

POLITECNICO DI MILANO  
Facoltà di Ingegneria dei Sistemi  
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Fisica



**STUDIO DI MATERIALI MESOPOROSI PER  
APPLICAZIONI AVANZATE MEDIANTE  
SPETTROSCOPIA DI ANNICHILAZIONE DI  
POSITRONI**

Relatore: Prof. Rafael Ferragut

Correlatore: Dott. Fabio Moia

Tesi di Laurea di  
Stefano Aghion  
Matr. 739894

Anno Accademico 2010-2011



# Sommario

Il presente lavoro è stato pensato per lo studio dei materiali porosi: film porosi per applicazioni nelle celle solari "dye-sensitized" (DSSC) e materiali omogenei per la produzione di positronio e di anti-idrogeno.

Questi materiali sono stati studiati attraverso l'impiego della Spettroscopia di Annichilazione Positronica (Positron Annihilation Spectroscopy PAS) con l'utilizzo di profili di impiantazione a energia variabile.

Sono stati studiati prototipi di celle DSSC composte da poli(3-esapolitiofene) depositato su film sottili di ossido di titanio  $\text{TiO}_2$  poroso. Il parziale riempimento di una DSSC è uno dei fattori principali che limita l'efficienza del dispositivo. Misurazioni PAS hanno fornito indicazioni sui profili di riempimento del polimero P3HT all'interno della struttura porosa del diossido di titanio.

E' stata studiata inoltre l'influenza delle proprietà morfologiche e chimiche dei pori presenti all'interno di aerogel di silice omogenei sulla produzione e il raffreddamento di positronio. Un' efficiente produzione di positronio "lento" è essenziale per la formazione di anti-idrogeno nei laboratori del CERN all'interno del contesto dell'esperimento AEGIS (Antimatter Experiment: Gravity, Interferometry, Spectroscopy) che si pone l'obiettivo di studiare la fisica dell'anti-idrogeno.

Il primo capitolo della tesi è dedicato ad un'introduzione teorica sull'interazione dei positroni con la materia condensata e nel secondo capitolo vengono presentate le tecniche di spettroscopia positronica utilizzate in laboratorio. Gli ultimi due capitoli sono infine dedicati alla presentazione e all'analisi dei risultati sperimentali; il terzo capitolo in particolare è incentrato sullo studio delle celle solari e il quarto sulla caratterizzazione di un campione di Xerogel



# Indice

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduzione</b>                          | <b>1</b>  |
| 1.1      | Positrone $e^+$                              | 1         |
| 1.2      | L'atomo di Positronio Ps                     | 3         |
| 1.3      | Positroni nella materia condensata           | 5         |
| 1.3.1    | Backscattering                               | 6         |
| 1.3.2    | Termalizzazione e diffusione                 | 6         |
| 1.3.3    | Positroni epitermici                         | 10        |
| 1.3.4    | Annichilazione in bulk                       | 10        |
| 1.3.5    | Annichilazione in difetti                    | 11        |
| 1.3.6    | Formazione di positronio in bulk             | 12        |
| 1.3.7    | Formazione di positronio in superficie       | 15        |
| 1.3.8    | Formazione di positronio in cavità           | 17        |
| <b>2</b> | <b>Tecniche di spettroscopia positronica</b> | <b>21</b> |
| 2.1      | Spettroscopia di tempo di vita               | 21        |
| 2.1.1    | Setup sperimentale                           | 22        |
| 2.1.2    | Calibrazione di uno spettrometro di lifetime | 28        |
| 2.1.3    | Lifetime per un campione di Xerogel 85       | 33        |
| 2.1.4    | Analisi dati                                 | 37        |
| 2.2      | Spettroscopia di allargamento Doppler        | 39        |
| 2.2.1    | Setup sperimentale                           | 41        |
| 2.2.2    | Analisi e interpretazione dei dati           | 48        |
| 2.3      | Rilevazione di Orto Positronio               | 50        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>3</b> | <b>Caratterizzazione celle solari TiO<sub>2</sub></b>     | <b>55</b> |
| 3.1      | Introduzione . . . . .                                    | 55        |
| 3.2      | Cella solare TiO <sub>2</sub> . . . . .                   | 59        |
| 3.2.1    | Metodi di preparazione . . . . .                          | 59        |
| 3.2.2    | Caratteristiche di funzionamento . . . . .                | 60        |
| 3.3      | Discussione dei risultati sperimentali . . . . .          | 63        |
| 3.3.1    | Caratterizzazione del vetro fotonico FTO . . . . .        | 64        |
| 3.3.2    | Caratterizzazione del TiO <sub>2</sub> poroso . . . . .   | 66        |
| 3.3.3    | Confronto tra ossidi mesoporosi . . . . .                 | 67        |
| 3.3.4    | Caratterizzazione del P3HT . . . . .                      | 69        |
| 3.3.5    | Esempio di cella completa con P3HT . . . . .              | 70        |
| 3.3.6    | Effetto dell'interlayer in celle complete . . . . .       | 73        |
| 3.3.7    | Effetto dell'interlayer in celle da laboratorio . . . . . | 76        |
| 3.3.8    | Analisi Doppler in coincidenza . . . . .                  | 82        |
| 3.4      | Conclusioni . . . . .                                     | 88        |
| <b>4</b> | <b>Caratterizzazione di un campione di Xerogel 85</b>     | <b>91</b> |
| 4.1      | Introduzione . . . . .                                    | 91        |
| 4.2      | Xerogel 85 . . . . .                                      | 93        |
| 4.2.1    | Frazione di positronio F <sub>3γ</sub> . . . . .          | 94        |
| 4.2.2    | Misure di CDB con campi magnetici . . . . .               | 96        |
| 4.3      | Risultati sperimentali . . . . .                          | 100       |
| 4.3.1    | Lifetime a temperatura ambiente . . . . .                 | 100       |
| 4.3.2    | Lifetime a temperatura criogenica . . . . .               | 101       |
| 4.3.3    | Discussione dei risultati sperimentali . . . . .          | 102       |
| 4.3.4    | Stima della produzione di orto-Ps in vuoto . . . . .      | 108       |
| 4.4      | Conclusioni . . . . .                                     | 111       |

# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Positrone $e^+$

Il positrone é l'antiparticella dell'elettrone. L'esistenza venne postulata da Paul Dirac nel 1930 [1] e venne confermata, tramite l'utilizzo di una camera Wilson<sup>1</sup>(prima immagine che dimostra l'esistenza dei positroni in Figura 1.1), da Carl D. Anderson agli inizi dello stesso decennio [2].

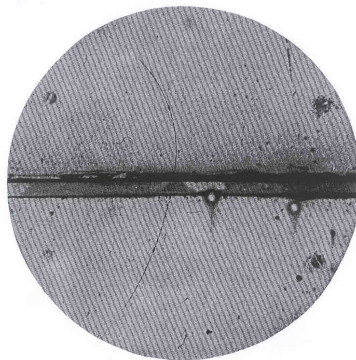


Figura 1.1: Immagine da una camera Wilson. Prima immagine dell'esistenza dei positroni, 1933 [2].

Il positrone possiede uno spin intrinseco di  $1/2$  ed è pertanto un fermione. In accordo con il teorema CPT, che afferma l'invarianza delle leggi della fisica

---

<sup>1</sup>Più comunemente denominata camera a nebbia.

sotto l'inversione combinata di carica (C), parità (P) e tempo (T), il positrone possiede massa pari a quella dell'elettrone, carica e momento magnetico uguali in modulo ma opposti in segno.

L'interazione del positrone  $e^+$  con la propria antiparticella  $e^-$  prevede il verificarsi di un evento di annichilazione generante due raggi  $\gamma$ , secondo la reazione  $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ .

Nell'ipotesi in cui le due particelle siano inizialmente a riposo, in accordo con i principi di conservazione, i due fotoni  $\gamma$  vengono emessi in direzione opposta, sono collineari e, secondo la relazione Einsteniana tra massa ed energia,  $E = mc^2$  ( $m$  è la massa a riposo dell'elettrone e  $c$  la velocità della luce), possiedono  $E_\gamma = \hbar\omega = 511$  keV ciascuno. Se invece, nell'istante dell'annichilazione, la coppia elettrone positrone possiede un momento non nullo rispetto ad un osservatore inerziale, viene persa sia la collinearità sia, per allargamento Doppler, l'isoenergeticità dei due fotoni. L'energia totale data dalla somma dei due fotoni deve comunque rimanere pari a  $1022$  keV  $= mc^2$ ).

L'osservazione di questi fenomeni avvenne alla fine degli anni 40 e rappresenta l'inizio della spettroscopia positronica applicata alla materia condensata. Nel 1949 De Benedetti et al [3] scoprirono che due raggi  $\gamma$  emessi a seguito di un'annichilazione  $e^+ - e^-$  deviavano di qualche milliradiante rispetto all'angolo atteso di  $180^\circ$ . Sempre nello stesso anno DuMond, Linf e Watson [4] rilevarono con uno spettrometro cristallino differenze in energia nei fotoni creati. Si scoprì dunque che l'emissione gamma degli eventi di annichilazione è portatrice di informazione circa la distribuzione di quantità di moto degli elettroni di un materiale. Attraverso l'uso di tecniche di spettroscopia positronica, alcune delle quali verranno presentate nei capitoli successivi, è possibile, in maniera completamente non distruttiva, condurre i seguenti studi:

- Presenza e caratterizzazione di difetti.
- Produzione di positronio e caratterizzazione di cavità in materiali porosi.
- Studio di precipitati in leghe metalliche<sup>2</sup>.
- Mappatura di superfici di Fermi.

---

<sup>2</sup>Più propriamente, studio di difetti caratteristici di precipitati in leghe metalliche.

## 1.2 L'atomo di Positronio Ps

L'atomo di positronio Ps è un atomo idrogenoide costituito da uno stato legato tra un positrone e un elettrone. L'equazione di Schrödinger per il positronio è identica a quella dell'atomo di idrogeno eccetto per la massa ridotta, che nel caso della coppia elettrone-positrone risulta essere  $\frac{m}{2}$ , dove  $m$  è la massa a riposo dell'elettrone.

Il calcolo esatto dei livelli energetici del positronio richiede la formula di Bethe-Salpeter [5] ma è possibile ottenere una buona stima anche applicando la relazione dei livelli di energia per un atomo di idrogeno di Bohr:

$$E_n = -\frac{\mu q_e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{6.8}{n^2} \text{ eV}, \quad (1.1)$$

dove  $q_e$  è la grandezza della carica,  $h$  la costante di Planck,  $\epsilon_0$  la costante dielettrica del vuoto,  $\mu$  la massa ridotta e infine  $n$  il numero quantico principale. L'energia di legame dello stato fondamentale,  $n = 1$ , è pari a  $-6,8$  eV.

Il positronio può esistere in due stati di spin  $S=0,1$ . Lo stato di singoletto ( $S=0$ ), in cui lo spin dell'elettrone e del positrone sono antiparalleli, assume il nome di para-positronio (para-Ps) mentre lo stato di tripletto ( $S=1$ ) assume il nome di orto-positronio (orto-Ps). Lo stato di spin ha un'influenza sia sui livelli energetici sia sui tempi di vita. In particolare i tempi di vita per i due stati di spin sono molto differenti: l'orto-Ps possiede un tempo di vita in vuoto molto più lungo,  $\tau_{o-Ps} = 142ns$ , rispetto al para-Ps  $\tau_{p-Ps} = 125ps$ .

Un diagramma dei livelli energetici dello stato fondamentale e dei primi stati eccitati è presentato in Figura 1.2 [6].

La necessità di conservare il momento angolare e di rispettare l'invarianza CP conduce un atomo di Ps, nello stato di spin  $S$  e momento orbitale angolare  $L$ , ad annichilare in  $n_\gamma$  raggi gamma secondo la seguente regola di selezione:

$$(-1)^{n_\gamma} = (-1)^{L+S}. \quad (1.2)$$

Lo stato di ground ( $L=0$ ) di singoletto,  $^1S_0$ , può annichilire producendo un numero pari di fotoni mentre lo stato ground di tripletto,  $^3S_1$ , annichila con un numero di fotoni complanari e dispari. Poiché la probabilità di decadimento

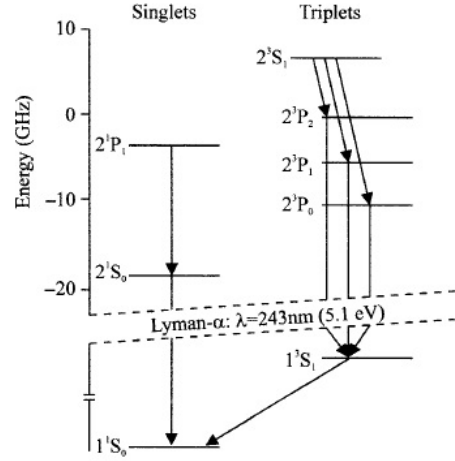


Figura 1.2: Diagramma dei livelli energetici per lo stato fondamentale e per i primi stati eccitati dell'atomo di positronio.[6]

decrese molto rapidamente all'aumentare del numero di fotoni, si osservano principalmente annichilazioni di due o tre fotoni, rispettivamente. La produzione di orto-Ps e para-Ps avviene in vuoto in un rapporto 3:1.

In Figura 1.3(a)) si riporta lo spettro in energia raggi  $\gamma$  prodotto dal decadimento di orto-Ps e in Figura 1.3(b) è presente il confronto tra spettri sotto la condizione di produzione 0% di Ps e 100% di Ps.

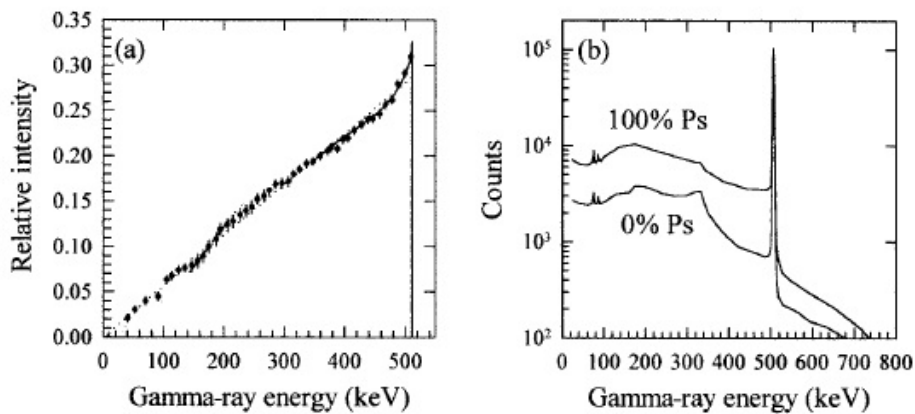


Figura 1.3: (a) Spettro di energia di raggi  $\gamma$  per il decadimento dell'orto-Ps. (b) Spettro in energia di raggi  $\gamma$  ottenuto usando un rivelatore ad alta risoluzione sotto la condizione che la frazione di positroni formanti positronio è 0% e 100%. [6]

### 1.3 Positroni nella materia condensata

I fenomeni coinvolti nell'interazione tra positrone e materia condensata sono molteplici; l'intento di questo paragrafo é quello di presentarne uno schema esemplificativo. Con il supporto di Figura 1.4 si fornisce, per i punti di maggiore interesse, una breve descrizione fisica dell'evento.

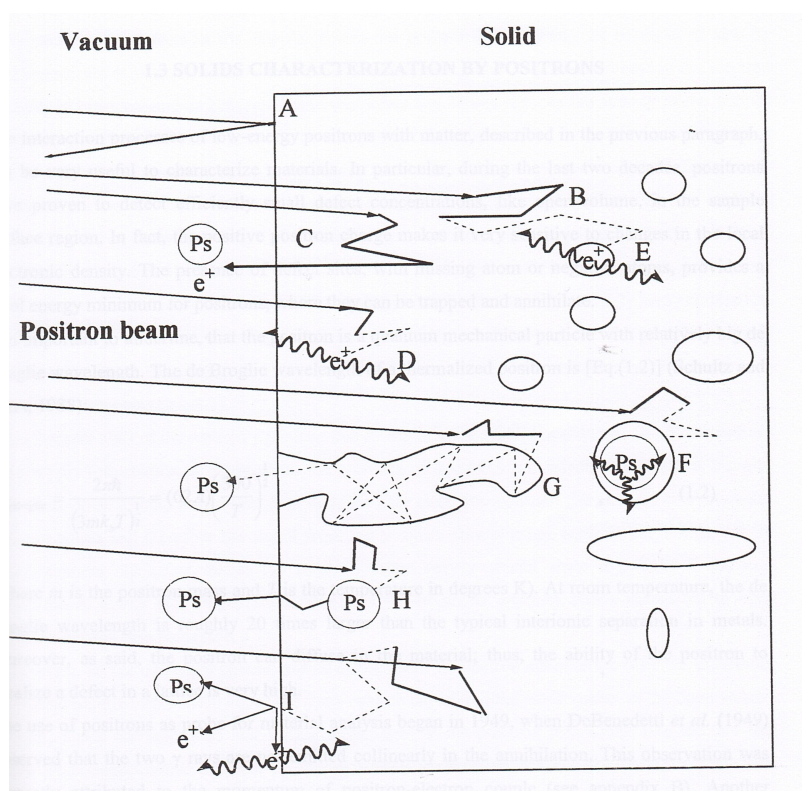


Figura 1.4: Rappresentazione schematica dei processi coinvolti durante un'interazione positroni-materia. A. Backscattering di positroni energetici. B. Stopping, termalizzazione e diffusione dei positroni impiantati. C. Parziale termalizzazione e riemissione di positroni epitermici. D. Annichilazione di un positrone selocalizzato in bulk. E. Trapping di positroni in difetti e successiva annichilazione. F. Formazione di positronio in volumi aperti di dimensioni nanometriche. G. Formazione di positronio in difetti connessi con il vuoto e fuga di positronio attraverso i porocanali. H. Formazione di positronio in bulk ed emissione dalla superficie. I. Retrodiffusione di positroni verso la superficie e reemissione di positrone (come positroni o positronio) o trapping di positroni in uno stato localizzato superficiale.

### 1.3.1 Backscattering

Quando positroni energetici raggiungono la superficie del campione, una frazione di essi viene retrodiffusa e non entra all'interno del solido. Lo scattering tra positrone e nucleo della specie atomica che compone il materiale é di tipo elastico, simile a quanto avviene per un fascio di elettroni ma con sezione d'urto minore. La frazione di positroni retrodiffusi dipende dall'energia cinetica di impatto, dall'angolo di incidenza e dal numero atomico  $Z$  del materiale in esame. Al crescere di  $Z$ , come suggerisce l'intuizione, la frazione di positroni retrodiffusi aumenta.

