



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

**Film sottili nanostrutturati a base di ossidi misti di ferro
e boro per ottenere idrogeno dall’acqua**

Relatrice

Prof.ssa Chiara Maurizio

Laureanda

Anna Roccaforte

Anno Accademico 2022/2023

Indice

1	Introduzione	2
2	Preparazione dei campioni	3
3	Metodi di caratterizzazione	6
3.1	Diffrazione di raggi X	6
3.1.1	Cenni teorici: lo spettro di diffrazione	6
3.1.2	Indice di rifrazione della radiazione X e riflessione totale	7
3.1.3	Attenuazione dei raggi X nel cristallo	9
3.1.4	La sorgente di raggi X	9
3.1.5	Il detector	9
3.1.6	La procedura di allineamento	10
3.2	Spettroscopia Raman	11
3.2.1	Cenni teorici sull'effetto Raman	11
3.2.2	Il fascio laser	12
3.2.3	Allineamento e acquisizione dati	12
3.2.4	Rivelatore	12
4	Analisi dati	13
4.1	Diffrazione dei raggi X in incidenza radente	13
4.1.1	Confronto tra le opzioni no texture e arbitrary texture	14
4.1.2	Stime di frazione volumetrica, parametro di cella e dimensione del cristallo	16
4.2	Spettri Raman degli ossidi di ferro	18
4.2.1	I contributi delle fasi ossidate allo spettro	18
4.2.2	Normalizzazione e fit	19
4.2.3	Confronto tra le fasi di ematite e magnetite	20
4.2.4	Misure con la spettroscopia Raman: vantaggi e problematiche affrontate	22
4.3	Mappe di spettri Raman degli ossidi di ferro	24
4.4	Spettri Raman di ossidi di ferro con droganti	26
4.4.1	Substrato in FTO, deposizioni A e B	26
4.4.2	Substrato in Si, deposizione A	28
5	Conclusioni	29
6	Bibliografia	30

Capitolo 1

Introduzione

Per raggiungere l'obiettivo *Net Zero Emission* fissato dall'International Energy Agency (IEA) entro il 2050, è necessario limitare la produzione di CO₂ trovando delle alternative ecologiche ai combustibili fossili, in particolare una delle strategie più promettenti è la produzione di idrogeno verde tramite energia elettrica proveniente da sorgenti rinnovabili.

In questo processo i catalizzatori risultano fondamentali: polarizzandoli opportunamente si può ottenere la reazione di elettrolisi dell'acqua (water splitting), ovvero la separazione dell'ossigeno dall'idrogeno. Al momento si utilizzano prevalentemente platino, iridio e palladio, elementi al centro di delicati equilibri geopolitici perché sono estremamente rari o richiedono complesse procedure di estrazione. Ossidi di metalli di transizione come il ferro sono un'alternativa sostenibile ed economica a questi materiali critici; la loro minore efficienza può essere compensata con l'aggiunta di alcuni droganti, tra cui il boro, oppure utilizzando specifici trattamenti che ne modificano opportunamente la struttura elettronica. Inoltre, tramite nanostrutturazione, è possibile aumentare considerevolmente il rapporto superficie volume, in modo da massimizzare la frazione di catalizzatore in contatto con la soluzione. Per alcuni di questi materiali, l'assorbimento della luce solare può favorire la reazione di water splitting: in questo modo parte dell'energia elettrica necessaria può essere sostituita con energia solare.

Le proprietà catalitiche e fotocatalitiche di questi materiali permettono tra l'altro la degradazione di molecole complesse dannose per la salute se diffuse nelle falde acquifere, come pesticidi o antibiotici. Per produrre ossidi di ferro con queste caratteristiche, è necessario controllare la formazione della struttura cristallina e la nanostrutturazione. In questa tesi si depositano strati di ferro con spessore nella scala nanometrica mediante deposizione da fase vapore, poi, per favorire l'ossidazione e la formazione di nanostrutture più complesse, si riscaldano i campioni con trattamenti termici in condizioni controllate: in questo modo sulla superficie del film crescono fili di ossido di ferro ortogonalmente alla superficie.

È interessante capire quali sono le strutture cristalline che determinano le proprietà catalitiche per poter sviluppare materiali con maggiore efficienza. Si analizzano quindi i cristalli effettuando misure come quelle di diffrazione o di spettroscopia Raman. In questa tesi si confrontano film sottili nanostrutturati a base di ossido di ferro in funzione della durata del trattamento termico e dello spessore del film. La struttura cristallina viene studiata tramite diffrazione X in incidenza radente e i risultati vengono confrontati con quelli ottenuti dalla spettroscopia Raman. Infine, si indaga come cambia la struttura del campione nel caso si aggiunga boro come drogante.

Capitolo 2

Preparazione dei campioni

La preparazione dei campioni prevede la deposizione del ferro e di eventuali droganti come il boro mediante deposizione da fase vapore (Physical Vapor Deposition, PVD); il campione può essere sottoposto a trattamenti termici in condizioni controllate per formare strutture cristalline ed aumentare la superficie di reazione tramite nanostrutturazione.

Per realizzare film sottili di ferro di spessore controllato, tramite PVD i campioni vengono inseriti in una camera da vuoto, che viene portata ad una pressione di 10^{-3} mBar utilizzando due pompe: prima la rotativa e poi, per arrivare a un vuoto più spinto, la turbo molecolare. Nella camera si inserisce l'argon che andrà a costituire il plasma e si innesca la scarica: tramite polarizzazione di un target di Fe (un disco di circa 5 cm di diametro): gli ioni di argon urtano contro il bersaglio, che viene eroso; gli atomi di ferro scalzati diffondono nella camera a vuoto, depositandosi su tutte le superfici, in particolare sul substrato su cui viene cresciuto il film.

È necessario mantenere una pressione così bassa per garantire la formazione di una scarica: per accenderla è necessario raggiungere un potenziale di attivazione determinato dalla curva di Paschen; il potenziale di innesco risulterebbe molto alto a pressione atmosferica (si arriva anche all'ordine di decine di kV), ma raggiunge un minimo proprio per pressioni dell'ordine di 1 mBar, per cui l'alimentatore è in grado di sostenere la scarica.

Il problema che si verifica ad alte pressioni è che il plasma presenta una collisionalità troppo elevata (frequenza di collisione ν_c alta), possono formarsi accumuli di carica locale e i campi elettrici così generati causano lo spegnimento della scarica.

Se invece si formano accumuli di carica a bassa pressione, gli elettroni sono liberi di spostarsi per effetto del campo elettrico generato dalla carica stessa e raggiungono la posizione per cui compensano esattamente il campo. Arrivando in questa posizione con velocità non nulla e trovandosi in un minimo locale di potenziale elettrico, cominciano un'oscillazione attorno al punto di equilibrio caratterizzata dalla pulsazione di plasma ω_p . Il plasma resta localmente neutro se si verifica $\nu_c < \frac{\omega_p}{2\pi}$, per cui il moto degli elettroni non è ostacolato dalle collisioni.

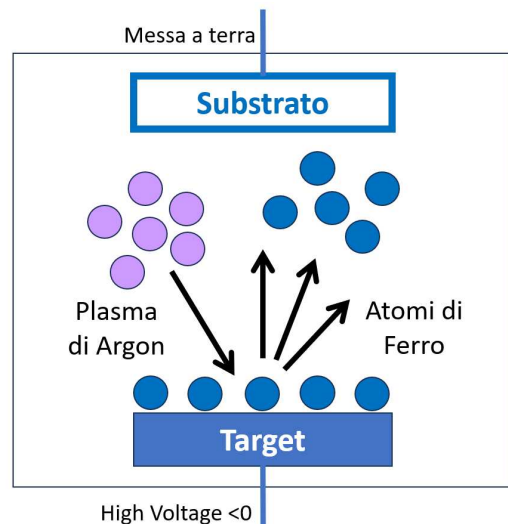


Figura 2.1: Schema della deposizione da fase vapore: il plasma ad Argon scalza atomi di ferro dal target e questi si depositano sul substrato

La scarica è costituita da un plasma ad Argon. È stato scelto questo elemento perché è abbastanza pesante (lo sputtering sarebbe meno efficiente con plasmi di atomi leggeri come l'elio), inoltre, essendo un gas nobile, non interagisce con la struttura cristallina in formazione, limitandone le impurezze.

La deposizione è effettuata su una lastra in vetro SiO_2 , in silicio o in FTO. Il vetro FTO (Fluorine-doped Tin Oxide) ha la peculiarità di essere sia trasparente sia conduttivo, per cui è ideale per le misure ottiche, ma anche per analizzare le proprietà catalitiche mediante misure di corrente su campioni illuminati.

Prima di depositare il ferro, la base viene ripulita da eventuali residui organici con la soluzione piranha, ovvero un acido che favorisce l'ossidazione dei materiali con cui entra in contatto. È composto da acido solforico e perossido di idrogeno.

Per misurare lo spessore del metallo depositato (che è difficile da predire con precisione perché dipende da svariati fattori, tra cui lo stato di erosione del target e la quantità di ossigeno contenuta nella camera), su uno dei campioni viene disegnato un segno in pennarello. La deposizione sul vetro contaminato dall'inchiostro non è efficace e alla fine della deposizione il ferro in quella zona viene rimosso con opportune soluzioni. Con un microscopio a forza atomica si può misurare lo spessore del cristallo depositato confrontando le zone con e senza inchiostro.

Nel caso si vogliano depositare sul substrato sia il ferro sia il boro, si effettua uno sputtering reattivo, ovvero nella camera a vuoto deve essere presente anche dell'ossigeno e la deposizione del drogante avviene contemporaneamente a quella del ferro: sono presenti due target diversi. La quantità di ossigeno introdotta affinché la deposizione sia efficace è di 1.5 sccm di ossigeno (standard cubic centimeter per minute).

Per ogni deposizione vengono registrati lo spessore del film e le condizioni della camera da vuoto (tra cui pressione e quantità di ossigeno). Si può risalire a questi dati mediante il codice del campione:

Codice	Substrato	Drogaggio	Spessore [nm]	Annealing
D2322	Vetro	Puro	200	300°C per 1, 2, 6, 18, 66 h
	Silicio			300°C per 4 h
D3285	FTO	Boro	130	350°C per 16 h + 550°C per 4 h
	Silicio			
D3298	FTO	Boro	90	350°C per 16 h + 550°C per 4 h

Tabella 2.1: Codice di deposizione dei campioni utilizzati, con composizione, spessore e condizioni di annealing

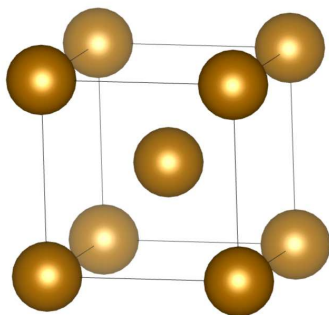


Figura 2.2: Ferro metallico αFe : configurazione BCC cubica a corpo centrato

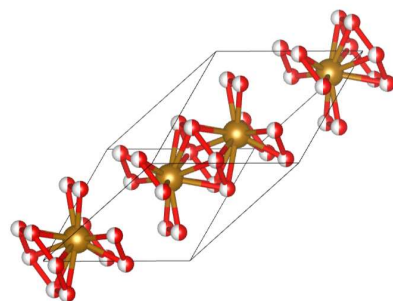


Figura 2.3: Ematite Fe_2O_3 : configurazione tetraedrica. Gli atomi in rosso rappresentano l'ossigeno e quelli dorati il ferro.

Ogni campione viene poi sottoposto ad annealing, ovvero un riscaldamento a temperatura controllata. In questa tesi verrà studiato in dettaglio questo processo: si misura l'andamento di dimensione di

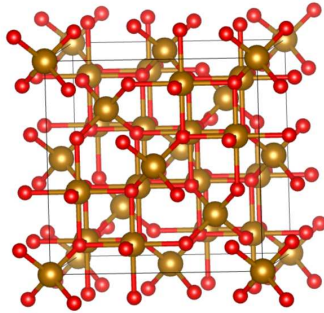


Figura 2.4: Magnetite Fe_3O_4 : configurazioni tetraedrica e ottaedrica

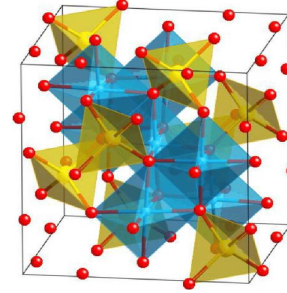


Figura 2.5: Magnetite Fe_3O_4 : sono evidenziate le strutture tetraedriche in giallo e ottaedriche in azzurro.

cristalli e di concentrazione delle varie fasi su campioni di ossido di ferro con tempo di annealing di 1, 2, 4, 6, 18 e 66 ore a 300°C in aria.

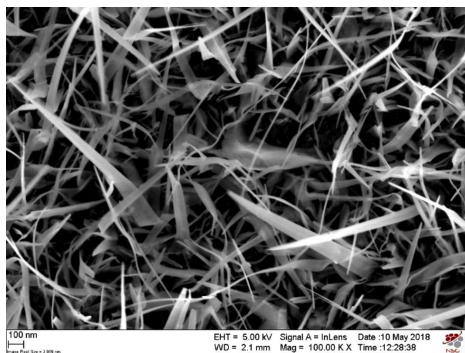
Nel corso di questo processo si formano strutture cristalline sempre più ordinate, inoltre l'atmosfera è ricca di ossigeno, quindi viene favorita l'ossidazione del ferro metallico αFe , che si trasforma in magnetite Fe_3O_4 o anche nello stato ancora più ossidato di ematite Fe_2O_3 .

Nelle figure da 2.2 a 2.5 si possono osservare le strutture cristalline del ferro metallico e dei suoi due ossidi più comuni, ematite (Fe_2O_3) e magnetite (Fe_3O_4): il ferro metallico presenta una struttura cubica a corpo centrato, l'ematite ha una configurazione a spinello: presenta atomi di Fe^{3+} al centro e quattro atomi di ossigeno al vertice di un tetraedro; nella magnetite sono invece presenti $\frac{1}{3}$ degli atomi di ferro come Fe^{2+} in configurazione tetraedrica e $\frac{2}{3}$ di Fe^{3+} in configurazione ottaedrica, in cui il ferro è al centro di una doppia piramide a base quadrata.

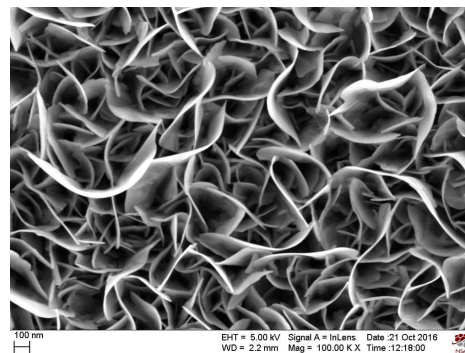
Durante l'ossidazione del ferro tramite trattamento termico nelle condizioni indicate, si possono formare in superficie nanofili; queste strutture aumentano la superficie di interazione del cristallo con i materiali che lo circondano, per cui le reazioni di catalisi sono favorite (si veda l'immagine in figura 2.6).

Per studiare queste nanostrutture non è sufficiente la risoluzione di un microscopio ottico, ma si utilizza il microscopio a scansione elettronica SEM: il campione è posto in una camera a vuoto e viene esposto ad un fascio di elettroni finemente collimato (il diametro del fascio è dell'ordine di un nm).

