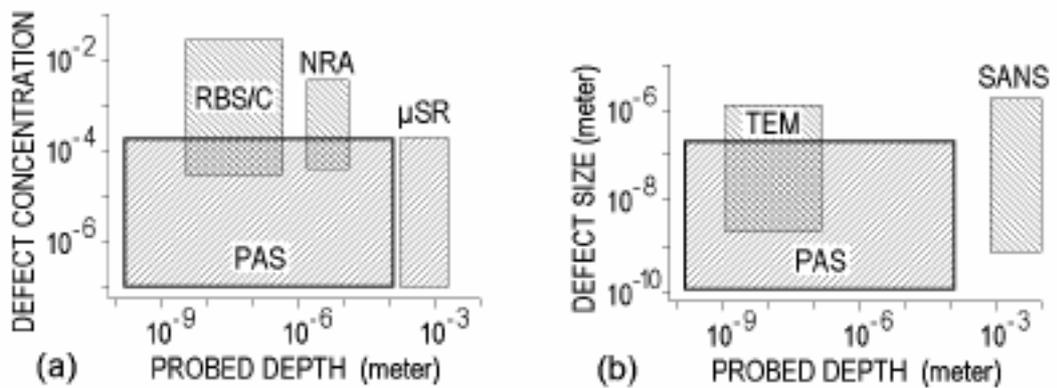


Figura 2.1: Confronto delle potenzialità, in funzione della profondità all'interno del materiale, di varie tecniche analitiche in relazione alla (a) concentrazione dei difetti ed alle (b) dimensioni dei difetti [1].

Le tecniche positroniche che prenderemo in esame sono principalmente tre: doppler broadening spectroscopy (DBS), con estensione alla coincidente doppler broadening spectroscopy (CD-BS), lifetime spectroscopy (LS) ed ortho-positronium spectroscopy ($3\gamma/2\gamma$ o-Ps Detection). Nella parte finale del capitolo verranno fatti alcuni cenni anche alla tecnica angular correlation spectroscopy (ACAR), che non è stata però utilizzata nel presente lavoro.

2.1 Doppler Broadening Spectroscopy

Un punto chiave alla base dell'utilizzo del positrone per lo studio di difetti nei solidi è legato al fatto che il contributo da esso fornito al momento del centro di massa della coppia di annichilazione è molto basso [2]. Questa proprietà è connessa al principio di esclusione di Pauli: pur essendo il positrone un fermione, esso può termalizzarsi ($E \simeq \frac{3}{2}k_B T$) poiché, ad un dato istante, si ha mediamente la presenza di una sola particella all'interno del materiale; l'elettrone si trova invece immerso in un mare di altri $\sim 10^{22}$ elettroni e risente quindi del principio di esclusione di Pauli.

In base alle leggi di conservazione, il momento posseduto dalla coppia positrone-elettrone durante il processo d'annichilazione, \mathbf{p} , viene trasferita ai gamma emessi. In particolare, la componente del momento lungo la direzione di propagazione dei due raggi γ , p_z , origina uno spostamento Doppler in energia, la cui intensità è data da

$$\Delta E = \frac{p_z c}{2} \quad (2.1)$$

Il picco a 511 keV risulta quindi allargato nelle due direzioni (vedi figura 2.2) e porta con se informazioni sulla distribuzione dei momenti degli elettroni in corrispondenza del sito di annichilazione.

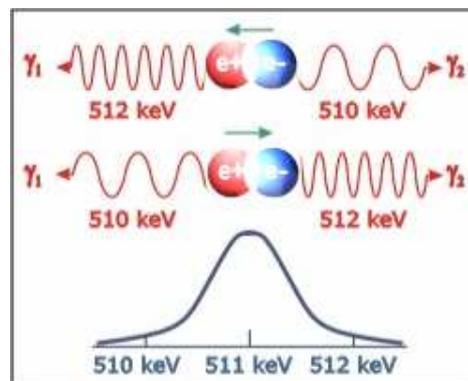


Figura 2.2: Allargamento del fotopicco a 511 keV legato alla componente di momento nella direzione di propagazione dei suoi raggi γ .

All'interno del profilo del picco la zona centrale è connessa ad eventi d'annichilazione con elettroni di basso momento mentre le code laterali sono associate invece ad annichilazioni con elettroni ad alto momento.

In generale, avendo il positrone carica positiva, esso tende ad essere respinto dai nuclei e quindi annichila preferenzialmente in regioni dove la densità di carica positiva è inferiore. Quando un positrone si trova localizzato all'interno di un difetto di volume aperto, la sua funzione d'onda ha una sovrapposizione maggiore con gli elettroni di valenza, meno energetici, rispetto a quelli di core, più energetici. Questo si traduce in un minor allargamento doppler e quindi in picchi di annichilazione più stretti con un maggior contributo alla regione centrale del profilo. La distribuzione in energia dei γ prodotti dall'annichilazione dei positroni in un materiale con alta densità di difetti, sarà quindi più stretta rispetto a quella ottenuta nello stesso materiale privo di difetti. Le code della distribuzione, a loro volta, avranno un'intensità proporzionalmente più bassa a causa della minor sovrapposizione della funzione d'onda del positrone con quella degli elettroni di core.

I valori di allargamento sono dell'ordine di alcuni keV; a titolo di esempio, in magnesio, un'elettrone che possiede un'energia di 7.08 eV al livello di Fermi, produce uno spostamento di 1.3 keV, mentre un'elettrone appartenente al guscio 2s, con un'energia di legame di 88.6 eV, produce uno spostamento di 4.8 keV.

2.1.1 Analisi ed interpretazione dei dati

Nel precedente paragrafo abbiamo visto come il momento posseduto dall'elettrone vada ad influenzare la forma del picco di annichilazione. Per ottenere una valutazione quantitativa di tale effetto vengono utilizzati due parametri indicati rispettivamente con S e W.

Come mostrato in figura 2.3, il valore di S è definito come il rapporto tra i conteggi registrati nella zona centrale del picco (A) e quelli totali del picco

(C), mentre il parametro W è dato dal rapporto fra la somma dei conteggi nelle due regioni laterali del picco ($B=B_S + B_D$) e quelli totali del picco (C)

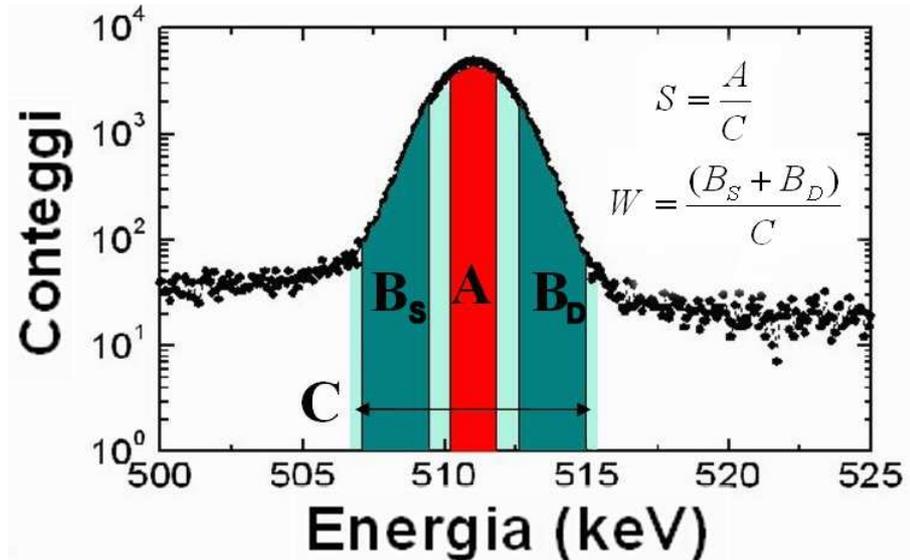


Figura 2.3: Definizione dei parametri S e W

$$S = \frac{A}{C} \quad (2.2)$$

$$W = \frac{B}{C} \quad (2.3)$$

S rappresenta quindi una misura della densità di elettroni di basso momento, elettroni di valenza, in corrispondenza del sito di annichilazione, mentre W è una misura della densità di elettroni ad alto momento, elettroni di core fortemente legati.

Gli intervalli sono scelti in maniera simmetrica rispetto all'energia $E_0 = 511$ keV. Per la determinazione dei limiti delle finestre relative al parametro S si confrontano le curve, normalizzate in area, ottenute da un campione ricco di difetti e da uno che ha invece poche trappole positroniche; il limite viene quindi posto in corrispondenza dell'intersezione delle due curve, in modo tale da massimizzare la sensibilità all'incremento del numero di difetti. Un'alter-

nativa frequentemente utilizzata è quella di scegliere la finestra in modo tale che S sia pari a 0.5 [3] in un campione di riferimento. La determinazione degli intervalli per il parametro W deve quindi essere fatta in maniera tale da evitare effetti di correlazione con il parametro S .

Nel presente lavoro le finestre sono definite nella seguente maniera

- area centrale A nell'intervallo $511 - 0.85 < E_\gamma < 511 + 0.85$ keV;
- aree laterali B_S e B_D negli intervalli $507 < E_\gamma < 509.4$ keV e $512.6 < E_\gamma < 515$ keV;
- area totale del picco C nell'intervallo $511 - 4.25 < E_\gamma < 511 + 4.25$ keV;

dove E_γ è l'energia della radiazione γ di annichilazione.

Spesso si usa normalizzare i valori di S e di W a quelli misurati nella matrice di un campione usato come riferimento, poichè l'informazione non è contenuta nei valori assoluti di tali parametri, ma nelle loro variazioni relative.

Il profilo Makhoviano che, come osservato nel §1.5, descrive la distribuzione in funzione della profondità dei positroni termalizzati impiantati ad una data energia, viene distorto da effetti di diffusione ed intrappolamento del positrone prima dell'evento di annichilazione.

Il parametro S può essere scritto come combinazione lineare dei seguenti termini

$$S_n(E) = f_{Sur}(E)S_{Sur} + f_{Bulk}(E)S_{Bulk} + \sum_i f_{Def-i}(E)S_{Def-i} \quad (2.4)$$

dove f_{Sur} , f_{Bulk} e f_{Def-i} rappresentano le probabilità di annichilazione del positrone in superficie, in bulk ed in un difetto di tipo -i, rispettivamente. S_{Sur} , S_{Bulk} ed S_{Def-i} sono invece i valori caratteristici di S_n per i positroni che annichilano in superficie, in bulk e nel difetto di tipo -i rispettivamente.

Le frazioni $f_i(E)$ sono dipendenti dall'energia (profondità) e sono legate alla densità stazionaria di positroni termalizzati, $n(z,E)$, all'energia del positrone incidente, E , ed alla profondità, z , tramite le equazioni

$$f_{Sur} = D_+ \left[\frac{dn(z, E)}{dz} \right]_{z=0}$$

$$f_{Def-i} = \nu_i \int_0^\infty C(z)_{\nu-i} n(z, E) dz \quad (2.5)$$

$$f_{Bulk} = \lambda_b \int_0^\infty n(z, E) dz$$

dove λ_b è il rate di annichilazione in bulk, D_+ è il coefficiente di annichilazione del positrone, $C(z)_{\nu-i}$ è la concentrazione dei difetti di tipo -i e ν_i il relativo coefficiente d'intrappolamento.

Le frazioni devono inoltre rispettare la condizione di normalizzazione

$$f_{Sur} + \sum_i f_{Def-i}(E) + f_{Bulk}(E) = 1 \quad (2.6)$$

La densità di positroni, $n(z,E)$, è data dalla soluzione dell'equazione della diffusione vista nel §1.5, nel limite stazionario indipendente dal tempo¹ [4].

Le informazioni fisiche derivanti dal calcolo del parametro $S(E)$ sono spesso ottenute mediante un'operazione di fit realizzata mediante il programma VEPFIT [5]). La procedura di analisi è basata sulla risoluzione numerica dell'equazione di diffusione stazionaria e permette di individuare la presenza di layer aventi diverse caratteristiche (differente materiale, differente struttura della porosità, etc...), consentendo di ricavare informazioni sui loro confini e sulla lunghezza di diffusione del positrone, L_+ , al loro interno.

¹L'equazione di diffusione stazionaria può essere scritta come: $D_+ \frac{\partial^2 n(z,E)}{\partial z^2} - [\lambda_b + \sum_i \nu_i C(z)_{\nu-i}] n(z, E) + P(z, E) = 0$. In tale espressione D_+ è il coefficiente di diffusione, $C(z)_{\nu-i}$ è la concentrazione dei difetti di tipo i, ν_i è il rate d'intrappolamento specifico, $n(z,E)$ è il numero di positroni presenti ad una certa profondità per una data energia, mentre $P(z,E)$ è il profilo d'impiantazione del positrone.

Un esempio di curva $S(E)$ e di fit realizzato con il programma VEPFIT è mostrato in figura 2.4.

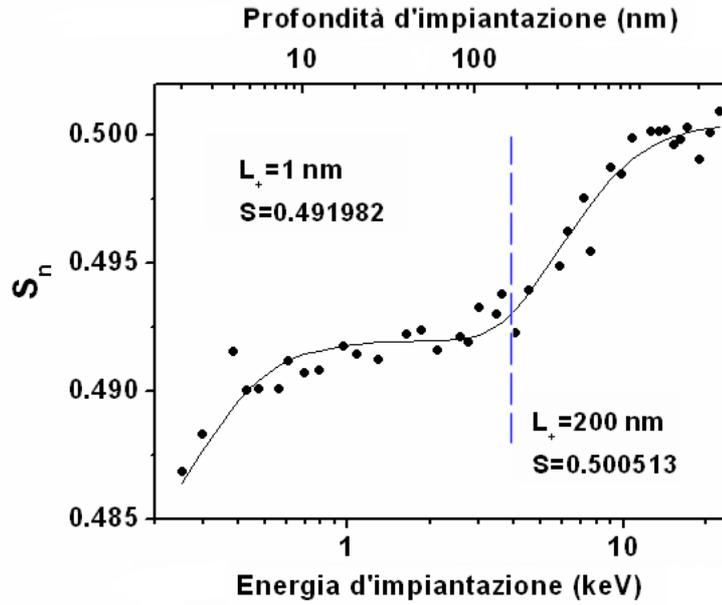


Figura 2.4: Esempio di curva S per un film di SiO_2 depositato per spin-coating su un substrato di silicio e scaldato ad 800°C . La curva continua rappresenta il fit ottenuto mediante il programma VEPFIT [5]. La linea verticale indica la separazione dei due layer, SiO_2/Si , per ognuno dei quali sono stati riportati i valori di lunghezza di diffusione, L_+ , e di S_n , ottenuti dal fit.

Ulteriori informazioni si ottengono realizzando il grafico delle coppie S-W. Questi due parametri possono contenere informazioni tra di loro indipendenti ed in tal senso ciascuno strato risulta completamente caratterizzato da una specifica coppia (S,W).

Se consideriamo che il positrone abbia un certo numero, i , di possibili canali di annichilazione all'interno di un materiale, ciascuno contraddistinto da una probabilità, f_i , il valore di S misurato sarà dato da

$$S = \frac{\sum_i f_i S_i}{\sum_i f_i} \quad (2.7)$$

ed analogamente

$$W = \frac{\sum_i f_i W_i}{\sum_i f_i} \quad (2.8)$$

dove S_i e W_i rappresentano i valori di S e di W nei vari canali.

Quando in un materiale si hanno solo due distinti processi di annichilazione, caratterizzati dalle coppie S_1, W_1 ed S_2, W_2 questo tipo di rappresentazione origina degli andamenti rettilinei dove i punti estremi sono quelli rappresentativi dei due stati. Un esempio può essere quello in cui gli estremi sono dati dall'annichilazione in una matrice priva di difetti e dalla condizione di saturazione in una particolare trappola; tutte le situazioni intermedie, in cui si ha un misto di annichilazione in difetto e nella matrice, si posizioneranno su una linea retta che congiunge i due punti terminali. Se si osservano delle deviazioni rispetto all'andamento rettilineo, si ha indicazione dell'esistenza di un ulteriore stato, caratterizzato anch'esso da una sua coppia S_3, W_3 .

2.1.2 Misure in coincidenza

La tecnica di misura in coincidenza nasce con l'intento di ridurre il rumore di fondo presente in uno spettro, che può derivare da eventi di annichilazione con le pareti della camera portacampioni, da raggi cosmici, etc. . . La presenza di questi segnali spuri risulta particolarmente critica nelle regioni dello spettro relative ad annichilazioni con elettroni di alto momento, dove il segnale è meno intenso e rischia di essere completamente sommerso dal rumore.

L'importanza di questa regione risiede nel fatto che in essa sono contenute le informazioni sulla distribuzione dei momenti relativa agli elettroni di core che, a differenza degli elettroni di valenza, sono caratteristici della specie atomica di appartenenza e ne costituiscono una sorta di impronta digitale; dalla forma del picco di annichilazione si possono quindi ricavare informazioni sull'intorno chimico di un sito di volume aperto, come atomi d'impurezza legati ad una vacanza.

In una misura in coincidenza si registrano entrambi i gamma derivanti da un evento d'annichilazione mediante un sistema di due rivelatori al germanio (elevata risoluzione energetica) posizionati come mostrato in figura 2.5.

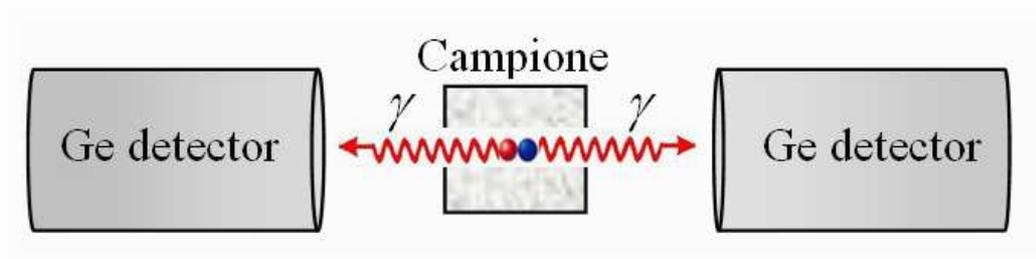


Figura 2.5: Schema che mostra la configurazione dei rivelatori durante una misura in coincidenza.

Essendo i due raggi gamma derivanti dall'annichilazione praticamente collineari, quando il primo rivelatore segnala l'arrivo di un fotone, si verifica che, all'interno di una certa finestra temporale, arrivi un fotone anche al secondo rivelatore. In caso affermativo l'evento viene identificato come "segnale" ed entrambi i gamma sono immagazzinati, se invece la condizione non è verificata viene classificato come rumore e scartato.

Con una misura in coincidenza si riesce ad ottenere un miglioramento del rapporto segnale/rumore di circa un fattore 50.

Il risultato della misura è costituito da un array bi-dimensionale di numero di conteggi, la cui dimensione è data dal numero di canali. In base alla conservazione del momento durante l'evento d'annichilazione, se un rivelatore registra un'energia superiore ai 511 keV, il secondo dovrà registrarne una più bassa in modo tale che la somma dia il valore costante di 1022 keV (511 keV + 511 keV). Lo spettro in coincidenza dei due rivelatori si ottiene quindi dal profilo d'intensità (numero di conteggi) preso lungo la diagonale che va dal lato in alto a sinistra a quello in basso a destra. Nella pratica non si considerano solo gli elementi presenti sulla diagonale, ma si esegue l'integrale dei conteggi appartenenti ad una certa banda (vedi la regione compresa tra

le due linee tratteggiate nella parte sinistra di figura 2.6). La larghezza di quest'ultima è scelta in modo tale da ottimizzare il rapporto segnale/rumore ed i tempi di misura.

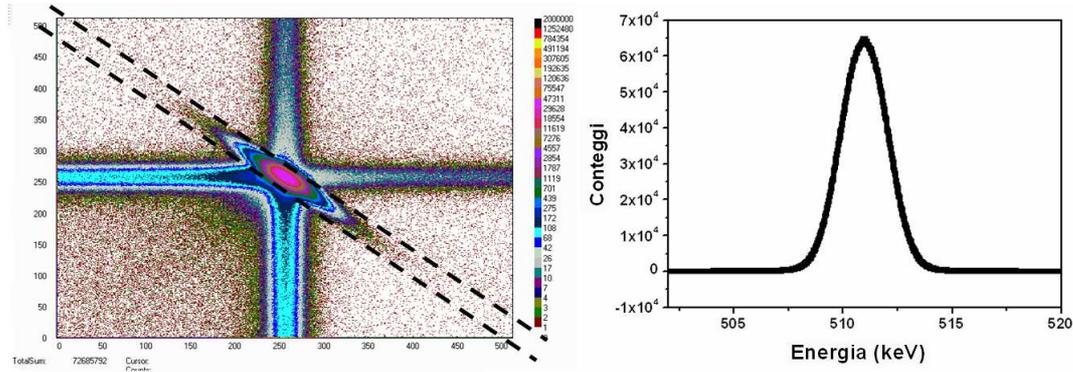


Figura 2.6: Esempio di misura eseguita con due rivelatori in coincidenza. Il profilo d'intensità preso lungo la diagonale compresa fra le due righe tratteggiate (parte sinistra della figura) consente di ottenere lo spettro in coincidenza (parte destra della figura).

2.2 Rivelazione o-Ps

Come abbiamo visto nel primo capitolo, esistono delle condizioni particolari che consentono la formazione di un atomo di positronio. Quest'ultimo può esistere sia nello stato di singoletto, p-Ps, che in quello di tripletto, o-Ps. In vuoto, il rapporto o-Ps/p-Ps è costante e pari ad 3:1, mentre all'interno della materia esso si riduce a causa del pick-off, nel quale il positrone dell'o-Ps annichila con un elettrone di spin opposto appartenente agli atomi circostanti, con emissione di due raggi gamma.

Mentre il p-Ps annichila mediante emissione di due raggi gamma, con energia di 511 keV ciascuno, nell'o-Ps l'annichilazione avviene per emissione di 3 raggi gamma con una distribuzione continua di energie che va da 0 a 511 keV (mc^2). Uno spettro in cui è registrata la presenza di o-Ps risulterà

quindi visibilmente differente rispetto ad uno dove questo contributo è invece assente (vedi figura 2.7).

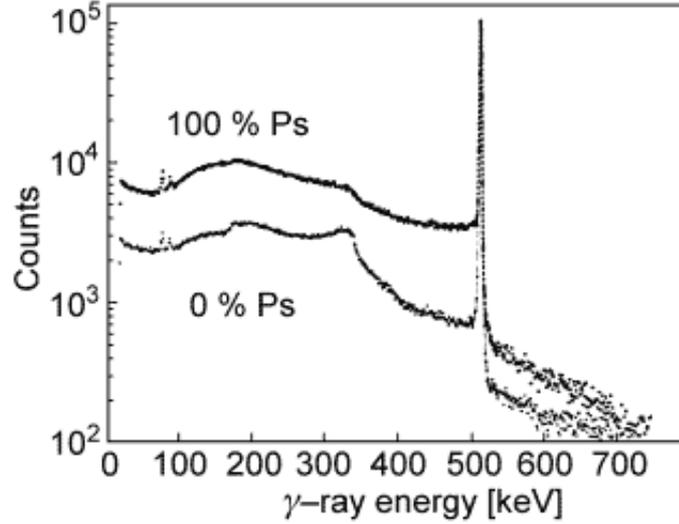


Figura 2.7: Esempio di variazione dello spettro in caso di assenza di formazione di positronio (0%Ps) ed in presenza di formazione massima (100%Ps) [6].

Per ottenere una misura di tipo quantitativo della formazione di o-Ps in un dato campione, si definisce un nuovo parametro, indicato con R_F

$$R_F = \frac{T - P}{P} = \frac{V}{P} \quad (2.9)$$

dove T denota il numero totale di conteggi nello spettro, P si riferisce al numero di conteggi presenti nel picco, mentre V esprime il numero di conteggi nella zona di valle, come rappresentato in figura 2.8.

Nel presente lavoro, gli intervalli sono stati definiti nella seguente maniera

- Area della regione di valle, V, $410 < E_\gamma < 500$ keV
- Area della regione di picco, P, $511 - 4.25 < E_\gamma < 511 + 4.25$ keV

Il parametro R_F varia da un valore R_0 , quando non si ha formazione di positronio, ad un valore R_1 , quando tutti i positroni impiantati formano

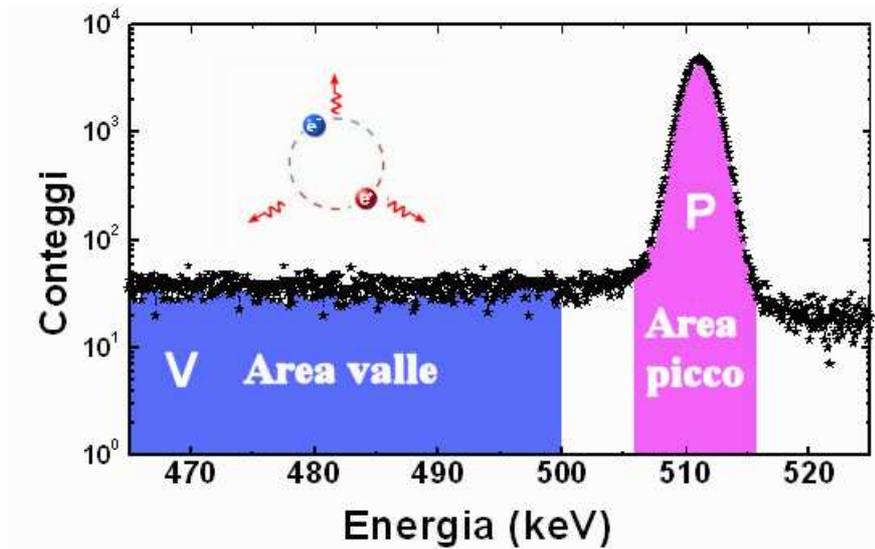


Figura 2.8: Esempio di spettro in cui sono evidenziate le regioni di valle, V , e di picco, T , utilizzate nella definizione del parametro R_F .

positronio. Nel caso di materiali metallici e semiconduttori la formazione di positronio avviene solo sulla superficie con successiva riemissione in vuoto. Anche in questa situazione, il Ps che entra in contatto con elementi dell'apparato sperimentale va incontro ad annichilazione via pick-off e tale frazione crea una dipendenza dalla geometria dell'apparato sperimentale utilizzato. Questo rende quindi necessario eseguire un'opportuna calibrazione. A tale scopo si utilizza un monocristallo di germanio portato alla temperatura di 730°C . In questa condizione infatti, è noto [7] che tutti i positroni impiantati nel germanio che riescono a raggiungere la superficie formano positronio. Possiamo giustificare tale comportamento come segue: a bassa temperatura i positroni impiantati che raggiungono la superficie vengono in parte riemessi come positronio ed in parte intrappolati in superficie dove poi annichilano; incrementando la temperatura i positroni intrappolati hanno invece energia sufficiente per catturare un elettrone ed essere rimessi in vuoto come Ps. In figura 2.9 è stato riportato un esempio di misura eseguita su un monocristallo di germanio a diverse temperature. Appare evidente come, al crescere di T ,

si abbia un progressivo aumento del numero di positroni riemessi in vuoto sotto forma di Ps.

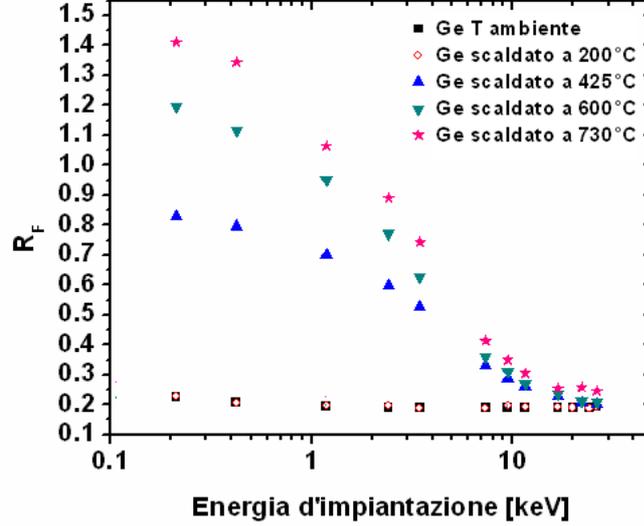


Figura 2.9: Misura di R_F eseguita su un monocristallo di germanio a varie temperature.

Una volta misurata la curva R_F del germanio a 730°C (vedi figura 2.10), è possibile ricavare i valori di R_1 ed R_0 . R_1 si calcola mediante un'estrapolazione della curva per energie d'impiantazione prossime allo zero; R_0 si determina dal valore della curva per energie d'impiantazione abbastanza elevate da garantire che i positroni impiantati non riescono a raggiungere la superficie.

Per effettuare la calibrazione della curva R_F misurata in un campione, si procede riferendo lo zero della formazione di positronio nel campione², R_0^C , con quello misurato nel germanio, R_0 . La curva calibrata è quindi data da

$$R_F(E)_{REF} = R_F(E) - (R_0^C - R_0) \quad (2.10)$$

Spesso viene utilizzato un parametro $R_n(\%)$ definito come

²Il valore relativo all'assenza di positronio misurato in una campione può essere diverso da quello misurato nel germanio; una possibile causa può essere connessa ad un differente fondo, legato, ad es., a diversi effetti di backscattering.

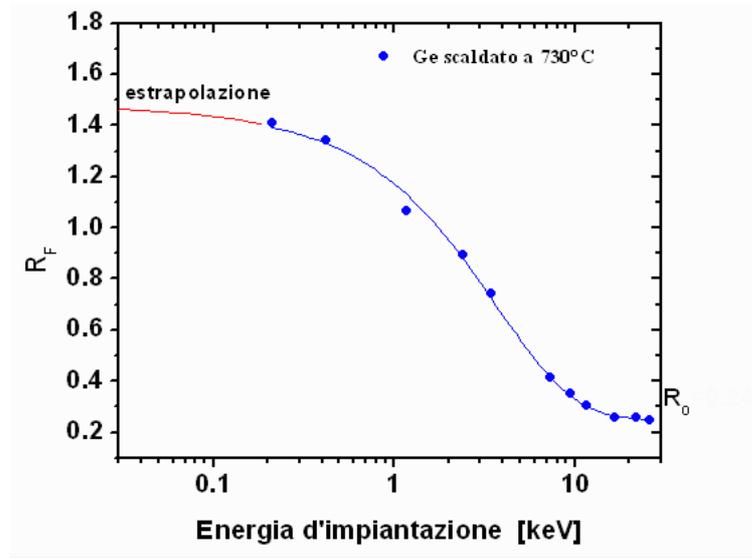


Figura 2.10: Esempio di curva R_F relativa ad un campione di germanio scaldato a 730°C .

$$R_n(\%) = \frac{R_F(E)_{REF} - (R_0)}{(R_1 - R_0)} 100 \quad (2.11)$$

Il parametro $R_n(\%)$ da informazioni riguardo alla frazione di o-Ps che annichila in tre raggi gamma. L'analisi di quest'ultimo può quindi essere utilizzata per la caratterizzazione di materiali porosi. Le informazioni ottenibili riguardano la dimensione media dei pori, la loro distribuzione in profondità e la loro interconnettività verso l'esterno; le possibili applicazioni spaziano dal campo della microelettronica [8] a quello delle membrane per il filtraggio selettivo di biogas [9]. Un esempio di curva in cui è riportato il valore del parametro $R\%$ in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone è visibile in figura 2.11.

2.3 Lifetime

Il tempo di vita di un positrone all'interno di un materiale è una funzione della densità elettronica in corrispondenza del sito di annichilazione.

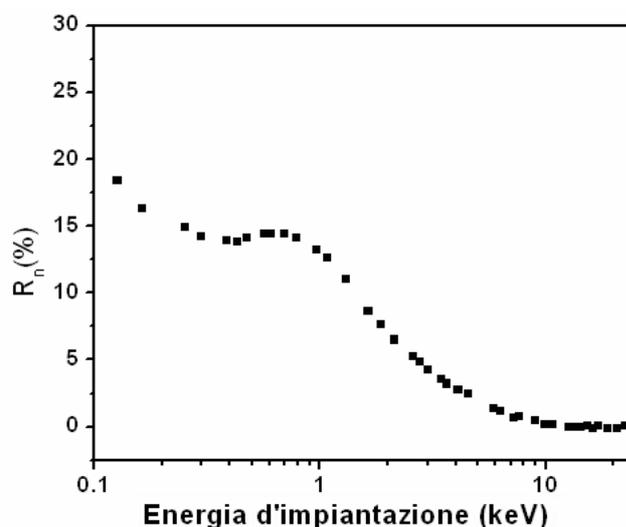


Figura 2.11: Esempio di curva di R_n in funzione dell'energia d'impiantazione per un film di silice scaldato a 600°C , nel quale è stato inserito un porogeno sacrificale durante la deposizione.

A ciascun solido è quindi associato un diverso valore del tempo di vita, che diventa una caratteristica distintiva.

Per ottenere una misura di tempo di vita è necessario determinare l'intervallo di tempo intercorso tra il momento dell'impiantazione dell' e^+ nel materiale (segnale di start) e quello in cui avviene la sua annichilazione (segnale di stop). L'informazione concernente l'istante d'impiantazione del positrone può essere ottenuta in vari modi. Se il setup sperimentale prevede l'utilizzo di una sorgente di ^{22}Na come fonte di positroni, è possibile sfruttare il fotone γ da 1.28 MeV che viene emesso quasi in contemporanea con il positrone; una possibilità alternativa è quella di utilizzare gli elettroni secondari che vengono rilasciati dal materiale bersaglio in seguito all'interazione con il positrone. Si ha poi una terza possibilità, che consiste nell'utilizzo di un fascio pulsato. In questo caso il segnale di start viene fornito da un impulso di clock. Il segnale di stop viene invece dato dalla rivelazione di uno dei due raggi gamma di annichilazione.

Il tempo di vita, τ , del positrone nel materiale, può essere scritto come

l'inverso del suo rate di annichilazione

$$\tau = \lambda^{-1} = \left(\pi r_0^2 c \int \rho_+(\vec{r}) \rho_-(\vec{r}) \gamma[\rho_-(\vec{r})] d(\vec{r}) \right)^{-1} \quad (2.12)$$

dove $\rho_+ = |\psi^+(\vec{r})|^2$ è la densità positronica, $\rho_- = |\psi^-(\vec{r})|^2$ è la densità elettronica, r_0 è il raggio classico dell'elettrone, c è la velocità della luce, \vec{r} è il vettore posizione, mentre $\gamma[\rho_-(\vec{r})] = 1 + \frac{\Delta\rho_-}{\rho_-}$ è la funzione di correlazione che tiene conto dell'aumento di densità elettronica, $\Delta\rho_-$, dovuta all'attrazione Coulombiana esistente tra il positrone e l'elettrone.

In un sito di difetto, quale una vacanza o un agglomerato di vacanze, la densità elettronica risulta ridotta rispetto ad un materiale privo di difetti. Il tempo di vita di un positrone diventa quindi progressivamente maggiore con l'aumentare delle dimensioni del sito in cui avviene l'annichilazione. L'intensità del segnale dipenderà invece dalla concentrazione dei difetti e dalla loro capacità di catturare i positroni.

L'intrappolamento del positrone in vacanze dipende dalla temperatura di misura e dallo stato di carica della vacanza stessa. Vacanze positive non possono intrappolare positroni a causa della repulsione Coulombiana, mentre vacanze che presentano carica negativa o neutra possono intrappolare il positrone con un trapping rate dato da:

$$\kappa = \mu_d C_d \quad (2.13)$$

dove μ_d rappresenta il coefficiente d'intrappolamento, mentre C_d rappresenta la concentrazione dei difetti. Con cluster di vacanze di grandi dimensioni κ è dato da:

$$\kappa = 4\pi D_+ r_d \quad (2.14)$$

dove r_d è il raggio del cluster, mentre D_+ è il coefficiente di diffusione del positrone e l'intrappolamento è quindi limitato dalla diffusione del positrone.

2.3.1 Analisi ed interpretazione dei dati

La probabilità che il positrone sia vivo al tempo t è data da

$$n(t) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.15)$$

dove l'indice N rappresenta il numero di differenti tipi di difetti presenti nel campione. Nello spettro saranno quindi presenti $N+1$ componenti, ciascuna caratterizzata da un suo tempo di vita τ_i e da una sua intensità I_i . Se il materiale non presenta siti d'intrappolamento, la sommatoria si riduce ad un unico elemento $n(t) = \exp(-\frac{t}{\tau_b})$, in cui il tempo di vita è quello di una matrice priva di difetti che ha intensità unitaria.

La probabilità di annichilazione al tempo t (figura 2.12), si ottiene quindi dal calcolo del valore assoluto della derivata temporale dello spettro di decadimento

$$N(t) = \frac{d}{dt}n(t) = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.16)$$

Solitamente, lo spettro di decadimento viene convoluto con una funzione di risoluzione temporale $F_t(t)$, che può essere una somma di Gaussiane o una Gaussiana con una coda esponenziale

$$n_f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} D(t-t')F_t(t')dt' \quad (2.17)$$

Sono attualmente disponibili dei programmi di fit quali: LIFSPECFIT, POSITRONFIT e PATFIT che consentono di decomporre lo spettro e di ricavare i tempi di vita e le percentuali di annichilazione (intensità) nei vari siti d'intrappolamento.

2.4 ACAR

Come per la tecnica DBS anche nell'ACAR l'osservabile è connesso alla distribuzione dei momenti in corrispondenza del sito d'annichilazione. Quello

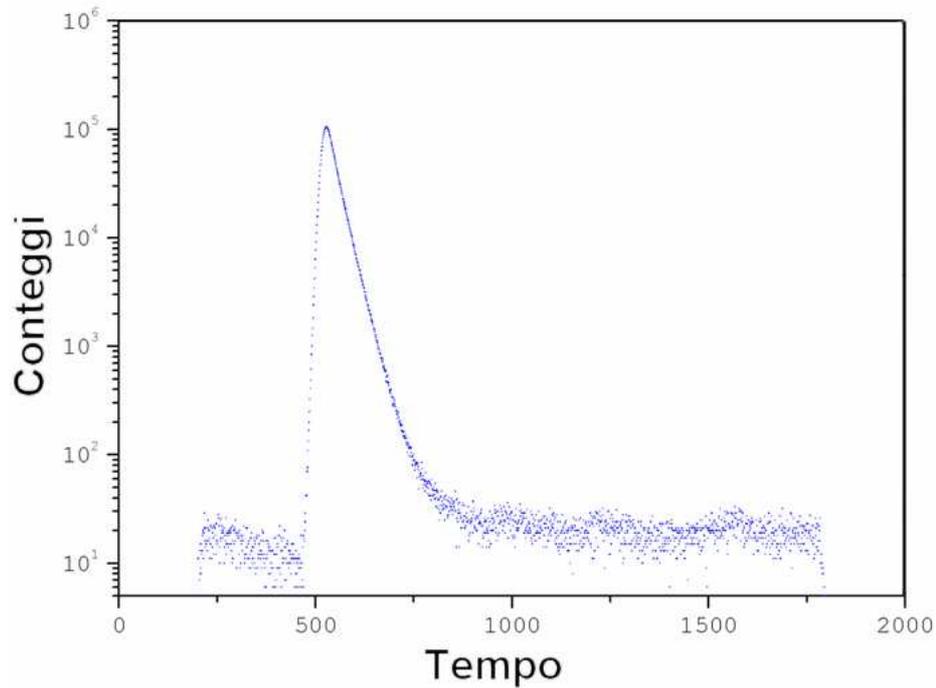


Figura 2.12: Esempio di spettro lifetime.

che si va ad analizzare in questo caso è la deviazione angolare della riga di annichilazione a 511 keV. La variazione rispetto alla collinearità è data da

$$\partial\theta \approx \frac{p_t}{m_0 C} \quad (2.18)$$

dove p_t è il momento della coppia nella direzione perpendicolare rispetto a quella di emissione. Una misura della deviazione angolare, lungo le varie direzioni, può quindi consentire di ottenere una ricostruzione della distribuzione dei momenti della coppia positrone-elettrone.

Per eseguire la misura si utilizzano dei rivelatori sensibili alla posizione (Anger cameras [10]), che vengono posti ai due lati del campione e, solitamente, posizionati a diversi metri di distanza uno dall'altro a causa del valore ridotto della deviazione angolare (dell'ordine di pochi mrad). Gli eventi che vengono registrati sono quelli che soddisfano la contemporaneità di arrivo ai due rivelatori.

Il rate di conteggio in coincidenza, $N_{2\gamma}(p_x, p_y)$, è legato alla densità dei momenti mediante la relazione

$$N_{2\gamma}(p_x, p_y) = Cost. \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \rho(\vec{p}) \quad (2.19)$$

dove la componente p_z è relativa alla linea che congiunge i due rivelatori. In questo caso la registrazione degli eventi viene fatta in due dimensioni e si parla di 2D-ACAR.

Il numero di conteggi per secondo non è solitamente elevato, ~ 200 per una sorgente da 90 mCi, [6] ed i tempi di misura richiesti per raggiungere statistiche ragionevoli sono quindi piuttosto lunghi.

Come lati positivi della tecnica si devono ricordare: l'elevata risoluzione, dell'ordine dei decimi di mrad e la possibilità di un confronto della ricostruzione della distribuzione dei momenti basata sulla misura sperimentale, con il calcolo teorico.

Bibliografia capitolo 2

- [1] R. I. Grynszpan, W. Anwand, G. Brauer, and P. G. Coleman. Positron depth profiling in solid surface layers. *Ann. Chim.-Sci. Mat.*, 32(4):365–382, 2007.
- [2] P. Kubica and A. T. Stewart. Thermalization of positrons and positronium. *Phys. Rev. Lett.*, 34:852–855, 1975.
- [3] J. L. Campbell. Annihilation gamma-ray lineshape parameters. *Appl. Phys.*, 13:365–369, 1977.
- [4] R. S. Brusa, G. P. Karwasz, N. Tiengo, A. Zecca, F. Corni, R. Tonini, and G. Ottaviani. Formation of vacancy clusters and cavities in He-implanted silicon studied by slow-positron annihilation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 61(15), 2000.
- [5] A. van Veen, H. Schut, J. de Vries, R. A. Hakvoort, and M. R. Ijpma. Analysis of positron profiling data by means of "VEPFIT". *AIP Conf. Proc.*, 218:171–198, 1991.
- [6] P. Asoka-Kumar, K. G. Lynn, and D. O. Welch. Characterization of defects in si and SiO_2 using positrons. *J. Appl. Phys.*, 76(issue 9):4935, 1997.
- [7] Jr. A. P. Mills. Positronium formation at surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 41(26):1828–1831, 1978.
- [8] R. S. Brusa, C. Macchi, S. Mariazzi, and G. P. Karwasz. Porosity of Low-k materials studied by slow positron beam. *Acta Phys. Pol.*, 107(4):702–711, 2005.
- [9] S. Mariazzi, N. Patel, L. Toniutti, R. Checchetto, A. Miotello, and R. S. Brusa. Structural characterization and porosity analysis in spin coa-

ted silica thin films as gas selective membranes. *Phys. Status Solidi*, 4(10):3823–3826, 2007.

[10] P. G. Coleman. *Positron beams and their applications*. World Scientific, 2000.

Capitolo 3

Fascio di positroni lenti di Trento: apparato SURF

3.1 Introduzione

Nel presente lavoro ci si è avvalsi dell'uso di quattro tipologie di tecniche positroniche: Doppler Broadening Spectroscopy (DBS), Doppler Broadening in Coincidence Spectroscopy (DB-CS), ortho-positronium spectroscopy e lifetime spectroscopy. Le prime tre sono disponibili presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento e nel corso del presente capitolo verrà fornita una descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato [1, 2] (vedi figura 3.1). Le misure lifetime sono state invece realizzate presso il recentissimo fascio pulsato PLEPS alla sorgente di positroni intensa NEPOMUC al reattore di ricerca FRM-II di Monaco di Baviera, diretto dal gruppo positronico dell'Institut für Angewandte Physik und Messtechnik-Universität der Bundeswehr, München, Deutschland [3, 4].



Figura 3.1: Fotografia dell'apparato per la produzione di fasci di positroni lenti, presente presso i laboratori del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento.

3.2 Apparato di misura

Nel periodo 1994-1997, presso il laboratorio elettroni e positroni della Facoltà di Scienze di Trento, è stato progettato e realizzato un apparato per misure PAS che si avvale di un fascio elettrostatico di positroni lenti ad energia variabile (acronimo SURF) [1, 2]. In figura 3.2 è mostrata una rappresentazione schematica dell'apparato sperimentale.

Per la produzione dei positroni si utilizza una sorgente radioattiva di ^{22}Na (attività pari a 50 mCi al 22.05.2007), che decade secondo la reazione $^{22}\text{Na} \longrightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma$. L'energia del fotone è pari ad 1.27 MeV, mentre i positroni vengono emessi con il tipico spettro β_+ caratterizzato da una distribuzione energetica che va da 0 eV a frazioni di MeV. Per ottenere positroni monoenergetici (pochi elettronvolt) è stato introdotto uno stadio di moderazione costituito da un foglio di tungsteno monocristallino (W(100)) dello spessore di 1 μm , posizionato a circa 1.3 mm dalla sorgente. L'efficienza del processo di moderazione varia tipicamente da 10^{-4} a $5 \cdot 10^{-4}$ ed i positroni moderati vengono emessi dal foglio di tungsteno con un'energia media di 2 eV ed una direzione preferenziale normale alla superficie [5]. Per indirizzare i positroni moderati sul campione da analizzare è stato utilizzato un sistema di lenti elettrostatiche e deflettori.

I positroni vengono estratti dal foglio di tungsteno grazie ad un primo stadio di accelerazione, composto da tre elettrodi, che li porta all'energia desiderata di 200 eV, con un diametro del fascio di circa 3 mm. La fase successiva prevede il trasporto del fascio attraverso un deflettore elettrostatico sferico a 90° , avente un diametro medio di 200 mm ed una distanza tra le due sfere di 20 mm. Il potenziale elettrostatico presente nel deflettore è tarato in modo tale da guidare i soli positroni lenti verso il campione; quelli veloci vengono così esclusi.

All'uscita del deflettore il fascio monocromatico di positroni passa at-

traverso il secondo stadio di accelerazione ed infine raggiunge il campione. L'energia con la quale i positroni vengono impiantati può essere variata da 0.06 a 25 keV; tale risultato è ottenuto mantenendo il campione a ground e sollevando il potenziale del resto dell'apparato. La seconda fase di accelerazione, all'uscita del deflettore, deve garantire che lo spot mantenga una posizione fissa con una variazione minima delle sue dimensioni. Per ottenere tale risultato è stato utilizzato un sistema di 5 lenti ed un set di placche di deflessione, posizionate subito dopo l'uscita dell'apertura del deflettore [2].

La focalizzazione del fascio viene realizzata agendo sui potenziali degli ultimi due elettrodi, che possono essere settati in remoto via computer. I valori da impostare per ciascuna energia sono stati determinati partendo dalle simulazioni sulle traiettorie del fascio (realizzate mediante il codice SIMION) ed ottimizzati mediante misure sperimentali.

È bene tenere presente che le dimensioni finali del fascio sono limitate dalla legge di Helmholtz-Lagrange che impone la conservazione della brillanza¹. In base a tale legge, un aumento dell'energia del positrone deve essere compensata da una riduzione dell'angolo di apertura del fascio e viceversa.

Nel nostro caso, verifiche sperimentali hanno evidenziato che il 100% del fascio rientra in uno spot inferiore a 4 mm di diametro a tutte le energie comprese fra 50 eV e 30 keV.

L'apparato è costituito da tre camere da vuoto, che possono essere tra loro isolate mediante l'ausilio di valvole.

La prima camera è dedicata al trattamento del moderatore, che avviene riscaldando il film di tungsteno tramite bombardamento con un cannone elettronico (cannone elettronico di tipo tele-focus da 150 W). Durante tale

¹In presenza di campi conservativi la brillanza può essere definita come $B = \frac{I}{\theta^2 d^2 E}$, dove d rappresenta il diametro dello spot, E l'energia del positrone, I l'intensità del fascio in positroni/s e θ l'angolo di divergenza. Nell'apparato di misura utilizzato il diametro dello spot al moderatore è di circa 4 mm all'energia di 2 eV, con divergenza angolare vicina a 15°, mentre I dipende dall'intensità della sorgente utilizzata.

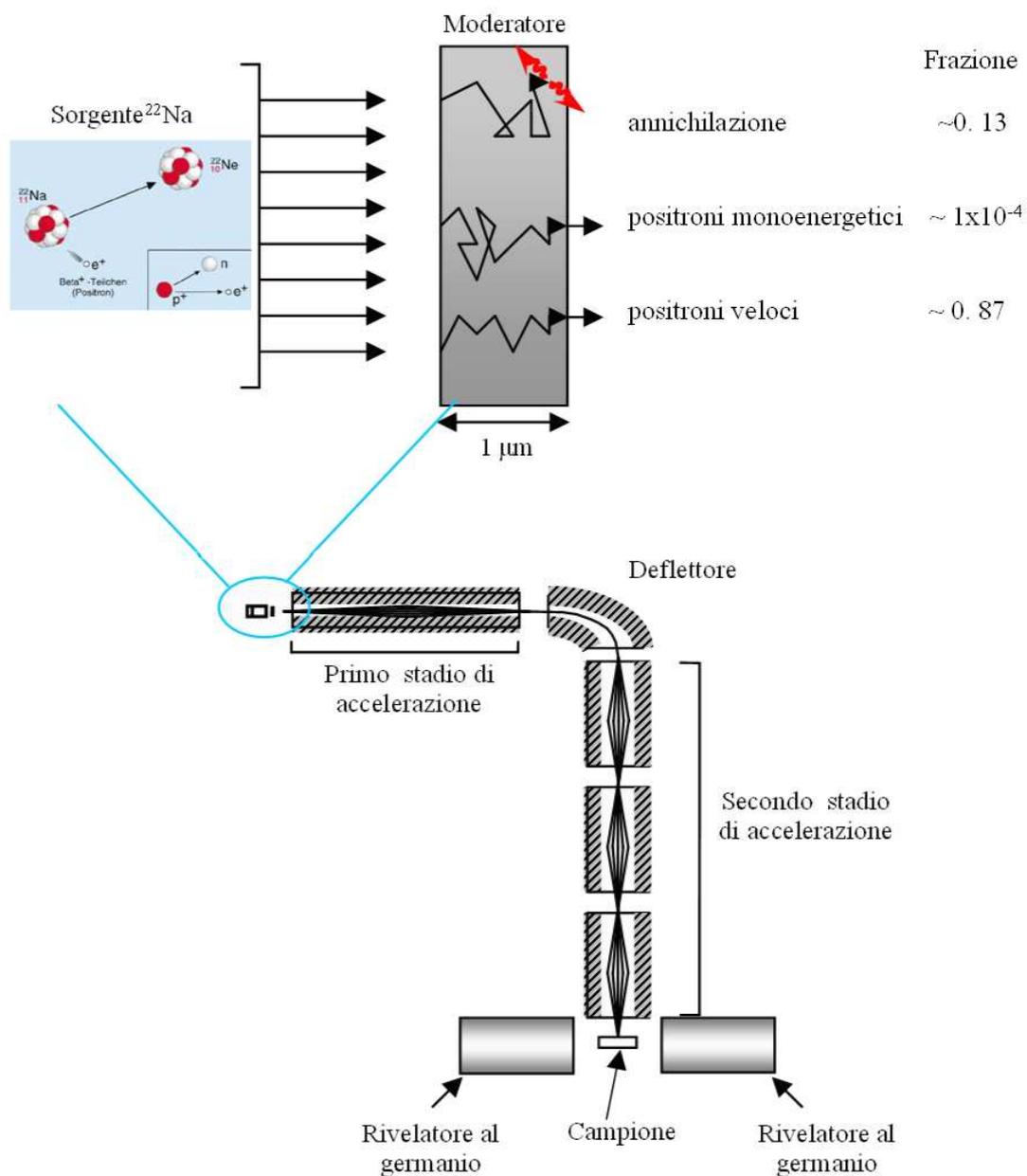


Figura 3.2: Rappresentazione schematica dell'apparato per la produzione di fasci di positroni lenti, presente presso i laboratori del Dipartimento di Fisica dell'Università di Trento.

fase, il film può raggiungere temperature superiori ai 2000°C e ciò induce un degrado del livello di vuoto, che passa da un basso 10^{-9} ad un alto 10^{-8} mbar. La seconda camera contiene la sorgente di ^{22}Na , opportunamente schermata mediante il posizionamento di blocchi in piombo e l'ottica elettronica, che consente l'accelerazione e la focalizzazione del fascio positronico. La terza camera è dedicata al temporaneo alloggiamento dei campioni durante le fasi di sostituzione degli stessi; una volta isolata, questa precamera consente di evitare l'interruzione del vuoto nella parte restante dell'apparato, con una conseguente riduzione delle contaminazioni e dei tempi di ripristino delle condizioni di misura.

L'apparato prevede inoltre la possibilità di inserire dei sistemi per il trattamento termico dei campioni in situ. Essi comprendono: un riscaldatore elettrico in molibdeno (vedi la parte sinistra di figura 3.2), prodotto in casa ed in grado di raggiungere temperature di 700°C, ed un criostato (Coolpower 2/10 Dual Stage Cold Head, vedi la parte destra di figura 3.2) che arriva a temperature minime di 10K.

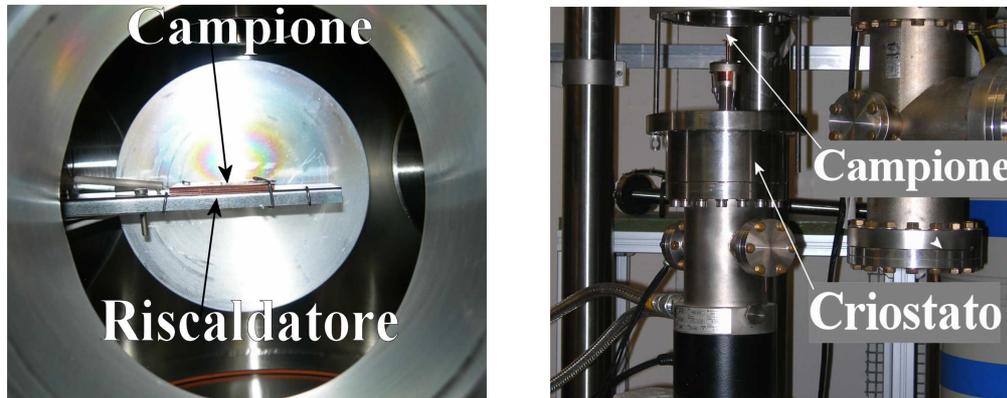


Figura 3.3: Immagine (a) del sistema utilizzato per il riscaldamento dei campioni e (b) del criostato.

Per ottenere le condizioni di vuoto richieste, ciascuna camera è dotata di una pompa turbomolecolare. In fase di misura le tre camere sono fra di loro collegate e le tre pompe lavorano in parallelo, raggiungendo una pressione

di lavoro nel range dei 10^{-9} mbar. E' inoltre previsto l'utilizzo di fascie riscaldanti per ottenere il rilascio delle componenti volatili dalle pareti delle camere e consentire quindi un miglioramento del livello di vuoto.

L'eliminazione dei disturbi connessi alla presenza del campo magnetico terrestre è garantita da uno schermaggio realizzato mediante l'utilizzo di una copertura in μ - metal dello spessore di 2 mm, ottenendo campi residui inferiori ad $1 \mu T$.

3.3 Sistema di rivelazione

Fino al gennaio del 2004 l'apparato prevedeva l'utilizzo di un singolo rivelatore al germanio ad elevata purezza (HPGe CANBERRA GC4519) con risoluzione 1.876 keV ad 1.33 MeV (FWHM) e 0.9 keV a 122 keV (FWHM), rapporto picco/Compton 72.3:1 ed efficienza 46.4% a 1332 keV. In seguito l'apparato è stato modificato in modo da poter alloggiare un secondo rivelatore dello stesso modello (HPGe CANBERRA GC4519) con risoluzione 1.86 keV ad 1.33 MeV (FWHM) e 0.9 keV a 122 keV (FWHM), rapporto picco/Compton 70.8:1 ed efficienza 45.2% ad 1.33 MeV, posto collinearmente al primo, come mostrato in figura 3.4. Tale configurazione permette di realizzare sia misure DBS, che misure in coincidenza.

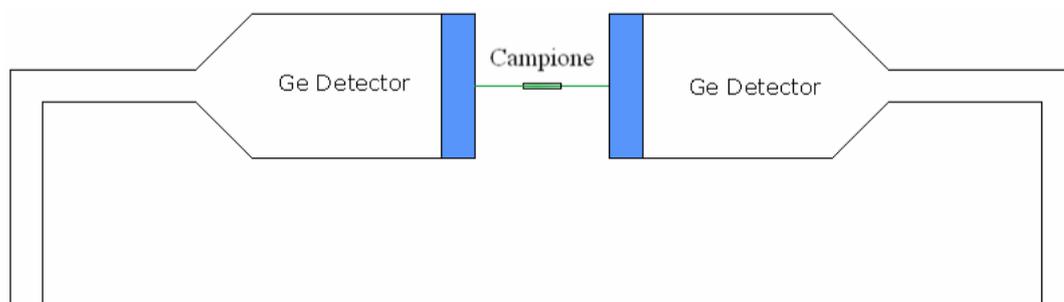


Figura 3.4: Rappresentazione schematica della disposizione dei rivelatori.

I rivelatori al germanio sono diodi a semiconduttore caratterizzati da una struttura P-I-N in cui la regione intrinseca è sensibile alla radiazione di ionizzazione, ed in particolare ai raggi X ed ai raggi γ . In condizioni di voltaggio inverso si ha la creazione di un campo elettrico nella regione intrinseca o di svuotamento. Quando i fotoni interagiscono con la materia all'interno di questa regione del detector vengono prodotte delle coppie elettrone-lacuna. La ricombinazione delle coppie è evitata grazie al campo elettrico esistente tra gli elettrodi P ed N. Il voltaggio viene generato da due alimentatori (Silena, modello 7716) ed è pari a 4500 V per il primo rivelatore e 3500 V per il secondo. Le cariche prodotte dal fotone sono proporzionali all'energia depositata da quest'ultimo all'interno del detector, che è convertita in un impulso di tensione da parte di un preamplificatore sensibile all'integrale delle cariche. Poiché il germanio ha un band-gap piuttosto basso, questa tipologia di detector richiede un raffreddamento per ridurre ad un livello accettabile la generazione di portatori di carica indotta dal calore. Tale effetto è ottenuto mediante collegamento con dewar riempiti con azoto liquido.

Per ciascun rivelatore, il segnale all'uscita del preamplificatore viene mandato in un amplificatore (Silena, modello 7614), a sua volta collegato ad un Convertitore Analogico Digitale (ADC Silena, modello 7423/UHS). Il dato digitale ottenuto è gestito da un analizzatore multicanale (FAST ComTec, modello MPA-3), che lo accumula in uno dei 4096 canali disponibili, andando così a formare lo spettro. Il multicanale è inoltre interfacciato con un Personal Computer dotato di un apposito software che si occupa dell'analisi del picco a 511 keV derivante dall'annichilazione elettrone-positrone. Durante lo svolgimento della misura, l'interfaccia mostra dei grafici che vengono aggiornati in tempo reale e consentono di mantenere continuamente sotto controllo i parametri d'interesse. I risultati vengono poi salvati in un file di dati che contiene tutte le informazioni sulle FWHM, il numero di conteggi ed i valori dei parametri S, W ed R_F , per ciascuna energia d'impiantazione.