### 1.3.2 Termalizzazione e diffusione

Il positrone che penetra all'interno del materiale subisce un processo di termalizzazione, cede cioè energia al materiale attraverso eventi di scattering.

La natura dei meccanismi di frenamento attivati dipende dall'energia del positrone.

Ad alte energie cinetiche i meccanismi di scattering dominanti sono quelli di tipo elettrone-positrone di natura coulombiana. In materiali isolanti si ha eccitazione di elettroni di core ed eventuale ionizzazione; in semiconduttori, invece, se il positrone possiede energia sufficiente (maggiore dell'energy gap) avviene una transizione interbanda con la creazione di un eccitone. In metalli, infine, l'interazione principale è quella con i plasmoni.

Per basse energie cinetiche, quando il positrone ha perso quasi completamente l'energia iniziale, diventa dominante lo scattering fononico reticolare.

Il potere di frenamento  $S = -dE/dx$ , ovvero la perdita di energia in funzione della penetrazione, viene trattato secondo la cosiddetta approssimazione continua [7] dove si ipotizza che il rallentamento avvenga in modo continuo, attraverso piccoli urti discreti. La dinamica prevede che positroni veloci, indipendentemente dall'energia di impiantazione, subiscano quasi istantaneamente una forte decelerazione: in un tempo  $t_{e1}$ , dell'ordine di qualche decimo di picosecondo il positrone raggiunge un'energia dell'ordine di 100 eV. Successivamente, ancora con meccanismi di natura coulombiana, il positrone prosegue nel processo di termalizzazione per un tempo  $t_{e2}$  fino al raggiungimento di

un'energia di soglia  $E_{ph}$ , qualche frazione di eV, sotto la quale il contributo maggiore allo stopping rate diventa lo scattering con i fononi. Il tempo  $t_{e2}$ ,  $5ps \leq t_{e2} \leq 83ps$ , é paragonabile al tempo  $t_{ph}$  che impiega il positrone a perdere l'energia rimanente e raggiungere l'energia media di  $\frac{3}{2}K_B T$ .

Il tempo di termalizzazione,  $t_{term}$ , sarà il risultante della somma tra  $t_{1e}$ ,  $t_{2e}$  e  $t_{fon}$ . W. Brandt [7] suggerisce la seguente formula per la stima di  $t_{term}$ :

$$t_{term} = \begin{cases} \frac{186,5}{r_s^2} ps & \frac{3}{2}u_{0c} \leq \frac{T}{T_0}, \\ \frac{560}{u_{0c}^2 r_s^2} \left[ \left( \frac{8}{3}u_{0c} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] ps & \frac{3}{2}u_{0c} > \frac{T}{T_0}, \end{cases} \quad (1.3)$$

dove  $u_{0c} = E_c/K_B T_0$ ,  $r_s$  è il raggio per elettrone del materiale (in unità del raggio di Bohr) e  $T_0 = 316K$ . Tempi di termalizzazione sono, per esempio, di 45 ps nel Pb e di 13 ps in Al. Si noti che se il positrone vive all'interno di un materiale omogeneo per un tempo sufficientemente lungo il raggiungimento dell'energia di termalizzazione é garantito dal fatto che il positrone non vede stati a basse energie occupati da altri positroni e non é quindi vincolato a rispettare il principio di esclusione di Pauli (come invece lo sarebbe un elettrone).

Terminato il processo di termalizzazione il positrone risente del potenziale del materiale ospitante. All'interno della materia il positrone é in genere descritto con un'onda di probabilità caratterizzata da una lunghezza d'onda di De Broglie  $\lambda_B = h/p$ , con  $h$  costante di Planck e  $p$  quantità di moto. Applicando il principio di equipartizione dell'energia,  $E = 1/2mv^2 = 3/2K_b T$ , si ottiene una  $\lambda_B$  pari a:

$$\lambda_B = 61 \left( \frac{316}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \text{Å}, \quad (1.4)$$

che risulta sempre molto maggiore rispetto alle distanze interatomiche  $a$ , con  $a \approx (1 \div 5)\text{Å}$ . Per temperature intorno ai 300 K,  $\lambda_B \approx 60\text{Å}$ , e la funzione d'onda occupa un volume che ospita un numero di celle reticolari dell'ordine di  $10^4$ .

In materiali ordinati, sotto l'azione di un potenziale cristallino periodico, la funzione d'onda appropriata a descrivere il positrone é quella costituita dalla sovrapposizione di un pacchetto di onde di Bloch, autostati dell'hamiltoniano

niano quantistico. Poiché il positrone viene respinto dai nuclei la densità di probabilità risulta essere massima negli spazi interstiziali tra gli atomi; una rappresentazione della funzione d'onda viene proposta in Figura 1.5.

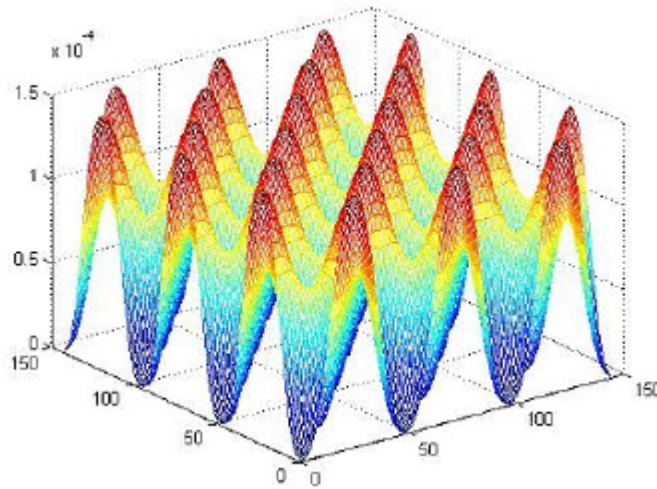


Figura 1.5: Onda di Bloch di un positrone termalizzato sotto l'azione di un potenziale cristallino.

Il pacchetto d'onde diffonde quindi fino al momento dell'annichilazione del positrone, ricoprendo un'ampia regione del materiale.

Il processo di diffusione viene descritto ricorrendo alla teoria semiclassica del cammino casuale [8]. L'equazione che governa il moto è:

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = P(z, t) + D_+ \frac{\partial^2 n(z, t)}{\partial z^2} - kn(z, t), \quad (1.5)$$

in cui  $n(z, t)$  rappresenta la popolazione stocastica dei positroni al tempo  $t$  e alla profondità  $z$ ,  $D_+$  la costante di diffusione nel mezzo e  $k$  è legato all'assorbimento di positroni liberi in buche di potenziale o alla loro scomparsa per annichilazione.  $P(z, t)$  è il profilo di 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 viene parametrizzata tramite

una distribuzione che prende il nome di Makhoviana [9]:

$$P(z, t) = -\frac{d^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m}}{dz} = \frac{mz^{m-1}}{z_0^m} e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m} \quad (1.6)$$

con  $m$  parametro adimensionale e  $z_0$  è una funzione dell'energia incidente:

$$z_0 = \frac{\bar{z}}{\Gamma[(1/m) + 1]}. \quad (1.7)$$

$\Gamma$  è la funzione Gamma di Eulero<sup>3</sup>,  $\bar{z}$  è la profondità d'impiantazione media che si assume avere una dipendenza dall'energia del tipo:

$$\bar{z} = AE^n, \quad (1.8)$$

il valore di  $A$  è stato determinato empiricamente e risulta pari a  $A \approx 40/\rho$  [10] dove  $\rho$ , [ $g/cm^3$ ], è la densità del materiale mentre  $n$  risulta essere circa pari a 1,6 per molti materiali [11]. In Figura 1.6 si riporta un esempio di profili di impiantazione nel silicio.

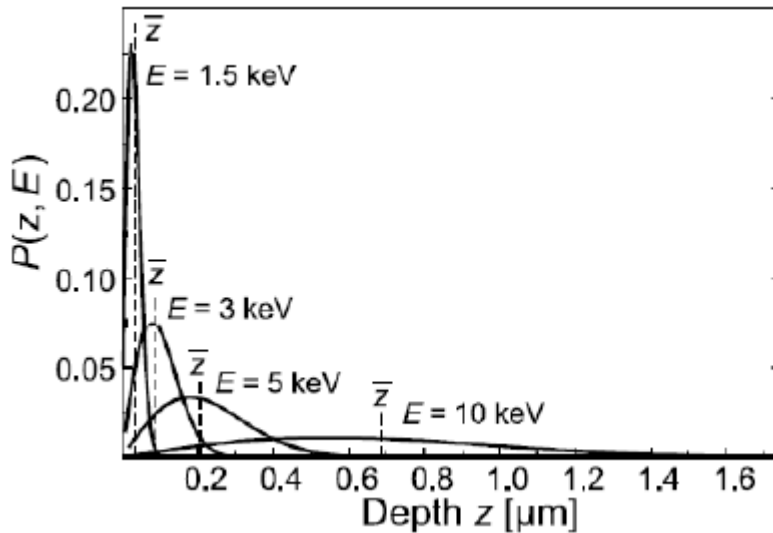


Figura 1.6: Profili di impiantazione, a diverse energie, nel silicio cristallino.

<sup>3</sup>La funzione Gamma di Eulero viene definita come  $\Gamma(n) = \int_0^\infty t^{n-1} e^{-t} dt$

A partire dall'Equazione 1.5 si calcola che il libero cammino medio compiuto dal positrone tra due eventi di scattering é dato da :

$$\langle l \rangle = \frac{3D_+}{\sqrt{\langle \nu^2 \rangle}} \text{ con } \langle \nu^2 \rangle = \frac{3K_B T}{m^*}, \quad (1.9)$$

dove  $\nu$  é la velocità termica del positrone,  $K_B$  la costante di Boltzmann,  $T$  é la temperatura ed  $m^*$  la massa efficace del positrone. La massa efficace del positrone é maggiore della massa a riposo ,  $m^* = 1,3 \div 1,7m$  a causa dello scattering fononico, dello screening di positroni da parte di elettroni e per l'effetto del potenziale del materiale. La lunghezza di diffusione del positrone all'interno di un solido cristallino invece é:

$$L_+ = \sqrt{\tau_B D_+} \text{ con } D_+ = \tau_r \frac{K_B T}{m^*}, \quad (1.10)$$

dove  $\tau_B = \lambda_B^{-1}$  é il tempo di vita in bulk mentre  $\tau_r$  é il tempo di rilassamento per il meccanismo di scattering dominante. A temperatura ambiente la lunghezza di diffusione é di circa 100 nm in un metallo, di 200 nm per il silicio ed i pochi nanometri per materiali amorfi.

### 1.3.3 Positroni epitermici

Nel caso in cui l'energia di impiantazione sia minore o uguale a circa 1 keV, è possibile che i positroni vengano riemessi in vuoto parzialmente termalizzati. I positroni che seguono questo tipo di traiettorie prendono il nome di positroni *epitermici*.

### 1.3.4 Annichilazione in bulk

Questo è il caso in cui il positrone rimane in uno stato delocalizzato in bulk per annichilire dopo un tempo di vita caratteristico del materiale. Il rate di annichilazione  $\Gamma$  di un positrone, avente una densità di probabilità  $\rho_+(\mathbf{r}_+)$  in un mezzo materiale di densità elettronica  $\rho_-(\mathbf{r}_-)$  é data da [7]:

$$\Gamma \approx \pi r_e^2 c \int d^3\mathbf{r}_- d^3\mathbf{r}_+ \rho_+(\mathbf{r}_+) \rho_-(\mathbf{r}_-) \delta(\mathbf{r}_- - \mathbf{r}_+) = \pi r_e^2 c \rho_-^*, \quad (1.11)$$

dove

$$\rho_-^* = \int d^3\mathbf{r}_+ \rho_+(\mathbf{r}_+) \rho_-(\mathbf{r}_-), \quad (1.12)$$

é la densità elettronica effettiva avvertita dal positrone e  $r_e$  il raggio dell'elettrone,  $r_e = e^2/m_0c^2$ . Materiali dotati di maggior densità elettronica comporteranno quindi rate di annichilazione maggiori e tempi di vita più brevi. Nei metalli, dove la densità elettronica è elevata, i tempi di vita medi sono di circa  $\tau \approx 200$  ps. Confrontando questo valore con i valori dei tempi di termalizzazione discussi in precedenza, si può affermare che un positrone in un mezzo omogeneo annichila termalizzato. Nell'istante dell'annichilazione avrà quindi una quantità di moto trascurabile rispetto a quella dell'elettrone e di conseguenza l'informazione contenuta nella differenza dei raggi  $\gamma$  prodotti sarà relativa alla sola quantità di moto dell'elettrone. Da notare che questo è un aspetto fondamentale per l'interpretazione dei risultati di esperimenti eseguiti con tecniche di spettroscopia positronica.

### 1.3.5 Annichilazione in difetti

Per un positrone la presenza di un difetto, come una vacanza o una dislocazione, rappresenta un forte punto di attrazione. La combinazione dell'estensione della funzione d'onda di un positrone termalizzato ( $\approx$  lunghezza d'onda di De Broglie) con il moto di diffusione permette all'onda delocalizzata di sondare da  $10^5$  a  $10^6$  celle<sup>4</sup> nell'intercorrere di un tempo di vita medio. Il trapping rate  $k$  (si veda Equazione 1.5) si ottiene a partire dalla regola d'oro di Fermi [7] :

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} P_i M_{if}^2 \delta(E_i - E_f) \quad (1.13)$$

dove  $P_i$  é la probabilità di occupazione dello stato iniziale  $i$ ,  $M_{if}$  l'elemento della matrice di transizione tra lo stato iniziale  $i$  (onda delocalizzata) e lo stato finale  $f$  (stato localizzato), e  $E_i$  e  $E_f$  le rispettive energie. Il rate di cattura può assumere una forma semplificata, proporzionale alla concentrazione di difetti  $C$  :

$$k = \mu C, \quad (1.14)$$

---

<sup>4</sup>Questa stima viene fatta considerando che il volume sondato è dell'ordine di  $L_+^3$ .

dove  $\mu$  è un coefficiente correlato con il tipo di difetto preso in esame. Il coefficiente di proporzionalità tra il rate di trapping e la concentrazione di difetti è il prodotto tra la velocità termica  $\nu$  e la cross section di intrappolamento del positrone  $\sigma$ ,  $\mu = \nu\sigma$ .

Eventi di detrapping avvengono quando l'energia di legame è dell'ordine dell'energia di agitazione termica. Per il positrone una vacanza è rappresentabile come una buca di potenziale in cui la funzione d'onda può localizzarsi quando l'energia cinetica è minore dell'energia potenziale di attrazione della buca. Poiché si parla di positroni termalizzati, questo avviene per quasi tutti i tipi di materiali. Due sono gli effetti principali del confinamento: aumento di energia cinetica<sup>5</sup> e allungamento dei tempi di vita medi a causa della minor densità di elettroni che il positrone vede all'interno della vacanza.

### 1.3.6 Formazione di positronio in bulk

Uno degli effetti connessi con l'impiantazione di positroni nel bulk è quello, sotto particolari condizioni, di produrre positronio. Fino ad oggi la formazione di positronio all'interno di materiali omogenei è stata osservata solamente in materiali isolanti di tipo molecolare o ionico. Un esempio è rappresentato dai solidi alcalini o dai materiali amorfi, come il diossido di silicio  $\text{SiO}_2$ . Non si ha invece prova sperimentale dell'esistenza del Ps all'interno di metalli o semiconduttori.

Nei metalli non è infatti possibile parlare di positronio in quanto il positrone rimane legato ad un elettrone per tempi troppo brevi, dell'ordine dell'inverso della frequenza di plasma ( $\approx 10^{-16}\text{s}$ ). Per quanto riguarda i semiconduttori, invece, l'ipotesi più accreditata [13] è che il Ps che si forma risulti possedere un raggio molto maggiore del raggio del Ps in vuoto,  $\approx 2\text{\AA}$ . L'annichilazione avviene dunque non con l'elettrone con cui il positrone è legato ma con un altro elettrone del materiale; si perde così la distinzione tra orto e para Ps e non si riesce a misurare per via spettroscopica la presenza del positronio all'interno dei semiconduttori.

---

<sup>5</sup>L'energia cinetica è proporzionale alla curvatura della funzione d'onda. In spazi più piccoli l'energia cinetica di una particella quantistica aumenta.

Per avere un'idea di come si possa trattare da un punto di vista teorico l'atomo di Ps all'interno di un isolante cristallino è possibile riferirsi ai modelli descriventi gli eccitoni [7], ovvero le coppie elettrone lacuna. Così come per gli eccitoni si presentano due casi limite: a) l'analogo dell'*eccitone di Wannier*, un Ps caratterizzato da un raggio  $r$ , con  $r$  distanza  $e^+ - e^-$ , molto maggiore delle distanze interatomiche; b) l'analogo dell'*eccitone di Frenkel-Mott*, un Ps caratterizzato da un raggio  $r$ , delle dimensioni dell'ordine del parametro reticolare.

Per il caso a) si considera valida l'approssimazione di massa efficace per l'elettrone e il positrone. Il modello, applicabile quando l'interazione  $e^+$  e  $e^-$  è debole rispetto alla interazione con il potenziale cristallino, porta alle seguenti conclusioni: 1a) il sistema si muove come un atomo libero di massa  $2m_0$ ; 2a) la struttura interna è rappresentata da una funzione d'onda di tipo idrogenoide di raggio  $a = a_0\epsilon m/\mu$ , con  $a_0$  raggio di Bohr,  $\epsilon$  costante dielettrica statica,  $m$  la massa dell'elettrone libero e  $\mu$  la massa ridotta effettiva. Questo modello descrive bene, ad esempio, il comportamento del positronio nei semiconduttori, per i quali sono elevati i valori delle costanti dielettriche.

Il caso b) è di maggior interesse sperimentale in quanto l'annichilazione avviene tra le due particelle costituenti l'atomo di Ps. Poiché la dimensione dell'atomo risulta paragonabile alla distanza reticolare, si perde la possibilità di ricorrere ad un approccio di tipo semiclassico attraverso l'utilizzo dell'approssimazione di massa efficace<sup>6</sup>. Il modello suggerisce che la funzione d'onda dello stato fondamentale del Ps nel mezzo materiale sia rappresentata come una sovrapposizione di autofunzioni del Ps aventi lo stato  $n = 0$  come stato di maggior peso. Utilizzando questo modello si possono ricavare le proprietà di un atomo di Ps nel mezzo, quali, ad esempio, la risposta a campi elettrici, magnetici e le regole e i tassi di annichilazione.