Si esegue una scansione su una zona del campione e per ogni punto il segnale elettronico viene elaborato: la misura locale di corrente viene associata al corrispettivo valore di intensità luminosa di un pixel; diventa così possibile elaborare un'immagine complessiva.



(a)



(b)

Figura 2.6: Immagini SEM di film sottili nanostrutturati a base di ossidi di metalli di transizione: a sinistra nanofili di ossidi di ferro, a destra nanopetali di ossidi di cobalto.

Capitolo 3

Metodi di caratterizzazione

3.1 Diffrazione di raggi X

Esperimenti di diffrazione dei raggi X permettono di studiare la struttura cristallina quantificando parametro reticolare, dimensione dei cristalli e frazione volumetrica delle fasi cristalline. Si utilizza una sorgente di raggi X accoppiata ad un goniometro a molti cerchi su cui sono montati il portacampioni e il detector.

In questa sezione si analizza anche il fenomeno della riflessione totale, che può avvenire nella fase di allineamento del fascio sul campione perché l'indice di rifrazione dei raggi X nel cristallo è minore di quello in aria.

3.1.1 Cenni teorici: lo spettro di diffrazione

Se un fascio monocromatico di raggi X incide con angolo θ su un cristallo, tra i piani cristallini si osserva il fenomeno di interferenza, per cui lo spettro diffratto presenta dei massimi nei punti dove si verifica la condizione di Bragg:

$$2d \sin(\theta) = m\lambda \quad (3.1)$$

Nel caso di un cristallo in cui i grani sono orientati in modo isotropo nello spazio, si ottengono anelli

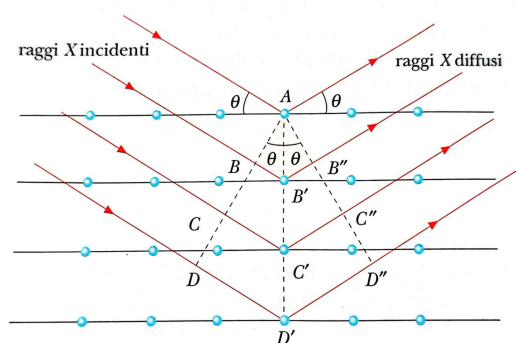


Figura 3.1: Schema della diffrazione dei raggi X sul piano reticolare [7].

di diffrazione, la cui posizione angolare consente di determinare la distanza interplanare di ogni singolo set.

Il campione analizzato presenta una struttura complessa, perché sono presenti fasi diverse (con parametri reticolari diversi) e l'orientazione dei cristalli non è isotropa: lo spessore lungo z dello strato di ferro è di 200 nm , per cui il cristallo si sviluppa prevalentemente in direzione x e y, quindi gli anelli

di diffrazione non sono omogenei. Inoltre, il processo stesso di crescita può favorire un'orientazione preferenziale dei nanocristalli.

Nel caso di cristalli perfetti infinitamente estesi misurati con strumenti ideali, i picchi presenterebbero una larghezza angolare infinitesima. Nel caso reale la larghezza dei picchi è condizionata in primis dalle incertezze dell'apparato strumentale, ma è necessario considerare anche la loro larghezza intrinseca: secondo la legge di Sherrer la FWHM di un picco è inversamente proporzionale alle dimensioni del cristallo e generalmente i campioni presentano grani estesi meno di 100 nm (nello specifico vale $FWHM \propto \frac{\lambda}{D \cos \theta}$, dove D è la dimensione del cristallo, λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente e θ l'angolo di incidenza). Nel nostro caso la larghezza dei picchi è dominata dalle dimensioni dei cristalli.

3.1.2 Indice di rifrazione della radiazione X e riflessione totale

L'indice di rifrazione n dipende dalla lunghezza d'onda della luce, ad esempio, per quanto riguarda lo spettro visibile, nelle lenti può presentarsi l'aberrazione cromatica perché nel vetro $n(\text{blu}) > n(\text{rosso})$. Per i raggi X si verifica invece $n_X = 1 - \delta$, dove δ vale circa 10^{-5} in un cristallo e 10^{-8} nell'aria; questo non vuol dire che la luce si muova più veloce nel mezzo che nel vuoto, ma indica che la velocità di fase $v_P = \frac{\omega}{k}$ è maggiore di quella della luce, anche se la velocità di gruppo, effettivamente associata al trasporto di informazione, rispetta il vincolo $v_G = \frac{d\omega}{dk} < c$ [8].

Dal momento che si verifica $n_{\text{cristallo}} < n_{\text{aria}}$, per angoli di incidenza molto piccoli è possibile incorrere nel fenomeno della riflessione totale; l'angolo limite α_C è quello per cui l'angolo di rifrazione vale 90° , per cui, secondo la legge di Snell:

$$n_1 \sin(\alpha_C) = n_2 \sin(90^\circ) \quad \alpha_C = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (3.2)$$

Si verifica $n_X < 1$ perché la radiazione X interagisce con gli elettroni legati ai nuclei.

Per analizzare l'interazione tra luce e cristallo e dimostrando che $n < 1$, si può usare un modello che descrive lo scattering dell'onda luminosa sul reticolo: l'onda trasmessa è modellizzata come una sovrapposizione di onde sferiche generate in ogni punto del cristallo (si veda la figura 3.3).

Per semplicità il fascio incidente è considerato perpendicolare alla lastra e si trascura l'assorbimento. Si analizza ψ , che descrive il campo elettrico dell'onda elettromagnetica. Questa viene generata ad una distanza R_0 dalla lastra nel punto S e successivamente viene osservata in P, punto simmetrico di S rispetto al piano del cristallo.

Si considera l'onda che subisce il processo di scattering con un elemento del cristallo situato ad una distanza x dalla congiungente SP. Il tratto percorso dalla luce tra sorgente e lastra vale $R = \sqrt{R_0^2 + x^2} \simeq R_0 \left[1 + \frac{x^2}{2R_0^2}\right]$, per cui la differenza totale di cammino ottico tra cammini con e senza lastra è $\frac{2kx^2}{2R_0}$; a questo corrisponde un fattore di differenza di fase nel caso tridimensionale pari a $e^{i\Phi(x,y)} = e^{i\frac{k}{R_0}(x^2+y^2)}$. Considerando che questo contributo è fornito da ogni centro di scattering e questi sono in totale $\rho \Delta dx dy$ (dove Δ è lo spessore del materiale e ρ la densità elettronica), la variazione dell'onda incidente è data da:

$$d\psi_P(\text{scattered}) \simeq -b \left(\frac{e^{ikR_0(x^2+y^2)}}{R_0} \right)^2 \rho \Delta dx dy e^{i\Phi(x,y)} \quad (3.3)$$

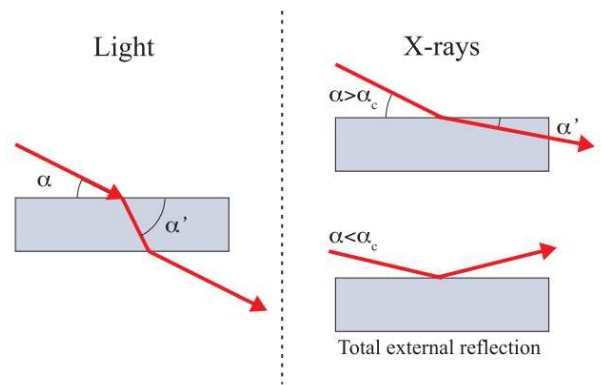


Figura 3.2: Schema della diffrazione della luce visibile e dei raggi X: il fenomeno della riflessione totale [8].

dove b è l'ampiezza dell'onda. Integrando in tutti i punti della lastra:

$$\psi_P = \int d\psi_P = -b\rho\Delta \frac{e^{ik2R_0}}{R_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{i\Phi(x,y)} = -b\rho\Delta \frac{e^{ik2R_0}}{R_0^2} \cdot i\left(\frac{\pi R_0}{k}\right) \quad (3.4)$$

Dove l'integrazione è stata risolta con la formula dell'integrale gaussiano. L'onda totale in P risulta dalla sovrapposizione di onda incidente $\psi_P^0 = \frac{e^{ik2R_0}}{2R_0}$ e l'onda diffusa ψ_P :

$$\psi_P^{TOT} = \psi_P^0 + \psi_P(scattered) = \psi_P^0 \left[1 - i\frac{2\pi\rho b\Delta}{k} \right] \quad (3.5)$$

La dimostrazione può essere estesa: invece di considerare lo scattering con una distribuzione continua e uniforme di elettroni, si può studiare la diffusione dovuta ad un cristallo con distribuzione discreta dei centri di scattering: la densità elettronica deve essere sostituita con il prodotto di densità atomica e fattore di forma atomico $\rho_{at} \cdot f(0)$. La funzione d'onda risulta quindi:

$$\psi_P^{TOT} = \psi_P^0 \left[1 - i\frac{2\pi\rho_{at}f(0)r_0\Delta}{k} \right] \quad (3.6)$$

Si estende poi la dimostrazione a fascio di raggi x che incide sul cristallo con un generico angolo θ (il cammino r_0 diventa $\frac{r_0}{\sin(\theta)}$) e si esplicita lo sfasamento introdotto sull'onda incidente dall'interazione con il cristallo:

$$\psi_P = \psi_P^0 [1 - ig_0] \simeq \psi_P^0 e^{ig_0} \quad g_0 = \frac{\lambda\rho_{at}f(0)r_0\Delta}{\sin(\theta)} \quad (3.7)$$

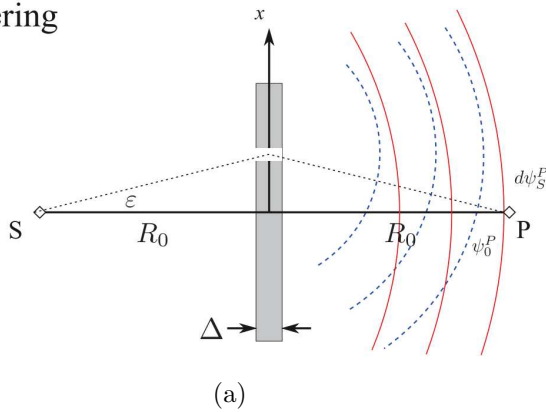
Questo sfasamento può essere espresso anche in funzione dell'indice di rifrazione nella situazione in figura 3.3 a destra:

$$\psi_P = \psi_P^0 e^{i(n-1)k\Delta} \simeq \psi_P^0 [1 + i(n-1)k\Delta] \quad (3.8)$$

L'indice di rifrazione è quindi determinato come:

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{2\pi\rho_{at}f(0)r_0}{k^2} \quad (3.9)$$

Scattering



Refraction

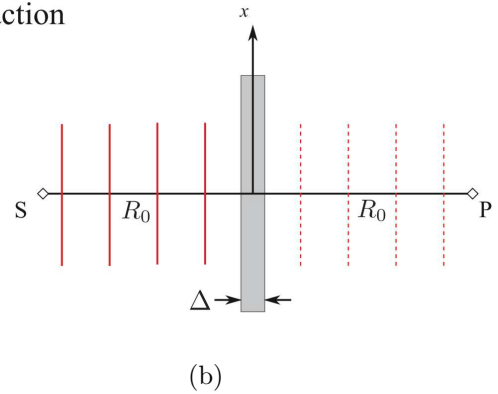


Figura 3.3: Schema del modello usato nella trattazione dell'indice di rifrazione dei raggi X: in (a) scattering dell'onda su un cristallo, in (b) la lastra introduce uno sfasamento dell'onda trasmessa rispetto all'onda incidente. [8].

3.1.3 Attenuazione dei raggi X nel cristallo

Per capire fino a quale profondità il cristallo viene analizzato dai raggi X, si studia l'attenuazione del fascio all'interno del materiale. Questo è importante anche per controllare quanto il substrato in silicio, vetro o FTO influenza la misura.

Per l'ematite su cui incide un fascio ad energia di 8 KeV (come utilizzato nell'esperimento di diffrazione), il coefficiente di attenuazione vale $\lambda_2 = 0.31 \mu m$ per angolo di incidenza $\omega = 2^\circ$ e $\lambda_5 = 0.78 \mu m$ per angolo di incidenza $\omega = 5^\circ$.

Quindi con angolo di incidenza $\omega = 5^\circ$ si analizza una zona estesa più del doppio rispetto a quella raggiunta con angolo $\omega = 2^\circ$.

È necessario che il diffrattometro sia dotato di complessi meccanismi per garantire un allineamento preciso del campione e si lavora in condizioni di fascio radente: con $\omega > 5^\circ$ i raggi X penetrerebbero nel substrato.

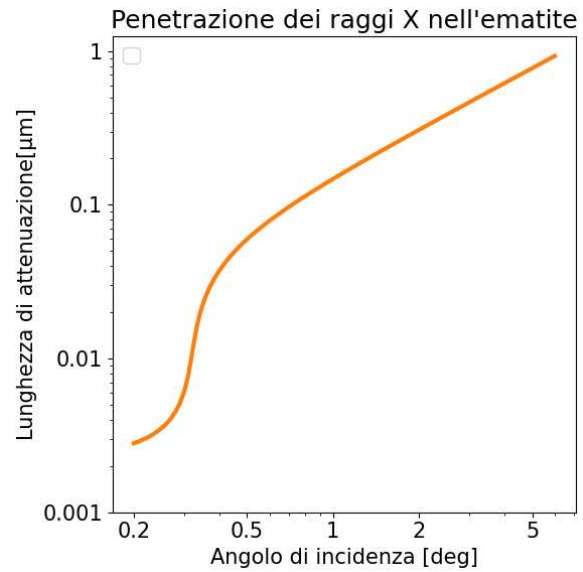


Figura 3.4: Lunghezza di attenuazione dei raggi X in un cristallo di ematite al variare dell'angolo di incidenza del fascio [10].

3.1.4 La sorgente di raggi X

La sorgente è un filamento di tungsteno riscaldato che emette elettroni per effetto termoionico; questi vengono accelerati a 40 KeV e urtano contro una placca di rame, producendo fotoni per Bremsstrahlung e fluorescenza (si veda la figura 3.5): la radiazione di frenamento ha spettro continuo tra 0 e 40 KeV, mentre la fluorescenza produce due fasci monocromatici $K\alpha$ e $K\beta$; questi picchi sono dovuti agli elettroni veloci che, rilasciando la loro energia, liberano gli elettroni legati negli orbitali più stabili degli atomi del bersaglio; per riempire l'orbitale svuotato, gli elettroni degli orbitali più esterni compiono una serie di diseccitazioni a cascata, finché il sistema non torna in equilibrio. In particolare la transizione dall'orbitale $2p$ all' $1s$ produce il fascio monocromatico $K\alpha$ a 8.048 KeV. Il fascio viene collimato e diretto sul campione.

Il collimatore è schematizzabile come uno specchio parabolico che serve collimare i fotoni in modo che l'angolo di incidenza sia ben definito, ma funge anche da filtro: è costituito da più strati in cui il fascio può fare interferenza.

Per garantire la protezione dalle radiazioni ionizzanti la strumentazione è schermata da vetro piombato e lo shutter non si apre se lo sportello non è opportunamente chiuso.