In figura 3.5 è mostrato l'esempio di un tipico spettro di acquisizione.

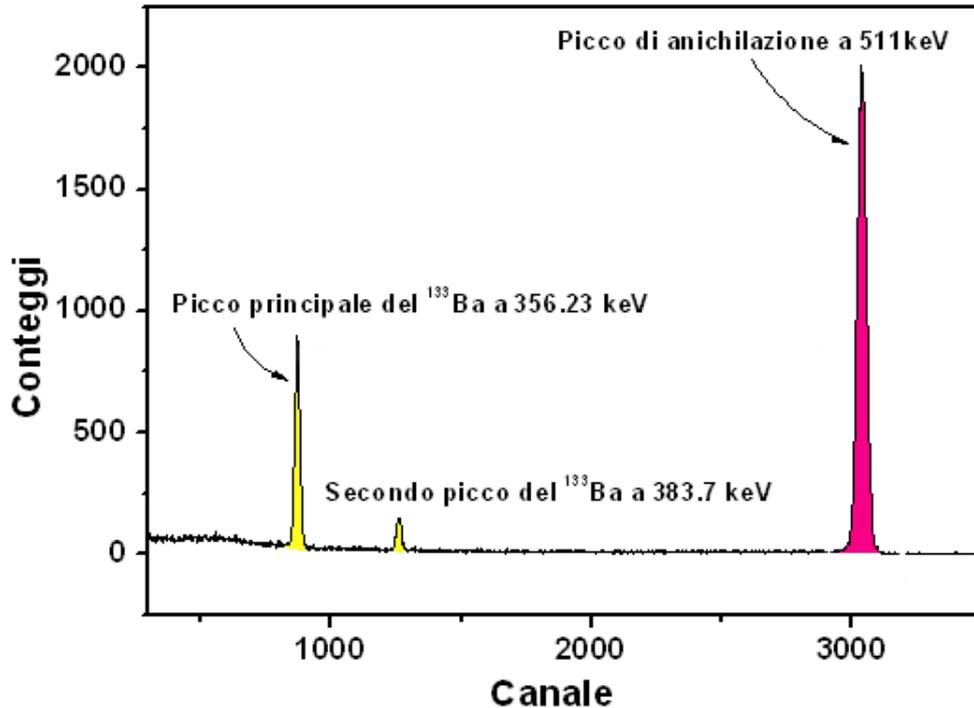


Figura 3.5: Esempio di un tipico spettro di acquisizione. Nella parte sinistra risultano visibili due picchi relativi ai fotoni emessi dalla sorgente di ^{133}Ba ; nella parte destra si può invece osservare il picco di annichilazione a 511 keV della coppia positrone-elettrone.

Come si può notare, oltre al picco di annichilazione a 511 keV, nella parte sinistra della figura sono presenti due picchi relativi al bario, il principale a 356.23 keV ed il secondo a 383.7 keV. Delle sorgenti di ^{133}Ba sono infatti posizionate in prossimità dei rivelatori ed i gamma prodotti dal loro decadimento sono acquisiti in contemporanea al segnale di annichilazione. Questo consente di determinare la risoluzione in energia (energia per canale), che nel nostro caso è di circa 70 eV. La FWHM del picco del bario a 356 keV, fornisce inoltre informazioni sulla risoluzione del sistema di rivelazione² a 511 keV

²La FWHM del picco del bario a 356 keV è legata a quella del sodio dalla relazione $(\frac{511}{356.23})^{\frac{1}{2}} \cdot FWHM^{133}\text{Ba}$.

che, nelle usuali condizioni di misura del nostro apparato, è di circa 1.4 keV.

In figura 3.6 è riportato l'esempio di una tipica curva S. Ciascun punto rappresentato corrisponde ad uno spettro di acquisizione. I conteggi presenti nel picco sono dell'ordine di $3 \cdot 10^5$ e l'errore sul calcolo dei parametri, dato da 0.5 diviso la radice del numero dei conteggi [6] è dell'ordine di $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ e quindi confrontabile con le dimensioni del simbolo utilizzato nel grafico.

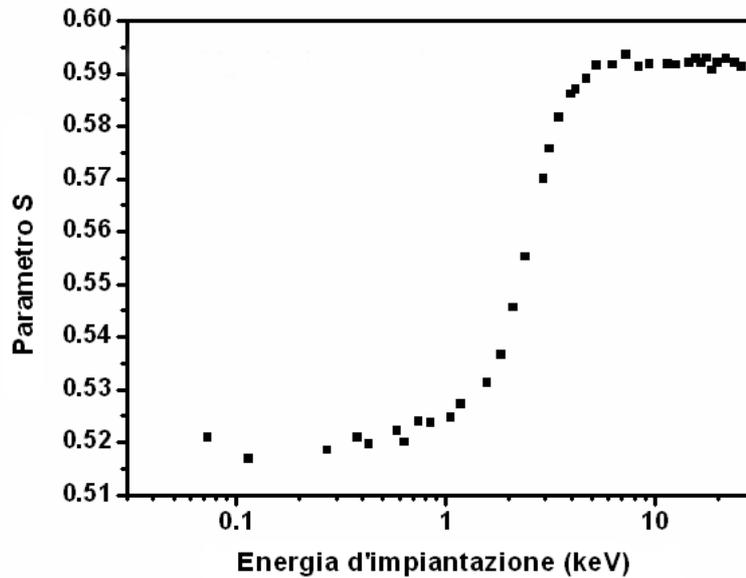


Figura 3.6: Parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione. I dati si riferiscono ad un monocristallo di magnesio.

Se le misure da realizzare sono rivolte a ricavare informazioni sull'intorno chimico del sito di annichilazione è necessario ottenere un abbattimento del rumore nella regione dello spettro relativa ad annichilazioni con elettroni ad alto momento (elettroni di core). In una misura DBS questa zona risulta oscurata dal rumore di fondo. Come visto nel §2.1.2 tale risultato si ottiene mediante il ricorso a misure in coincidenza. Rispetto al metodo che era stato descritto è possibile realizzare un altro tipo di misura in coincidenza, ampiamente utilizzato nel corso di questo lavoro; essa consiste nell'impiegare un rivelatore per acquisire lo spettro e l'altro rivelatore per verificare che l'impulso sia connesso ad un evento di annichilazione e non ad un segnale

spurio. Quando al primo rivelatore arriva un fotone gamma, l'informazione viene registrata solo se il secondo rivelatore la conferma, mentre è scartata nell'eventualità contraria.

3.4 Efficienza

Il numero di disintegrazioni al secondo, ossia di positroni emessi dalla sorgente radioattiva di ^{22}Na , è notevolmente superiore rispetto al numero di positroni che riesce ad arrivare sul materiale bersaglio. Il rapporto fra questi due valori, che indicheremo rispettivamente come N_d ed N_0 , fornisce l'efficienza complessiva dell'apparato

$$\epsilon = \frac{N_0}{N_d} \quad (3.1)$$

E' possibile riscrivere la precedente espressione tenendo conto dei vari fattori che possono influenzare N_0

$$\epsilon = n \Delta\Omega \epsilon_{Moderatore} \epsilon_{Trasporto} \epsilon_{Ge} = \frac{N_0}{N_d} \quad (3.2)$$

$\epsilon_{Moderatore}$ rappresenta l'efficienza del moderatore, che è legata alla tipologia di materiale utilizzato, al suo spessore, nonché alle condizioni di trattamento; $\epsilon_{Trasporto}$ rappresenta l'efficienza del sistema ottico nel trasporto del fascio; ϵ_{Ge} rappresenta l'efficienza dei rivelatori al germanio, ed è legata all'efficienza relativa del rivelatore ed all'angolo solido, che dipende dal diametro del rivelatore (6.5 cm nel nostro caso) e dalla distanza tra quest'ultimo ed il campione (3 cm nel nostro caso) (vedi figura 3.7); n rappresenta il numero di positroni al secondo emessi dalla sorgente in un angolo solido di 2π , mentre $\Delta\Omega$ rappresenta l'angolo solido sotto il quale la sorgente vede il moderatore e dipende dalla distanza esistente fra moderatore ed isotopo (1.3 mm nel nostro caso) e dall'ampiezza dello spot sulla superficie del moderatore (4 mm nel nostro caso)(vedi figura 3.8).

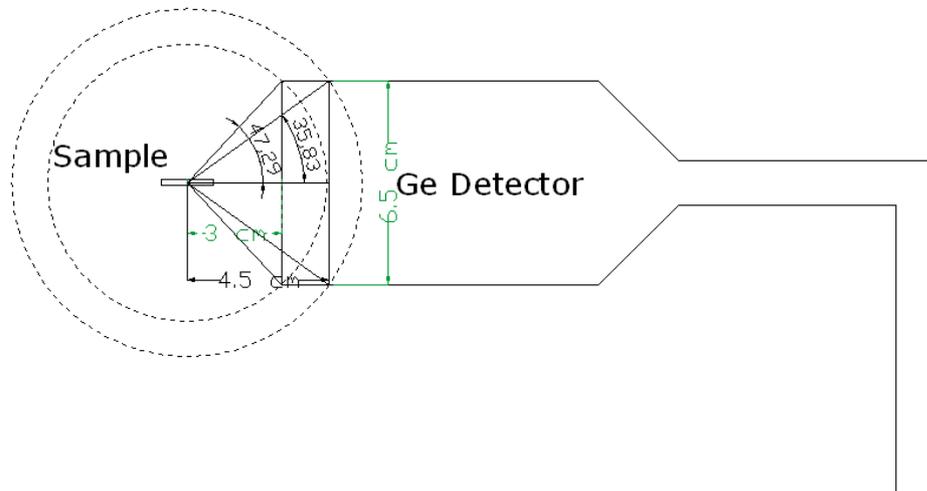


Figura 3.7: Rappresentazione schematica della configurazione campione-rivelatore per il calcolo dell'angolo solido, che dipende dal diametro del rivelatore e dalla distanza tra quest'ultimo ed il campione.

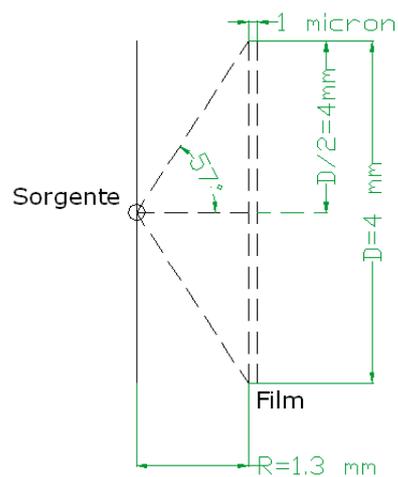


Figura 3.8: Rappresentazione schematica della configurazione sorgente-moderatore per il calcolo di $\Delta\Omega$.

In relazione all'apparato di misura utilizzato, la sorgente ha un'intensità di 50 mCi, pari a $1.85 \cdot 10^9 e^+/s^{(3)}$, mentre $\Delta\Omega$ è pari a 0.225.

In relazione alla configurazione di misura attuale, è stata stimata un'efficienza relativa ai termini di moderazione e trasporto ($\epsilon_{Moderatore} \epsilon_{Trasporto}$) dell'ordine di $1.7 \cdot 10^{-4}$ ed un'efficienza di rivelazione dell'1.58%.

Oltre agli aspetti precedentemente visti, si deve tenere in considerazione che una parte dei positroni che arrivano sul campione vengono riflessi indietro e vanno quindi ad annichilare con le pareti dell'apparato sperimentale. L'entità di tale segnale spurio dipende dalla tipologia di materiale e va da circa un 10% in Si ad un 30-35% in W [7]. Per risolvere tale problema, i rivelatori sono schermati mediante una lamina in tungsteno dello spessore di 5 mm.

³1Ci=3.7 · 10¹⁰ e⁺/s=3.7 · 10¹⁰ Bq.

Bibliografia capitolo 3

- [1] R. S. Brusa, G. P. Karwasz, M. Bettonte, and A. Zecca. A high performance electrostatic positron beam. *Appl. Surf. Sci.*, 115:59–62, 1997.
- [2] A. Zecca, M. Bettonte, J. Paridaensy, G. P. Karwasz, and R. S. Brusa. A new electrostatic positron beam for surface studies. *Meas. Sci. Technol.*, 9:409–416, 1998.
- [3] W. Egger, P. Sperr, G. Kögel, and G. Dollinger. Pulsed low energy positron system (PLEPS) at the Munich research reactor FRM-II. *Phys. status solidi (c)*, 4(10):3969–3972, 2007.
- [4] P. Sperr, W. Egger, G. Kögel, G. Dollinger, C. Hugenschmidt, R. Repper, and C. Piochacz. Status of the pulsed low energy positron beam system (PLEPS) at the Munich research reactor FRM-II. *Appl. Surf. Sci.*, 255(10):35–38, 2008.
- [5] P. J. Schultz and K. G. Lynn. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 60(3):701–779, 1988.
- [6] J. L. Campbell. Annihilation gamma-ray lineshape parameters. *Appl. Phys.*, 13:365–369, 1977.
- [7] G. R. Massoumi, W. N. Lennard, P. J. Shultz, A. B. Walker, and K. O. Jensen. Positron and electron backscattering from solids. *Phys. Rev. B*, 47:3873–3876, 1993.

Capitolo 4

Idruri metallici a base magnesio

4.1 Introduzione

Uno dei problemi che negli ultimi anni ha interessato tutto il globo e toccato maggiormente l'opinione pubblica è quello connesso al grande tema "ENERGIA". Emissioni inquinanti derivanti dall'utilizzo dei combustibili fossili, con effetti nocivi sul clima e la salute pubblica; continua crescita della domanda energetica, in particolare da parte di paesi in via di sviluppo, esaurimento delle scorte disponibili di combustibili fossili ed instabilità socio-economica e politica dell'area medio-orientale, sono temi che preoccupano e fanno sentire l'esigenza stringente di ricercare nuove fonti energetiche, che riducano l'impatto ambientale e siano rinnovabili.

Una delle strade percorribili è quella basata sul "vettore idrogeno". Mediante sistemi di celle a combustibile, l'energia chimica immagazzinata in tale atomo può essere convertita in acqua, elettricità e calore. A dispetto dell'apparente semplicità la realizzazione pratica presenta diverse problematiche. Innanzitutto l'idrogeno non si trova in forma libera sulla terra (non è una fonte primaria di energia) ed è necessario produrlo a partire dai suoi composti, ad es. l'acqua (H_2O); per continuare ad avere una fonte energetica "pulita" è inoltre d'obbligo che tale passaggio sia realizzato mediante fonti

rinnovabili.

Una volta prodotto è poi necessario poter disporre di un sistema efficiente, sicuro e a basso costo, che ne consenta l'immagazzinamento. Affinché si possa concepire un'economia basata sull'idrogeno risulta infatti fondamentale la possibilità di creare una rete di distribuzione capillare comparabile a quella del metano e garantirne l'utilizzo nell'ambito della mobilità o dei sistemi portabili.

Il sistema di stoccaggio attualmente più diffuso è quello di bombole di gas compresso, con pressioni che arrivano tipicamente a 200-250 bar. L'ingombro di questi sistemi è però elevato ed il pericolo di rotture comporta gravi rischi legati alla sicurezza. Si deve anche mettere in conto il lavoro necessario per la compressione del gas che, per 200 bar, comporta una spesa in energia pari a circa il 18% di quella ricavabile dall'idrogeno contenuto nella bombola.

Un'altra possibilità è quella di portare l'idrogeno in forma liquida. Questo metodo richiede un raffreddamento del gas fino alla temperatura di 20.38 K (alla pressione di 1 atm). Il sistema offre sicuramente dei vantaggi in termini di sicurezza, ma il processo di liquefazione comporta una serie di passaggi (ciclo di Joule-Thompson) che, per quanto ottimizzati¹ richiedono un'esborso energetico pari al 28% dell'energia specifica contenuta nel liquido prodotto. Un'altro aspetto è poi legato alla necessità di mantenere lo stato liquido. Quest'ultimo punto richiede l'utilizzo di speciali serbatoi criogenici in grado di minimizzare gli scambi termici con l'ambiente esterno, con conseguente lievitazione dei costi.

La terza alternativa possibile, che è anche quella presa in esame nel presente lavoro, è connessa con l'immagazzinamento chimico del gas all'interno di materiali solidi. L'idrogeno è un elemento molto reattivo, in grado quindi di formare idruri e soluzioni solide con centinaia di metalli e leghe. In figu-

¹L'idrogeno in forma liquida è stato impiegato nel corso di missioni spaziali ed il processo per la sua realizzazione è stato quindi ottimizzato da un punto di vista tecnologico.

ra 4.1 è riportato un diagramma ad albero con tutte le possibili famiglie di idruri. Come si può notare il numero di sistemi a cui si può ricorrere per l'immagazzinamento del gas è estremamente elevato e comprende sia idruri reversibili che irreversibili (come l' $NaBH_4$). Nel presente lavoro l'interesse è stato rivolto alla parte sinistra del diagramma, relativa alle leghe metalliche; in questo caso l'idrogeno risulta normalmente legato in forma interstiziale all'interno del reticolo ospite, con distorsioni minime alla struttura atomica della lega originale.

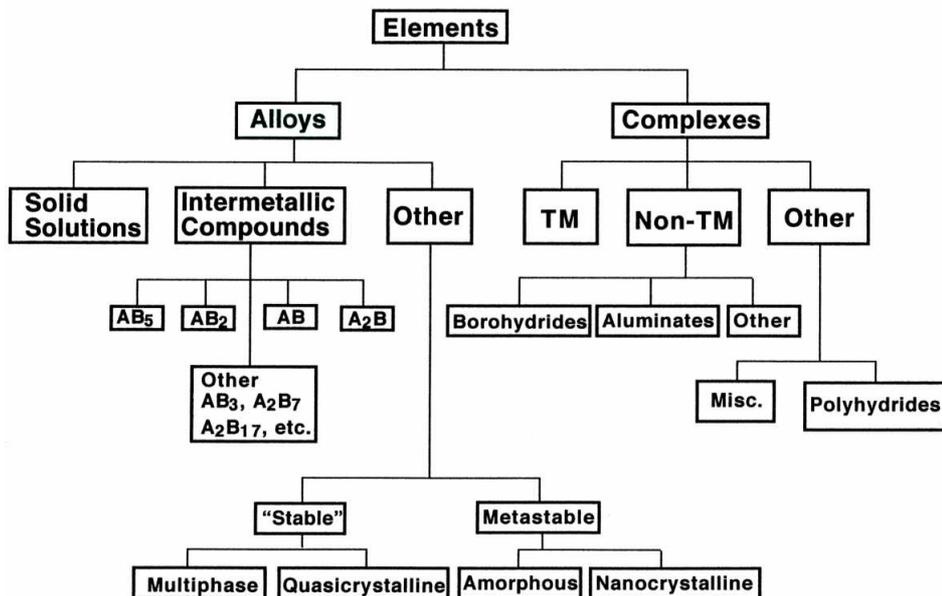


Figura 4.1: Diagramma ad albero delle possibili famiglie di idruri [1]. La sigla TM si riferisce a metalli di transizione.

Il vantaggio connesso all'uso degli idruri metallici per l'immagazzinamento dell'idrogeno è imputabile alla relativa semplicità e sicurezza con cui avvengono i processi di assorbimento e desorbimento del gas. L'idrogeno risulta immagazzinato a bassa pressione, evitando le problematiche connesse alla gestione del gas compresso; l'efficienza volumetrica è elevata, maggiore rispetto a quella dell'idrogeno liquido (in figura 4.2 è rappresentato un confronto fra le efficienze volumetriche dei vari sistemi per lo stoccaggio d'idrogeno); essendo

il processo di rilascio del gas di natura endotermica si hanno anche benefici notevoli in termini di sicurezza in caso di rottura o incendio.

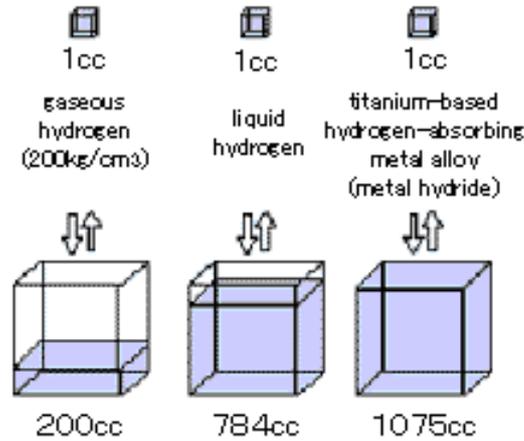


Figura 4.2: Confronto tra le densità volumetriche di vari sistemi di stoccaggio. Per idruri a base magnesio si arriva a 1500 cc [1].

Gli obiettivi che devono essere raggiunti per ottenere dei prodotti commercialmente interessanti sono connessi a requisiti di elevate efficienze volumetriche e gravimetriche, veloci cinetiche per le reazioni di assorbimento e desorbimento del gas e costi contenuti.

4.2 Aspetti termodinamici dei sistemi metallo-idrogeno

Nel presente paragrafo verranno presi in esame alcuni aspetti termodinamici del sistema metallo-idruro-idrogeno.

Il processo d'idrogenazione e deidrogenazione di un idruro può essere descritto mediante l'equazione [1]



dove M rappresenta il metallo, mentre MH_x è la formula chimica dell'idruro metallico.

Nei metalli elementari la formazione della fase idruro da luogo, in generale, ad un cambio della struttura cristallina, come avviene nel caso magnesio dove si ha il passaggio da una struttura esagonale compatta (hcp-Mg) ad un reticolo tetragonale distorto (βMgH_2).

In molti composti intermetallici la formazione della fase idruro comporta invece un'espansione della cella elementare fino a valori del 30%, mentre la struttura cristallina non viene modificata.

La formazione della fase idruro, in generale, prevede la rottura della molecola d'idrogeno, H_2 , sulla superficie del metallo e la successiva diffusione del gas all'interno del solido. Gli aspetti termodinamici connessi alla formazione della fase idruro, a partire da idrogeno gassoso, vengono descritte mediante l'utilizzo di isoterme pressione-composizione (diagrammi P-C-T), di cui è mostrato un esempio in figura 4.3 in relazione ad un sistema lantanio-nichel ($LaNi_5$). In ordinata è riportata la pressione di equilibrio dell'idrogeno gassoso, P_{eq} , alle diverse concentrazioni d'idrogeno assorbito. Come si può notare è possibile evidenziare tre zone distinte: inizialmente il materiale ospite dissolve una parte dell'idrogeno sotto forma di soluzione solida (fase- α); con l'aumentare della pressione e del numero di atomi d'idrogeno nel metallo, l'interazione tra di essi diventa localmente importante ed ha inizio la nucleazione e la crescita della fase idruro (fase β). Quest'ultimo processo ingenera la formazione di stress reticolari, indotti dall'espansione locale dovuta alla trasformazione di fase e l'accumulo di un'alta densità di energia elastica nel materiale. Nell'intervallo di coesistenza delle due fasi (α e β) nel grafico P-C-T si osserva una zona di plateau, la cui larghezza è connessa alla quantità d'idrogeno che può essere immagazzinata reversibilmente nel materiale producendo solo piccole variazioni di pressione. La pressione di plateau, P_{eq} , dipende dalla temperatura ed è legata a variazioni di entropia di reazione

(ΔS^0) e di entalpia di reazione (ΔH^0). Il ΔS^0 è associato principalmente al passaggio da idrogeno molecolare a gassoso ed è pari a $\sim 130 Jk^{-1}mol^{-1}$ per molti sistemi metallo-idrogeno; il (ΔH^0) caratterizza la stabilità del legame metallo-idrogeno ed è legato alla temperatura mediante l'equazione di van't Hoff

$$-\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.2)$$

il cui grafico è riportato nella parte destra di figura 4.3, con l'inverso della temperatura sull'asse delle ascisse ed il logaritmo della pressione di equilibrio in ordinata. Questo tipo di rappresentazione consente di ottenere una valutazione quantitativa della variazione di entropia (intercetta) e di entalpia (pendenza) nella transizione di fase del sistema metallo-idrogeno.

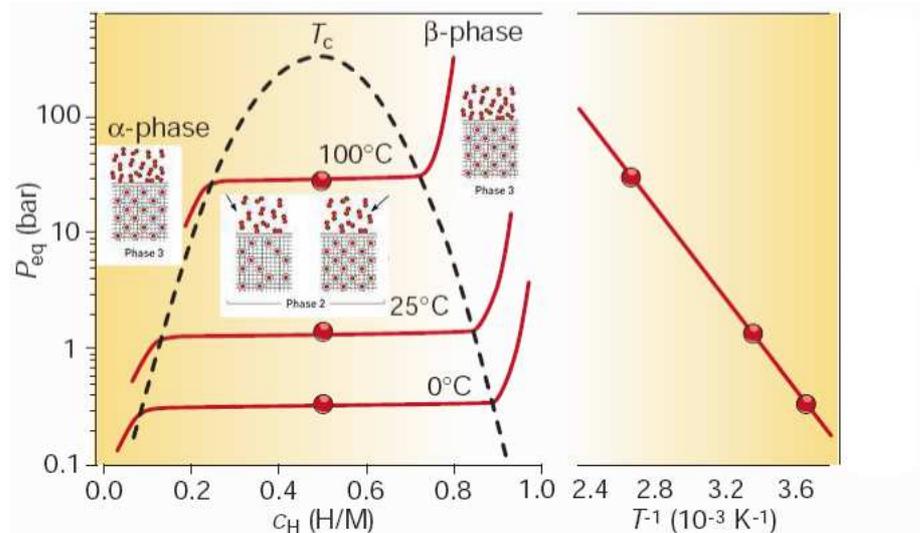


Figura 4.3: Esempio di diagramma Pressione-Composizione-Temperatura ($P-C-T$) e grafico di van't Hoff del sistema metallo-idrogeno (logaritmo della pressione di plateau sull'inverso della temperatura).

La regione del plateau termina alla temperatura T_C , oltre la quale la transizione dalla fase α alla fase β è continua.

Quando si raggiunge la fase β pura, diventano necessarie grandi variazioni

di pressione per produrre piccoli cambiamenti di concentrazione dell'idrogeno assorbito e quello che risulta in eccesso per la formazione della fase idruro crea una soluzione solida con l'idruro stesso.

E' importante osservare che le reazioni appena descritte sono reversibili, è sufficiente abbassare la pressione dell'idrogeno.

La formazione della fase idruro è sempre una reazione a carattere esotermico ($\Delta H^0 > 0$), mentre la reazione inversa, ossia la dissociazione, è endotermica ($\Delta H^0 < 0$) e per poter avvenire richiede che sia fornito calore dall'esterno. Quest'ultimo punto rende subito evidente come lo stoccaggio dell'idrogeno in idruri metallici sia intrinsecamente sicuro, basta infatti interrompere l'afflusso di calore per arrestare la fuoriuscita di gas. Si deve però considerare che in sistemi reali si riscontrano delle differenze significative rispetto all'andamento teorico. In particolare, i diagrammi P-C-T misurati sperimentalmente mostrano dei fenomeni d'isteresi a seguito dei quali la pressione relativa al processo d'assorbimento è maggiore rispetto a quella osservata durante il desorbimento. Tali effetti sono collegati alla presenza di processi irreversibili che avvengono all'interno del materiale a seguito dell'assorbimento e desorbimento dell'idrogeno. Analisi eseguite tramite tecniche positroniche [2] hanno mostrato una relazione tra isteresi e nascita di difetti cristallini estesi (dislocazioni e cluster di vacanze) provocati dal rilascio dell'energia elastica immagazzinata dal reticolo cristallino. Tali difetti possono essere ingenerati anche dalla coesistenza della fase idruro e della soluzione solida: la formazione della fase idruro comporta infatti un notevole aumento di volume specifico rispetto alla fase metallica e questo ingenera degli stress nel materiale e quindi la formazione di dislocazioni, quando lo stress supera il limite elastico del metallo ospite.

L'isteresi può quindi essere attribuita alla perdita di energia meccanica legata alla trasformazione plastica irreversibile [3].

4.3 Perchè il magnesio

Il magnesio (simbolo chimico Mg), il cui nome deriva dal termine greco “Magnesia” è, un distretto della Tessaglia, è un metallo alcalino-terroso appartenente al secondo gruppo della tavola periodica (configurazione elettronica $1s^12s^22p^23s^2$) e con numero atomico 12. La sua esistenza come elemento fu riconosciuta nel 1755 ad Edimburgo (Scozia) da Joseph Blacke e nel 1808 Sir Humphrey Davy lo isolò elettroliticamente da una miscela di magnesia e ossido di mercurio. Presenta un colore bianco argento, che si appanna leggermente se esposto all'aria. La polvere di questo metallo si scalda e brucia con una fiamma bianca a contatto con l'aria. È difficile che prenda fuoco quando viene conservato in grosse quantità, ma si infiamma facilmente se disposto in strisce o filamenti sottili.

Il magnesio trova impiego nei settori più disparati. Uno degli utilizzi principali è come elemento base per la creazione di leghe resistenti e leggere impiegate per la fabbricazione di lattine per le bevande e per la realizzazione di parti strutturali nel settore aereo ed automobilistico. Vi sono poi applicazioni del materiale come disossidante per leghe di rame, ottone e nichel, o come elettrodo sacrificale per la protezione di altri metalli. Composti a base magnesio, soprattutto ossidi, sono usati principalmente come materiale refrattario nei rivestimenti delle fornaci per la produzione di: ferro e acciaio, metalli non ferrosi, vetro e cemento, ma anche applicati in agricoltura e nell'industria chimica e delle costruzioni.

Più interessante ai fini del presente lavoro risulta però l'attenzione rivolta verso il magnesio e le leghe a base di magnesio, parallelamente ad altri sistemi in grado di formare fase idruro, in relazione alla possibilità di utilizzo per l'immagazzinamento reversibile d'idrogeno.

L'attrattiva esercitata da tale materiale è da ricercarsi in vari aspetti. Va innanzitutto menzionata l'elevata efficienza gravimetrica: l'immagazzina-

mento in sistemi di idruri metallici presenta in genere lo svantaggio di una bassa efficienza gravimetrica, tipicamente inferiore al 2% in peso; il magnesio sotto forma di idruro è invece in grado d'immagazzinare in maniera reversibile fino a $\sim 7,6\%$ in peso d'idrogeno. Un confronto fra le efficienze gravimetriche di vari idruri è mostrata in tabella 4.4. Anche l'efficienza volumetrica è elevata, superiore a quelle dell'idrogeno liquido e corrispondente a ~ 150 kg H_2/m^3 . Questi due aspetti risultano ideali per applicazioni nell'ambito dei trasporti. Il magnesio è inoltre il più leggero dei materiali strutturali di tipo commerciale ed è l'ottavo elemento più abbondante della crosta terrestre (circa il 2% in peso), con evidenti vantaggi in termini di reperibilità e costi.

Fase idruro	Capacità massima (peso %)
MgH ₂	7,66
VH ₂	3,81
Mg ₂ NiH ₄	3,59
FeTiH ₂	1,89
ZrNH ₃	1,96
TiMn _{1,4} V _{0,62} H _{3,4}	2,15
ZrMn ₂ H _{3,6}	1,77
LaNi ₅ H _{6,5}	1,49
LaNi _{4,8} Sn _{0,2} H ₆	1,40

Figura 4.4: Confronto fra le capacità massima d'immagazzinamento d'idrogeno (efficienza gravimetrica), per alcune tipologie di idruro.

A discapito di tali aspetti positivi vi sono pesanti problematiche legate alle lente cinetiche di assorbimento e desorbimento ed all'elevata stabilità termodinamica della fase idruro [4]; in relazione al secondo punto, l'alto valore dell'entalpia di reazione, pari a $\Delta H = -74.5 kJ/mol H_2$, prevede la formazione della fase idruro, con pressioni del gas fra 1 e 10 atm, solo per

temperature superiori a 300°C.

É facile comprendere come questi aspetti rendono estremamente difficoltose le applicazioni pratiche.

4.3.1 Limitazioni cinetiche dell'assorbimento d'idrogeno in magnesio

Come visto in precedenza §4.2, partendo da idrogeno gassoso e magnesio bulk i primi passi della reazione d'idrogenazione prevedono una fase α , in cui il gas è presente come soluzione solida all'interno del reticolo (interstiziale), seguita da una fase β in cui l'idrogeno si lega chimicamente al magnesio, dando origine alla fase idruro. In quest'ultimo passaggio si verificano delle modificazioni sostanziali: il reticolo cristallino passa da esagonale compatto a tetragonale distorto (vedi figura 4.5), con una variazione del volume occupato pari a circa il 32%; il magnesio, metallo conduttore e lucido (se non ossidato) diventa un idruro isolante e trasparente in cui il legame è di tipo intermedio fra ionico e covalente.

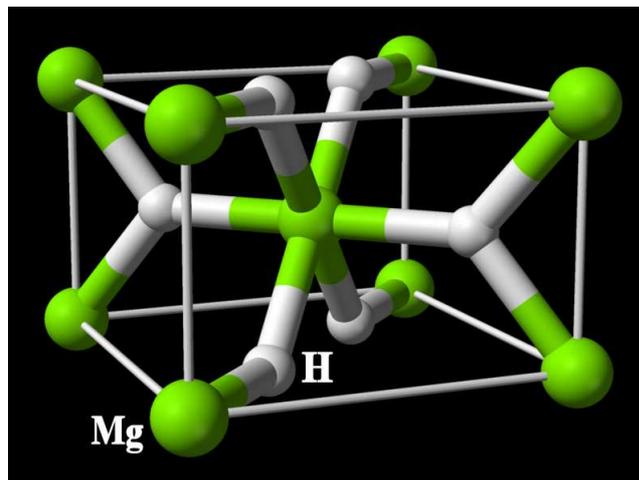


Figura 4.5: Struttura cristallina dell'idruro di magnesio.

La trasformazione del magnesio metallico in idruro è una reazione gas-solido [5] e la forza che fa procedere tale processo scala con il logaritmo

del rapporto tra la pressione applicata e quella di equilibrio. La reazione d'idrogenazione coinvolge diverse fasi

- fisisorbimento o adsorbimento fisico della molecola d'idrogeno sulla superficie solida: le forze che agiscono in questo tipo di meccanismo traggono origine dalle fluttuazioni di carica elettrica dei due corpi e quindi dalla formazione di momenti di dipolo indotti (forze di Van der Waals);
- chemisorbimento o adsorbimento chimico: l'insaturazione delle valenze degli atomi presenti in superficie consente la formazione di legami chimici con gli atomi d'idrogeno con cui vengono a contatto; in questa fase si verifica la dissociazione della molecola di H_2 che richiede il superamento di una barriera di potenziale dipendente dalle condizioni della superficie;
- migrazione degli atomi dal sito superficiale di chemisorbimento verso l'interno e diffusione attraverso gli atomi del reticolo;
- nucleazione e crescita della fase idruro: all'aumentare della concentrazione d'idrogeno in soluzione solida all'interno del metallo, diventa sempre più importante l'interazione fra gli atomi H e quelli del metallo stesso, fino ad arrivare ad un valore limite oltre il quale diventa vantaggiosa la formazione della fase idruro.

Le cinetiche sono governate dallo step più lento. Una volta ottenuta la curva sperimentale di assorbimento e desorbimento è possibile analizzarne la forma mediante l'applicazione di vari modelli cinetici. Se si riesce a trovare un'equazione cinetica che fitti bene i dati sperimentali è possibile dedurre quale, tra le diverse fasi sopraelencate, sia quella limitante della reazione.

Le cause che possono originare le lente cinetiche sono imputabili a diversi fattori. La dissociazione della molecola di H_2 avviene con velocità piuttosto basse sulla superficie del magnesio, quest'ultimo è molto reattivo ed in

presenza di ossigeno e vapore acqueo tende a formare ossidi ed idrossidi che costituiscono una barriera per la dissociazione della molecola biatomica e per l'assorbimento dell'atomo d'idrogeno. Inoltre, la formazione della fase idruro inibisce la permeazione dell'idrogeno gassoso, ostacolando l'idrogenazione degli strati più profondi. In relazione a quest'ultimo aspetto, studi effettuati su sistemi di magnesio monocristallino hanno evidenziato che la trasformazione dalla fase hcp-Mg alla fase $\beta - MgH_2$ tende ad arrestarsi quando lo strato d'idruro in superficie raggiunge spessori pari a 30-50 μm [6], da cui l'utilizzo, per applicazioni pratiche, di magnesio in forma di polveri sottili. Una delle strade intraprese per tentare di superare le limitazioni cinetiche è stata quindi quella di impiegare magnesio nano-strutturato (dimensioni medie dei grani cristallini che non eccedono i 100 nm), nel quale, l'elevato rapporto superficie-volume garantisce una maggior probabilità d'interazione tra idrogeno e materiale con una conseguente accelerazione della formazione dell'idruro.

Per la realizzazione di idruri metallici nanocristallini, il procedimento più diffuso è quello dell'high-energy ball milling (vedi figura 4.6). Il metodo risulta fondamentalmente semplice, versatile ed economico e consiste nel porre delle polveri di un dato elemento in un contenitore cilindrico assieme a delle sfere che possono variare in dimensione e tipologia di materiale (metalli, ceramici, etc...). Il cilindro viene quindi messo in agitazione: la polvere intrappolata tra le sfere è sottoposta a fratture e/o saldature a freddo e dopo un certo numero di passaggi si arriva alla formazione di materiali nanocristallini.

Mediante tale processo si introducono nel materiale elevate densità di difetti [7]. Questi ultimi sembrano favorire sia la dissociazione della molecola di H_2 , sia la nucleazione della fase idruro, sia in prossimità degli strati superficiali che all'interno delle particelle di Mg.

Altro aspetto positivo del processo di ball-milling è connesso con la creazione di un elevato numero di bordi di grano ($10^{18} - 10^{21}$ bordi grano/ cm^3)

per dimensione dei grani dell'ordine dei 10 nm). Questo garantisce un aumento dell'area superficiale grazie al quale gli atomi d'idrogeno entrano più agevolmente in contatto con il materiale, aumentando la rapidità del processo d'idrogenazione. Un'elevata densità di bordi-grano consente inoltre agli atomi d'idrogeno di penetrare più agevolmente nel materiale e di avere a disposizione dei cammini diffusivi preferenziali rispetto a quelli attraverso la fase idruro. Spesso la macinazione viene eseguita su polveri di idruro di magnesio che, essendo più fragile e meno duttile consente di raggiungere dimensioni inferiori delle particelle finali rispetto al magnesio metallico (miglior trasferimento energetico tra sfere e particelle macinate) e non presenta problematiche connesse alla loro agglomerazione in fase di macinazione.

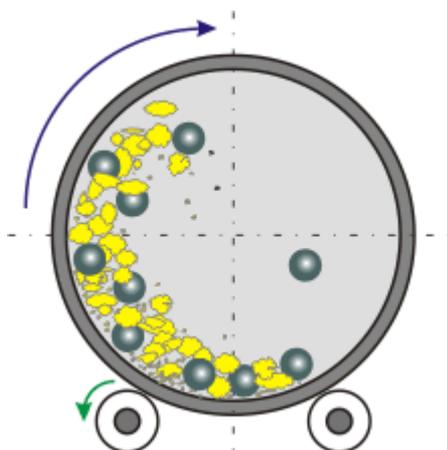


Figura 4.6: Esempio schematico di un sistema di ball-milling.

Malgrado l'effetto della macinazione consenta di ottenere dei miglioramenti, un ulteriore passo avanti può essere fatto mediante l'introduzione di nano-catalizzatori. Si tratta solitamente di metalli di transizione o loro ossidi, come Nb, Nb_2O_5 , V, V_2O_5 etc. . . , che influenzano le cinetiche di reazione, ma senza alterare reagenti e prodotti. L'inserimento di questi materiali può essere ottenuto sempre tramite ball-milling: in una prima fase si procede alla macinazione dell'idruro e successivamente si aggiungono micropolveri del catalizzatore, che vengono disperse mediante un secondo ciclo di macinazione

a più bassa energia. I parametri di processo devono essere variati in modo da ottimizzare i quantitativi di catalizzatore inserito. A tale proposito è bene evidenziare che quest'ultimo non partecipa all'immagazzinamento dell'idrogeno e quantitativi eccessivi andrebbero ad influenzare negativamente l'aspetto dell'efficienza gravimetrica. Per avere effetti di catalisi non è inoltre necessario ricoprire l'intera superficie della particella. In figura 4.7 si può notare un confronto tra le cinetiche di assorbimento e desorbimento in funzione dei tempi di ball-milling e dell'aggiunta di un catalizzatore.

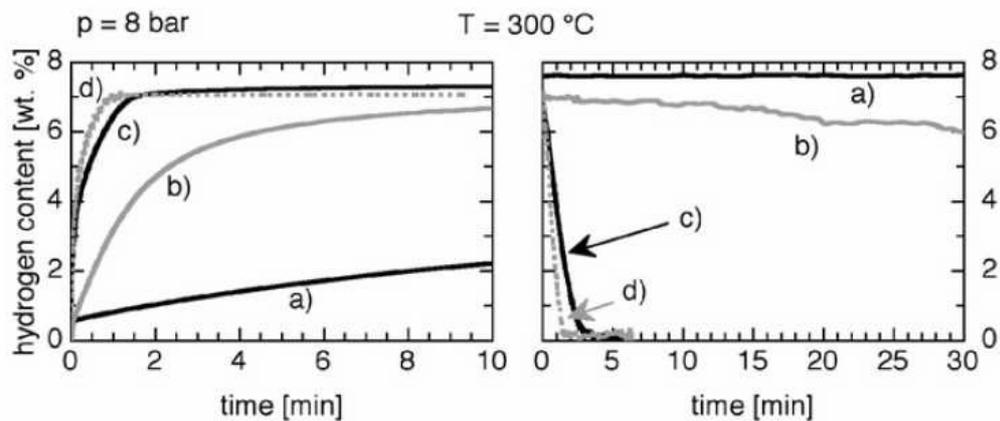


Figura 4.7: Confronto tra curve di assorbimento (parte sinistra della figura) e desorbimento (parte destra della figura) in polveri di a) MgH_2 , b) MgH_2 dopo 20 ore di ball-milling (MgH_2 nano-cristallino), c) MgH_2 dopo 700 ore di ball-milling (ulteriore riduzione delle dimensioni delle particelle), MgH_2 con l'aggiunta di Nb_2O_5 come catalizzatore [8].

I materiali che possono fungere da catalizzatore sono stati classificati da Song et al. [9] in tre gruppi

1. elementi che possono formare composti con il magnesio, ma non sono noti idruri stabili, ad es. Al e Cu, che formano $MgAl_2$ ed $MgCu_2$ rispettivamente;
2. elementi che possono formare fase idruro, ma non composti con il ma-

gneseo, ad es. Nb e Ti, che formano gli idruri NbH_2 e TiH_2 rispettivamente;

3. elementi che formano idruri con il magnesio, ad es. Fe ed Ni, che formano Mg_2FeH_6 ed Mg_2NiH_4 rispettivamente.

In relazione a materiali che non danno luogo alla formazione della fase idruro, il meccanismo microscopico più probabile che sta alla base dell'azione catalitica è quello di Spill-over [10]: le molecole d'idrogeno che entrano a contatto con la superficie del catalizzatore nanocristallino vengono da esso facilmente dissociate e chemisorbite; gli atomi d'idrogeno diffondono quindi sulla superficie della nanoparticella fino ad arrivare al materiale sottostante dove possono penetrare negli strati sottosuperficiali. In questo sistema è necessario che la taglia delle particelle di catalizzatore sia nanometrica; per dimensioni maggiori infatti, gli atomi d'idrogeno sarebbero troppo distanti dal materiale che deve formare l'idruro e si aumenterebbe la probabilità di ricombinazione degli stessi con formazione della molecola di H_2 .

Per quanto concerne gli altri casi, malgrado l'azione catalitica sia stata chiaramente dimostrata empiricamente, i meccanismi microscopici che stanno alla base di questo effetto non risultano ancora ben compresi. Una possibile ipotesi è stata avanzata da Pelletier et al. [11], che hanno proposto un meccanismo di "pompa d'idrogeno". Gli autori hanno preso in esame campioni costituiti da MgH_2 nanostrutturato ed Nb (5%at.), analizzando la formazione e la dissociazione di fase mediante tecnica XRS (X-ray scattering). I risultati emersi hanno evidenziato la formazione di una fase metastabile NbH_x durante la transizione da idruro di niobio a niobio metallico, che raggiunge la sua massima concentrazione quando l'idruro di magnesio è completamente dissociato; secondo gli autori tale fase agirebbe da canale preferenziale che consente all'idrogeno di transitare facilmente all'interno della matrice di magnesio. L'ipotesi è poi stata confutata da Yavari et al. [12], che hanno

realizzato misure a più alta risoluzione (con luce di sincrotrone) sulla stessa tipologia di polveri. Gli autori hanno riscontrato che, quella che precedentemente era stata classificata come la fase metastabile NbH_x in realtà era una soluzione solida niobio-idrogeno con struttura b.c.c.. Gli autori suggeriscono quindi che il trasferimento di atomi di H avvenga per migrazione dell'idrogeno attraverso l'interfaccia Mg-Nb.

Barkhordarian et. al [13] hanno osservato che la chiave di lettura per comprendere i processi che stanno alla base dell'azione catalitica esercitata da metalli di transizione e loro ossidi è da ricercarsi nella loro struttura elettronica e tutti i fattori che hanno influenza su quest'ultima andranno ad alterare le proprietà catalitiche stesse. Sulla base di esperimenti eseguiti su MgH_2 a cui sono stati mescolati vari quantitativi di Nb_2O_5 , gli autori hanno proposto quattro proprietà fisico-termodinamiche che possono influenzare l'azione catalitica: l'elevato numero di difetti strutturali, la bassa stabilità del composto, l'elevato stato d'ossidazione del metallo all'interno del composto (che deve comunque essere sufficientemente alto da evitare la completa riduzione del metallo di transizione nelle condizioni operative) e l'elevata affinità dello ione metallo di transizione con l'idrogeno.

Le questioni che rimangono ancora aperte sono

- il meccanismo microscopico alla base dell'azione catalitica;
- il ruolo giocato dall'ossigeno in questi processi;
- il ruolo dei difetti nell'interfaccia magnesio/catalizzatore e/o nell'interfaccia magnesio/ossigeno/catalizzatore.

Bibliografia capitolo 4

- [1] G. Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys Compd.*, 293-295:877–888, 1999.
- [2] Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura, and K. Sakaki. Positron annihilation study of lattice defects induced by hydrogen absorption in some hydrogen storage materials. *J. Alloys Compd.*, 131:125–131, 2002.
- [3] N. Bazzanella. *Cinetica e termodinamica dell'idrogeno in idruri metallici a base magnesio*. PhD thesis, Faculty of Science, University of Trento, 2005.
- [4] A. Zaluska, L. Zaluski, and J.O. Ström-Olsen. Nb_2O_5 “pathway effect” on hydrogen sorption in Mg. *J. Phys. Chem. B*, 110:7845–7850, 2006.
- [5] H. G. Schimmel, J. Huot, L. C. Chapon, F. D. Tichelaar, and F. M. Mulder. Hydrogen cycling of niobium and vanadium catalyzed nanostructured magnesium. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:14348–14354, Published on Web 09/27/2005.
- [6] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage. *J. Alloys Compd.*, 288:217–225, 1999.
- [7] A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen. Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and MgNi. *J. Alloys Compd.*, 289:197–206, 1999.
- [8] M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleischa, and R. Bormann. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites. *Scr. Mater.*, 56:841–846, 2007.
- [9] Y. Song, Z. X. Guo, and R. Yang. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage ap-

- plications: A first-principle investigation. *Phys. Rev. B*, 69:7845–7850, 2004.
- [10] W. C. Conner Jr. and J. L. Falconer. Spillover in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 95:759–788, 1995.
- [11] J. F. Pelletier, J. Huot, M. Sutton, R. Schulz, A. R. Sandy, L. B. Lurio, and S. G. J. Mochrie. Hydrogen desorption mechanism in $MgH_2 - Nb$ nanocomposites. *Phys. Rev. B*, 63:24–27, 2001.
- [12] A. R. Yavari, J. F. R. de Castro, G. Vaughan, and G. Heunen. Structural evolution and metastable phase detection in MgH/NbH_2 nanocomposite during in-situ H-desorption in a synchrotron beam. *J. Alloys Compd.*, 353:246–251, 2003.
- [13] G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction. *J. Phys. Chem. B*, 110:11020–11024, 2006.

Capitolo 5

Analisi positroniche su magnesio puro

5.1 Introduzione

Come descritto nel precedente capitolo, gli idruri metallici si prospettano come dei materiali molto promettenti nell'ambito dell'immagazzinamento d'idrogeno. In particolare, l'attenzione è stata focalizzata sugli idruri a base magnesio catalizzati da metalli di transizione e loro ossidi. In relazione a tali sistemi è stato sottolineato come ad oggi non risultino ancora compresi i fenomeni microscopici alla base dell'azione catalitica. Tra i diversi fattori che possono influenzare la cinetica dei sistemi metallo di transizione-Mg, la presenza di difetti strutturali e di tipo vacanza nella matrice Mg e all'interfaccia Mg/TM sembrerebbe essere la causa principale. In questo contesto si inserisce la Positron Annihilation Spectroscopy (PAS), che costituisce lo strumento ottimale per sondare i difetti di tipo vacanza e la loro evoluzione in tale tipologia di sistemi.

Per intraprendere questo tipo di studi è di fondamentale importanza disporre di una caratterizzazione preliminare del magnesio puro e dei difetti in magnesio puro; i risultati ottenuti in questa fase iniziale del lavoro, consentiranno quindi di ottenere dei valori di riferimento per tutte le misure positroniche successive.

Nella prima parte di questo capitolo verrà offerta una panoramica generale sullo stato dell'arte, per quanto concerne i lavori positronici esistenti in letteratura sul magnesio puro. Apparirà quindi evidente come gli studi su tale tipologia di materiale siano limitati a pochi lavori, insufficienti a fornire un quadro completo ed esaustivo. Poichè lo scopo che ci si è prefissi nel presente lavoro è strettamente connesso con la caratterizzazione dell'evoluzione di difetti in sistemi a base magnesio, risulta di basilare importanza disporre di informazioni il più complete possibile su questo tipo di materiale. A tale scopo sono stati presi in esame un monocristallo di Mg ed un foil di Mg. Le misure effettuate ed i risultati ottenuti su questi ultimi saranno quindi esposti nella seconda parte di questo capitolo.

5.2 Lavori positronici su magnesio

In un lavoro del 1980 Segers et al. [1] fanno notare come il magnesio sia un materiale che pone alcuni problemi: dove le prime misure lifetime mettevano in luce un'effetto d'intrappolamento in vacanze, le misure di correlazione angolare non evidenziavano alcun effetto. Per approfondire tale aspetto Segers et al. hanno eseguito misure DBS in funzione della temperatura (tra 10 e 922 K) e quindi analizzato l'effetto d'intrappolamento in vacanze termicamente indotte. Dalle misure di parametro S in funzione della temperatura sono state individuate due regioni: da 10 a 650 K la curva mostra un andamento lineare, proporzionale all'espansione termica del campione; dai 650 K fino al punto di fusione del magnesio si verifica invece uno scostamento connesso ad effetti d'intrappolamento e compatibile con le misure di lifetime. A 900 K, l'aumento di S, valutato rispetto all'estrapolazione della curva di espansione termica, è stato stimato dell'ordine dello 0.6%, contro il 4-5 % di metalli quali Cu ed Al. Lo scostamento di S dall'andamento lineare, per $T > 650\text{K}$, è stata attribuita dagli autori all'intrappolamento di positroni in

vacanze termicamente indotte. L'entità ridotta della variazione suggerisce inoltre che non vi siano differenze rilevanti fra lo stato localizzato e quello delocalizzato del positrone in magnesio e che quindi le trappole positroniche siano piuttosto "shallow".

Segers et al. hanno quindi stimato l'entalpia di formazione della vacanza in Mg mediante due diversi approcci. Il primo consiste nell'utilizzo della formula empirica

$$H_{1v}^F = 14kT_C \quad (5.1)$$

dove T_C è la temperatura di soglia per l'intrappolamento del positrone all'interno di una vacanza, stimato a 710 ± 15 K; il valore di entalpia che si ottiene è pari a 0.86 ± 0.02 eV.

Come secondo approccio è stato eseguito il fit della curva S tra 480 e 900 K con un semplice modello d'intrappolamento a due stati, ottenendo un valore di 0.85 eV e quindi molto simile al precedente.

La questione inerente il valore dell'energia di formazione di una vacanza in magnesio è stata presa in esame anche da altri autori e calcolata con tecniche non positroniche. I risultati emersi hanno costituito un argomento piuttosto dibattuto.

Janot et al. [2] hanno misurato i valori dei coefficienti di dilatazione termica, sia macroscopici che reticolari, in un monocristallo di magnesio, in un range di temperature che andava da quella ambiente a 650°C , determinando la concentrazione di vacanze in funzione della temperatura ($72 \cdot 10^{-5}$ vacanze/ cm^3 in prossimità del punto di fusione). Lo studio ha evidenziato un effetto di anisotropia nel riarrangiamento degli atomi durante il processo di formazione dei difetti. È stata inoltre calcolata l'energia di formazione di una vacanza, trovando il valore piuttosto basso di 0.58 eV. Il risultato è stato poi contestato da Tzanetakis [3, 4] che, mediante misure di resistività elettrica, ha trovato valori più vicini a quelli di Segers et al. [1] (0.79 ± 0.03 [3] e 0.83 ± 0.03 [4]). In un lavoro più recente di Krimmel et al. [5], l'energia di

formazione della vacanza in magnesio è stata calcolata mediante dei modelli teorici, nel tentativo di fornire una risposta definitiva al conflitto esistente sui vari dati sperimentali. Il valore ottenuto, pari a 0.83 ± 0.037 è ancora una volta molto vicino ai risultati di Segers et al. [1].

In un lavoro dell'82, Hautajarvi et al. [6] hanno definito il magnesio come un caso limite. Nella tavola periodica degli elementi è situato tra il sodio, metallo alcalino che non è intrappolante per il positrone e l'alluminio, per il quale l'energia di legame con una vacanza è invece molto elevata. La stima teorica dell'energia di legame con una vacanza in magnesio è di 0.6 eV, compreso tra il valore < 0.1 eV per metalli alcalini e quello ≥ 1.5 eV per altri metalli semplici. L'esistenza di un effetto d'intrappolamento in magnesio può quindi essere accompagnata da un considerevole effetto di detrapping termico.

Gli autori hanno quindi studiato l'intrappolamento in difetti di tipo vacanza in magnesio, applicando le tecniche positroniche di doppler broadening spectroscopy e lifetime spectroscopy. I difetti sono stati introdotti mediante tre diversi metodi: quenching in elio liquido, irraggiamento elettronico a 20 K e deformazione in azoto liquido. Le modificazioni indotte nel materiale si riflettono in variazioni dei parametri positronici misurati.

Il tempo di vita del positrone in bulk è stato valutato 220-225 ps. Per tutte le tipologie di campioni sottoposti a deformazione sono stati osservati chiari esempi di un significativo effetto d'intrappolamento del positrone in vacanze multiple (misure eseguite a 77 K). Riscaldando i campioni si osserva un progressivo recupero delle vacanze con tempi di vita medi che tendono al valore di bulk (la temperatura per la quale si raggiunge tale livello dipende dal tipo di deformazione applicata). Misure DBS hanno registrato variazioni di S in funzione della temperatura molto simili a quelle osservate nei tempi di vita medi, ma l'intensità della variazione appare comunque molto piccola se comparata con quella di altri metalli sottoposti a deformazione (0.009 unità

per Mg contro 0.028 unità per Al).

In una seconda fase Hautjarvi et al. hanno eseguito misure lifetime e doppler di vacanze presenti in magnesio all'equilibrio termico, in un intervallo di temperature da 0 a 600°C. Sia i tempi di vita che il parametro S mostrano un andamento lineare in funzione di T fino a 400°C. Per temperature superiori si inizia invece ad osservare uno scostamento verso l'alto di entrambi i parametri fino a raggiungere un livello di saturazione a 600°C (andamento analogo a quello precedentemente osservato da Segers et al. [1]).

La variazione lineare del tempo di vita fino a 400°C, è connessa ad effetti indotti dalla temperatura sulla distribuzione di densità del positrone. Per $T > 400^\circ\text{C}$, la deviazione di τ media e di S dalla linearità, è stata attribuita dagli autori all'intrappolamento di positroni in monovacanze termicamente indotte in magnesio, anche se tali variazioni sono di entità minore se comparate con quelle trovate per altri metalli.

Gli autori hanno quindi applicato un modello d'intrappolamento a due stati al tempo di vita medio ed all'S, assumendo: assenza di detrapping, rate d'intrappolamento specifico (ν_v^1) indipendente dalla temperatura ed un tempo di vita del positrone libero (τ_b) dipendente dalla temperatura (dato dall'estrapolazione della curva lifetime), ottenendo i seguenti valori:

- $\tau_v = 253 \pm 3ps$
- $H_f^{1v} = 0.9 \pm 0.1eV$
- $\nu_v e^{S_f^{1v}/k_B} = (3 \pm 1) \cdot 10^{15} s^{-1}$

Mentre il rate d'intrappolamento specifico risulta vicino a quello di altri metalli, il tempo di vita τ_v è prossimo a quello di bulk. Questo fa supporre che il potenziale che tende a localizzare il positrone all'interno di un sito vacante

¹ $\nu_v = \kappa_v C_v$ dove κ_v è il rate d'intrappolamento in vacanze, mentre C_v è la loro concentrazione.

sia piuttosto debole ed il termine di detrapping potrebbe quindi giocare un ruolo. Aggiungendo il contributo di questo elemento sono stati ottenuti

- $\tau_v = 255ps$
- $S_f^{1v} = 2k_B$
- $H_f^{1v} = 0.85eV$
- $\nu_v = 1.5 \cdot 10^{14}s^{-1}$

Hautojarvi et al. concludono quindi che

- negli esperimenti all'equilibrio termico è stato trovato un effetto d'intrappolamento in monovacanze con un tempo di vita di 255 ps; tale valore risulta piuttosto piccolo se comparato con quello trovato in bulk di 220-225 ps a temperatura ambiente;
- nelle misure di deformazione sono state trovate componenti di tempo di vita da 350 ± 20 a 520 ± 85 ps, assegnate all'intrappolamento di positroni in cluster di vacanze, che agiscono come forti trappole per i positroni. Questi difetti mostrano un progressivo recupero, che diventa pressochè completo a T ambiente;
- sottoponendo a quenching (rapido raffreddamento tramite immersione in elio liquido) un campione di magnesio scaldato a $400^\circ C$, è stata osservata la comparsa di una componente di tempo di vita di 350 ps con un intensità pari al 30%. In base a tale valore è stato calcolato un trapping rate in vacanze multiple di circa $1.5 \cdot 10^9 s^{-1}$. In misure eseguite all'equilibrio termico a $400^\circ C$ non sono state invece riscontrate forti evidenze d'intrappolamento del positrone in monovacanze. Assumendo che le vacanze presenti nel campione di magnesio a $400^\circ C$ diano origine a vacanze multiple in seguito al quenching e che il rate d'intrappolamento sia proporzionale al numero di vacanze che costituiscono il

cluster, un trapping rate di $1.5 \cdot 10^9 s^{-1}$ corrisponde ad una variazione di tempo di vita medio pari a 4 ps. Un valore così basso si trova all'interno dei limiti dello scattering statistico dei punti. In base a tali considerazioni appare evidente come sia difficile riuscire a vedere delle monovacanze all'equilibrio termico a 400°C. Durante il quenching queste ultime si aggregano invece in cluster con una variazione misurabile dei tempi di vita.