Per i materiali dove consentito, si individuano due meccanismi di formazione di Ps: 1) il meccanismo di *Ore* e il 2) meccanismo di *spur*.

---

<sup>6</sup>La funzione d'onda descrivente il sistema dovrà essere pensata come sovrapposizione di funzioni d'onda di Bloch estese su ampie regioni della zona di Brillouin.

Il meccanismo di Ore corrisponde alla reazione:



L'energia  $E_{Ps}$  necessaria per la formazione di Ps caldo é:

$$E_{Ps} = E_+ - (W_- + E_{gap}) > E_{Ps}^0 = -(E_b^{Ps} + W_{Ps}), \quad (1.16)$$

dove  $E_+$  é l'energia del positrone,  $W_-$  la funzione lavoro dell'elettrone,  $E_{Ps}^0$  l'energia dello stato fondamentale per un positrone delocalizzato nel cristallo ( $-E_{Ps}^0 = 6,8eV + W_{Ps}$ ,  $W_{Ps}$  funzione lavoro del Ps nel cristallo) e  $E_b^{Ps}$  energia del Ps nel vuoto ( $E_b^{Ps} = 6,8eV$ ). La termalizzazione del Ps, attraverso scattering fononico, é un processo che può portare alla dissociazione del Ps quando energeticamente permesso. La produzione di Ps stabile può avvenire se e solo se:

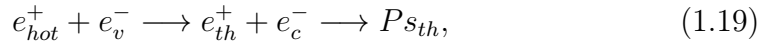
$$E_{Ps} = E_+ - (W_- + E_{gap}) < -W_- - W_+, \quad (1.17)$$

dove  $W_+$  è la funzione lavoro del positrone. Combinando le equazioni 1.16 e 1.17, si ottiene il gap entro il quale può avvenire la creazione di Ps:

$$W_- + E_{gap} - (E_b^{Ps} + W_{Ps}) \leq E_+ \leq E_{gap} - W_+. \quad (1.18)$$

L'equazione 1.18 definisce il cosiddetto Ore gap per i solidi.

Il secondo meccanismo, il meccanismo di *spur* coinvolge i positroni "freddi" che possono creare Ps con gli elettroni che hanno eccitato in banda di conduzione durante il processo di termalizzazione. La reazione che descrive questo tipo di evento é:



dove  $e_{hot}^+$  è il positrone non ancora termalizzato,  $e_v^-$  è un elettrone di valenza,  $e_{th}^+$  è il positrone termalizzato che ha ceduto energia agli elettroni di valenza e infine  $e_c^-$  è l'elettrone di conduzione con cui il positrone forma l'atomo di positronio.

La probabilità di formazione di positronio per *spur*,  $p(E)$ , può essere descritta utilizzando un'espressione empirica [14]:

$$p(E) = p_{max} + (p_0 - p_{max})e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{E_1}\right)^\beta} \quad (1.20)$$

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

Si è visto in precedenza che la produzione di positronio in vuoto vede un rapporto tra orto-Ps e para-Ps di 3:1. All'interno di un materiale questo rapporto non è però più garantito. Sperimentalmente risulta difficile determinare il rapporto iniziale poiché esistono meccanismi, quali il pick-off, che trasformano atomi di orto-Ps in atomi di para-Ps. Un evento di pick-off prevede infatti che il positrone dell'atomo di orto-Ps si leghi ad un elettrone del materiale con spin antiparallelo, formi para-Ps<sup>7</sup> e annichili anticipatamente in due raggi  $\gamma$  da 511 KeV.

### 1.3.7 Formazione di positronio in superficie

Per i materiali in cui è presente la generazione di positronio all'interno del bulk, è possibile che questo diffondi fino alla superficie a contatto con il vuoto per poi fuoriuscire. Si definisce la funzione lavoro del positronio  $W_{Ps}$  come:

$$W_{Ps} = -\mu_{Ps} + E_B - \frac{1}{2}R_{inf} \quad (1.21)$$

dove  $E_B$  è l'energia di legame del positronio all'interno del materiale,  $R_{inf}$  è l'energia del positronio in vuoto e  $\mu_{Ps}$  è il potenziale chimico del Ps dato dalla somma del potenziale chimico dell'elettrone e del positrone,  $\mu_{Ps} = \mu_+ + \mu_- = -W_+ - W_-$ . Affinché possa avvenire la fuoriuscita del Ps dal materiale, la funzione lavoro del Ps deve risultare minore di zero. La funzione lavoro  $W_{Ps}$  può essere vista come l'energia per separare il positrone dall'elettrone nel solido ( $E_B$ ) sommata all'energia richiesta per rimuovere sia il positrone che l'elettrone

---

<sup>7</sup>Si potrebbe quindi dire che in un semiconduttore tutti gli atomi di orto-Ps fanno pick-off.

( $\mu_{Ps}$ ) e infine sottratta all'energia guadagnata nella ricostruzione del Ps in vuoto.

Per quanto riguarda materiali in cui non vi è produzione di Ps in bulk, è possibile che un positrone termalizzato e delocalizzato, uscendo dal materiale, prelevi un elettrone presente in superficie e formi così positronio. Nel caso dei

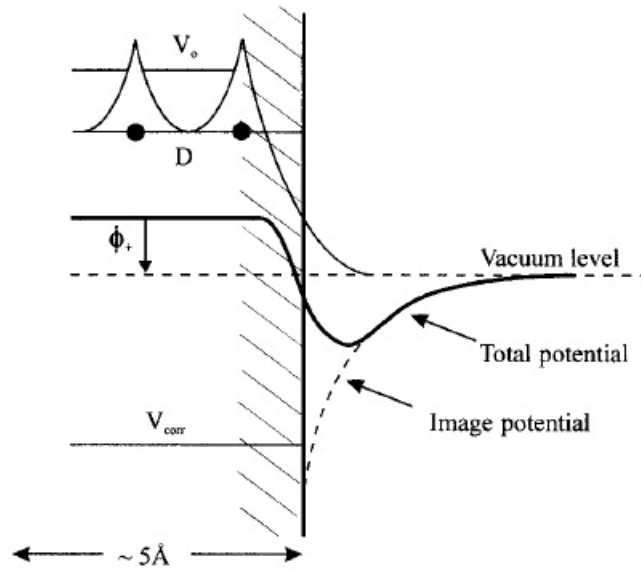


Figura 1.7: Rappresentazione di un potenziale monodimensionale per un positrone termalizzato nei pressi di una superficie metallica.[6]

metalli [6], ad esempio, si riporta in Figura 1.7 una rappresentazione schematica di come un positrone può interagire con la superficie. In alto viene mostrato che il gas di elettroni crea uno strato di dipolo elettrico dando luogo ad una barriera di potenziale per gli elettroni. Per gli elettroni la presenza della barriera innalza il valore della funzione lavoro ( $W_- > 0$ ) mentre per i positroni, dotati di carica di segno opposto, essa ne diminuisce il valore ( $W_+ < 0$ ). Lo strato di dipolo spinge fuori i positroni che possono prelevare, se risulta energeticamente favorevole, un elettrone del materiale e formare positronio. In genere accade che l'energia di legame (6,8 eV) compensi l'energia necessaria per la rimozione dell'elettrone, ovvero  $W_-$ .

La Figura 1.7 mostra infine l'esistenza di una buca di potenziale per positroni in prossimità della superficie. Essa è dovuta, per grandi distanze, alle forze

associate alla carica immagine del positrone mentre, per le brevi distanze, all'energia di correlazione con il gas di elettroni a bassa densità.

### 1.3.8 Formazione di positronio in cavità

Se il materiale presenta cavità di dimensioni nanometriche ( $d \geq 1nm$ ) il positrone può penetrarvi all'interno e formare positronio. Se la cavità si estende fino alla superficie a contatto con l'esterno, una percentuale di orto positronio prodotto (il para positronio annichila troppo velocemente) riuscirà ad uscire dal materiale parzialmente o totalmente termalizzato.

Esistono dei materiali altamente porosi, come gli Aerogel e Xerogel, che quando colpiti da un fascio di positroni producono un'alta percentuale di positronio. Poiché la produzione di positronio termalizzato è uno degli aspetti fondamentali per l'esperimento AEgIS., lo studio di questi materiali verrà affrontato più avanti nel presente lavoro.



# Bibliografia

- [1] Dirac, P.A.M. A Theory of Electrons and Protons *Proc. Roy. Soc.* A126, 360, 1930.
- [2] C. D. Anderson. The positive electron. *Phys. Rev.* 43:491, 1933a.
- [3] S. DeBenedetti, C.E. Cowan, and W.R. Konneker. Angular distribution of annihilation radiation. *Phys. Rev.* 76-440, 1949.
- [4] DuMond, J.M.W., Lind, D.A. and Watson, B.B. Precision measurement of the wavelength and spectral profile of the annihilation radiation from  $^{64}\text{Cu}$  with the two-meter focusing curved crystal spectrometer. *Phys. Rev.* 75, 1226–1239, 1949.
- [5] H. Bethe, E. Salpeter. A Relativistic Equation for Bound-State Problems. *Phys. Rev.* 82, 309, 1951.
- [6] M.Charlton, J.W.Humberston. Positron Physics. *Cambridge University Press*, 2001.
- [7] W.Brandt. Positron dynamics in solids. *Appl. Phys. A* 5, 1-23, 1974.
- [8] M. J. Puska and R. M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 66-841 897, 1994.
- [9] 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.
- [10] A. P. Mills and R. J. Willson. Transmission of 1-6 keV positrons through thin metal films. *Phys. Rev. A*, 26, 5490-500, 1982.

- [11] 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.
- [12] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner. Positron Annihilation in Semiconductors. Springer, 59-60 ,1998.
- [13] W.Brandt and A.Dupasquier. Positron Solid State Physics. North-Holland, Amsterdam,510-514, 1983.
- [14] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood. Positronium annihilation in molecular substances. *Chem. Phys.*, 63(51), 5499-5510, 1982.

## Capitolo 2

# Tecniche di spettroscopia positronica

### 2.1 Spettroscopia di tempo di vita.

La spettroscopia di tempo di vita dei positroni (Positron Lifetime Spectroscopy PALS) è una tecnica che è stata impiegata principalmente per lo studio di difetti all'interno di leghe metalliche e di semiconduttori.

Il tempo di vita di un positrone che entra in un materiale cristallino perfetto è descritto da una distribuzione di probabilità di Poisson. Il tempo di vita medio differisce da materiale a materiale ed è proporzionale alla densità elettronica. In presenza di difetti, come vacanze o cavità, lo spettro temporale è il risultato di una sovrapposizione di esponenziali decrescenti con il tempo, caratterizzati da intensità e tempi di vita medi differenti. La presenza di più componenti è spiegabile con il fatto che i positroni che annichilano in cavità o difetti incontrano una densità elettronica inferiore rispetto a quella del bulk e quindi tendono ad annichilire con tempi più lunghi. La durata del tempo di vita medio è perciò correlata con la natura del difetto (maggiore spazio c'è, maggiore è il tempo di vita) e l'intensità invece con la concentrazione spaziale.

Oltre all'analisi di difetti la spettroscopia di tempo di vita dei positroni trova impiego nello studio morfologico di pori all'interno di materiali mesoporosi. I materiali mesoporosi sono materiali cristallini o amorfi la cui struttura interna è caratterizzata da pori di diametro compreso all'incirca tra 2 e 100 nm, tali

da permettere il passaggio reversibile di molecole di dimensione confrontabile. In questi materiali vi è generalmente una buona produzione di orto-Ps i cui tempi di vita sono correlati con le dimensioni medie delle cavità. Lo spettro di vita di un materiale mesoporoso presenta quindi una componente "lunga" dovuta alla formazione di orto-Ps (dell'ordine delle decine di ns<sup>1</sup>) dalla cui analisi si ottiene una stima della dimensione media dei pori [1].

### 2.1.1 Setup sperimentale

Lo schema per una misura di tempo di positroni è mostrato in Figura 2.1. Il sistema di spettroscopia si basa sull'accoppiamento scintillatore-

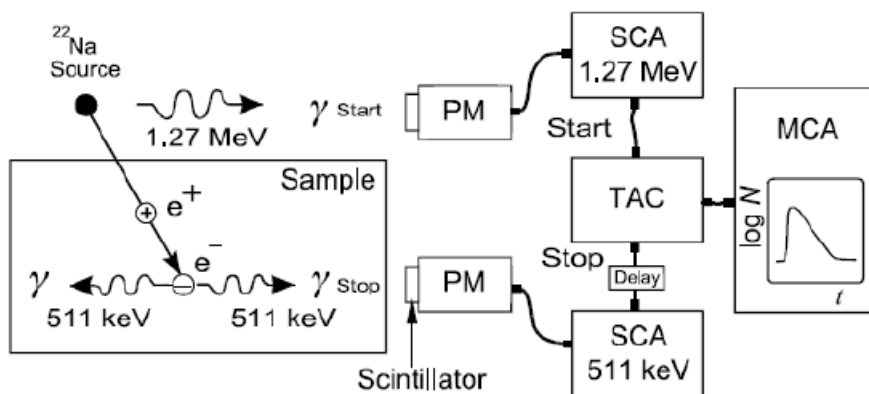


Figura 2.1: Schema del setup sperimentale per una misura di tempo di vita in coincidenza fast-fast.

fotomoltiplicatore a dinodi discreti (PM) che converte i raggi  $\gamma$  caratteristici del sistema in esame in impulsi elettrici. Il segnale in uscita dal fotomoltiplicatore, correlato con la frequenza del fotone  $\gamma$ , viene filtrato da un particolare discriminatore, constant fraction discriminator (CFD) che produce un impulso logico nel caso in cui l'intensità del segnale in ingresso cada all'interno di un intervallo opportunamente preselezionato dopo un tempo dall'inizio dell'impulso indipendente dalla sua ampiezza. Poiché l'energia del segnale di start è differente da quella del segnale di stop, attraverso l'impiego del CF è possibile

<sup>1</sup>Si tenga presente che la vita del orto-Ps in vuoto è di  $\approx 142,05\text{ns}$

discriminare i due tipi di segnali. Gli impulsi logici generati dai CF vengono inviati ad un convertitore tempo ampiezza (TAC) che genera una rampa di tensione proporzionale all'intervallo di tempo che intercorre tra un segnale di start ed uno di stop. Infine l'informazione viene accumulata in un analizzatore multicanale (MCA) che produrrà lo spettro di tempo di vita.

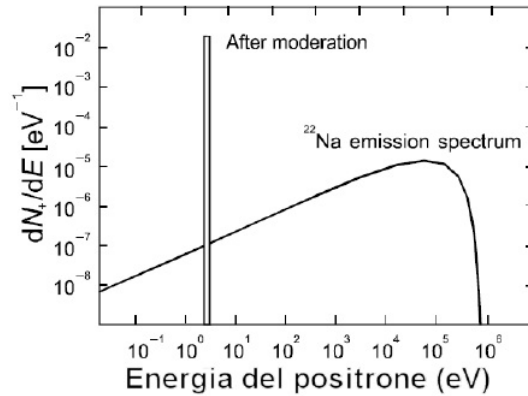
### Sorgente

All'interno del Laboratorio Positroni presso il L-NESS di Como, i positroni vengono generati attraverso l'impiego di una sorgente radioattiva, l'isotopo di sodio  $^{22}\text{Na}$ ; il tempo di dimezzamento è di 2,6 anni e decade in  $^{22}\text{Ne}$  generando un positrone, un fotone  $\gamma$  e un neutrino con la probabilità di un evento di cattura elettronica, secondo lo schema riportato in Figura 2.2. L'emissione di positroni da una sorgente di sodio radioattivo presenta un ampio spettro in energia, da 0 a 542 keV, come mostrato in Figura 2.2(a). Poiché ad ogni energia corrisponde una profondità media di impiantazione del positrone nel materiale (si veda sezione 1.3.2), ovvero la profondità alla quale il positrone termalizza e inizia a muoversi di moto diffusivo, sorgenti senza alcun tipo di moderazione si utilizzano unicamente per indagare proprietà bulk di materiali omogenei. Il profilo di impiantazione dipende dalla densità del materiale, ma genericamente la profondità di impiantazione media raggiunta è dell'ordine dei  $\mu\text{m}$ .

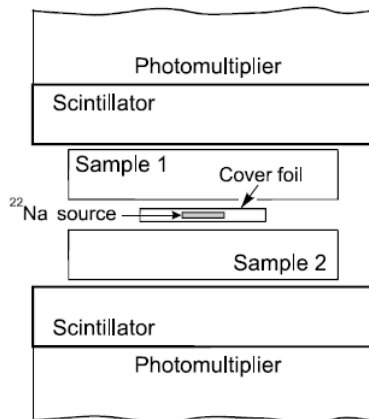
In un esperimento di lifetime il  $^{22}\text{Na}$  è fornito in forma di soluzione acquosa di cloruro di sodio (NaCl). Una goccia di soluzione viene depositata ed essiccata tra due fogli sottili ( $7,5\mu\text{m}$ ) di kapton, una pellicola polimide che offre elevate prestazioni in termini di resistenza meccanica e termica. La sorgente così preparata viene messa a contatto con il materiale in esame in una configurazione detta a sandwich, come mostrato in Figura 2.2(b), e posto in un opportuna camera da vuoto.

### Rilevazione dei segnali di start e stop

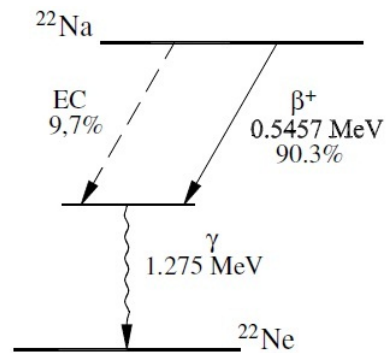
Il fenomeno fisico da rilevare è il segnale di start e successivamente di stop che accompagna la nascita di un positrone e la sua annichilazione. Questi due segnali sono, rispettivamente, il quanto  $\gamma$  a 1,27 MeV contemporaneo al



(a)



(b)



(c)

Figura 2.2: (a) Spettro di emissione di una sorgente di  $^{22}\text{Na}$ . La banda sottile centrata a  $3\text{eV}$ , rappresenta la distribuzione energetica dei positroni in seguito al processo di moderazione attraverso un foglio di tungsteno. (b) Schema di una configurazione a sandwich per un esperimento di lifetime. (c) Schema di decadimento di una sorgente di  $^{22}\text{Na}$ .

decadimento  $\beta^+$  della sorgente al  $^{22}\text{Na}$  e il quanto  $\gamma$  a  $511\text{keV}$  di annichilazione del positrone (se l'evento di interesse è l'annichilazione di orto-Ps il  $\gamma$  di stop è a energie inferiori, si veda sezione 1.2). Il primo elemento del processo di misura è costituito da una coppia di scintillatori in accoppiamento con un fotomoltiplicatore ciascuno (Figura 2.3).