3.1.5 Il detector

Il detector è preceduto da una fenditura e da collimatori per determinare con la miglior precisione possibile l'angolo da cui proviene la radiazione: ci sono lamelle posizionate sia in verticale sia in orizzontale. I raggi X vengono rivelati mediante una camera a ionizzazione: il gas a bassa pressione viene ionizzato, elettroni e ioni si separano sottoposti ad una differenza di potenziale e, raccolti dagli elettrodi, vanno a costituire una corrente proporzionale all'intensità della radiazione. Una finestra in berillio, quasi trasparente ai raggi X, permette di isolare la camera dall'esterno.

3.1.6 La procedura di allineamento

Il campione viene incollato su un portacampioni circolare e posizionato in verticale su un goniometro a molti cerchi. Per allineare lo strumento è necessario trovare la condizione per cui il fascio incidente è parallelo alla superficie del campione e il cristallo stesso ne intercetta la metà; l'angolo di incidenza deve essere $\omega = 0^\circ$ (si veda la figura 3.8).

Consideriamo un sistema di riferimento in cui x e y descrivono il piano del portacampioni, mentre z è uscente da questo piano (come in figura 3.6). In condizioni ideali ci aspetteremmo che la funzione che descrive l'intensità luminosa al variare di z sia una funzione a gradino e z^* , che rappresenta la condizione in cui la superficie del campione tocca il fascio di raggi X, sia il punto di discontinuità; tuttavia dobbiamo considerare che la superficie non è liscia e uniforme, inoltre il fascio presenta uno spessore di circa $200 \mu\text{m}$; per questo la curva ha la forma rappresentata in figura 3.7 e z^* è la posizione in cui l'intensità rivelata è la metà di quella massima.

Stimato z^* con una scansione rispetto a z , ponendo il detector sul fascio incidente, si posiziona il campione in z^* e si cerca la condizione in cui il fascio è parallelo alla superficie del campione con una scansione rispetto ad ω . Si alternano quindi regolazioni di z e ω finché si raggiunge la condizione di allineamento con la massima precisione possibile.

Anche x e y sono regolabili per direzionare il fascio sul campione da analizzare.

Nel corso della fase di allineamento si utilizza un attenuatore 100x perché il fascio diretto rovinerebbe il rivelatore: c'è proporzionalità tra intensità di radiazione X e intensità di corrente al di sotto di 500 K c.p.s. (conteggi per secondo).

È possibile che allineando il campione con angoli di incidenza molto piccoli del fascio, sul campione avvenga il fenomeno della riflessione totale: al di sotto di un certo angolo critico i fotoni non vengono solo rifratti, ma riflessi perché l'indice di rifrazione all'interno del cristallo per i raggi X è $n_X < 1$. Questo fenomeno è stato approfondito nel paragrafo 3.1.2.

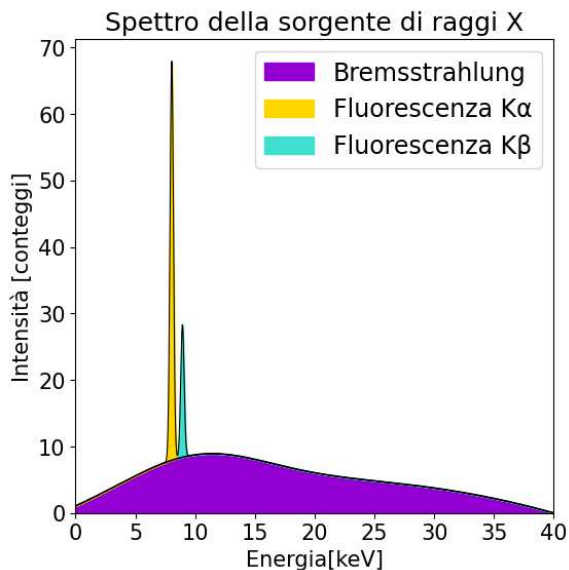


Figura 3.5: Spettro della sorgente di raggi X: si evidenziano un fondo di radiazione di frenamento e due picchi di fluorescenza

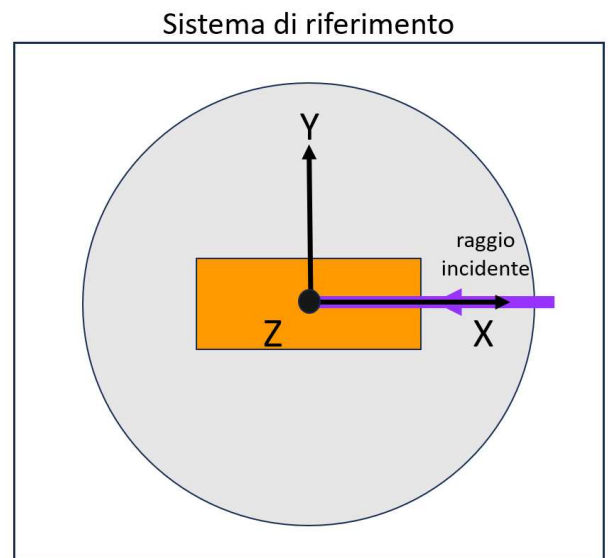


Figura 3.6: Portacampioni su cui è posizionato il campione (in arancione). Vi incide il fascio di raggi X.

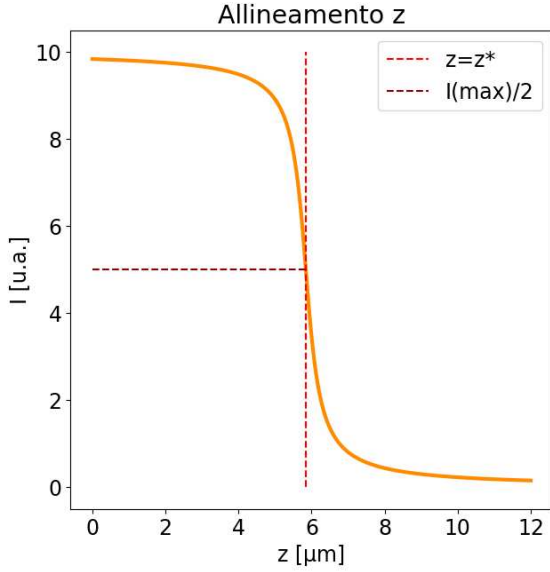


Figura 3.7: Intensità rivelata in funzione della posizione del campione: scansione attorno alla posizione di allineamento z^*

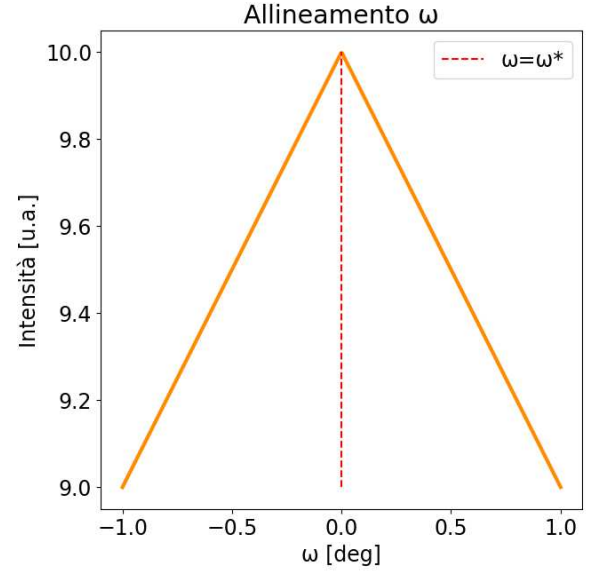


Figura 3.8: Intensità rivelata in funzione dell'angolo di incidenza: scansione attorno alla posizione di allineamento ω^* .

3.2 Spettroscopia Raman

3.2.1 Cenni teorici sull'effetto Raman

Se si illumina un cristallo con un laser monocromatico a frequenza ν e si misura lo spettro della luce che ha subito il processo di scattering, si notano un picco intenso all'energia $E = h\nu$ (collisioni elastiche) e altri picchi simmetrici rispetto ad esso ad energie poco più alte o poco più basse (effetto Raman)[2]. Il picco principale è dovuto allo scattering Rayleigh, ovvero la diffusione elastica: le particelle di dimensioni molto più piccole della lunghezza d'onda della luce non modificano la frequenza dei fotoni.

L'effetto Raman produce picchi meno intensi simmetrici rispetto al picco di Rayleigh, l'energia ad essi associata è $E'_{\pm} = h(\nu \pm \nu')$. Parte dell'energia del fascio incidente, $\Delta E = h\nu'$, viene assorbita: questo fa sì che si veda nello spettro una linea di Stokes all'energia E'_- . Dallo stato fondamentale si può passare al primo stato eccitato o, se questo livello diventa molto popolato, anche a livelli di eccitazione successivi. Poi possono verificarsi diseccitazioni mediante emissione fotoni ad energia E'_+ , che nello spettro sono rappresentati dalle linee anti Stokes.

Per formare le linee Stokes e anti Stokes, quindi, i fotoni interagiscono rispettivamente con atomi allo stato fondamentale e allo stato eccitato. Per confrontare le intensità di questi picchi si calcolano il numero di occupazione dello stato fondamentale N_0 e quello dello stato eccitato N_1 :

$$N_0 = N e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad N_1 = N e^{-\frac{E+\Delta E}{k_B T}} \quad (3.10)$$

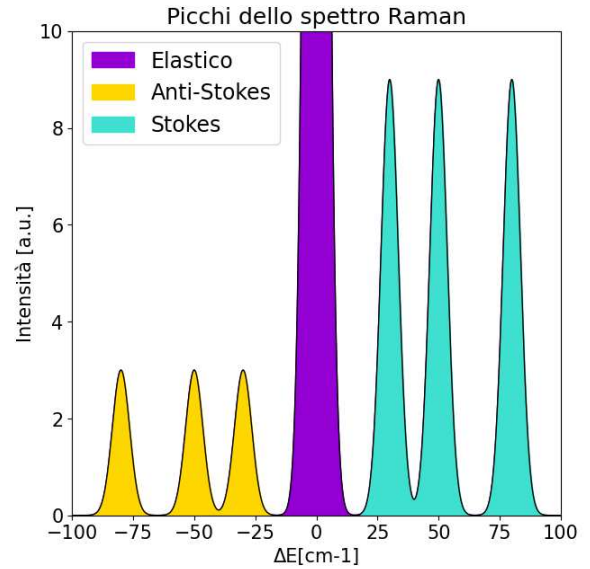


Figura 3.9: Linee Stokes, anti Stokes e picco elastico che caratterizzano lo spettro Raman

Da cui risulta $\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \simeq e^{-\frac{100 \text{ meV}}{25 \text{ meV}}} = e^{-4} \simeq 0.02$, per cui è molto più probabile che l'interazione tra cristallo e fotone generi una linea di Stokes piuttosto che anti Stokes, di conseguenza i picchi ad E'_- sono più intensi di quelli a E'_+ .

Il fondo dello spettro Raman può essere influenzato anche dalla fluorescenza.

3.2.2 Il fascio laser

Per misurare lo spettro Raman, il campione viene illuminato con un fascio laser monocromatico di lunghezza d'onda $\lambda = 638 \text{ nm}$ ad un'intensità di 30 mW . L'energia dei fotoni vale quindi $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \simeq 2.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. L'intensità del fascio puro è troppo elevata e altererebbe il campione, per cui è possibile attenuare il fascio a 0.1%, 1% o 10%. Generalmente le misure sono effettuate con attenuazione all'1%.

3.2.3 Allineamento e acquisizione dati

Il fascio è focalizzato con le lenti di un microscopio ottico, in particolare si possono utilizzare gli ingrandimenti 5x, 10x e 100x. I primi due sono usati solo nella prima fase di allineamento, poi si raffina con l'ingrandimento 100x. La profondità di campo associata a questo obiettivo è di circa 500 nm .

Gli spostamenti del portacampione lungo x e y, nel piano perpendicolare all'asse ottico, permettono di spostarsi lungo la superficie del campione per effettuare misure nelle parti meno rovinate o dove ci sono disomogeneità visibili al microscopio ottico, ad esempio se si formano dei grani con composizione differente dal resto del campione.

Se si hanno campioni resistenti con cui è possibile migliorare la qualità dello spettro alzando l'intensità del laser al 10%, è opportuno effettuare comunque prima una misura con intensità 1%, poi valutare se la forma dei picchi varia tra i due spettri, perché è possibile che ci siano alterazioni alla struttura cristallina anche se non è visibile l'effetto di una bruciatura con il microscopio ottico.

3.2.4 Rivelatore

Il rivelatore CCD (Charge-Coupled Device) open electrode è dotato di una matrice di dimensioni 1024×256 pixels a tecnologia MPP. I pixel hanno dimensioni $26 \times 26 \mu\text{m}$. Per evitare rumori dovuti ad effetti termici, il rivelatore è mantenuto a bassa temperatura mediante l'effetto Peltier.

Si analizzano energie da circa 30 cm^{-1} più alte di quella del fascio incidente fino a 1000 o 2000 cm^{-1} più basse. Lo spettro Raman presenterebbe una simmetria rispetto al picco elastico, ma si misura solo la porzione con numero d'onda $k < k_{fascio}$, perché le linee di Stokes sono più intense di quelle anti Stokes.

Lo spettrometro consente di acquisire mappe di spettri Raman lungo le diverse direzioni spaziali. In questo modo si può studiare la composizione degli aghi, ad esempio si riesce a capire se si ossida di più la parte superficiale più esposta all'atmosfera ricca di ossigeno.

Inoltre si può regolare il tempo di esposizione. Tipicamente, ripetendo molte acquisizioni brevi, si ottiene un buon rapporto segnale/rumore e contemporaneamente si possono rivelare eventuali alterazioni del campione sotto irraggiamento.

Confrontando lo spettro acquisito con alcuni grafici di riferimento di spettri di campioni [4], si possono individuare i picchi caratteristici delle strutture cristalline e, calcolando gli integrali associati ad ogni contributo dello spettro, si possono analizzare le diverse fasi che contraddistinguono il campione.

Capitolo 4

Analisi dati

In questo capitolo si presentano i risultati degli esperimenti di diffrazione e Raman su film sottili di ferro a seguito di trattamento termico a 300° C per tempi stabiliti.

Per questi campioni si analizzano tramite diffrazione le strutture cristalline, delle quali si stimano il parametro reticolare e la dimensione dei cristalli. Si misurano anche le frazioni volumetriche delle fasi presenti. Si possono dedurre alcune considerazioni su queste grandezze anche mediante spettroscopia Raman, tuttavia è più difficile ottenere stime quantitative.

Si studiano poi le mappe, osservando come cambiano gli spettri Raman e la composizione del film al variare della profondità.

Verranno presentati anche alcuni spettri Raman di ossidi di ferro e boro.

4.1 Diffrazione dei raggi X in incidenza radente

Si misurano gli spettri di diffrazione dei raggi X su film sottili a base di ossidi di ferro, acquisendo due set di dati con diverso angolo di incidenza del fascio sul cristallo: $\omega = 2^\circ$ e $\omega = 5^\circ$. Per le considerazioni esposte al paragrafo 3.1.3, non sarebbe opportuno usare angoli di incidenza più grandi, per cui i raggi X penetrerebbero troppo in profondità.

L'angolo 2θ tra fascio incidente e raggio campione-detector è compreso per ogni spettro tra 27° e 67° . Mediante il programma *Maud* [5] si effettua un fit sui dati dello spettro e si confrontano i picchi con file di riferimento relativi alle diverse fasi.