Altri due lavori inerenti il magnesio, il primo di Stadlbauer et al. [7] ed il secondo di Dryzex [8] et al., sono stati recentemente pubblicati, ma l'interpretazione dei risultati non risulta completamente soddisfacente e lascia aperti alcuni interrogativi (maggiori delucidazioni su tale aspetto sono presentate in appendice A).

5.3 Misure positroniche su magnesio puro

Nel presente paragrafo verranno descritti i risultati delle misure positroniche eseguite su un monocristallo di Mg e su un foil di Mg.

5.3.1 Monocristallo di magnesio

Al fine di ottenere uno standard di riferimento, è stato acquistato un monocristallo di magnesio (Franco Corradi) con orientazione (0001) (vedi figura 5.1) e purezza 99.99%.

Per la caratterizzazione del suddetto materiale sono state realizzate misure DBS, CD-BS e lifetime ed i risultati ottenuti sono stati utilizzati come riferimento per le analisi positroniche eseguite nel presente lavoro su sistemi a base magnesio.

Dalle misure DBS, realizzate mediante il fascio continuo di positroni lenti di Trento, è stato possibile ricavare i valori dei parametri S e W, definiti nel

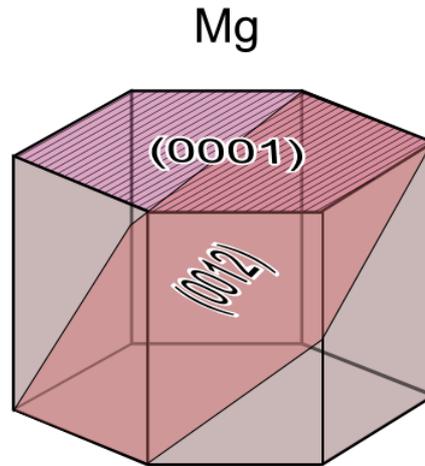


Figura 5.1: Esempio di piani cristallini nella struttura esagonale compatta di un cristallo di magnesio.

§2.1, in funzione dell'energia d'impiantazione (da 0.06 a 25 keV). La curva così ottenuta è mostrata nella parte sinistra di figura 5.2, con il relativo fit realizzato mediante il programma VEPFIT (vedi §2.1.1).

Il fit ha richiesto due strati, il primo, con uno spessore di 46 nm, è stato imputato alla presenza di un ossido di magnesio (MgO) in superficie, mentre il secondo è relativo al magnesio bulk. Non è stato valutato il valore della lunghezza di diffusione L_+ a causa della presenza di una zona di difetti localizzata tra lo strato d'ossido ed il bulk di magnesio. L'esistenza di questa regione (non rilevata dalle procedure di fit), è stata evidenziata sia dalle misure lifetime che dalle curve di W in funzione di S, che verranno di seguito presentate.

Sia nella regione relativa all'ossido di magnesio, che in quella corrispondente all'Mg bulk, sono state realizzate delle misure CD-BS che forniscono informazioni relative all'intorno chimico del sito di annichilazione del positrone. Queste ultime, riportate in figura 5.2, sono state rapportate ad un campione di silicio p-type. Come si può notare dalla figura, nella curva misurata ad energie d'impiantazione del positrone di 0.700 keV (regione MgO),

è chiaramente visibile il picco dell'ossigeno a 514 keV. La misura di bulk è stata effettuata a 16 keV, corrispondente ad una profondità d'impiantazione di circa 2 μm , dove le misure lifetime hanno evidenziato un magnesio privo di difetti (intensità della componente di bulk pari al 95%).

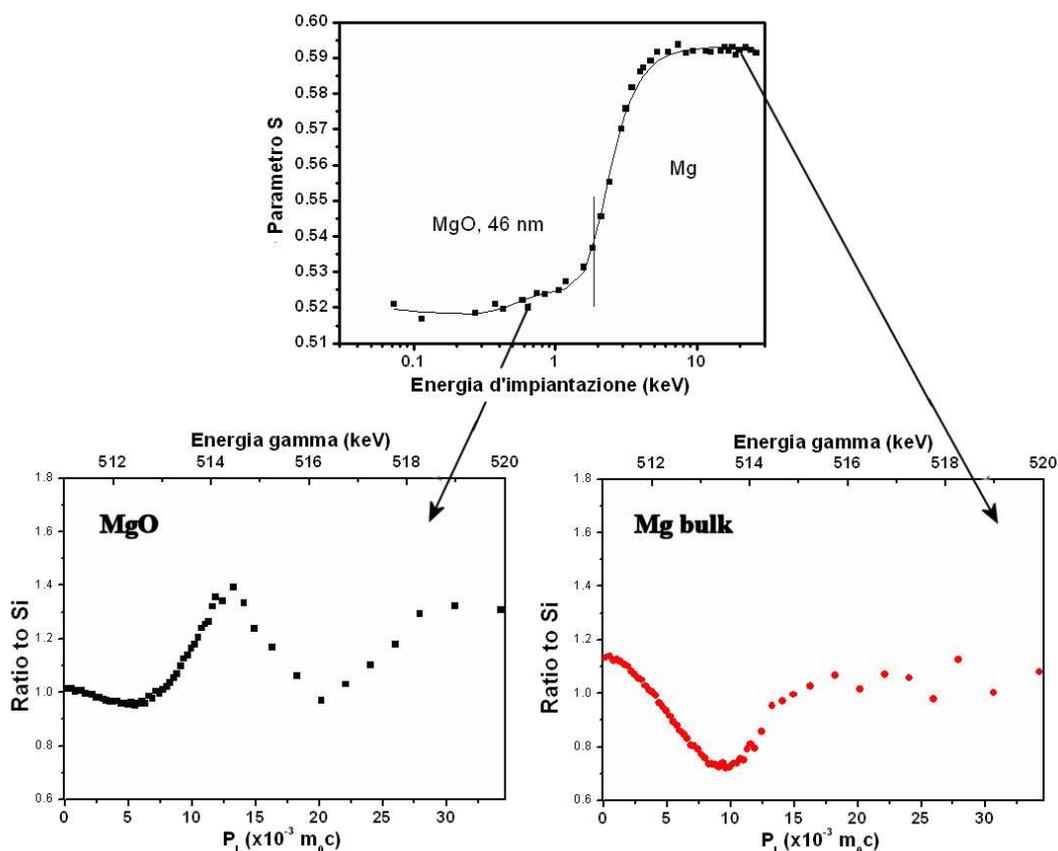


Figura 5.2: Misura di parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone e misure CD-BS eseguite nelle zone relative all'MgO (0.700 keV, parte sinistra della figura) ed al magnesio bulk (16 keV, parte destra della figura) rispettivamente. P_l è il momento posseduto dalla coppia elettrone-positrone espresso come $P_l = 2 \cdot [(E_\gamma - 511)/511]keV$.

In figura 5.3 è stato riportato il grafico di W in funzione di S per diversi valori dell'energia d'impiantazione del positrone. Questi due parametri possono contenere informazioni indipendenti e ciascun tipo di difetto ed ogni diverso strato sono quindi caratterizzati da specifiche coordinate S-W [9].

Se nel campione fossero presenti due soli strati, quello relativo all'MgO ed il bulk di magnesio, i punti presenti nel grafico dovrebbero giacere tutti su una medesima retta. Quello che si può riscontrare è invece la presenza di due rette distinte, la prima, indicata in blu, che va dall'MgO ad uno strato intermedio e la seconda, indicata in rosso, che va da questo strato intermedio verso il magnesio bulk. La natura di tale strato intermedio risulterà più chiara alla luce delle misure lifetime.

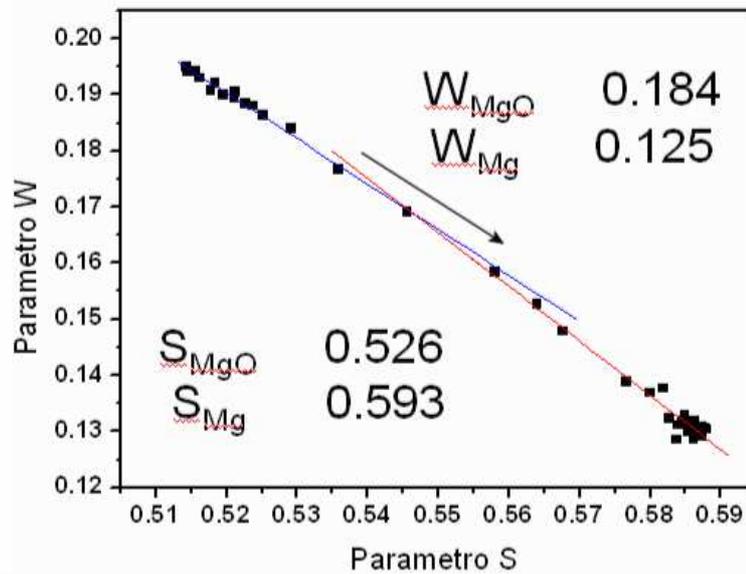


Figura 5.3: Curva di W in funzione di S per un monocristallo di magnesio. La freccia indica la direzione crescente di energia d'impiantazione del positrone. Sono inoltre riportati i fit lineari eseguiti sui punti relativi alla regione dell'MgO (linea blu) e del magnesio bulk (linea rossa). La presenza di due rette distinte può essere indice della presenza di uno strato intermedio.

Le misure lifetime sono state realizzate presso il recentissimo fascio pulsato PLEPS alla sorgente intensa di positroni NEPOMUC. Gli spettri ottenuti sono mostrati in figura 5.4 dove sono visibili i tempi di vita (parte sinistra della figura) e le relative intensità (parte destra della figura), in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone (compresa tra 0.5 e 18 keV). I valori riportati nei grafici sono stati ricavati dal fit degli spettri, realizzati con il pro-

gramma POSTVIN. Come si può notare, dai risultati delle analisi è emersa l'esistenza di tre distinti tempi di vita per ciascuna energia d'impiantazione presa in esame. La componente relativa alla vita più lunga, τ_3 , presenta valori attorno ai 2 ns, ed un'intensità che cala andando verso il bulk; questa vita può quindi essere associata alla formazione di positronio nella regione di superficie.

La seconda componente, τ_2 , ha valori che oscillano dai 350 ai 500 ps e può essere correlata alla presenza di grandi agglomerati di vacanze, in accordo con quanto osservato da Hautajarvi et al. [6]; l'intensità di questa seconda componente mostra un'iniziale incremento fino a raggiungere un valore massimo, che supera il 70% attorno a 5 keV e quindi subisce un nuovo calo andando verso energie maggiori.

La componente associata alla vita più breve, τ_1 , mostra valori di 220 ± 1 ps, per energie d'impiantazione superiori agli 8 keV, con un'intensità che arriva praticamente al 100%. Tale valore di tempo di vita è consistente con quello trovato da Hautajarvi et al. [6] per un magnesio privo di difetti (220-225 ps). Per energie inferiori agli 8 keV si osservano invece vite più brevi, che possono essere associate ad un bulk ridotto da intrappolamento in difetti.

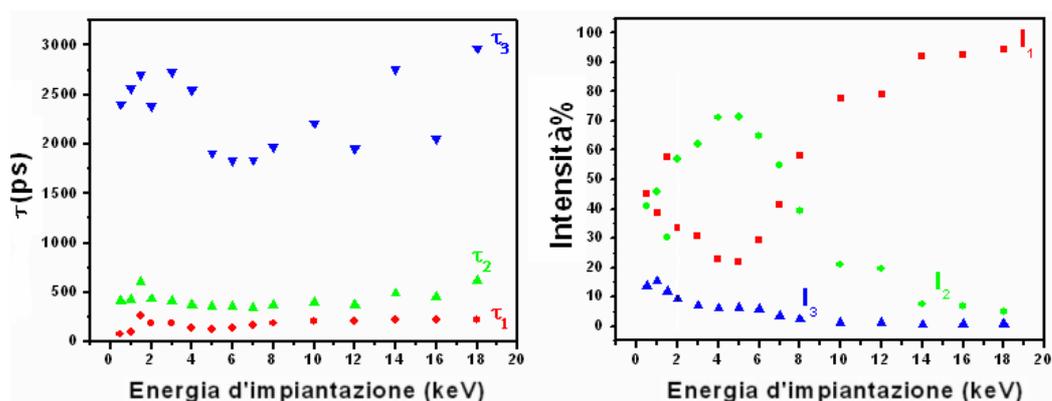


Figura 5.4: Misure lifetime sul monocristallo di magnesio: tempi di vita in funzione dell'energia d'impiantazione (parte sinistra della figura) ed intensità in funzione dell'energia d'impiantazione (parte destra della figura).

Quanto appena osservato sulle misure lifetime va a confermare i risultati ottenuti dalle curve S-W, che avevano evidenziato la presenza di un layer intermedio tra lo strato d'ossido e quello del magnesio bulk. Tale regione sembra inoltre legata da un'elevata concentrazione di agglomerati di vacanze in magnesio. Questi difetti sono stati indotti dai trattamenti meccanici di lucidatura effettuati dalla casa produttrice del monocristallo.

5.3.2 Foil di magnesio

Le misure sul monocristallo di magnesio hanno consentito di ottenere delle curve di riferimento relative ad un materiale privo di difetti. Per poter ottenere anche una caratterizzazione dei difetti di tipo vacanza è stato preso in esame un foil di magnesio, che è stato sottoposto ad un trattamento meccanico di lappatura ed a diversi cicli termici. I difetti creati nel materiale e la loro evoluzione in funzione dei parametri di riscaldamento, è stata quindi caratterizzata mediante misure positroniche DBS e CD-BS.

Preparazione dei campioni

Da un foil di magnesio puro di dimensione 100x100 mm, spessore 0.5 mm e purezza 99.95%, sono stati ricavati dei campioni di 15mmx15mm, adatti all'inserimento nel portacampioni utilizzato per le misure DBS. Per rimuovere gli strati d'ossido presenti in superficie e ridurre la rugosità del materiale, i campione così ottenuti sono stati sottoposti ad un processo di lappatura (macchina per prelevigatura/lucidatura/lappatura Abramin della Struers), mediante una fase di prelevigatura con carta abrasiva SiC 4000 ed una successiva lucidatura con pasta di diamante (DP con granulometria $3\mu m$).

I campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici in atmosfera di CO_2 ed in vuoto a differenti temperature. Per il riscaldamento il materiale da trattare è stato collocato all'interno di un tubo in quarzo che può essere

collegato ad una camera da vuoto. Apposite flange consentono la connessione di bombole di gas tecnico. Durante il riscaldamento il tubo è stato inserito in un forno tubolare (vedi figura 5.5), che consente l'impostazione di rampe di salita ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e tempi di permanenza alla temperatura desiderata. Una volta terminato il tempo di riscaldamento settato, il raffreddamento viene ottenuto semplicemente con l'interruzione dell'azione riscaldante: il sistema si riporta gradualmente alla temperatura ambiente (il processo può richiedere diverse ore).



Figura 5.5: Forno per il trattamento termico dei campioni.

Le misure DBS e CD-BS sono state effettuate dopo ogni fase di trattamento: prima della lappatura, dopo la lappatura ed in seguito a ciascun ciclo termico, al fine di monitorare le variazioni di volta in volta indotte nel sistema.

Risultati sperimentali

In seguito al processo di lappatura, dalle curve $S(E)$ è stata osservata una riduzione dello strato d'ossido superficiale e la comparsa di un leggero aumento di $S(E)$ nella regione relativa ad energie d'impiantazione fra 2 ed 8 keV, corrispondenti a profondità da 40 a 400 nm; tale effetto è visibile in figura 5.6 e può essere attribuito al trattamento di lappatura che, come è noto [8], induce la formazione di difetti di tipo vacanza nelle regioni superficiali di un materiale.

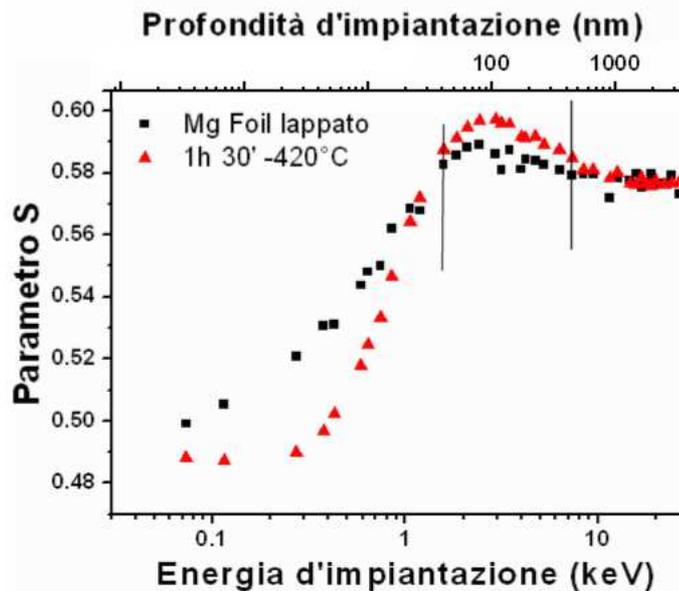


Figura 5.6: Curve relative al parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione per un foil di magnesio dopo un trattamento di lappatura (quadrati neri) ed in seguito ad un trattamento di riscaldamento per 1h 30' a 420°C (triangoli rossi). Le due linee nere verticali indicano i confini della regione caratterizzata da un leggero aumento del parametro S .

Inizialmente il campione è stato sottoposto ad un ciclo di riscaldamento in atmosfera di CO_2 alla pressione di 1 bar ed alla temperatura di 420°C. In base a quanto riportato da Stadlbauer et al. [7], tale trattamento avrebbe dovuto produrre la rimozione dei difetti indotti nel materiale.

Le misure DBS effettuata sul campione scaldato, hanno invece evidenziato un significativo incremento dei valori di $S(E)$ (vedi figura 5.6), indice di un'agglomerazione di difetti in cluster.

Al fine di valutare l'evoluzione dei difetti, sono state quindi eseguite delle misure CD-BS a due diverse energie d'impiantazione, a 3 keV, ossia in corrispondente della massima variazione di $S(E)$ e a 12 keV, dove la curva tende ad un valore di S costante. Le misure sono state rapportate a quelle realizzate sul monocristallo di magnesio (vedi paragrafo §5.3.1). In relazione a tali curve, valori superiori ad uno nella regione di basso momento ed inferiori ad uno nella regione di alto momento, sono indicativi della presenza di difetti di tipo vacanza o cluster di vacanze; inoltre, quanto tanto più è profonda la curva nella regione di alto momento, tanto più sono elevate le dimensioni dei cluster di vacanze. La coincidenza effettuata a 3 keV (vedi figura 5.7), evidenzia quindi la presenza di vacanze aggregate in cluster di grandi dimensioni. La forma della curva indica inoltre l'assenza di decorazioni in questi agglomerati di vacanze. Le misure CD-BS relative a profondità d'impiantazione maggiori (12 keV) mostrano una curva meno accentuata, relativa ad aggregati di minori dimensioni. In questo caso si deve però tenere in considerazione l'effetto di diffusione del positrone che vede anche il contributo della regione a minore energia dove sono presenti i cluster di vacanze.

Il campione è stato quindi sottoposto ad una serie di riscaldamenti, variando sia la durata dei trattamenti termici che il numero di cicli e valutando di volta in volta le modificazioni apportate al sistema.

Con una temperatura di riscaldamento di 420°C non si riescono ad eliminare gli aggregati di vacanze, che anzi non mostrano variazioni significative, indipendentemente dalla durata del trattamento e dal numero di cicli eseguiti, come si può osservare dal confronto delle due curve $S(E)$ presentate in figura 5.7. Le misure CD-BS realizzate ad un'energia d'impiantazione di 3 keV, hanno evidenziato la presenza di aggregati di vacanze le cui dimensioni

rimangono pressochè invariate in funzione dei trattamenti termici (vedi figura 5.7). Riscaldamenti realizzate in condizioni di vuoto al posto dell'atmosfera di CO_2 hanno fornito risultati analoghi. Misure eseguite sul campione a distanza di mesi non hanno evidenziato inoltre rilevanti effetti di recovery a temperatura ambiente.

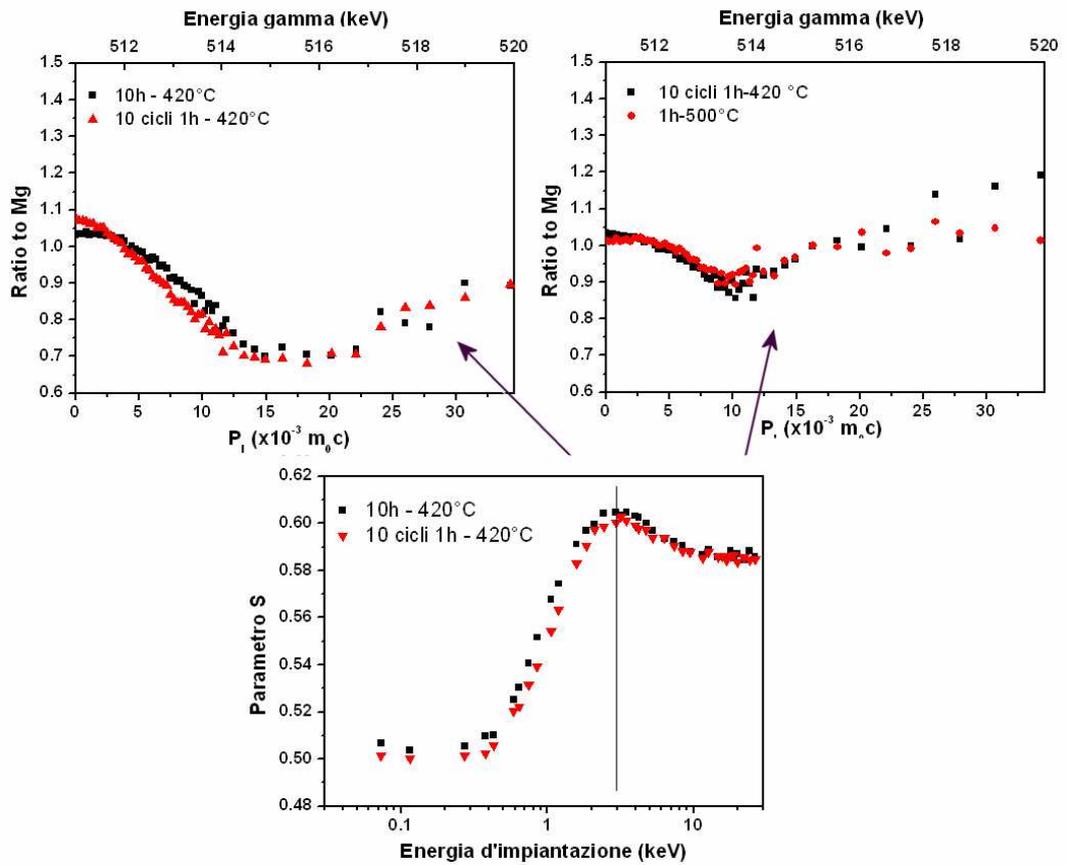


Figura 5.7: Curve relative al parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione per un campione di magnesio sottoposto a diversi trattamenti termici. Riscaldamento di 10 h a $420^\circ C$ (quadrati neri) e 10 cicli di riscaldamento di 1h a $420^\circ C$ (triangoli rossi). Sono inoltre mostrate le curve CD-BS misurate a 3 keV (regione d'innalzamento del parametro S) e a 12 keV. P_i è il momento posseduto dalla coppia elettrone-positrone espresso come $P_i = 2 \cdot [(E_\gamma - 511)/511]keV$.

Per ottenere la dissoluzione dei cluster è stato necessario raggiungere una temperatura di riscaldamento di 500°C. La curva $S(E)$ del campione scaldato a 500°C per 1h, è mostrata in figura 5.8. Si può notare un incremento dello spessore d'ossido superficiale ed una salita monotona dei valori di $S(E)$. Sul campione sono state quindi realizzate misure in coincidenza a due diverse energie d'impiantazione (0.700, 12 keV). A 0.700 keV è stato trovato un picco relativo all'ossido di magnesio, perfettamente confrontabile con quello misurato sulla superficie del monocristallo di magnesio mostrato in figura 5.2. A 12 keV è stato invece ottenuto un valore confrontabile con quello del monocristallo di magnesio, come evidenziato da un valore della curva in coincidenza prossimo ad uno.

Il fit realizzato sulla curva $S(E)$ riportata in figura 5.8, mediante il programma VEPFIT, ha consentito di ottenere un valore di lunghezza di diffusione del positrone, L_+ , di 71 nm.

Si vuole infine evidenziare che le misure precedentemente descritte, riferite tutte al medesimo campione sottoposto a diversi trattamenti termici

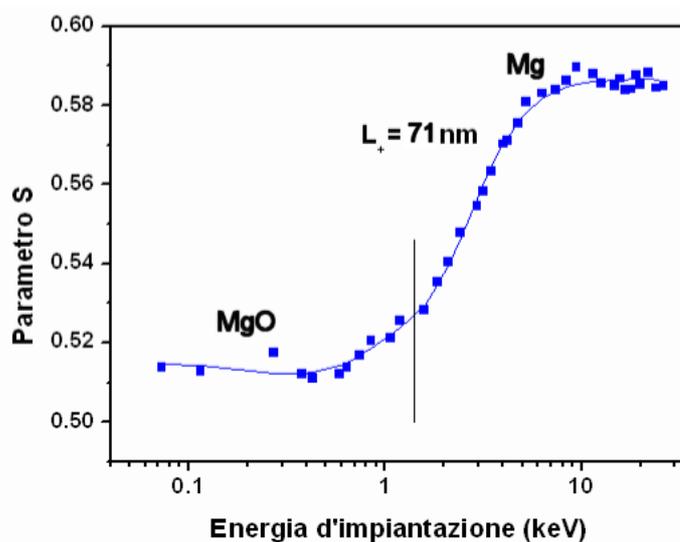


Figura 5.8: Grafico del parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione e relativo fit per un foil di magnesio scaldato per 1h a 500°C.

sono state ripetute su campioni analoghi, ottenendo risultati perfettamente compatibili.

5.4 Conclusioni

Alla luce della carenza di materiale bibliografico relativo a studi positronici su magnesio puro è stato necessario effettuare una caratterizzazione preliminare su questo tipo di sistema. A tale scopo sono stati presi in esame due tipologie di campione: un monocristallo di Mg ed un foil di Mg.

Le misure effettuate sul monocristallo di magnesio hanno consentito di ottenere delle curve di riferimento per le successive misure di parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione e per le misure CD-BS. Le misure lifetime hanno consentito di ottenere un valore di tempo di vita in bulk di magnesio di 220 ± 1 ps, che risulta perfettamente compatibile con il risultato ottenuto da Hautojärvi et al. [6]. E' stata inoltre ottenuta la curva in coincidenza relativa all'ossido di magnesio.

Le analisi sul foil hanno mostrato la formazione di aggregati di vacanze di grandi dimensioni indotti dai trattamenti termici ad una temperatura di riscaldamento di 420°C . La formazione di queste strutture ha consentito di ottenere delle misure CD-BS relative a cluster di vacanze non decorate in magnesio.

In seguito al riscaldamento del foil di magnesio a 500°C per 1h, è stato possibile creare un campione con bassa concentrazione di vacanze, confrontabile con quella del monocristallo di Mg. Il fit della curva $S(E)$ di tale campione ha inoltre consentito di ricavare un valore della lunghezza di diffusione del positrone in Mg di 71 nm, vicino a quello teorico di 100 nm calcolato da Bergersen et al. [10].

Bibliografia capitolo 5

- [1] D. Segers, M. Dorikens, and L. Doriken-Vanpreat. Evidence of positron trapping in magnesium from doppler broadening measurements. *Solid State Commun.*, 36:943–945, 1980.
- [2] C. Janot, D. Malléjac, and B. George. Vacancy-formation energy and entropy in magnesium single crystal. *Phys. Rev. B*, 2(8):3088–3097, 1970.
- [3] P. Tzanetakis, J. Hillairet, and G. Revel. The formation energy of vacancies in aluminium and magnesium. *Phys. Status Solidi (b)*, 75:433–439, 1976.
- [4] P. Tzanetakis. *Tesi, Università di Grenoble*, 1978.
- [5] H. Krimmel and M. Fähnle. Ab initio calculation of the formation and migration energies for monovacancies in Mg. *Phys. Rev. B*, 62(9):5489–5491, 2000.
- [6] P. Hautajarvi, J. Johansson, A. Vehanen, and J. Yli-Kauppila. Trapping of positrons at vacancies in magnesium. *Appl. Phys. A*, 27:49–56, 1982.
- [7] M. Stadlbauer, C. Hugenschmidt, K. Schreckenbach, and P. Böni. Investigation of the chemical vicinity of crystal defects in ion-irradiated Mg and AZ31 with coincident doppler broadening spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 76:8 pages, 2007.
- [8] J. Dryzek, E. Dryzek, T. Suzuki, and R. Yu. Subsurface zone in pure magnesium studied by positron lifetime spectroscopy. *Tribol. Lett.*, 20(1):91–97, 2005.
- [9] M. Clement, J. M. M. de Nijsa, P. Balk, H. Schut, and A. van Veen.

Analysis of positron beam data by the combined use of the shape and wing-parameters. *Radiat. Phys. Chem.*, 79(12):9029–9036, 1996.

- [10] B. Bergersen and E. Pajanne. Comments on positron annihilation and the vacancy properties of Mg. *Appl. Phys.*, 4:25–35, 1974.

Capitolo 6

Sistemi Compositi Nb:Mg

6.1 Introduzione

Nel corso del quarto capitolo è stata fornita una panoramica generale sugli idruri metallici con particolare riferimento a quelli a base magnesio. È stato osservato come si possano migliorare le cinetiche di assorbimento e desorbimento mediante l'utilizzo di materiali aventi struttura nanocristallina ed aggiungendo nanoparticelle di metalli di transizione quali Nb o Pd. Quando il catalizzatore è presente in forma di nanoparticelle disperse sulla superficie del magnesio o dell'idruro di magnesio, esso favorisce la dissociazione della molecola di H_2 ed il successivo ingresso dell'atomo d'idrogeno nella matrice metallica. Anche il meccanismo d'idrogenazione risulta fortemente influenzato dalla presenza del catalizzatore in forma di nanoparticelle: Pelletier et al. [1] (vedi §4.3.1), hanno proposto la formazione di una fase metastabile che agirebbe da canale preferenziale per il passaggio degli atomi d'idrogeno attraverso la matrice di magnesio; Yavari et al. hanno invece suggerito che il trasferimento d'idrogeno avvenga per migrazione degli atomi di H attraverso l'interfaccia Mg-Nb. Lavori di Checchetto et al. [2] e di Bazzanella et al. [3], hanno mostrato evidenze sperimentali di effetto catalitico anche quando il catalizzatore è inserito in soluzione solida nel reticolo cristallino del magne-

sio. Le ipotesi avanzate dagli autori suggeriscono che i metalli di transizione possano essere centri catalitici di partenza per la trasformazione di fase dell'Mg e formare percorsi percolativi tramite cui l'idrogeno è favorevolmente rilasciato.

A tutt'oggi però, il meccanismo di catalisi con cui operano le nanoparticelle di catalizzatore non è ancora ben chiaro.

Per comprendere quali siano i meccanismi microscopici innescati da un elemento catalizzatore in relazione alla formazione e dissociazione della fase idruro, nel presente lavoro sono stati quindi presi in esame dei sistemi modello meglio interpretabili e più facili da caratterizzare. Particolare attenzione è stata rivolta allo studio dei difetti strutturali e di tipo vacanza nella matrice metallica ed all'interfaccia con il catalizzatore ed alla loro evoluzione in funzione dei cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. I risultati ottenuti verranno quindi confrontati con i dati cinetici al fine di valutare il ruolo giocato dai difetti nel promuovere l'effetto catalitico.

6.2 Scelta dei sistemi modello

Come sistemi modello sono stati utilizzati dei film di magnesio e di magnesio drogato con niobio a diverse concentrazioni, realizzati mediante tecnica di deposizione r.f magnetron sputtering.

La scelta di utilizzare lo sputtering per la sintesi dei film è imputabile principalmente a due ragioni:

1. è possibile depositare quantitativi di materiale sufficientemente elevati da consentire l'utilizzo della tecnica Sievert per lo studio delle cinetiche di reazione;
2. il catalizzatore risulta disperso a livello pressoché atomico e presenta quindi un'ottima distribuzione all'interno del materiale.

In relazione ai possibili additivi metallici con effetto catalitico, la scelta è ricaduta sul niobio per diverse ragioni:

1. l'aggiunta del 5at.% di tale metallo di transizione consente di ottenere un miglioramento dei tempi di assorbimento di almeno un ordine di grandezza a 300°C [4, 2, 3];
2. non forma fasi con il magnesio (vedi diagramma di fase in figura 6.1) e questo ne garantisce la presenza in forma atomica o di cluster anche dopo numerosi cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno;
3. sul sistema Mg-Nb esiste un'ampia letteratura in relazione alla sua interazione con l'idrogeno;
4. rispetto al vanadio, che presenta caratteristiche analoghe, si presta meglio all'applicazione di tecniche di analisi quali la diffrazione di raggi X.

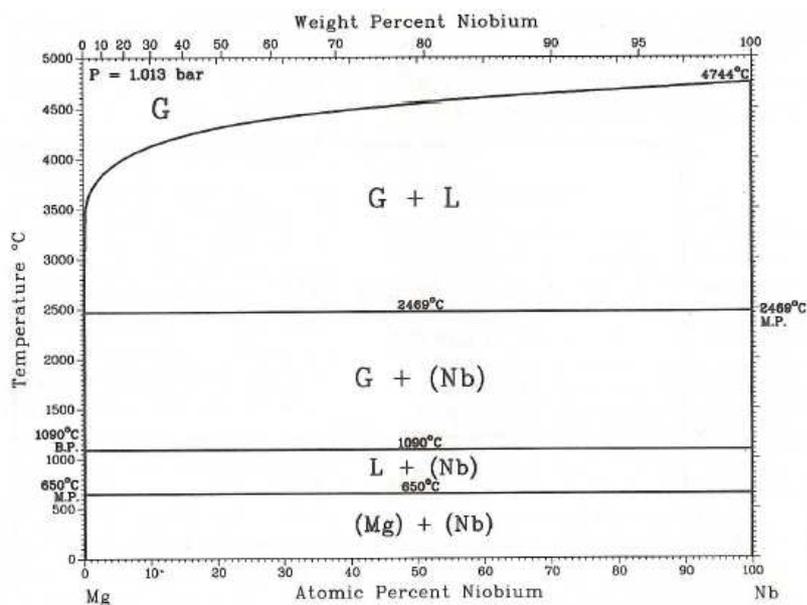


Figura 6.1: Diagramma di fase relativo ad un sistema Mg-Nb [5].

In relazione ai quantitativi di catalizzatore inseriti nella matrice di magnesio è stato preso in esame sia un sistema con basse concentrazioni ($<1\text{at.}\%$), che uno con alte concentrazione ($\sim 5\text{at.}\%$).

6.3 Preparazione dei campioni

6.3.1 R.f. magnetron sputtering

La sintesi dei film di magnesio puro e drogato con varie concentrazioni di niobio (0.6% e 4.8%) è stata realizzata mediante la tecnica di r.f. magnetron sputtering. Un'immagine del sistema di deposizione utilizzato è mostrata in figura 6.2.

Il processo di sputtering consiste nel bombardare un materiale solido, detto bersaglio (target), mediante un fascio di particelle sufficientemente energetiche da produrre l'emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari, dalla superficie del target stesso. In un sistema r.f. magnetron sputtering il plasma è attivato da una radiofrequenza a 13.56 MHz (Radio Frequency). Il sistema di deposizione fa inoltre uso di un dispositivo passivo in grado di generare un campo magnetostatico: le particelle e gli ioni dotati di carica elettrica sono soggetti alla forza di Lorentz e vengono quindi deviati dalle linee di flusso del campo in modo da impattare più volte con il target del materiale da depositare. Con questo sistema si immette più materiale nel plasma ottenendo rate di deposizione maggiori a pressioni minori. Una rappresentazione schematica del processo di sputtering è mostrata in figura 6.3.

Come gas di processo è stato utilizzato argon con una purezza del 99.999%. La generazione degli ioni Ar^+ avviene mediante una scarica prodotta fra due elettrodi. Il processo di deposizione è stato realizzato ad una pressione di gas all'interno del sistema da vuoto di 0.5 Pa (il vuoto base della camera è inferiore ai 10^{-5} Pa) ed utilizzando una potenza di 150 W; con questi parametri

operativi, la differenza di potenziale tra gli elettrodi risulta compresa fra i 300 ed i 400 V. Per i film di Mg è stato utilizzato un target di magnesio di purezza 99.95%; per i campioni Mg con Nb è stato invece realizzato un target apposito, ponendo dei frammenti di niobio, caratterizzati da una purezza del 99.95%, sopra il target di Mg. La concentrazione effettiva di niobio nei film è stata poi misurata mediante tecnica EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).

Senza interrompere le condizioni di vuoto, su tutti i film preparati è stato depositato, sempre per r.f. magnetron sputtering, un sottile strato di palladio (pochi nm), utilizzando un target con una purezza del 99.95%; lo scopo di tale operazione è duplice: evitare l'ossidazione superficiale del materiale e favorire la dissociazione della molecola di H_2 durante il processo d'idrogenazione.

I rate di deposizione per il palladio e per il magnesio sono stati preventivamente calibrati depositando film di Pd ed Mg di diverso spessore su substrati di silicio (100) e misurando quindi lo spessore ottenuto mediante profilometro Dektak.

Poichè non è possibile eliminare completamente l'ossigeno ed il vapore acqueo presenti all'interno della camera di deposizione, nei campioni è presente anche un certo quantitativo di ossigeno. In base a considerazioni sul vuoto residuo presente in camera e sul rate di deposizione è stata stimato un valore massimo di ossigeno nei film del 2% atomico.

Come substrato per la deposizione sono stati utilizzati dei wafer di grafite del diametro di 5 cm. Tale materiale consente infatti di sfogliare il film senza difficoltà una volta terminato il processo di deposizione. Eventuali residui di carbonio sul lato del magnesio a diretto contatto con la grafite catalizzano la dissociazione dell'idrogeno e prevengono l'ossidazione del materiale.

Una volta sfogliati dalla grafite, i campioni di magnesio con varie concentrazioni di niobio, si presentano come dei film di 5 cm di diametro, "self-supporting", con superficie lucida (tipo specchio) ed aspetto liscio e compatto. Da ciascun film sono stati quindi ricavati dei campioni delle dimensioni di



Figura 6.2: Immagine dell'apparato di sputtering Alcatel utilizzato per la deposizione dei campioni.

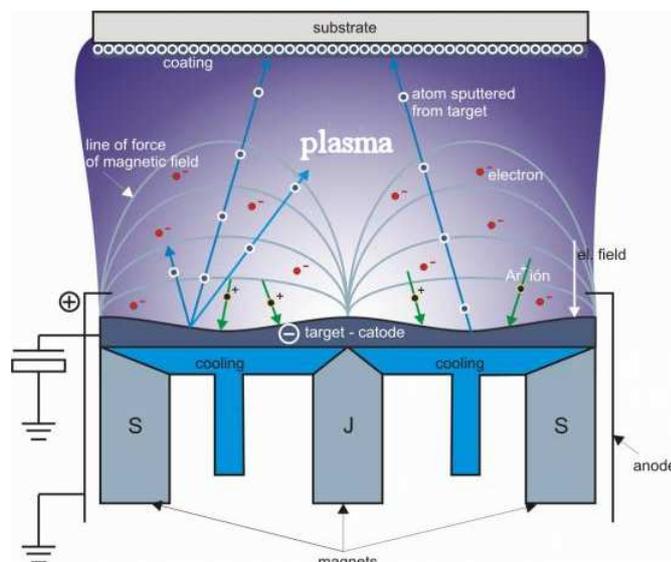


Figura 6.3: Rappresentazione schematica di un processo di sputtering.

circa 15x15 mm da sottoporre ai diversi cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Nel testo si farà riferimento a tali campioni come "as deposited", in relazione al fatto che non sono stati ancora sottoposti a trattamenti di idrogenazione e deidrogenazione.

6.3.2 Trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno

Per i cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno è stato utilizzato un apposito apparato da vuoto (vedi figura 6.4), che consente l'immissione d'idrogeno alla pressione desiderata e la sua successiva evacuazione, nonché il riscaldamento del sistema ad una temperatura che può essere settata mediante un apposito termoregolatore.

In seguito ai trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno i campioni diventano molto fragili, fino ad arrivare alla completa polverizzazione. In particolare, dopo il secondo ciclo essi tendono ad arrotolarsi su loro stessi (un esempio di tale effetto è mostrato in figura 6.5) ed ogni tentativo di distenderli conduce alla frammentazione del film che diventa impossibile da misurare con tecniche PAS. Per ovviare a tale inconveniente, i campioni da trattare sono stati preventivamente inseriti tra due dischetti forati in AR-CAP del diametro ~ 1.5 cm (vedi figura 6.6), che sono stati poi fissati tra loro mediante puntatrice Unitek. Il diametro del foro (circa un cm) è stato scelto in modo tale da essere superiore rispetto alle dimensioni del fascio positronico. Questo ha garantito di evitare la rivelazione di segnali spuri che avrebbero falsato il risultato delle misure.

In totale sono stati prodotti 15 dischetti, 5 per ciascuna concentrazione di niobio presa in esame (0%, 0.6% e 4.8%). Sono stati poi creati dei gruppi di quattro campioni, uno per ciascuna concentrazione, da sottoporre ad un

diverso numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (0, 1, 2, 4 ed 8 cicli, dove 0 indica i campioni "as deposited"). Uno schema riepilogativo è riportato in tabella 6.1.



Figura 6.4: Immagine dell'apparato utilizzato per i trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Nel riquadro in alto a sinistra è mostrato il sistema di valvole che consente di regolare l'immissione del gas nella camera e la sua evacuazione.

Prima di iniziare i cicli è necessario sottoporre i campioni a dei trattamenti di attivazione a 350°C e 15 atm d'idrogeno, al fine di eliminare la presenza di contaminazioni superficiale ed ossidi di magnesio¹, che ostacolano l'assorbimento d'idrogeno.

¹Il layer di palladio, a causa dell'elevata rugosità del film, non ricopre efficacemente tutta la superficie del magnesio.



Figura 6.5: Esempio di campioni di magnesio con lo 0.6% di niobio dopo 4 trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Appare evidente la tendenza del materiale ad arrotolarsi su se stesso.

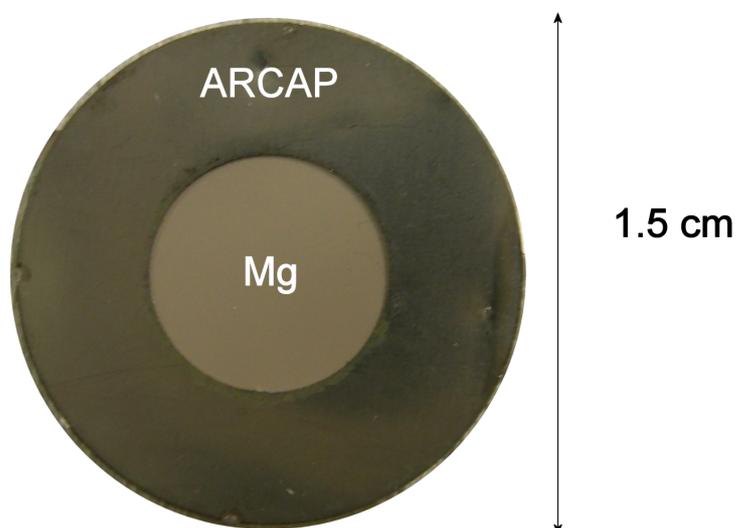


Figura 6.6: Esempio di campione di magnesio prodotto per sputtering ed inserito fra due dischetti in ARCAP, saldati tra loro mediante puntatrice Unitek.

Concentrazione Nb (at.%)	Numero di cicli
0	0, 1, 2, 4, 8
0.6	0, 1, 2, 4, 8
4.8	0, 1, 2, 4, 8

Tabella 6.1: Elenco dei campioni in relazione alla percentuale atomica di catalizzatore ed al numero dei cicli.

Terminata questa prima fase, si procede con i trattamenti di ciclaggio veri e propri: l'assorbimento del gas viene effettuato mantenendo i campioni per 24h a 15 atm di pressione d'idrogeno e 350°C. Per il desorbimento si esegue l'evacuazione della camera, mantenendo la temperatura a 350°C. Tra un ciclo ed il successivo la camera di trattamento non viene mai aperta ed i campioni non entrano quindi in contatto con l'ossigeno o il vapore acqueo presenti in atmosfera.

6.4 Risultati sperimentali

I campioni di magnesio puro e di magnesio drogato con due diverse concentrazioni di niobio (0.6at.% e 4.8at.%), sintetizzati secondo la procedura descritta nel precedente paragrafo, sono stati caratterizzati grazie alla combinazione di diverse tecniche di analisi. Le misure cinetiche hanno innanzitutto permesso di valutare i tempi di desorbimento in relazione alla concentrazione di catalizzatore inserito nel film. Le analisi positroniche DBS, CD-BS e lifetime hanno consentito di caratterizzare i difetti presenti nei campioni nello stato iniziale e la loro evoluzione in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (1, 2, 4 e 8). Informazioni morfologiche e strutturali sono state inoltre ottenute mediante tecniche FEG-SEM ed XRD.

Le misure SEM sono state realizzate presso i laboratori dell'università di

Trento, mediante il microscopio elettronico a scansione ad effetto di campo JSM-7001F della JEOL (vedi figura 6.7). Lo strumento è inoltre corredato da un apparato di microanalisi a raggi X a dispersione di energia della Oxford Instruments (EDS). La tecnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) è stata utilizzata principalmente per verificare le percentuali di niobio presenti all'interno dei film di magnesio. Questo tipo di analisi ha consentito di poter agire in maniera opportuna sulla geometria del target in modo da ottenere le concentrazioni desiderate in maniera uniforme sull'intero campione. Tutte le misure EDS sono state realizzate ad energie di 15 keV.



Figura 6.7: Immagine dello strumento FEG-SEM, corredato del sistema per microanalisi a raggi X (EDS).

La caratterizzazione strutturale dei campioni è stata realizzata tramite spettroscopia XRD nella configurazione convenzionale di Bragg-Brentano mediante un diffrattometro a raggi X Bruker D8 Advance, utilizzando la radiazione $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.15414$ nm), presso il Dipartimento di Fisica e Ingegneria dei Materiali e del Territorio di Ancona. Le informazioni ottenute riguardano le fasi cristalline, l'orientazione e la dimensione dei grani ed il livello di stress presente nei vari campioni.

L'andamento delle cinetiche di reazione in funzione della concentrazione di niobio e del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, è

stato valutato grazie a misure di desorbimento termico realizzate mediante la tecnica di Sievert disponibile presso i laboratori di Trento.

Quest'ultima consente di realizzare delle misure isoterme e volumetriche (o integrali). In un apparato per misure di tipo volumetrico, schematicamente rappresentato in figura 6.8, il campione è contenuto in una camera a volume calibrato (camera campione) in cui il gas di reazione (nel nostro caso H_2) è mantenuto in condizioni di pressione e temperatura costanti. Se i parametri termodinamici sono tali da consentire la formazione della fase idruro il campione inizia ad assorbire l'idrogeno contenuto in camera. La pressione del gas viene mantenuta costante facendo fluire gas da una seconda camera (camera serbatoio). Dalla misura della variazione di pressione in questa seconda camera si valuta la quantità di gas assorbita dal campione nel tempo.

La tecnica consente di ottenere sia misure di cinetiche di assorbimento che di desorbimento, ma nel presente lavoro sono state prese in esame esclusivamente le seconde.

Lo scopo di una misura di desorbimento è quello di determinare le moli di gas idrogeno desorbite da un campione in funzione del tempo. Nella condizione iniziale il campione, precedentemente idrogenato, è collocato nella camera campione dove si trova in condizioni di equilibrio termodinamico con il gas idrogeno. In questo stadio la camera serbatoio è in vuoto e la valvola che la collega alla camera campione (V1) è chiusa. Si procede quindi aprendo V1 per pochi secondi (tempo di svuotamento) consentendo l'evacuazione della camera campione. Quando V1 viene richiusa, il campione, che non si trova più in condizioni di equilibrio termodinamico, inizia a desorbire.

La pressione d'idrogeno all'interno della camera campione viene quindi mantenuta al di sotto di una certa soglia, oltre la quale si ha l'apertura della valvola V1 ed il passaggio del gas desorbito verso la camera serbatoio. V1 viene quindi rapidamente richiusa e la camera serbatoio nuovamente

evacuata.

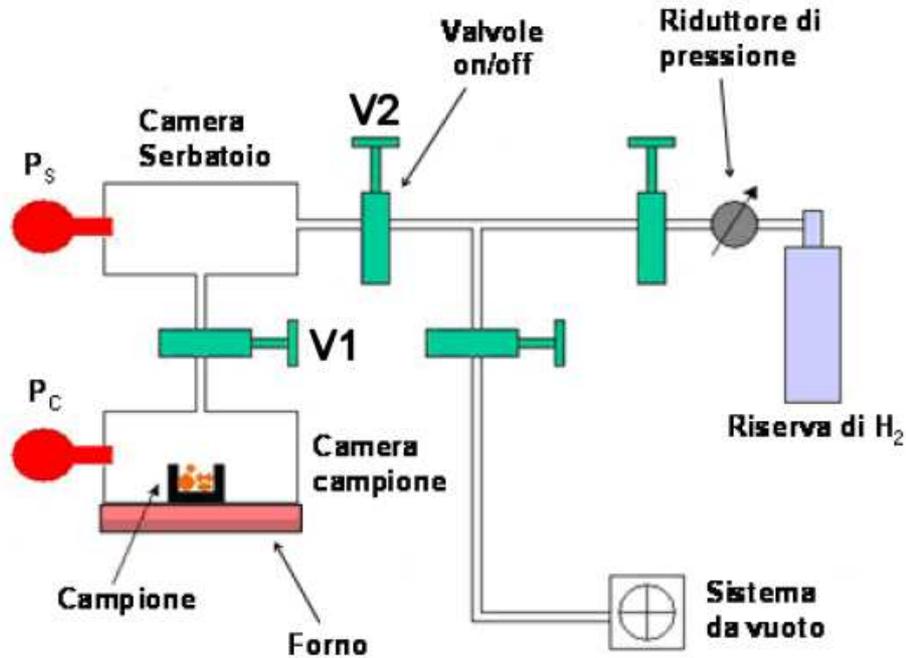


Figura 6.8: Schema di principio di un apparato volumetrico. La camera campione viene mantenuta in condizioni di temperatura costante mediante un forno. La pressione desiderata è invece ottenuta facendo fluire il gas dalla camera serbatoio. La variazione di pressione in quest'ultima camera permette di risalire al numero di moli assorbite dal materiale.

Tale operazione si ripete fino a che il campione non risulta completamente desorbito e dalla misura della variazione di pressione nella camera serbatoio si valuta la quantità d'idrogeno desorbita nel tempo, mediante l'equazione dei gas perfetti

$$PV = nRT \quad (6.1)$$

dove il volume V è quello della camera serbatoio, la pressione P è P_s misurata nel serbatoio, mentre la temperatura T è quella a cui viene condotta la misura (rilevata attraverso una termocoppia tipo K la cui giunzione è ap-

poggiata alla camera campione, ma isolata elettricamente tramite un sottile foglio di mica).

6.4.1 Cinetiche

Le misure cinetiche hanno consentito di valutare come evolvono i tempi di reazione, in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, in relazione ai quantitativi di catalizzatore inseriti nella matrice di Mg.

Per quanto concerne i film di magnesio puro si osserva solo un progressivo miglioramento delle cinetiche in seguito ai primi cicli di attivazione superficiale (vedi §6.3). Una volta che la superficie risulta attivata non sono state riscontrate ulteriori variazioni delle cinetiche, che mantengono un livello stazionario (vedi figura 6.9).

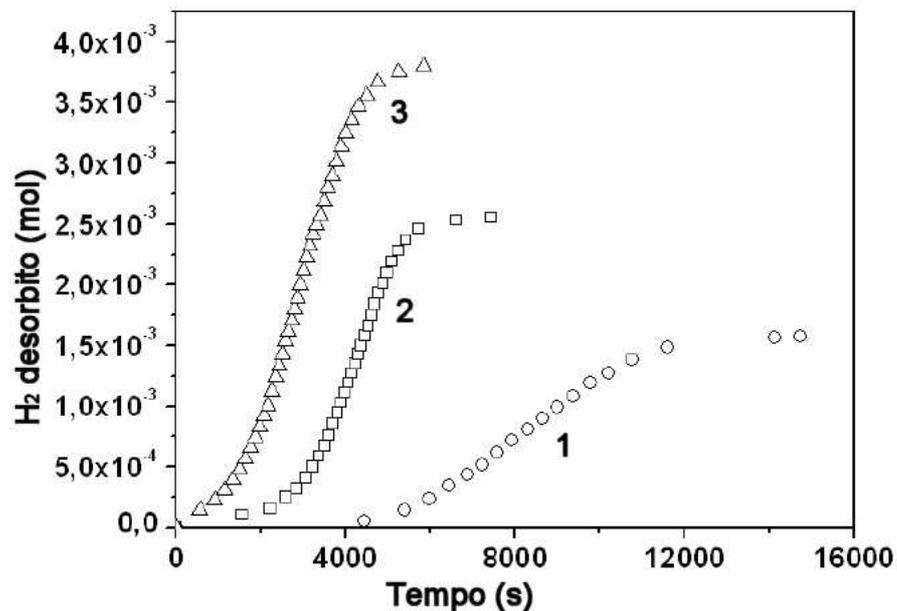


Figura 6.9: Curve cinetiche integrali misurate a 350°C relative ai primi cicli di attivazione di un campione di magnesio puro. Le curve 1 e 2 si riferiscono ai cicli di attivazione, mentre la curva 3 è relativa alle condizioni stazionarie.

Con l'inserimento del niobio nella matrice di magnesio si osserva un netto miglioramento delle cinetiche, con una dipendenza dalla concentrazione del catalizzatore inserito nel film. Si passa da tempi di desorbimento di migliaia di secondi per l'Mg puro a tempi di centinaia di secondi in materiali drogati con niobio.

A differenza del magnesio puro, in seguito ai primi cicli di attivazione superficiale, non si raggiunge subito un livello di stabilità delle condizioni cinetiche, ma si verifica un'ulteriore evoluzione del sistema. Tale effetto è mostrato in figura 6.10 per un campione con bassa concentrazione di niobio (0.6at.%) ed in figura 6.11 per un campione con alta concentrazione di niobio (4.8at.%).

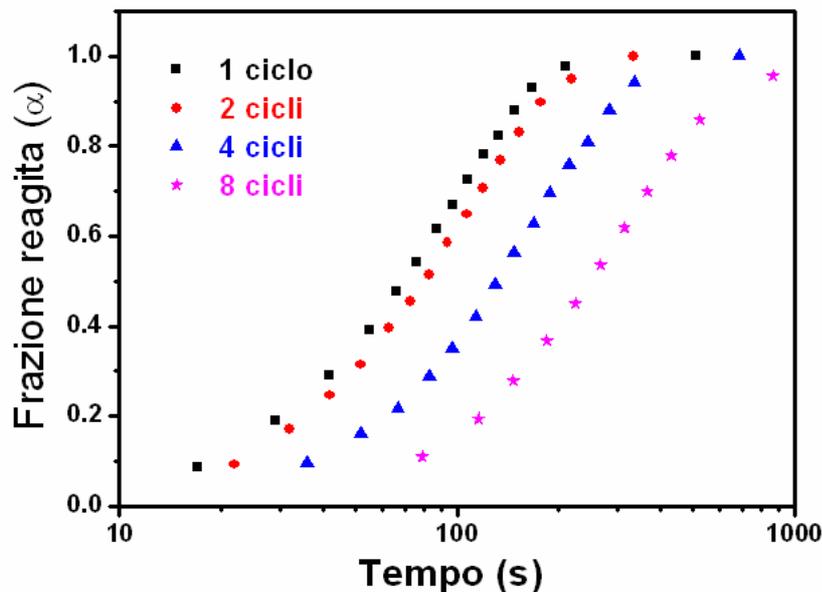


Figura 6.10: Curve cinetiche integrali misurate a 350°C per un campione di MgH_2 con una concentrazione di Nb pari allo $\sim 0.6at.\%$, in funzione del numero di cicli.

Come si può notare, le velocità di reazione tendono a ridursi con l'aumentare del numero di cicli, fino ad arrivare ad una condizione stazionaria. L'effetto è molto più marcato nel caso del campione con bassa concentra-

zione di niobio. Nel campione con elevate concentrazioni di niobio si hanno variazioni meno accentuate e la condizione stazionaria delle cinetiche viene raggiunta a seguito di un numero inferiore di cicli (già dopo 6 cicli le curve tendono a sovrapporsi).

Confrontando le curve cinetiche dei due campioni, una volta arrivati alla stabilità (figura 6.12), è possibile inoltre notare che il film con maggiori quantitativi di niobio mostra cinetiche più rapide.

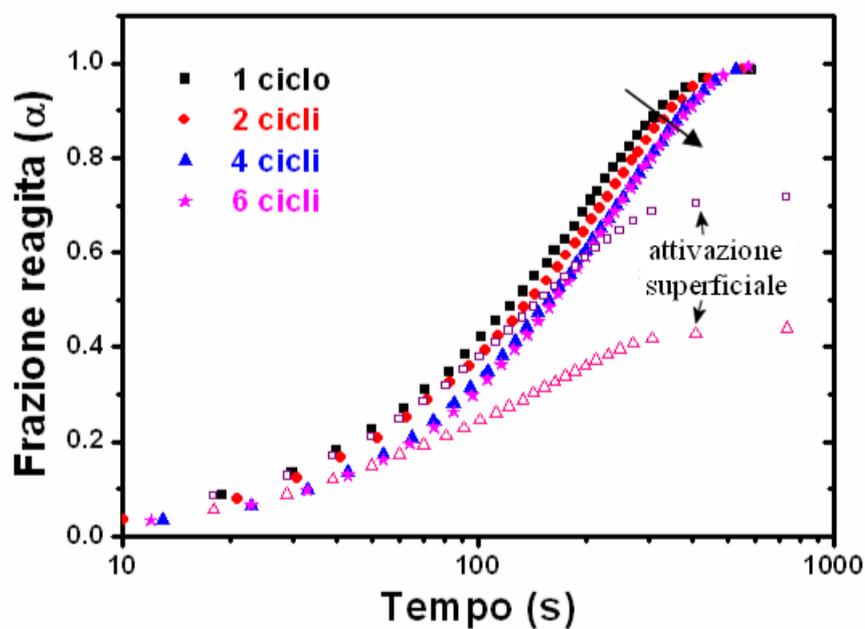


Figura 6.11: Curve cinetiche integrali misurate a 350°C per un campione di MgH_2 con una concentrazione di Nb pari al $\sim 4.8at.\%$, in funzione del numero di cicli. Sono state inoltre riportate le curve relative ai primi cicli di attivazione superficiale del materiale.