Uno scintillatore è un cristallo cilindrico che, ricevendo fotoni  $\gamma$ , emette radiazione nel visibile o nell'ultravioletto attraverso processi di fluorescenza.

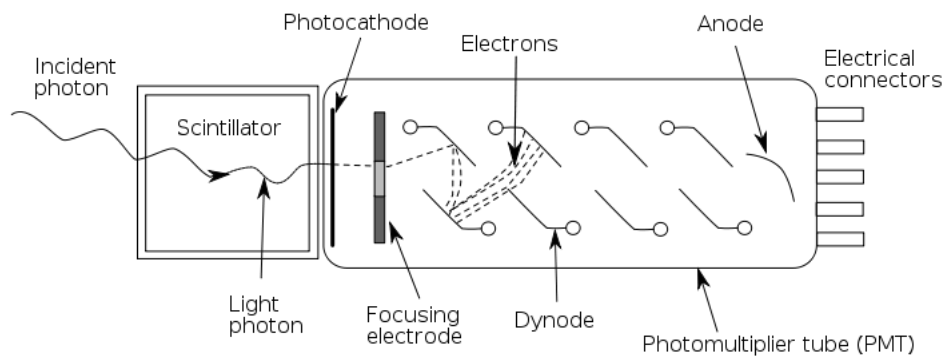


Figura 2.3: Accoppiamento scintillatore-fotomoltiplicatore.

Quando la radiazione  $\gamma$  penetra all'interno di uno scintillatore, si possono avere tre fenomeni:

1. Assorbimento fotoelettrico da parte di elettroni di core[2]. L'energia dell'elettrone eccitato, pari a  $E = h\nu - E_b$ , dove  $h\nu$  è l'energia del fotone incidente e  $E_c$  l'energia di legame dell'elettrone, viene interamente trasmessa ad altri elettroni del materiale attraverso meccanismi di rilassamento radioattivi e non. La probabilità di assorbimento fotoelettrico è proporzionale al numero atomico  $Z$  del materiale secondo una legge di potenza di indice compreso tra 4 e 5. Questo tipo di processo è tipico degli scintillatori inorganici, mentre è assente per quelli di tipo plastico.
2. Scattering compton. Il fotone urta elasticamente con un elettrone del materiale. L'energia del fotone  $h\nu'$  dopo l'urto è pari a [3]:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos(\theta))}, \quad (2.1)$$

con  $\theta$ ,  $0 \leq \theta \leq 180$ , angolo di scattering,  $h\nu$  l'energia del fotone prima dell'urto e  $m_0c^2$  l'energia dell'elettrone a riposo. Osservando l'equazione 2.1 si ricava facilmente l'energia massima trasferibile all'elettrone e quindi allo scintillatore, dato che la probabilità di un secondo urto risulta in genere molto bassa. Definendo  $\alpha = h\nu/m_0c^2$ , l'energia massima di

trasferimento é:

$$E_{max}^e = h\nu \frac{\alpha(1 - \cos(\theta))}{1 + \alpha(1 - \cos(\theta))} \quad (2.2)$$

Questa energia definisce la cosiddetta spalla Compton.

3. Produzione di coppie elettrone fotone. Questo processo risulta alquanto improbabile poiché necessita di fotoni di energia superiore o pari a 1022 keV.

Lo scintillatore ideale dovrebbe possedere le seguenti caratteristiche:

1. Dovrebbe convertire l'energia cinetica delle particelle cariche in luce rilevabile con un'alta efficienza di conversione.
2. La conversione dovrebbe essere lineare.
3. Il tempo di decadimento della luminescenza indotta dovrebbe essere corto al fine di non avere sovrapposizione di segnali.
4. L'indice di rifrazione del materiale dovrebbe essere paragonabile a quello del vetro ( $\approx 1,5$ ) per permettere un accoppiamento efficiente scintillatore/fotomoltiplicatore (converte il segnale luminoso in segnale elettrico).

Gli scintillatori utilizzati nel nostro laboratorio sono di due tipi: lo scintillatore inorganico  $BaF_2$ , per il segnale di stop, e lo scintillatore organico (plastico) PILOT U, per il segnale di start. Gli scintillatori inorganici tendono ad avere il miglior output luminoso e la miglior linearità di risposta ma sono anche relativamente lenti nella risposta temporale; gli organici, invece, sono generalmente più veloci ma producono meno luce [2].

Il cristallo  $BaF_2$  risulta essere un buon scintillatore poiché, oltre alle note proprietà degli scintillatori inorganici (produzione di luce e linearità) garantite da un'alta densità ( $4,88g/cm^3$ ) e dall'elevato numero atomico  $Z$  del bario (56), possiede anche una buona risposta temporale poiché dotato di una forte popolazione di un livello ottico con componente di decadimento rapida [2]. A causa però dell'elevato numero atomico, é elevata la probabilità che, in una disposizione a  $180^\circ$  come da Figura 2.2(b), si verifichi il fenomeno del backscattering,

ovvero che i fotoni entrino in uno scintillatore retrodiffusi dall'altro. Poiché si è voluto mantenere la configurazione a  $180^\circ$  per avere il massimo numero di conteggio (massima copertura dell'angolo solido) e al contempo diminuire il fenomeno del backscattering, si è deciso di accostare uno scintillatore organico ad uno inorganico. Uno scintillatore organico infatti, come il PILOT U, è meno propenso a diffondere i raggi  $\gamma$  rispetto al  $BaF_2$ . Del resto si è scelto di utilizzare il  $BaF_2$  come rivelatore del segnale di stop poiché la presenza di un fotopicco associato all'assorbimento fotoelettrico permette di individuare con maggior affidabilità le annichilazioni a 511 keV.

L'impulso luminoso giunge quindi al fotocatodo, uno strato di vetro Sb-K-Cs semitrasparente, del fotomoltiplicatore.

Il fotomoltiplicatore è costituito da un fotocatodo in grado di emettere elettroni per effetto fotoelettrico e da un sistema di amplificazione composto da una cascata di dinodi. I dinodi, che emettono elettroni secondari per impatto, sono posti a differenze di potenziale crescenti al fine di mantenere gli elettroni accelerati fino al raggiungimento dell'anodo (differenza di tensione tra anodo e catodo  $\Delta V = 500 - 2000V$ ). I parametri fondamentali che descrivono le proprietà di un fotomoltiplicatore sono:

1. l'efficienza quantica del fotocatodo;
2. l'efficienza di collezione dei fotoelettroni all'ingresso della zona di amplificazione;
3. l'allargamento temporale, ovvero la dipendenza del tempo di transito dall'energia e dalla direzione di emissione iniziale dei fotoelettroni;
4. la variazione temporale, ovvero la dipendenza del tempo di transito dal punto del fotocatodo in cui vengono emessi gli elettroni primari.

Il segnale anodico è ben definito dal punto di vista temporale, cioè indica bene l'istante di arrivo della radiazione, mentre è poco definito dal punto di vista energetico, cioè presenta una corrispondenza meno rigorosa tra la propria area sottesa e la carica inizialmente depositata nello scintillatore dalla radiazione incidente; per questo motivo può essere proficuamente utilizzato quando inter-

essi conoscere l'istante di rilevazione del  $\gamma$ , ma non quando si sia interessati all'energia dello stesso.

### **2.1.2 Calibrazione di uno spettrometro di lifetime**

Prima di effettuare una misura di lifetime é necessario eseguire accuratamente le seguenti operazioni:

1. Finestratura per i segnali di start e stop provenienti dai fotomoltiplicatori.
2. Determinazione della risoluzione dello strumento e determinazione della conversione tempo-canale.

#### **Finestratura**

La finestratura dei segnali di start e stop é un'operazione di primaria importanza per la buona riuscita dell'esperimento. Dall'accuratezza infatti con cui si opera dipendono il rapporto tra segnale e rumore, la risoluzione dello strumento e infine il numero di conteggi al secondo, che determina la durata della misura. Le ultime due caratteristiche sono in competizione tra loro poiché un filtraggio raffinato delle energie, eseguito allo scopo di aumentare la risoluzione, può comportare un basso numero di conteggi. D'altra parte un'apertura eccessiva delle finestre può comportare distorsioni dello spettro misurato a causa di detezioni erronee. Relativamente alla detezioni erronee, le principali situazioni di errore sono [4]:

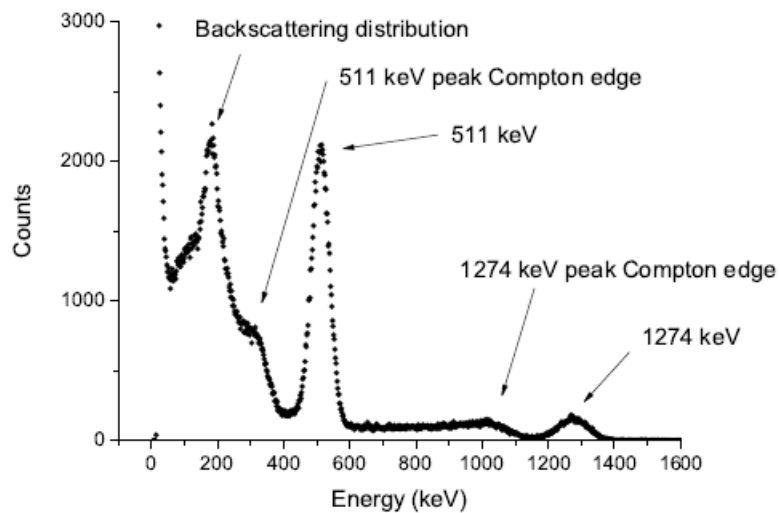
1. un gamma da 511 keV è segnalato nello stop mentre nello start si sommano i 1274 keV e l'altro gamma di annichilazione;
2. un gamma di start detettato nel corrispondente scintillatore viene deflesso verso l'altro e lì nuovamente osservato.
3. come nel precedente ma con un gamma di stop.

Gli errori di tipo 2 e 3, che coinvolgono il fenomeno di backscattering, sono limitati grazie alla scelta di uno scintillatore plastico nella catena di misurazione; l'errore di tipo 1, invece, dipende unicamente da una cattiva finestratura.

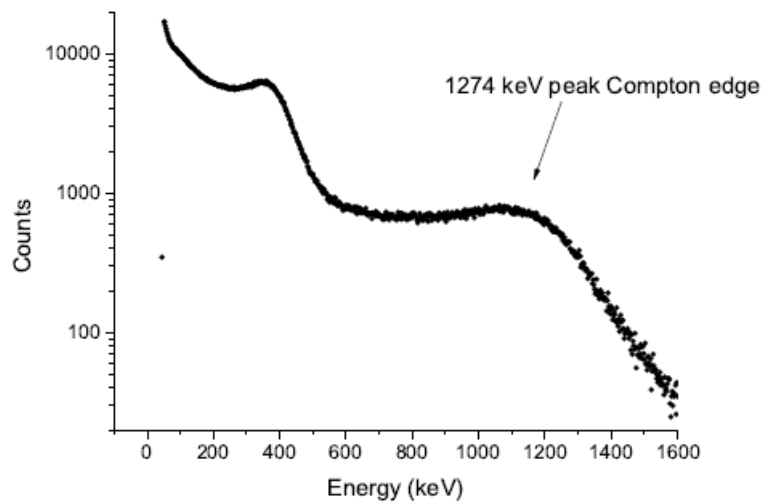
Da un punto di vista operativo, per selezionare l'intervallo di energia desiderato, si invia il segnale dinodico di un fotomoltiplicatore (più sensibile all'energia del fotone rispetto a quello anodico), opportunamente preamplificato, ad un oscilloscopio. Il segnale di tensione letto dall'oscilloscopio sarà così proporzionale all'energia del fotone incidente sullo scintillatore.

Il segnale anodico deve essere posto in coincidenza con l'impulso logico proveniente dal constant fraction, a sua volta collegato con l'uscita dell'anodo dello stesso fotomoltiplicatore. Il CF ha infatti il compito di produrre un segnale logico quando riceve in ingresso un segnale la cui ampiezza rientra in un intervallo prefissato dall'utente. Attraverso l'osservazione dei segnali posti in coincidenza nell'oscilloscopio si riesce a regolare l'intervallo di tensione per cui si decide di accettare il segnale.

I criteri utilizzati per scegliere l'ampiezza delle finestre in energia dipendono dalla scelta del tipo di scintillatori. Nel nostro caso dove per lo start si utilizza uno scintillatore plastico e per lo stop un cristallo di  $BaF_2$ , si pone la soglia inferiore dello start a circa il 60% del valore dell'energia della spalla Compton del fotone a 1,27 MeV e per lo stop si centra il fotopicco a 511 keV. Se si è interessati alla rilevazione di positronio, risulta necessario diminuire la soglia inferiore dello stop fino alla spalla Compton del 511 KeV, al fine di rilevare la presenza di orto-Ps. In Figura 2.4 si riportano gli spettri misurati con i due rivelatori di una sorgente di  $^{22}Na$ .



(a)



(b)

Figura 2.4: (a) Spettro energetico dei fotoni emessi da una sorgente di  $^{22}\text{Na}$  misurati dal rivelatore al  $\text{BaF}_2$ . (b) Spettro energetico dei fotoni emessi da una sorgente di  $^{22}\text{Na}$  misurati dal rivelatore plastico Pilot U.

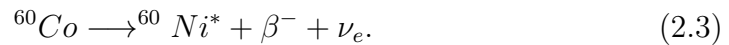
### Risoluzione

Per una corretta analisi dei dati è indispensabile determinare la risoluzione dello strumento e la conversione tempo-canale. La risoluzione si ricava dallo

studio della risposta all'impulso del sistema. Per il lifetime un impulso altro non è che il tempo che intercorre tra due fotoni  $\gamma$  quando questo è molto inferiore rispetto alla propria risoluzione e la risposta all'impulso si presenta come una Gaussiana, la cui larghezza determina la risoluzione. Per un sistema di lifetime, i principali meccanismi che tendono ad aumentare la risoluzione sono [4]:

1. oscillazioni dei tempi di decadimento dello stato ottico dello scintillatore;
2. variazioni nell'intervallo di tempo intercorrente tra l'emissione luminosa nello scintillatore e la collezione al fotocatodo;
3. efficienza del processo di conversione fotoni-elettroni al fotocatodo e numero assoluto di elettroni primari emessi;
4. oscillazione del tempo di transito degli elettroni attraverso il fotomoltiplicatore e variazioni nel processo stesso di moltiplicazione;
5. metodo di trattamento dell'impulso uscente dal fotomoltiplicatore.

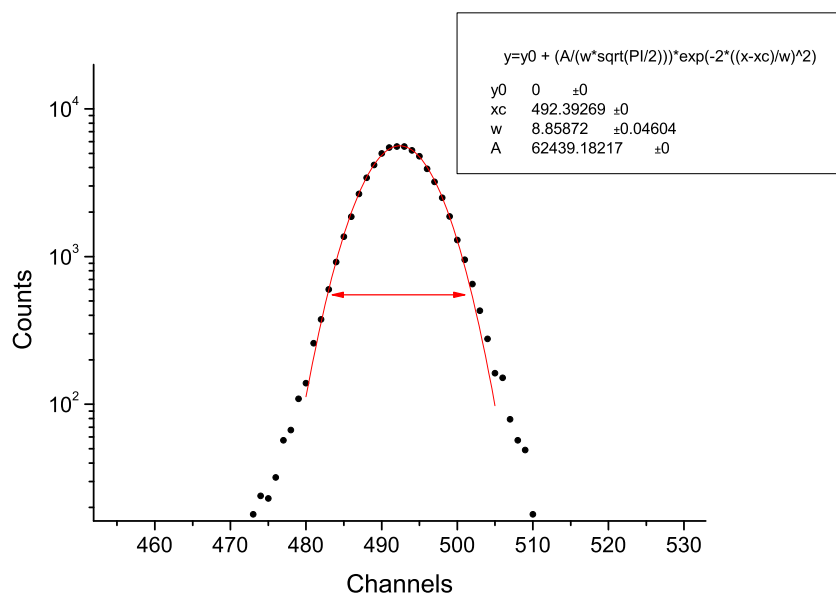
Per ottenere quindi la creazione di due fotoni con questa particolare caratteristica si utilizza un isotopo del cobalto, l'isotopo  $^{60}\text{Co}$ , decade in  $^{60}\text{Ni}$  secondo la relazione:



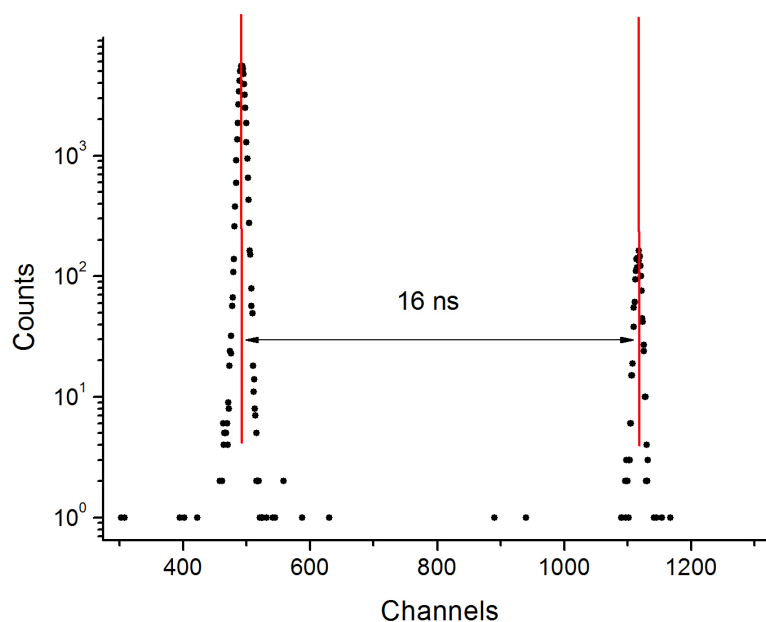
Successivamente lo stato isomerico  $^{60}\text{Ni}^*$  decade allo stato stabile  $^{60}\text{Ni}$  con l'emissione di due fotoni  $\gamma$  di energia 1173 keV e 1332 keV, separati da un intervallo di 2 ps, in accordo con la relazione:



Con il nostro sistema di misura si possono ottenere risoluzioni di circa 250 ps. In Figura 2.5(a) si può osservare un picco dovuto alla sorgente di  $^{60}\text{Co}$  interpolato da una gaussiana mentre in Figura 2.5(b) si possono osservare due picchi traslati uno rispetto all'altro di 16 ns. Dal numero di canali che intercorre tra i due massimi si può ottenere la conversione canali-tempo.