In figura 4.1 si confrontano gli spettri di diffrazione con angolo di incidenza dei raggi X sul cristallo di $\omega = 2^\circ$ e $\omega = 5^\circ$. Quasi tutti i picchi sono associati alla magnetite Fe_3O_4 ; fanno eccezione il picco a $2\theta = 45^\circ$, dovuto al ferro metallico αFe e i contributi dell'ematite Fe_2O_3 , visibili in una piccola porzione nel picco principale a $2\theta = 36^\circ$ e nel picco a $2\theta = 33^\circ$.

Si vede che il ferro metallico non è più visibile dopo 4 ore di annealing, mentre l'ematite aumenta (il picco di Fe_2O_3 è ben definito soprattutto nella presa dati a 66 ore, dove sono diminuiti drasticamente i picchi di magnetite).

È difficile visualizzare graficamente differenze significative tra gli spettri acquisiti con angoli di incidenza diversi; solo per i campioni con 6 h o 18 h di annealing, in cui il picco tipico dell'ematite è più marcato, si vedono differenze più nette, in particolare per $\omega = 2^\circ$ il picco a 33° è più accentuato.

Per eseguire il fit si interpola il fondo con una polinomiale di quarto grado. Il fit considera anche le incertezze specifiche dello strumento: più questo è preciso, più i picchi sono sottili. È stato possibile stimare questi errori casuali misurando lo spettro di un cristallo in buona approssimazione perfetto di esaboruro di lantanio LaB_6 . Il cristallo presenta una struttura ordinata a lungo raggio e uno spettro con molti picchi sottilissimi; in questo caso si può attribuire l'incertezza sulla determinazione dei punti di massimo dei picchi solo agli errori strumentali, senza componenti intrinseche del cristallo.

Si stimano le frazioni volumetriche associate alle varie fasi interpolando i picchi.

Successivamente si possono raffinare uno alla volta i parametri di fit, partendo dalle condizioni iniziali:

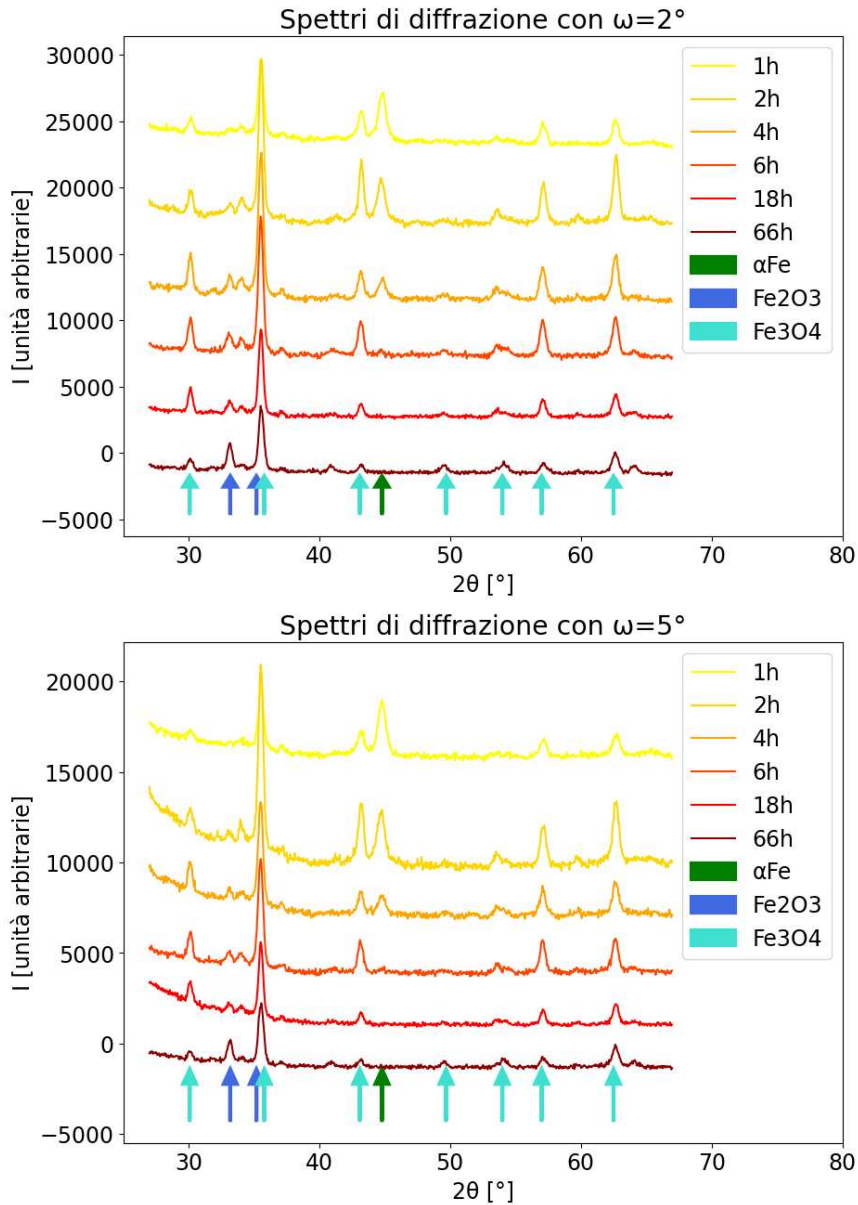


Figura 4.1: Spettri di diffrazione relativi ai campioni di ossido di ferro con annealing a 300°C in aria per un tempo variabile indicato in legenda; si confrontano le prese dati con angolo di incidenza 2° in alto e 5° in basso. Gli spettri sono stati traslati per permettere un confronto visivo tra i diversi picchi.

si stima la dimensione dei cristalli partendo da $d = 1000\text{ \AA}$, mentre i parametri di cella originali sono $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.384\text{ \AA}$, $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5.431\text{ \AA}$ e $a_{\alpha\text{Fe}} = 2.868\text{ \AA}$.

Il parametro di cella viene ricavato sulla base dei centroidi dei picchi considerando la legge di Bragg, la densità volumetrica di fase deriva dal confronto dell'intensità di picchi associati a fasi diverse, mentre la larghezza dei picchi è correlata alle dimensioni del cristallo: cristalli perfetti infinitamente estesi presentano gaussiane molto strette con FWHM che sarebbe nulla se non fosse per le incertezze dell'apparato strumentale.

Le stime di parametro di cella e dimensione dei cristalli si possono ricavare anche in modalità *arbitrary texture*, ovvero senza supporre che il cristallo sia isotropo.

4.1.1 Confronto tra le opzioni *no texture* e *arbitrary texture*

La frazione volumetrica è ricavata con l'opzione *no texture*, ovvero supponendo che il cristallo sia isotropo; come discusso in 3.1.1, questo è vero solo in prima approssimazione e le stime potrebbero

essere affette da errori sistematici.

Per confrontare le opzioni *no texture* e *arbitrary texture*, in figura 4.2 vengono presentati i fit dello spettro di diffrazione del campione con 2 h di annealing e angolo di incidenza $\omega = 5^\circ$. Sono evidenziate le diverse fasi: in blu c'è il Fe_2O_3 , di cui è presente un solo picco molto basso a sinistra del picco principale, perché la concentrazione di questa fase dopo 2 h di annealing è ancora scarsa; si è scelto questo set di dati perché è evidente il picco di ferro metallico (in verde, quarto picco), mentre gli altri picchi evidenziati dal fit totale (in rosso) sono costituiti quasi esclusivamente da Fe_3O_4 . Si vede che in approssimazione di isotropia di orientazione del cristallo (*no texture*) il fit non segue bene i dati, soprattutto per quanto riguarda il primo e il terzo picco (uno sovrastimato, l'altro sottostimato). Questa imprecisione è corretta adottando l'ipotesi di *arbitrary texture*.

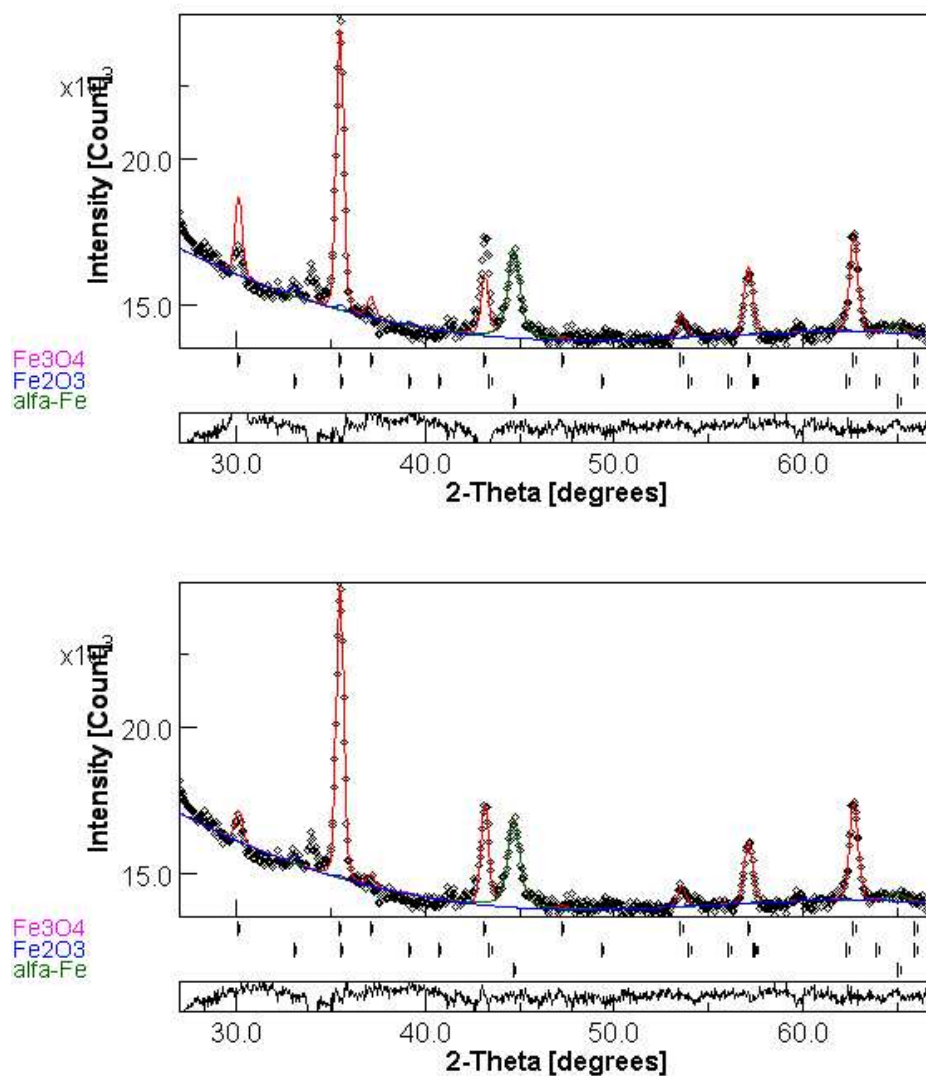


Figura 4.2: Fit dello spettro del set di dati con 2 h di annealing e $\omega = 5^\circ$. In questo campione ci sono Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e $\alpha\text{ Fe}$. Ci sono fit effettuati in alto con ipotesi *no texture* e in basso con opzione *arbitrary texture*. Sotto agli spettri sono indicate le posizioni dei massimi relativi alle diverse fasi e il grafico dei residui del fit.

4.1.2 Stime di frazione volumetrica, parametro di cella e dimensione del cristallo

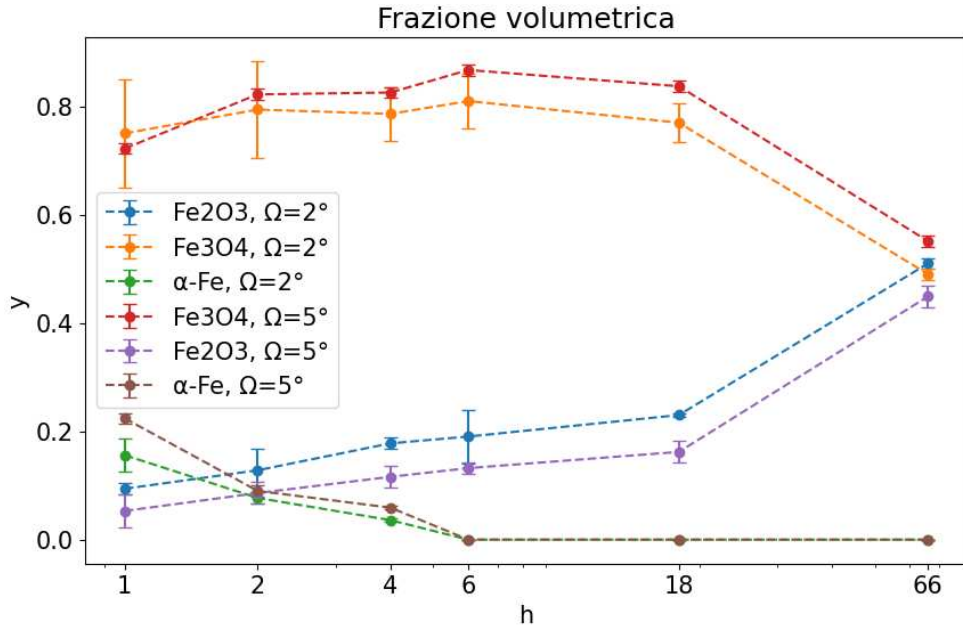


Figura 4.3: Frazione volumetrica delle fasi di ematite, magnetite e α -Fe per film sottili di ossido di ferro sottoposti ad annealing a 300°C per un tempo variabile tra 1 h e 66 h.

Dalle misure di frazioni volumetriche in figura 4.3, si vede che il ferro metallico è completamente consumato dopo 6h di annealing, e comunque già dopo due ore la quantità residua è molto scarsa, come si poteva evincere dal grafico 4.1.

La fase di Fe₂O₃ aumenta nel tempo, in particolare tra 18 h e 66 h. Si tratta di una fase più ossidata rispetto al Fe₃O₄, quindi è possibile produrne una quantità ingente solo con un'ossidazione prolungata. Si nota che la frazione di Fe₂O₃ è sempre maggiore nel set di dati con $\omega = 2^\circ$ rispetto al set con $\omega = 5^\circ$. Questo dipende dal fatto che con $\omega = 2^\circ$ il fascio incidente è più radente, penetra in una zona spessa meno della metà rispetto al volume esposto ai raggi X con $\omega = 5^\circ$; nella zona superficiale è presente più ossigeno, quindi la produzione di ematite è favorita.

Le altre stime sono effettuate con la modalità *arbitrary texture*, senza ipotesi di isotropia di orientazione dei cristalli; grazie a questa opzione il fit segue i dati sperimentali in maniera molto più precisa. Il parametro di cella non presenta variazioni significative nel corso della presa dati come si vede in figura 4.4: ci sono variazioni dell'ordine dell'1%.

Con l'opzione *arbitrary texture* si analizza anche la dimensione dei cristalli (figura 4.5). Si nota che la struttura diventa via via sempre più ordinata man mano che aumenta il tempo di annealing, infatti il trattamento termico favorisce l'accrescimento dei cristalli. Tra 18 h e 66 h la densità di Fe₃O₄ diminuisce, quindi anche la dimensione dei relativi cristalli ne risente e la crescita si arresta o addirittura si inverte la tendenza, come sembrerebbe dai dati raccolti con $\omega = 5^\circ$.