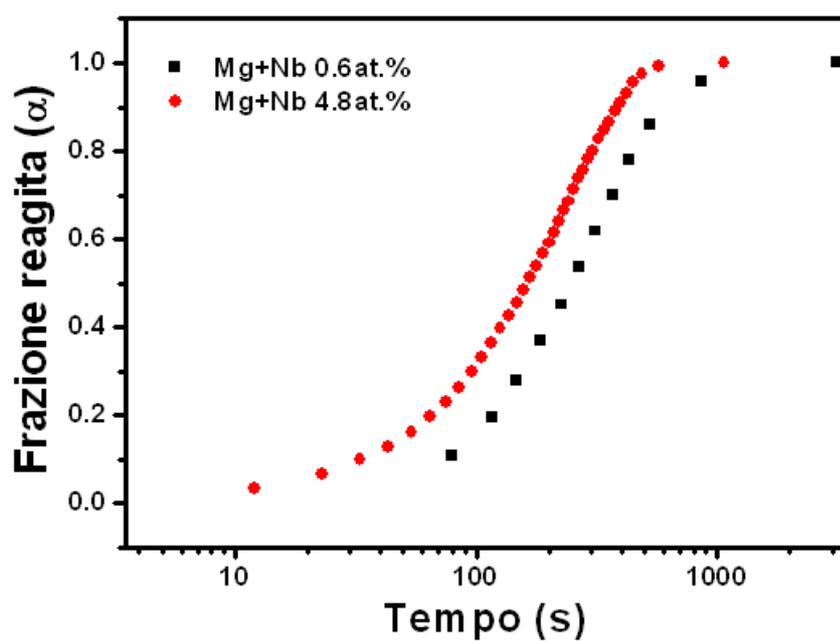


Figura 6.12: Confronto fra le curve cinetiche integrali, misurate a 350°C , per campioni di MgH_2 con concentrazioni di Nb pari allo $\sim 0.6\text{at.}\%$ ed al $\sim 4.8\text{at.}\%$ rispettivamente, dopo il raggiungimento delle condizioni stazionarie.

Misure SEM

Al termine del processo di sputtering, i campioni di magnesio puro e di magnesio drogato con diverse concentrazioni di niobio, sono stati sfogliati dal substrato di grafite e sottoposti ad analisi morfologiche (FEG-SEM) e composizionali (EDS). L'osservazione delle sezioni ha inoltre consentito di ottenere una stima dello spessore dei film depositati.

In figura 6.13 sono mostrate la superficie e la sezione di un campione di magnesio puro depositato per sputtering. E' possibile notare la tipica tessitura colonnare del film (vedi appendice B), con larghezza delle singole colonne di pochi micron. Anche i campioni drogati con niobio presentano la medesima struttura e non ne sono state quindi riportate immagini.

In relazione allo spessore dei film, per il magnesio puro è stato trovato uno spessore di $\sim 30 \mu\text{m}$ (vedi parte destra di figura 6.13); aumentando la concentrazione di niobio nella matrice di magnesio, si ha una progressiva riduzione dello spessore, con valori di $\sim 20 \mu\text{m}$ per Mg+Nb0.6at.% e $\sim 15 \mu\text{m}$ per Mg+Nb 4.8at.%.

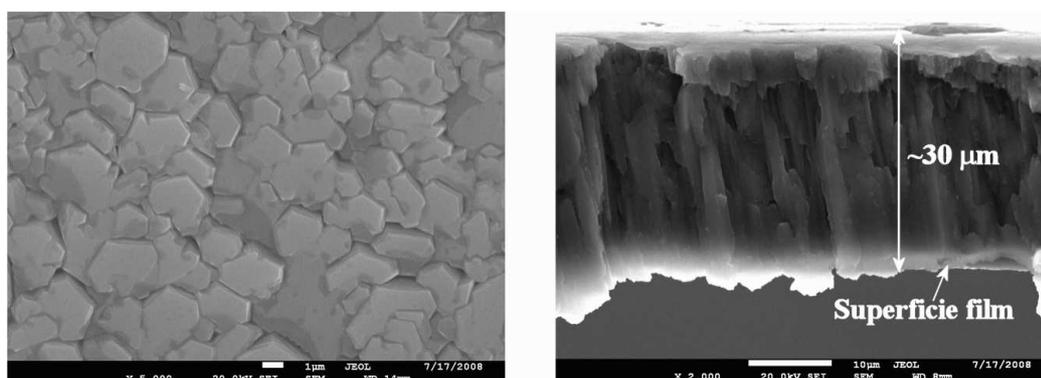


Figura 6.13: Micrografie di un campione di magnesio “as deposited”, relative alla superficie (parte sinistra della figura, barra $1 \mu\text{m}$) e ad una sezione (parte destra della figura, barra $10 \mu\text{m}$). Appare ben visibile la struttura colonnare del film.

Le misure SEM hanno inoltre consentito di valutare l'evoluzione del-

la morfologia del campione in funzione dei trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

In seguito al primo ciclo, il magnesio si rilassa a causa del rilascio dell'idrogeno. Uno degli effetti visibili è il passaggio da una struttura microcristallina ad una nanocristallina (vedi figura 6.14).

In tutte le serie di campioni contenenti niobio è stato osservato che, a partire dal secondo trattamento di ciclaggio, sulla superficie del campione iniziano a comparire delle crepe, il cui numero e dimensione continuano a crescere con l'aumento del numero di cicli. L'effetto risulta quasi assente nei campioni di magnesio puro.

Mediante un programma di elaborazione d'immagine "Image J", è stata determinata la frazione d'area² del campione occupata dalle crepe, considerando delle regioni il più possibile rappresentative della condizione generale del film. In figura 6.15 è mostrato un esempio dell'evoluzione delle crepe, in funzione del numero di cicli, per un campione di magnesio contenente lo 0.6at.% di niobio. I valori ottenuti per le frazioni sono risultati pari a 0.4, 1.7 e 4.6 per 2, 4 ed 8 cicli rispettivamente.

Anche nella serie relativa al 4.8at.% di niobio sono stati osservati degli andamenti analoghi, ma la dimensione delle crepe che si vengono a formare tende ad essere maggiore e, dopo 8 cicli, si arriva alla creazione di veri e propri buchi in alcune porzioni del campione. Un esempio di tale effetto è mostrato in figura 6.16, dove sono visibili delle micrografie relative al campione di magnesio con maggiori quantitativi di niobio (4.8at%), sottoposto ad 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno³.

²Tale frazione è calcolata come: (numero di pixel totali che compongono l'immagine/numero di pixel relativi alle regioni associate alle crepe)·100.

³Si noti che i campioni per le misure eseguite con fascio di positroni sono stati montati in maniera tale che la regione sottostante al campione non andasse a poggiare sul portacampioni. In tal modo le zone vuote del campione non contribuivano al segnale positronico.

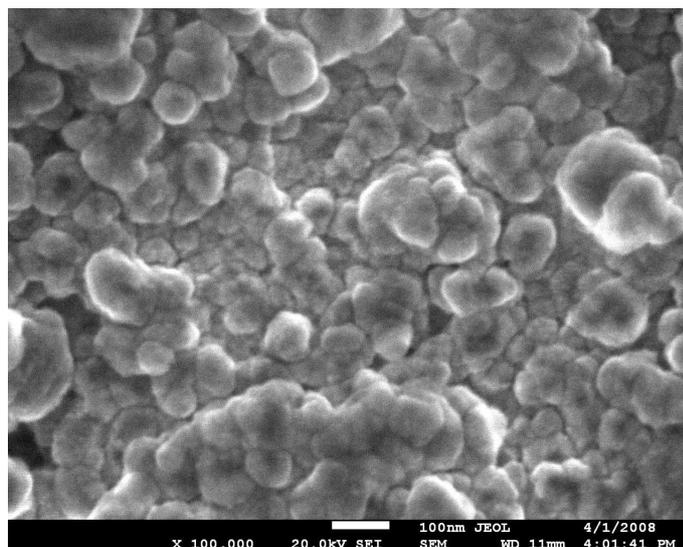


Figura 6.14: Micrografia realizzata a 100000X di un campione di magnesio puro sottoposto a ciclaggio con idrogeno. Si nota la struttura nanocristallina, che si è venuta a creare in seguito al desorbimento dell'idrogeno.

Con l'aumento del numero di cicli si manifesta inoltre la tendenza ad una perdita della struttura colonnare, come mostrato in figura 6.17, dove sono state messe a confronto le sezioni dei campioni Mg+Nb0.6at.% ed Mg+Nb4.8at.%, dopo otto trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Un'ulteriore effetto emerso dalle osservazioni SEM è una differenza nella dimensione dei grani nanocristallini prodotti dai cicli, fra i campioni con alta e bassa concentrazione di niobio. Tale fenomeno risulta evidente osservando le due micrografie riportate in figura 6.18 dove sono messi a confronto i grani di un campione Mg+Nb0.6at.% (parte sinistra della figura) e di un campione Mg+Nb4.8at.% (parte destra della figura), dopo 8 trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Poichè la scala delle due immagini è la stessa, appare evidente come aumentando il drogaggio si ottenga una minore taglia dei grani, passando da una dimensione media di 90-100 nm per il campione con bassa concentrazione di niobio ad una di 30-40 nm per il campione con alta concentrazione.

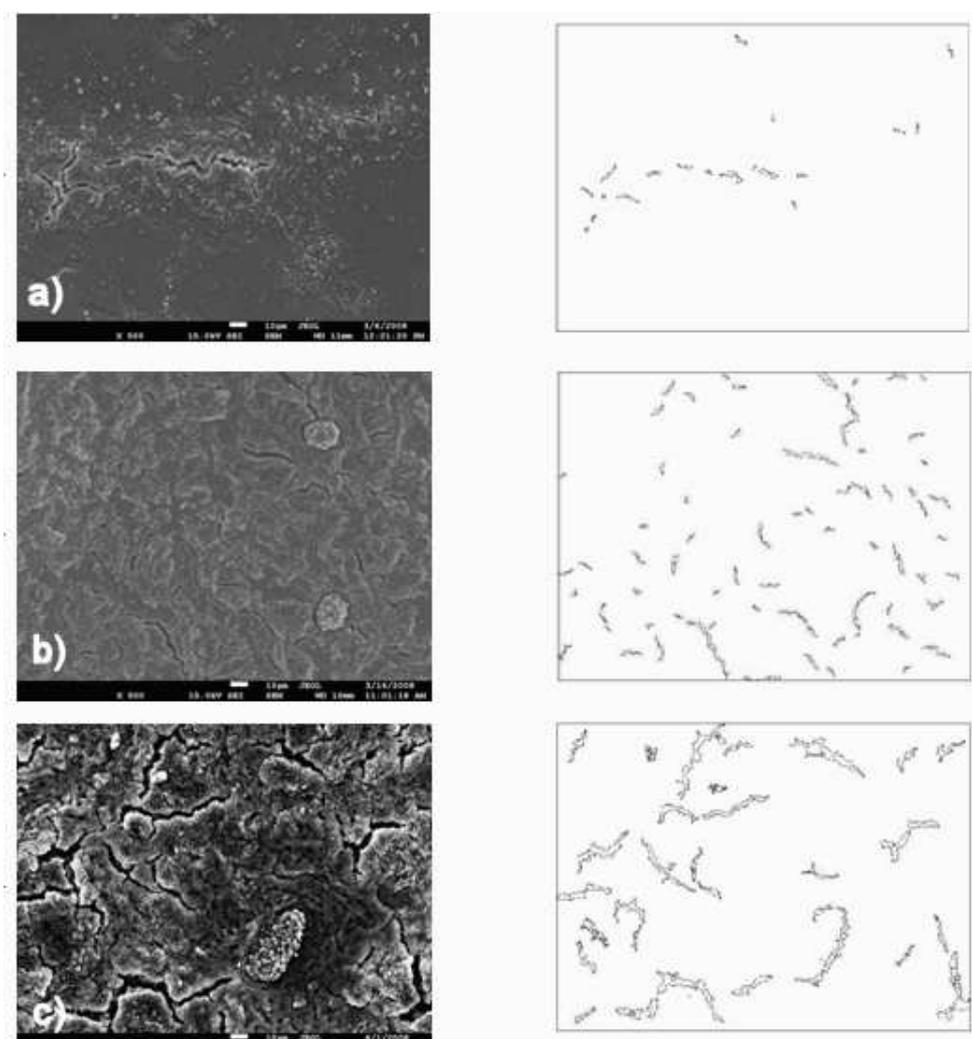


Figura 6.15: Nella parte sinistra della figura sono riportate le immagini SEM relative al campione di magnesio drogato con niobio allo 0.6at.% e sottoposto a 2 a), 4 b) ed 8 c) trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (tutte le barre si riferiscono a 10 μm). Alla destra di ciascuna immagine sono inoltre riportate le regioni della stessa identificate come crepe dal programma di elaborazione d'immagine "Image J".

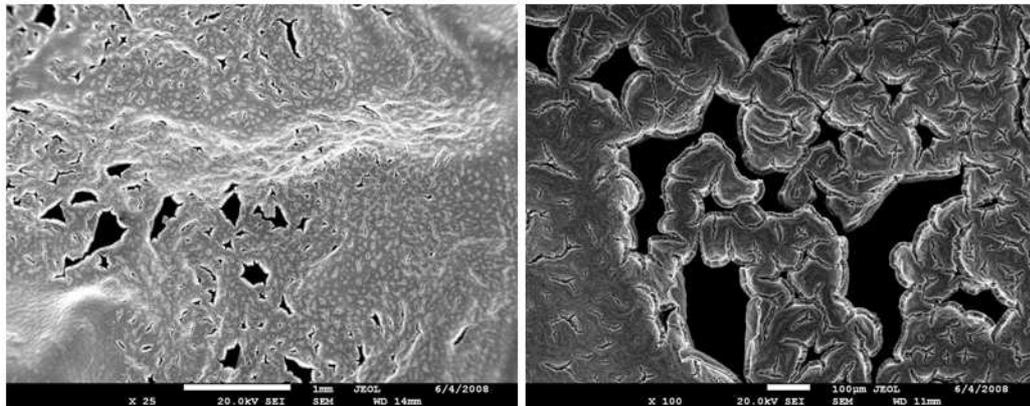


Figura 6.16: Micrografie SEM di un campione di magnesio drogato con il 4.8at.% di niobio, dopo 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Entrambe le immagini sono relative al medesimo campione, ma nella parte destra è stato riportato un ingrandimento della porzione in cui si sono creati i buchi. Le barre sono relative ad 1 e 100 μm rispettivamente.

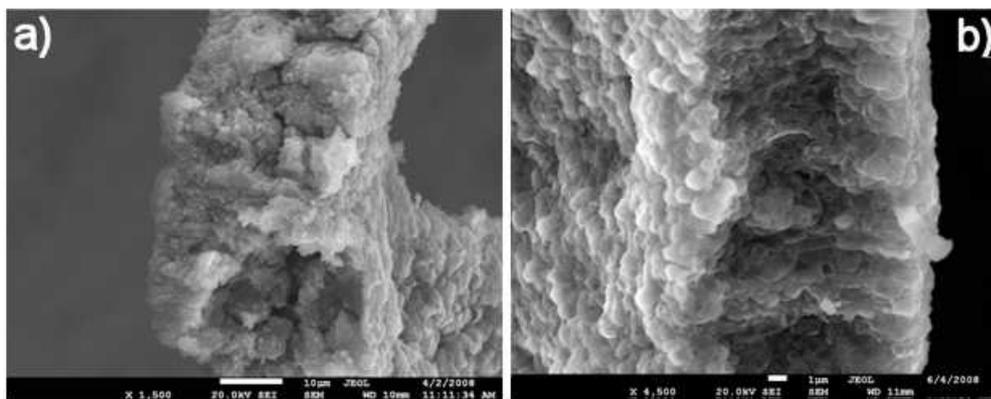


Figura 6.17: Micrografie SEM di sezioni relative a campioni di magnesio con concentrazioni di niobio dello: 0.6at.% (barra 10 μm) (a) e 4.8at.% (barra 1 μm) (b), dopo 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

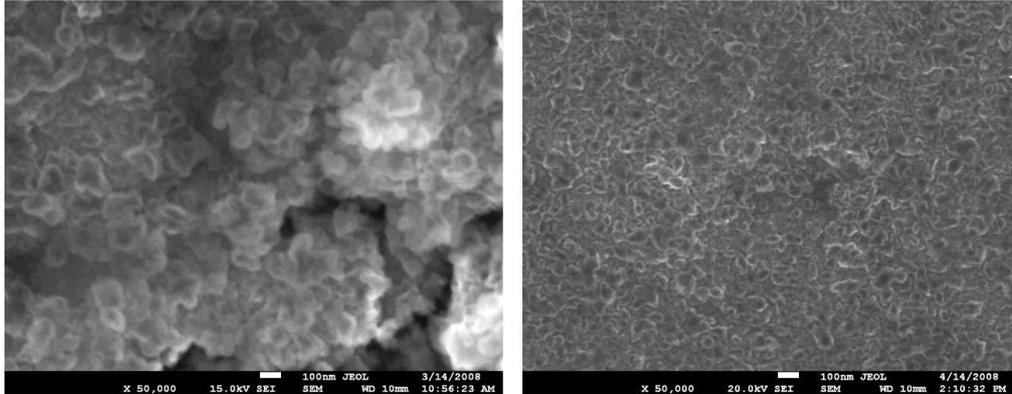


Figura 6.18: Confronto fra le dimensioni dei grani di un campione di magnesio drogato con niobio allo 0.6at.% (parte sinistra della figura) e di un campione di magnesio drogato con niobio al 4.8at.% (parte destra della figura), dopo 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Le barre sono relative a 100 nm in entrambe le figure.

6.4.2 Misure XRD

Le informazioni ottenute dalle misure XRD riguardano le fasi cristalline, l'orientazione e la dimensione dei grani ed il livello di stress presente nei film.

La dimensione media dei grani è stata calcolata mediante la formula di Scherrer

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6.2)$$

dove $k=0.89$, λ rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione impiegata (1.5406 \AA), mentre β è l'ampiezza a metà altezza (FWHM=Full Width at Half Maximum) del picco. Per l'Mg è stato utilizzato sempre il picco (002) che, in tutti i campioni, risulta essere sempre il più intenso a causa del fatto che la crescita del film avviene con l'asse c orientata ortogonalmente al substrato. I grani di magnesio sono quindi colonnari, con un'altezza confrontabile con lo spessore del film. I risultati ottenuti per la dimensione laterale media delle colonne di magnesio è riportata, per tutti i campioni analizzati, sia nella tabella 6.2, che nel grafico di figura 6.19. Si deve comunque no-

tare che vi sono diversi fattori che possono contribuire all'allargamento del picco di diffrazione, quali stress, difetti strutturali, etc... ed i valori ricavati costituiscono quindi delle stime di dimensione minima dei grani.

In base ai dati ottenuti, nei campioni "as deposited" la dimensione dei grani è risultata confrontabile; in seguito ai trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, il magnesio mostra una variazione sia nell'orientazione che nella dimensione dei grani cristallini. Quest'ultimo aspetto, in particolare, manifesta una correlazione con il contenuto di niobio presente nel film: tanto maggiore è la concentrazione di Nb tanto minori risultano le dimensioni finali dei grani di magnesio. Le modifiche sembrano inoltre avvenire principalmente nei primi due cicli, mentre nei successivi le dimensioni tendendo a raggiungere un valore stazionario.

Nei campioni non ciclati, indipendentemente dalla concentrazione di niobio, il film cresce con orientazione (001). Tale orientazione preferenziale tende a ridursi con l'aumentare del numero di cicli di assorbimento e desorbimento.

Per valutare la presenza di eventuali stress all'interno della matrice di magnesio è stata analizzata la differenza, $2\theta_m - 2\theta_n$, tra le posizioni angolari misurate e quelle nominali (riportate nelle tavole) per il picco Mg (002). I risultati ottenuti sono mostrati nella figura 6.20. Come si può notare, le differenze angolari calcolate risultano sempre positive, indice del fatto che il film è sempre soggetto ad uno stress di compressione. I valori relativi ai campioni non ciclati mostrano chiaramente come, aumentando la concentrazione di niobio all'interno della matrice di magnesio, si vadano ad incrementare gli stress. In seguito ai trattamenti di ciclaggio si osserva un parziale rilassamento degli stress, ma l'effetto è concentrato principalmente nei primi due cicli con la successiva tendenza a raggiungere un valore stazionario, dipendente dalla concentrazione di niobio.

L'evoluzione degli spettri XRD in funzione del numero di cicli verrà analizzata separatamente per le due concentrazioni di Nb prese in esame. Le

misure riportate per la dimensione media dei grani, per i composti diversi dal magnesio, si riferiscono al picco più intenso dello stesso, riscontrato nello spettro XRD del campione in oggetto.

Concentrazione at%	Numero di cicli				
	0	1	2	4	8
0.6	75	77	96	92	95
4.8	78	69	56	42	49

Tabella 6.2: *Dimensione media dei grani di magnesio per i campioni Mg+Nb0.6at% ed Mg+Nb4.8at.%, in funzione dei cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.*

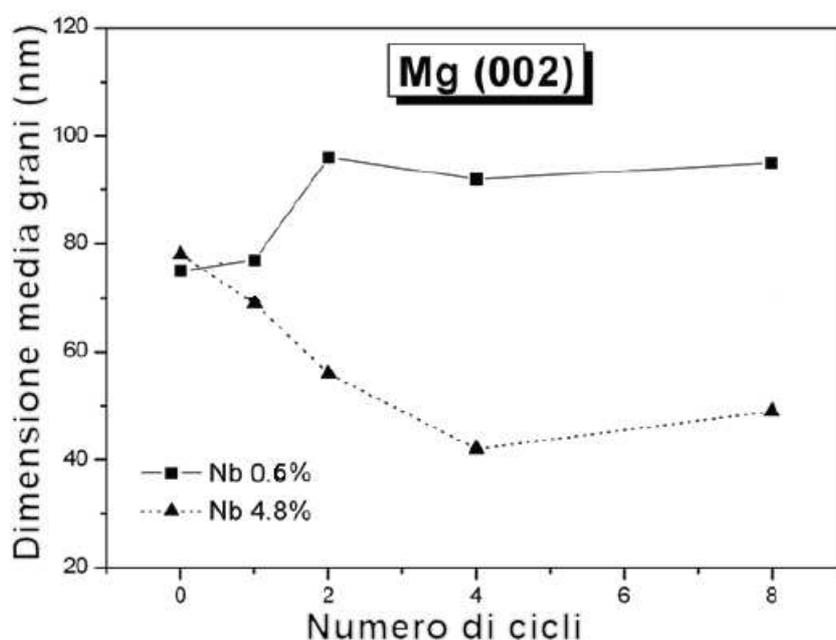


Figura 6.19: *Evoluzione della dimensione dei grani cristallini di magnesio per i campioni Mg+Nb0.6at% ed Mg+Nb4.8at.%, in funzione del numero dei cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.*

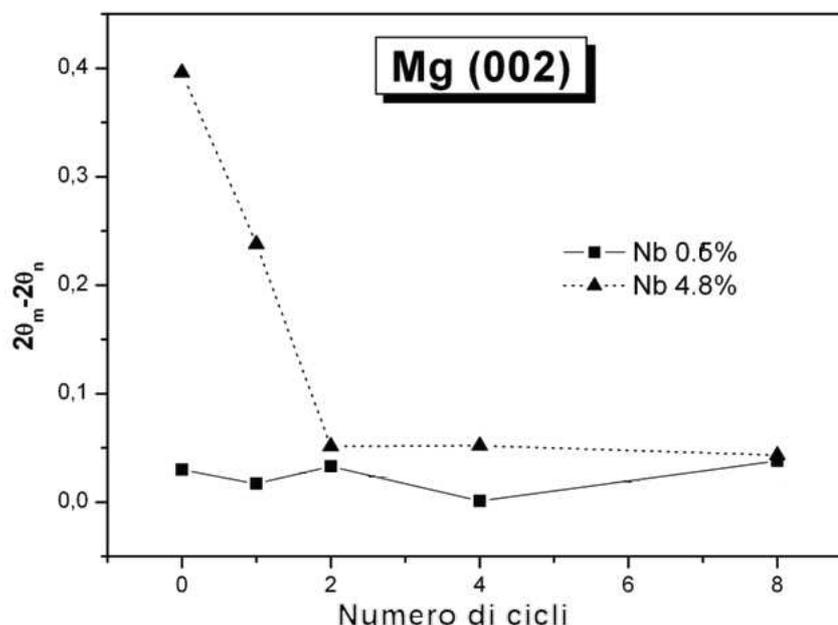


Figura 6.20: Evoluzione degli stress per campioni di magnesio con niobio a diverse concentrazioni (0.6at.% e 4.8at.%), in funzione del numero dei cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Magnesio drogato con niobio allo 0.6at.%

Il campione Mg+Nb 0.6at.% “as deposited” presenta un’orientazione (001); il palladio presente nella regione di superficie risulta poco cristallizzato, non si riscontra infatti l’esistenza del relativo picco in base ai valori riportati nelle tavole. In seguito al primo trattamento di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, si rileva la presenza d'idruro di magnesio MgH_2 , con dimensione dei grani dell'ordine di 120 nm e dell' Mg_6Pd , con gradi di circa 87 nm. Non si hanno evidenze della presenza di cluster di niobio, ma inizia a comparire un debole segnale relativo all' MgO (vedi figura 6.21).

Dopo il secondo ciclo si osserva la scomparsa dell' MgH_2 , mentre il picco dell' Mg_6Pd è ancora visibile, sebbene il composto stia iniziando a decomporsi. Il segnale dell' Mg_6Pd proviene dai primi 100-200 nm del campione, dove si ha un progressivo intermixing di Mg e Pd. Tale dato è stato verificato

su campioni composti da 200 nm di Mg e da un monolayer di Pd [Mazzoldi, Padova, private communication].

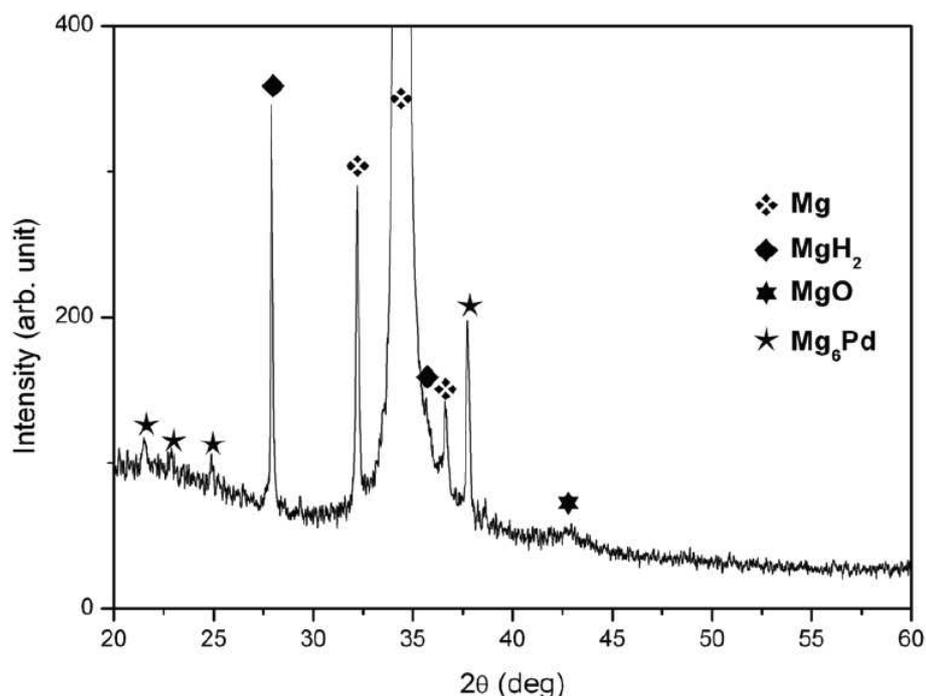


Figura 6.21: Spettro XRD di un campione di magnesio con niobio allo 0.6at.%, dopo il primo ciclo di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Inizia a vedersi un debole segnale legato all'Nb. Quest'ultimo è però ancora poco intenso ed una stima delle dimensioni dei grani risulta poco attendibile (dalla formula di Sherrer (eq. 6.2) si otterrebbe comunque un valore di 13 nm). È ancora presente un debole segnale relativo all'MgO.

Con il quarto ciclo l' Mg_6Pd risulta quasi completamente scomparso; il picco del niobio presenta un'allargamento rispetto al caso precedente, indice di un minor grado di cristallizzazione: con difficoltà si può stimare la presenza di cluster con dimensione dell'ordine dei 6 nm. Diventa inoltre più definito il picco associato all'MgO (figura 6.22).

Arrivando all'ottavo ciclo il picco dell' Mg_6Pd scompare completamente. Il segnale relativo al niobio è minore rispetto a quanto riscontrato dopo 4 cicli

ed una stima delle dimensioni dei grani non risulterebbe attendibile; appare ancora più definito il picco dell'MgO.

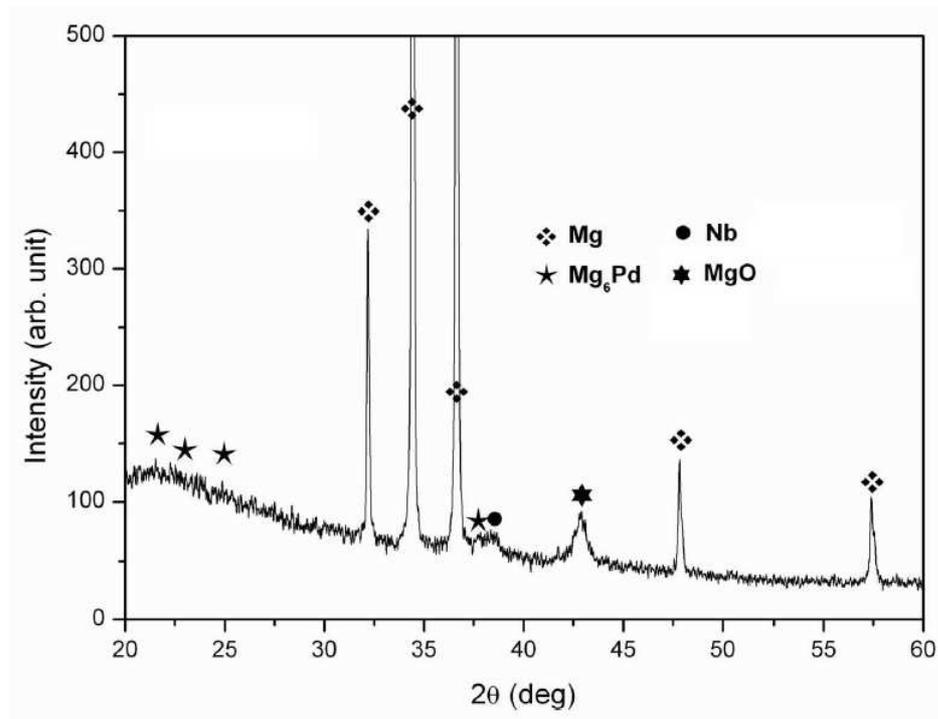


Figura 6.22: Spettro XRD di un campione di magnesio con niobio allo 0.6at.%, dopo quattro cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Un confronto degli spettri XRD dei campioni Mg+Nb 0.6at.%, in funzione del numero di cicli, è riportato in figura 6.23.

In base alle misure sopra esposte risulta evidente come, a seguito dei ciclaggi di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, il niobio si aggrega in forma di cluster. Si è inoltre osservato che, a partire dal primo ciclo, si inizia a vedere un segnale imputabile ad una fase MgO, che tende a divenire sempre più definito con il procedere dei cicli. Si può infine notare come lo spettro tenda progressivamente a quello di un materiale policristallino, come evidenziato dalla comparsa di nuovi picchi di riflessione del magnesio.

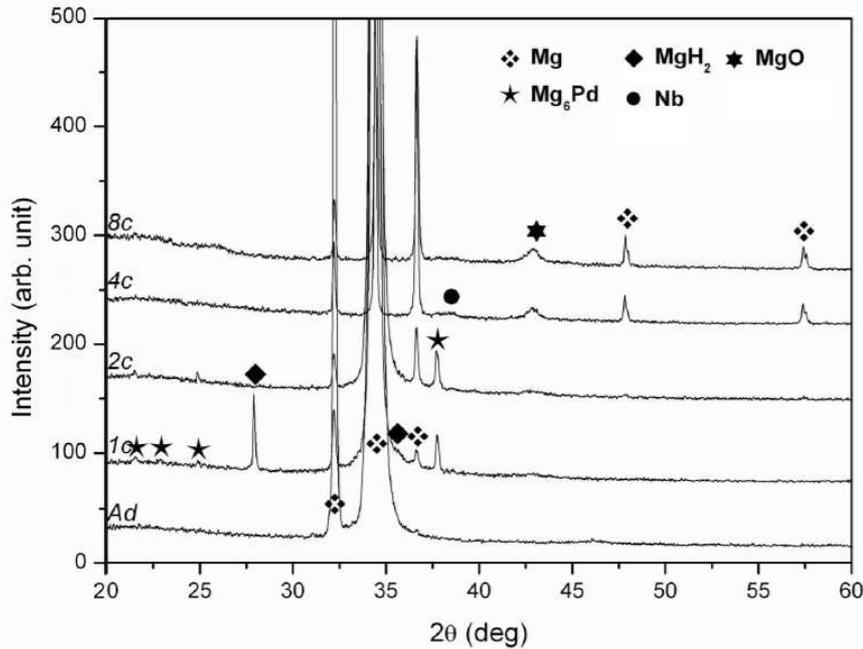


Figura 6.23: Spettri XRD di un campione di magnesio con niobio allo 0.6at.%, in funzione di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Magnesio drogato con niobio al 4.8at.%

Il campione Mg+Nb 4.8at.% “as deposited” presenta sempre l'orientazione (001). Si riscontra il picco relativo al Pd di superficie con grani dell'ordine degli 11 nm.

Con il primo ciclo si osserva, attorno ai 37° , un effetto di diffrazione molto allargato (vedi figura 6.24), dovuto alla sovrapposizione di tre picchi: Mg(101), $NbH_{0.89}$ ed Mg_6Pd ; sulla spalla di questo multipletto, a circa 38.5° , è inoltre possibile riscontrare un debole effetto riconducibile all'Nb. Dalla deconvoluzione dei picchi sono stati ottenuti valori delle dimensioni medie dei grani pari a 21 nm per l' Mg_6Pd ed a 9 nm per l' $NbH_{0.89}$.

Con due cicli si ha un'evoluzione del multipletto: il picco dell'Mg(101) (36.62°) è diventato più definito mentre la parte restante si è spostata verso angoli di diffrazione maggiori, ossia nella direzione prevista per il picco del niobio (110). I picchi di Mg_6Pd ed $NbH_{0.89}$ sono diventati invece pra-

ticamente indistinguibili. Inizia a comparire un debole segnale imputabile all'MgO.

A 4 cicli si osserva il picco dell'Nb (110) con dimensioni dei cluster di circa 10 nm e si ha un'intensificazione del picco relativo all'MgO (vedi figura 6.25).

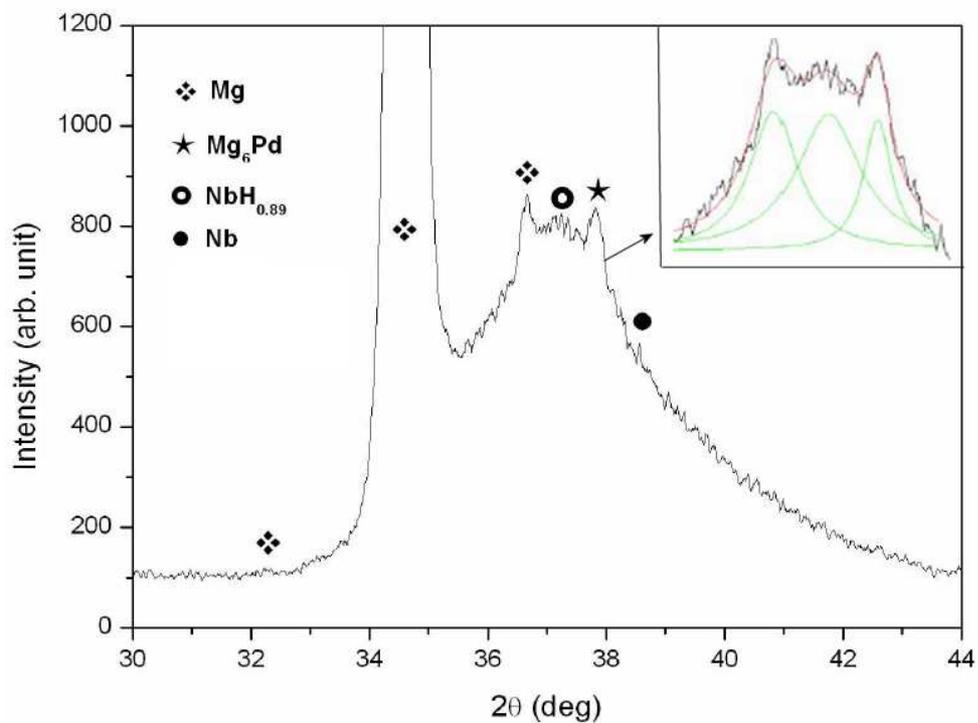


Figura 6.24: Spettro XRD di un campione di Mg+Nb4.8at.%, dopo il primo ciclo di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Si può notare il multipletto legato alla sovrapposizione dei tre picchi relativi ad Mg (101), NbH_{0.89} ed Mg₆Pd rispettivamente. Nell'inset riportato nell'angolo in alto a destra, è visibile la deconvoluzione dei picchi.

Per 8 cicli non si osservano variazioni di rilievo e le dimensioni dei cluster di Nb sono rimaste circa le stesse.

In figura 6.26 è stato riportato un confronto degli spettri XRD dei campioni Mg+Nb 4.8at.% in funzione del numero di cicli.

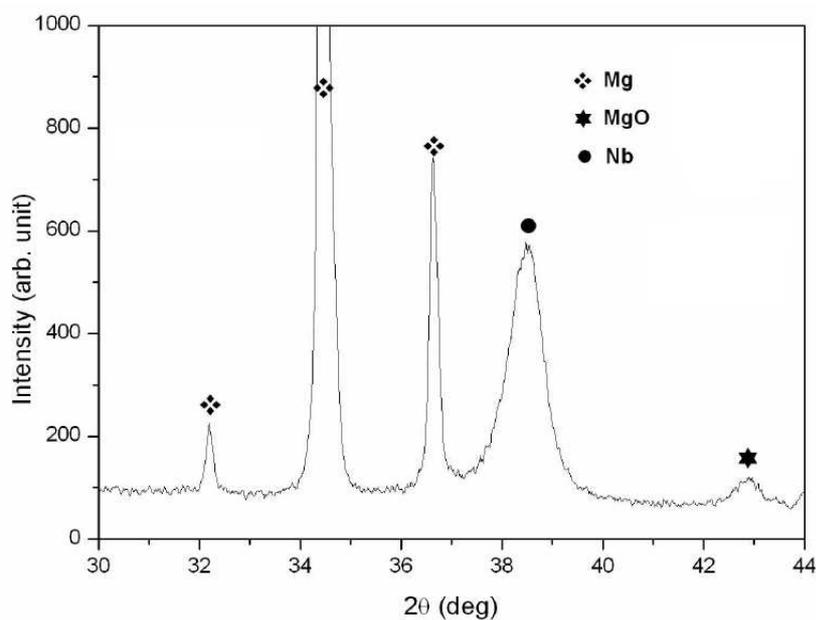


Figura 6.25: Spettro XRD di un campione di magnesio con niobio al 4.8at.%, dopo quattro cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

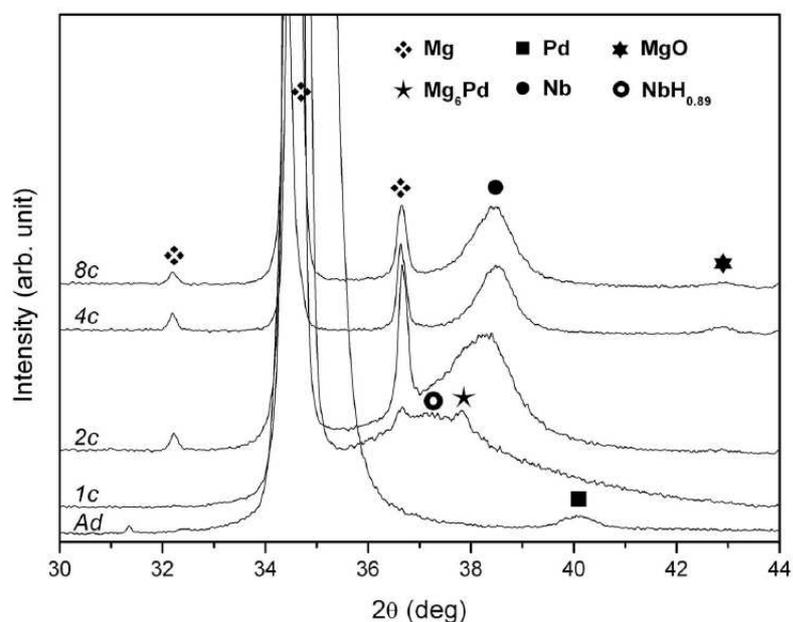


Figura 6.26: Spettri XRD di un campione di magnesio con niobio al 4.8at.%, in funzione di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Le misure XRD presentate nel corso del presente paragrafo, hanno quindi messo in luce la formazione di cluster di Nb in seguito ai cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, sia per basse che per alte concentrazioni di Nb. Al termine degli 8 cicli tali cluster hanno inoltre mostrato dimensioni simili per i campioni Mg+Nb0.6at.% ed Mg+Nb4.8at.%.

6.4.3 Misure PAS

Verranno inizialmente presi in esame i risultati ottenuti sui film “as deposited”. Tali misure consentono di ottenere una caratterizzazione dello stato di partenza dei campioni e di valutare come variano i difetti di volume aperto e le decorazioni chimiche, in relazione alle percentuali atomiche di niobio inserite nella matrice di magnesio.

Campioni “as deposited”

La presenza di difetti di tipo vacanza e cluster di vacanze, nonchè il loro intorno chimico, sono stati sondati mediante la combinazione delle tecniche positroniche DBS, CD-BS e lifetime

Un esempio di curva di parametri S e W in funzione dell'energia d'impiantazione, per un campione di magnesio “as deposited”, è mostrato in figura 6.27, dove sono stati riportati anche i fit delle curve, ottenuti mediante il programma VEPFIT. Come si può notare, la curva parte da un basso valore di S: tale effetto è connesso alla presenza dello strato superficiale di palladio, avente uno spessore di ~ 2 nm. Si ha quindi una salita monotona verso il valore relativo al bulk di magnesio. La lunghezza di diffusione ottenuta dal fit, L_+ , è di 25 nm, quindi notevolmente inferiore rispetto a quella trovata per un campione di magnesio privo di difetti (vedi §5.3.1).

Confrontando le curve S del campione di magnesio “as deposited” e di quelli drogati con lo 0.6at.% ed il 4.8at.% di niobio rispettivamente (vedi figura 6.28), è possibile notare che il livello di bulk non subisce variazioni

rilevabili. Quando il niobio è inserito in soluzione solida nel reticolo cristallino del magnesio (campioni “as deposited”), non si registrano quindi influenze significative sul valore assunto dal parametro S e neppure variazioni della lunghezza di diffusione, L_+ , fornita dal fit.

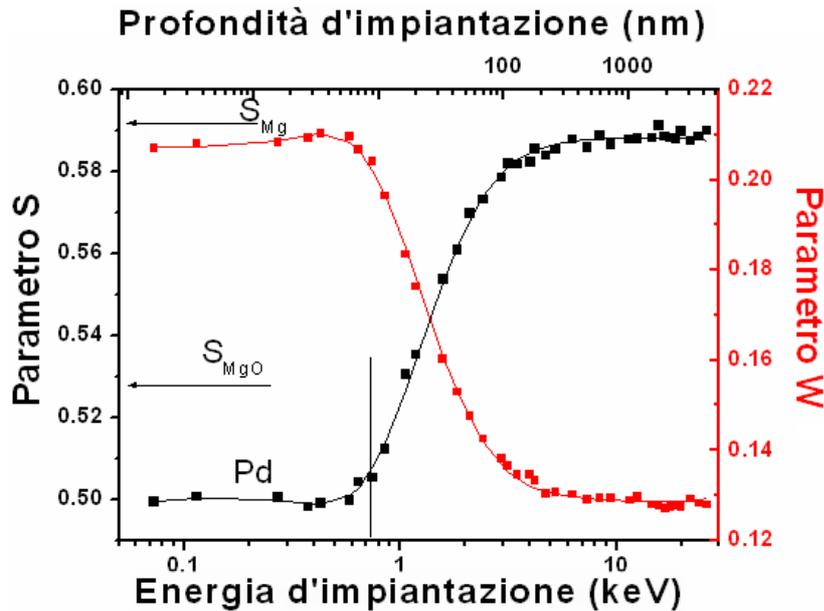


Figura 6.27: Curva relativa ai parametri S e W , in funzione dell'energia d'impiantazione, per un campione di magnesio prodotto per sputtering. Le linee continue indicano i fit realizzati mediante il programma VEPFIT. Sono inoltre indicati i valori di S relativi al bulk di magnesio ed all' MgO .

Andiamo ora ad esaminare i risultati forniti dalle misure lifetime. Notiamo innanzitutto che, per tutti i campioni “as deposited”, i tempi di vita e le relative intensità non hanno presentato variazioni significative per energie d'impiantazione superiori agli 8 keV (vedi figura 6.29), che corrispondono ad una profondità di circa 640 nm. Per profondità maggiori, i campioni risultano quindi omogenei e per ciascuna componente sono stati calcolati i valori medi presi tra 8 e 18 keV. I risultati ottenuti sono stati riportati in tabella 6.3.

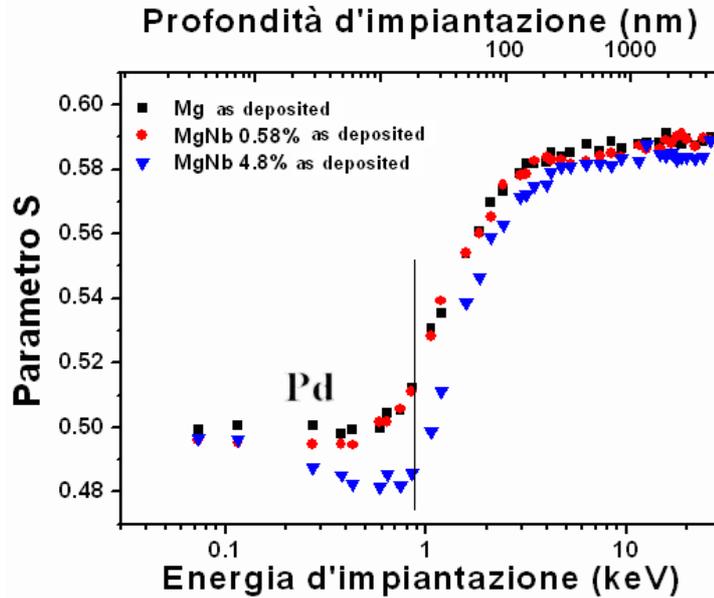


Figura 6.28: Confronto fra le curve di parametro S , in funzione dell'energia d'implantazione e della profondità d'implantazione, per campioni "as deposited" di magnesio puro e di magnesio drogato con niobio a due diverse concentrazioni (0.6at.% e 4.8at.%).

In tabella 6.4 sono inoltre presentati i valori dei tempi di vita del positrone per vacanze di diverse dimensioni presenti in magnesio. I dati teorici mostrati, sono stati forniti dal Professor Plazaola [6] (comunicazione privata), mentre i valori sperimentali si riferiscono al lavoro di Hautojärvi et al. [7]. I valori teorici sono solo indicativi dell'aumento del tempo di vita, τ , al crescere del numero di vacanze, ma non possono essere utilizzati come riferimento a questo stadio dei calcoli. Molto più accurate risultano essere le misure sperimentali e a queste ultime ci riferiremo in seguito per la discussione dei dati.

Il campione Mg+Nb4.8at% ha evidenziato due componenti. Quella più lunga, τ_3 , ha però un'intensità molto bassa, pari allo 0.5% e risulta quindi trascurabile. La componente dominante è τ_2 , con un'intensità del 99.5% ed un valore di 295ps, indice di un completo intrappolamento dei positroni in difetti di dimensioni superiori alla monovacanza (vedi tabella 6.4).

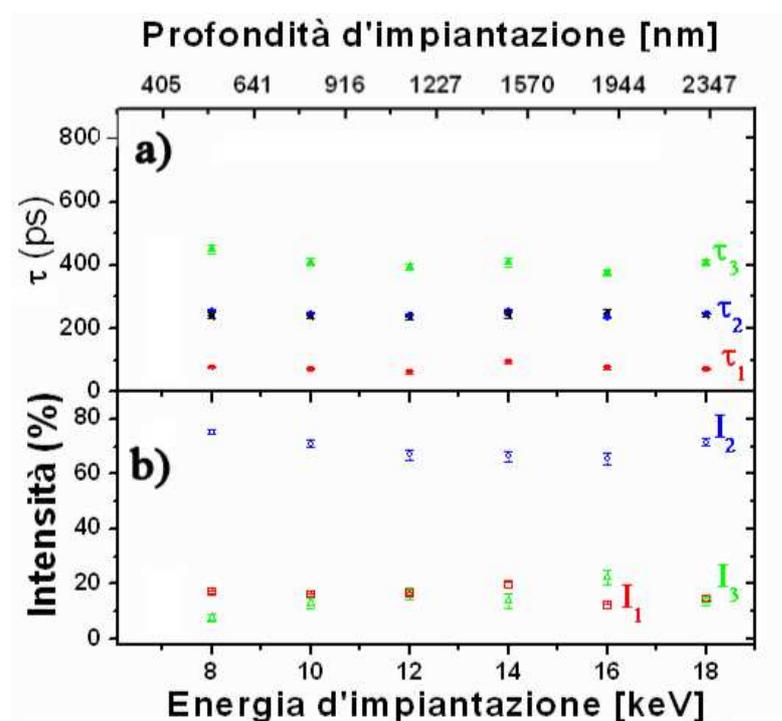


Figura 6.29: Misure lifetime in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone, per un campione di magnesio prodotto per sputtering. Sono riportati i tempi di vita medi (a) e le corrispondenti intensità (b). Si può notare come i tempi di vita e le relative intensità non presentino variazioni significative per energie d'impiantazione superiori agli 8 keV.

Campioni	τ_1	τ_2	τ_3	I_1	I_2	I_3
as deposited	(ps)	(ps)	(ps)	(%)	(%)	(%)
Mg puro	74±4	246±4	408 ±10	15.8±0.7	68.3 ±1.7	16.0 ±2.2
Mg+Nb 0.6at%	55 ±2	292±2	425±20	8.6 ±0.2	83.3 ±2.0	8.1 ±2.1
Mg+Nb 4.8at%	/	295±1	904±46	/	99.5±0.1	0.5±0.1

Tabella 6.3: Tempi di vita medi e relative intensità per campioni “as deposited” di magnesio puro e di magnesio drogato con diverse concentrazioni di niobio.

Nei campioni Mg ed Mg+Nb0.6at%, sono stati individuati tre distinti tempi di vita. In entrambi i casi la componente più breve presenta valori molto bassi, inferiori a quelli del magnesio bulk (~ 220 ps) ed è probabilmente connessa ad un bulk ridotto da effetti d'intrappolamento.

Numero di vacanze	τ_{th}^*	τ_{exp}^{**}
Bulk	230	220-225
1	293	255
2	316	/
3	330	/
4	345	/
7	356	/
19	360	/

Tabella 6.4: *Tempi di vita del positrone in funzione della dimensione della vacanza in Mg, derivanti da (*) calcoli teorici (private communication) e (**) misure sperimentali [7] rispettivamente.*

Nel campione Mg puro la seconda componente, τ_2 , presenta un valore di 246 ps e può essere associata ad un intrappolamento in monovacanze in Mg (vedi §5.2); l'intensità è del 68.3% e quindi piuttosto elevata. Nel campione Mg+Nb0.6at%, τ_2 è di 292 ps con un'intensità dell'83.3%; tale componente è quindi legata a difetti di dimensioni maggiori di una monovacanza e costituisce il canale principale di annichilazione.

La componente più lunga, τ_3 , ha un valore di 408 ps per Mg e 425 ps per Mg+Nb0.6at.% L'intensità è però quasi doppia e pari ad un 16%, per il magnesio puro. In base ai valori riportati in tabella 6.4, tempi di vita superiori ai 400 ps sono piuttosto elevati per vacanze in Mg e potrebbero quindi essere relativi ad aggregati di dimensioni notevoli (superiori alle 19

vacanze) o alla vicinanza di una diversa specie atomica che influenza i tempi di vita. In relazione a quest'ultimo aspetto andiamo ad analizzare i risultati delle misure in coincidenza.

Per valutare l'evoluzione del bulk di magnesio e minimizzare il contributo derivante dalla zona di superficie, le misure in coincidenza sono state eseguite ad un'energia d'impiantazione di 12 keV, corrispondente ad una profondità di circa $1.2 \mu\text{m}$.

In figura 6.30 sono state messe a confronto le misure CD-BS relative alle tre serie di campioni "as deposited". La forma delle curve è indicativa della presenza di decorazioni. Nel caso del magnesio puro l'effetto è più accentuato e si osserva la comparsa di un debole picco. Vista l'assenza di niobio in questo campione il picco può essere attribuito esclusivamente ad un contributo dell'ossigeno. Nei campioni drogati con niobio, la presenza di decorazioni è meno evidente (in particolare nel campione con percentuali atomiche di Nb maggiori) e queste ultime potrebbero essere associate sia all'ossigeno che al niobio. In linea di principio, la posizione del picco costituisce un fattore discriminante per identificare la specie atomica localizzata in prossimità del sito di annichilazione. Misure in coincidenza eseguite su ossido di magnesio (vedi §5.3.1) e su un monocristallo di niobio hanno però mostrato una sovrapposizione delle posizioni dei picchi (le misure sono state riportate in figura 6.31), fattore che ha reso proibitiva un'attribuzione basata su tale criterio.

La profondità delle curve in coincidenza, per energie gamma superiori ai 514 keV, tende a diventare progressivamente più accentuata con l'aumento della concentrazione di niobio nel film. Curve più profonde sono connesse a difetti di maggiori dimensioni e questa osservazione è compatibile con l'andamento del tempo di vita τ_2 discusso in precedenza (vedi tabella 6.3).

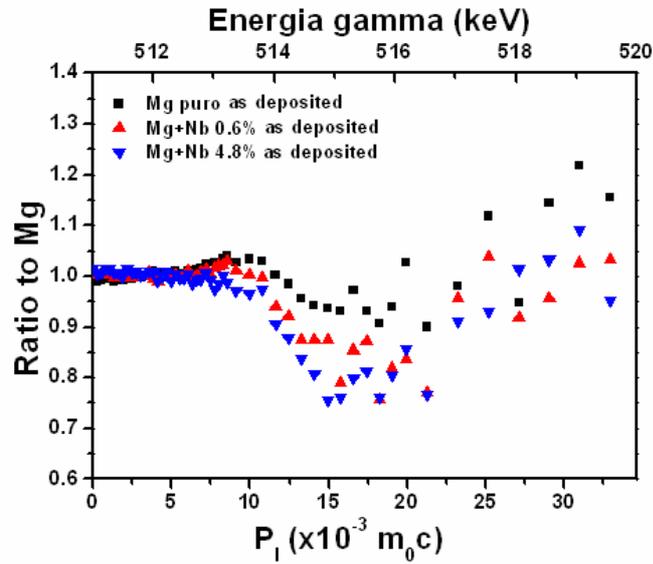


Figura 6.30: Curve in coincidenza relative ad un campione di magnesio prodotto per sputtering. Le curve sono state misurate ad un'energia di 12 keV e rapportate ad un monocristallo di magnesio. P_l è il momento posseduto dalla coppia elettrone-positrone espresso come $P_l = 2 \cdot [(E_\gamma - 511)/511 \text{keV}]$.

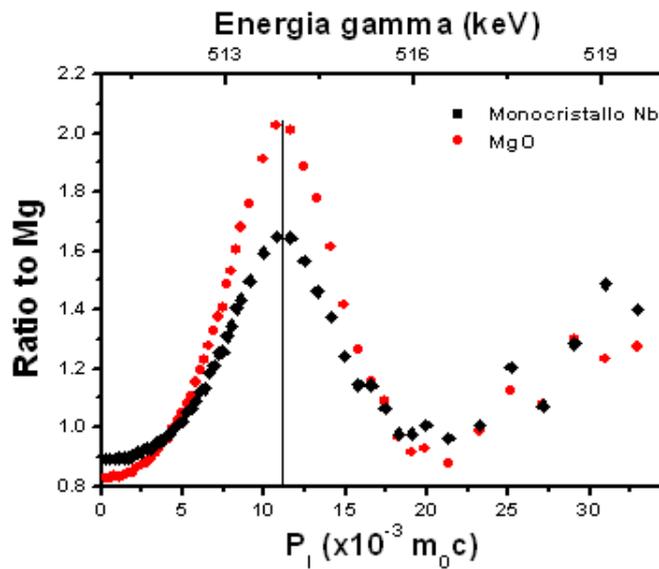


Figura 6.31: Curve in coincidenza, rapportate ad un monocristallo di magnesio, relative all'MgO misurato sulla superficie del monocristallo di magnesio (vedi §5.3.1) e ad un monocristallo di niobio. P_l è il momento posseduto dalla coppia elettrone-positrone espresso come $P_l = 2 \cdot [(E_\gamma - 511)/511 \text{keV}]$.

Campioni ciclati

Nel paragrafo precedente è stata descritta la condizione di partenza dei sistemi di magnesio e di magnesio drogato con due diverse concentrazioni di niobio (0.6at.% e 4.8at.%). E' stata quindi ottenuta una caratterizzazione dei difetti di tipo vacanza presenti nei campioni in termini di dimensioni, concentrazione ed eventuale presenza di decorazioni chimiche. Nel successivo paragrafo verranno quindi prese in esame le modificazioni apportate al sistema in seguito ai trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Tutte misure in coincidenza di seguito riportate sono state eseguite ad un'energia d'impiantazione di 12 keV, corrispondente ad una profondità d'impiantazione di $\sim 1.2 \mu\text{m}$ (vedi §6.4.3) e rapportate al monocristallo di magnesio.