(a)



(b)

Figura 2.5: (a) Picco dovuto alla sorgente del cobalto 60 interpolato con una gaussiana. (b) Picchi dovuti alla sorgente del cobalto 60 traslati di 16 ns .

### 2.1.3 Lifetime per un campione di Xerogel 85

Nel capitolo 4 del presente lavoro di tesi verranno esposti risultati di una misura di tempo di vita in vuoto relativi ad un campione di Xerogel 85. In questa sezione viene descritta brevemente la preparazione sperimentale per l'esecuzione della misura.

#### Finestratura

Una delle misure eseguite è stata fatta portando il campione a temperature criogeniche ( $\approx 20$  K). Per questo motivo l'esperimento di è svolto nella camera ospitante il fascio di positroni all'interno della quale è installato il criostato. In questa configurazione sperimentale la distanza tra campione e rivelatori di raggi  $\gamma$  è stata di circa 4 cm, ben maggiore rispetto ad una distanza tipica di misurazione. E' stato perciò necessario trovare un particolare compromesso tra numero di conti al secondo e apertura delle finestre (e quindi risoluzione, determinazione del rumore ecc.). Per stabilire il limite inferiore e superiore della finestra di start l'idea guida è stata quella di prendere tutti i segnali a partire dalle tensioni inferiori del 40 % del segnale a tensione massima; per i limiti della finestra di stop, invece, si sono prese tutte quelle tensioni centrate attorno alla tensione corrispondente al 511 keV aprendo opportunamente verso basse tensioni per includere la spalla compton del 511 keV e i segnali di orto-Ps. Dopo aver compiuto diverse prove con un campione di magnesio, il cui spettro è ben noto, con l'obiettivo di ottenere uno spettro non distorto con il massimo numero di conteggi, si è arrivati a stabilire un conteggio di 2 conti al secondo. I due spettri misurati hanno richiesto tre giorni di misura ciascuno, per un area totale di circa 500000 conti per spettro.

#### Risoluzione

La risoluzione stimata è di 308 ns con una conversione tempo-canali di 25.6 ps/CHN. Dal momento che l'analizzatore multicanale in dotazione al laboratorio Positroni offre la possibilità di memorizzare lo spettro in 2048 canali e poichè i tempi di vita dell'orto-Ps all'interno di materiali mesoporosi sono dell'ordine del centinaio di ns, si è dovuto operare con il convertitore tempo

ampiezza affinché imponesse una conversione canali tempo moltiplicata per un fattore 10. Si è lavorato con una scala di 524 ns.

### Preparazione del campione

E' stato preparato un sandwich formato da due strati, dello spessore di  $1,5 \pm 0,1\text{cm}$ , di Xerogel 85 con all'interno la sorgente di  $^{22}\text{Na}$  essicata su un foglio di Kapton. Brandt [5] ha proposto la seguente espressione per l'impiantazione massima dei positroni all'interno di un campione:

$$\partial P(x) = \alpha e^{-\alpha x} \partial x \quad (2.5)$$

dove  $\partial P(x)$  è la probabilità di termalizzazione dei positroni per la profondità rispetto alla superficie compresa tra  $x$  e  $x + \partial x$  e  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento che dipende dalla densità del materiale e dall'energia cinetica massima dei positroni emessi dalla sorgente. La frazione di positroni impiantati in un campione di Xerogel 85 in funzione dello spessore dello stesso, calcolata tramite l'equazione 2.5, viene riportata in figura 2.6. Si può osservare che i campioni

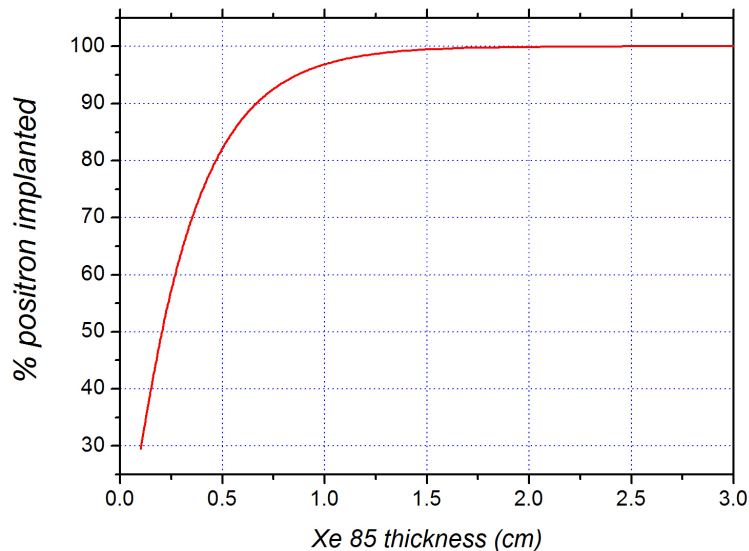


Figura 2.6: Percentuale di positroni emessi da una sorgente di  $^{22}\text{Na}$  impiantati in un campione di Xe85 in funzione dello spessore del campione.

scelti permettono di fermare più del 99 % dei positroni emessi dalla sorgente.

Il sandwich è stato successivamente montato su un sostegno di rame che viene posto in contatto termico con la testa del criostato. Il campione è stato inserito all'interno della camera equidistante tra i due cristalli accoppiati con i fotomoltiplicatori, inseriti dall'esterno in opportune flange rientranti. La misura è avvenuta in condizioni di alto vuoto ( $p \approx 10^{-7} \text{ mbar}$ ) dalla serie di una pompa turbomolecolare e di una pompa rotativa. La temperatura rilevata è quella del sostegno del campione.

L'immagine di figura 2.7 raffigura il campione montato all'interno della camera mentre figura 2.8 si presenta una fotografia del layout sperimentale.

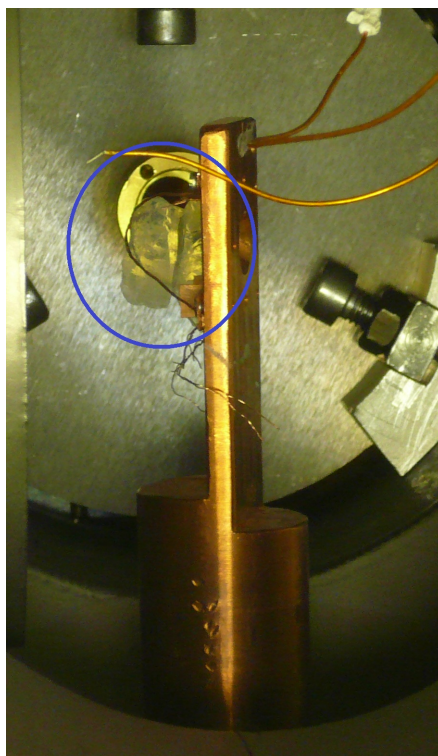


Figura 2.7: Campione in configurazione sandwich con un all'interno un foglio di kapton montato sulla testa del criostato.

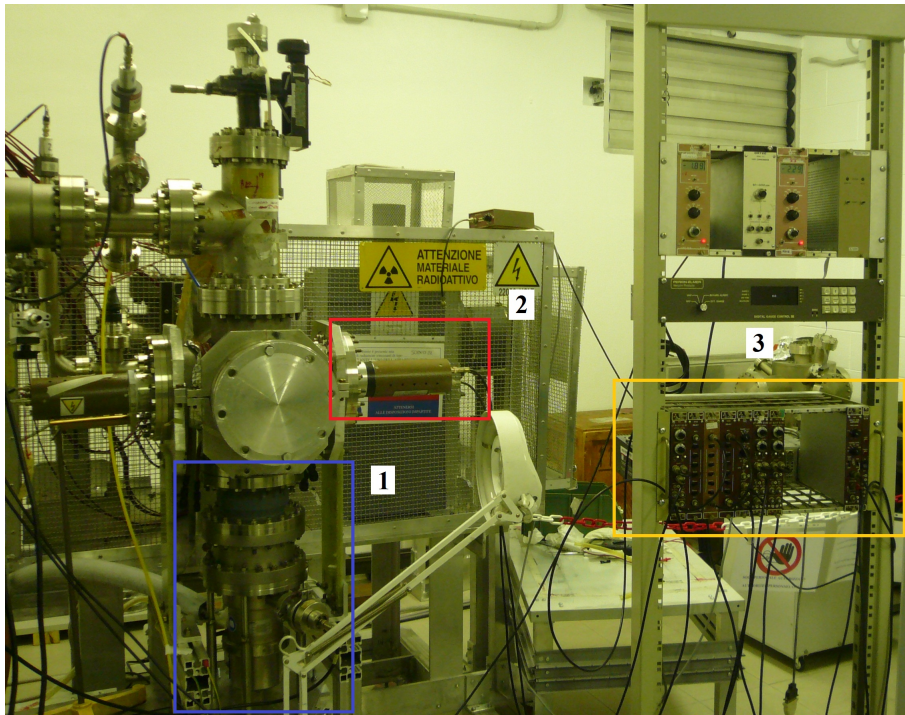


Figura 2.8: Layout dell'apparato sperimentale. 1.Accoppiamento cristallo/fotomoltiplicatore, 2.criostato, 3.apparecchiature elettroniche (CF, TAC).

### 2.1.4 Analisi dati

L'analisi degli spettri viene effettuata grazie a pacchetti software appositi, quali il PATFIT-88 [6], all'interno del quale si trova il programma POSITRONFIT. Il primo viene utilizzato per determinare le caratteristiche della curva di risoluzione dello strumento, da utilizzarsi nella successiva fase di analisi dello spettro, effettuata attraverso il POSITRONFIT. Di fronte all'osservazione di una coppia di eventi sostanzialmente simultanei, quali l'emissione dei due fotoni nel decadimento del  $^{60}\text{Co}$ , il sistema di misura, per gli effetti citati nella sezione precedente, non fornisce una  $\delta$  di Dirac, bensì una somma di gaussiane<sup>2</sup>.

Il programma POSITRONFIT utilizza come modello una somma di decadimenti esponenziali (ognuno dei quali viene associato a stati diversi per il positrone) convoluta con la funzione di risoluzione dello spettrometro di tempo di vita, sommato a un fondo costante. Sia  $k_0$  il numero di componenti,  $a_j$  la funzione di decadimento per la  $j$ -esima componente,  $R$  la funzione risoluzione e  $B$  il fondo. Lo spettro assume quindi la forma:

$$f(t) = \sum_{j=1}^{k_0} (a_j * R)(t) + B, \quad (2.6)$$

dove

$$a_j = \begin{cases} A_j e^{-t/\tau_j}, & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases} \quad (2.7)$$

In 2.7  $\tau_j$  è il tempo di vita medio della  $j$ -esima componente e  $A_j$  è un fattore pre-esponenziale. La funzione  $R$  di risoluzione, somma di  $k_p$  gaussiane, assume invece la forma:

$$R(t) = \sum_{p=1}^{k_g} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_p} \exp\left(-\frac{(t - T_p)^2}{2\sigma_p^2}\right), \quad (2.8)$$

dove  $T_p$  corrisponde al canale di tempo zero e  $\sigma_p$  è la deviazione standard della gaussiana. Se, come nel nostro caso, la curva di risoluzione è costituita da una sola gaussiana, si determinano dalla sua osservazione sia il valore di  $\sigma$  sia di  $T$  che infatti corrisponderà al canale del massimo della funzione di risoluzione

---

<sup>2</sup>Si noti che per facilitare l'analisi si è sempre tentato, con successo, di ottenere una singola gaussiana.

mentre la deviazione standard è correlata con l'ampiezza a metà altezza della curva tramite:

$$FWHM = 2(2\ln 2)^{1/2}\sigma. \quad (2.9)$$

Il programma ha dunque il compito di stimare le costanti di tempo  $\tau_j$  e le intensità  $A_j$  di ciascuna delle  $j$  componenti. Esse vengono determinate sfruttando il criterio dei minimi quadrati, ovvero cercando di minimizzare l'espressione:

$$\phi = \sum_{i=1}^n w_i |y_i - f_i(\mathbf{b})|^2, \quad (2.10)$$

nella quale  $\mathbf{b}$  è il vettore dei parametri,  $f_i(\mathbf{b})$  il valore che l'approssimazione calcola per il canale  $i$ -esimo, e  $w_i$  è il reciproco della varianza ( $\sigma_i^2 = 1/w_i$ ).

Il programma richiede che vengano immessi il numero di vite necessarie per l'analisi e produce come output i tempi di vita e le relative intensità dedotte. La bontà statistica del risultato ottenuto viene misurata attraverso due parametri: la varianza e il "significance of imperfect model" ( $\chi^2$  diviso il numero di gradi di libertà, ovvero  $\phi$  minimo calcolato su numero totale di punti meno il numero di parametri liberi)

## 2.2 Spettroscopia di allargamento Doppler

La tecnica di allargamento Doppler è una tecnica che si basa sulla detezione della quantità di moto della coppia di annichilazione elettrone-positrone e che permette di studiare la struttura elettronica di un solido e la natura dei difetti. Una misura di questo tipo può essere realizzata con la stessa sorgente oppure, come nel nostro caso, con un fascio di positroni lenti installato nel Laboratorio Positroni al L-NESS così da poter ottenere uno spettro Doppler a diverse profondità e realizzare uno studio in funzione del profilo di impiantazione dei positroni all'interno del campione sotto esame.

Una seconda applicazione è quella di studiare la produzione di positronio in materiali mesoporosi. Questa possibilità viene sfruttata, ad esempio, per la scelta del materiale con miglior produzione di positronio da utilizzare all'interno dell'esperimento AEgIS o per investigare il grado di riempimento di un materiale mesoporoso quando bagnato da una sostanza polimerica o di altra natura.

### Principio fisico

In un evento di annichilazione in un materiale in cui è stato impiantato in prima approssimazione l'energia di ciascuno dei fotoni emessi vale 511 keV, dove le oscillazioni attorno a tale valore sono legate all'energia cinetica dell'elettrone visto che quella di un positrone termalizzato risulta trascurabile. Oltre alla conservazione dell'energia:

$$2m_0c^2 = cp_1 + cp_2 = E_1 + E_2, \quad (2.11)$$

con  $p_1$  e  $p_2$  quantità di moto dei due fotoni (si è trascurata l'energia cinetica delle particelle annichilanti), si conserva anche la quantità di moto, perciò, secondo Figura 2.9:

$$p \cos(\phi) = p_1 - p_2 \cos(\theta), \quad (2.12)$$

$$p \sin(\phi) = p_2 \sin(\theta). \quad (2.13)$$

Avendo conto solo del momento longitudinale rispetto ai due rivelatori posti a  $180^\circ$  l'uno rispetto all'altro ed essendo  $\theta$  molto piccolo, qualche milliradiante ( $\sin \theta \approx \theta$ ), la legge di conservazione del momento diventa:

$$m_0 v = p_1 - p_2, \quad (2.14)$$

in cui  $p_1$  è la quantità di moto del fotone diretto nella direzione longitudinale e  $v$  la velocità dell'elettrone. In conseguenza di 2.11 e 2.14, si deduce che:

$$p_1 = m_0 c \sqrt{\frac{c+v}{c-v}} \quad (2.15)$$

e lo shift Doppler per ogni fotone:

$$\Delta E = \frac{1}{2} m_0 v c = \frac{c}{2} p_1 \quad (2.16)$$

La differenza in energia tra i due  $\gamma$ , portatrice di informazioni sulla distribuzione dei momenti degli elettroni del materiale, può essere misurata grazie a detettori a stato solido molto precisi in energia, si richiede infatti condizioni stringenti sulla risoluzione, che deve essere dell'ordine del keV.

Il picco a 511 keV risulta quindi allargato e porta con se informazioni sulla distribuzione dei momenti degli elettroni in corrispondenza del sito di annichilazione. All'interno del profilo del picco la zona centrale è connessa ad eventi di annichilazione con elettroni di basso momento, quindi di legame, mentre le code laterali sono associate invece con annichilazioni con elettroni ad alto momento, quindi di core.

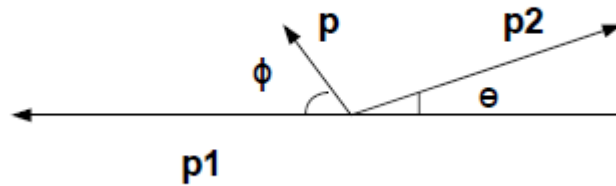


Figura 2.9: Schema dei momenti di un evento di annichilazione.

### 2.2.1 Setup sperimentale

L'allargamento in energia descritto nella sezione precedente viene misurato tramite un sistema di detezione descritto in Figura 2.10. Si usano cristalli

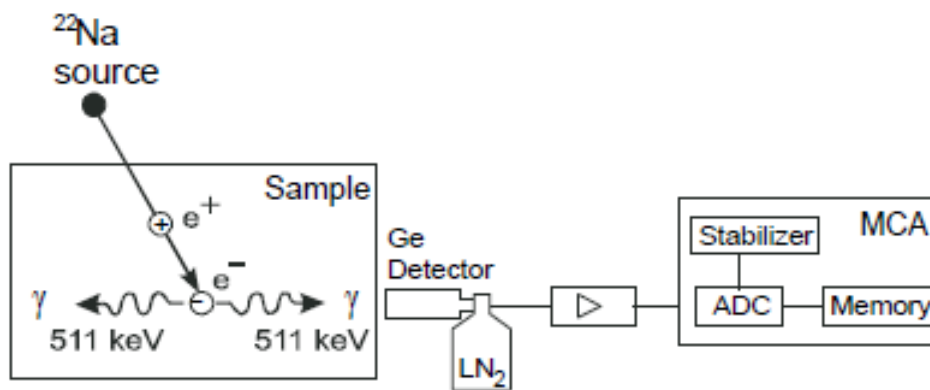


Figura 2.10: Setup sperimentale per una misurazione di spettroscopia di allargamento Doppler.

di germanio ultrapuro ad alta efficienza (circa il 50%) raffreddati con azoto liquido. Il segnale proveniente dal cristallo, proporzionale all'energia del fotone rilevato, viene preamplificato e infine memorizzato in un analizzatore multicanale (MCA).