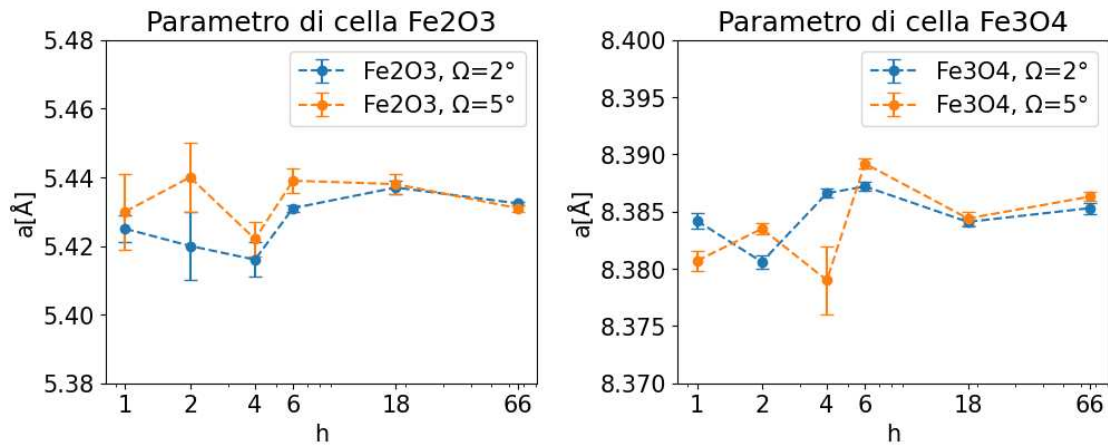


Figura 4.4: Parametro di cella per le fasi di ematite e magnetite nei film sottili di ossido di ferro sottoposti ad annealing a 300°C per un tempo variabile tra 1 h e 66 h.

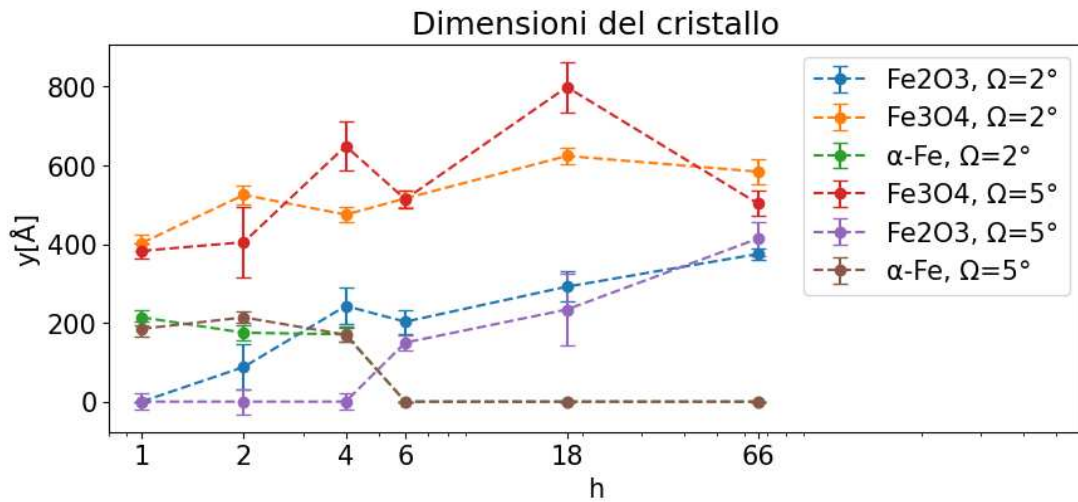


Figura 4.5: Dimensione dei cristalli per le fasi di ematite, magnetite e ferro metallico

L'analisi in diffrazione evidenzia che la fase più stabile a 300°C in aria è l'ematite, per cui la sua concentrazione aumenta nel corso del trattamento di annealing. Il grafico in figura 4.6 è un diagramma di fase degli ossidi di ferro [3]: rappresenta le fasi dominanti al variare della temperatura e della concentrazione di ossigeno. In questa analisi si considerano solo le temperature fino a 300°C visualizzate in basso in figura. Si nota che con scarsa concentrazione di ossigeno (frazione molare minore di 0.7) sono presenti solo α -Fe e Fe_3O_4 , mentre se la frazione molare di ossigeno aumenta restano solo ematite e magnetite. Questo è coerente con l'analisi: l'ematite compare con concentrazioni significative solo dopo 2 h di trattamento termico e il ferro metallico si ossida completamente dopo 6 h di trattamento termico.

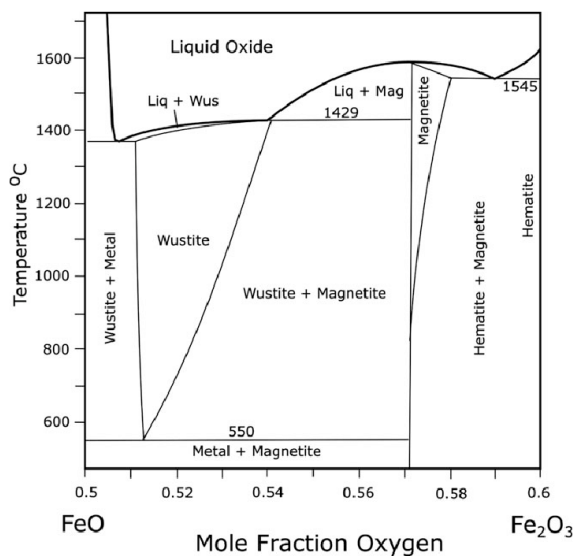


Figura 4.6: Fase di ossido di ferro dominante al variare della concentrazione di ossigeno e della temperatura. [3]

4.2 Spettri Raman degli ossidi di ferro

4.2.1 I contributi delle fasi ossidate allo spettro

Si analizzano i campioni con spessore nominale di ferro di 200 nm, il campione trattato con 4 h di annealing ha un supporto in silicio, gli altri (1, 2, 6, 18, 66 h) hanno supporto di vetro SiO₂.

Si misura lo spettro energetico attorno al picco di Rayleigh, in particolare la zona di Stokes in cui il fotone diffuso ha ceduto al cristallo l'energia ΔE compresa tra 100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} .

Si individuano cinque picchi principali, alcuni associati ad una specifica fase, altri presentano la sovrapposizione di contributi da fasi diverse, come esplicitato in tabella 4.1. I dati derivano dal database *RRUFF* [11] e dall'articolo [4].

#picco	$E_{max}(\text{Fe}_3\text{O}_4)[cm^{-1}]$	$E_{max}(\text{Fe}_2\text{O}_3)[cm^{-1}]$	A.V. Fe ₂ O ₃
0		225	O
1	310	291	O
2		411	Fe
3	536		
4	667	611	

Tabella 4.1: Frequenze dei massimi dei picchi attesi per magnetite ed ematite con atomo interessato alla vibrazione per alcuni picchi di ematite.

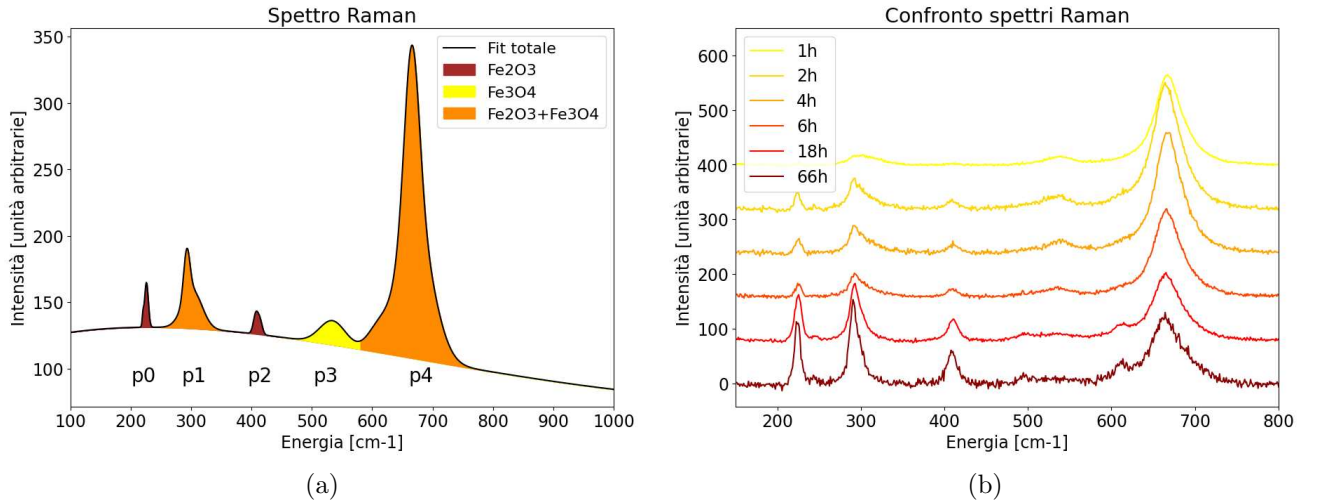


Figura 4.7: In (a) si presenta il fit dello spettro a 18 h di trattamento termico in cui si evidenziano i contributi delle diverse fasi. In (b): spettri Raman di film di ossidi di ferro con trattamento termico a 300° C in aria per un tempo variabile tra 1 h e 66 h, dove si osserva la crescita dei picchi tipici dell'ematite e la diminuzione di quelli associati alla magnetite. In questo caso i dati sono normalizzati ed è stato sottratto il fondo.

Confrontando i dati analizzati con alcuni recenti studi sugli spettri di Fe₂O₃, è stato possibile capire se alcuni picchi di ematite sono associati a vibrazioni degli atomi di ossigeno o ferro [9]: per p0 e p1 oscilla l'ossigeno, per p2 il ferro. È stato inoltre evidenziato che anche il grado di disordine della struttura cristallina influenza lo spettro [1]: nelle strutture disordinate di ematite, anche quando misure complementari non riscontravano la presenza di magnetite, è stato trovato un picco con energia $E \simeq 670 \text{ cm}^{-1}$. Questo picco è stato associato a vibrazioni possibili solo se la struttura del reticolo è disordinata, per esempio a causa delle piccole dimensioni del grano oppure per sostituzione dell'atomo di Fe con un drogante.

Si è riscontrato che alte temperature di annealing favoriscono le strutture ordinate: nell'articolo [1] venivano confrontati campioni sottoposti ad annealing a temperature diverse e l'altezza del picco in questione diminuiva significativamente per le temperature maggiori.

Questo è coerente con l'analisi di questi campioni tramite diffrazione (si veda il grafico 4.5), infatti risulta che la dimensione dei cristalli tende ad aumentare se questi sono sottoposti ad un riscaldamento

per tempi prolungati mediante annealing.

In figura 4.7(a) si evidenzia che ci sono tre picchi, p0, p1 e p2, con prevalenza di Fe_2O_3 , ma p1 ha nella spalla destra anche un contributo di Fe_3O_4 (si veda la figura 4.7(b), p1 presenta un'asimmetria marcata soprattutto negli spettri 2 h e 4 h). Negli altri due picchi domina la fase di Fe_3O_4 , ma è presente del Fe_2O_3 nella spalla sinistra di p4 e un contributo più difficile da localizzare e quantificare all'interno di p4 dovuto al disordine della struttura.

4.2.2 Normalizzazione e fit

I dati sono stati traslati e dilatati in modo tale che i fondi si sovrapponevano: il programma che ho sviluppato individua il background, lo interpola con una polinomiale di quarto grado, poi trasla e dilata questa curva finché non raggiunge le condizioni di massima verosimiglianza con una curva di riferimento (si è scelto il fondo del set di dati da 66h per cui i picchi di ematite sono ben definiti).

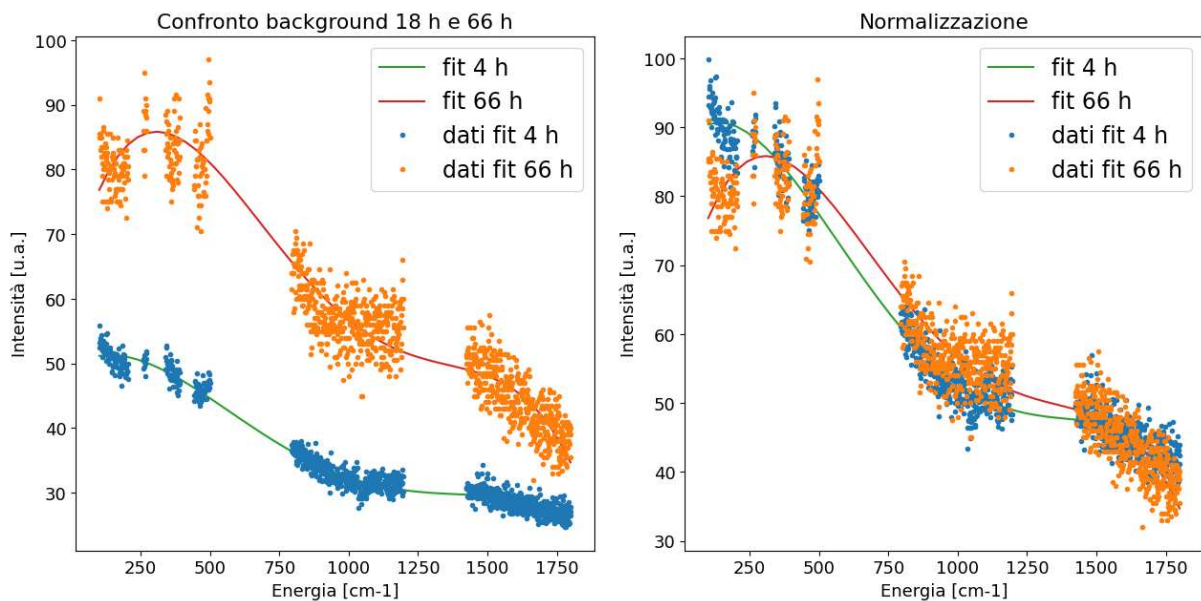


Figura 4.8: Dati del background degli spettri riferiti ai campioni con 4 e 66 ore di trattamento termico. Viene effettuata un'interpolazione con una polinomiale di quarto grado; sulla base di essa si normalizzano i dati.