Analogamente a quanto osservato per i film "as deposited", anche per tutti i campioni ciclati, senza eccezioni, le misure lifetime hanno evidenziato valori di tempi di vita e relative intensità pressochè costanti per energie d'impiantazione superiori agli 8 keV. Nelle successive discussioni verranno quindi utilizzati dei valori medi calcolati tra 12 e 18 keV. Tutti i campioni hanno inoltre mostrato la comparsa di una vita lunga, dai 948 ai 3914 ps. Quest'ultima presenta un'intensità che arriva al massimo ad un 2.1% e che crescere con l'aumentare del numero di cicli ed è maggiore nei campioni con niobio rispetto a quelli di magnesio puro. Tale componente è stata quindi attribuita alla formazione di o-Ps (con annichilazione via pick-off) in crepe o microvuoti creati a seguito dei cicli.

Le tre tipologie di campioni prese in esame nel presente lavoro: Mg, Mg+Nb0.6at.% ed Mg+Nb4.8at.% verranno analizzate separatamente, al fine di valutare come ciascun sistema si evolve in funzione dei cicli. Verrà poi effettuata una comparazione dello stato finale raggiunto dalle tre famiglie di campioni.

In relazione ai film di magnesio puro, le curve di parametro S in funzione

dell'energia d'impiantazione, non hanno mostrato variazioni significative del valore di bulk in relazione al numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. In figura 6.32 è riportato, a titolo di esempio, un confronto tra le curve S di un campione Mg "as deposited" e di un campione Mg ciclato due volte. È possibile notare un innalzamento del valore di S nella regione di superficie. Tale effetto è indicativo di un deterioramento del layer superficiale di palladio, che implica anche una maggiore esposizione del film di magnesio all'ossidazione. È bene sottolineare che il processo ossidativo del magnesio è molto rapido, ma tende ad arrestarsi dopo la formazione di uno strato di MgO dello spessore di 20-50 nm [8]. Il processo d'ossidazione può quindi proseguire solo se vengono esposte nuove superfici di materiale (Mg non ossidato).

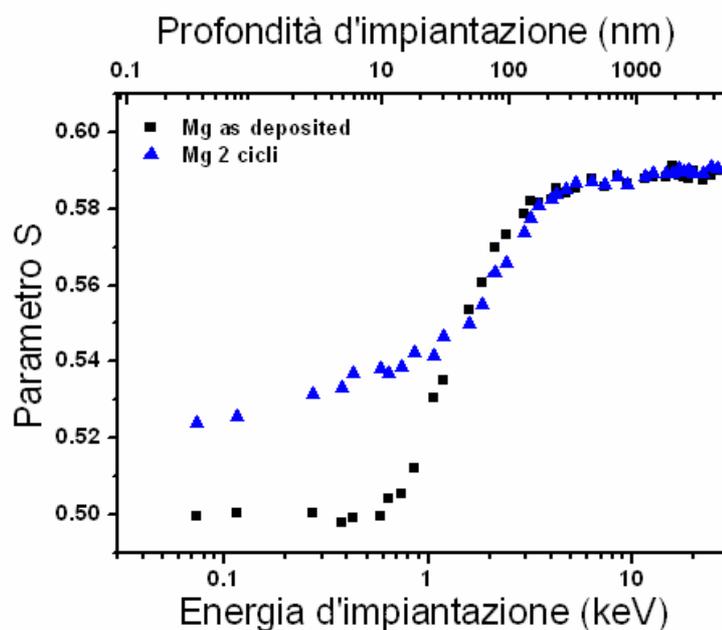


Figura 6.32: Confronto fra le curve di parametro S in funzione dell'energia e della profondità d'impiantazione, per un campione di magnesio (■) "as deposited" e (▲) sottoposto a due cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

In relazione alle misure in coincidenza, in figura 6.33 sono state messe a confronto le curve relative ad un campione di magnesio puro, sottoposto

ad un diverso numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (0, 1, 2, 4 e 8). Come osservato nel §6.4.3, il campione "as deposited" è caratterizzato dalla presenza di un picco, indice dell'esistenza di decorazioni chimiche. A seguito dei primi due cicli, la forma della curva non subisce variazioni sostanziali, ma si osserva una variazione dell'intensità del picco, che tende ad aumentare in seguito al primo ciclo e quindi ad abbassarsi (secondo ciclo). Con quattro cicli il picco risulta completamente scomparso e la curva indica la presenza di vacanze non decorate. Per otto cicli la curva tende quindi ad avvicinarsi a quella del monocristallo di magnesio e questo va connesso ad una riduzione dei difetti presenti nel materiale.

Le misure CD-BS hanno quindi evidenziato la tendenza ad una progressiva scomparsa del segnale relativo alla decorazione ossigeno.

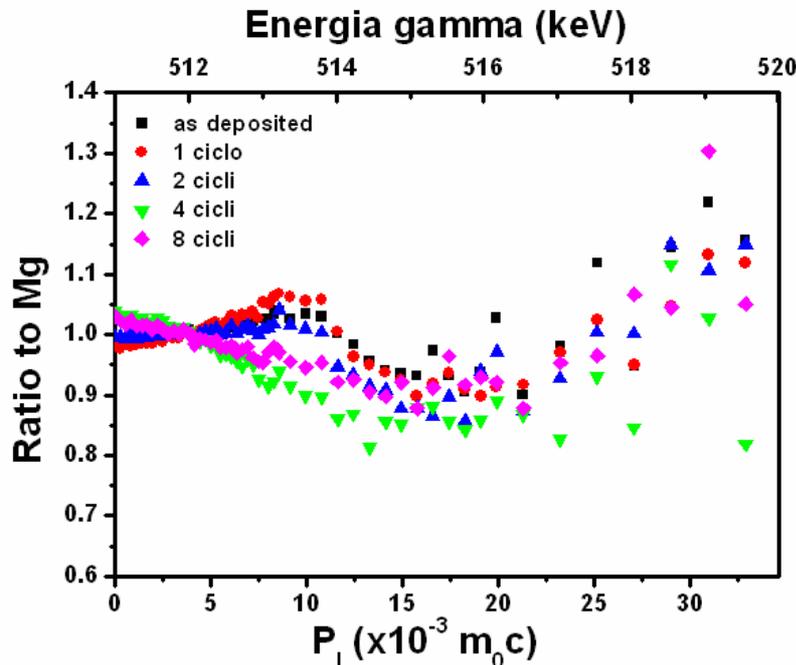


Figura 6.33: Curve in coincidenza misurate a 12 keV e rapportate ad un monocristallo di magnesio, relative ad un campione di magnesio sottoposto ad un diverso numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (0, 1, 2, 4, 8).

Prendiamo ora in esame i risultati forniti dalle misure lifetime.

In figura 6.34 è mostrata l'evoluzione dei tempi di vita e delle relative intensità per un campione di magnesio puro, in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. I valori numerici sono stati inoltre riportati in tabella 6.5. Come accennato in precedenza, nei campioni ciclati compare un tempo di vita molto lungo, τ_3 , correlato alla formazione di o-Ps. Il valore di quest'ultimo, con intensità $<1\%$, è stato riportato in tabella per completezza, ma non è stato inserito nel grafico e non verrà preso in esame nella discussione dei dati.

Come si può notare dalla figura 6.34, il primo ciclo induce delle variazioni significative dei difetti presenti inizialmente nel campione. Il magnesio "as deposited" è caratterizzato da una vita di 246 ps con un'intensità di $\sim 68.3\%$ e da due vite con intensità comparabile ($\sim 16\%$), di 74 e 408 ps rispettivamente. In seguito al primo ciclo si osserva un incremento del tempo di vita τ_1 , che arriva ad un valore di 160 ps, comunque inferiore a quello del magnesio bulk, con un'intensità di $\sim 37\%$. La componente τ_2 è la più intensa ($\sim 62\%$) ed ha un valore di 360 ps, che può essere associato alla presenza di cluster di vacanze. Il primo ciclo ha quindi l'effetto di produrre un'incremento della dimensione dei difetti: mentre il campione "as deposited" è costituito da una prevalenza di monovacanze ed una minoranza di loro aggregati, il campione ciclati è caratterizzato da una predominanza di cluster di vacanze.

I cicli successivi non producono cambiamenti significativi nei valori dei tempi di vita; il trend è comunque quello di un progressivo incremento delle vite: τ_1 passa da 160 a 178 ps, mentre τ_2 va da 360 a 383 ps. Variazioni significative sono state invece riscontrate nelle intensità: aumenta l'intensità della vita più breve, passando da un 32 ad un 50.51% e contemporaneamente cala quella della vita più lunga, passando da un 68.3 ad un 49%.

Sul magnesio puro l'effetto dei cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno è quindi quello di una progressiva riduzione del numero dei cluster

di vacanze a favore di difetti di dimensioni minori.

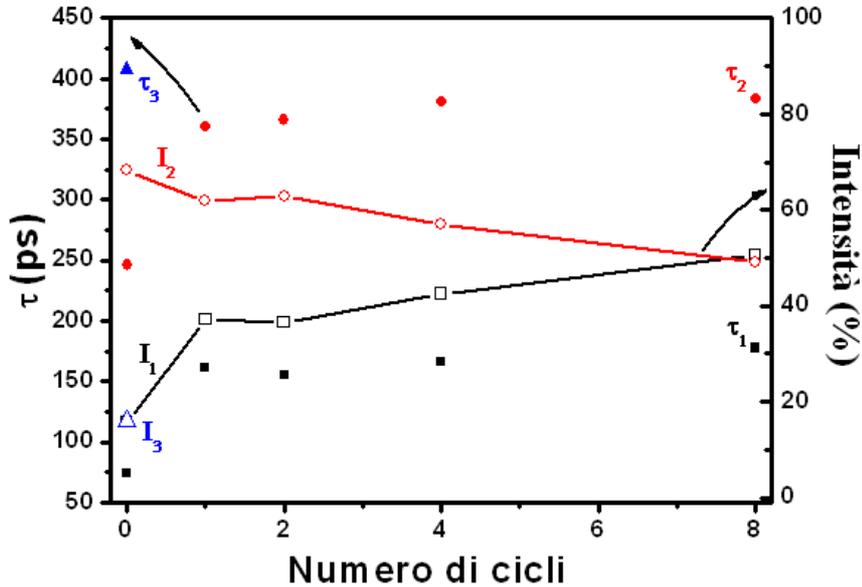


Figura 6.34: Confronto dei tempi di vita e delle relative intensità per un campione di magnesio puro in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)
Mg as deposited	74±4	246±4	408±10	15.8 ±0.7	68.3 ±1.7	16.0 ±2.2
Mg 1 ciclo	160±3	360±2	2327±72	37.2±0.9	61.9±0.9	0.9±0.1
Mg 2 cicli	156±3	366±2	2429±118	36.5±0.8	62.9±0.8	0.6±0.1
Mg 4 cicli	167±2	381±2	3934±129	42.5±0.7	57.0±0.7	0.5±0.1
Mg 8 cicli	178±2	383±2	3010±151	50.5±0.8	49.0±0.8	0.5±0.1

Tabella 6.5: Tempi di vita medi e relative intensità per campioni magnesio sottoposti a 0, 1, 2, 4 ed 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno rispettivamente.

Vediamo quindi cosa accade nei sistemi drogati con niobio.

In relazione ai campioni Mg+Nb0.6at.% (bassa concentrazione di niobio), a differenza di quanto riscontrato nel magnesio puro, le curve S mostrano

un'evoluzione del valore di bulk in funzione dei trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno. Come si può notare in figura 6.35, i primi cicli producono un aumento del valore di S, che arriva ad un livello massimo dopo il secondo ciclo. Con 4 ed 8 cicli si verifica invece l'effetto opposto ed il valore di S cala sensibilmente.

L'aumento di S può essere correlato alla formazione di aggregati di vacanze nel campione (vedi misure su foil di magnesio riportate nel §5.3.2). In relazione all'abbassamento, sia l'ossigeno che il niobio hanno valori di S più bassi rispetto a quelli del magnesio e l'effetto potrebbe essere attribuito ad entrambi.

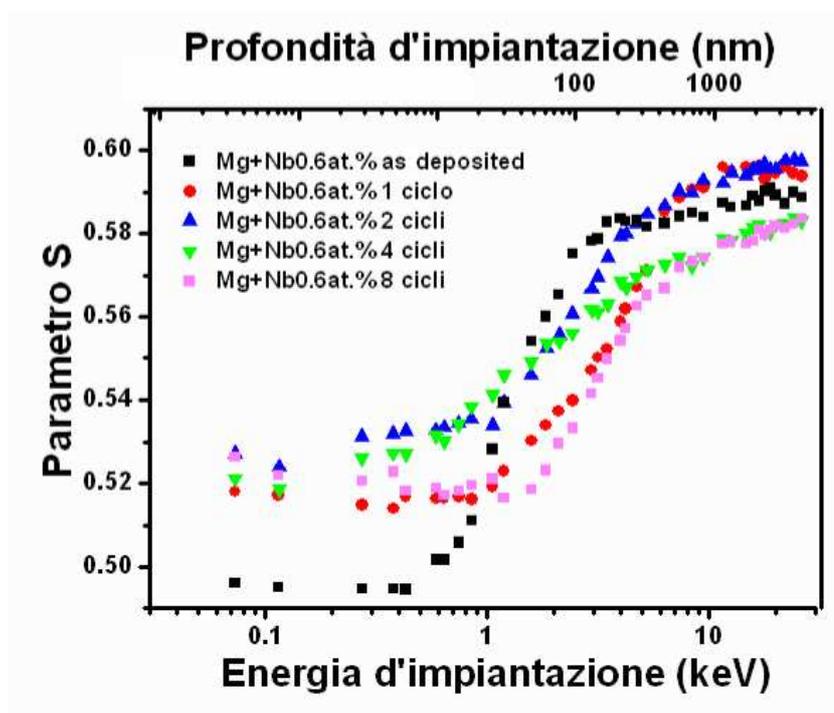


Figura 6.35: Confronto fra le curve di parametro S in funzione dell'energia e della profondità d'impiantazione, per campioni Mg+Nb0.6at.%, in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Anche le misure in coincidenza, mostrate in figura 6.36, evidenziano un andamento diverso rispetto a quanto riscontrato nel caso del magnesio puro. Come osservato nel corso del §6.4.3, il campione Mg+Nb0.6at.% "as deposi-

ted” mostra la presenza di una decorazione. In seguito al primo ciclo la forma della curva rimane pressochè invariata. Con il secondo ciclo si verifica invece un cambiamento significativo, con una completa scomparsa delle decorazioni ed una curva molto profonda che indica la presenza di aggregati di vacanze. Con quattro cicli si verifica un nuovo effetto, ossia la comparsa di un picco molto intenso. Quest’ultimo si osserva anche dopo 8 cicli anche se l’intensità risulta leggermente minore. Confrontando questo andamento con le curve S mostrate in precedenza (vedi figura 6.35), si può notare una corrispondenza fra l’innalzamento della curva S e la presenza di cluster di vacanze e tra l’abbassamento della curva S e la presenza dei picchi.

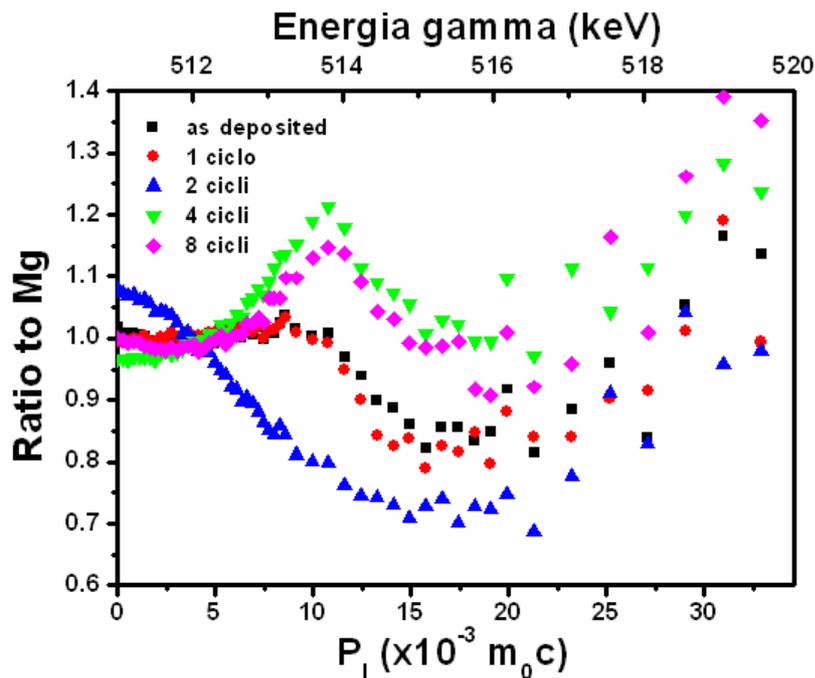


Figura 6.36: Curve in coincidenza misurate a 12 keV e rapportate ad un monocristallo di magnesio, relative ad un campione Mg+Nb0.6at.%, sottoposto ad un diverso numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (0, 1, 2, 4, 8).

Come osservato nel paragrafo §6.4.2, le misure XRD hanno evidenziato che, in seguito a 4 ed 8 cicli, nel film sono presenti sia una fase MgO, che

cluster di niobio. E' inoltre probabile che via sia una parte d'ossigeno ancora distribuito nella matrice di magnesio e che potrebbe decorare cluster di vacanze. Non vi sono quindi elementi discriminanti per effettuare un'associazione dei picchi ad un contributo dell'ossigeno piuttosto che ad uno del niobio.

Le misure lifetime relative al campione Mg+Nb0.6at.%, in funzione del numero di cicli, sono mostrate in figura 6.37. I valori numerici sono stati inoltre riportati in tabella 6.6. In base a quanto osservato nel §6.4.3 i campioni Mg+Nb0.6at.% "as deposited" sono caratterizzati principalmente da una componente τ_2 di 292 ps con un'intensità dell'83.3%, associata a difetti di volume aperto di dimensioni superiori alla monovacanza. Vi sono poi due componenti d'intensita comparabile, pari a $\sim 8\%$, associate ad una vita molto breve (55 ps) e ad una superiore ai 400 ps, relative ad un bulk ridotto da effetti d'intrappolamento e ad aggregati di vacanze di grandi dimensioni rispettivamente. In seguito al primo ciclo, l'effetto è simile a quello osservato nel magnesio puro: il tempo di vita breve aumenta, arrivando a 94 ps, mentre al posto delle altre due componenti ne compare una sola con un tempo di vita intermedio, pari a 345 ps. Quest'ultima è relativa a cluster di vacanze e presenta un'intensità molto elevata, pari al 79.4%.

I cluster di vacanze che si vengono a creare nel campione Mg+Nb0.6at.%, in seguito al primo ciclo di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, non hanno dimensione superiore a quella riscontrata nel magnesio puro, ma presentano un'intensità più elevata.

Con il secondo ciclo i tempi di vita e le relative intensità non subiscono variazioni di rilievo. Con 4 ed 8 cicli si osserva invece un progressivo incremento di entrambe le vite e la tendenza ad un'inversione delle intensità, con un aumento di quella associata alla vita più breve ed una riduzione di quella associata alla vita più lunga (cluster di vacanze).

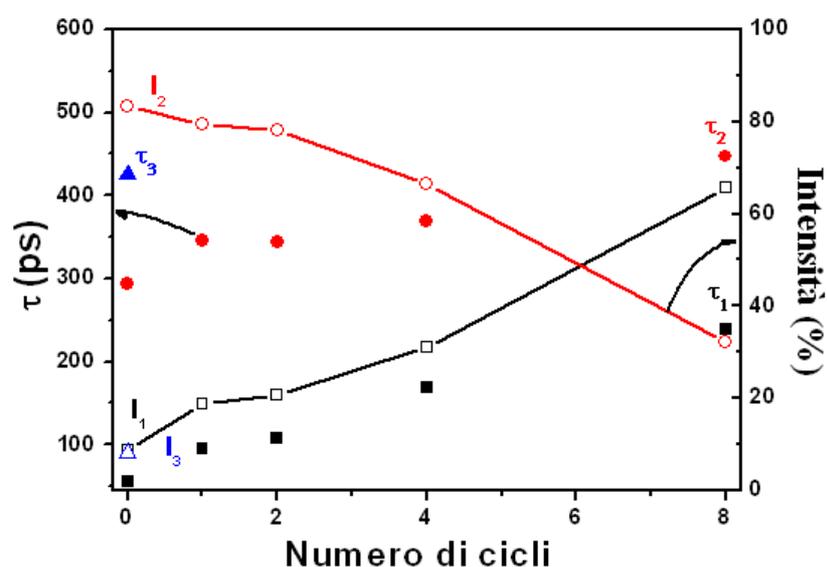


Figura 6.37: Confronto dei tempi di vita e delle relative intensità per un campione $Mg+Nb0.6at.\%$, in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)
$Mg+Nb0.6at.\%$ as deposited	55 ± 2	292 ± 2	425 ± 20	8.6 ± 0.2	83.3 ± 2.0	8.1 ± 2.0
$Mg+Nb0.6at.\%$ 1 ciclo	94 ± 2	345 ± 2	948 ± 34	18.6 ± 0.3	79.4 ± 0.2	2.0 ± 0.2
$Mg+Nb0.6at.\%$ 2 cicli	107 ± 3	345 ± 1	1310 ± 44	20.6 ± 0.4	78.3 ± 0.3	1.2 ± 0.1
$Mg+Nb0.6at.\%$ 4 cicli	168 ± 4	369 ± 3	1951 ± 43	31.0 ± 1.1	66.4 ± 1.1	2.6 ± 0.1
$Mg+Nb0.6at.\%$ 4 cicli	238 ± 2	447 ± 2	3313 ± 20	65.7 ± 0.2	32.2 ± 2.0	2.1 ± 0.1

Tabella 6.6: Tempi di vita medi e relative intensità per campioni di $Mg+Nb0.6at.\%$, sottoposti a 0, 1, 2, 4 ed 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno rispettivamente.

Aumentando la concentrazione di niobio nel campione (Mg+Nb4.8at.%), le curve di parametro S, mostrate in figura 6.38, seguono un andamento analogo a quanto riscontrato per le basse concentrazioni. I primi due cicli portano ad un aumento del valore di S, mentre il quarto e l'ottavo ciclo inducono un sensibile calo di tale parametro. L'intensità della variazione non ha tuttavia mostrato differenze significative tra il campione con bassa ed alta concentrazione di niobio.

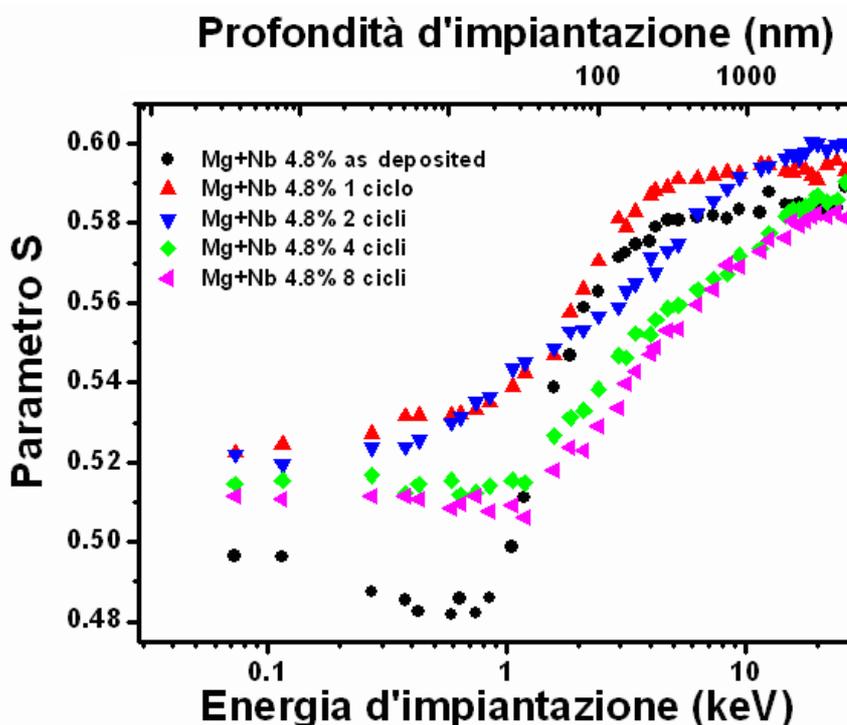


Figura 6.38: Confronto fra le curve di parametro S in funzione dell'energia e della profondità d'impiantazione, per campioni Mg+Nb4.8at.%, in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Le misure in coincidenza effettuate sui campioni Mg+Nb4.8at.%, in funzione del numero di cicli, sono mostrate in figura 6.39. Come si può notare, anche in questo caso l'andamento è analogo a quello riscontrato nei campioni con bassa concentrazione di niobio. In seguito ai primi due cicli scompaiono le decorazioni e si osservano delle curve relative ad aggregati di vacanze; con

il quarto ciclo si ha invece la comparsa di un picco, che è presente ancora dopo 8 cicli, anche se la sua intensità tende a ridursi.

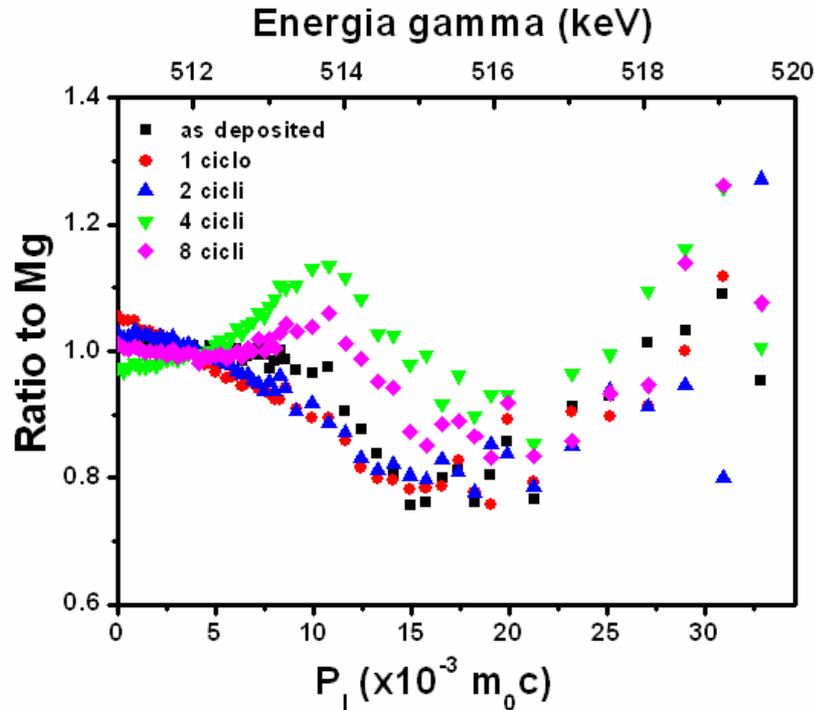


Figura 6.39: Curve in coincidenza misurate a 12 keV e rapportate ad un monocristallo di magnesio, relative ad un campione Mg+Nb4.8at.% sottoposto ad un diverso numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno (0, 1, 2, 4, 8).

Le misure lifetime relative al campione Mg+Nb4.8at.% in funzione del numero di cicli, sono mostrate in figura 6.40. I valori numerici sono stati inoltre riportati in tabella 6.7.

Come osservato nel paragrafo 6.4.3 lo stato di partenza del sistema si presentava molto diverso rispetto ai campioni Mg ed Mg+Nb0.6at.%. Nel campione “as deposited” è stata evidenziata la presenza di due vite, ma la seconda presenta un'intensità trascurabile, pari allo 0.5%. La componente dominante, τ_1 , ha un valore di 295 ps ed è quindi connessa a difetti di dimensioni maggiori di una monovacanza. In seguito al primo ciclo si trovano una vita τ_1 , confrontabile con quella del campione “as deposited” e con intensità

del 74.5%, ed una vita τ_2 molto più elevata (478 ps) e di minore intensità (24.3%). Il primo ciclo ha quindi l'effetto di indurre la creazione di aggregati di vacanze.

Il secondo ciclo, a differenza dei campioni precedentemente esaminati, apporta delle variazioni significative al sistema. Entrambe le vite subiscono un netto calo, τ_1 passa da 284 a 199 ps, mentre τ_2 va da 478 a 412 ps. In relazione alle intensità, si verifica un notevole aumento di quella relativa alla vita lunga, che arriva ad un 59.4%, mentre cala l'intensità della vita breve. Il secondo ciclo produce quindi una riduzione delle dimensioni dei cluster, ma anche un notevole incremento dell'intrappolamento in tali tipologie di difetti. Si osservi che questa rilevante variazione dei difetti nei primi due cicli corrisponde ad un rilassamento degli stress all'interno del film, come evidenziato dalle misure XRD (vedi figura 6.20).

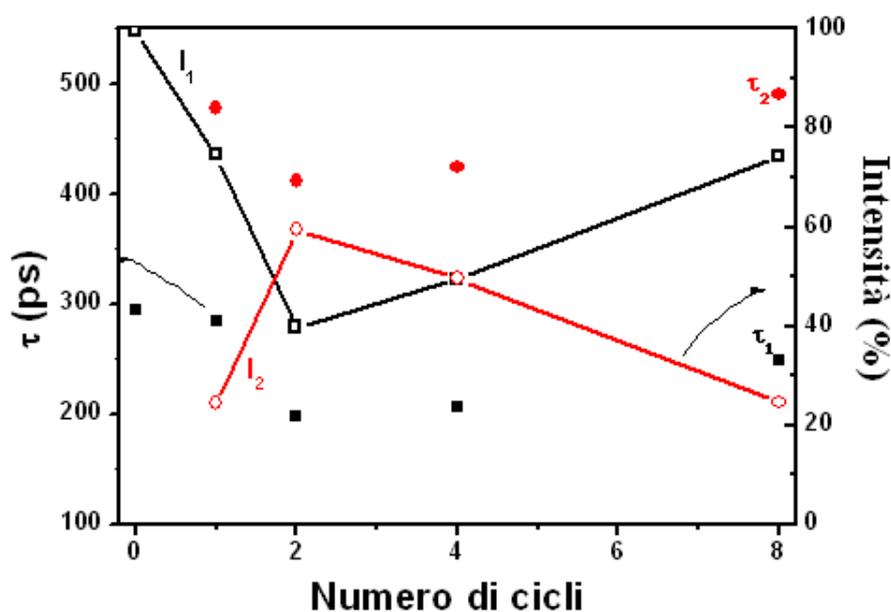


Figura 6.40: Confronto dei tempi di vita e delle relative intensità per un campione Mg+Nb4.8at.%, in funzione del numero di cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Con i successivi cicli il trend diventa confrontabile con quello osservato

per i campioni Mg ed Mg+Nb0.6at.‰: le vite subiscono variazioni minime e tendono ad un leggero aumento, mentre le due intensità si invertono. Questo effetto è particolarmente marcato nel campione con alta concentrazione di niobio, che mostra perciò un'elevata riduzione dell'intrappolamento in cluster di vacanze, favorendo quello in difetti di minori dimensioni.

	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)
Mg+Nb4.8at.‰ as deposited	/	295±1	904±46	/	99.5±0.1	0.5±0.1
Mg+Nb4.8at.‰ 1 ciclo	284±3	478±9	3914±65	74.5±1.9	24.3±1.9	1.2±0.1
Mg+Nb4.8at.‰ 2 cicli	199±4	412±4	1941±90	39.6±1.4	59.4±1.3	1.0±0.1
Mg+Nb4.8at.‰ 4 cicli	207±3	425±5	2032±112	49.4±1.4	49.5±1.4	1.1±0.1
Mg+Nb4.8at.‰ 8 cicli	249±2	491±7	2888±94	74.3±1.1	24.5±1.1	1.2±0.1

Tabella 6.7: *Tempi di vita medi e relative intensità per campioni di Mg+Nb4.8at.‰, sottoposti a 0, 1, 2, 4 ed 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno rispettivamente.*

Dopo aver caratterizzato l'evoluzione dei vari sistemi in funzione dei cicli andiamo a confrontare lo stato finale (dopo 8 cicli di assorbimento e desorbimento) presente nelle tre diverse tipologie di campioni prese in esame. In tale condizione le cinetiche hanno raggiunto la stazionarietà e risultano molto più veloci per i campioni drogati con niobio, in particolari per quelli con elevate concentrazioni di tale catalizzatore (vedi §6.4.1).

Le curve di parametro S hanno mostrato che il campione di magnesio puro presenta un livello di bulk confrontabile con quello del campione Mg "as deposited". Nei campioni drogati con niobio è stato invece riscontra-

to un marcato abbassamento dell'S; l'entità del calo non mostra però una dipendenza dalla concentrazione di niobio inserita nel film.

In relazione alle misure CD-BS, un confronto delle curve ottenute per le tre tipologie di campioni, dopo 8 cicli, è mostrata in figura 6.41. Nel film di magnesio puro si hanno vacanze prive di decorazioni, mentre i campioni con niobio sono caratterizzati dalla presenza di un picco, che può essere correlato sia all'ossigeno che al niobio. Il picco risulta inoltre più intenso per il film con concentrazioni di niobio inferiori.

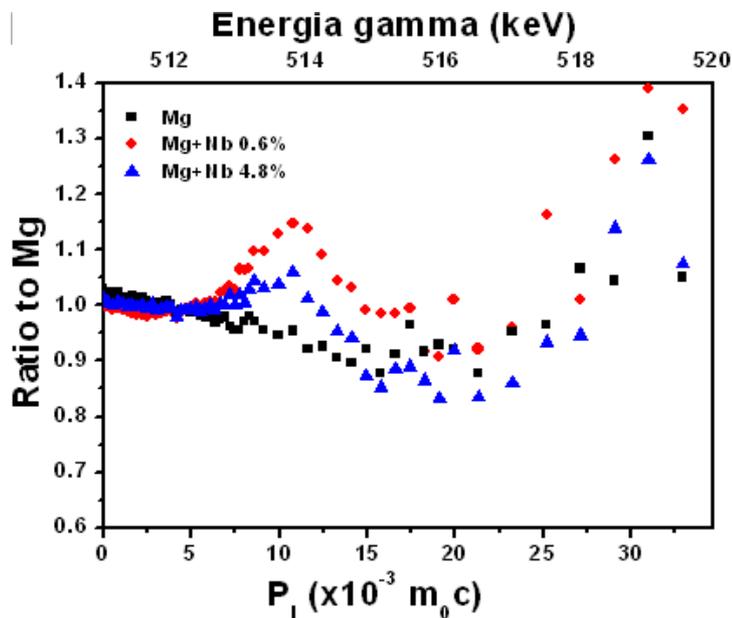


Figura 6.41: Curve in coincidenza misurate a 12 keV e rapportate ad un cristallo singolo di magnesio, relative ai campioni Mg, Mg+Nb0.6at.% ed Mg+Nb4.8at.%, in seguito ad 8 cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Per quanto riguarda i valori relativi ai tempi di vita ed alle rispettive intensità e quindi le informazioni concernenti le dimensioni ed il numero dei difetti di volume aperto presenti nei campioni dopo l'ottavo ciclo, un confronto fra Mg, Mg+Nb0.6at.% ed Mg+Nb4.8at.% è mostrato in figura 6.42.

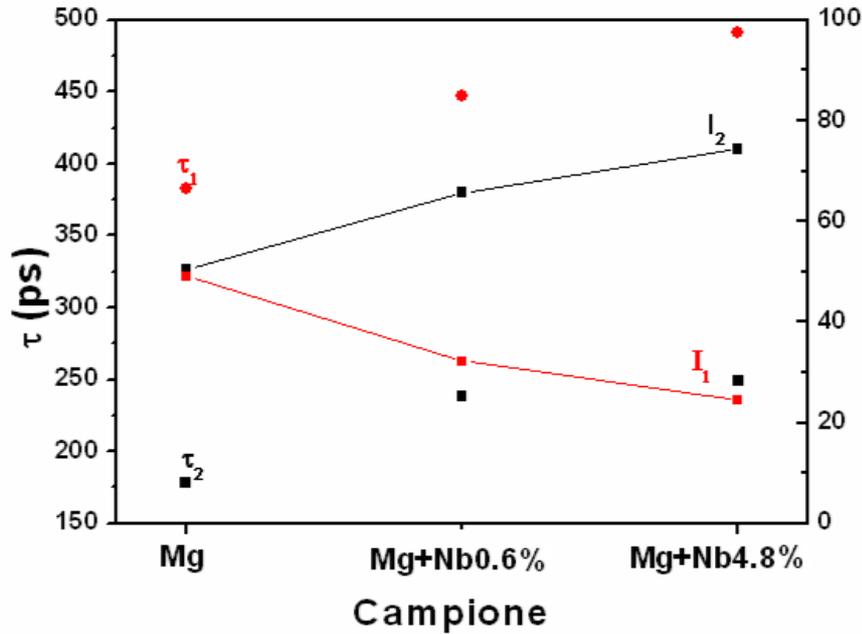


Figura 6.42: Confronto fra i valori di tempo di vita e relative intensità per campioni di Mg, Mg+Nb0.6at.% ed Mg+Nb4.8at.%, in seguito ad otto cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno.

Dal grafico appare subito evidente come si abbia un aumento del valore di entrambi i tempi di vita al crescere del drogaggio. Un'altro effetto interessante che si può osservare è che, aumentando la concentrazione di Nb, si ha un progressivo incremento dell'intensità della componente associata al tempo di vita più breve ed una riduzione di quella relativa al tempo di vita più lungo. In pratica, introducendo quantitativi crescenti di Nb nel film, si creano difetti più grandi, ma l'intrappolamento in aggregati di grandi dimensioni tende a calare drasticamente, favorendo quello di monovacanze.

Nello stato "d'arrivo" il magnesio puro è caratterizzato da un'intensità più elevata di cluster di vacanze rispetto allo stato di partenza, ma la loro dimensione è minore. I due campioni con niobio presentano tempi di vita tra loro simili, anche se leggermente superiori per il campione con maggiori quantitativi di niobio, che è quindi caratterizzato da aggregati di vacanze di maggiori dimensioni. Si deve però notare, che nel campione con minori

quantitativi di niobio, l'intensità della componente associata alla vita più lunga è maggiore rispetto al campione con alta concentrazione, indice di un maggior intrappolamento in cluster.

6.5 Discussione dei risultati e conclusioni

Per riuscire ad ottimizzare le cinetiche di assorbimento e desorbimento e poter realizzare dei serbatoi per l'immagazzinamento d'idrogeno, che siano applicabili nel campo della mobilità, risulta d'importanza cruciale comprendere quali siano i meccanismi microscopici coinvolti nella formazione e dissociazione della fase idruro e quale sia il ruolo rivestito dai catalizzatori in tali processi.

A tale scopo è stato eseguito uno studio sistematico su sistemi modello di magnesio e di magnesio drogato con basse ed alte concentrazioni di niobio (metallo di transizione che funge da catalizzatore), prodotti mediante tecnica di deposizione r.f. magnetron sputtering. I campioni sono stati caratterizzati sotto vari aspetti: cinetiche di desorbimento (Sievert), modificazione morfologica e strutturale (FEG-SEM ed XRD) ed evoluzione dei difetti di volume aperto e delle decorazioni chimiche in essi presenti (PAS).

Le misure XRD effettuate sui campioni "as deposited", non hanno evidenziato la presenza di picchi relativi al niobio e questo porta a supporre che quest'ultimo sia disperso a livello atomico all'interno della matrice di magnesio. Tale ipotesi trova sostegno nei lavori di Checchetto et al. [2] e Bazzanella [4] che hanno esaminato, mediante tecniche TEM ed EXAFS, sistemi analoghi a quelli presi in esame nel presente lavoro. Gli autori hanno osservato che, nei campioni "as deposited", il niobio si trova in soluzione solida nella matrice di magnesio a livello atomico e solamente per concentrazioni di catalizzatore che raggiungono valori di $\sim 5\text{at.}\%$, si osserva la formazione, già nei campioni "as deposited", di piccoli aggregati di pochi atomi.

Tutti i film hanno evidenziato una crescita secondo un'orientazione preferenziale (001) e la formazione di una tessitura colonnare. In relazione alle dimensioni iniziali dei grani, non sono state osservate variazioni di rilievo in funzione del drogaggio (vedi tabella 6.2 e figura 6.19). Maggiori quantitativi di catalizzatore comportano però la crescita di film con livelli di stress più elevati (vedi figura 6.20).

In relazione alle misure lifetime, è stato osservato che nei campioni di magnesio puro l'intrappolamento avviene principalmente in monovacanze, la cui componente raggiunge un'intensità di $\sim 68.3\%$. Sono presenti anche degli aggregati di vacanze con un'intensità di $\sim 16\%$. Introducendo lo $0.6\%at.$ di niobio, si osserva un generale aumento delle dimensioni dei difetti. Non vi sono più monovacanze, ma difetti con dimensioni di divacanze o trivacanze, che costituiscono il canale d'annichilazione dominante (83.3%). Sono sempre presenti i cluster di vacanze (con dimensione maggiore rispetto all'Mg puro), ma l'intensità relativa a questa componente risulta praticamente dimezzata rispetto a quanto riscontrato nel magnesio puro. Arrivando ad un drogaggio di $\sim 4.8at.\%$ l'unica componente presente è quella relativa a difetti di dimensione superiore alla monovacanza (di-tri-vacanze) e non si hanno evidenze d'intrappolamento in cluster.

Le misure positroniche CD-BS hanno evidenziato decorazioni chimiche dei difetti di tipo vacanza, in tutti i campioni "as deposited". Per quanto concerne il magnesio puro, l'effetto è più marcato rispetto ai campioni con niobio ed è stato relazionato con la decorazione di atomi di ossigeno.

Quando i campioni vengono sottoposti ai trattamenti di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, essi vanno incontro a delle modificazioni sostanziali. L'assorbimento del gas comporta innanzitutto un cambio della struttura reticolare, con il passaggio da quella esagonale compatta del magnesio (hcp-Mg), a quella tetragonale distorta dell'idruro. In fase di desorbimento si ha poi la reazione contraria, con la ricostituzione della struttura hcp-Mg.

Le misure cinetiche di desorbimento, eseguite a 350°C, hanno evidenziato come i campioni di magnesio puro e di magnesio drogato con niobio presentino un comportamento differente.

Il magnesio puro, in seguito ai primi cicli di attivazione superficiale, non mostra ulteriori variazioni dei tempi di reazione (cinetiche stazionarie). Dalle misure lifetime è stato osservato come, con il procedere dei cicli, non si abbiano modifiche significative nei tempi di vita, ma una variazione delle loro intensità: mentre dopo il primo ciclo, il canale di annichilazione principale è quello relativo alla vita più lunga (cluster di vacanze), con i cicli successivi tale componente diventa sempre meno importante. Le misure CD-BS hanno inoltre evidenziato una progressiva scomparsa del segnale relativo alla decorazione ossigeno e la tendenza, con l'ottavo ciclo, ad avvicinarsi alla condizione di un magnesio privo di difetti. Le modificazioni osservate nell'Mg puro, sembrano quindi rivolte ad un progressivo riordino strutturale del materiale, con la probabile localizzazione dei cluster a bordo grano e la presenza di vacanze disperse. Questi riarrangiamenti strutturali non sembrano avere alcuna influenza sulle cinetiche.

I campioni caratterizzati dalla presenza del niobio hanno invece evidenziato, dopo l'attivazione superficiale, una fase di transizione, in cui le cinetiche di desorbimento mostrano un progressivo rallentamento, prima di arrivare alla condizione di stazionarietà. Durante i cicli che portano alla stabilità del sistema, il niobio, inizialmente disperso in forma atomica all'interno della matrice del magnesio, tende ad aggregarsi in cluster di dimensioni nanometriche, come evidenziato dalle misure XRD. La migrazione degli atomi di niobio è facilitata dall'esistenza di vacanze ed aggregati di vacanze all'interno della matrice di magnesio. Nei primi cicli di trattamento in idrogeno (primo, secondo e quarto) a 350°C, queste ultime presentano un'elevata mobilità, come evidenziato dalle analisi positroniche: le misure lifetime hanno messo in luce un progressivo aumento delle dimensioni dei cluster di vacanze ed una loro

diminuzione. Contemporaneamente si osserva la comparsa di un maggior numero di difetti di dimensioni minori (di-tri-vacanze). Tale effetto risulta inoltre più accentuato per i campioni con elevati quantitativi di niobio. Le misure CD-BS hanno inoltre mostrato che, dopo due cicli, i difetti di volume aperto non sono decorati. Nel quarto ciclo si osservano invece difetti decorati e la decorazione dei difetti, come noto, riduce la loro mobilità.

Durante i primi cicli si verifica anche il rilassamento degli stress tensili generati dall'introduzione del niobio nella matrice del magnesio ed una variazione nelle dimensioni dei grani cristallini del magnesio. In relazione a quest'ultimo punto, dalle misure SEM ed EDS, è emersa la tendenza a formare dimensioni finali dei grani inferiori, per quantitativi di niobio maggiori: si passa da dimensioni di 90-100 nm per un drogaggio dello 0.6% a dimensioni ridotte di circa la metà (30-50 nm) per un drogaggio del 4.8%. La presenza del niobio sembra quindi inibire la crescita del grano cristallino.

All'ottavo ciclo, i campioni presi in esame tendono progressivamente a raggiungere una configurazione stabile, sia in termini di difetti di volume aperto e loro decorazioni chimiche, che in relazione alle dimensioni dei cluster di niobio e dei grani cristallini di magnesio.

Il sistema parte quindi da una condizione iniziale di elevata mobilità, che può avere un effetto positivo anche in relazione alla migrazione dell'idrogeno all'interno della matrice di magnesio, per arrivare ad una situazione molto più rigida in cui le vacanze risultano ancorate a specie chimiche diverse dal magnesio (Nb od O). Si ha quindi uno stato finale più stabile, che coincide con il raggiungimento della condizione di stazionarietà delle cinetiche.

L'evoluzione osservata nelle curve di desorbimento, durante i primi cicli d'idrogenazione e deidrogenazione, corrisponde perciò ad un'evoluzione strutturale del materiale, che passa da una condizione di grande mobilità di vacanze e presenza di un numero elevato di centri catalitici atomicamente dispersi nella matrice di magnesio, ad una situazione in cui il sistema ha rag-

giunto una configurazione fissa. In tale stato le vacanze ed i loro aggregati risultano bloccati, il niobio ha formato cluster (riduzione del numero dei centri catalitici), che non mostrano ulteriori variazioni di dimensione ed i grani cristallini mantengono la taglia nanometrica senza dare evidenze di ricrescite di grano.

Si vuole infine sottolineare che in molti casi i fit degli spettri lifetime hanno fornito uno dei valori di tempo di vita inferiore rispetto a quello del bulk di magnesio. Su tali componenti è stato quindi applicato un modello d'intrappolamento a due stati⁴, che non tiene conto della diffusione del positrone nel campione in esame (vedi appendice C). I valori ottenuti, ad eccezione del campione Mg "as deposited", che ha fornito un valore di 190 ps, ossia inferiore al bulk di magnesio (220-225 ps) e del campione Mg+Nb0.6at.% "as deposited", che ha fornito un valore di 218 ps, quindi compatibile con un bulk di magnesio, sono risultati sempre maggiori rispetto al valore del magnesio bulk. Tale discrepanza è indice della disomogeneità strutturale del sistema. Si deve infatti considerare che i campioni in esame sono costituiti da grani cristallini con dimensioni comparabili con la lunghezza di diffusione del positrone in magnesio. E' stato precedentemente osservato che i grani raggiungono dimensioni delle decine di nm, mentre L_+ ha un valore di ~ 100 nm per un campione di Mg privo di difetti e di 25 nm nel caso di un campione prodotto per sputtering (in base ai risultati ottenuti dai fit sui film "as deposited"). La presenza di questa disomogeneità di trappole positroniche si riflette principalmente nella componente relativa alla vita breve [9] e per una trattazione risulta necessaria l'elaborazione di modelli che tengano conto della mobilità del positrone e che postulino la distribuzione delle trappole.

Il lavoro di caratterizzazione svolto sui sistemi di idruri metallici a base magnesio, non ha consentito solo di ottenere informazioni relative all'evolu-

⁴Per i campioni Mg ed Mg+Nb0.6at.% "as deposited" è stato applicato un modello d'intrappolamento a tre stati.

zione dei difetti e delle decorazioni chimiche in funzione dei cicli di assorbimento e desorbimento d'idrogeno, ma ha permesso di ottenere un background di conoscenze in relazione allo studio di tali tipologie di sistemi mediante tecniche PAS. Alla luce dell'esperienza acquisita risulterebbe di notevole interesse prendere in esame altri tipi di catalizzatore. Lo zirconio, ad es., pur presentando caratteristiche comuni al niobio (hanno peso e raggio atomico simili, non formano fase col magnesio, formano fase idruro), è caratterizzato da un diverso andamento delle cinetiche. Verificare se l'inserimento di tale materiale all'interno del reticolo del magnesio, dia origine agli stessi effetti di decorazioni chimiche e di blocco di vacanze, potrebbe aggiungere nuovi tasselli per completare il quadro dei meccanismi con cui opera il catalizzatore ed in particolare sul ruolo svolto dai difetti in questi processi.

Bibliografia capitolo 6

- [1] J. F. Pelletier, J. Huot, M. Sutton, R. Schulz, A. R. Sandy, L. B. Lurio, and S. G. J. Mochrie. Hydrogen desorption mechanism in $MgH_2 - Nb$ nanocomposites. *Phys. Rev. B*, 63:24–27, 2001.
- [2] R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Miotello, and P. Mengucci. Deuterium storage in Mg-Nb films. *J. Alloys Compd.*, 404-406:461–464, 2005.
- [3] N. Bazzanella, R. Checchetto, and A. Miotello. Catalytic effect on hydrogen desorption in Nb-doped microcrystalline MgH_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 85(22):5212–5214, 2004.
- [4] N. Bazzanella. *Cinetica e termodinamica dell'idrogeno in idruri metallici a base magnesio*. PhD thesis, Faculty of Science, University of Trento, 2005.
- [5] A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, editors. *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*. ASM International, 1988.
- [6] J. M. Campillo, F. Plazaola, and M. J. Puska. Positron lifetime calculations of hexagonal metals with the true geometry. *Phys. status solidi (b)*, 206:509–518, 1998.
- [7] P. Hautojarvi, J. Johansson, A. Vehanen, and J. Yli-Kaupilla. Trapping of positrons at vacancies in magnesium. *Appl. Phys. A*, 27:49–56, 1982.
- [8] <http://www.magnesium.com/w3/data-bank/index.php> consultato il 21.11.2008.
- [9] A. Dupasquier. *Positron Annihilation*. North-Holland Publishing Company, 1982. pag. 381-388.

Analisi di porosità in membrane selettive

7.1 Introduzione

In molti settori della ricerca sta diventando basilare disporre di tecniche in grado di fornire una caratterizzazione della porosità presente all'interno di un campione, in termini di dimensioni, interconnettività e distribuzione dei pori. Una delle prime richieste in tal senso è nata nel campo della microelettronica, nell'ottica di un continuo incremento delle prestazioni dei dispositivi elettronici. Per consentire un aumento della velocità di propagazione del segnale si è cercato di ridurre il ritardo RC (resistenza-capacità), puntando sullo sviluppo di materiali a bassa costante dielettrica, i cosiddetti low-K [1]. Un modo per ridurre la costante dielettrica di un materiale è appunto quello di introdurre un'elevata porosità al suo interno [2]; la struttura di quest'ultima può variare notevolmente a seconda della tipologia di precursore e della tecnica di deposizione utilizzati.

Materiali ad elevata porosità e quindi minore densità stanno recentemente trovando impiego nella realizzazione di coperture ottiche grazie al loro basso indice di rifrazione [3]. Gli sbocchi applicativi sono molteplici e si estendono

dalla realizzazione di display, alla copertura di celle solari per minimizzare la componente riflessa e massimizzare quella trasmessa. Altre aree tecnologiche d'interesse sono legate alla depurazione delle acque, al recupero di soluzioni acide o basiche, alla rimozione di virus o batteri ed alla purificazione di DNA da campioni biologici [4]. Le applicazioni che risultano più interessanti in relazione al presente lavoro, sono però quelle connesse allo sviluppo di membrane per il filtraggio selettivo di miscele di gas, che vanno dal campo dalla separazione del metano (CH_4) nei biogas [5], alla produzione di idrogeno molecolare puro [6, 7, 8].

In generale la descrizione di un materiale poroso risulta piuttosto complessa a causa dell'enorme varietà di forme, interconnessioni e distribuzione in dimensione dei pori. Ci si limita quindi a distinguere, in accordo con la nomenclatura IUPAC, tra micropori, quando il diametro è minore di 2 nm e mesopori quando il diametro è compreso tra 2 e 50 nm [1].

7.2 Membrane per la separazione di gas

Con il termine di membrana si indica un sottile strato impermeabile che separa due regioni di un sistema chimico e regola il trasporto di molecole tra le due parti. L'utilizzo di membrane per il filtraggio si basa sulle differenti proprietà di permeazione delle varie specie. I vantaggi offerti in termini di energia impiegata, esborso di capitali richiesto e relativa semplicità operativa [9], hanno portato ad un notevole sviluppo di questa tecnologia su scala industriale. Parametri importanti in relazione alle proprietà di filtraggio sono la densità di flusso, ossia il numero di molecole per secondo che attraversano una data area della membrana e la selettività, ossia la capacità di far passare solo determinate molecole, bloccando le altre. In linea di principio tutti i materiali in grado di formare un film abbastanza spesso e stabile possono costituire una membrana: si passa da metalli a vetri, da polimeri a ceramiche.

Una possibile classificazione delle membrane è basata sulla densità di flusso e sulla selettività. In questo caso è possibile distinguere tra membrane porose, non porose e asimmetriche.

Una membrana porosa è una struttura rigida, ed altamente vuota, con pori interconnessi distribuiti in maniera casuale. La separazione dei materiali avviene principalmente in base alle caratteristiche della specie permeante ed alle proprietà della membrana stessa: dimensione media dei pori, d , porosità, ϵ (frazione del volume totale che risulta porosa) e tortuosità della membrana. In questa categoria ricadono le membrane microporose impiegate per il filtraggio di gas che sono caratterizzate da elevati livelli di flusso, ma da una bassa selettività. Al contrario, le membrane dense (non porose) hanno elevata selettività ma bassi rate di trasporto. Queste ultime risultano quindi in grado di separare anche componenti aventi dimensioni simili, purché esse presentino solubilità molto diverse all'interno della membrana.

Le membrane asimmetriche sono costituite da due strati distinti: un film sottile e denso ed uno spesso e poroso la cui funzione principale è quella di costituire un supporto fisico per il primo.

In relazione al presente lavoro ci concentreremo principalmente sulle membrane di tipo poroso, che possono essere distinte in base alle dimensioni della porosità (vedi tabella 7.1). I meccanismi su cui si basa la separazione dei gas in tali sistemi possono essere distinti in tre tipologie:

- flusso convettivo: quando il raggio del poro è molto più grande rispetto al libero cammino medio della molecola. In questo caso la separazione avviene per parziale condensazione di alcune molecole all'interno del poro, con esclusione di altre e la successiva diffusione delle molecole condensate attraverso il poro. Si ottiene una buona selettività delle molecole condensabili, ma si hanno delle limitazioni legate alla pressione parziale di tali componenti alla temperatura di lavoro, nonché alla dimensione e alla struttura della porosità;

- diffusione di Knudsen: quando il raggio del poro è molto più piccolo rispetto al libero cammino medio della molecola. In questo caso il numero di collisioni con le pareti è superiore a quello con le altre molecole di gas, che si muovono quindi in maniera tra loro indipendente; in seguito ad una collisione con la parete, la molecola viene temporaneamente adsorbita e quindi riflessa in una direzione casuale e la separazione si basa sul fatto che specie di gas differenti si muovono con velocità diverse. La selettività in questo caso è piuttosto bassa;
- setaccio molecolare (diffusione superficiale): quando il diametro del poro presenta una dimensione intermedia tra quelle delle molecole da separare. In questo caso solo la specie con il diametro più piccolo riuscirà a passare, consentendo di ottenere buoni valori di selettività.

Dimensione dei pori	Utilizzo
> 5000 nm	Filtrazione particolato
100 – 5000 nm	Microfiltrazione: rimozione di particelle in sospensione come cellule del sangue o emulsioni del latte
2 – 10 nm	Ultrafiltrazione: rimozione di molecole di grandi dimensioni come albumina o pepsina
< 10 nm	Nanofiltrazione: separazione di molecole di piccole dimensioni come sali divalenti
pochi Å	Separazione di materiali quali sodio e cloro a livello molecolare
< pochi Å	Separazione di gas

Tabella 7.1: *Classificazione delle membrane in base alla dimensione della porosità.*

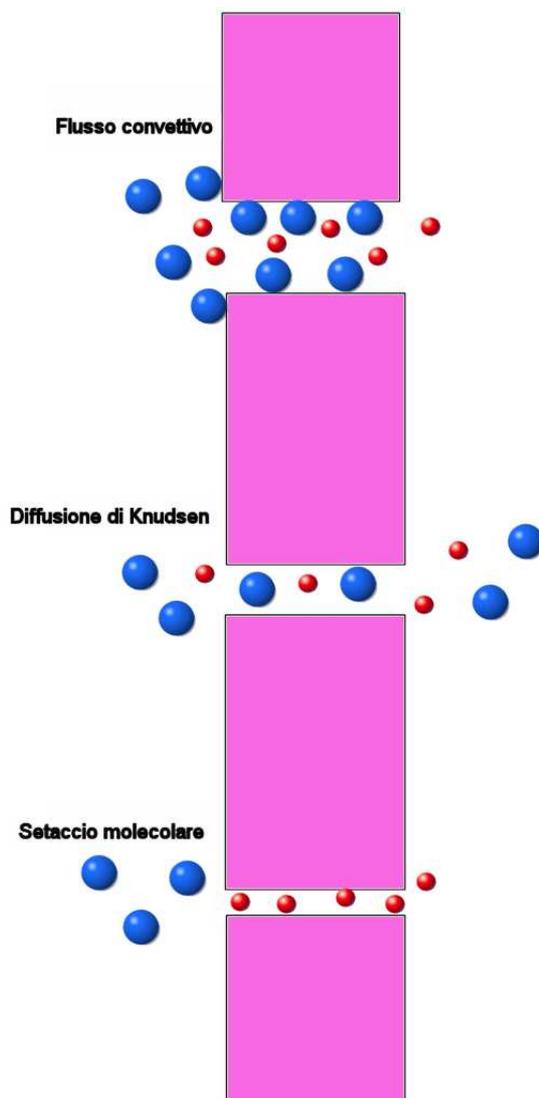


Figura 7.1: Rappresentazione schematica dei tre meccanismi di permeazione di gas attraverso una membrana

7.2.1 Membrane inorganiche

All'interno del vasto scenario di possibili alternative, di cui è stata fornita una panoramica nel precedente paragrafo, il lavoro di caratterizzazione descritto in questo capitolo, è stato rivolto alla categoria delle membrane inorganiche di silice microporosa.