Il rumore di fondo può essere drasticamente ridotto con l'utilizzo della tecnica di allargamento Doppler in coincidenza, in grado di registrare entrambi i quanti di luce emessi. Un secondo setup che consente di eseguire un'indagine più accurata è riportato in Figura 2.11. Questa tecnica è particolarmente importante per la misurazione della parte ad alto momento, a partire da 9 keV rispetto al centro dello spettro [7]. La misurazione della parte alta di alto momento è importante perché legata agli elettroni di core, tipici della specie atomica. Il setup sperimentale per questa tecnica è mostrato in Figura 2.11. Si noti che la possibilità di lavorare in coincidenza è garantita dalla quasi collinearità dell'emissione.

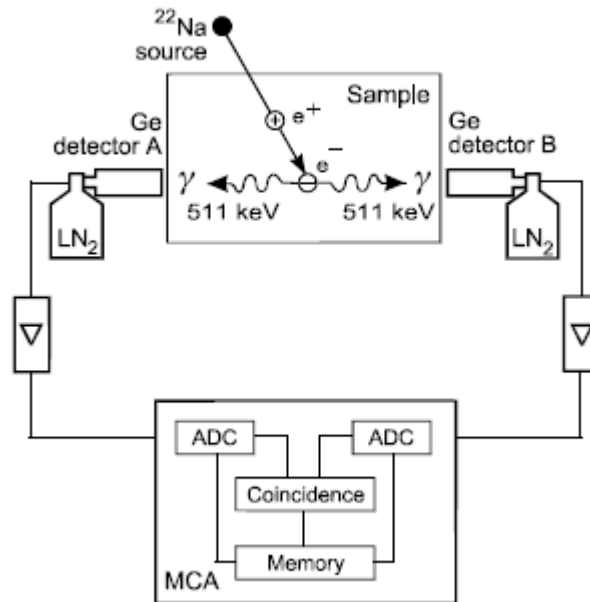


Figura 2.11: Setup sperimentale per una misurazione di spettroscopia di allargamento Doppler in coincidenza.

Due sono i vantaggi principali che presenta questa tecnica:

1. Il miglioramento di un fattore pari a  $\sqrt{2}$  della risoluzione [8];
2. La riduzione di almeno due ordini di grandezza del rumore di fondo ottenendo un rapporto picco/fondo di circa  $10^5$ .

Lo spettro monodimensionale di momento riportato in Figura 2.12(b) è stato ottenuto tramite la somma dei conteggi dello spettro bidimensionale  $S(E_1, E_2)$  mostrato in Figura 2.12(a) lungo la linea  $p_x = \frac{E_1 - E_2}{c}$  all'interno dell'intervallo  $1022 \text{ keV} - \Delta E < E_1 + E_2 < 1022 \text{ keV} + \Delta E$ , dove  $\Delta E = 2,1 \text{ keV}$ . La risoluzione in momento viene valutata a partire dallo spettro monodimensionale in energia libero da effetto Doppler che si ottiene sommando  $S(E_1, E_2)$  lungo le linee  $E_1 + E_2 = \text{costante}$ .

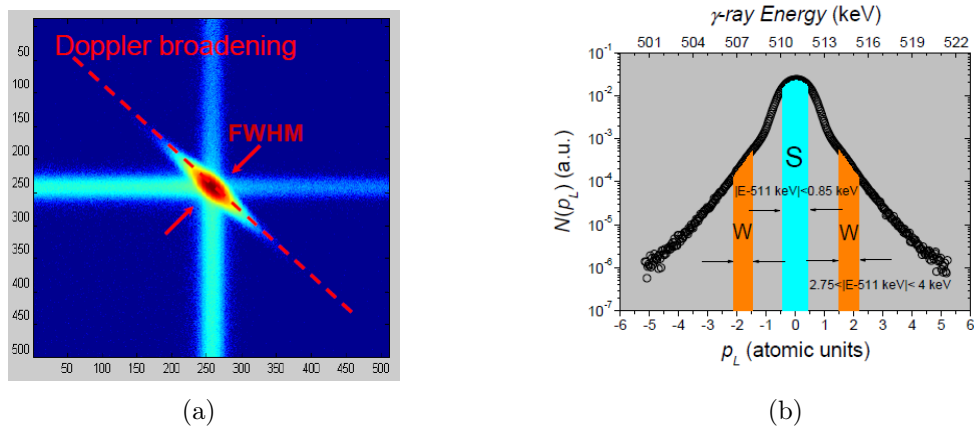


Figura 2.12: Esempio di misura eseguita con due rivelatori in coincidenza. a) Matrice dei conteggi dei due rivelatori posti in coincidenza. b) Spettro ottenuto sommando i conteggi lungo la seconda diagonale della matrice in a).

### Fascio di positroni

Il fascio di positroni in dotazione al Laboratorio Positroni (VEPAS) del L-NESS permette di modulare l'energia di impiantazione dei positroni tra 0,1e 17 keV in modo da ottenere profondità di impiantazione via via crescenti. I positroni utilizzati nel fascio vengono prodotti da una sorgente radioattiva al  $^{22}\text{Na}$  e filtrati da un moderatore. Il ruolo del moderatore è quello di frenare i positroni emessi dalla sorgente per far sì che essi possano essere accelerati a comando da un'ottica elettronica.

Il moderatore è un foglio cristallino particolarmente puro di un materiale avente funzione lavoro per positroni<sup>3</sup> negativa: assorbe i positroni della sorgente e riemette una piccola percentuale<sup>4</sup> a energia fissata. Il moderatore è composto da un foglio di tungsteno cristallino del diametro di 1 cm e spessore di 1  $\mu\text{m}$ , in grado di emettere positroni perpendicolarmente alla propria superficie con energia pari a 2.5 eV (si veda Figura 2.2(a)). La determinazione esatta di quest'energia è del tutto trascurabile dal momento che si accelerano i positroni con energie dell'ordine del 1 keV.

Siccome l'efficienza dipende dalla purezza del cristallo è necessario eseguire

<sup>3</sup>Lavoro minimo richiesto per portare il positrone da un punto all'interno del materiale ad un punto di vuoto.

<sup>4</sup>Il processo è caratterizzato da un'efficienza dell'ordine di  $10^{-4}$ .

periodicamente una procedura di annealing in vuoto della durata di un paio d'ore che prevede di raggiungere per 2 minuti la temperatura di 2000 K, tra due rampe di salita e discesa. Questa procedura prende il nome di rimoderazione. In questo modo vengono rimosse le impurità dalla superficie e viene ristabilita la struttura monocristallina, danneggiata nel tempo dagli impatti con i positroni. In laboratorio è stato fatto recentemente un annealing di un moderatore ottenendo una produzione di positroni migliorata di circa 10 volte[9].

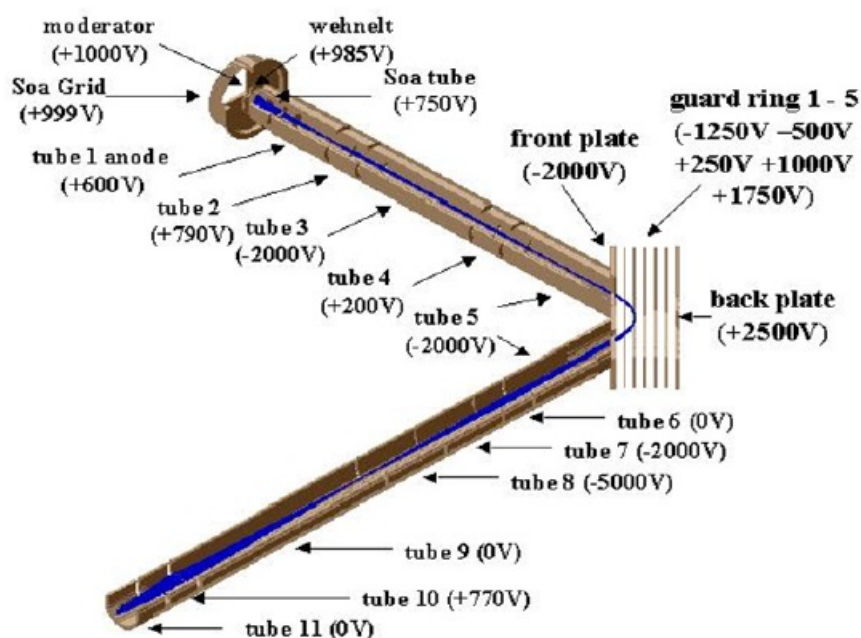


Figura 2.13: Disegno dell'ottica elettrostatica del fascio di positroni lenti.

In riferimento alla Figura 2.13 si osserva che il fascio è costituito da due bracci perpendicolari l'uno rispetto all'altro, in cui sono state installate lenti elettrostatiche di forma tubolare poste a potenziali ben determinati. Le lenti elettrostatiche tubolari sono composte da elettrodi a potenziali diversi che si susseguono. Esistono lenti a due tubi, composte da due elettrodi di diametro  $D$  distanziati di un decimo di  $D$ , e lenti a tre tubi, che possono essere simmetriche o asimmetriche in relazione ai potenziali applicati al primo e al terzo elettrodo (se i potenziali sono uguali sono simmetriche).

I positroni emessi dal moderatore sono inizialmente raccolti tramite una serie

di elettrodi ottimizzati allo scopo di portare al primo anodo il maggior numero di positroni secondo lo schema modificato di una Soa gun [10]. Il primo braccio ha il compito di accelerare e di rendere parallelo il fascio. In Figura 2.13 è possibile notare che in prossimità della quinta lente elettrostatica è presente un'unità di deflessione (bender), di fatto simile a un analizzatore a facce piane parallele [11], che piega il fascio di  $90^\circ$ . Questa curva è necessaria per evitare che il campione veda direttamente i positroni e i raggi  $\gamma$  emessi dalla sorgente. Dopo la curvatura sono presenti tre lenti. La prima rifocalizza il fascio, la seconda lo accelera e l'ultima, una lente a tre elettrodi, focalizza il fascio sul campione. L'energia cinetica finale dei positroni è data dalla differenza di potenziale tra campione e moderatore. Tra il moderatore e l'ultimo elettrodo della guida deve esserci una differenza di potenziale di almeno 1000 V per ottenere un'efficienza di guida sufficiente. Per ottenere energie di impiantazione comprese tra 1 keV e 17 keV si incrementa la tensione di tutto l'apparato fino all'ottavo tubo. Mentre per ottenere una differenza di potenziale minore di 1 kV si applica una tensione al campione <sup>5</sup>in studio tra 0 e 900 V.

### Rivelatori al germanio

Per la rilevazione dei raggi  $\gamma$  si utilizzano due rivelatori al germanio ultrapuro (HPGe), con concentrazione di purezza di  $10^{12}$  atomi/cm<sup>3</sup> raffreddati tramite azoto liquido.

Il germanio intrinseco a basse temperature possiede una banda di conduzione svuotata presentando così un'elevata resistenza. Quando un fotone  $\gamma$  viene assorbito dal germanio induce una transizione interbanda di un numero di elettroni proporzionale all'energia del fotone. Gli elettroni eccitati vengono trasportati e raccolti per mezzo di un potenziale, dell'ordine del keV applicato ai capi del germanio.

La caratteristica principale dei detector al germanio è la loro eccellente risoluzione in energia quando utilizzati per la spettroscopia a raggi gamma. La larghezza a metà altezza di un picco risulta in media di circa 1.7 keV [2].

---

<sup>5</sup>Si ricorda che, poiché si lavora in regime elettrostatico, l'energia delle cariche lanciate con il fascio dipende unicamente dalla differenza di potenziale tra il moderatore e l'ultimo elettrodo.

In Figura 2.14 si compara un identico spettro ottenuto con uno scintillatore al NaI(Tl) e con un rivelatore al germanio. La differenza di risoluzione in energia è notevole.

### **Criostato**

Per misurare a temperature basse di pochi Kelvin si fa uso di un criostato, un compressore di He con un livello del 99.999 di purezza e pressione di 15 bar. Il gas viene poi pompato all'interno del criostato vero e proprio dove si espande diminuendo la sua temperatura fino a raggiungere i 4 K. L'interfaccia con l'esterno è costituita da una testa in rame che permette una buona conducibilità termica. Nella testa è impiantata una resistenza che, scaldando il dito freddo per effetto Joule, consente di raggiungere la temperatura desiderata mediante il passaggio di una opportuna corrente. Così si possono effettuare gli esperimenti a diverse temperature e non solo a quella più bassa. Il criostato è disaccoppiato meccanicamente dalla camera del campione per mezzo di un soffietto metallico che è rigidamente collegato a terra. In questo modo si minimizza la propagazione delle oscillazioni fino al campione. Va inoltre ricordato che la temperatura raggiunta dal campione non è esattamente quella dell'elio liquido in quanto la presenza del dito freddo in rame e il suo disaccoppiamento elettrico dal criostato provocano una consistente resistenza termica che limita il potere refrigerante del criostato. Per questo motivo molti sforzi sono rivolti a cercare di ottimizzare il sistema, in modo tale da riuscire a limitare al massimo questa dispersione termica e mantenere la temperatura più bassa possibile. Per isolare elettricamente il criostato dal campione è stato necessario interporre tra i due pezzi di rame un materiale che fosse contemporaneamente un buon isolante elettrico e un ottimo conduttore termico per garantire comunque il raffreddamento del campione. La soluzione migliore si è trovata in una sottile lastra di zaffiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Infine, per garantire una migliore conducibilità tra i componenti, è necessario avere la massima superficie di contatto possibile minimizzando le rugosità e intervenendo tra i due componenti viene sempre interposta una sottile lastra di indio, materiale molto malleabile che si adatta perfettamente anche a livello microscopico alla superficie dei componenti.

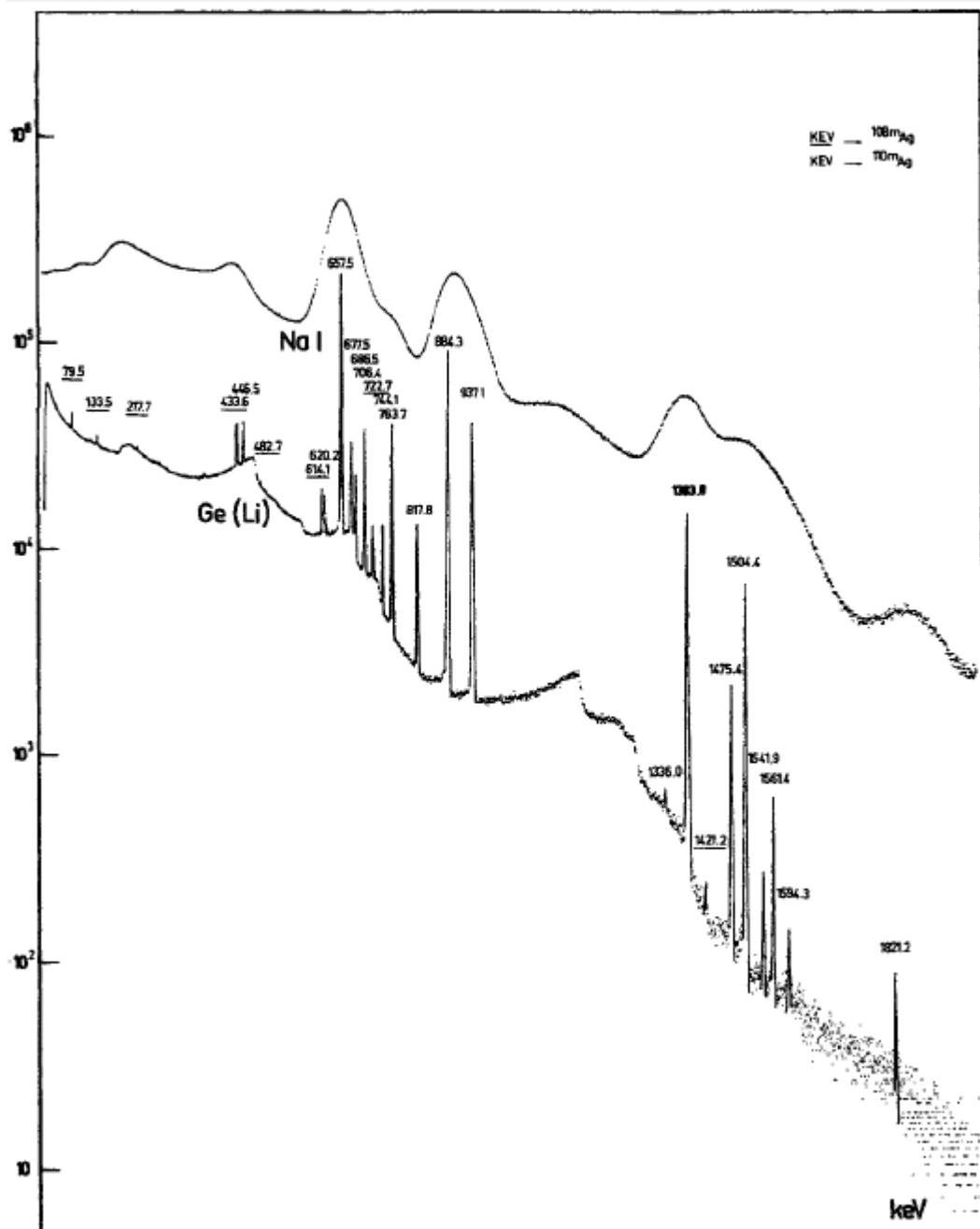


Figura 2.14: Comparazione tra la rilevazione di uno spettro ottenuto dal decadimento del Ag 108 e Ag 110 utilizzando uno scintillatore allo iodio di sodio e un detector al germanio ultrapuro.[2]

### 2.2.2 Analisi e interpretazione dei dati

#### Parametro S e W

Al fine di valutare la forma del picco di annichilazione, si introducono due parametri indicati con S e W. Il parametro S, in riferimento alla Figura 2.15 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 della somma dei conteggi nelle due regioni laterali del picco ( $B = B_S + B_D$ ) e quelli totali del picco (C). Per cui

$$S = \frac{A}{C} \quad (2.17)$$

$$W = \frac{B}{C} \quad (2.18)$$

L'intervallo, in energia, scelto per il parametro S nel nostro laboratorio è  $|E -$

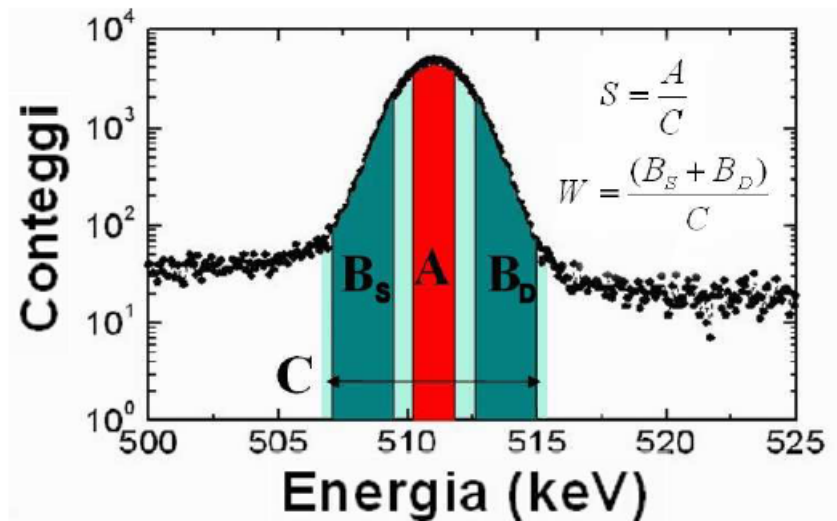


Figura 2.15: Definizione dei parametri S e W

$511|keV < 0,85keV$  mentre per il parametro W è  $2,75keV < |E - 511|keV < 4keV$  (Figura 2.12 (b)). Il parametro S è sensibile alla distribuzione elettronica a basso momento (elettroni di valenza) mentre il parametro W a quelli di alto momento (elettroni di core). Si osservi per esempio che un positrone in cavità,

ad esempio, tenderà più facilmente a legarsi con un elettrone di valenza e quindi contribuirà all'incremento del picco (elettroni di core).