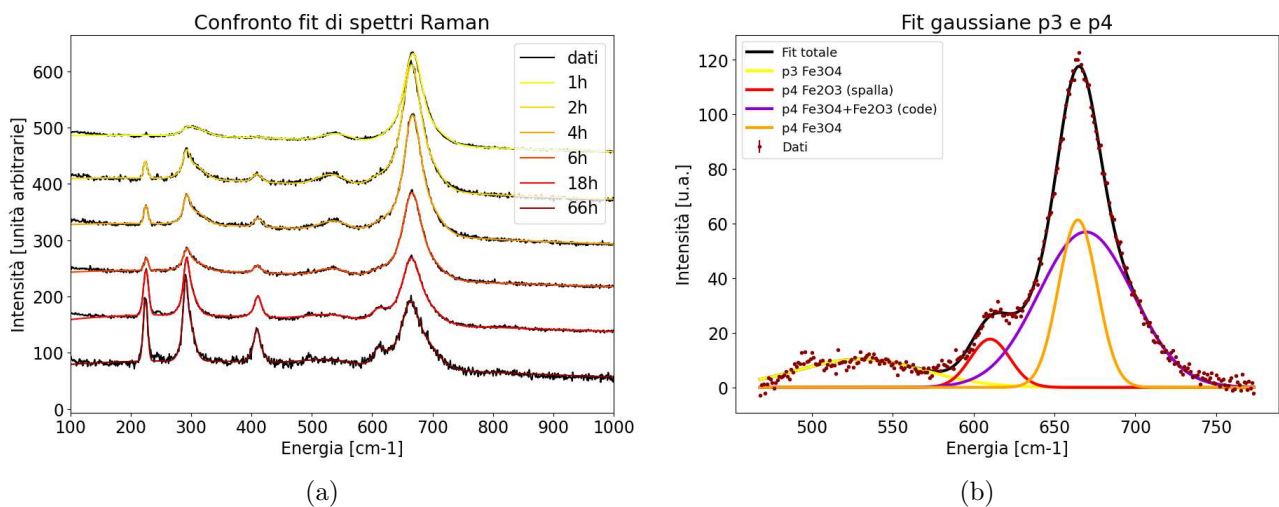


Figura 4.9: Spettri Raman di film sottili di ossidi di ferro sottoposti ad annealing per un tempo variabile: dati grezzi con fit. A destra dettaglio del picco p4 per spettro a 18 h di annealing con i contributi dalle diverse fasi.

A questo punto si applica la stessa normalizzazione su tutto il set di dati e, una volta sottratto il fondo, si analizzano i vari picchi:

- si effettua un fit con una gaussiana singola per i picchi p0 e p2, che sono costituiti da un'unica fase e separati dagli altri;
- il picco p1 è costituito da due fasi, quindi va analizzato con due gaussiane separate;
- i picchi p3 e p4 sono leggermente sovrapposti e per analizzarli servono 4 gaussiane (figura 4.9(b)): una per il picco p3 (fase Fe_3O_4), una per la spalla sinistra di p4 (fase Fe_2O_3), due per la parte principale di p4. Questo è un picco con code molto ampie, in cui si sommano la fase di Fe_3O_4 con una piccola componente dovuta al disordine di Fe_2O_3

Pur considerando che non necessariamente i picchi hanno una forma gaussiana, in questa analisi si utilizza questa approssimazione, che comunque garantisce dei fit che rispettano con precisione l'andamento dei dati (si veda la figura 4.9(a)).

4.2.3 Confronto tra le fasi di ematite e magnetite

In figura 4.10 è possibile notare che nel corso del trattamento termico aumenta l'altezza dei picchi di Fe_2O_3 p0, p1 e p2, mentre la fase di Fe_3O_4 aumenta tra 1 h e 2 h, poi diminuisce. Questo andamento è quantificato in figura 4.12 con le misure degli integrali.

Si suppone che all'aumentare della concentrazione di una fase, tutti i picchi associati crescano allo

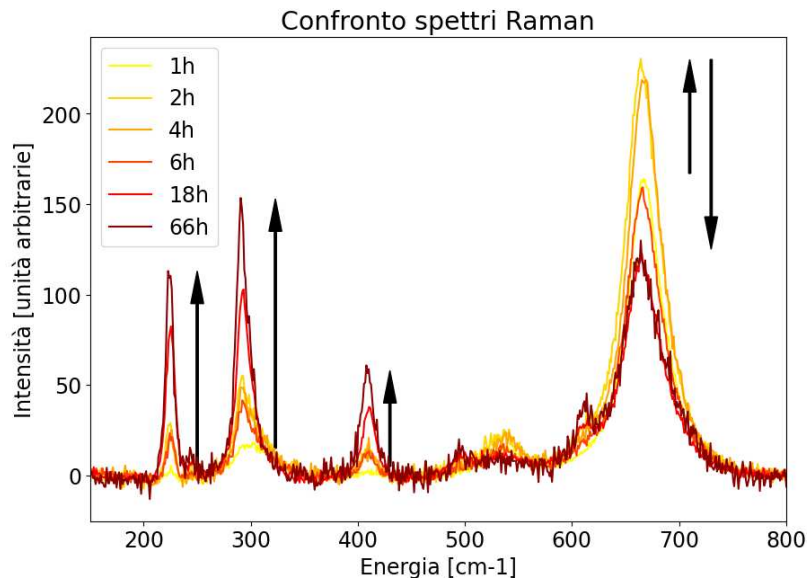


Figura 4.10: Dati normalizzati con sottrazione del fondo: le frecce mettono in evidenza gli andamenti dei diversi picchi; i primi tre sono associati prevalentemente all'ematite, gli altri alla magnetite.

stesso modo; si analizza il rapporto tra integrali di picchi relativi alla fase di ematite per verificare se è costante: in figura 4.11(a) si osserva che questa ipotesi può considerarsi valida entro gli errori sperimentali per quanto riguarda il rapporto p0/p2, ma per quanto riguarda p0/p1 e p1/p2, il rapporto risulta soggetto a fluttuazioni significative: il picco p1 presenta un contributo di Fe_3O_4 ed in questo caso il fit non è efficace nel quantificare la concentrazione di fasi diverse. In questa figura si sono analizzati solo i set di dati relativi a campioni con più di un'ora di annealing perché nello spettro a un'ora di annealing p0 e p2 non sono ancora distinguibili.

È interessante capire anche se i diversi picchi forniscono sempre lo stesso contributo alla fase di appartenenza: si analizza il rapporto tra l'integrale del picco e la somma degli integrali associati alla rispettiva fase in figura 4.13. Mentre per la magnetite domina nettamente il contributo di p4, per l'ematite la situazione è più complessa, indicativamente i tre picchi iniziali hanno contributi equivalenti, mentre la spalla di p4 ha un contributo di Fe_2O_3 visibile solo dopo 6 h di annealing.

Si possono visualizzare anche i rapporti tra gli integrali somma relativi alle due fasi $\frac{I_{\text{Fe}_2\text{O}_3(TOT)}}{I_{\text{Fe}_3\text{O}_4(TOT)}}$, che forniscono informazioni da confrontare con le misure di diffrazione relative alla frazione volumetrica di fase. Dalla figura 4.11(b) risulta evidente che c'è una crescita di fase dell'ematite, soprattutto dalle 6 h in poi. Il tratto in cui i due grafici in figura sembrano più discordanti è il terzo (tra 4 h e 6 h), in cui il rapporto tra concentrazioni delle fasi sembra costante in diffrazione, ma ha un aumento repentino secondo la spettroscopia Raman. Osservando il grafico in figura 4.12 o gli spettri in figura 4.9, si nota che il massimo di p4 diminuisce drasticamente senza che ci siano variazioni significative dei picchi di ematite, che aumentano molto solo tra 6 h e 18 h. Questo fatto si interpreta supponendo che tra 4 h e 6 h la struttura del Fe_2O_3 si riordini, quindi diminuisca drasticamente la componente di ematite nel picco p4 e solo dopo ci sia un'ossidazione del Fe_3O_4 che porta alla produzione di altra ematite. Un'altra zona in cui misure di diffrazione e spettroscopia Raman sembrano discordanti è quella tra 18 e 66 ore: c'è una crescita nel rapporto tra integrali, ma quella di rapporto di densità di fase è molto più repentina. Le misure di spettroscopia Raman non rendono bene l'idea della crescita perché ad un aumento dell'integrale relativo ai picchi di ematite non corrisponde una diminuzione dell'integrale del picco p4 caratteristico della magnetite, tuttavia un indicatore che esprime la netta crescita della fase di Fe_2O_3 è l'emergere del contributo di ematite nella spalla di p4, che prima era solo un piccolo accenno, a 66 h diventa molto più marcato. Per confrontare il rapporto tra integrali con le misure di diffrazione si è scelto il set di dati con $\omega = 2^\circ$ perché le frazioni volumetriche sono meglio determinate: le stime in *no texture* e *arbitrary texture* forniscono risultati simili.

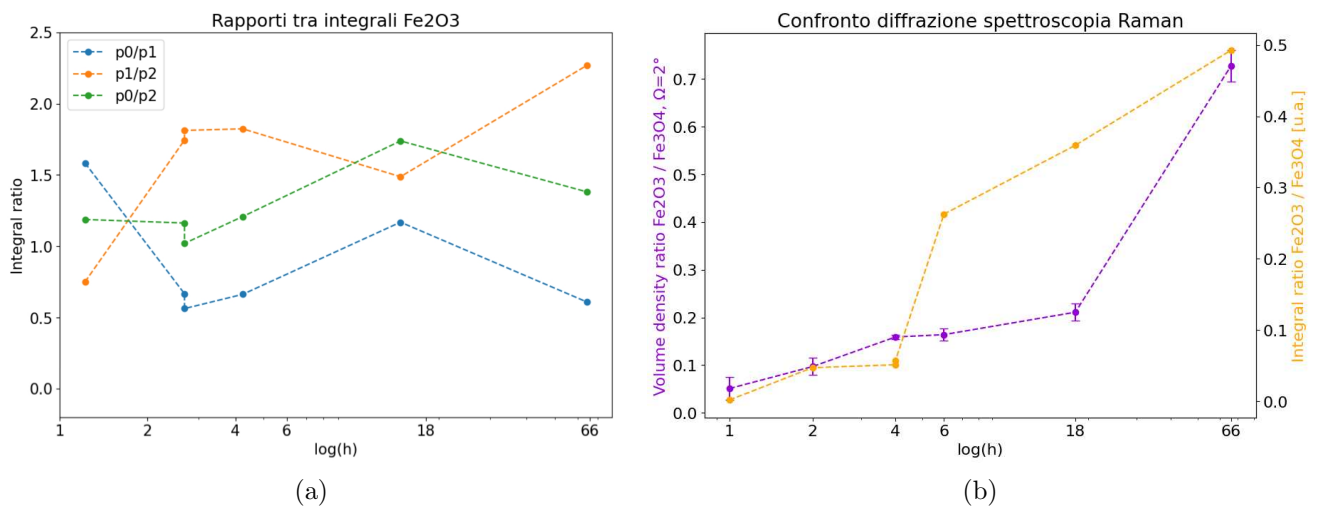


Figura 4.11: In (a) rapporto tra integrali di picchi relativi alla fase di ematite: si verifica se i picchi associati alla stessa fase crescono a velocità simili nel corso del trattamento termico. In (b) confronto tra le misure di densità volumetrica di fase in Raman e in diffrazione: la fase di ematite cresce nel corso del trattamento termico a 300°C in aria, anche se l'ossidazione di Fe_3O_4 in Fe_2O_3 avviene prevalentemente dopo 4 h secondo le misure di spettroscopia Raman, dopo 18 h secondo le misure in diffrazione.

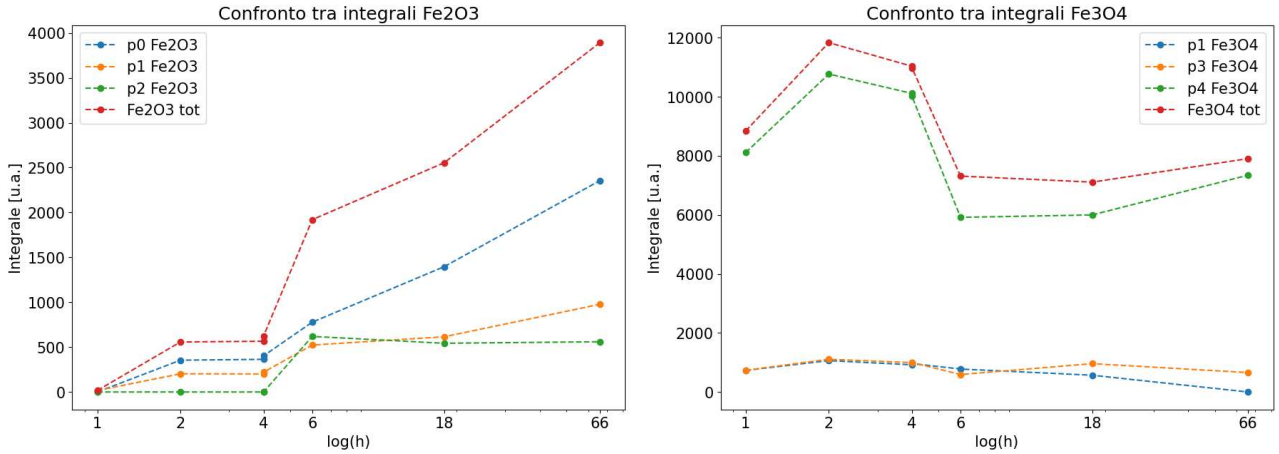


Figura 4.12: Integrali dei picchi di ematite e magnetite al variare del tempo di annealing

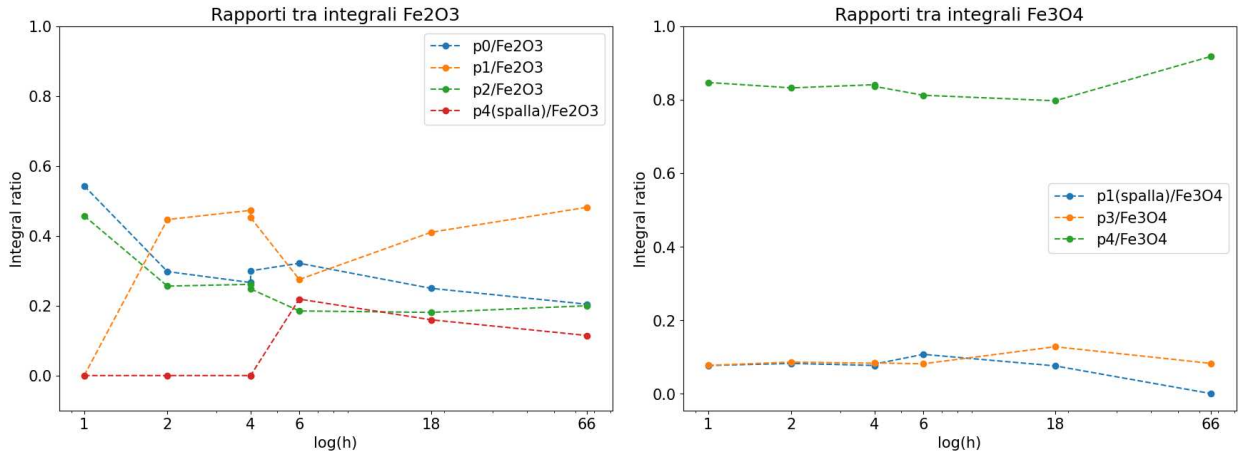


Figura 4.13: Rapporti tra integrale di un picco e integrale della rispettiva fase: confronto dei contributi dei diversi picchi allo spettro.

4.2.4 Misure con la spettroscopia Raman: vantaggi e problematiche affrontate

La spettroscopia Raman permette di capire come varia la composizione degli aghi di ferro ossidato al variare della loro altezza mediante le mappe al variare di z . È interessante analizzare eventuali disomogeneità sul piano xy del campione, ad esempio sono stati confrontati spettri raccolti in zone che presentavano colori diversi al microscopio ottico sia per il campione a 4h di annealing (in questo caso gli spettri non presentavano differenze significative) sia per i campioni con drogaggio con il boro, che invece avevano disomogeneità più evidenti.