Le membrane inorganiche presentano buone proprietà di separazione di gas e di vapore che vanno dalle molecole più piccole (idrogeno), a quelle di maggiori dimensioni (idrocarburi) [10]. Nelle membrane dotate di mesopori la separazione di gas avviene per meccanismo diffusivo di Knudsen; membrane di più recente concezione, di tipo microporoso (basate, ad es., su carbonio [11], zeoliti [12] o materiali ceramici [13]), si avvalgono invece di meccanismi di setaccio molecolare che sono efficienti con dimensioni dei pori nell'intervallo 0.3-0.8 nm. La silice amorfa microporosa, risulta essere un materiale estremamente promettente, poiché consente di raggiungere elevati livelli di selettività e di lavorare in condizioni estreme, quali temperature elevate o presenza di componenti chimicamente aggressive. Alcune applicazioni emergenti sono quelle connesse al filtraggio dell'idrogeno prodotto tramite reforming e la separazione $CO_2 - CH_4$ nei biogas.

Queste membrane sono piuttosto stabili in condizioni secche, ma in presenza di umidità cala drasticamente la permeanza del gas a causa dell'ingresso di molecole d'acqua all'interno dei pori. Sono stati presi in esame svariati approcci per tentare di ovviare a queste problematiche, tra cui la modifica delle proprietà delle superficie dei pori cercando di renderle idrofobiche e quindi di prevenire l'interazione con l'acqua [14].

In relazione a determinate applicazioni di filtraggio, l'idrofilicità delle membrane di silice può anche costituire un aspetto positivo, come nel caso della disidratazione di solventi. Se si devono invece separare solventi organici sarà necessario avvalersi delle membrane idrofobiche.

7.3 Tecniche analitiche per la caratterizzazione di porosità

La caratterizzazione dei materiali porosi può avvalersi di diverse tecniche d'analisi, che spesso risultano fra loro complementari. La composizione chi-

mica e la struttura dei legami possono essere studiate mediante Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Energy Filtered Transmission Electron Spectroscopy (EFTEM) e Nuclear Magnetic Resonance NMR. La caratterizzazione elettrica si basa su misure di capacitanza. La determinazione della struttura dei pori si fonda essenzialmente su tre classi di metodi: ottici, non intrusivi ed intrusivi. I primi prevedono un'osservazione diretta della sezione trasversale del solido e comprendono Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) e Scanning Tunneling Microscopy (STEM): da un'osservazione delle micrografie è possibile risalire ad informazioni di carattere quantitativo, ma in molti casi la risoluzione dello strumento (qualche nanometro), non è sufficiente allo scopo. I metodi non intrusivi sono basati sullo scattering di una radiazione (Small Angle Neutron Scattering (SANS) e Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)), sulla propagazione di un'onda (Spectroscopic Ellipsometry (SE)), sull'effetto doppler o il tempo di vita connesso all'evento di annichilazione di un positrone (Positron Annihilation Doppler Broadening Spectroscopy (PA-DBS) e Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)). I metodi intrusivi infine, comprendono l'assorbimento di gas, con il quale si va a pesare la massa gassosa presente nei pori, la porosimetria a mercurio e la calorimetria e prevedono l'inserimento di una sostanza gassosa o liquida all'interno del materiale.

Quando l'interesse è rivolto alla caratterizzazione di film sottili, il numero delle tecniche applicabili si riduce.

Uno dei metodi più utilizzati, è la cosiddetta Ellipsometric Porosimetry (EP), che consiste in una combinazione tra una tecnica non intrusiva, basata sulla propagazione di onde, ed una intrusiva, l'assorbimento. Ciò che si va a vedere è la variazione dello stato di polarizzazione di un fascio di luce in seguito alla sua riflessione da parte di una superficie. Oltre alla determinazione delle dimensioni dei volumi aperti, la tecnica consente di ottenere

informazioni anche su spessore del film ed indice di rifrazione, anche se per tale scopo è più adatta la Spectroscopic Ellipsometry (SP), nella quale si va a misurare la variazione delle caratteristiche ottiche di un film poroso, quando i pori sono riempiti da una sostanza ad indice di rifrazione noto. Le principali limitazioni sono connesse alla mancanza di sensibilità verso la porosità chiusa ed ai problemi di risoluzione quando i pori hanno dimensioni inferiori ai 2 nm.

Le tecniche fondate sullo scattering di radiazione, SAXS e SANS, si basano sulla misura della variazione della distribuzione angolare dell'intensità di scattering introdotta dalla presenza di porosità. Esse consentono di ricavare diverse informazioni, anche per pori inferiori al nm, ma normalmente l'intensità della radiazione scatterata è molto bassa e non sono comunque in grado di distinguere fra porosità aperte e chiuse.

Le lacune lasciate dai sistemi precedentemente descritti possono essere colmate dal ricorso a tecniche di spettroscopia positronica. Viste le potenzialità offerte da quest'ultima nell'ambito della caratterizzazione di materiali porosi, nel corso dell'ultimo decennio sono state sviluppate delle procedure di analisi dati rivolte proprio a questo tipo di applicazioni. Mediante tecniche positroniche si possono stimare le dimensioni dei pori, la loro interconnettività nonché la loro distribuzione in profondità.

7.4 Tecniche positroniche per lo studio di porosità

Nel presente lavoro sono state impiegate tecniche di Doppler Broadening Spectroscopy (DBS) e di $3\gamma/2\gamma$ (o-Ps detection), per la caratterizzazione di campioni di silice microporosa, in termini di dimensioni dei pori e loro interconnettività. Nei successivi paragrafi verranno quindi descritte le procedure di analisi dati, che hanno consentito la stima di tali valori.

7.4.1 Dimensione dei pori

Nel §2.2 è stato definito il parametro $R_n(\%)$, mediante la relazione 2.11. Quest'ultimo è anche legato alla frazione percentuale di positroni impiantati nel materiale che formano positronio, F_{Ps} , mediante la relazione

$$R_n(\%) = F_{Ps} \frac{\lambda_{3\gamma}}{\lambda_{3\gamma} + \lambda_{p.o.}} 100 \quad (7.1)$$

dove $\lambda_{3\gamma}$ è il rate di annichilazione dell'ortopositronio in vuoto, che ha un valore costante pari a $\frac{1}{142 \text{ ns}}$ (l'inverso del suo tempo di vita in vuoto), mentre $\lambda_{p.o.}$ è il rate di annichilazione per pick-off. Se è nota F_{Ps} , l'espressione 7.1 consente di determinare $\lambda_{p.o.}$ e da esso il tempo di vita del positronio all'interno del poro, che è dato da $\frac{1}{\lambda_{p.o.} + \lambda_{3\gamma}}$ ¹. Il tempo di vita del positronio nel poro può essere infine relazionato alla dimensione del poro stesso grazie al modello RTE (Rectangular Tau-Eldrup)[15][16]. Quest'ultimo è un'estensione del modello di Tau-Eldrup da una geometria sferica dei pori ad una di forma rettangolare. L'approssimazione di buca sferica o rettangolare non corrisponde naturalmente alla forma reale del poro, che sarà molto più complessa; è stato tuttavia dimostrato che il tempo di vita del positronio dipende solo modestamente dalla forma particolare del poro [16] ed è molto più dipendente dal suo libero cammino medio classico, l . Una volta fissata la forma del poro, si usa quindi la relazione $l=4V/S$, dove V ed S sono il volume e la superficie del poro rispettivamente, per determinarne le dimensioni fisiche.

Questo modello presenta due limiti principali; il primo è legato al fatto che il rate di pick-off non dipende solamente dalle dimensioni del poro, ma anche dal suo intorno chimico. Si corre quindi il rischio di malinterpretare il fenomeno fisico, attribuendo una variazione della decorazione chimica ad un cambiamento di dimensione del poro. Il secondo limite consiste nel fatto che l'applicazione del metodo presuppone la conoscenza di F_{Ps} , cosa che

¹Il tempo di vita del positronio nel poro è dato dall'inverso del rate di annichilazione, che risente di due contributi: l'annichilazione per pick-off e quella per emissione 3γ .

solitamente non si verifica. Per ovviare a quest'ultimo punto, si usa considerare $F_{Ps} = 1$, ossia che tutti i positroni impiantati nei materiali formino positronio. In alcuni casi particolari è possibile stimare F_{Ps} , mediante l'applicazione di un modello di formazione e fuoriuscita, che verrà descritto più dettagliatamente nel corso del paragrafo successivo.

7.4.2 Interconnettività

Dal profilo $3\gamma/2\gamma$ non si ottengono solo informazioni sulle dimensioni dei volumi aperti, ma è possibile valutare anche l'interconnettività dei pori. Questo tipo di analisi è stata introdotta da Petkov et al. [17, 18], che hanno pensato di applicare un modello inizialmente nato per studiare la formazione e diffusione di positronio in ghiaccio [19].

In base a tale modello di formazione e fuoriuscita, il parametro $R_n(\%)$, definito nel paragrafo precedente, può essere espresso come

$$R_n(\%) = r_3 + \frac{\left[r_{max} + (r_0 - r_{max})e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{E_1}\right)^B} \right]}{\left[1 + \left(\frac{E}{E_0}\right)^{1.6} \right]} \quad (7.2)$$

dove r_3 rappresenta il positronio che si forma nei pori del materiale e che muore in essi emettendo 3γ , mentre la parte destra dell'espressione rappresenta la frazione di o-Ps che si forma nel materiale e diffonde attraverso pori interconnessi, raggiungendo la superficie e fuoriuscendo quindi in vuoto, dove annichilerà 3γ .

Il termine al numeratore

$$r_{max} + (r_0 - r_{max})e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{E_1}\right)^B} \quad (7.3)$$

è relativo alla probabilità di formazione di o-Ps, dove r_{max} si riferisce alla frazione di o-Ps che si forma in bulk (e coincide con F_{Ps} in bulk meno r_3), mentre r_0 rappresenta la frazione di o-Ps che si forma in superficie. E_1 e β sono due parametri.

La quantità

$$\left[1 + \left(\frac{E}{E_0} \right)^{1.6} \right] \quad (7.4)$$

è invece relativa alla probabilità di diffusione del positronio attraverso pori interconnessi per poi fuoriuscire verso l'esterno. Il parametro E_0 può essere scritto come [20]

$$E_0 = \frac{\rho}{40} L \quad (7.5)$$

dove ρ è la densità del materiale espressa in g/cm^3 , mentre L è la lunghezza di diffusione totale dell'o-Ps all'interno del solido ed è data dalla somma di due contributi: la diffusione del positrone o del positronio nel solido e la fuoriuscita del positronio dalla porosità connessa con l'esterno [18].

In prima approssimazione [21], L può essere scritta come

$$L^2 = L_{esc}^2 + L_+^2 \quad (7.6)$$

dove L_+ è la lunghezza di diffusione del positrone, mentre L_{esc} è la lunghezza del cammino percorso dal positronio, attraverso porosità connesse, prima di fuoriuscire in vuoto.

In molti solidi organici ed inorganici la lunghezza di diffusione del positrone in bulk è molto bassa (~ 1 nm) rispetto ad L totale (che è dell'ordine di 10-100 nm). Pertanto, per elevati valori di L , la lunghezza di diffusione del positrone, L_+ , risulta trascurabile, ed $L \sim L_{esc}$.

Il parametro L_{esc} che si può ottenere con l'applicazione di questo modello, costituisce pertanto una misura dell'interconnettività con la superficie dei pori del campione analizzato.

Eseguendo il fit della curva $R_n(\%)$ trovata sperimentalmente è possibile inoltre ricavare i valori di r_{max} ed r_3 , la cui somma da F_{Ps} in bulk. Applicando quindi l'equazione 2.11, con $R_n(\%)$ ed F_{Ps} noti, si può ricavare $\lambda_{p.o.}$, il cui valore è strettamente connesso con le dimensioni dei pori.

7.5 Risultati sperimentali

7.5.1 Preparazione dei campioni

I campioni oggetto d'esame nel presente capitolo, sono costituiti da film di silice microporosa, prodotti con metodo sol-gel e depositati per spin-coating su substrati di silicio di tipo p. La caratterizzazione della microstruttura dei film di SiO_2 in funzione dei parametri di processo, risulta di primaria importanza in relazione all'utilizzo di tali materiali come membrane selettive [22, 23, 8]; la struttura della porosità in essi presente costituisce infatti un fattore determinante in relazione alla selettività ed al rate di permeazione della membrana stessa. A tale scopo sono stati effettuati degli studi sistematici sulla relazione tra porosità dei film e diversi parametri sperimentali. L'analisi è stata basata sulla combinazione di misure di spettroscopia positronica (DBS e $3\gamma/2\gamma$), spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) e caratteristica C-V, che hanno consentito di ottenere informazioni sull'evoluzione della porosità in funzione della temperatura di riscaldamento e sulle dimensioni, distribuzione in profondità ed interconnettività dei pori.

La soluzione da depositare (sol) è stata ottenuta per reazioni d'idrolisi e di condensazione del TEOS (tetraetossisilano), in condizioni di catalisi acida. I dettagli inerenti le reazioni chimiche coinvolte nel processo sol-gel e l'influenza esercitata dalle condizioni ambientali sono trattate più in dettaglio nell'appendice D. I reagenti impiegati nelle reazioni sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati direttamente senza ulteriori trattamenti di purificazione. La prima fase della preparazione consiste nella dissoluzione del TEOS in etanolo (EtOH)⁽²⁾. Si procede quindi con la reazione d'idrolisi aggiungendo, goccia a goccia, una miscela di acqua (H_2O) ed alcool etilico (HNO_3), mantenendo il sistema immerso in un bagno a 90°C ed in condizioni di continuo mescolamento.

²E' necessario utilizzare un solvente poichè il TEOS non risulta solubile in acqua.

Al fine di eseguire uno studio sistematico dell'influenza delle condizioni di sintesi e dei successivi trattamenti termici, sulle caratteristiche della microstruttura porosa dei film di SiO_2 , sono state prese in esame 5 diverse serie di campioni, caratterizzate da una differente composizione chimica del sol di partenza. Nel testo, le diverse serie verranno indicate mediante le sigle A, B, P0.1, P1, P3 e P5. Le serie A e B si differenziano per la diversa concentrazione di catalizzatore acido (HNO_3) utilizzato, mentre le serie P0.1, P1, P3 e P5 sono caratterizzate dall'aggiunta di diversi quantitativi di un materiale polimerico, il polivinilpirrolidone (PVP) (Fluka) (MW=10000 g/mol) nella miscela di etanolo e TEOS. Quest'ultimo funge da porogeno sacrificale, che consente di aumentare la porosità del campione. In tabella 7.2 è riportato l'elenco completo dei campioni ed i dettagli sui rapporti molari delle varie specie. Nel caso del porogeno le percentuali in peso di PVP nella soluzione sono pari a 1.8% per P0.1, 15% per P1, 35% per P3 e 48% per P5.

Campione	TEOS	EtOH	H ₂ O	HNO ₃	Porogeno
A	1	6	6	0.01	/
B	1	6	6	0.1	/
P0.1	1	6	6	0.1	0.1
P1	1	6	6	0.1	1
P3	1	6	6	0.1	3
P5	1	6	6	0.1	5

Tabella 7.2: *Rapporti molari delle varie specie chimiche utilizzate per la realizzazione del sol.*

Il sol così realizzato è stato quindi depositato su substrati di silicio di tipo p con orientazione (100) mediante tecnica spin-coating, utilizzando un SPS photoresist spinner, modello EC 101D. Lo strumento è costituito da un piccolo supporto rotante, forato al centro, su cui viene appoggiato il sub-

strato sul quale eseguire il deposito; attraverso il foro viene quindi fatto il vuoto in modo da tenere il substrato ben aderente al supporto durante la rotazione. La presenza di una copertura consente di garantire la sicurezza dell'operatore in fase di spinning. E' possibile controllare sia la velocità che la durata della rotazione, nel nostro caso 4000 rpm e 40 s rispettivamente. Inizialmente si deposita un eccesso di sol sul substrato, si avvia quindi la rotazione del supporto, che consente la distribuzione uniforme della soluzione per effetto della forza centrifuga (il liquido in eccesso tende ad essere spinto all'esterno del substrato); segue un periodo di rotazione a velocità costante, dove lo spessore del film è controllato, in una prima fase dalle forze viscosive e successivamente dall'evaporazione del solvente. Una rappresentazione schematica del processo di spin-coating è mostrata in figura 7.2.

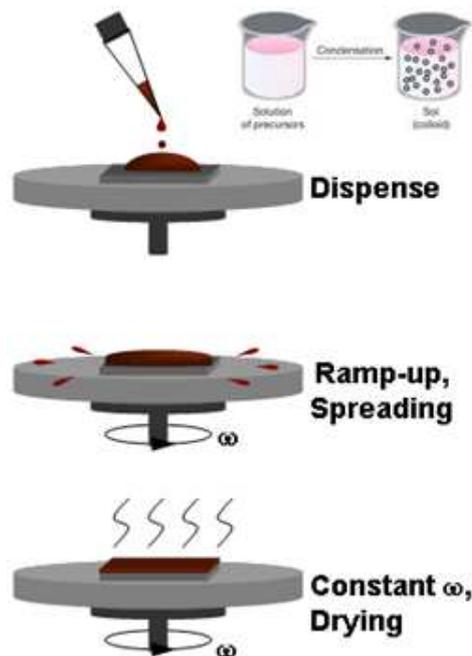


Figura 7.2: Rappresentazione schematica dei vari passi di deposizione di un film mediante tecnica di spin-coating.

I substrati di silicio sono stati preventivamente puliti con acqua distillata ed etanolo e quindi asciugati con un getto di azoto compresso.

In seguito alla deposizione tutti i campioni hanno subito un riscaldamento a 125°C per 1h, in modo da consentire l'evaporazione del solvente. I campioni così ottenuti, che nel testo verranno denominati "as deposited", sono stati sottoposti a trattamenti termici in aria utilizzando un forno tubolare (vedi figura 5.5). Le temperature di riscaldamento desiderate, comprese in un intervallo da 300 a 900°C, sono state mantenute per 1h e raggiunte con una velocità di salita di 1°C/min. Salite >1°C/min producono infatti una modifica troppo rapida della struttura del materiale, inducendo la formazione di crepe.

Le misure sui campioni sono state eseguite subito dopo il trattamento termico, al fine di minimizzare i tempi di permanenza in aria che inducono la presenza di contaminazioni. A tale proposito è bene ricordare che la silice microporosa è un materiale a carattere idrofilo e tende quindi ad assorbire vapore acqueo dall'ambiente circostante. Tale effetto è stato chiaramente riscontrato in misure FTIR e DB-PAS eseguite su campioni rimasti in aria per pochi giorni, dove si registra un aumento del segnale relativo ai moti vibrazionali dell' H_2O e l'occlusione dei pori rispettivamente.

7.5.2 Analisi FTIR

Le misure FTIR sono state realizzate in trasmissione ad incidenza normale, mediante spettrometro JASCO FT/IR-660 plus che opera in condizioni di vuoto ed a temperatura ambiente. Lo spettro di riferimento è stato acquisito su un substrato di silicio p-type ed il segnale ottenuto è stato sottratto a quello di tutti gli altri campioni. La risoluzione dello strumento è di 4 cm^{-1} . Per ciascun campione analizzato, il singolo spettro è stato ottenuto dalla media di un certo numero di scansioni; tale numero viene scelto automaticamente dallo strumento in modo da ottenere lo stesso rapporto segnale/rumore (S/R \sim 6000).

In figura 7.3 è riportato un esempio di spettro FTIR, relativo ad un campione di silice “as deposited”, quindi prima dei trattamenti termici.

Si possono riscontrare tre bande relative alla struttura della silice (SiO_2): a $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ assegnato al modo trasversale TO_1 perpendicolare al piano Si-O-Si, a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ assegnato allo stiramento simmetrico TO_2 degli atomi di ossigeno, lungo la linea che biseca l'angolo Si-O-Si ed a $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$ assegnato allo stiramento asimmetrico TO_3 , che coinvolge un movimento avanti-indietro degli atomi di ossigeno lungo la linea parallela all'asse Si-Si. E' importante osservare che quest'ultima banda presenta spesso una spalla a numeri d'onda più elevati (LO-TO splitting), associata alla comparsa di un modo ottico longitudinale per effetto di interazioni coulombiane a lungo raggio.

La presenza di OH nel campione è indicata da una banda legata allo stiramento Si-OH a $\sim 960\text{ cm}^{-1}$. Si ha poi una banda allargata centrata attorno a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, assegnata allo stretching dell'O-H. Questa banda può essere originata da tre fattori principali: acqua assorbita dal campione e quindi stiramento del legame O-H ($\sim 3300 - 3500\text{ cm}^{-1}$), etanolo residuo ($\sim 3640\text{ cm}^{-1}$), gruppi silanolo (Si-OH), isolati sulla superficie dei pori ($\sim 3740\text{ cm}^{-1}$), o legati in catene di legami tramite un'idrogeno ($\sim 3650 - 3200\text{ cm}^{-1}$). Nei campioni presi in esame in questo lavoro, questa banda allargata proviene principalmente dalle vibrazioni O-H nei silanoli; negli spettri FTIR non sono infatti stati rilevati i segnali legati alla presenza d'acqua (banda di deformazione a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$) o etanolo (modo di rocking di metile e metilene a $\sim 880\text{ cm}^{-1}$).

Nelle due serie di campioni A e B, caratterizzate da un diverso rapporto molare tra TEOS e catalizzatore acido, l'effetto della temperatura di riscaldamento si riflette soprattutto in un progressivo calo dell'intensità del picco a 960 cm^{-1} . Quest'ultimo arriva a scomparire completamente, a 600°C per la serie A ed a 700°C per la serie B, vedi Figura 7.4. Tale effetto è legato al

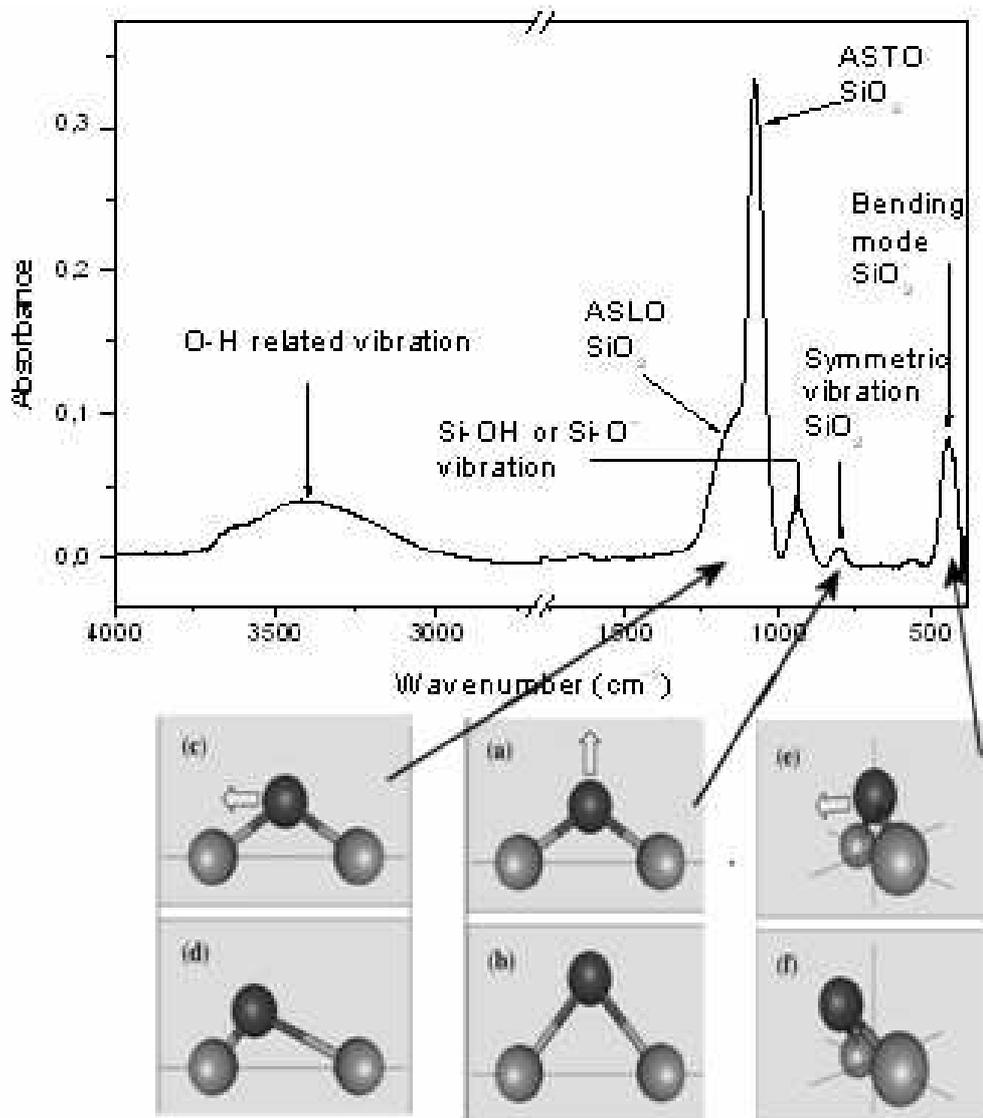
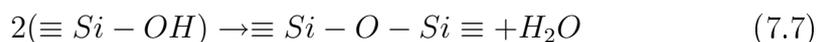


Figura 7.3: Tipico spettro FTIR per un campione di silice “as deposited” (prima dei trattamenti termici). In relazione ai picchi della silice sono inoltre riportate delle rappresentazioni schematiche dei modi vibrazionali degli atomi di ossigeno (nero) rispetto agli atomi di silicio ad essi legati (grigio): (a) e (b) moto di stretching simmetrico lungo la bisettrice dell'angolo di legame Si-O-Si, (c) e (d) moto di stretching asimmetrico parallelo alla linea Si-Si tra i due cationi legati, (e) e (f) moto di rocking perpendicolare al piano Si-O-Si [24].

fatto che, con l'aumento della temperatura, i silanoli tendono a subire la reazione di condensazione (vedi Appendice D) con formazione di nuovi legami silossano, $\equiv Si - O - Si \equiv$, accompagnata dalla rimozione d'acqua



I risultati ottenuti trovano conferma in lavori di Primeau et al. [25] e Parril [26]. Nel primo è stato mostrato che la banda IR in film di SiO_2 prodotti per tecnica sol-gel subisce un calo in seguito a riscaldamenti con temperature superiori a $500^\circ C$ e lo spettro tende a ricalcare quello di un ossido di silicio trattato termicamente. Nel secondo lavoro, studi effettuati con tecnica FTIR su film di SiO_2 preparati con tecnica sol-gel e depositati per spin coating su substrati di Si, hanno evidenziato una completa rimozione dell'acqua e dei silanoli per temperature inferiori agli $800^\circ C$.

Raggiungendo temperature di riscaldamento di $600-700^\circ C$, nello spettro sono visibili solo i picchi relativi ai modi vibrazionali dell' SiO_2 ed è quindi possibile concludere che la reazione di trasformazione di silanoli in silossani è completa ed il campione è costituito solo da silice.

Nei campioni in cui è stato aggiunto il porogeno, lo spettro FTIR appare più complesso, a causa dell'assorbimento IR del PVP. Nei campioni "as deposited" si ha quindi la comparsa di picchi nella regione $1800-1200\text{ cm}^{-1}$. In figura 7.5 è possibile osservare gli spettri FTIR del PVP e delle quattro serie di porogeni, in funzione delle temperature di riscaldamento che hanno dato origine a variazioni più significative. L'intensità del segnale relativa al polimero tende a decrescere in funzione della temperatura fino a scomparire completamente dopo i $600^\circ C$, indice della dissoluzione del PVP. Questo risultato è confermato da analisi TGA (Thermal Gravity Analysis) e DTA (Differential Thermal Analysis) eseguite sul campione di porogeno. La traccia TGA è caratterizzata da una prima perdita di peso ($\sim 10.8\%$), a circa $100^\circ C$, legata all'evaporazione del solvente e delle molecole d'acqua

intrappolate nel materiale, una seconda perdita di peso, di circa il 26.7%, nell'intervallo di temperatura compreso fra 300 e 500°C, legata alla densificazione del materiale in seguito alle reazioni di condensazione, ed un'ultima perdita di peso, fra 500 e 700°C, attribuita alla decomposizione del porogeno.

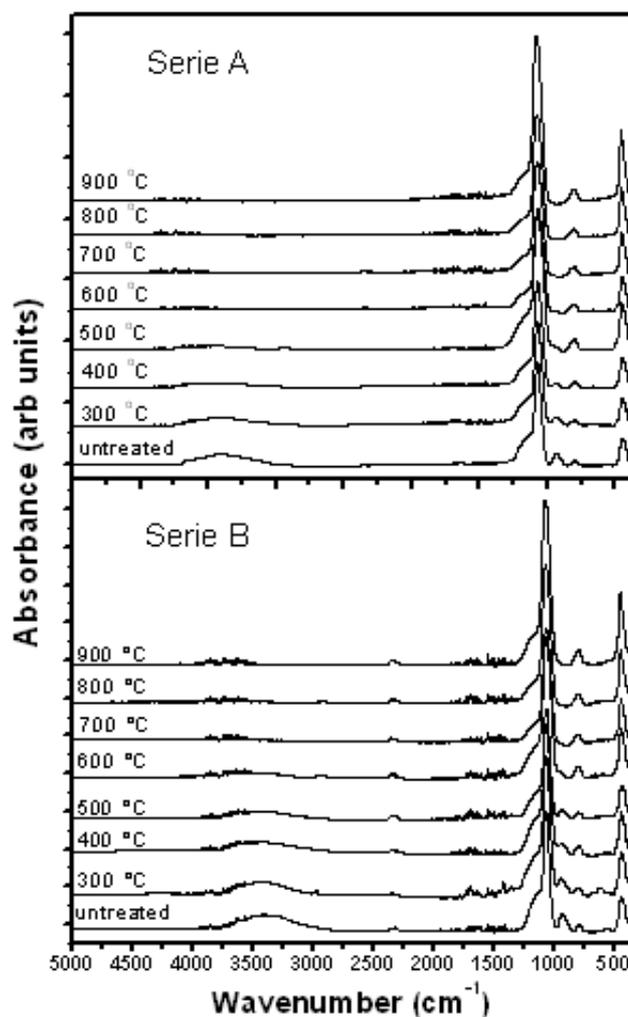


Figura 7.4: Spettri FTIR dei film di silice, in funzione della temperatura di riscaldamento, per le due serie (a) A preparata con un rapporto molare TEOS/HNO₃ di 0.01 e (b) B preparata con un rapporto molare TEOS/HNO₃ di 0.1.

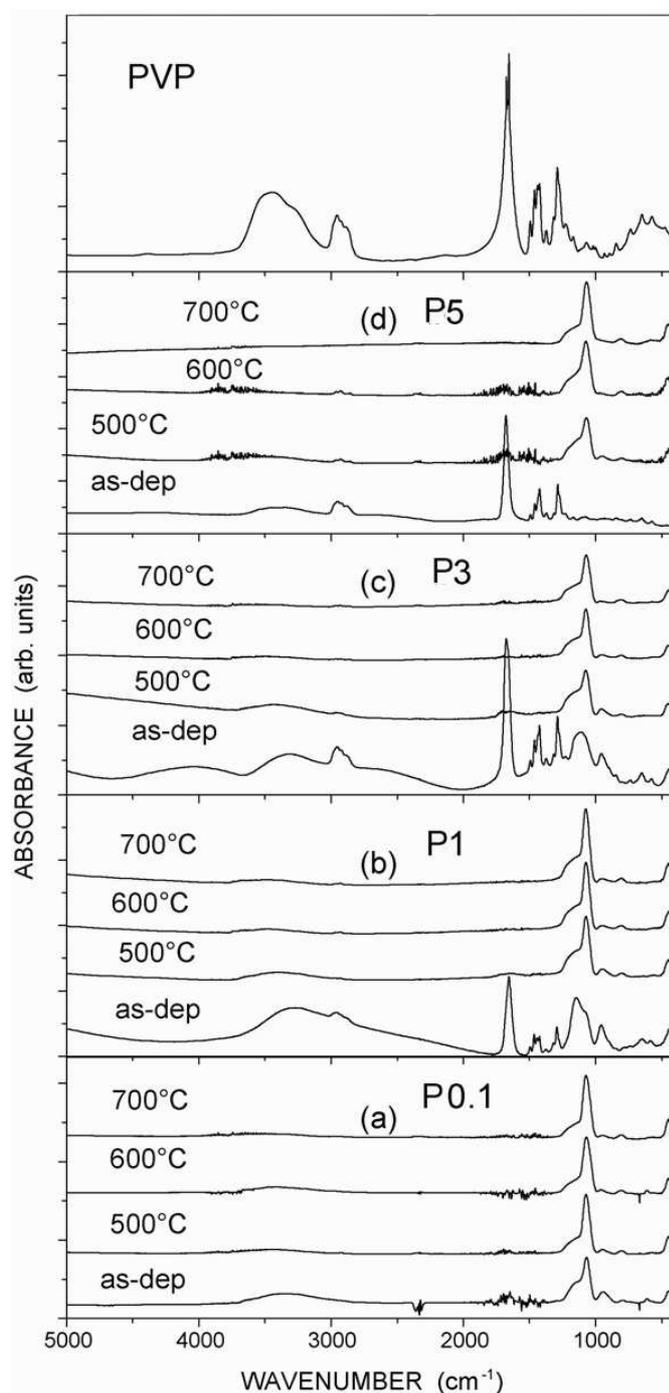


Figura 7.5: Spettro di assorbimento FTIR dei campioni di silica preparati aggiungendo diverse concentrazioni di porogeno e trattati termicamente a differenti temperature. (a) serie P0.1, (b) serie P1, (c) serie P3 e (d) serie P5. La scala relativa all'assorbanza è diversa per ciascuna serie di campioni. Nella parte superiore della figura è inoltre riportato lo spettro del PVP.

Valutazione degli stress tensili

Dalla spalla del picco a 1070 cm^{-1} è possibile ricavare informazioni sugli stress tensili del legame Si-O-Si (lunghezza ed angolo del legame) e quindi sulla porosità del film di silice. A tale scopo è stata eseguita una deconvoluzione del picco mediante due curve gaussiane. In figura 7.6 è stato riportato un esempio di deconvoluzione di una banda FTIR tra 1000 e 1250 cm^{-1} , per un campione “as deposited” appartenente alla serie B. In questo caso, i risultati emersi dall’analisi hanno evidenziato uno spostamento del picco relativo al modo TO_3 verso numeri d’onda inferiori, per riscaldamenti fino a 600°C , seguito da uno spostamento verso lunghezze d’onda superiori, per temperature di riscaldamento più elevate ($>600^\circ\text{C}$).

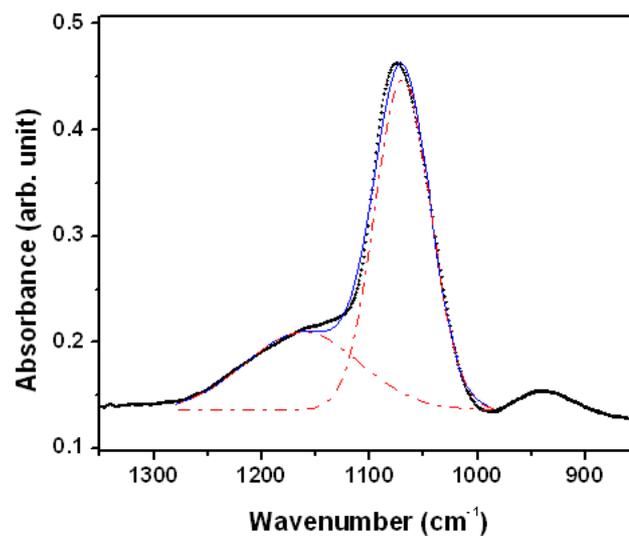


Figura 7.6: Esempio di deconvoluzione di una banda FTIR tra 1000 e 1250 cm^{-1} , eseguita su un campione “as deposited” della serie B, usando due curve gaussiane. La linea nera si riferisce ai dati sperimentali, le due linee rosse ai fit gaussiani, mentre la linea blu rappresenta il fit totale.

Una possibile spiegazione di tale spostamento può essere offerta dal modello della forza centrale [24]. In quest’ultimo si assume la presenza di un ordine locale costituito da un’unità base che si ripete nello spazio. Questa

unita base è formata da due tetraedri di silice vicini, che condividono un ossigeno (vedi figura 7.7); le distanze di legame Si-O sono le stesse e tutti gli angoli intertetraedrici hanno il medesimo valore. Nella struttura sono intrinsecamente presenti degli elementi di disordine, poichè l'unità base non si ripete periodicamente nello spazio e l'angolo diedro, che fornisce l'orientazione del piano Si-O-Si rispetto ad uno dei tetraedri ad esso legati, può assumere un qualsiasi valore.

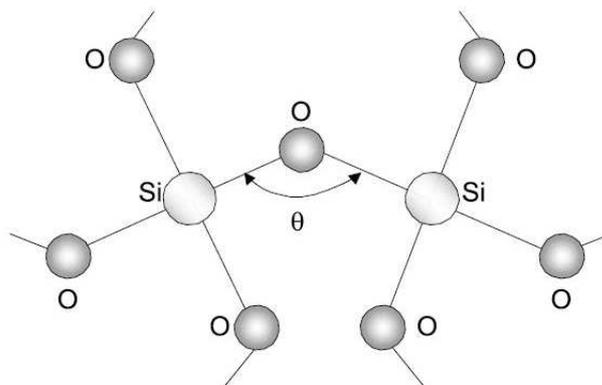


Figura 7.7: Rappresentazione schematica della struttura base assunta nel modello della forza centrale; θ rappresenta l'angolo fra i tetraedri.

Questo modello suggerisce quindi che la frequenza ω dello stiramento asimmetrico TO_3 sia una funzione di θ e della costante di forza, k , dello stiramento Si-O, secondo la seguente espressione

$$\omega^2 = \frac{k}{m_O}(1 - \cos\theta) + \frac{4}{3} \frac{k}{m_{Si}} \quad (7.8)$$

dove m_O ed m_{Si} sono le masse dell'ossigeno e del silicio rispettivamente. Analizzando questa relazione è possibile osservare che un aumento dell'angolo di legame, θ , comporta uno spostamento verso frequenze maggiori, mentre una decrescita di k , ossia un aumento della lunghezza di legame, produce uno spostamento in direzione opposta. In base a tali considerazioni possiamo arrivare a concludere che, se si verifica uno spostamento del modo vibrazionale TO_3 verso numeri d'onda minori, gli stress tensili del legame Si-O dominano

rispetto all'aumento dell'angolo di legame intertetraedrico e questo è indicativo di un aumento della porosità totale. In prossimità della superficie dei pori le distanze di legame Si-O sono leggermente maggiori (k minori) ed i legami Si-O-Si risultano quindi stressati. Lo spostamento verso numeri d'onda minori è quindi legato ad una struttura più porosa, con angoli e lunghezze di legame maggiori.

Lo spostamento della posizione del picco TO_3 relativo al legame Si-O-Si, in funzione della temperatura di riscaldamento, è mostrato in figura 7.8 a e b, per tutte le serie prese in esame: A, B, P0.1, P1, P3 e P5 e verrà discusso nel paragrafo §7.6.

7.5.3 Misure di costante dielettrica

Per determinare la costante dielettrica del film di silice è innanzitutto necessario trovare il valore della capacità, C . A tale scopo è stata utilizzata una struttura di test MIS (Metallo-Isolante-Semiconduttore) ($Cu - SiO_2$), di cui è presentata una rappresentazione schematica in figura 7.9. Per realizzare le misure è stato necessario creare un set di campioni idoneo, utilizzando come substrati dei wafer di silicio di tipo p ad elevato livello di drogaggio. Sul film di silice è stato quindi depositato un elettrodo di rame mediante evaporazione con cannone elettronico. Grazie all'ausilio di uno schermo metallico, l'area depositata è stata circoscritta ad una dimensione di $1.76 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$. La capacità è stata misurata ad una frequenza di 1MHz ed a temperatura ambiente, mentre la tensione DC è stata variata da +15 a -15 V. Come valore di capacità è stato considerato quello massimo quando il diodo si trovava in accumulazione (a -15V).

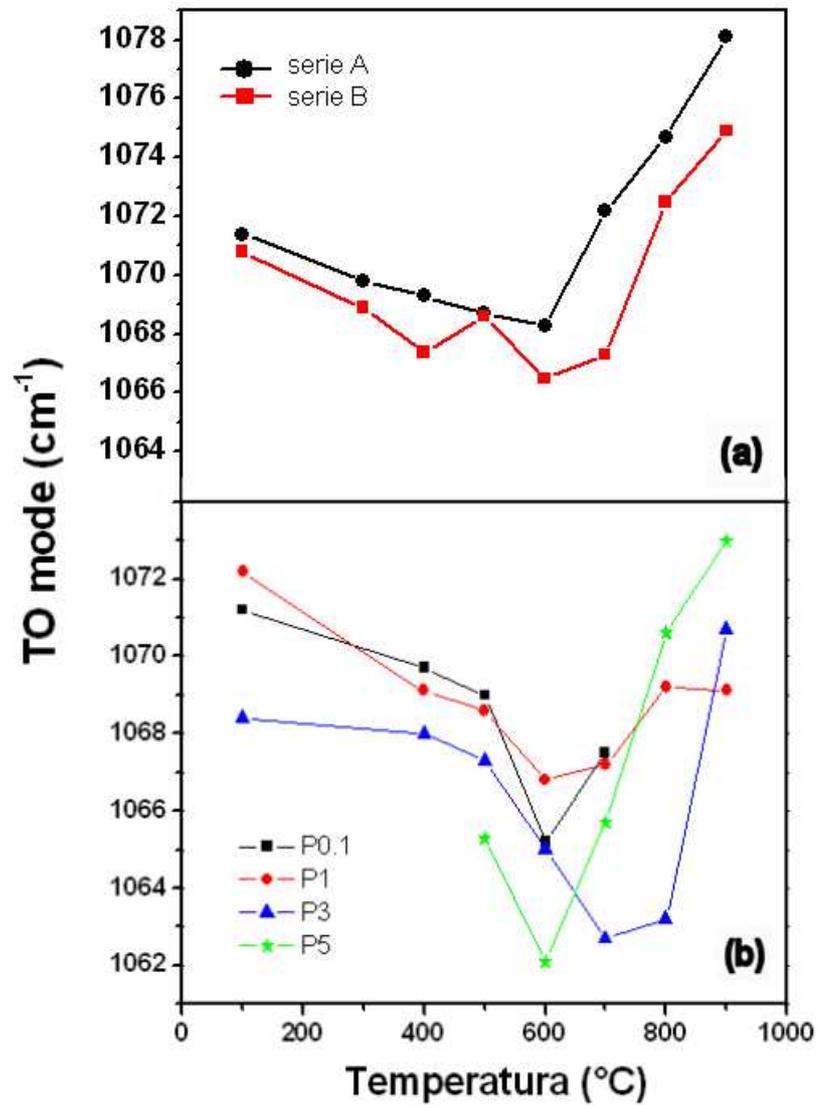


Figura 7.8: Andamento dello spostamento del modo vibrazionale asimmetrico TO_3 , in funzione della temperatura di riscaldamento, per le serie di campioni (a) A, B e (b) P0.1, P1, P3, P5.

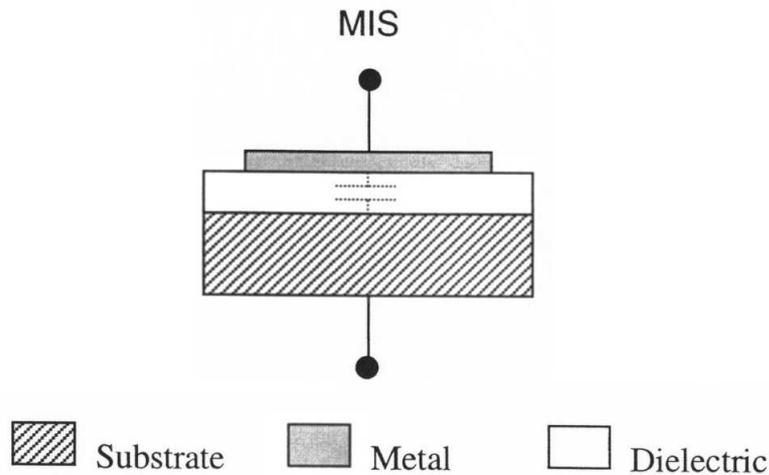


Figura 7.9: Rappresentazione schematica di un condensatore planare per la misura della costante dielettrica, k , in configurazione MIS (Metallo-Isolante-Semiconduttore).

Una volta nota la capacità, è possibile ricavare la costante dielettrica utilizzando la relazione

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (7.9)$$

dove d è lo spessore del film, ϵ_0 è la permittività in vuoto, mentre A è l'area del condensatore. Per la determinazione dello spessore dei film è stata praticata un'incisione mediante uno scratch tester, misurando poi la profondità del gradino tramite un profilometro Dektat IIA.

Dal valore di k è quindi possibile risalire alla porosità totale del film, π , mediante la relazione [27]

$$k = 1 + 1.37[\rho_S(1 - \pi)] \quad (7.10)$$

dove ρ_S è la densità del film di silice, stimata pari a 2.2 g/cm^3 .

È bene far notare che la relazione 7.10 non tiene conto della presenza dei gruppi OH (numero e polarizzabilità). L'effetto di questa approssimazione rende più preciso il valore di porosità totale calcolato per i campioni riscaldati a temperature superiori ai 400°C , dove la presenza dei gruppi OH risulta

notevolmente ridotta. Tuttavia, come vedremo più avanti, i valori estratti per i campioni scaldati a 300 e 400°C sembrano comunque molto affidabili quando discussi alla luce delle misure FTIR e PAS (vedi §7.6).

In tabella 7.3 sono stati riportati i valori di spessore, costante dielettrica e porosità totale per i film di silice appartenenti alle serie A, B e P3 in funzione della temperatura di riscaldamento.

Temperatura (°C)	Spessore (nm±5nm)			Costante dielettrica (±0.01)			Porosità% (±1%)		
	A	B	P3	A	B	P3	A	B	P3
as-deposited	380	345	2245	3.59	3.44	4.08	14	19	–
300	380	340	905	3.45	3.30	3.78	18	23	7
400	375	335	480	3.33	3.24	3.81	22	25	7
500	370	335	320	3.27	3.17	3.04	24	28	32
600	370	335	370	3.08	3.13	3.25	31	29	58
700	370	335	330	2.93	3.10	2.44	36	30	52
800	370	335	320	3.05	3.10	3.01	32	30	33
900	370	335	320	3.13	3.26	3.28	29	25	24

Tabella 7.3: *Valori di spessore, costante dielettrica e porosità totale per i film di silice appartenenti alle serie A, B e P3, in funzione della temperatura di riscaldamento.*

L'andamento della porosità totale, valutato grazie all'equazione 7.10, è stato inoltre mostrato in figura 7.10 per le stesse tre serie. Come è possibile notare, i campioni delle serie A e B evidenziano un incremento lineare della porosità, che raggiunge un valore massimo a 700°C e quindi subisce un calo a causa della densificazione del film. Nel campione con porogeno l'andamento è differente: si riscontra un valore basso, pari a circa il 5%, per riscaldamenti fino a 400°C, seguito da un brusco aumento a 500°C. A 600°C si raggiunge un massimo, caratterizzato da un valore di porosità totale pari a circa il 58%.

Aumentando ulteriormente la temperatura di riscaldamento si ottiene invece un calo della porosità, che a 900°C arriva a livelli inferiori al 30%.

Per i campioni delle altre serie con porogeno (P0.1, P1 e P5), sono state eseguite solo misure sporadiche di porosità totale. Per il campione P5 scaldato a 600°C, ad es., è stato trovato un valore di porosità totale pari al 65%.

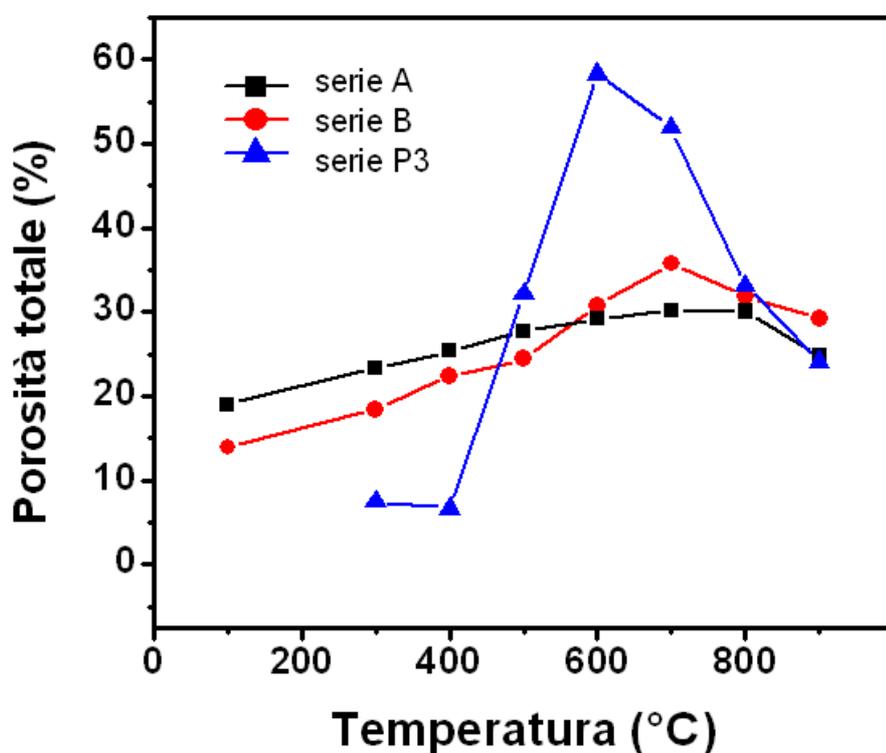


Figura 7.10: Andamento della porosità totale, in funzione della temperatura di riscaldamento, per le serie di campioni A, B e P3.

7.5.4 Misure positroniche

Le misure positroniche sono state interamente realizzate mediante il fascio di positroni lenti di Trento, la cui descrizione dettagliata è stata fornita nel corso del terzo capitolo.

Come tecniche PAS sono state impiegate la doppler broadening spectroscopy (DBS) (vedi §2.1) e l'o-Ps detection (vedi §2.2). Per ottenere informazioni sulla distribuzione in profondità dei difetti nei film di silice microporosa, l'energia del fascio di positroni è stata variata in un intervallo compreso tra 0.06 e 25 keV e le profondità sondate interessano quindi spessori di campione da 1 a 3000 nm, andando dalla regione di superficie verso l'interfaccia con il silicio.

Nel paragrafo §1.4 è stato osservato che il positronio (o-Ps o p-Ps) formato in un materiale o sulla superficie interna di una cavità, può rimanere intrappolato in difetti di volume aperto, se questi hanno una dimensione minima sufficiente ($\geq 1\text{nm}$). In vuoto esso si forma per 1/4 come para-positronio, con tempi di vita di 125 ps ed annichilazione in due raggi γ e per 3/4 come ortho-positronio, con tempi di vita di 142 ns ed annichilazione in tre raggi γ . All'interno del materiale i tempi di vita dell'o-Ps risultano accorciati a causa dell'effetto di pick-off, per il quale il positrone annichila con un elettrone del mezzo di spin opposto con emissione di due raggi gamma (vedi §1.3).

In campioni dove si ha formazione di positronio, è quindi possibile sfruttare la tecnica $3\gamma/2\gamma$ per estrarre informazioni sulla dimensione dei pori e sulla loro interconnessione (per dettagli sul procedimento di calcolo vedere i paragrafi §7.4.1 e §7.4.2). In campioni dove non si ha formazione di Ps, ma tutti i positroni impiantati annichilano all'interno di volumi aperti presenti nel materiale, informazioni sulla dimensione dei vuoti, fino a pochi nm, si possono comunque estrarre mediante la tecnica DB-PAS.

Per ciascuna serie di campioni sono stati quindi misurati gli allargamenti doppler della linea di annichilazione a 511 keV, in funzione dell'energia d'impiantazione e da essi ricavati i parametri $S(E)$, $W(E)$ ed $R_F(E)$, come definiti nel §2.1. Ricordiamo che l'allargamento Doppler è legato alla componente di momento parallela alla direzione di propagazione del fotone ($\Delta E = \frac{p_z c}{2}$). Dal valore di S (area centrale del picco/area totale del picco) si estraggono

informazioni sulle annichilazioni del positrone con elettroni più esterni (elettroni di valenza), a basso momento, mentre dal parametro W (somma delle aree delle regioni laterali del picco/area totale del picco) si ottengono indicazioni sulle annichilazioni con gli elettroni più interni (elettroni di core), ad alto momento. Se le dimensioni dei volumi aperti in cui il positrone rimane intrappolato aumentano, l'annichilazione risulta più probabile con elettroni a basso momento ed il valore di S subirà un incremento; se, al contrario, le dimensioni dei volumi aperti si riducono, aumenterà la probabilità che l'evento di annichilazione si verifichi con elettroni ad alto momento, ed il valore di S andrà incontro ad un calo.

Le curve S e W in funzione dell'energia d'impiantazione sono state sempre normalizzate rispetto ai valori di bulk del silicio (substrato dei film): S_b ($S_n = S/S_b$) e W_b ($W_n = S/W_b$). I valori di S_n e W_n caratteristici di ciascun film di silice, sono stati quindi ricavati dal fit delle curve di S_n e W_n in funzione dell'energia d'impiantazione, mediante l'utilizzo del programma VEPFIT [28].

Nei campioni appartenenti alle serie A e B i fit sono stati ottenuti mediante l'utilizzo di due strati, oltre ad un valore di superficie, il film di silice ed il substrato di silicio. Un esempio di curve S_n in funzione dell'energia d'impiantazione e dei relativi fit, per campioni della serie B, è mostrato in figura 7.11. Le linee verticali indicano il passaggio dalla regione di superficie al film di silice (linea verde) e da quest'ultimo al bulk di silicio (linea nera), a cui sono state normalizzate tutte le curve. Il valore di S relativo ai film di silice presenta una chiara dipendenza dalla temperatura di riscaldamento del campione ed in particolare tende ad aumentare al crescere di T . Un incremento di S è indicativo di un aumento dei volumi aperti e può essere correlato con la progressiva fuoriuscita dei gruppi O-H, che a 700°C risulta completa, come evidenziato dagli spettri FTIR (vedi figura 7.4).

Per le serie caratterizzate dalla presenza del porogeno, alcune curve hanno

richiesto l'inserimento di un terzo strato relativo ad un'interfaccia tra film e substrato. Un esempio di curve di S_n in funzione dell'energia d'impiantazione per una serie con porogeno, P1, sono mostrate in figura 7.12. Le lunghezze di diffusione fornite dal fit, sono risultate di 1-2 nm per il film di silice, per tutte le serie ed a qualsiasi temperatura di riscaldamento, indice di un forte intrappolamento nel materiale poroso. Per il substrato di silicio è stato trovato un L_+ di 200 nm.

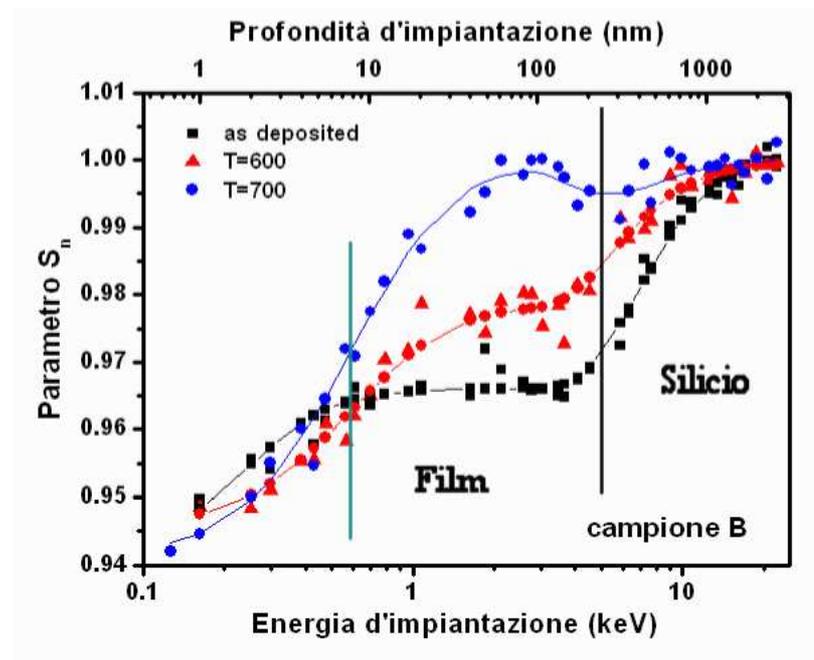


Figura 7.11: Alcuni esempi di curve S_n in funzione dell'energia e della profondità d'impiantazione e dei relativi fit, per tre campioni della serie B: "as deposited" e scaldati a 600 e 700 °C rispettivamente.

In figura 7.13a sono stati messi a confronto i valori di S_n ottenuti dai fit, per le serie A, B e P3, in funzione della temperatura di riscaldamento. Appare subito evidente come la dinamica del parametro S_n relativa al campione con porogeno, sia molto più ampia rispetto a quella delle due serie con diversa concentrazione di catalizzatore acido. Per queste ultime si osserva un progressivo incremento del valore di S_n , fino ad 800°C, seguito da un calo a

900°C. La serie P3 invece parte da un valore iniziale più basso, subisce un decremento fino a 400°C, un leggero aumento a 500°C e quindi un intenso incremento a 600-700°C, arrivando a valori di S_n superiori ad 1. Ad 800 e 900°C non si osservano variazioni di rilievo.

In relazione ai campioni con diverse concentrazioni di porogeno, un confronto degli andamenti ottenuti è mostrato in figura 7.13b. Si può notare che, nelle serie P1, P3 e P5, la dinamica di variazione del parametro S_n in funzione della temperatura segue un andamento comune. Un diverso comportamento si riscontra invece nella serie P0.1, ossia quella in cui la concentrazione di porogeno è minore.

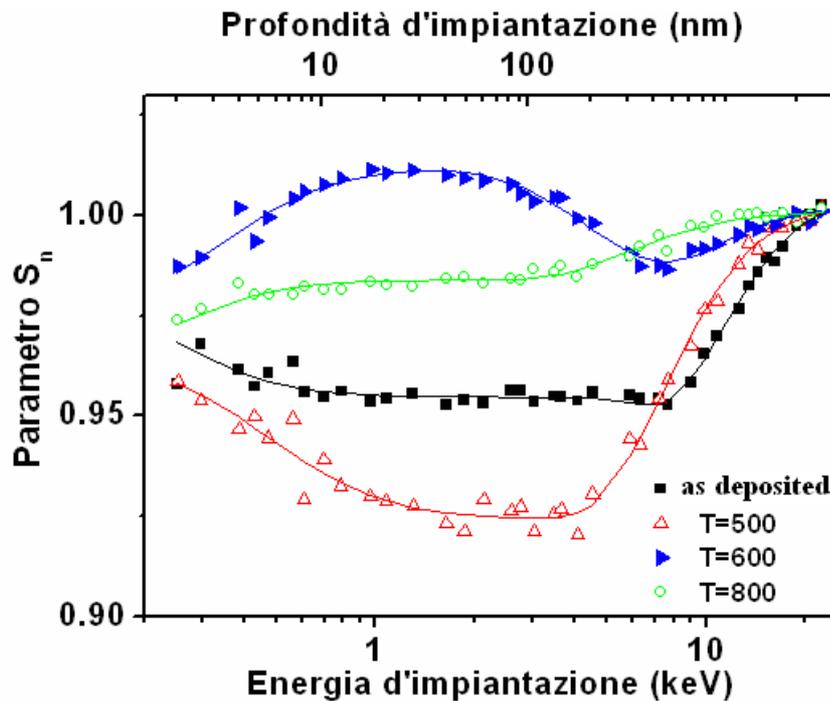


Figura 7.12: Alcuni esempi di curve S_n in funzione dell'energia d'impiantazione e dei relativi fit, per quattro campioni della serie P1: "as deposited" e scaldati a 500, 600 ed 800°C rispettivamente.