Fissata l'energia del fascio il positrone verrà impiantato secondo un profilo Makhoviano per poi diffondere secondo l'equazione 1.5. Il parametro S può essere espresso come risultato della seguente combinazione lineare

$$S_n(E) = f_{surf}(E)S_{surf} + f_{bulk}S_{bulk} + \sum_i f_{def-i}(E)S_{def-i} \quad (2.19)$$

dove  $f_{surf}$ ,  $f_{bulk}$ ,  $f_{def-i}$  rappresentano le probabilità di annichilazioni in superficie, bulk e nei difetti;  $S_{surf}$ ,  $S_{bulk}$ ,  $S_{def-i}$  invece sono i valori del parametro S caratteristici del luogo di annichilazione.

Le equazioni sono:

$$f_{surf} = D_+ \left[ \frac{dn(z, E)}{dz} \right]_{z=0} \quad (2.20)$$

$$f_{def_i} = \nu_i \int_0^\infty C(z)_{\nu-i} n(z, E) dz \quad (2.21)$$

$$f_{bulk} = \lambda_b \int_0^\infty n(z, E) dz \quad (2.22)$$

dove  $\lambda_b$  è il rate di annichilazione in bulk,  $D_+$  è il coefficiente di annichilazione del positrone,  $C(z)_{\nu-i}$  è la concentrazione di difetti di tipo  $i$  e  $\nu_i$  il relativo coefficiente d'intrappolamento. Deve essere inoltre rispettata la condizione di normalizzazione:

$$f_{surf} + \sum_i f_{def-i}(E) + f_{bulk}(E) = 1 \quad (2.23)$$

Le informazioni fisiche derivanti dal calcolo del parametro S(E) si ottengono attraverso programmi di fit che lavorano con i valori sperimentali del parametro S ricavato a varie energie di impiantazione. VEPFIT [12] è il programma maggiormente utilizzato e si basa 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.

Ulteriori informazioni si ottengono realizzando il grafico delle coppie S-W.

Questi due parametri possono contenere informazioni tra loro indipendenti. In tal caso ciascuno stato 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:

$$S = \frac{\sum_i f_i S_i}{\sum_i f_i} \quad (2.24)$$

e analogamente:

$$W = \frac{\sum_i f_i W_i}{\sum_i f_i} \quad (2.25)$$

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

Quando in un materiale si hanno solo due distinti processi di annichilazione, caratterizzati dalle coppie  $S_1, W_1$  e  $S_2, W_2$ , questo tipo di rappresentazione origina degli andamenti rettilinei dove i punti estremi sono quelli rappresentativi dei due stati.

## 2.3 Rilevazione di Orto Positronio

Attraverso l'impiego della strumentazione descritta nella sezione precedente è possibile rilevare la produzione di orto-Ps attraverso un metodo denominato "metodo dei  $3 \gamma$ " [13].

Come riportato nel precedente capitolo (Figura 1.3(a)) l'orto positronio annichila in  $3 \gamma$ . In Figura 2.16 si evidenziano due aree:  $A_V$ , l'area della valle dove si accumulano i  $\gamma$  dell'orto-Ps e  $A_P$ , l'area del picco del 511 keV dove si accumulano i  $\gamma$  provenienti dalle annichilazioni del para-Ps e una parte dei  $\gamma$  provenienti dalle annichilazioni dell'orto-Ps. La misura dell'area di picco viene data da:

$$P = P_0 + f(P_1 - P_0), \quad (2.26)$$

dove  $P_0$  e  $P_1$  sono l'area del picco quando si forma lo 0% e il 100% di positronio rispettivamente e  $f$  è la frazione di positronio formata. In analogia, per la

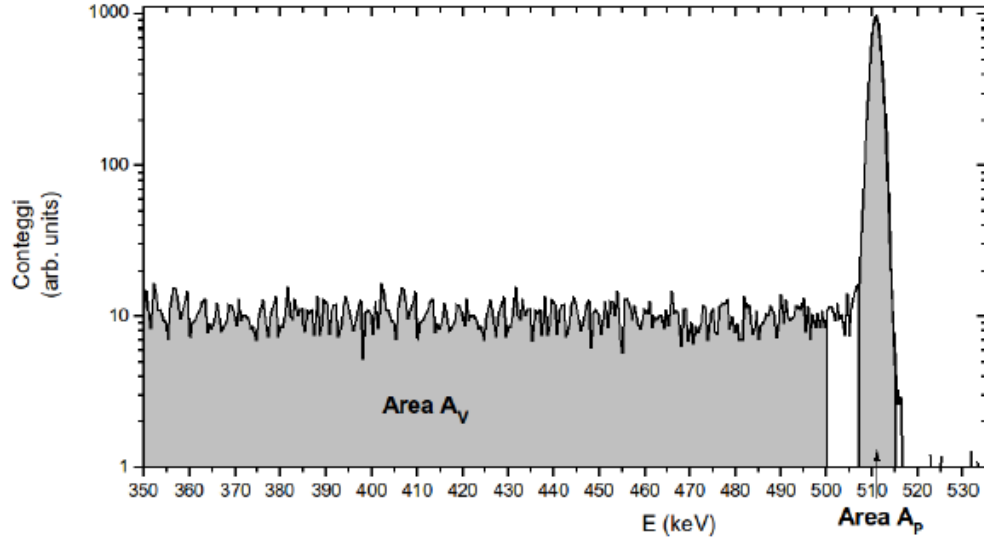


Figura 2.16: Esempio di spettro in cui sono evidenziate le regioni di valle V e di picco P, utilizzate nella definizione del parametro  $f$ .

valle vale:

$$V = V_0 + f(V_1 - V_0). \quad (2.27)$$

Definendo  $R$  il rapporto valle picco,  $R = V/P$ , la frazione  $f$  di positronio è data da:

$$f = \left[ 1 + \frac{P_1 R_1 - R}{P_0 R - R_0} \right]^{-1} \quad (2.28)$$

La frazione così ottenuta tiene conto sia delle annichilazioni di orto che di para-Ps. Se si è interessati quindi unicamente all'orto si deve tenere conto che di tutta la produzione unicamente i tre quarti sono di orto-Ps. Il fenomeno del pick-off riduce inoltre la probabilità di annichilazione in  $3\gamma$  di un fattore pari a :

$$\epsilon = \frac{\lambda_{3\gamma}}{\lambda_{3\gamma} + \lambda_{p.o.}} \quad (2.29)$$

dove  $\lambda_{3\gamma}$  è il tasso di annichilazione dell'orto-Ps in vuoto e  $\lambda_{p.o.}$  è il tasso di annichilazione per pickoff. L'espressione più appropriata diventa quindi:

$$F(E) = \frac{3}{4} \frac{1}{\epsilon} f(E). \quad (2.30)$$



# Bibliografia

- [1] M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chem. Phys.* 63, 51, 1981.
- [2] G. F. Knoll. Radiation Detection and Measurement, John Wiley & Sons, third edition, 405-456, 1999.
- [3] Hubbell, J.H. Photon cross sections, attenuation coefficients, and energy absorption coefficients from 10 keV to 100 GeV. *Washington: U.S. National Bureau of Standards*, 1969.
- [4] De Vries, J. Positron Lifetime Technique with Application in Material Science, *Delftse Universitaire Press*, 1987.
- [5] W.Brandt, Positron implantation-profile effects in solids. *Appl. Phys.* 5,1 1974.
- [6] Kikegaard, P., Pedersen, N.J., Eldrup, M. Patfit88: a data processing System for Positron Annihilation Spectra on Mainframe and Personal Computers, *Riso Nat. Lab. Press*, Roskilde, 1989.
- [7] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner. *Positron Annihilation in Semiconductors*. Springer, 1998.
- [8] Schultz, P. J. and Lynn, K. G. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Rev. Mod. Phys.* 60, 701-779, 1988.
- [9] Gaia Tosi, Produzione di positronio in materiali porosi per l'esperimento AEgIS sull'antimateria al CERN: tesi di laurea in Fisica, Università degli studi di Milano, 2011

- [10] R. Krause-Rehberg and H.S. Leipner, "Experimental Techniques: Positron Lifetime Spectroscopy" in *Positron Annihilation in Semiconductors, Defect Studies*", 1998, pp5-16 (Springer)
- [11] G.A. Harrower, *Measurement of Electron Energies by Deflection in a Uniform Electric Field*, Rev.Sci. Instrum. 26,p9 pag. 850-854
- [12] 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.
- [13] Lynn K G and Welch. D. O. Slow positrons in metal single crystals. Positronium formation at Ag (100), Ag (111), and Cu (111) surfaces *Phys. Rev. B* 22 99 1980

# Capitolo 3

## Caratterizzazione celle solari $\text{TiO}_2$

### 3.1 Introduzione

Per energia solare si intende l'energia, termica o elettrica, prodotta sfruttando direttamente l'energia irradiata dal Sole verso la Terra. Mediamente in un anno il Sole irradia sulla superficie terrestre 1367 watt per  $m^2$ . Considerando l'assorbimento e lo scattering della luce da parte dell'atmosfera tale potenza si riduce a 1000 watt per  $m^2$  [Standard Air Mass Spectrum AM 1.5]. Tale quantità di energia, se integrata sull'intera superficie terrestre, è enorme; basti pensare che l'energia irradiata dal sole sulla terra in un giorno sarebbe sufficiente a soddisfare il bisogno energetico mondiale per un anno. I simboli neri di Figura 3.1 rappresentano la superficie di pannelli solari ad un rendimento medio dell'8% che sarebbe necessaria per fornire energia all'intero pianeta. Lo spettro solare, come mostrato in Figura 3.2, presenta un picco nel visibile tra i 450 e i 700 nm ed è molto simile a quello di un corpo nero della temperatura di 5250 °C. Per questo motivo i materiali che sono stati sviluppati per assorbire e convertire la luce solare sono semiconduttori con un energy gap intorno al valore ottimale di 1.4 eV, corrispondente ad una lunghezza d'onda di 880 nm. Tale valore permette di massimizzare l'efficienza, intesa come rapporto tra  $P_{\text{out}}$  e  $P_{\text{in}}$ , poiché trova il compromesso ideale tra il numero di fotoni assorbiti ( $E_g$  inferiore) e la differenza di potenziale generata dalla cella ( $E_g$  maggiore)[1]. Il materiale attualmente più utilizzato per la costruzione di celle fotovoltaiche è il silicio i cui vantaggi sono molteplici: un energy band

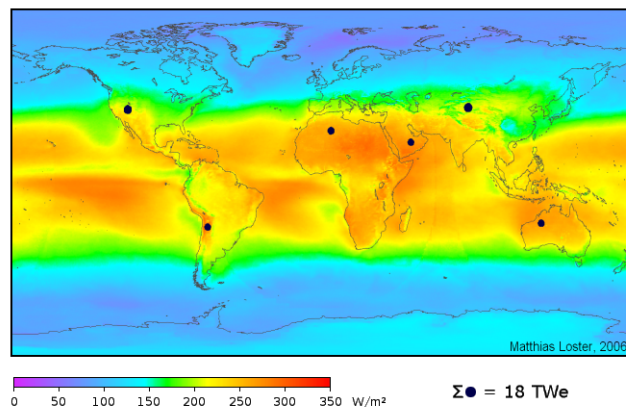


Figura 3.1: Irradianza solare mediata in un anno solare. I simboli neri rappresentano la superficie di pannelli solari ad un rendimento medio dell'8% che sarebbe necessaria per fornire energia all'intero pianeta.

gap di 1.12 eV, un'alta reperibilità e la conoscenza ormai pluridecennale di proprietà e tecniche di lavorazione. Ad ogni modo il silicio non rappresenta ormai la soluzione più conveniente in termini di efficienza e costi di produzione e, nell'ultimo decennio, si è assistito alla proliferazione di numerosi altri materiali e tecniche in grado di offrire nuove soluzioni fotovoltaiche. Gli sviluppi sono stati orientati principalmente in due direzioni, a seconda delle esigenze del settore

1. verso il miglioramento dell'efficienza;
2. verso la riduzione dei costi di produzione.

Per applicazioni dove grandi investimenti supportano elevate performance, come nel settore spaziale, l'industria e la ricerca si sono concentrate a raggiungere record di efficienza sempre maggiori; per applicazioni più commerciali invece, dove la competitività economica è fondamentale, la ricerca ha maggiormente puntato sul risparmio economico e sulla buona reperibilità delle materie prime necessarie alla produzione della cella fotovoltaica.

Per quanto riguarda il secondo punto, l'impiego di polimeri semiconduttivi rappresenta un settore di ricerca di grande interesse per la tecnologia fotovoltaica dal momento che i materiali di base e i costi di produzione sono

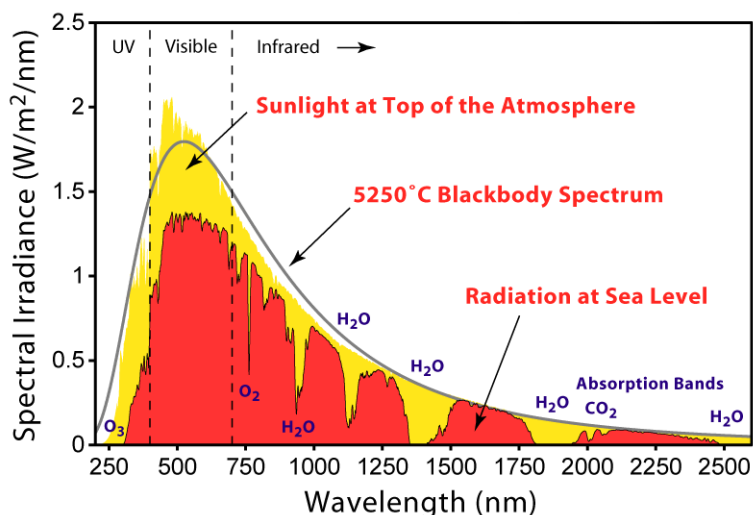


Figura 3.2: Spettro solare fuori dall'atmosfera, al livello del mare AM 1.5, e di un corpo nero a  $T=5250$  °C.

estremamente bassi. Esistono diversi approcci e uno dei più promettenti è quello di creare celle fotovoltaiche "ibride", dove ossidi di metalli trasparenti di tipo n vengono combinati con polimeri semiconduttivi di tipo p. Un modo efficace di porre a contatto il polimero con l'ossido di metallo, a cui la ricerca si è ispirata alle celle di Graätzel[2] (*dye-sensitive solar cell, DSSC*), è quello di creare una struttura mesoporosa di ossido all'interno della quale ospitare il polimero.

Al fine di ottenere una cella solare efficiente una frazione significativa di luce solare deve poter essere assorbita dal layer fotoattivo (il polimero) dove vengono creati gli eccitoni. Questi ultimi devono essere divisi in prossimità dell'eterogiunzione ossido-polimero in portatori indipendenti (elettrone-buca). Infine è necessario che le cariche fotogenerate raggiungano con successo gli elettrodi della cella senza andare incontro a ricombinazione.

I principali motivi responsabili di una scarsa efficienza sono due, ovvero: 1) il mancato riempimento della struttura mesoporosa e 2) l'inefficace trasporto di carica all'interno della fase polimerica dovuta a catene polimeriche non cristalline e non orientate[3].

Le tecniche di spettroscopia positronica permettono di studiare il grado di riempimento per questo tipo di celle. Nel presente lavoro si sono esaminati campioni di celle fotovoltaiche che vedono l'impiego di diossido di titanio  $\text{TiO}_2$  come materiale per la struttura mesoporosa e di poli(3-esapilittiofene) (P3HT) come polimero. L'analisi condotta prende anche in considerazione gli effetti sul riempimento di un additivo innovativo [4], la 4-mercaptopiridina, che si è scoperto migliorare l'accoppiamento elettrico ossido-polimero.

## 3.2 Cella solare $\text{TiO}_2$

In figura 3.3 si riporta lo schema di una cella solare ibrida del tipo studiato in laboratorio.