Vale quindi la pena di analizzare questi spettri perché la spettroscopia Raman ha il vantaggio di fornire una misura locale.

Confrontando gli spettri Raman si osserva la crescita di una fase rispetto all'altra e si possono fare anche delle considerazioni sullo stato di ordine del reticolo, ma questa tecnica risulta inefficace per quantificare con precisione le misure di concentrazione delle diverse fasi. Il rapporto tra gli integrali dei picchi non corrisponde direttamente a un rapporto tra le concentrazioni delle fasi, ad esempio per lo spettro a 66 h di annealing le somme degli integrali relativi alle due fasi sono $I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \simeq 3900$ u.a. e $I_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \simeq 7900$ u.a., ma le frazioni volumetriche di fase misurate mediante diffrazione sono $v.f.\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 42\%$ e $v.f.\text{-Fe}_3\text{O}_4 = 58\%$, per cui vale $\frac{I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{I_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = 49\% < \frac{v.f.\text{-Fe}_2\text{O}_3}{v.f.\text{-Fe}_3\text{O}_4} = 0.72$ %.

Misure di sezione d'urto rivelano $\sigma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \gg \sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, ovvero è possibile individuare l'ematite nello spettro anche se la sua concentrazione nel campione è molto scarsa.

Un'altra problematica riscontrata riguarda il background, perché vanno considerati effetti dipendenti dalla durata del tempo di trattamento termico. Per esempio, se i campioni sono poco ossidati e c'è una fase metallica residua (caso di 1h o 2h di annealing), allora il metallo può causare la riflessione totale, quindi aumenta l'intensità rilevata e lo spettro risulta traslato verso l'alto.

Un altro effetto riguarda gli elettroni di conduzione: questi hanno elevata mobilità, tanto da essere modellizzabili come un gas ideale di fermioni. Le particelle possono assorbire energia dai fotoni e cominciare un'oscillazione. Allora si creano accumuli di carica oscillanti, ovvero un dipolo oscillante; il campo elettrico di dipolo amplifica quello esterno producendo un effetto antenna. Questa tecnica è sfruttata nelle misure SERS (Surface Enhanced Raman Scattering): per amplificare localmente un laser si può avvicinare al campione una pallina metallica, in modo tale che gli elettroni di conduzione oscillino in fase con l'onda elettromagnetica incidente.

Confrontando spettri diversi, va inoltre ricordato che l'intensità del laser non è costante, infatti nel corso della presa dati è stata usata la massima intensità del fascio tollerabile dal campione; ciò garantisce la massima precisione possibile senza che il campione venga bruciato o alterato. I cambiamenti di attenuazione del laser, però, fanno sì che i dati non siano direttamente confrontabili tra di loro, ma devono essere normalizzati.

La normalizzazione effettuata basandosi sull'ipotesi di background costante è efficace solo in prima approssimazione ed è opportuno confrontare i rapporti tra integrali di picchi dello stesso spettro, perché confronti di integrali di spettri diversi possono essere meno accurati. D'altro canto i rapporti tra integrali relativi a fasi diverse hanno lo svantaggio di dipendere in maniera significativa da piccole variazioni di picchi più larghi, come il picco p4, ma restano quasi costanti di fronte a variazioni rilevanti dei picchi di Fe_2O_3 . Pur essendo consapevoli dei limiti di accuratezza del modello, dal momento che non sono state riscontrate differenze significative nella forma del background, verranno presentati comunque dei grafici relativi a confronti tra integrali di spettri diversi, perché contribuiscono a fornire un'analisi più completa dell'andamento delle fasi.

4.3 Mappe di spettri Raman degli ossidi di ferro

In seguito al trattamento termico, su film di ossido di ferro dello spessore di poche centinaia di nm (200 nm nel caso del campione analizzato) si formano nanofili possono arrivare ad altezza di di alcuni μm . È interessante capire come varia la composizione di queste nanostrutture: ci si aspetta di trovare più Fe_2O_3 , ovvero la fase più ossidata, in superficie direttamente a contatto con l'ossigeno, mentre in profondità, dove la concentrazione di ossigeno è più scarsa, si suppone che il ferro metallico si ossidi prevalentemente in Fe_3O_4 .

Lo spettrometro Raman viene utilizzato per analizzare la composizione locale dei fili; la profondità di campo con l'obiettivo $100\times$ utilizzato è di circa 500 nm , quindi misure locali di uno spettro Raman vengono effettuate su una zona piuttosto estesa, la cui lunghezza non è trascurabile se confrontata con lo spessore del campione. Si effettuano quindi misure al limite della risoluzione dello strumento, per cui l'obiettivo dell'analisi non è quello di effettuare stime precise.

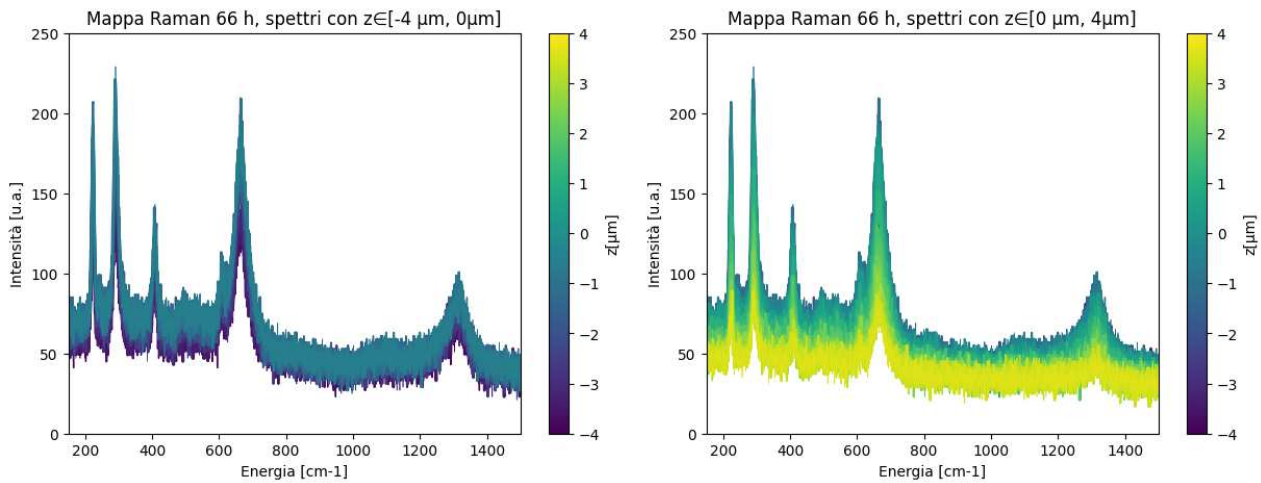


Figura 4.14: Dati grezzi relativi alle mappe in z sui campioni di ossido di ferro. Gli spettri sono stati acquisiti con z tra $-4\ \mu m$ e $4\ \mu m$. Si nota che il massimo dell'intensità dei picchi viene raggiunto intorno a $z=0$ (posizione per cui è a fuoco la superficie del campione).

La mappa è effettuata sul campione di ossido di ferro a 66 h di annealing, variandone la posizione di $4\ \mu m$ al di sopra e al di sotto del punto in cui l'immagine del microscopio ottico è a fuoco con passi di $0.2\ \mu m$. Per ogni step si acquisisce uno spettro completo, con energia che varia tra 0 e 2000 cm^{-1} ; si osserva così un picco molto largo di Fe_2O_3 con massimo $E_{p5} \simeq 1300\text{ cm}^{-1}$, che non era stato misurato negli spettri raccolti in precedenza (questi presentavano energie comprese tra 0 e 1000 cm^{-1}).

In figura 4.14 vengono presentati i dati grezzi al variare della posizione del campione z : si vede che nel punto in cui la superficie del campione è a fuoco ($z=0\ \mu m$, in azzurro) i picchi sono intensi, mentre risultano più bassi sia se il campione è spostato sia in $z=-4\ \mu m$ (in viola, punta più alta del filo), sia in $z=4\ \mu m$ (in giallo, base del filo).

È interessante capire se tutti i picchi raggiungono il massimo dell'integrale nella stessa posizione z o se invece emerge qualche differenza tra picchi associati a fasi diverse.

Come per gli spettri singoli di ossido di ferro, anche per ogni spettro della mappa si effettua un fit polinomiale del fondo, si sottrae il background, si normalizzano i dati (in questo caso la funzione di riferimento è il background del primo spettro misurato) e si effettua il fit gaussiano sui 5 picchi, calcolandone gli integrali.

Con le mappe abbiamo a disposizione molti più dati, ma questi presentano un rapporto segnale rumore non ottimale perché sono stati acquisiti accumulando 2 spettri, non 40 come per gli spettri singoli: questo fa sì che i fit gaussiani non riescano ad individuare picchi meno definiti come $p3$ o, in alcuni casi, le spalle di $p4$ e $p2$.

Per individuare la posizione z per cui l'integrale è massimo, si utilizza il grafico 4.15, in cui si vede l'andamento dell'integrale di $p4$ e $p5$ al variare della posizione z e si effettuano fit lineari.

Si suppone che la prima porzione del grafico, che presenta un andamento orizzontale, riguardi i nanofili e una piccola porzione della superficie. La parte discendente è associata alla zona in cui il fascio laser è attenuato per assorbimento.

$$z(max)_{Fe_3O_4} = 0.4 \pm 0.2 \mu m \quad z(max)_{Fe_2O_3} = -0.6 \pm 0.2 \mu m \quad (4.1)$$

Si verifica $z(max)_{Fe_2O_3} < z(max)_{Fe_3O_4}$ e le due stime sono incompatibili: come da previsione bisogna posizionare il campione più in basso per trovare il massimo di concentrazione di ematite, perché questa è abbondante sulla superficie, mentre la magnetite è situata prevalentemente più vicino alla base.

I dati sono comunque affetti da incertezze significative, in parte dovute alla profondità di campo del fascio laser non trascurabile rispetto all'estensione in z del campione, ma anche per incertezze propagate nel corso dell'analisi dati sui fit del background e dei picchi stessi. Il rapporto segnale rumore non era ottimale già nei dati grezzi.

In conclusione, si può quindi affermare che i dati rispettano le previsioni, ma le misure non sono abbastanza precise da permettere analisi quantitative sull'andamento della concentrazione delle fasi lungo l'asse z .

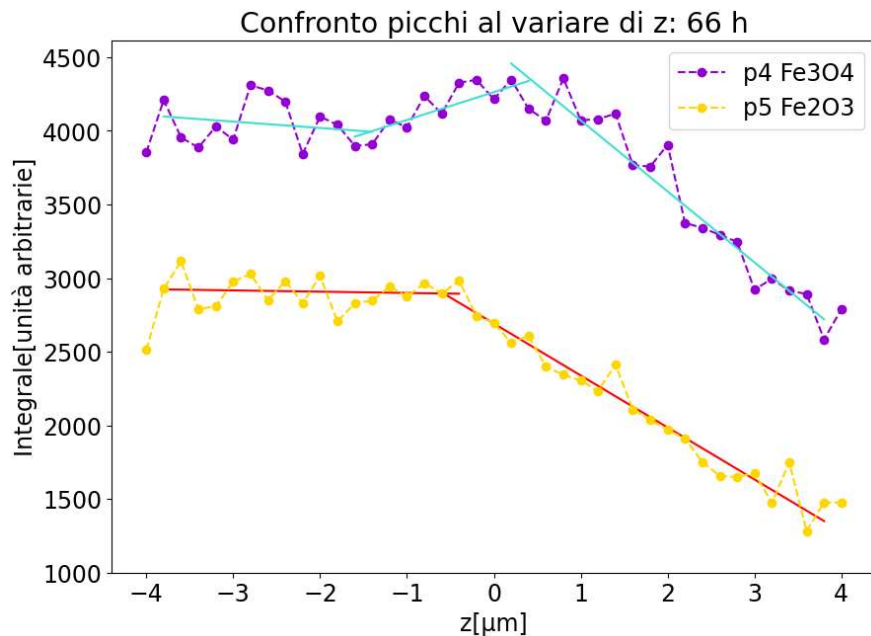


Figura 4.15: Integrali dei picchi al variare di z con fit lineari per trovare la posizione del massimo di p4 e la spalla di p5. Si analizza il picco più intenso per ognuna delle due fasi presenti: p4 per la magnetite e p5 per l'ematite. L'andamento orizzontale nella prima porzione del grafico è associato ai nanofili e ad una piccola parte della superficie, mentre la parte decrescente potrebbe essere influenzata dall'attenuazione del fascio laser per assorbimento.

4.4 Spettri Raman di ossidi di ferro con droganti

Si analizzano gli spettri dei campioni in tabella 4.2, in particolare si vogliono dedurre informazioni sulla composizione del cristallo e sullo stato d'ordine della struttura. Per semplificare, le deposizioni D3285 e D3298 saranno chiamate rispettivamente A e B.

Codice	Substrato	Spessore [nm]	Drogaggio	Annealing
D3285	FTO	130	Boro	350°C per 16 h + 550°C per 4 h
	Silicio			
D3298	FTO	90		

Tabella 4.2: Codice di deposizione dei campioni utilizzati, con composizione e condizioni di annealing

4.4.1 Substrato in FTO, deposizioni A e B

La presenza del substrato in FTO altera significativamente lo spettro: questo materiale ha uno spettro complesso, caratterizzato in particolare da tre picchi in corrispondenza di energie di 120, 600 e 1100 cm^{-1} , mentre c'è un fondo lineare crescente per $E > 1000 cm^{-1}$.

Per sottrarlo, è quindi necessario eseguire un fit sui dati dello spettro di FTO e normalizzare lo spettro del campione di ossido di ferro con boro affinché i dati si sovrappongano.

La normalizzazione viene eseguita considerando il fondo polinomiale del campione di FeB nelle zone dove non sono presenti picchi ($E < 250 cm^{-1}$, $E > 1300 cm^{-1}$), da cui si ottengono i parametri necessari a traslare lo spettro di FeB verso il basso e contrarre lungo l'asse y mediante un fit lineare. A questo punto i dati risultano ben sovrapposti (come in figura 4.16(b)) e si può sottrarre in ogni punto dello spettro di FeB la corrispondente funzione di fit di FTO (sottrazione di curva gialla dalla curva turchese).

Queste operazioni permettono di gestire lo spettro nelle zone dove il fondo di FTO presenta dei picchi gaussiani, ma permane comunque un fondo polinomiale che va sottratto, come era stato fatto per i campioni di ossido di ferro.