Per quanto concerne la formazione di oPs, nei campioni in cui non è stato

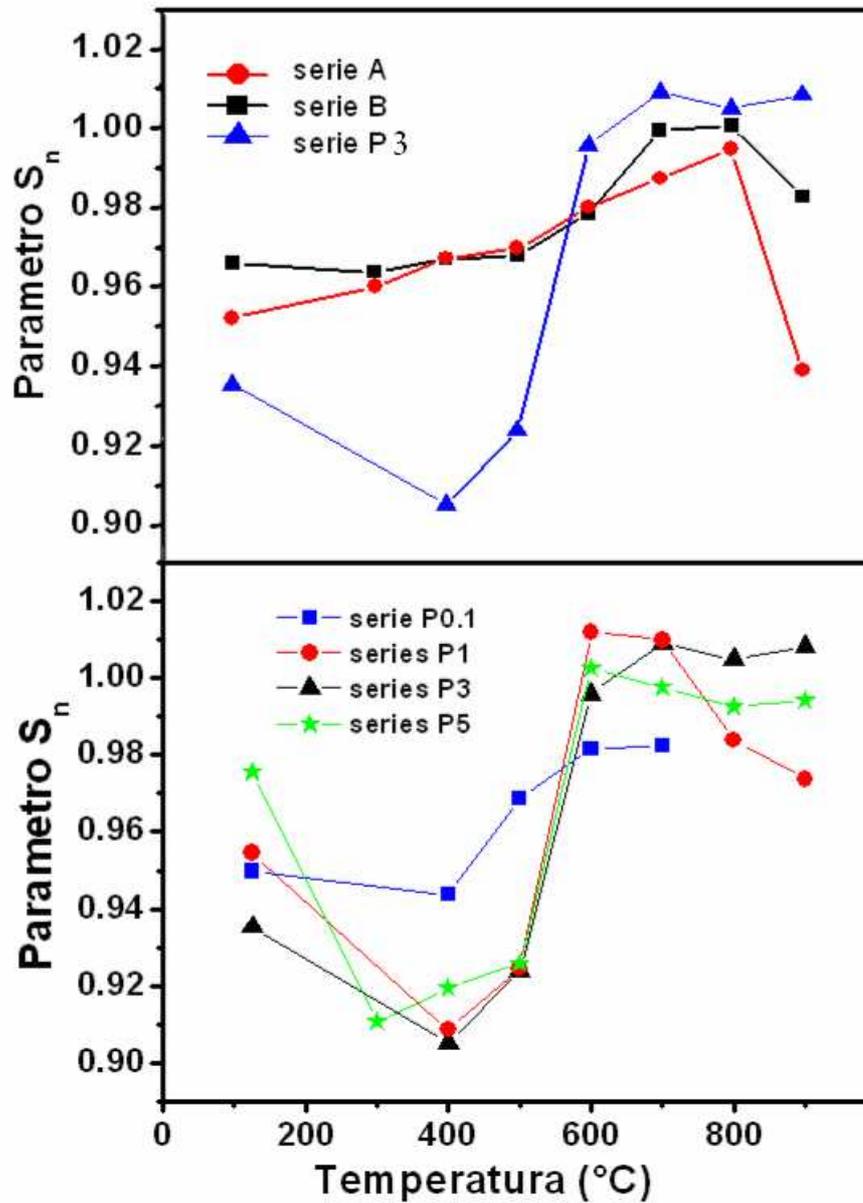


Figura 7.13: Andamento del parametro S_n , in funzione della temperatura di riscaldamento, per le serie di campioni: (a) A, B e P3 e (b) P0.1, P1, P3 e P5.

aggiunto il porogeno sacrificale si riscontra un debole effetto di formazione solo in alcuni campioni della serie B, indice della presenza di volumi aperti con dimensioni nel range dei nm. In figura 7.14 è riportato il parametro $R_n(\%)$ per alcuni campioni della serie B; si noti che l'incremento monotónico della curva, per profondità inferiori ai 10 nm, è legata alla formazione di oPs sulla superficie del campione, principalmente dovuta ai positroni epitermici. Per quanto riguarda la formazione di oPs nel film di silice, fino ad una temperatura di riscaldamento di 500°C, le curve risultano praticamente sovrapposte a quella del campione "as deposited"; a 600°C inizia a manifestarsi un incremento del valore di $R_n(\%)$, che raggiunge un livello massimo, pari a circa l'1%, a 700-800°C; a 900°C si riscontra quindi un nuovo calo.

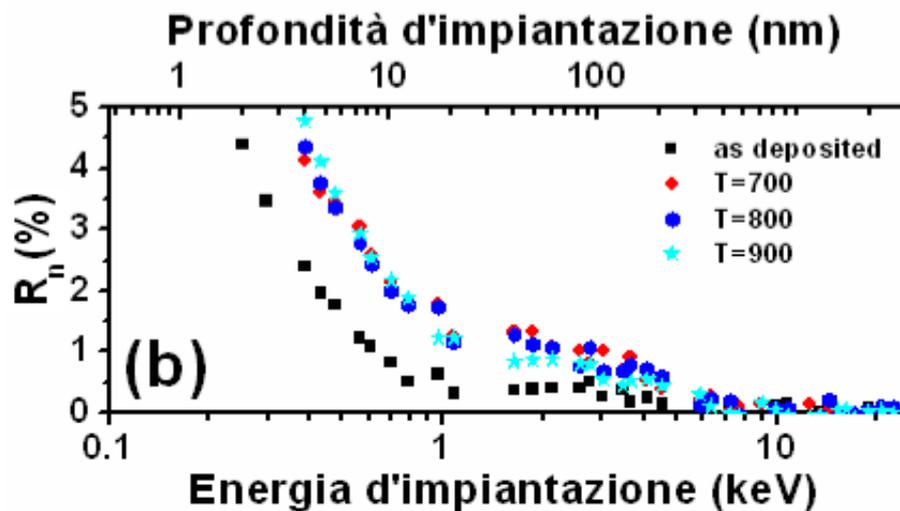


Figura 7.14: Formazione di oPs; parametro $R_n(\%)$ in funzione dell'energia e della profondità d'implantazione del positrone, per la serie preparata con una maggiore concentrazione di catalizzatore acido (serie B).

Per quanto riguarda i campioni con porogeno, ad eccezione della serie P0.1, dove non è stata riscontrata formazione di oPs, le altre serie, P1, P3 e P5 mostrano un andamento comune di $R_n(\%)$ in relazione alla temperatura di riscaldamento. Un esempio di curva di $R_n(\%)$ in funzione dell'energia e

della profondità d'impiantazione del positrone è mostrata in figura 7.15 per la serie P3. Si può notare come i valori di $R_n(\%)$ raggiunti, siano notevolmente superiori rispetto a quelli riscontrati nella serie B, in cui non era stato introdotto il porogeno sacrificale.

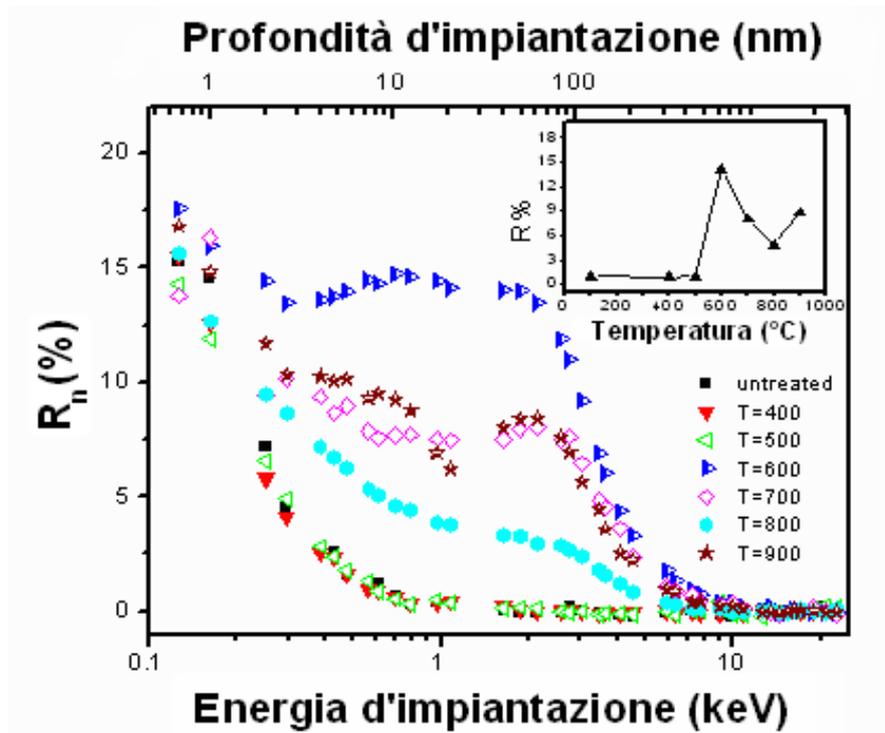


Figura 7.15: Formazione di oPs, parametro $R_n(\%)$, in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone (scala superiore) e della profondità d'impiantazione (scala inferiore) per la serie P3, preparata utilizzando l'agente porogeno. Nell'inset sono inoltre riportati i valori medi di $R_n(\%)$.

I valori medi di $R_n(\%)$ per le tre serie P1, P3 e P5, calcolati sui punti attorno al valore massimo delle curve $R_n(\%)$ (E), sono stati riportati in figura 7.16.

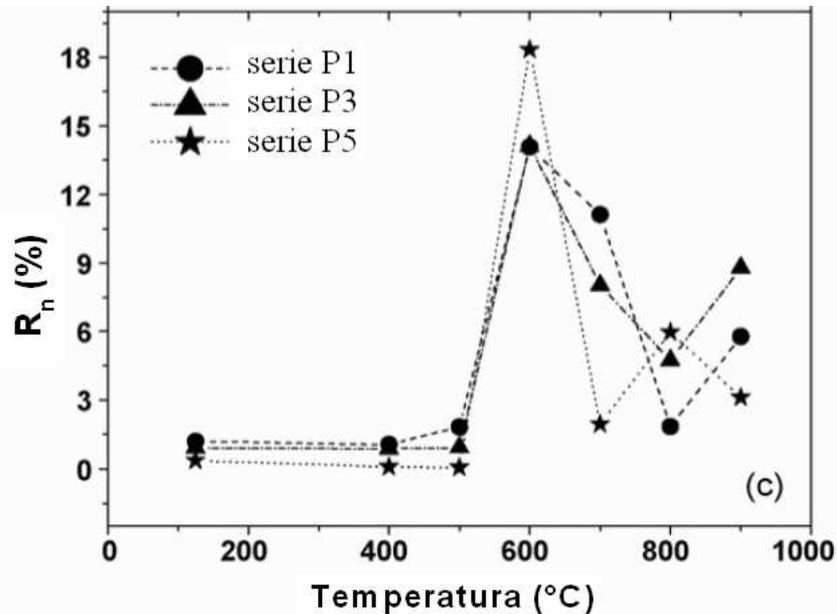


Figura 7.16: Formazione di oPs, parametro $R_n\%$, in funzione della temperatura di riscaldamento, per le tre serie P1, P3 e P5

Come si può notare, i campioni “as deposited” e quelli scaldati fino ad una temperatura di 500°C , non mostrano formazione di oPs nel film di silice ($R_n(\%)=0$ per energie superiori ad 1 keV). A 600°C , temperatura alla quale inizia la dissoluzione del porogeno, si osserva invece un forte incremento di $R_n(\%)$, indice della formazione di oPs nel film. Si noti che, in corrispondenza di questa temperatura, era stato osservare anche un incremento di S_n (vedi figura 7.13). A 700 ed 800°C la formazione di oPs subisce un calo, per poi riaumentare nuovamente a 900°C . In quest’ultimo caso, la curva relativa al campione della serie P3 evidenzia anche una distribuzione non uniforme dei pori, come si evince dalla presenza di due picchi a differenti profondità (vedi figura 7.15). Si tenga presente che i dati relativi alla serie P5, per temperature di riscaldamento superiori ai 700°C , devono essere presi con cautela in quanto

i campioni, a causa dell'elevata porosità, hanno mostrato la formazione di diverse crepe nel film indotte dai trattamenti termici ad alta temperatura.

Per valutare un limite inferiore per le dimensioni dei pori è stato applicato il procedimento descritto nel §7.4.1. Inizialmente è stato ricavato il valore di $\lambda_{p.o.}$ dalla relazione $R_n(\%) = F_{Ps} \frac{\lambda_{3\gamma}}{\lambda_{3\gamma} + \lambda_{p.o.}} 100$, la quale afferma che il parametro $R_n(\%)$ è dato dalla frazione di positroni che formano positronio (F_{Ps}), per la probabilità di annichilazione 3γ . $\lambda_{3\gamma}$ è pari a $(142.1 \text{ ns})^{-1}$. Assumendo che tutti i positroni impiantati formino positronio ($F_{Ps}=1$), nei campioni scaldati a 600°C si trovano dimensioni dei pori >2 nm. Per la serie P3, ad es., sono stati ricavati valori medi di 2.3 nm a 600°C , 1.8 nm a 700°C , 1.38 nm a 800°C ed 1.82 nm a 900°C . Se si considera invece un F_{Ps} del 70% (un valore tipico per la formazione di positronio in SiO_2 [23, 8]), i numeri precedentemente riportati subiscono un incremento di ~ 0.2 nm.

L'interconnettività dei pori è stata valutata per i campioni delle serie P1, P3 e P5, ossia quelle dove è stata riscontrata una significativa formazione di oPs. Il cammino percorso dal positronio attraverso pori interconnessi è legato alla lunghezza di diffusione dell'oPs ed a quella del positrone mediante la relazione 7.6. Il valore di L_+ è stato ottenuto, come visto precedentemente, dai fit delle curve S_n e W_n eseguiti mediante VEPFIT, ed è risultato pari ad 1-2 nm per tutti i campioni. Per ricavare L è stato applicato il modello di formazione e fuoriuscita descritto nel §7.4.2. Le curve di $R_n\%(E)$ sono state quindi fittate mediante l'equazione 7.2 e dal fit è stato possibile estrarre il parametro E_0 , che è legato alla lunghezza di diffusione dell'oPs secondo la relazione 7.4. Una volta ricavati L_+ ed L è stato possibile stimare L_{esc} , che è risultata ~ 0 nei campioni delle serie P1 e P3, indice dell'assenza di pori interconnessi con la superficie e pari a circa 20 nm nel caso del film appartenente alla serie P5. In quest'ultimo caso si ha quindi una parte di oPs che riesce a fuoriuscire in vuoto attraverso porosità interconnesse. L'entità di tale frazione è stata valutata pari a circa il 30%. In figura 7.17 e 7.18

sono state messe a confronto le curve S_n e le curve $R_n\%$, con il relativo fit di formazione e fuoriuscita, dei campioni appartenenti alle serie P1 e P5 scaldati a 600°C .

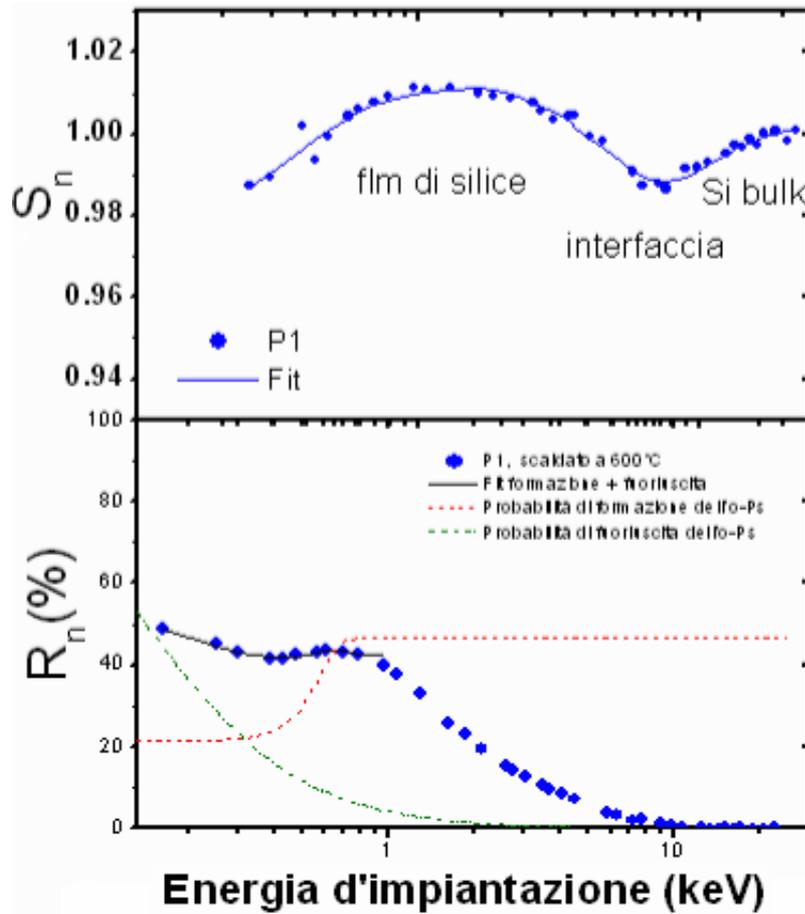


Figura 7.17: Curve S_n ed $R_n(\%)$ in funzione dell'energia d'impiantazione, per i campioni delle serie P1, scaldati a 600°C . Sono inoltre riportate le probabilità di formazione (linea tratteggiata verde) e di fuoriuscita (linea tratteggiata rossa) dell'o-Ps per entrambe le curve relative all' $R_n(\%)$.

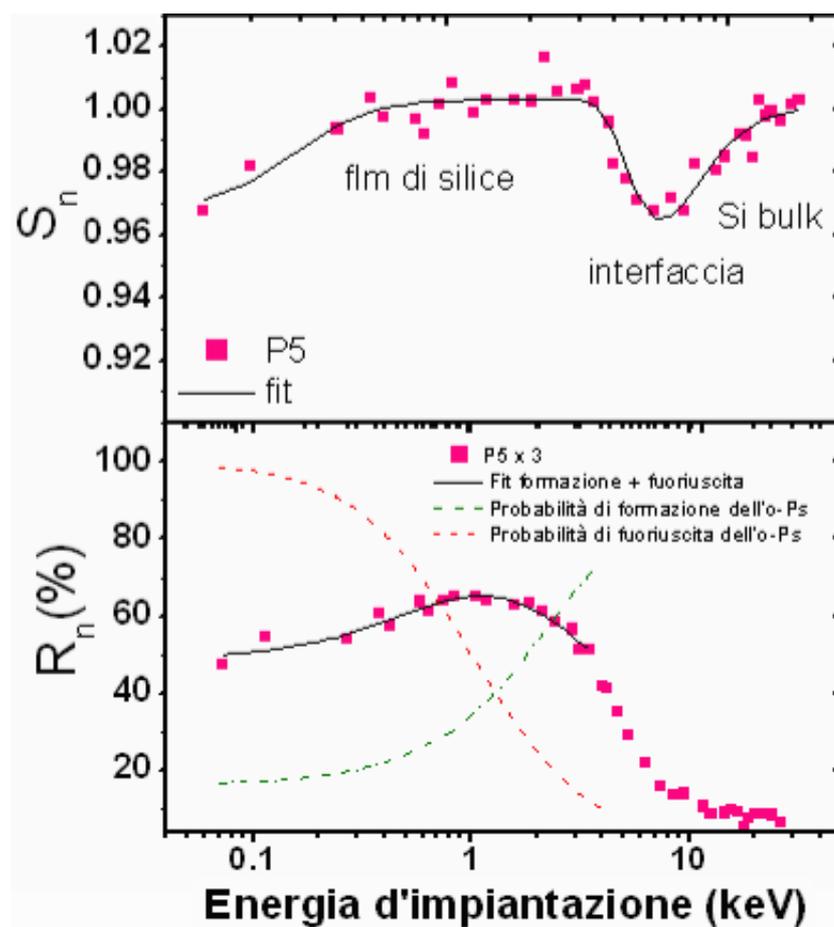


Figura 7.18: Curve S_n ed R_n % in funzione dell'energia d'impiantazione, per i campioni delle serie P5, scaldati a 600° C. Sono inoltre riportate le probabilità di formazione (linea tratteggiata verde) e di fuoriuscita (linea tratteggiata rossa) dell'o-Ps, per entrambe le curve relative all' R_n %.

Ulteriori informazioni possono essere ricavate dalle coppie S_n - W_n che, come osservato nel §2.1.1, sono caratteristiche del sito di annichilazione del positrone. In figura 7.19 sono riportate le curve W_n in funzione di S_n per le serie A, B e P3, alle varie temperature di riscaldamento. I valori di S_n e W_n si riferiscono a quelli ottenuti dalla procedura di fit, per lo strato relativo al film di silice. Come si può notare, i valori giacciono su tre rette distinte. In particolare, i punti relativi alla serie P3 sono perfettamente allineati, quelli della serie A sono raggruppati attorno ai 500°C, mentre quelli della serie B appaiono approssimativamente allineati fino a 700°C.

Per quanto concerne le coppie $S_n - W_n$ relative alle serie con vari quantitativi di porogeno (P0.1, P1, P3 e P5), i valori ottenuti si collocano tutti attorno alla medesima retta. Un esempio di tale andamento è mostrato in figura 7.20 per le serie P1 e P3.

Il fatto che i punti si spostino su una stessa retta, in linea di principio può essere connesso a due fattori distinti: una variazione delle dimensioni dei volumi aperti, o un diverso intorno chimico sentito dal positrone durante l'annichilazione. Nel caso dei campioni presi in esame, lo spostamento lungo la retta è stato attribuito al fatto che il positrone annichili in volumi aperti che variano in numero e dimensione, ma con lo stesso intorno chimico. Per convincersi di ciò si consideri che al di sopra dei 500°C tutti i film sono composti esclusivamente da silice.

Nel caso dei campioni appartenenti alle serie A, B e P3, in cui i punti giacciono su rette distinte (un aumento del parametro S_n , non è accompagnato da una diminuzione complementare del parametro W_n), i pori non possono differire solo per dimensione, ma dev'esserci un altro elemento che varia. Quest'ultimo è stato attribuito ad una differente morfologia del sito di annichilazione.

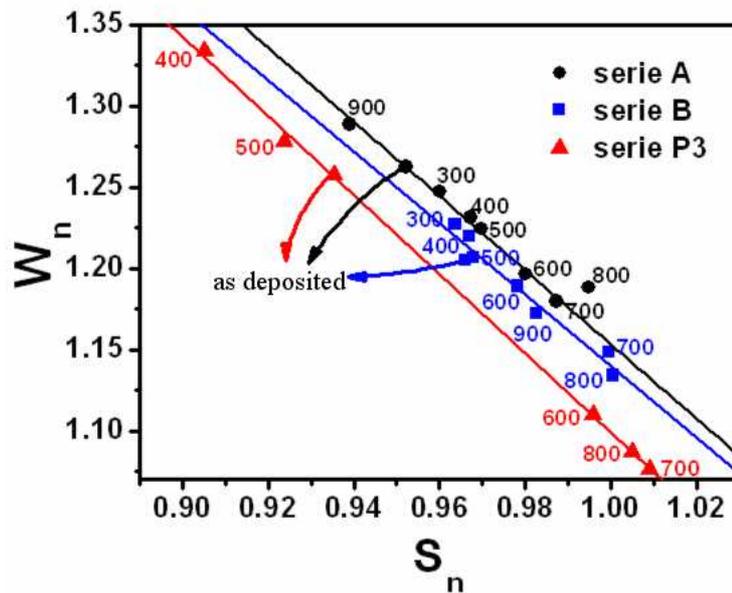


Figura 7.19: Coppie S_n - W_n relative alle tre serie di campioni di silice: A, B e P3. Le linee rette rappresentano i fit lineari dei punti sperimentali.

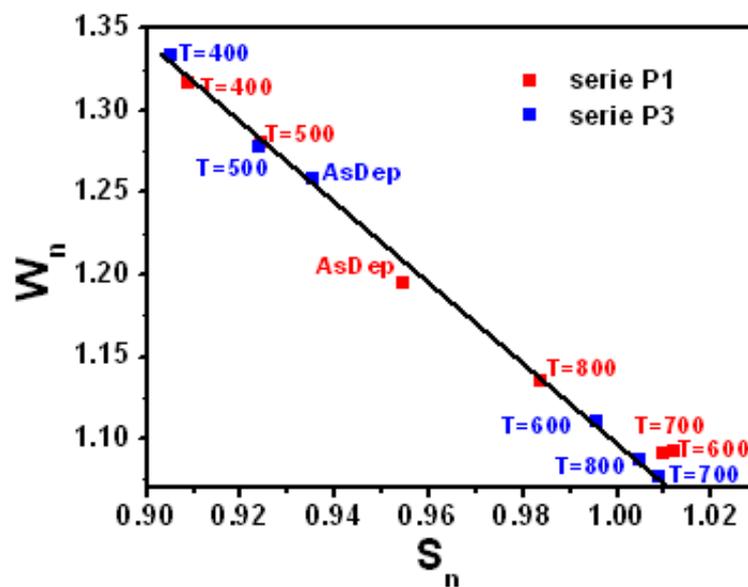


Figura 7.20: Coppie S_n - W_n relative a due serie di campioni di silice con l'aggiunta del porogeno: P1 e P3. È possibile notare come tutti i punti giacciono su una stessa retta.

7.6 Discussione dei risultati e conclusioni

La rapidità con cui avviene la reazione d'idrolisi nel processo sol-gel è controllata dal rapporto molare del catalizzatore acido presente nella soluzione di precursore. Tale valore influenza anche la produzione di gruppi silanolo (Si-OH) che risiedono sulla superficie dei pori. L'evoluzione della porosità totale in funzione della temperatura di riscaldamento può venire quindi interpretata in funzione della rimozione di questi gruppi, in base a quanto osservato dalle analisi FTIR e DB-PAS.

Le analisi FTIR evidenziano l'eliminazione dei silanoli in maniera diretta, basandosi sulla scomparsa della banda di assorbimento a $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ e di quella allargata centrata a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, associate allo stiramento dei legami Si-OH ed OH rispettivamente. Nei film di tutte le serie si nota una progressiva fuoriuscita dei gruppi OH in funzione della temperatura di riscaldamento, con una completa scomparsa delle bande, a 600°C per la serie A ed a 700°C per le altre serie. La decomposizione del polivinilpirrolidone, il polimero utilizzato come porogeno sacrificale, avviene tra 500 e 700°C .

La rimozione dei gruppi Si-OH è evidenziata in maniera indiretta dalle misure DP-PAS. I positroni infatti annichilano preferenzialmente in pori le cui superfici non sono terminate da gruppi silanolo, a causa della maggiore carica positiva presente sulle terminazioni H. La graduale rimozione dei gruppi OH, in funzione dei trattamenti termici, ha quindi come conseguenza la rivelazione di volumi aperti non decorati e perciò di maggiori dimensioni.

Nei campioni senza porogeno, serie A e B, si osserva la tendenza ad un leggero incremento della porosità totale, π , con l'aumento della temperatura di riscaldamento (figura 7.10). Per trattamenti termici fino a 600°C , la porosità risulta maggiore nei film con minori quantitativi di catalizzatore acido (serie A). A 600°C si assiste ad un fenomeno interessante: la porosità del film B inizia a diventare superiore rispetto a quella del film A; tale fenomeno

diventa più marcato a 700°C con valori di π pari al 36% ed al 30% rispettivamente. Entrambi i film tendono quindi a densificare per temperature di riscaldamento più elevate.

Dalle misure PAS è emerso che le diversità appena illustrate sono connesse ad una differente morfologia ed evoluzione dei pori in funzione dei trattamenti termici. In relazione ai campioni “as deposited”, il valore più elevato di porosità totale nei campioni appartenenti alla serie A può essere attribuito ad una maggiore densità di pori aventi dimensione minore; il parametro S_n presenta infatti un valore più basso rispetto a quello del campione B (figura 7.13) e solo in quest’ultimo si osserva una debole formazione di oPs nel film di silice, che richiede dimensioni dei pori $\geq 1nm$ (figura 7.14). A partire da 600°C si osserva un incremento nella dimensione dei pori del film B, che risulta molto maggiore rispetto a quanto avviene per il film A; si ha infatti un significativo aumento di S_n , accompagnato dalla formazione di oPs. Possiamo attribuire questa variazione, confermata da un incremento della porosità totale, ad uno svuotamento dei pori di maggiori dimensioni. Arrivando a temperature superiori ad 800°C, si ha quindi un calo di S_n per entrambe le serie (figura 7.13). Poiché a 900°C nei film B è ancora presente un debole segnale di formazione di oPs (figura 7.14), malgrado la porosità totale si sia notevolmente ridotta, possiamo supporre che siano collassati i pori aventi dimensioni minori.

I campioni preparati con l’inclusione del porogeno sacrificale hanno mostrato un andamento differente. A 400°C la porosità totale, così come il parametro S_n , rimangono bassi. A 500°C gli spettri FTIR evidenziano una riduzione della banda di assorbimento tra 1200 e 1800 cm^{-1} (figura 7.5), indice di un rilascio del porogeno ed in contemporanea si osserva un aumento della porosità totale e del parametro S_n . L’incremento di quest’ultimo non è tuttavia elevato e non si riscontra ancora formazione di oPs, da cui possiamo dedurre che le dimensioni dei pori sono inferiori ad 1 nm. A 600°C, in

corrispondenza della pressoché completa fuoriuscita sia dei gruppi -OH che del porogeno, si raggiunge il massimo della porosità totale, con la comparsa di pori aventi dimensioni >2 nm. Aumentando la temperatura di riscaldamento, questi pori di dimensioni più elevate collassano e si produce un calo della porosità totale. A 900°C , nelle serie P1 e P3 si osserva un nuovo incremento del parametro $R_n\%$, che può essere attribuito all'unificazione di pori vicini. Il fenomeno non è stato osservato nel film con maggiori quantitativi di porogeno ma, come accennato nel §7.5.4, i dati ad esso riferiti vanno presi con cautela per temperature superiori ai 700°C , a causa della formazione di crepe nel film. Nel campione della serie P3 è stata inoltre riscontrata una distribuzione non uniforme dei pori, con dimensioni superiori ad 1.8 nm, come si può evincere dal doppio picco visibile nella curva $R_n\%$ rappresentata in figura 7.15.

Lo spostamento della posizione del picco FTIR relativo al modo TO_3 , ha mostrato una correlazione con l'andamento della porosità totale; in particolare, uno spostamento verso numeri d'onda più bassi è indicativo di un aumento di porosità totale e viceversa. Tutte le serie sembrano seguire un trend simile di spostamento della posizione del picco in funzione della temperatura di riscaldamento. Si deve però osservare che, malgrado lo spostamento verso numeri d'onda inferiori risulti indicativo di un aumento della porosità totale, il suo valore non può essere utilizzato ai fini di un confronto delle porosità di film appartenenti a serie diverse (a titolo di esempio si considerino i valori ottenuti per le serie P0.1 e P1 scaldate a 600 e 700°C , figure 7.8b e 7.13b). Analizzando i risultati FTIR alla luce delle informazioni ottenute dalle misure DP-PAS e di porosità totale, è stato possibile correlare lo spostamento del picco relativo al modo TO_3 verso lunghezze d'onda inferiori, con un aumento della porosità totale; tale effetto è una conseguenza del fatto che un aumento delle dimensioni dei pori conduce ad un rilassamento dei legami, come evidenziato dal modello della forza centrale esposto nel §7.5.2.

Dall'analisi delle coppie $S_n - W_n$ in funzione della temperatura di riscaldamento, è stato dedotto che l'intorno sentito dal positrone in pori di diverse dimensioni può essere differente, anche se, in seguito alla rimozione dei silanoli, i campioni sono costituiti esclusivamente da silice. Il fatto che le coppie $S_n - W_n$ dei campioni appartenenti alle serie A, B e P3 giacciono su tre rette distinte (figura 7.19), indica che la morfologia finale dei pori vuoti, ottenuta in seguito alla rimozione del porogeno o dei gruppi OH, dipende dalla composizione del sol di partenza da cui sono stati ottenuti i campioni. Da queste osservazioni è possibile concludere che, nelle diverse serie con porogeno, varia la dimensione dei pori in funzione della temperatura di riscaldamento, ma la morfologia del poro sembra rimanere la stessa; le serie A e B presentano invece morfologie dei pori differenti, sia tra di loro, che rispetto alle serie con porogeno. Una diversità dello stato di partenza tra le serie A, B e P (0.1, 1, 3 e 5), si osserva anche nel valore dello shift del modo TO_3 e possiamo ritenere che i valori assoluti assunti da quest'ultimo in funzione dei trattamenti termici, mantengano memoria della struttura iniziale dipendente dalla composizione del precursore.

7.7 Applicazione

L'esigenza di disporre d'idrogeno ad elevata purezza per l'utilizzo in sistemi di conversione in energia quali le celle a combustibile, ha fatto sorgere l'esigenza di realizzare dei materiali innovativi nel settore della tecnologia delle membrane che siano applicabili in ambito industriale.

Le membrane nanoporose basate sulla silice presentano un network di pori interconnessi nel range degli 0.5 nm. Le effettive prestazioni operative di tali sistemi sono strettamente connesse con le dimensioni e l'interconnettività dei pori del layer di silice: strutture meno dense presentano elevata permeanza all'idrogeno, ma anche una minore selettività. Il vantaggio offerto da que-

ste membrane è connesso con la loro elevata stabilità ed inerzia in diverse condizioni di temperatura e pH.

Nelle membrane dense metalliche la permeazione del gas idrogeno avviene per un processo di soluzione-diffusione. Tali membrane riescono a raggiungere valori di selettività molto elevati verso le molecole di H_2 , poichè il trasporto di altre specie gassose può avvenire solo in presenza di micro-difetti. Normalmente la realizzazione di queste membrane prevede la deposizione di film spessi (da pochi μm a 20 μm) di materiali costosi, come Pd o leghe a base Pd, su supporti inorganici macroporosi quali l'allumina. Il valore elevato degli spessori depositati ha la funzione di consentire la creazione di film continui e privi di difetti, raggiungendo buoni valori di selettività. Di contro, film spessi richiedono temperature operative elevate per ottenere buoni livelli di flusso.

Per ottenere membrane che presentino sia elevati valori di flusso che di selettività verso le molecole di H_2 , sono state quindi realizzate delle membrane innovative [29]. Queste ultime sono costituite da una struttura a due strati composta da 100 nm di silice nanoporosa, coperta da uno strato di 150 nm di Pd-Ag. Tale bilayer è quindi supportato da un disco mesoporoso di allumina (dimensione dei pori 0.02 μm , diametro del disco 13 mm e spessore 60 μm). L'aggiunta dell'argento consente di sopprimere la transizione di fase $\alpha - \beta$ e quindi la formazione degli stress indotti nel film metallico dalla nucleazione e crescita della fase idruro.

Il sottile strato a base palladio consente di ottenere una buona selettività verso le molecole di H_2 . Per garantire la creazione di un film di Pd continuo e privo di difetti è necessario disporre di un supporto levigato ed uniforme. Tale condizione è stata ottenuta grazie alla deposizione dello strato intermedio di silice nanoporosa, che offre una bassa resistenza al trasporto del gas, stabilità strutturale e termodinamica ed è inoltre in grado di consentire una buona adesione sia con il supporto di allumina che con il film di palladio.

La scelta della procedura di preparazione del film di silice (composizione del sol iniziale e temperatura di riscaldamento), è stata basata sullo studio sistematico descritto nel presente capitolo. Per lo scopo che si desiderava raggiungere è stato quindi selezionato un campione analogo a quelli appartenenti alla serie B, scaldato a 600°C, caratterizzato da: porosità totale pari a circa il 30%, completa rimozione dei gruppi OH, dimensione dei pori dell'ordine di 1 nm.

La deposizione del film di silice è stata realizzata per tecnica spin-coating. Quest'ultima consente di depositare un sol di silice acquoso, in grado quindi di penetrare nei mesopori del substrato di allumina: il film di silice va a coprire i mesocanali presenti nel disco di allumina, assicurando l'esistenza di un substrato piano per la successiva deposizione del layer Pd-Ag. Uno schema della struttura finale della membrana è mostrato in figura 7.21.

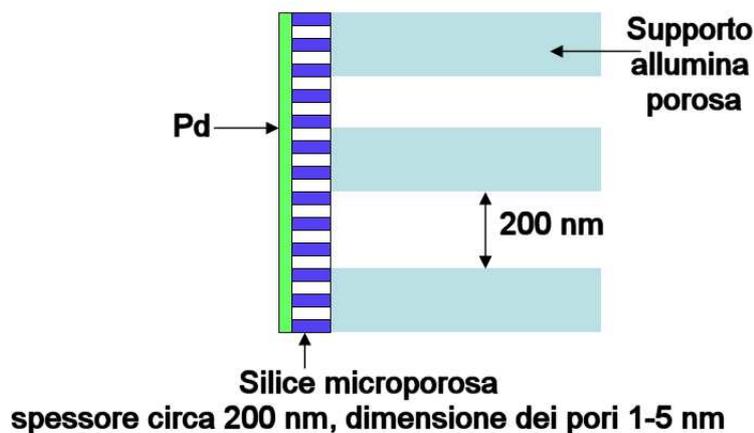


Figura 7.21: Schema della struttura finale di una membrana composita per il filtraggio d'idrogeno; si può osservare la presenza di un supporto mesoporoso di allumina, uno strato sottile di silice nanoporosa ed un film di Pd.

In base a misure di permeazione, la membrana composita appena descritta ha mostrato capacità di purificazione del gas H_2 comparabili con quelle delle usuali membrane a base Pd, ma con una riduzione dello strato di Pd di 50 ÷ 200 volte ed un abbassamento delle temperature di lavoro. La membrana

presenta un rapporto di selettività rispetto all' N_2 di 900, con un flusso di permeazione di $\sim 1.8 \cdot 10^{-1} \text{ mol } m^{-2} s^{-1}$, misurato ad una pressione di 10^5 Pa e ad una temperatura di 573 K.

Bibliografia capitolo 7

- [1] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z.S.Yanovitskaya. Low dielectric constant materials for microelectronics. *J. Appl. Phys.*, 93(11):8793–8841, 2002.
- [2] T. Maruoa, S. Tanaka, N. Nishiyama, K. Motodac, K. Funayamac, Y. Egashir, and K. Ueyama. Low-index mesoporous silica films modified with trimethylethoxysilane. *Colloids Surf., A*, 318:84, 2008.
- [3] P. Nostella, A. Roosa, and B. Karlsson. Optical and mechanical properties of sol-gel antireflective films for solar energy applications. *Thin Solid Films*, 351:170–175, 1999.
- [4] Y. Shengbing, G. Jing, Z. Ping, W. Jing, F. Airong, C. Xiangdong, T. Hua, and H. Jiming. Application of a new hybrid organic-inorganic monolithic column for efficient deoxyribonucleic acid purification. *Anal. Chim. Acta.*, 611:173–181, 2008.
- [5] M. Asaeda and S. Yamasaki. Separation of inorganic/organic gas mixtures by porous silica membranes. *Sep. Purif. Technol.*, 25:151, 2001.
- [6] S. K. Ryi, J. S. Park, S. H. Choi, S. H. Choa, and S. H. Kim. Fabrication and characterization of metal porous membrane made of Ni powder for hydrogen separation. *Sep. Purif. Technol.*, 47:148–155, 2006.
- [7] T. M. Nenoff, R. J. Spontak, and C. M. Aberg. Membranes for hydrogen purification: An important step toward a hydrogen-based economy. *MRS Bull.*, 31(10):735–744, 2006.
- [8] L. Toniutti, S. Mariazzi, N. Patel, R. Checchetto, A. Miotello, and R. S. Brusa. Porosity depth profiling of spin-coated silica thin films produced by different precursors sols. *Appl. Surf. Sci.*, 255:170–173, 2008.

- [9] P. Pandey and R. S. Chauhan. Membranes for gas separation. *Prog. Polym. Sci.*, 26:853–893, 2001.
- [10] S. Sakka. *Sol-Gel science and technology processing characterization and applications Volume III Applications of Sol-Gel technology*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [11] T. Pietraś. Carbon-based membranes. *MRS Bull.*, 31(10):765–769, 2006.
- [12] H. Verweij, Y. S. Lin, and J. Dong. Microporous silica and zeolite membranes for hydrogen purification. *MRS Bull.*, 31(10):756–764, 2006.
- [13] A. K. Prabhu and S. T. Oyama. Highly hydrogen selective ceramic membranes: application to the transformation of greenhouse gases. *J. Membr. Sci.*, 176:233–248, 2000.
- [14] R. M. de Vos, W. F. Maierb, and H. Verweij. Hydrophobic silica membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.*, 158:277–288, 1999.
- [15] M. Eldrup. *Positron Annihilation in Semiconductors*. P. G. Coleman, S. C. Sharma, L. M. Diana North-Holland Publishing, 1982.
- [16] T. L. Dull, W. E. Frieze, , D. W. Gidley, J. N. Sun, and A. F. Yee. Determination of pore size in mesoporous thin films from the annihilation lifetime of positronium. *J. Phys. Chem. B*, 105:4657–4662, 2001.
- [17] M. P. Petkov, M. H. Weber, K. G. Lynn, K. P. Rodbell, and S. A. Cohen. Open volume defects (measured by positron annihilation spectroscopy) in thin film hydrogen-silsesquioxane spin-on-glass; correlation with dielectric constant. *J. Appl. Phys.*, 86:3104, 1999.
- [18] M. P. Petkov, M. H. Weber, and K. G. Lynn. Porosity characterization by beam-based three photon positron annihilation spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 79(23):3884–3886, 2001.

- [19] M. Eldrup, A. Vehanen, P. J. Schultz, and K. G. Lynn. Positronium formation and diffusion in crystalline and amorphous ice using a variable-energy positron beam. *Phys. Rev. B*, 32(11):7048–7064, 1985.
- [20] K. G. Lynn and D. O. Welch. Slow positrons in metal single crystals. Positronium formation at Ag(100), Ag(111), and Cu(111) surfaces. *Phys. Rev. B*, 22:99, 1980.
- [21] M. P. Petkov, C. L. Wang, M. H. Weber, K. G. Lynn, and K. P. Rodbell. Positron annihilation techniques suited for porosity characterization of thin film. *J. Phys. Chem. B*, 107:2725, 2003.
- [22] S. Mariazzi, N. Patel, L. Toniutti, R. Checchetto, A. Miotello, and R. S. Brusa. Structural characterization and porosity analysis in spin coated silica thin films as gas selective membranes. *Phys. Status Solidi*, 4(10):3823–3826, 2007.
- [23] N. Patel, S. Mariazzi, L. Toniutti, R. Checchetto, A. Miotello, S. Dirè, and R. S. Brusa. Structural evolution of nanoporous silica thin films studied by positron annihilation spectroscopy and fourier transform infrared spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40:5266–5274, 2007.
- [24] P. Innocenzi. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview. *J. Non-Cryst. Solids*, 316(5):309–319, 2003.
- [25] N. Primeau, C. Vautey, and M. Langlet. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO_2 films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films*, 310:47–56, 1997.
- [26] T. M. Parrill. Heat treatment of spun-on acid-catalyzed sol-gel silica films. *J. Mater. Res.*, 9(3):723–730, 1994.

- [27] Z. W. He, C. M. Zhen, X. Q. Liu, W. Lan, D. Y. Xu, and Y. Y. Wang. Microstructural characterization of low dielectric silica xerogel film. *Thin Solid Films*, 432-463:168–171, 2004.
- [28] A. van Veen, H. Schut, J. de Vries, R. A. Hakvoort, and M. R. Ijpma. Analysis of positron profiling data by means of "VEPFIT". *AIP Conf. Proc.*, 218:171–198, 1991.
- [29] R. Checchetto, N. Patel, A. Miotello, and R. S. Brusa. Nanolayers on nanochannels for hydrogen purification (submitted).

Confronto di curve $S(E)$ relative a campioni di magnesio lucidato

In articoli recenti di Stadlbauer et al. [1] e Dryzek et al. [2] sono riportate curve relative al parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone, che presentano lo stesso andamento osservato nel capitolo 5 del presente lavoro (vedi figura A.1 e A.2), con un innalzamento del livello di parametro S , nella regione situata tra la superficie ed il bulk di magnesio.

Nell'esperimento eseguito da Stadlbauer et al., da cui è stata tratta la metodica per il trattamento termico dei campioni, tale andamento viene giustificato supponendo che, ad eccezione del primo punto, il cui basso livello viene imputato al trattamento di lappatura, il successivo valore elevato del parametro S tra 2 e 10 keV, dipenda dalla formazione di positronio da parte di positroni retrodiffusi.

Dryzek et al. [2] hanno invece preso in esame dei campioni di magnesio al fine di studiarne la regione subsuperficiale, in seguito a trattamenti di sfregamento a secco. Il materiale analizzato è stato preventivamente sottoposto ad un riscaldamento a 400°C per 3 ore. In figura A.2 sono riportate le curve relative al parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione ottenute dagli autori. Prendendo in considerazione la curva relativa al campione scaldato

(“Mg annealed” in figura), si osserva un innalzamento di S nella regione 2-8 keV. In base al fit della curva, eseguito mediante il programma VEPFIT, gli autori hanno fornito una descrizione dei dati sperimentali basata sulla presenza di due strati: il primo, più esterno e relativo ad ossido di magnesio, con uno spessore di 107 ± 1 nm ed una lunghezza di diffusione, L_+ , di 70 ± 1 nm ed il secondo, più interno e relativo al bulk di magnesio, con una lunghezza di diffusione di 780 ± 150 nm. Quest’ultimo valore sembra molto elevato sia in confronto a quello di altri materiali, che in base al lavoro teorico di Bergersen et al. che riporta un L_+ di 100 nm [3].

Dalle misure eseguite nel presente lavoro e presentate nel capitolo 5, è però emerso che la natura dell’innalzamento del parametro S è in realtà connessa alla presenza di grandi aggregati di vacanze pulite in magnesio.

La lunghezza di diffusione trovata da Dryzek et al. [2], non risulta quindi rappresentativa della reale lunghezza di diffusione del positrone in magnesio, ma è un artefatto causato dalla presenza di un layer difettato, non considerato nella procedura di fit.

Nel presente lavoro sono stati eseguiti i fit su 3 curve di parametro S in funzione dell’energia d’impiantazione, misurate sullo stesso campione, dopo 3 diversi trattamenti termici. Le curve prese in esame ed i relativi fit, sono mostrati in figura A.3. Nei campioni dove si osserva l’innalzamento di S, il fit è stato eseguito con tre layer, mentre nel campione scaldato a 500°C , con due layer (vedi §5.3.2). I risultati forniti dal fit per le tre curve sono riportati in tabella A.1. Come si può notare, si osserva una dipendenza della lunghezza di diffusione dalla forma della curva di parametro S in funzione dell’energia d’impiantazione. In presenza dell’innalzamento di S e quindi di una regione difettata, il fit della curva non consente perciò di ottenere un valore attendibile di lunghezza di diffusione.

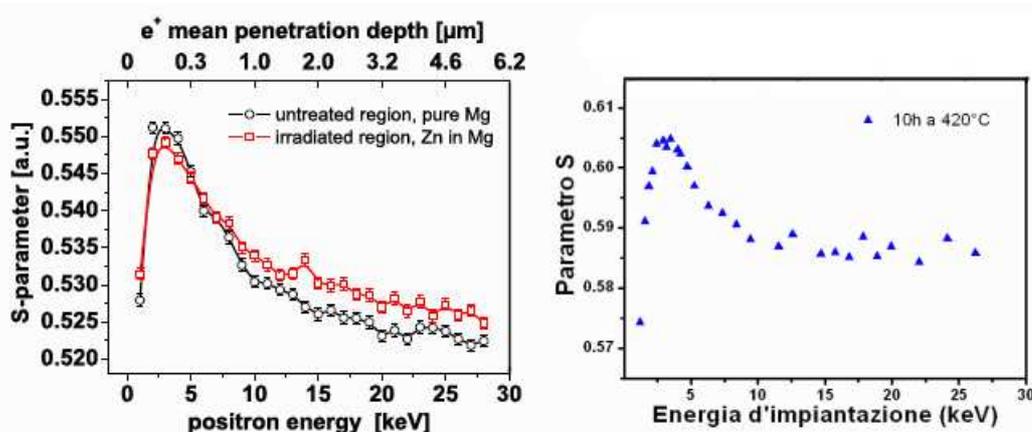


Figura A.1: Confronto fra la curva relativa al parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione del positrone, ottenuta da Stadlbauer et al. [1] (parte sinistra della figura) e misurata nel presente lavoro (parte destra della figura) rispettivamente.

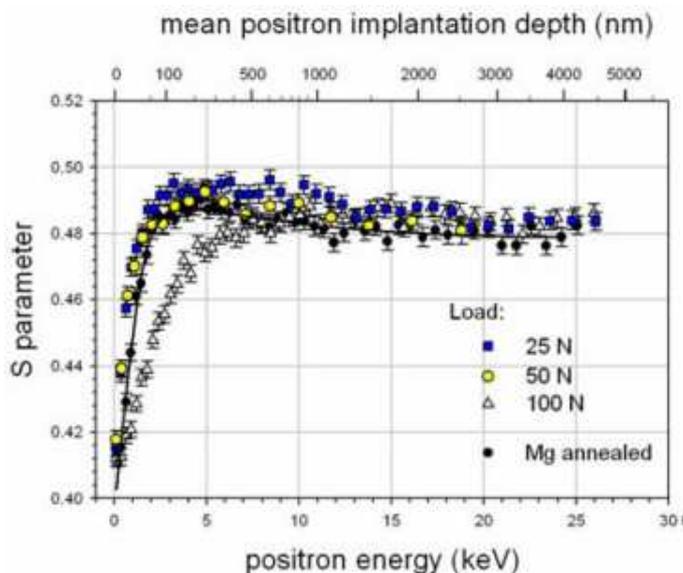


Figura A.2: Curve di parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione ottenute da Dryzek et al. [2], per un campione di magnesio di riferimento (denominato "Mg annealed") e per campioni di magnesio sottoposti a trattamenti di sfregamento a secco con vari carichi.

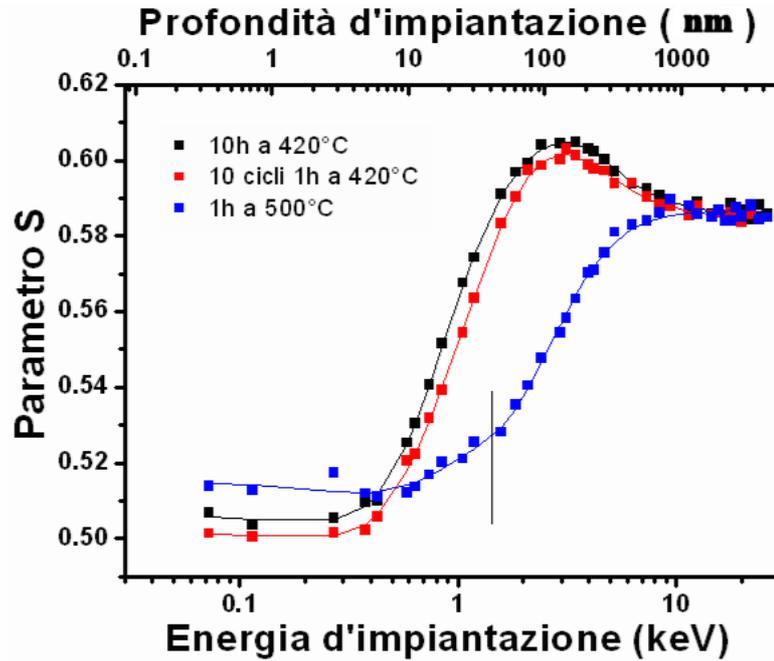


Figura A.3: Grafico del parametro S in funzione dell'energia d'impiantazione e relativi fit per un foil di magnesio sottoposto a diversi trattamenti termici: riscaldamento di 10h a 420°C (curva nera), 10 cicli di riscaldamento di 1 h a 420°C (curva rossa) e riscaldamento per 1h a 500°C (curva blu).

Trattamento termico	Numero layer	Lunghezza di diffusione L_+
10 h- 420°C	3	108 nm
10 cicli 1h- 420°C	3	159 nm
1h 500°C	2	71 nm

Tabella A.1: Risultati ottenuti dai fit della curva S , eseguiti tramite VEPFIT, per un foil di magnesio sottoposto a diversi trattamenti termici: riscaldamento di 10h a 420°C , 10 cicli di riscaldamento di 1 h a 420°C e riscaldamento per 1h a 500°C .

Bibliografia appendice A

- [1] M. Stadlbauer, C. Hugenschmidt, K. Schreckenbach, and P. Böni. Investigation of the chemical vicinity of crystal defects in ion-irradiated Mg and AZ31 with coincident doppler broadening spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 76:8 pages, 2007.
- [2] J. Dryzek, H. Shut, and E. Dryzek. Subsurface zones in magnesium detected by variable energy positron beam. *Phys. Status Solidi (c)*, 4(10):3522–3525, 2007.
- [3] B. Bergersen and E. Pajanne. Comments on positron annihilation and the vacancy properties of Mg. *Appl. Phys.*, 4:25–35, 1974.

Crescita di film prodotti per sputtering

Le proprietà di crescita di un film prodotto mediante processo di sputtering, possono dipendere da svariati parametri: dimensione delle particelle emesse dal target, loro distribuzione in energia e grado di ionizzazione, temperatura del substrato, grado di vuoto presente nella camera di deposizione, etc. . . .

Per film ottenuti con tecnica di evaporazione, Movchan e Demchisin hanno definito tre zone, dipendenti dal rapporto T/T_m (temperatura del substrato/temperatura di fusione del materiale che viene depositato), ciascuna caratterizzata da una diversa struttura del film. Quando il film è prodotto per sputtering, è necessario estendere tale modello aggiungendo una terza coordinata, che tiene conto della pressione del gas di lavoro. Si arriva così ad una rappresentazione definita come diagramma di Thornton [1] (figura B.1), in cui sono state introdotte quattro zone

- Zona I ($T/T_m < 0.2$): grani fibrosi con ampi vuoti; il film raggiunge densità del 70-90% rispetto a quella tipica di bulk;
- Zona T ($0.2 < T/T_m < 0.3$): si ha una maggior mobilità di bordi grano orientati, quindi film più compatti;
- Zona II ($0.3 < T/T_m < 0.5$): si ha mobilità di tutti i bordi grano e

quindi la formazione di cristalli colonnari che si estendono per tutto lo spessore del film;

- Zona III ($T/T_m > 0.5$): si ha anche diffusione di bulk, quindi ricristallizzazione totale del materiale, con la formazione di grandi grani.

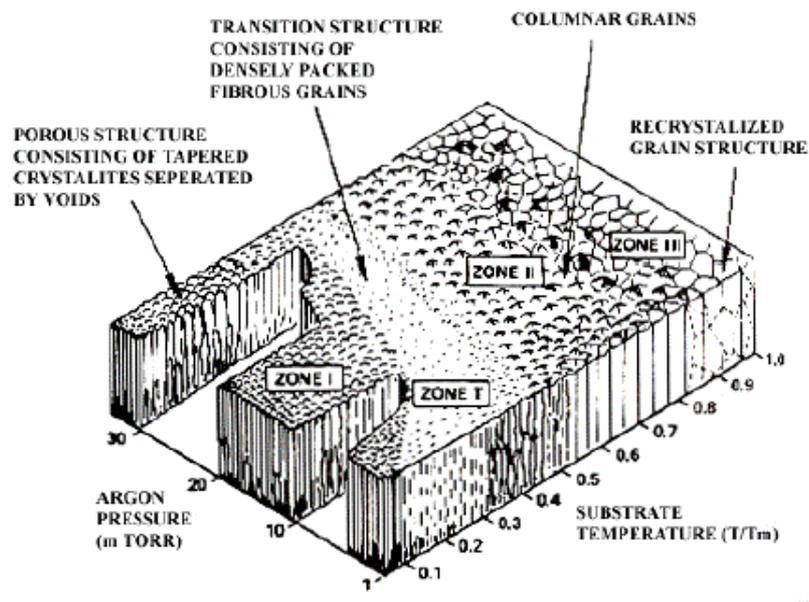


Figura B.1: Diagramma di Thornton delle strutture tipiche di un film depositato per sputtering.

Nel caso specifico dei film di magnesio presi in esame nel sesto capitolo, ci si trova in condizione di crescita di cristalli colonnari (zona II).

Bibliografia appendice B

- [1] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Vac. Sci. Technol.*, 11(4):666–670, 1974.

Trapping model

I difetti atomici o di punto contribuiscono ad un numero elevato di fenomeni fisici e proprietà macroscopiche di un materiale. Un esempio è costituito dai processi di diffusione: un'atomo sostituzionale all'interno del reticolo di un cristallo può fare un salto solo se un sito reticolare vicino risulta vacante. Le proprietà meccaniche di un materiale metallico vengono spiegate in termini di difetti estesi come le dislocazioni, i bordi di grano, i precipitati e le cavità. Le caratteristiche di questi ultimi sono però fortemente influenzate dalla loro interazione con difetti atomici. All'interno di materiali semiconduttori, i difetti atomici risultano elettricamente attivi e possono quindi influenzare in maniera rilevante le proprietà elettriche ed ottiche.

A causa della carica positiva posseduta dal positrone, tale particella viene fortemente respinta dai nuclei positivi. I difetti di volume aperto, quali le vacanze, costituiscono quindi dei centri intrappolanti attrattivi per il positrone e l'intrappolamento si riflette in una variazione misurabile delle sue caratteristiche di annichilazione. Ciò rende il positrone, come visto nei capitoli 5, 6 e 7, la sonda ideale per questo tipo di difetti.

C.1 Intrappolamento di positroni

All'interno di metalli e semiconduttori i positroni possono venire intrappolati all'interno di difetti di tipo vacanza. Le energie di legame con il difetto sono tipicamente di pochi eV. Le trappole sono usualmente così profonde che le energie termiche non sono sufficienti a causare il detrapping del positrone, che annichila quindi nel difetto. Si può però presentare anche il caso di trappole cosiddette "shallow", come le dislocazioni di linea in materiali metallici o gli stati di Rydberg attorno a ioni negativi nei materiali semiconduttori, da cui può avvenire il detrapping termico.

L'intrappolamento all'interno di un solido omogeneo è descritto da equazioni cinetiche, mentre in un mezzo disomogeneo è necessario ricorrere all'utilizzo dell'equazione di diffusione dipendente dal tempo.