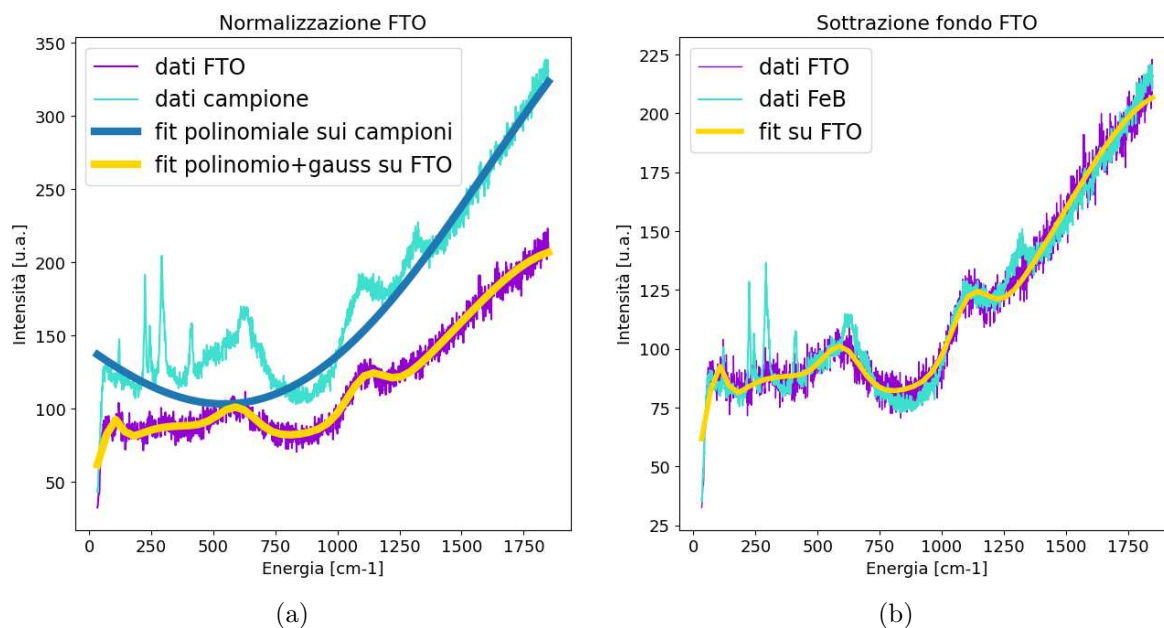


Figura 4.16: Nei due grafici sono rappresentati gli stessi dati prima e dopo la normalizzazione dello spettro di ossidi di ferro e boro su FTO. Sullo spettro del campione B di FeB si è eseguito un fit polinomiale nelle zone dove non sono presenti picchi di ematite, mentre sullo spettro di FTO l'intepolazione è eseguita con una polinomiale a cui si sommano tre gaussiane.

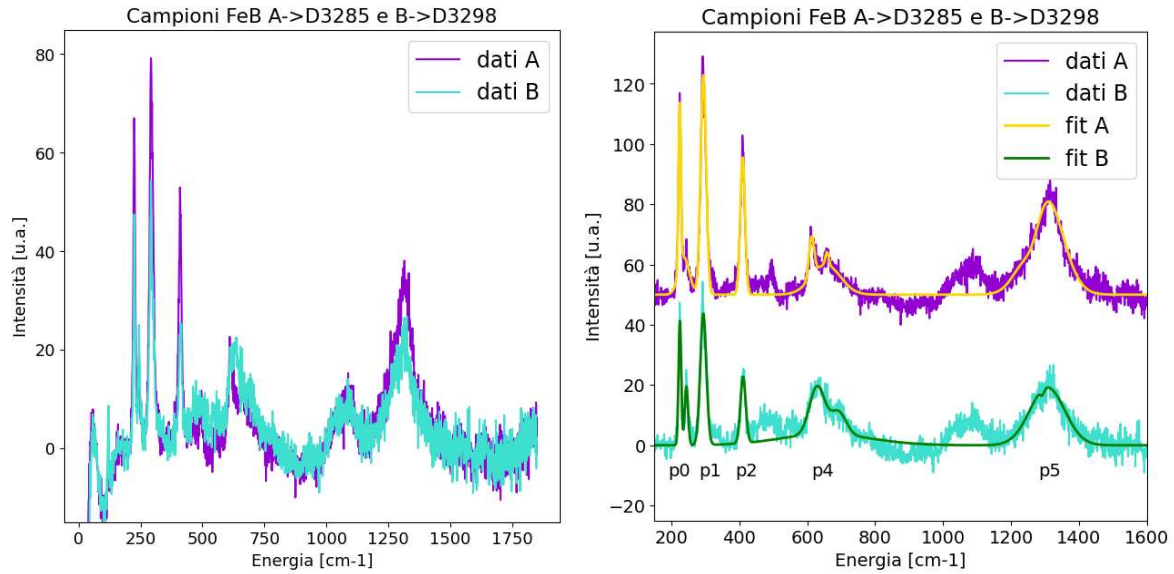


Figura 4.17: Spettri di FeB normalizzati e con sottrazione del fondo di campioni derivanti da due deposizioni diverse, A e B. A sinistra i dati sono sovrapposti, a destra è stato introdotto uno shift tra i due spettri ed è sovrapposto il fit ai dati sperimentali.

#picco	E_{TEO} [cm^{-1}]	E_A [cm^{-1}]	E_B [cm^{-1}]	I_A [u.a.]	I_B [u.a.]
p0	225	224 ± 5	225 ± 5	484	402
p0'	245	240 ± 20	244 ± 7	154	246
p1	291	290 ± 10	290 ± 10	1500	981
p2	411	410 ± 10	410 ± 10	806	432
p4	611	610 ± 10	630 ± 30	742	748
p4'	661	658 ± 7	690 ± 30	554	505
p5	1321	1300 ± 90	1300 ± 70	3781	2497

Tabella 4.3: Notazione per i picchi di ematite nello spettro FeB: per ogni picco di ogni campione sono indicati centroide (valore atteso [3] e misurato) con il valore dell'integrale.

Si analizzano in tabella 4.3 i picchi dello spettro, tutti associati alla fase di Fe_2O_3 : alcuni (p0, p1, p2, p4, p5) erano già visibili nei campioni di ossidi di ferro, altri sono emersi solo in questo spettro: il picco p0' ($E = 245 \text{ cm}^{-1}$) era prima inglobato dal picco p0, poi si vede nettamente la fase di ematite in due contributi nel picco p4, distinti in tabella come p4 ($E = 611 \text{ cm}^{-1}$) e p4' ($E = 661 \text{ cm}^{-1}$).

Il picco p4 è largo e irregolare: per spiegare questa forma ci sono due interpretazioni: il disordine della struttura cristallina o l'imprecisione nella sottrazione del fondo.

L'articolo [1] rivela che in presenza di strutture disordinate di ematite si può formare un picco largo ad energia $E \simeq 675 \text{ cm}^{-1}$ e in questo caso potrebbe emergere perché alcuni atomi di ferro potrebbero essere stati sostituiti da boro.

I dati presentano comunque un rapporto segnale rumore non ottimale e oltre a questa incertezza va considerata anche quella sulla determinazione del fondo che è stato sottratto. Il fondo di FTO, in particolare, presentava un andamento molto irregolare in questa zona: è presente un picco ad energia $E = 600 \text{ cm}^{-1}$ dopo cui inizia una rampa lineare crescente.

Un indicatore del fatto che il Fe_3O_4 si è completamente ossidato in Fe_2O_3 è l'assenza del picco p3, associato esclusivamente alla magnetite. Il picco a $E = 1100 \text{ cm}^{-1}$ è sicuramente imputabile ad un residuo del picco nel fondo di FTO.

Come è possibile osservare in tabella 4.3 e dalla figura 4.17, si verifica spesso $I_A > I_B$. Questo è probabilmente dovuto al fatto che il campione A presenta uno spessore di FeB maggiore: $h_A = 130 \text{ nm} > h_B = 130$. Si verifica $I_A < I_B$ solo per p4 per cui vale $I_A \simeq I_B$ e per p0', anche se si verifica comunque $p0_A + p0'_A > p0_B + p0'_B$.

4.4.2 Substrato in Si, deposizione A

In questo caso, depositando il ferro su una base di silicio, il campione risulta amorfo. Anche misure complementari di diffrazione hanno confermato che non è presente una struttura ordinata a lungo raggio. I tre picchi visibili sono tutti attribuibili al silicio: sia il più intenso a 520 cm^{-1} , sia i due secondari a 300 cm^{-1} e 950 cm^{-1} [11]. Questo indica che eventuali grani di ematite o magnetite sono troppo poco estesi per essere misurabili.

Ciò rivela che il substrato può influenzare la deposizione del ferro: i campioni derivanti dalla stessa

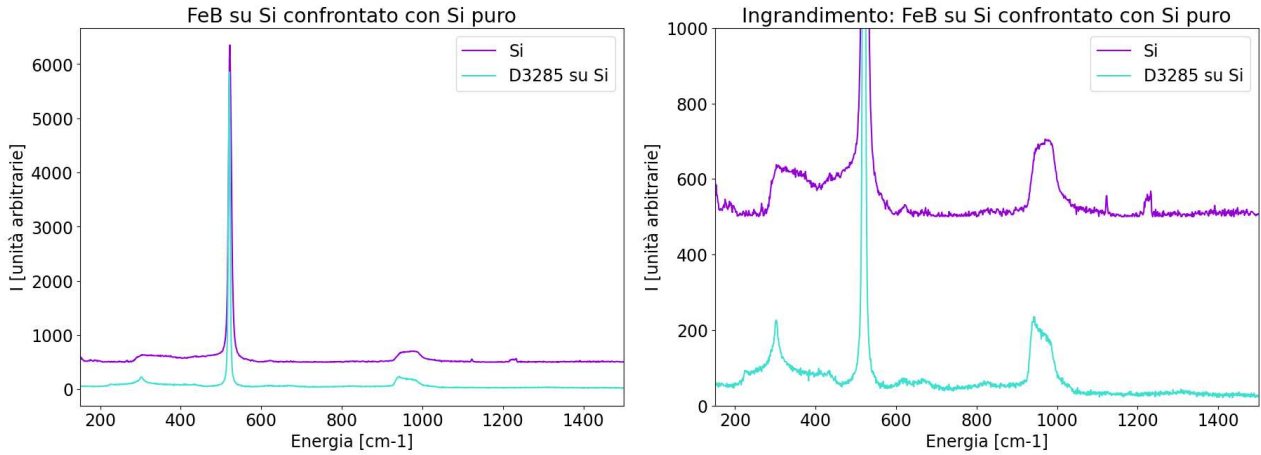


Figura 4.18: Confronto tra spettro misurato di ossidi di ferro e boro su substrato in silicio confrontati con spettro del silicio puro. I dati sono normalizzati. A destra è presente un ingrandimento per evidenziare i picchi secondari.

deposizione (D3285) che differiscono solo per il materiale della base hanno spettri completamente differenti. Si ricorda che lo spettro del campione su FTO presentava picchi intensi associati all'ematite; il fatto che si notasse lo sdoppiamento del picco p_0 fa pensare che in questo caso sul film depositato si sviluppino strutture cristalline più ordinate ed estese rispetto a quelle osservate negli ossidi di ferro. Anche nel caso di ossidi di ferro puri sono state analizzate deposizioni su substrati diversi (tutti in vetro tranne campione a 4 h di annealing in silicio), ma, osservando l'andamento degli spettri, non sono state rivelate anomalie nel campione su substrato differente.

Capitolo 5

Conclusioni

In questa tesi si caratterizzano film sottili nanostrutturati a base di ossido di ferro per applicazioni come fotocatalizzatori per la produzione di idrogeno dall'acqua. I film sono ottenuti mediante deposizione di un film metallico da fase vapore e successivi trattamenti termici in atmosfera controllata. Questo processo porta alla formazioni di nanofili utili per potenziare le proprietà fotocatalitiche del sistema. La caratterizzazione è fatta tramite diffrazione e spettroscopia Raman.

Lo studio mediante diffrazione dell'effetto del trattamento termico sui film di ossido di ferro rivela che nel corso di questo processo avviene l'ossidazione del ferro metallico in magnetite e successivamente il Fe_3O_4 si converte in ematite.

La struttura diventa più ordinata grazie ai processi diffusivi attivati dalla temperatura di trattamento, in particolare si evidenzia un aumento della dimensione dei grani cristallini in funzione del tempo.

Queste osservazioni dedotte da misure di diffrazione vengono corroborate con la spettroscopia Raman: considerazioni qualitative sullo spettro (quali fasi costituiscono il campione, osservazioni generali su come evolvono) vengono supportate e arricchite da un'analisi quantitativa: si è sviluppato un programma che gestisce la visualizzazione dei dati, la sottrazione del background, la normalizzazione, il fit dei picchi (anche composti), il calcolo degli integrali e il confronto tra spettri; ciò permette di quantificare le differenze tra diversi spettri.

È stato effettuato anche un esperimento Raman di test ai limiti di risoluzione spaziale dello strumento lungo l'asse di crescita dei nanofili per studiarne la composizione; si evidenzia così una disomogeneità: si misura una maggior concentrazione di ematite nella zona superficiale, mentre la magnetite, meno ossidata, è localizzata prevalentemente alla base della struttura.

Per quanto riguarda gli ossidi di ferro drogati con boro, si sono misurati tre diversi campioni; tramite spettroscopia Raman si evidenzia che il tipo di substrato può influire sullo stato d'ordine della struttura: film derivanti dalla stessa deposizione formano strutture ordinate estese su FTO, ma non su silicio. Si è riscontrato inoltre che l'intensità dei picchi dipende anche dallo spessore depositato.

I risultati sperimentali saranno messi in relazione con le proprietà funzionali di questi sistemi per la produzione di idrogeno assistita da luce solare.

Capitolo 6

Bibliografia

- [1] Cesar, I., Sivula, K., Kay, A., Zbořil, R. e Grätzel, M., *Influence of Feature Size, Film Thickness, and Silicon Doping on the Performance of Nanostructured Hematite Photoanodes for Solar Water Splitting*, 2008, *Journal of Physical Chemistry C*, 113(2), 772–782.
- [2] Eisberg R., Resnick R., *Quantum Physics of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*, J. Wiley & Sons, 2017, 432-434.
- [3] Genge, M. J. e Van Ginneken, *Comment on “Unmelted cosmic metal particles in the Indian Ocean” by Prasad et al.*, 2017, *Meteoritics & Planetary Science*, 53(2), 326–332 figure 2.
- [4] Hanesch M., *Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies*, 2009, *Geophys. J. Int.*, 941–948.
- [5] Lutterotti, L., Chateigner, D., Ferrari, S., e Ricote, J., *Texture, Residual Stress and Structural Analysis of Thin Films using a Combined X-Ray Analysis*, 2004, 450(1), 34–41.
- [6] Kalinic B., Girardi L., Ragonese P., Faramawy A., Mattei G., Frasconi M., Baretta R., Bogialli S., Roverso M., Rizzi G.A. e Maurizio C., *Diffusion-driven formation of Co_3O_4 nanopetals layers for photoelectrochemical degradation of organophosphate pesticides*, 2022, *Social Science Research Network*, <https://doi.org/10.2139/ssrn.4045275>.
- [7] Mazzoldi P., Nigro M., Voci C., *Elementi di Fisica, Elettromagnetismo e Onde*, Edises, 2020, 420.
- [8] Nielsen J., McMorrow D., *Elements of modern X-ray physics*, J. Wiley & Sons, 2008, pagine 23-26, 69-76.
- [9] Liu, Y. e Smith, R., *Differentiating Defects and Their Influence on Hematite Photoanodes Using X-ray Absorption Spectroscopy and Raman Microscopy*, *ACS applied Materials & Interfaces*, 14(5), 6615–6624.
- [10] Database CXRO *Center for X-Ray Optics*, https://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html.
- [11] Database RRUFF, <https://rruff.info/>.