Il trapping model convenzionale è basato sulle seguenti assunzioni [1]

1. al tempo $t=0$ tutti i positroni si trovano in stati di Bloch delocalizzati;
2. il rate d'intrappolamento κ è proporzionale alla concentrazione dei difetti C_d

$$\kappa = \mu_d C_d \quad (\text{C.1})$$

dove μ_d è il coefficiente d'intrappolamento specifico;

3. il positrone può fuoriuscire dalla trappola ed il detrapping è usualmente indicato con δ ;

Consideriamo inoltre che vi siano N differenti tipi di difetto e denotiamo con n_B ed n_{D_j} la probabilità che il positrone sia in uno stato libero ed in uno intrappolato rispettivamente. Si possono quindi ottenere delle equazioni differenziali

$$\frac{dn_B}{dt} = -(\lambda_B + \sum_{j=1}^N \kappa_j) n_B + \sum_{j=1}^N \delta_j n_{D_j} \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{dn_{D_j}}{dt} = \kappa_j n_B - (\lambda_{D_j} + \delta_j) n_{D_j} \quad (\text{C.3})$$

a seguito della prima assunzione abbiamo come condizioni al contorno che: $n_B(0) = 1$ ed $n_{D_j}(0) = 0$.

La probabilità che un positrone sia sopravvissuto, ad un dato tempo t , è quindi di tipo esponenziale

$$n(t) = n_B(t) + \sum_{j=1}^N n_{D_j}(t) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \exp[-\lambda_i t] \quad (\text{C.4})$$

dove le costanti di decadimento, λ_i , e le intensità, I_i , si trovano risolvendo le equazioni cinetiche C.2 e C.3. Lo spettro lifetime è la probabilità di annichilazione del positrone al tempo t

$$-\frac{dn(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t) \quad (\text{C.5})$$

da C.4 e C.5 è possibile ricavare immediatamente che

$$n(0) = \sum_{i=1}^{N+1} I_i = 1 \quad (\text{C.6})$$

$$-\frac{dn(t)}{dt} \Big|_{t=0} = \lambda_B = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \lambda_i \quad (\text{C.7})$$

$$\tau_{av} = \int_0^\infty t \left(-\frac{dn(t)}{dt}\right) dt = \int_0^\infty n(t) dt = \sum_{i=1}^{N+1} I_i \tau_i \quad (\text{C.8})$$

L'equazione C.6 è la normalizzazione delle intensità, l'equazione C.7 è spesso usata come verifica della validità della decomposizione sperimentale (I_i, λ_i) rispetto al modello d'intrappolamento; infine l'equazione C.8 mostra che il tempo di vita medio corrisponde al centro di massa dello spettro lifetime.

Nel caso in cui non si verificano effetti di detrapping, il termine $\delta_j = 0 \forall j$ e la soluzione generale può quindi essere scritta come

$$\lambda_1 = \lambda_B + \sum_{j=1}^{N+1} k_j \quad (\text{C.9})$$

$$\lambda_{i+1} = \lambda_{D_i} \quad (\text{C.10})$$

$$n(t) = \left[1 - \sum_{j=1}^N \frac{k_j}{\lambda_B - \lambda_{D_j} + \sum_{i=1}^N k_i} \right] \exp[-(\lambda_B + \sum_{j=1}^N k_i)t] + \sum_{j=1}^N \frac{k_j}{\lambda_B - \lambda_{D_j} + \sum_{i=1}^N k_i} \exp[-\lambda_{D_j}t] \quad (\text{C.11})$$

Si ha inoltre

$$\lambda_B = \sum_{j=1}^{N+1} I_j \lambda_j \quad (\text{C.12})$$

$$\tau_{av} = \frac{1 + \sum_{j=1}^N k_j \lambda_{D_j} \tau_B}{1 + \sum_{j=1}^N k_j \tau_B} \quad (\text{C.13})$$

Il tempo di vita medio rappresenta un parametro che fornisce informazioni sullo stato ove avviene l'evento di annichilazione. Il valore che viene determinato in un esperimento è dato dalla sovrapposizione degli eventi di annichilazione di tutti i possibili stati positronici e può quindi essere scritto come

$$\tau_{av} = f_B \tau_B + \sum_j f_{D_j} \tau_{D_j} \quad (\text{C.14})$$

dove f_B ed f_{D_j} sono le frazioni di annichilazione date da

$$f_B = \int_0^\infty dt \lambda_B n_B(t) \quad (\text{C.15})$$

e

$$f_{D_j} = \int_0^\infty dt \lambda_{D_j} n_{D_j}(t) \quad (\text{C.16})$$

Anche il tempo di vita medio può essere visto come sovrapposizione di termini. Partendo dalle equazioni C.4 e C.8 si vede che

$$\begin{aligned}\tau_{av} &= \int_0^\infty dt [n_B(t) + \sum_j n_{D_j}(t)] = \tau_B \int_0^\infty dt \lambda_B n_B(t) + \sum_j \tau_{D_j} \int_0^\infty dt \lambda_{D_j} n_{D_j}(t) \\ \tau_{av} &= \tau_B f_B + \sum_j \tau_{D_j} f_{D_j}\end{aligned}\quad (\text{C.17})$$

essendo la somma delle frazioni di annichilazione uguale ad 1 si può scrivere $f_B = 1 - \sum_j f_{D_j}$ che, sostituito nella precedente espressione, fornisce

$$\tau_{av} = \tau_B (1 - \sum_j f_{D_j}) + \sum_j \tau_{D_j} f_{D_j}$$

da cui

$$\tau_{av} - \tau_B = \sum_j f_{D_j} (\tau_{D_j} - \tau_B) \quad (\text{C.18})$$

Poiché $\tau_{D_j} > \tau_B$, dalla C.18 si ha che $\tau_{av} > \tau_B$ è una manifestazione della presenza di difetti di tipo vacanza. Quando si eseguono studi di difetti mediante misure lifetime, il primo controllo consiste quindi nel verificare il valore del tempo di vita medio per individuare se nel materiale vi è la presenza di difetti.

Nei due sottoparagrafi successivi verranno presentati due esempi di applicazioni pratiche del modello d'intrappolamento.

C.1.1 Caso con una tipologia di difetti, no detrapping

Consideriamo innanzitutto il caso più facile, in cui si ha una sola tipologia di difetti e non vi sono effetti di detrapping.

Le equazioni cinetiche C.2, C.3 in questo caso assumono la forma

$$\frac{dn_B}{dt} = -\lambda_B n_B + \kappa n_B \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \kappa n_B - \lambda_D n_D \quad (\text{C.20})$$

la cui soluzione, considerando come condizioni al contorno $n_B(0) = 1$ ed $n_D(0) = 0$, è data da

$$n_B(t) = \exp[-(\lambda_b + k)t] \quad (\text{C.21})$$

$$n_D(t) = \frac{\kappa}{\lambda_B + \kappa - \lambda_D} (\exp[-\lambda_D t] - \exp[-(\lambda_B + \kappa)t]) \quad (\text{C.22})$$

La probabilità che un positrone sia sopravvissuto, al tempo t , è data da

$$n(t) = n_B(t) + n_D(t) = \frac{\lambda_B - \lambda_D}{\lambda_B + \kappa - \lambda_D} \exp[-(\lambda_B + \kappa)t] + \frac{\kappa}{\lambda_B + \kappa - \lambda_D} (\exp[-\lambda_D t])$$

Dalla decomposizione dello spettro lifetime si ottengono i parametri sperimentali $\lambda_1, \lambda_2, I_1, I_2$. Si possono quindi utilizzare le seguenti relazioni

$$\lambda_B = I_1 \lambda_1 + I_2 \lambda_2 \quad (\text{C.23})$$

$$\tau_{av} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 = \frac{1 + \kappa \tau_D}{1 + \kappa \tau_B} \tau_B \quad (\text{C.24})$$

$$\tau = \frac{\tau_D - \tau_{av}}{\tau_D - \tau_B} \tau_B, \lambda_1 = \frac{1}{I_1} (\lambda_B - I_2 \lambda_D) \quad (\text{C.25})$$

$$I_2 = \frac{\tau_{av} - \tau_1}{\tau_2 - \tau_1} \quad (\text{C.26})$$

$$\kappa = \frac{I_2}{I_1} (\lambda_B - \lambda_D) = (\lambda_1 - \lambda_D) = \frac{\tau_{av} - \tau_B}{\tau_D - \tau_{av}} \frac{1}{\tau_B} \quad (\text{C.27})$$

C.1.2 Caso con due tipologie di difetti, no detrapping

In presenza di due differenti tipologie di difetti, le soluzioni delle equazioni cinetiche forniscono invece le seguenti relazioni

$$\lambda_1 = \lambda_B + \kappa_1 + \kappa_2, I_1 = 1 - I_2 - I_3 \quad (\text{C.28})$$

$$\lambda_2 = \lambda_{D_1}, I_2 = \kappa_1 / (\lambda_B - \lambda_{D_1} + \kappa_1 + \kappa_2) \quad (\text{C.29})$$

$$\lambda_3 = \lambda_{D_2}, I_3 = \kappa_1 / (\lambda_B - \lambda_{D_1} + \kappa_1 + \kappa_2) \quad (\text{C.30})$$

$$I_2 = \kappa_2 / (\lambda_B - \lambda_{D_2} + \kappa_1 + \kappa_2) \quad (\text{C.31})$$

C.2 Coefficiente d'intrappolamento

Come visto nell'equazione C.1 il rate d'intrappolamento è proporzionale alla concentrazione dei difetti; la dipendenza è data dal coefficiente d'intrappolamento μ_d , che dipende sia dal difetto che dal reticolo del materiale ospite. Per i metalli la concentrazione dei difetti, C_d , si esprime solitamente in termini di concentrazione relativa, ossia (difetti/atomi del reticolo). Per venire intrappolato in un difetto il positrone deve prima diffondere fino ad esso e quindi eseguire la transizione da stato di Bloch delocalizzato a stato intrappolato.

Nel caso di un intrappolamento "transition-limited" si ha una rapida diffusione, e l'intrappolamento viene limitato dalla transizione dallo stato libero a quello localizzato. Questo caso può essere modellizzato mediante le equazioni descritte nel paragrafo precedente. Un'esempio è costituito da vacanze all'interno di metalli. E' stato trovato sperimentalmente [1] che, con concentrazioni di vacanze pari a 10^{-6}at.^{-1} , circa il 10% dei positroni vengono intrappolati.

Qualora la diffusione verso il difetto risulti lenta, mentre la transizione da stato delocalizzato a stato localizzato è rapida, ci si trova nel caso d'intrappolamento "diffusion-limited". Ciò si verifica solitamente quando la distanza

fra i difetti è elevata ($\sim L_+$). Questi ultimi possono essere costituiti, ad es., da vuoti presenti a T ambiente in metalli sottoposti ad irraggiamento o da precipitati all'interno di leghe. In questo caso, la modellizzazione presentata nel paragrafo precedente, che non tiene conto della diffusione del positrone, non è più valida.

Se la trappola positronica è sufficientemente “shallow” (energia di legame, $E_b, < 0.1eV$), si può verificare il detrapping del positrone. A causa di tale effetto le trappole “shallow” non risultano operative al di sopra di una certa temperatura.

C.3 Applicazione ai metalli

C.3.1 Tempo di vita del positrone in vacanze e cluster di vacanze

Le caratteristiche di annichilazione del positrone intrappolato in un sito di difetto possono essere utilizzate come impronte digitali per la caratterizzazione dei difetti stessi.

Nel caso di monovacanze è possibile effettuare una misura diretta delle caratteristiche di annichilazione e confrontarle con il sito di annichilazione. Nel caso di cluster di vacanze sono possibili solo calcoli teorici a causa della mancanza di campioni sperimentali idonei.

Per una monovacanza, il valore sperimentale risulta pari a circa il 30-70% (a seconda del materiale) in più, rispetto a quello di bulk ed i dati calcolati presentano un accordo del 5%. In relazione ai cluster di vacanze, i risultati teorici mostrano un'aumento del tempo di vita con il crescere delle dimensioni dei cluster, con la tendenza ad un valore asintotico di 500 ps [1]. I calcoli mostrano una dipendenza del tempo di vita dalla geometria del cluster e per cluster molto rilassati il tempo di vita può risultare anche inferiore a quello

in una monovacanza. Per un cluster 2-D di vacanze (loop) il tempo di vita è circa uguale a quello di una monovacanza.

L'effetto d'impurezze sostituzionali in posizioni reticolari vicine a quelle di una vacanza è solo di pochi ps. Un'impurezza interstiziale invece, spesso rilassa in un sito reticolare vacante, che può ridurre abbastanza il valore del tempo di vita del positrone.

Il tempo di vita del positrone riflette la geometria tridimensionale dei volumi aperti presenti in un difetto e se il suo valore è molto superiore rispetto a quello di una monovacanza, si ha un'evidenza priva di ambiguità della presenza di cluster di vacanze 3-D.

C.3.2 Vacanze all'equilibrio termico

Una delle prime applicazioni inerenti l'intrappolamento di positroni ha riguardato lo studio dell'entalpia di formazione di una vacanza, H_{1V} , realizzando misure di annichilazioni in funzione della temperatura del campione. La concentrazione di vacanze all'equilibrio termico è data da

$$c_{1V} = \exp[S_{1V}/k] \exp[-H_{1V}/kT] \quad (\text{C.32})$$

dove S_{1V} è l'entropia di formazione. L'entalpia di formazione può essere determinata dal plot di Arrhenius del rate d'intrappolamento del positrone $\kappa = \mu_{1V} C_{1V}$.

Un vantaggio del metodo positronico è legato all'elevata sensibilità verso le vacanze anche a temperature ($\sim 0.5T_M$) e concentrazioni ($\sim 10^{-6}at^{-1}$) relativamente basse. La tecnica può inoltre essere applicata anche a leghe sia diluite che concentrate. L'accuratezza raggiunta non supera comunque il 5% poichè l'analisi dei risultati sperimentali necessita di diverse assunzioni sulla dipendenza dei parametri positronici dalla temperatura, nelle regioni di pretrapping e di saturazione. Il ruolo delle divacanze in prossimità del punto

di fusione risulta inoltre aperto. A causa di queste incertezze, la determinazione dell'entalpia di migrazione della vacanza, come differenza tra quella di auto-diffusione e quella di formazione, misurate ad alte temperature, hanno spesso fornito risultati contraddittori rispetto all'osservazione diretta di migrazione di vacanze in campioni irraggiati a bassa temperatura.

C.3.3 Vuoti

In vuoti di dimensioni elevate, $R < 10 \text{ \AA}$, il tempo di vita assume un valore di 450-500 ps, indipendentemente dalla dimensione del vuoto. Questo effetto è stato spiegato, nei metalli, in termini di stato di superficie del positrone, dove quest'ultimo è intrappolato al suo potenziale immagine.

C.3.4 Precipitati in leghe

I positroni mostrano una diversa affinità a seconda del materiale con cui vengono a contatto, poichè risultano diverse le posizioni relative dei livelli energetici dei positroni delocalizzati. In leghe in cui sono presenti dei precipitati, i positroni possono presentare delle elevate affinità con questi ultimi, con un conseguente forte effetto di localizzazione ed intrappolamento.

La frazione di positroni che annichila in un cluster, rispetto a quella che annichila nel reticolo ospite, è determinata da vari fattori, quali: lunghezza di diffusione del positrone, concentrazione dei cluster e differenza di affinità (vedi §1.7) tra il cluster ed il materiale bulk. Anche per cluster costituiti da pochi atomi, la frazione di positroni che annichila nel cluster può essere elevata, quando vengono soddisfatte certe condizioni relative alle affinità. All'interfaccia fra due materiali i positroni incontrano uno scalino di potenziale la cui altezza è data dalla differenza d'affinità positronica fra i due materiali [2]

$$\Delta E_+^{AB} = A_+^A - A_+^B \quad (\text{C.33})$$

In figura C.1 sono rappresentate diverse possibilità in relazione all'energia potenziale sentita da un positrone in funzione della distanza dal centro del cluster. Una condizione necessaria affinché possa avvenire il confinamento del positrone in un cluster (A), immerso nel reticolo di un altro materiale (B) è che $\Delta E_+^{AB} < 0$ (figura C.1a). In questo caso il cluster rappresenta una buca di potenziale per il positrone. È tuttavia necessario che il cluster abbia una dimensione minima tale da garantire la presenza di almeno uno stato legato. Assumendo una buca sferica, tale condizione è data da [2]

$$R_{min} > \frac{\pi \hbar}{\sqrt{8m_0 \Delta E_+^{AB}}} \quad (\text{C.34})$$

dove R è il raggio del cluster, mentre m_0 è la massa del positrone.

Nel caso in cui $\Delta E_+^{AB} > 0$ (figura C.1b), il nanocluster agisce come una barriera di potenziale tridimensionale e non può quindi confinare il positrone. Il caso mostrato in figura C.1c rappresenta la condizione in cui, pur essendo l'affinità con il materiale ospite più elevata rispetto a quella con il materiale che costituisce il nanocluster, il confinamento in quest'ultimo non è probabile poiché il positrone rimane intrappolato all'interfaccia.

Per un sistema costituito da nanocluster di niobio in matrice di magnesio, come quello preso in esame nel capitolo 6, si verifica invece la situazione rappresentata in figura C.2. L'affinità del magnesio infatti è pari a -6.18, mentre quello del niobio è di -2.93, con un $\Delta E_+^{AB} = 3.25 > 0$. Il positrone non tende quindi a rimanere confinato nel nanocluster di niobio, ma è possibile che si verifichi il caso d'intrappolamento all'interfaccia, come schematicamente rappresentato in figura C.2.

Si possono quindi caratterizzare la formazione di precipitati, i difetti di volume aperto ed il loro intorno chimico ed anche la composizione chimica dei precipitati.

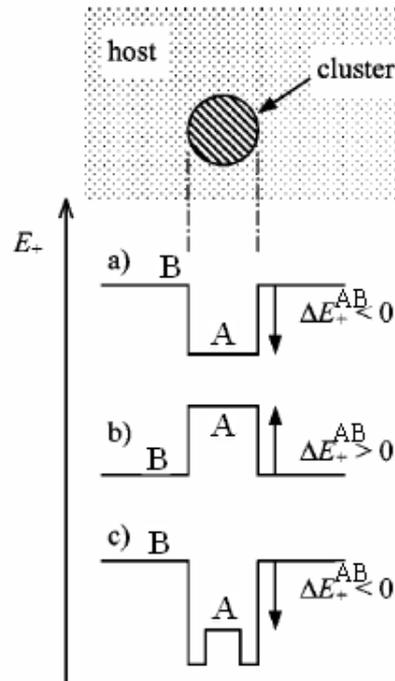


Figura C.1: Diagramma dell'energia potenziale del positrone in funzione della distanza dal centro del nanocluster, nei vari casi in cui: (a) il nanocluster agisce da buca di potenziale con profondità ΔE_+^{AB} ; (b) il nanocluster agisce da barriera di potenziale con altezza del gradino ΔE_+^{AB} ; (c) il positrone rimane intrappolato in difetti presenti all'interfaccia cluster-bulk [2].

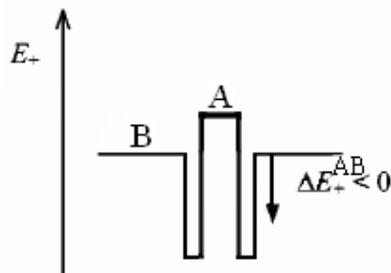


Figura C.2: Diagramma dell'energia potenziale del positrone in funzione della distanza dal centro del nanocluster, nel caso in cui il nanocluster agisce da barriera di potenziale con altezza del gradino ΔE_+^{AB} , il positrone può rimanere intrappolato in difetti presenti all'interfaccia cluster-bulk.

Bibliografia appendice C

- [1] Proceedings of the International school of physics “Enrico Fermi” Course CXXV. *Positron Spectroscopy o Solids*. IOS Press, 1995.
- [2] M. A. van Huis, A. Van Veen, H. Schut, C. V. Falub, S. W. H. Eijt, P.E. Mijnaerends, and J. Kuriplach. Positron confinement in embedded lithium nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 65(8):085416.1–085416.11, 1998.

Appendice **D**

Processo sol-gel

Sol e Gel sono due stati della materia esistenti in natura, ne sono esempi l'inchiostro, la nebbia, l'umor vitreo, il sangue, il latte etc. . .

D.1 Sol

Possiamo definire un sol come una sospensione stabile di particelle solide colloidali in moto Browniano all'interno di una matrice fluida [1]. Affinché esso possa esistere è necessario che le particelle solide, più dense rispetto al liquido circostante, abbiano dimensioni abbastanza piccole da rendere trascurabili gli effetti gravitazionali (il range è solitamente compreso tra 2 e 200 nm ossia $10^3 - 10^9$ atomi per particella). Per comprendere la formazione di sospensioni uniformi di particelle colloidali si può calcolare il rate di sedimentazione, utilizzando la legge di Stokes (le particelle sono assunte sferiche). Mettendo in relazione le forze gravitazionali e quelle di attrito è possibile ottenere

$$dx/dt = [(4\pi r^3/3)(\rho' - \rho)g]/6\pi r\nu = [2r^2(\rho' - \rho)g]/9\nu \quad (\text{D.1})$$

dove ν è la viscosità del mezzo circostante

ρ è la densità del mezzo circostante

ρ' è la densità delle particelle colloidali

r è il raggio delle particelle colloidali.

Se consideriamo un materiale avente densità di 2 g/cm^3 , il rate di sedimentazione risulta pari a

Raggio (m)	Rate di sedimentazione (m/s)
10^{-9}	2^{-12}
10^{-8}	2^{-10}
10^{-7}	2^{-8}
10^{-6}	2^{-6}

In condizioni di temperatura ambiente i moti termici e le correnti convettive sono sufficienti a contrastare la tendenza alla sedimentazione e si possono quindi osservare sospensioni uniformi finché le particelle colloidali rimangono stabili. Quest'ultima caratteristica è determinata dalla loro resistenza all'aggregazione che può anche essere elevata. Al Royal Institution di Londra, ad es., si possono ancora trovare sol d'oro preparati da Michael Faraday 150 anni fa.

Per effetti di tensione superficiale, esistono delle differenze tra la pressione interna e quella esterna ad una superficie sferica, la cui entità dipende dal raggio della superficie stessa. Per una particella di raggio r , densità ρ e massa molare relativa M , con tensione superficiale γ , la differenza di pressione attraverso la superficie curva, p_r , in confronto a quella attraverso una superficie piana, p_0 , è data dall'equazione di Kelvin [1]

$$RT \ln(p_r/p_0) = 2\gamma M/\rho r \quad (\text{D.2})$$

tale relazione è stata verificata sperimentalmente ed il rapporti trovati risultano

r/m	ρ_m/ρ_0
10^{-7}	1.01
10^{-8}	1.1
10^{-9}	3.0

Le particelle di piccole dimensioni tenderanno quindi a dissolversi, mentre quelle di dimensioni maggiori tenderanno ad aggregare.

D.2 Gel

Con il termine gel si indica un network 3D poroso di particelle interconnesse, che si espande in una forma stabile attraverso il mezzo liquido; tale espansione è limitata solo dalle dimensioni del contenitore. Se il network solido è costituito da particelle colloidali di sol, si dice che il gel è colloidale. La trasformazione del sol in un gel colloidale avviene passando attraverso il punto di gelazione, in corrispondenza del quale il sol subisce un brusco passaggio dallo stato di liquido viscoso allo stato di fase solida.

Un processo sol-gel può essere definito come una via colloidale per la creazione di ceramiche, che include uno stadio intermedio con una fase sol e/o gel. I processi sol-gel abbracciano un ampio ventaglio di materiali compositi inorganici o organici/inorganici, che condividono una strategia di preparazione comune [2].

Il primo passo di un processo sol-gel consiste nella scelta di un precursore, che consenta di ottenere il materiale desiderato. Il precursore subisce determinate reazioni chimiche, che portano alla formazione di particelle colloidali o gel polimerici. È anche possibile la combinazione di differenti precursori, che conducono ad un materiale costituito da diverse componenti. Le particelle colloidali possono poi essere precipitate e trattate secondo una delle

tecniche tradizionali, come quella di sintering. Sol e gel possono quindi venir trasformati in polveri, fibre, film, etc.....

D.3 Chimica del precursore

Sol e gel inorganici vengono sempre sintetizzati a partire da un reagente chimico disperso in un mezzo liquido. Il reagente chimico che contiene il catione M nel sol o nel gel finale viene detto: precursore chimico. Le trasformazioni chimiche coinvolte sono complesse ed implicano una competizione, a livello molecolare, tra le reazioni che portano alla formazione di strutture aperte e quelle che portano alla formazione di un solido denso, ed esse sono anche responsabili della dispersione controllata di particelle dense colloidali in un sol o della loro agglomerazione in un gel. Tra i vari tipi di precursori possiamo distinguere due gruppi principali:

- sali metallici con formula generale M_mX_n ;
- alcossidi con formula generale $M(OR)_n$, combinazione di un catione M con n gruppi alcolici ROH.

Dal tipo di precursore dipende poi anche la scelta del solvente: acqua o liquido inorganico.

D.4 Processo sol-gel

Il processo sol-gel implica la reazione di un precursore liquido a temperatura ambiente per la fabbricazione di vetri e ceramiche.

Concentrandosi sui processi che portano alla formazione della silice amorfa, essa può essere preparata mediante reazioni d'idrolisi e condensazione dell'alcossido tetraetossisilano (TEOS), avente formula chimica $Si(OEt)_4$. I vari passi coinvolti nel processo sol-gel, che portano alla formazione di legami

chimici tra le varie particelle colloidali ed il successivo sviluppo, asciugatura e densificazione degli aggregati, sono essenzialmente cinque: idrolisi, condensazione, gelazione, invecchiamento ed asciugatura. Vedremo quindi nel dettaglio ogni singola fase.

D.4.1 Idrolisi

In ambiente neutro la reazione d'idrolisi, che comporta l'idrolizzazione dell'alcolossido, presenta una cinetica molto lenta; per tale ragione si lavora in condizioni di catalisi acida o basica. Nel primo caso si introducono in soluzione degli ioni H^+ , mentre nel secondo caso degli ioni OH^- , ma il ruolo è sempre quello di facilitare la rottura del legame Si-OEt. In figura D.1 è mostrato l'andamento della velocità d'idrolisi in funzione del pH. Appare evidente come il minimo si raggiunga per un pH pari a 7.

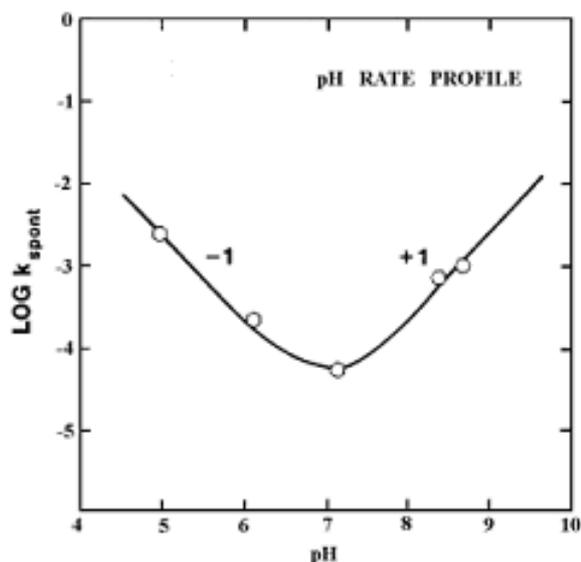
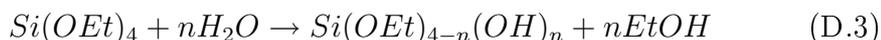


Figura D.1: Velocità della reazione d'idrolisi in funzione del valore di pH [1].

L'idrolisi avviene per attacco nucleofilo dell'acqua all'atomo di silicio [3].

La reazione, mostrata schematicamente in figura D.2, procede nella seguente maniera



Come si può notare, l'acqua costituisce un reagente, ed il rapporto molare $H_2O/TEOS$, indicato con "R", ha influenza sulla velocità con cui avviene il processo d'idrolisi.

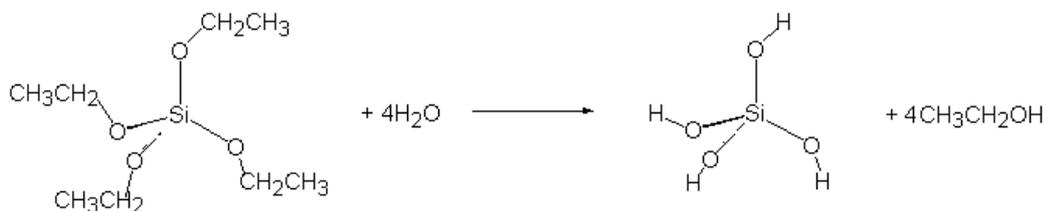


Figura D.2: Schema della reazione d'idrolisi del TEOS.

È inoltre importante osservare che, nel TEOS, il gruppo etossido ha natura idrofobica ed è quindi immiscibile in acqua. Risulta perciò necessaria l'aggiunta di un co-solvente per consentire la miscibilità e favorire l'idrolisi.

La scelta del co-solvente (svariati alcool, formammide, dimetilformammide, 1,4-dioxano, tetraidrofurano, etc...) risulta importante in quanto l'utilizzo di un alcool diverso rispetto a quello generato dall'idrolisi dell'alcolossido può condurre ad una trans-esterificazione ed influenzare l'intera sequenza di reazione di idrolisi e condensazione. La scelta del co-solvente può influenzare anche il processo di asciugatura.

Il quantitativo minimo di co-solvente necessario per ottenere la miscibilità, per un qualsiasi valore di "R", è definita dal diagramma di fase mostrato in figura D.3.

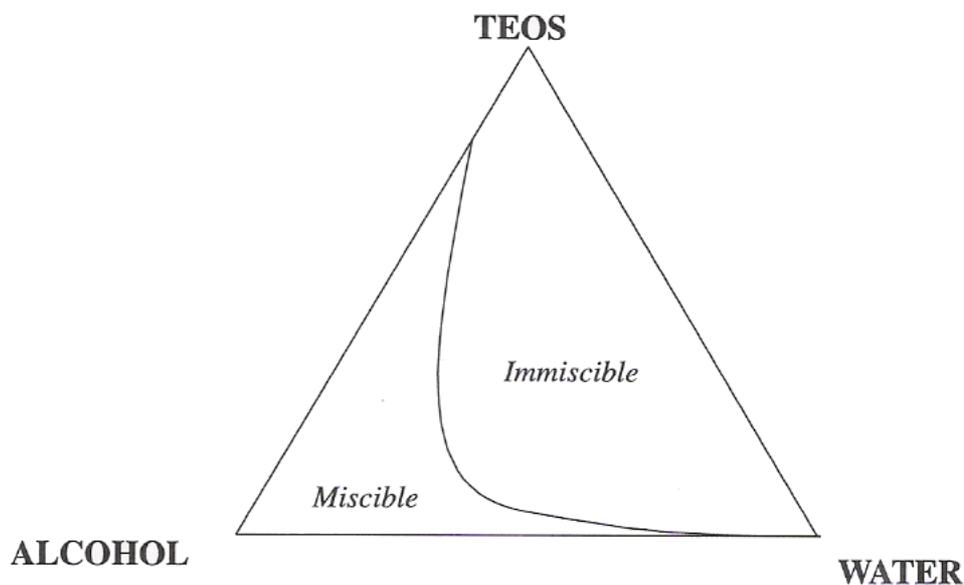


Figura D.3: Diagramma di fase TEOS/etanolo/acqua [1].

Idrolisi in catalisi acida

In condizioni di catalisi acida, il processo d'idrolisi inizia con la protonazione di un atomo di silicio del gruppo alcossido. Il silicio diventa più elettrofilo e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Una rappresentazione schematica di tale processo è mostrata in figura D.4. Il meccanismo di reazione più probabile prevede la formazione di un intermezzo a cinque termini ed è di tipo SN2 (sostituzione nucleofila bimolecolare).

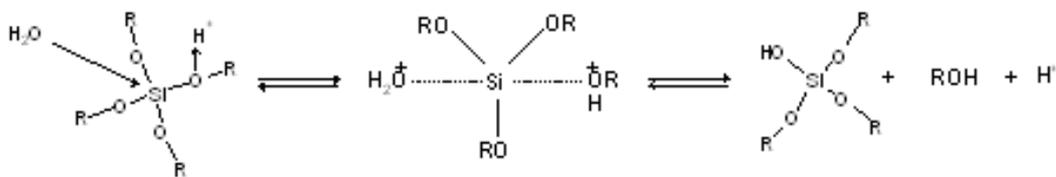


Figura D.4: Idrolisi di un alcossido in condizioni di catalisi acida, secondo un meccanismo SN2 [3].

Idrolisi in catalisi basica

La reazione d'idrolisi in condizioni di catalisi basica, a parità di concentrazione del catalizzatore, procede più lentamente rispetto a quella in ambiente acido.

Inizialmente si ha un rapido step in cui l'acqua dissocia producendo anioni idrossile nucleofili. L'anione idrossile attacca quindi l'atomo di silicio e l'alcoossido acquista una parziale carica negativa. L' OH^- sostituisce l' OR - con inversione del tetraedro di silicio. Ci sono diverse indagini che prendono in considerazione differenti meccanismi, tra cui quello di tipo SN_2 , mostrato in figura D.5.

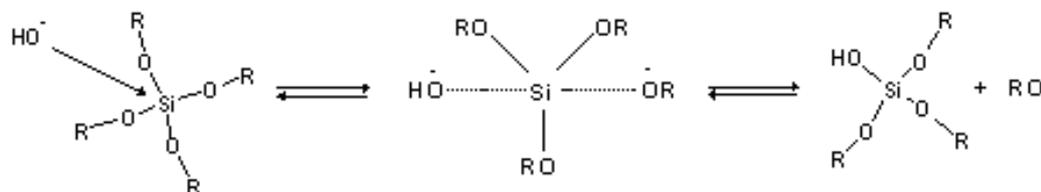


Figura D.5: Idrolisi di un alcossido in condizioni di catalisi basica, secondo un meccanismo SN_2 .

L'idrolisi è una reazione di equilibrio e può quindi procedere anche in direzione inversa, dando origine alla cosiddetta "reazione di riesterificazione". La prima fase di quest'ultima consiste in una protonazione del gruppo ossidrile ($-\text{OH}$), in ambiente acido ed in una deprotonazione di un gruppo alcolico per formare il nucleofilo RO^- , in ambiente basico. La reazione di riesterificazione avviene più rapidamente in condizioni di catalisi acide.

Lavorando in ambiente basico si hanno reazioni d'idrolisi più lente, ma complete e pressochè irreversibili.

D.4.2 Condensazione

I gruppi silanolo formati nel processo di idrolisi tendono a dare reazioni di polimerizzazione con formazione di legami Si-O-Si. La reazione di condensazione può avvenire principalmente secondo due meccanismi: attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio e successiva espulsione di una molecola d'acqua (water condensation D.4), oppure attacco con eliminazione di una molecola di alcol nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato (alcohol condensation D.5). Le reazioni inverse sono quelle di idrolisi ed alcolisi.



La struttura del network che si viene a creare dipende dalle condizioni di reazione.

Analogamente a quanto visto per la fase d'idrolisi, la reazione di condensazione può avvenire in catalisi acida o basica ed il rate della reazione è influenzato sia dagli effetti sterici che dalla carica presente nello stato di transizione. In entrambi i casi la reazione procede per rapida formazione di un intermezzo carico, mediante interazione di un silanolo, $Si(OR)_3OH$ (formatosi nello step d'idrolisi), con un protone o uno ione idrossido, seguita dal rapido attacco di un'altra specie silicio neutra.

Condensazione in catalisi acida

Secondo il meccanismo generalmente accettato, la reazione di condensazione in ambiente acido implica la protonazione di gruppi silanolo. I gruppi che vengono protonati più facilmente sono naturalmente quelli più basici, e

quindi i gruppi silanolo contenuti in monomeri o in oligomeri poco ramificati. Per questo motivo la condensazione avviene probabilmente con reazione di una specie neutra con un gruppo Si-OH situato sul monomero o con un gruppo terminale di una catena. Le cinetiche di condensazione tendono a rallentare con il procedere della reazione, a causa della progressiva sostituzione dei gruppi alcossidi (elettron-donatori) con quelli elettronattrattori -OH e gruppi -OSi, che tendono a destabilizzare la formazione di cariche positive nello stato di transizione.

Condensazione in catalisi basica

Il meccanismo più comunemente accettato per la condensazione in catalisi basica coinvolge l'attacco nucleofilo di un gruppo silanolo deprotonato su un gruppo silicico neutro. Lo stato di transizione risulta carico negativamente e tende a diventare progressivamente più stabile mano a mano che i gruppi idrossido sostituiscono quelli alcossido elettron-donatori.

Possiamo quindi concludere che, in catalisi acida, la prima fase dell'idrolisi è la più veloce ed i prodotti che si vengono a formare in questo primo stadio subiscono anche la condensazione più rapida. La cinetica di condensazione rallenta poi con l'avanzare del grado di sostituzione. La condensazione procede principalmente per reazione di specie neutre con gruppi Si-OH protonati, portando alla formazione di catene poco ramificate.

In condizioni di catalisi basica la reazione d'idrolisi tende a diventare progressivamente più rapida, mano a mano che i gruppi silanolo vengono sostituiti da gruppi -OH. Le specie completamente idrolizzate subiscono quindi una veloce reazione di condensazione che procede per addizione di monomero ai gruppi Si-O- del cluster in crescita, portando alla formazione di particelle sferiche e di un network fortemente reticolato.

Un esempio dei due tipi di struttura che si vengono a creare in condizioni di catalisi acida e basica rispettivamente è mostrato in figura D.6.



Figura D.6: Struttura di gel ottenuti per condensazione in ambiente acido (parte sinistra della figura) e basico (parte destra della figura) [3].

D.4.3 Gelificazione

La gelazione è caratterizzata dalla formazione di legami tra le particelle del sol di silice, prodotte in seguito alle reazioni d'idrolisi e di condensazione precedentemente descritte. Si ha quindi un progressivo aumento della viscosità in funzione del tempo. Il punto di gel si raggiunge quando si ha la comparsa di una macromolecola che si estende fino alle dimensioni del contenitore. Il gel è quindi costituito da uno scheletro solido che racchiude una fase liquida continua. Il tempo di gel, T_{gel} , corrisponde ad un dato valore di viscosità e diminuisce con l'aumento della temperatura, della concentrazione di alcossido, del rapporto acqua/alcossido e con la diminuzione delle dimensioni dei gruppi alcossidi. Questo gel iniziale ha un'elevata viscosità, ma una bassa elasticità. Al punto di gel non ci sono modificazioni chimiche esotermiche o endotermiche, ma solo una rapida variazione della viscosità. In seguito alla gelazione si ha il processo di cross-linking e l'inclusione di particelle di sol nel cluster in espansione, portando ad un aumento dell'elasticità del campione.

D.4.4 Invecchiamento

Il processo d'invecchiamento del gel si divide in diversi stadi: formazione di legami e sineresi, coarsening e ripening ed infine trasformazione di fase.

Durante il processo di gelazione avvengono delle variazioni fisiche e chi-

miche all'interno del materiale. Da studi NMR è stato osservato un graduale aumento delle specie Si attaccate ad altri 3 o 4 atomi di silicio tramite quattro legami ossigeno; questo effetto è dovuto al cross-linking dovuto a reazioni di condensazione tra i gruppi idrossido presenti sulla superficie dei pori.

Questi processi possono continuare per mesi se i campioni vengono mantenuti a temperatura ambiente, con un rate dipendente dai valori di pH, dalla temperatura e dalla composizione del gel. L'effetto netto che si viene a produrre è quello di un indurimento e di un restringimento del campione (si formano nuovi legami dove precedentemente erano presenti solo deboli interazioni tra i gruppi idrossido ed i gruppi alcossido). Il processo di restringimento del campione origina l'espulsione di liquido dai pori ed il gel contenuto in contenitori sigillati subisce una variazione nell'aspetto: si passa da un gel omogeneo ad un solido monolitico trasparente, immerso in un liquido (processo di sineresi).

Se il processo di gelazione avviene molto rapidamente, come si verifica utilizzando un catalizzatore basico, o nel caso di impiego di più precursori aventi miscibilità diverse con l'acqua, il gel poroso potrebbe contenere delle regioni isolate di precursore che non ha reagito. In seguito a periodi prolungati di permanenza in ammollo il materiale può reagire parzialmente o completamente portando ad inclusioni di materiale caratterizzate da una diversa struttura e composizione. È possibile tentare di porre rimedio a questa situazione andando ad agire sul rate di reazione, mediante diluizione o controllo del pH, ed utilizzando un co-solvente più efficace nella miscela iniziale.

D.4.5 Essiccamento

Il processo di essiccamento prevede diversi stadi.

In una prima fase il gel manifesta una riduzione di volume che risulta proporzionale alla quantità di liquido evaporato (acqua o altro). Questo

processo può però avvenire solo se il gel è ancora molto flessibile e cedevole e quindi in grado di adattarsi alla riduzione di volume.

Con il procedere del processo di essiccamento e di riduzione di volume, il gel diventa progressivamente meno flessibile a causa della maggiore compattezza e dell'aumento del cross-linking. In questa fase iniziale il raggio del menisco liquido-vapore è piccolo rispetto al raggio dei pori e la pressione capillare è bassa. Ad un certo punto, detto punto critico, le particelle risultano troppo fortemente impaccate ed il riarrangiamento interno non è più possibile. Il raggio del menisco è uguale al raggio dei pori (vedi figura D.7).



Figura D.7: Al punto critico il raggio del menisco è uguale al raggio dei pori. La tensione capillare è massima [3].

In questo stadio dell'essiccamento si vengono a creare delle intense pressioni lungo l'interfaccia curva: per un tipico campione sol-gel, con area superficiale di diversi m^2/g , le forze possono superare i 100 MPa (circa 1000 atmosfere). Questa è quindi la fase dell'essiccamento in cui è più probabile che si verifichino fratture. In molti gel, sulle pareti dei pori rimane un film sottile di liquido, a causa della natura idrofila delle pareti e delle forze capillari. Si crea quindi un flusso di liquido che procede verso la superficie dove avviene l'evaporazione (vedi figura D.8).

Quando il liquido è isolato nelle sacche più interne della struttura, l'evaporazione può procedere solo per diffusione verso l'esterno (vedi figura D.9). Durante la fase di essiccamento, il liquido che arretra all'interno dei pori genera una tensione capillare che provoca un riarrangiamento della struttura

che diventa più compatta. Lo stress generato nel processo di contrazione è maggiore per i gel preparati in catalisi acida, a causa delle minori dimensioni dei pori. I gel preparati in catalisi basica sono invece costituiti da densi cluster separati da ampi spazi vuoti, che generano quindi una bassa tensione superficiale.

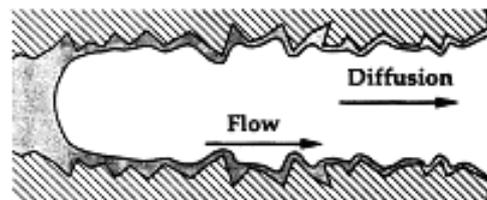


Figura D.8: Dopo il punto critico il menisco liquido-vapore recede verso l'interno. L'evaporazione avviene ancora in superficie poichè il liquido è ancora trasportato verso l'esterno per flusso attraverso il sottile film che riveste i pori [3].

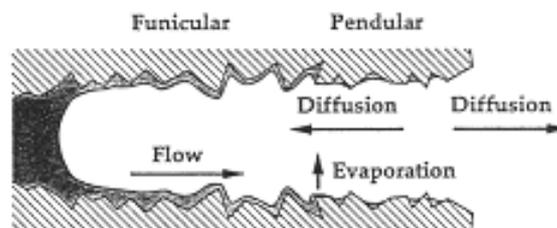


Figura D.9: Quando il liquido è isolato negli spazi interni, l'evaporazione avviene all'interno dei pori [3].

Per evitare la formazione di fratture, un sistema che viene utilizzato è quello dell'essiccazione in condizioni supercritiche. Con tale sistema l'acqua viene sostituita con l'alcool, che verrà quindi rimosso in condizioni supercritiche dove non esiste più distinzione tra liquido e vapore. L'utilizzo dell'alcool risulta necessario poichè il gel di silice dissolverebbe in acqua in corrispondenza delle condizioni richieste per avere l'acqua supercritica. In presenza di alcool allo stato supercritico, avvengono delle reazioni di re-esterificazione

della superficie dei gruppi idrossilici, che li rende idrofobi. I materiali risultanti vengono indicati con il nome di aerogel (quelli ottenuti in condizioni di evaporazione normali vengono detti xerogel) ed il loro volume è solo leggermente inferiore rispetto a quello del gel umido originale, sebbene collassino in seguito alla ri-immissione in liquido. Sono stati fatti tentativi anche con il biossido di carbonio in condizioni supercritiche, poichè esso richiede condizioni moderate ($T = 31^{\circ}C$ $P=7.4MPa$ per la CO_2 e $T = 243^{\circ}$ e $6.4 MPa$ per l'etanolo); in questo caso è però necessario un cambio di solvente poiché il biossido di carbonio non è solubile in acqua.

I pori di dimensioni minori contribuiscono maggiormente agli stress capillari; la sintesi di gel aventi pori di dimensioni maggiori ($>50 nm$) può quindi indurre dei vantaggi per ottenere una riduzione degli effetti di cracking.

D.4.6 Densificazione

Per svariate applicazioni vengono utilizzati i gel di silice preparati ed essiccati a temperature prossime a quella ambiente. Per la produzione di vetri densi e di ceramiche, sono invece richiesti dei trattamenti termici. L'effetto di un trattamento termico dipende dalle caratteristiche del campione al termine del periodo di essiccamento a temperatura prossima a quella ambiente. La riduzione lineare di dimensione del campione in funzione della temperatura di riscaldamento consente normalmente l'individuazione di tre regioni:

1. per basse temperature, solitamente $< 200^{\circ}C$, si ha una perdita di peso connessa al desorbimento dell'acqua o dell'alcool, ma la riduzione di volume non è elevata. In alcuni casi lo scheletro della struttura si comporta più come un solido molecolare che come un gel di silice e si verifica un'espansione del materiale;
2. per temperature comprese in un range da $150 - 200^{\circ}C$ a $500 - 700^{\circ}C$, si verificano sia una perdita di peso che una riduzione di dimensione.

In questa fase avvengono tre processi: perdita di materiale organico eventualmente inserito (riduzione di peso, ma non di dimensioni), ulteriore condensazione (perdita di peso e riduzione di dimensione) e rilassamento strutturale (riduzione di dimensione senza perdita di peso). Le regioni che precedentemente erano occupate dal materiale organico (eventualmente inserito) diventano ora pori aventi dimensioni e forma simili a quelle del materiale organico stesso;

3. per temperature maggiori si verifica un intenso incremento del rate di riduzione di dimensione, mentre la perdita di peso risulta minima. La temperatura a cui avviene il cambiamento è vicina a quella di transizione vetrosa, al di sopra della quale si verifica la formazione di un fluido viscoso che porta ad una rapida densificazione del materiale, mentre l'energia termica consente una riorganizzazione delle strutture. Il processo di densificazione è favorito termodinamicamente a causa dell'elevata riduzione dell'area superficiale del materiale e quindi dell'energia d'interfaccia. L'entità della riduzione di dimensioni e la temperatura a cui essa avviene dipendono dalle caratteristiche del materiale e quindi dalle varie fasi di preparazione dello stesso.

D.5 Vantaggi e limiti del metodo sol-gel

L'interesse rivolto al metodo sol-gel è da ricercarsi in una serie di motivi

1. non sono richieste temperature di processo elevate, spesso prossime a quella ambiente, ad eccezione del processo di densificazione; si riesce così a minimizzare il degrado termico del materiale e di eventuali specie atomiche intrappolate, con la possibilità di raggiungere elevati gradi di purezza e buone stechiometriche. Le basse temperature consentono

- inoltre di rimanere al di sotto dei valori di cristallizzazione dei materiali ossidi, consentendo la realizzazione di solidi amorfi di forma inusuale;
2. precursori quali alcossidi metallici risultano spesso volatili e sono quindi facili da purificare per distillazione o sublimazione; questo fattore fornisce un contributo ulteriore all'ottenimento di prodotti ad elevata purezza;
 3. le condizioni di reazione sono moderate. Anche se le reazioni d'idrolisi e di condensazione richiedono una catalisi acida o basica, si riescono ad evitare condizioni di pH estreme;
 4. si riescono a produrre materiali ad elevata porosità e nanocristallini;
 5. mediante un'opportuna modificazione chimica del precursore, si possono riuscire a controllare i rate d'idrolisi e di condensazione, le dimensioni delle particelle o la porosità (dimensione dei pori e terminazioni chimiche) del materiale finale;
 6. utilizzando dei precursori funzionalizzati, si può realizzare l'attacco di specie organiche o biologiche a strutture porose di vetri silicati;
 7. controllando le condizioni d'invecchiamento e d'idrolisi si può raggiungere un controllo migliore sulla dimensione dei pori e sulla resistenza meccanica del materiale;
 8. usando precursori organometallici contenenti leganti organici polimerizzabili, si possono ottenere materiali che contengono network polimerici sia organici che inorganici;
 9. l'intrappolamento di specie organiche, che possono essere poi rimosse tramite riscaldamento o trattamento con acidi forti, può fungere da modello per la creazione di pori di forma e dimensione controllata;

10. poiché si utilizzano precursori liquidi, è possibile creare materiali ceramici in un ampio range di forme e produrre film sottili, fibre così come monoliti, senza la necessità di lavorazioni o fusioni;
11. la qualità ottica dei materiali è spesso buona, consentendo l'applicazione al settore della componentistica ottica.

Oltre a questo vasto numero di aspetti positivi, vanno però menzionate anche le varie limitazioni, da cui il processo sol-gel non è certo esente. Innanzitutto il precursore è spesso costoso e risente dell'umidità ambientale, fattore che ne ha limitato l'impiego su vasta scala per applicazioni specializzate quali i rivestimenti ottici. Il metodo richiede inoltre dei tempi piuttosto lunghi, specialmente quando sono necessari invecchiamenti ed essiccamenti. Infine, le variazioni dimensionali durante la fase di densificazione ed il ritiro e la formazione di crepe indotte da stress generati in fase di essiccamento, richiedono grande attenzione durante le fasi di preparazione. Queste limitazioni fanno emergere l'esigenza di ottimizzare i materiali sol-gel, per sfruttare al massimo i vantaggi da essi offerti in applicazioni dove possono fornire proprietà non ottenibili con altri mezzi.

Bibliografia appendice D

- [1] J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, volume 4. Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [2] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., 1990.
- [3] <http://www.chim.unipr.it/lab-vetro/solgel.htm> consultato il 27.10.2008.

Ringraziamenti

*So obliato molte cose che credevo di sapere,
e appreso molte altre che avevo obliate.
Riesco a vedere cose assai lontane,
e molte altre, vicine, sfuggono alla mia vista.*

- John Ronald Reuel Tolkien -

Durante i tre anni del percorso di Dottorato, sono molte le persone che ho avuto modo d'incontrare e che mi hanno aiutato, più o meno consapevolmente, a superare gli ostacoli trovati lungo il cammino intrapreso.

Vorrei innanzitutto ringraziare il mio relatore, il professor Roberto Sennen Brusa, per avermi concesso la possibilità di vivere quest'esperienza di dottorato, lasciandomi da un lato la libertà di agire in maniera indipendente, di sbagliare e d'imparare e dall'altro dandomi consigli e supporto quando ne avevo bisogno. Un ringraziamento particolare va al Prof. Antonio Miotello, per la fiducia che mi ha accordato nel corso di tutti questi anni, partendo dalla Tesi triennale, fino ad arrivare al Dottorato e per avermi concesso di dedicare una parte delle mie risorse al campo archeometrico.

Un grazie a Riccardo Cecchetto, che ha dovuto preparare e ripreparare innumerevoli serie di campioni e a Paolo Mengucci per le misure XRD ed il prezioso scambio di opinioni.

Un grazie di cuore a tutti i colleghi del laboratorio IdEA, che dopo questi anni passati insieme sono diventati dei veri amici. A Sebastiano, sempre pronto a chiarire i miei dubbi sul misterioso mondo dei positroni e a darmi una parola di sostegno ed incoraggiamento quando mi vedeva demoralizzata. A Marco che ha sempre cercato di instaurare un rapporto d'amicizia oltre che di lavoro, coinvolgendo il gruppo in attività che andassero al di fuori delle mura universitarie; sono in debito di una partita di tennis! Ad Alessandro, che fa delle pizze fantastiche e quando inizia un lavoro lo porta fino in fondo. Lo ringrazio per aver sempre cercato di aiutarmi anche quando gli chiedevo cose che esulavano dal suo ambito e soprattutto "anche se sono donna". Sono stata lieta ed onorata di condividere con loro l'angusto spazio del seminter-ranto". Devo quindi aggiungere Diego, di cui sicuramente tutti ricordano gli assoli di chitarra e le "new entry" Massimo e Luca, che hanno portato una ventata di aria nuova al laboratorio.

Grazie all'altra parte del laboratorio IdEA ("ex impianto ionico" per intendersi) con cui ho condiviso molti pranzi e memorabili banchetti. A Paolo, che ormai mi conosce bene. Lo ringrazio per il sostegno che mi ha sempre dato, per essersi sorbita ore ed ore di irraggiamento laser anche quando serviva per creare "coni nel legno". Ci sono stati molti periodi difficili, ma confido che verrà il momento..... Un grazie a Barbara che ha sempre lottato per le cause in cui credeva, anche se rischiava di pagarne le conseguenze; che ha un cuore d'oro e si preoccupa sempre per tutti. Grazie a Nicola, che stà facendo il possibile e anche l'impossibile per far funzionare il laboratorio, anche quando deve lottare "contro i mulini a vento". Grazie inoltre a Marco, Caio, Luigino, Cristian Z. e Cristian F. e naturalmente un grazie a tutti i ragazzi indiani: Ashwin, Nainesh, Rupali e Rohan, che mi hanno sempre regalato un sorriso ed una parola gentile.

Un enorme ringraziamento va a Romina Belli, con cui ho condiviso e condivido tutt'ora l'amore per l'archeometria. Grazie per la passione che ha

sempre messo in tutto quello che faceva, e per tutte le splendide esperienze che mi ha dato la possibilità di vivere.

Un ringraziamento alle mie amiche. Le nostre vite sono molto cambiate in questi anni e molte di noi hanno iniziato un nuovo percorso, chi ha cambiato lavoro, chi si è sposata e chi stà per diventare madre. Gli impegni e le distanze aumentano, ma non è mai mancata la voglia di continuare a vedersi e tutte hanno conservato lo stesso spirito di sempre. Grazie ad Anna, il nostro mitico presidente C.C.S.B, che con il suo spirito pratico riesce sempre a “mandare avanti la baracca”. La ringrazio per come si interessa sempre dei problemi degli altri e per avermi concesso l'onore di essere testimone alle sue nozze, è stata un'esperienza emozionante che non dimenticherò. Grazie a Mariapia, che per certi versi mi assomiglia, per tutte le chiacchierate sotto casa e gli innumerevoli volantinaggi. Grazie a Sara, ragazza dalle inesauribili risorse e dai mille impegni, che non si fa spaventare da nulla. Spero che ci si trovi ancora a cantare insieme, perchè ho nostalgia della pianola impolverata. Grazie a Giovanna, anche lei dai mille impegni, che non fa mai pesare i suoi problemi, ma riesce sempre a rallegrare gli animi. Grazie a Loredana, che è sempre un piacere rivedere anche se capita di rado, a Fabiana e a Lisa che mi fanno pensare che gli anni non passino mai.

Un grazie dal più profondo del cuore al mio compagno Fabio, che ha accettato con pazienza i miei silenzi e sopportato i momenti di sconforto, che ha dovuto metterla da parte i suoi problemi e rassegnarsi pazientemente ad aspettare tempi migliori. Devo anche ringraziarlo per tutto l'impegno che ha dedicato alla realizzazione del programma di smooth delle curve in coincidenza, che mi ha consentito di risparmiare ore ed ore di elaborazione dati..... Grazie anche a tutto il gruppo dei suoi ed un po' alla volta anche miei, amici, per le innumerevoli cene, le grigliate e soprattutto le tante risate.

Grazie alla mia neo pensionata mamma, che non stà un minuto ferma ed è un vulcano di idee e realizzazioni. Grazie per aver compreso i miei momenti

di nervosismo ed avermi sempre sostenuta ed incoraggiata.

Grazie a Chia e a tutto il gruppo speleo. Ho scoperto di non avere un grande amore per i pozzi, soprattutto se superiori ai 15 m, ma è stato bello mettersi alla prova.

Grazie al personale dei laboratori didattici, in particolare a Matteo Grott, che ha sempre una parola gentile.

Grazie a tutti i ragazzi con cui ho iniziato questo percorso di dottorato, soprattutto a Stefano P. compagno di corsi, tutorato e Joint. Le chiacchierate insieme sono sempre stato motivo di stimolo e d'incoraggiamento.

Grazie al personale dell'officina meccanica, dell'officina elettronica e del CISCA per tutto il supporto tecnico che, grazie alla loro competenza, sono sempre riusciti a darmi.

Grazie a tutto il personale dell'amministrazione ed a Luisa Rossi Doria che si è sempre prodigata per risolvere i problemi di noi dottorandi.

Grazie alla mitica squadra di Dragon, che mi ha dato la possibilità di vivere una bellissima esperienza e di pagaiare con tante persone che valeva proprio la pena di conoscere!

Grazie anche ad Anna Broll con cui ho condiviso l'ufficio in questi ultimi mesi di scrittura. Grazie per il tè caldo quotidiano e per la disponibilità e la gentilezza che ha sempre dimostrato.

Grazie al gruppo di Como, soprattutto a Fabio Moia, che ha reso indimenticabile il convegno ad Orléans. Spero che in futuro ci siano altre occasioni di riunirsi.

Grazie a Diego Franc per le spedizioni dell'ultimo momento, a Maurizio Mattarelli con cui ho condiviso il mio primo convegno di archeometria e su cui ho scaricato tanto lavoro, a Stefano Gialanella, per la sua organizzazione, il suo modo di affrontare i problemi e la "pausa chinotto", a Gianpaolo Dalmeri, Stefano Neri e Francesca Nicolodi che mi hanno fatto scoprire le meraviglie di riparo Dalmeri e partecipare alla collocazione del "manichino preistorico",

a Davide, compagno dello “sportello di Fisica” e a Giovanni che mi ha dovuta soccorrere.

Grazie ad ADI (Associazione Dottorandi e Dottori di Ricerca Italiani), per tutto l’impegno con cui si sono sempre battuti per difendere i diritti di tutti i Dottorandi e Dottori di Ricerca, riuscendo a raggiungere importanti traguardi come l’innalzamento delle borse.

Grazie infine alle tante persone che non ho nominato (e so che sono molte), ma con cui, per un motivo o per l’altro, ho condiviso qualche esperienza di vita nel corso di questi tre anni.

*Eppure tale è il corso degli eventi
che muovono le ruote del mondo,
che sono spesso le piccole mani ad agire per necessità,
mentre gli occhi dei grandi sono rivolti altrove.*

- John Ronald Reuel Tolkien -