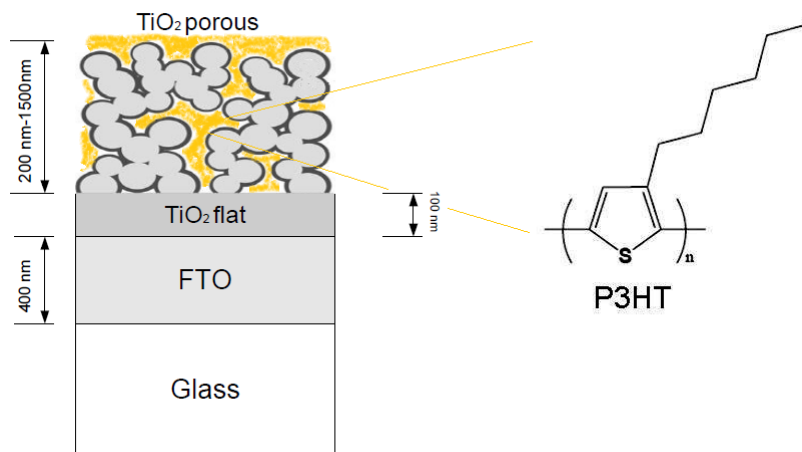


Figura 3.3: Schema di una cella completa al  $\text{TiO}_2$ .

Essa è costituita da uno strato di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, porosità al 60%, il cui spessore, nei campioni avuti a disposizione, varia tra i 200 nm e i 1500 nm. L'ossido mesoporoso è depositato su un sottile strato compatto di  $\text{TiO}_2$  di 100 nm seguito uno strato di vetro fotonico FTO (ossido di stagno drogato con fluoro,  $(\text{SnO}_2:\text{F})$ ) depositato su un substrato di vetro. Il componente organico utilizzato come materiale attivo è il poli(3-esapolitiofene), P3HT; esso viene fatto filtrare all'interno della struttura mesoporosa ed ha il compito di fotogenerare le coppie elettrone-lacuna. Gli elettroni fluiscono verso un elettrodo attraverso l'ossido mentre le buche fluiscono attraverso il polimero verso l'elettrodo opposto.

### 3.2.1 Metodi di preparazione

L'ossido di stagno drogato con fluoro, FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), depositato su uno strato di vetro ( $15 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) viene inciso con polvere di zinco e  $\text{HCl}$  (2 M) per ottenere i traccianti per gli elettrodi. I fogli di FTO vengono successivamente ricoperti con uno strato compatto di  $\text{TiO}_2$  (100nm) attraverso una deposizione

per pirolisi a spruzzo con aerosol a 450 °C, usando l'aria come gas trasportatore.

Il diossido di titanio mesoporoso viene ottenuto tramite l'utilizzo di una pasta  $\text{TiO}_2$  Dyesol standard ( $\approx 20\text{nm}$  di diametro e porosità al 60 %) diluita precedentemente fino a 1:2 e 1:1.35 in etanolo anidrico, mescolata e su cui è stato eseguito un trattamento agli ultrasuoni. La pasta viene quindi prelevata a mano utilizzando un nastro di scotch e depositata sul layer compatto di  $\text{TiO}_2$  ottenendo così uno spessore da 1 a 6  $\mu\text{m}$ . Viene poi eseguito un trattamento termico, regolati gli spessori ed eseguito un bagno in soluzione 15 mM di  $\text{TiCl}_4$ . Dopo un risciacquo in acqua e etanolo, un asciugatura in aria e un ulteriore trattamento termico si ottiene un layer di  $\text{TiO}_2$  poroso avente le caratteristiche sopra citate, ovvero dimensione dei pori media di circa 20 nm e porosità di circa il 60 % [3].

Dopo aver sintetizzato il P3HT [5] una piccola quantità di esso (25 mL), sotto forma di soluzione, viene distribuita sul  $\text{TiO}_2$  poroso e lasciata bagnare il film per 20 s prima del processo di rivestimento per rotazione (spin-coating) che avviene a 1000 giri al minuto in aria per 60 s. I film vengono infine posti in un evaporatore termico dove 150 nm di argento vengono depositati come elettrodi attraverso una maschera ad ombra sotto ultra alto vuoto ( $10^{-6}$  mbar).

### 3.2.2 Caratteristiche di funzionamento

Studi condotti presso i laboratori dell'IIT (Istituto Italiano di Tecnologia) di Milano mostrano che l'efficienza di questo tipo di celle risulta essere piuttosto bassa, ovvero intorno allo 0.5 %. La possibilità però di produrre celle fotovoltaiche ibride a basso costo ha spinto la ricerca a trovare soluzioni in grado di aumentarne le prestazioni.

I laboratori di ricerca dell' IIT hanno recentemente scoperto che, modificando la superficie del  $\text{TiO}_2$  attraverso l'impegno di una molecola facilmente reperibile in commercio e a basso costo come la 4-mercaptopiridina (MP), si è in grado di aumentare l'efficienza della cella. La preparazione prevede di immergere il diossido di titanio mesoporoso, prima dello spin-coating con P3HT, in una soluzione di 4-mercaptopiridina. Successivamente il campione viene lavato in

una sostanza che asporta la 4-mercaptopiridina che non si è legata alla superficie dell'ossido. Una volta asciugato il campione viene trattato come descritto nella sottosezione precedente.

In figura 3.4 si mostrano le caratteristiche elettriche per tre dispositivi, testati sotto AM 1.5 (sezione 3.1), aventi circa  $1 \mu\text{m}$  di spessore di  $\text{TiO}_2$  mesoporoso ( $\text{pTiO}_2$ ) [4].

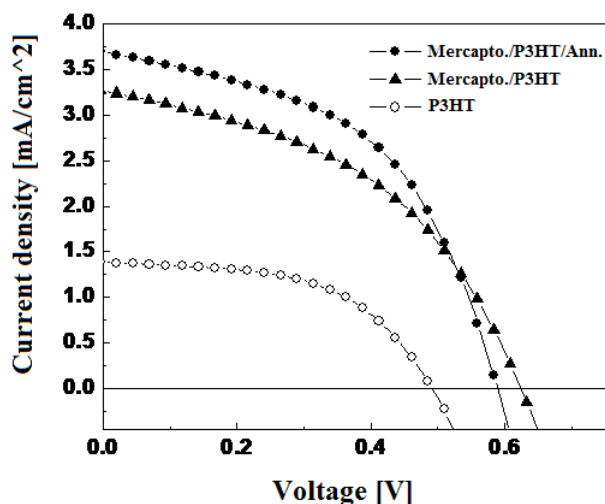


Figura 3.4: Curve J-V per una cella ibrida al  $\text{TiO}_2$  ( $1 \mu\text{m}$  di spessore) e P3HT. Si confrontano le caratteristiche di tre celle: la prima (tondi vuoti) senza trattamento con 4-mercaptopiridina, la seconda (triangoli pieni) con trattamento con 4-mercaptopiridina e la terza (tondi pieni) per cui si è eseguito il trattamento con mercaptopiridina e, successivamente all'infiltrazione del P3HT, un trattamento termico di annealing.[4]

Il profilo delineato dai tondi vuoti rappresenta l'andamento J-V per una cella bagnata con P3HT; il profilo definito dai triangoli pieni rappresenta invece la caratteristica di una cella trattata con 4-mercaptopiridina prima dell'immersione nel P3HT; la linea delinata dai tondi pieni rappresenta infine la caratteristica di una cella che, a seguito di trattamento con 4-mercaptopiridina e infiltrazione di P3HT, ha subito un trattamento termico di annealing (ANN) di un'ora a  $140^\circ\text{C}$ .

Il dispositivo  $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$  mostra una figura di merito tipica dello stato dell'arte attuale con una densità di corrente di corto circuito  $J_{\text{SC}}$  di  $1.55 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,

una tensione di circuito aperto  $V_{OC}$  di 0.49 V, un fill factor FF del 54 % ed un'efficienza di conversione di potenza,  $\eta$ , di 0.4%. Quando l'interlayer viene aggiunto la fotocorrente viene raddoppiata fino a  $3.26 \text{ mA/cm}^2$  insieme con un miglioramento della tensione di circuito aperto che raggiunge il valore di 0.2 V mentre il fill factor è ridotto fino al 45% portando l'efficienza complessiva al 0.95 %. Un ulteriore miglioramento si raggiunge operando un annealing su una cella trattata con 4-mercaptopiridina: la fotocorrente aumenta fino a  $3.67 \text{ mA/cm}^2$  e l'efficienza aumenta sopra l'1 %. In Tabella 3.1 si fornisce un quadro riassuntivo delle caratteristiche di funzionamento delle celle di Figura 3.4.

Le ragioni del miglioramento delle prestazioni delle celle in presenza dell'interlayer di 4-mercaptopiridina possono essere principalmente tre:

1. Miglioramento della generazione di carica presso l'interfaccia;
2. riduzione della ricombinazione di carica;
3. una migliore infiltrazione del polimero all'interno della struttura mesoporosa.

Esistono già evidenze sperimentali che supportano i primi due punti [4]; nel proseguimento del presente lavoro si è posta l'attenzione sul terzo aspetto cercando di capire se la presenza di mercaptopiridina favorisca la penetrazione della plastica all'interno del  $\text{TiO}_2$  poroso.

Tabella 3.1: Parametri di funzionamento delle celle solari al  $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$

| Cella       | $V_{OC}[\text{V}]$ | $J_{SC} [\text{mA} * \text{cm}^{-2}]$ | FF   | $\eta\%$ |
|-------------|--------------------|---------------------------------------|------|----------|
| P3HT        | 0.49               | 1.55                                  | 0.54 | 0.43     |
| P3HT/MP     | 0.62               | 3.26                                  | 0.45 | 0.95     |
| P3HT/MP/ANN | 0.59               | 3.75                                  | 0.51 | 1.13     |

### 3.3 Discussione dei risultati sperimentali

In tabella 3.2, si riporta un elenco delle celle su cui si sono condotti gli esperimenti di spettroscopia positronica. I valori degli spessori sono valori nominali dichiarati a fine processo di produzione.

Tabella 3.2: Tabella dei campioni analizzati e rispettive caratteristiche dove si segnalano gli spessori nominali.

| # Campione | TiO <sub>2</sub> poroso | TiO <sub>2</sub> flat | FTO | Vetro | P3HT | Mercaptopiridina |
|------------|-------------------------|-----------------------|-----|-------|------|------------------|
| 1          | X                       | X                     | X   | X     | ✓    | X                |
| 2          | X                       | ✓                     | ✓   | ✓     | X    | X                |
| 3          | 1.5 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | X    | X                |
| 4          | 1.5 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | X                |
| 5          | 1.5 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | ✓                |
| 6          | 0.8 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | X    | X                |
| 7          | 0.8 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | X                |
| 8          | 0.8 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | ✓                |
| 9          | 0.6 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | X    | X                |
| 10         | 0.6 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | X                |
| 11         | 0.6 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | ✓                |
| 12         | 0.4 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | X    | X                |
| 13         | 0.4 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | X                |
| 14         | 0.4 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | ✓                |
| 15         | 0.2 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | X    | X                |
| 16         | 0.2 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | X                |
| 17         | 0.2 $\mu m$             | ✓                     | ✓   | ✓     | ✓    | ✓                |
| 18         | 0.8 $\mu m$             | X                     | X   | ✓     | X    | X                |
| 19         | 0.8 $\mu m$             | X                     | X   | ✓     | X    | ✓                |
| 20         | 0.8 $\mu m$             | X                     | X   | ✓     | ✓    | X                |
| 21         | 0.8 $\mu m$             | X                     | X   | ✓     | ✓    | ✓                |
| 22A        | 0.8 $\mu m$             | X                     | X   | ✓     | ✓    | ✓                |

Il campione numero 1, preparato appositamente per la caratterizzazione del P3HT, è costituito da un vetro su cui è stato depositato uno strato spesso di plastica; il campione numero 2 è una cella completa priva di strato mesoporoso, preparata per la caratterizzazione del TiO<sub>2</sub> compatto e dello strato di FTO; i campioni dal numero 3 al numero 17 sono celle complete con differenti spessori dell'ossido di titanio poroso e infine i campioni dal numero 18 al 21 sono campioni da laboratorio per lo studio specifico dello strato di TiO<sub>2</sub> poroso,

dell'interazione tra la plastica e l'ossido e del ruolo della 4-mercaptopiridina. La cella 22A ha subito un processo di annealing.

Nella trattazione che segue si andrà a caratterizzare tutti i layers presenti in una cella fotovoltaica del tipo riportato in figura 3.3.

Con lo scopo di caratterizzare i campioni e gli strati che li compongono, si è misurato il parametro  $S$  (sezione 2.2.2) in funzione dell'energia di impiantazione dei positroni. In alcuni casi è stata inoltre misurata la frazione di positronio  $F_{3\gamma}$  (sezione 2.3) e sono stati ricavati risultati di Doppler broadening in coincidenza (sezione 2.2)

### 3.3.1 Caratterizzazione del vetro fotonico FTO

Una cella fotovoltaica completa del tipo mostrato in figura 3.3 risulta un dispositivo complesso per una completa caratterizzazione. Compatibilmente con il parco campioni avuto a disposizione si è cercato di individuare i dispositivi più appropriati da cui trarre parametri di caratterizzazione come gli spessori, i valori della lunghezza di diffusione dei positroni e del parametro  $S$  dei diversi materiali che compongono la cella.

Per caratterizzare il vetro fotonico FTO si è analizzato un dispositivo incompleto composto uno strato compatto di  $\text{TiO}_2$ , uno strato di FTO e un substrato di vetro (campione numero 2 di tabella 3.2, sezione 3.3). L'inclusione di uno strato sottile di  $\text{TiO}_2$  compatto ha permesso anche di avere una caratterizzazione di esso.

Il pannello a) di figura 3.5 raffigura l'andamento del parametro  $S$  del campione in funzione dell'energia di impiantazione dei positroni mentre le curve del pannello b) mostrano la frazione di positroni impiantati, per ogni energia di impiantazione, all'interno di ogni singolo spessore. Come si osserva in figura, per energie di impiantazione comprese tra 7 keV e 10 keV, più del 90% dei positroni sono impiantati e termalizzano nello strato di FTO. Questi profili vengono ricavati sul modello dei profili di impiantazione di Makhov (sezione 1.3.2: fissata l'energia e lo strato di interesse, si ricava la profondità di impiantazione media. In tabella 3.3 si riportano i valori degli spessori, del parametro  $S$  e della lunghezza di diffusione dei positroni del  $\text{TiO}_2$  compatto,

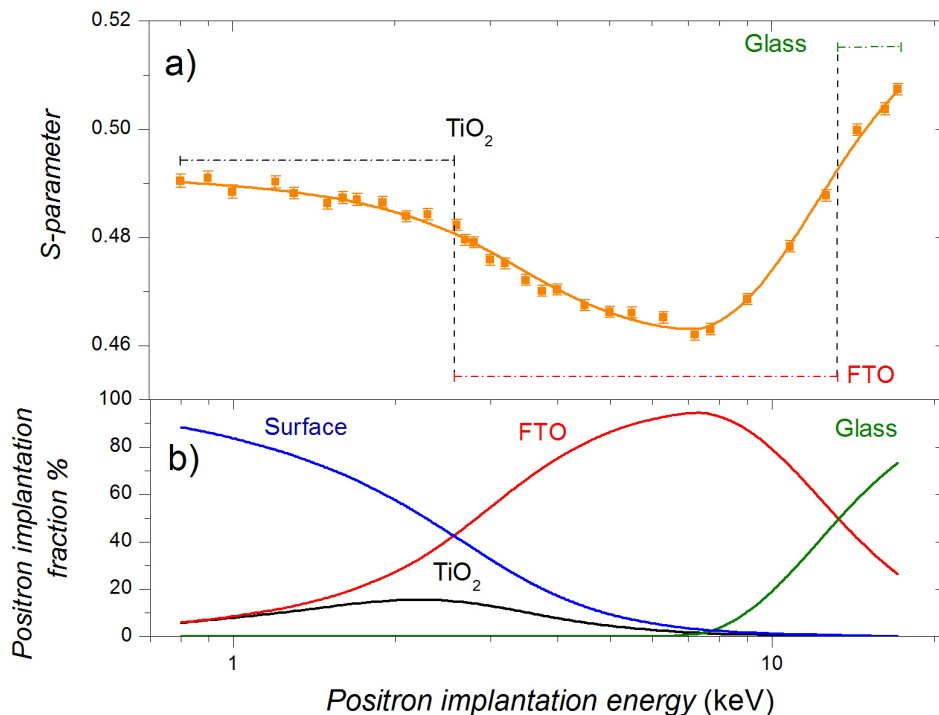


Figura 3.5: In alto: andamento del parametro S per il campione # 1 composto da TiO<sub>2</sub> flat/FTO/Vetro. La linea continua rappresenta un fit (VEPFIT). In basso: frazione di positroni impiantati per ogni strato del campione.

FTO e vetro, ottenuti per mezzo del programma VEPFIT (sezione 2.2.2) che permette di elaborare il modello rappresentato da una linea continua di figura 3.5.

Tabella 3.3: Lunghezza di diffusione dei positroni, parametro S e spessore per TiO<sub>2</sub> flat/ FTO/Vetro. I valori sottolineati sono stati fissati prima di eseguire il fit.

| Materiale      | Lunghezza di diffusione $L_d$ [nm] | Parametro S       | Spessore[nm] |
|----------------|------------------------------------|-------------------|--------------|
| TiO (compatto) | $50 \pm 10$                        | $0.490 \pm 0.005$ | $85 \pm 5$   |
| FTO            | $7 \pm 3$                          | $0.460 \pm 0.005$ | $300 \pm 20$ |
| Vetro          | <u>25</u>                          | <u>0.517</u>      | $\infty$     |

Lo spessore trovato con il fit, caratterizzato da  $\chi^2/f = 1.1$ , per lo strato di TiO<sub>2</sub> compatto è di poco inferiore allo spessore nominale,  $85 \pm 5$  nm in confronto ai 100 nm dichiarati (tabella 3.2). La differenza incrementa per

lo spessore di FTO suggerito dal fit, di  $300 \pm 20$  nm rispetto a 400 nm. I valori fissati per il vetro trovano giustificazione nella sezione successiva mentre i valori ottenuti con questa simulazione consentono di fissare alcuni parametri per l'analisi di un campione contenente più strati.

### 3.3.2 Caratterizzazione del $\text{TiO}_2$ poroso

Per avere una buona caratterizzazione dello strato di  $\text{TiO}_2$  poroso si è scelto come campione di riferimento il campione numero 18 (tabella 3.2 di sezione 3.3) costituito da uno spessore di 800 nm di ossido mesoporoso depositato su un substrato di vetro. L'andamento del parametro S in funzione dell'energia di impiantazione è riportato in figura 3.6 a).

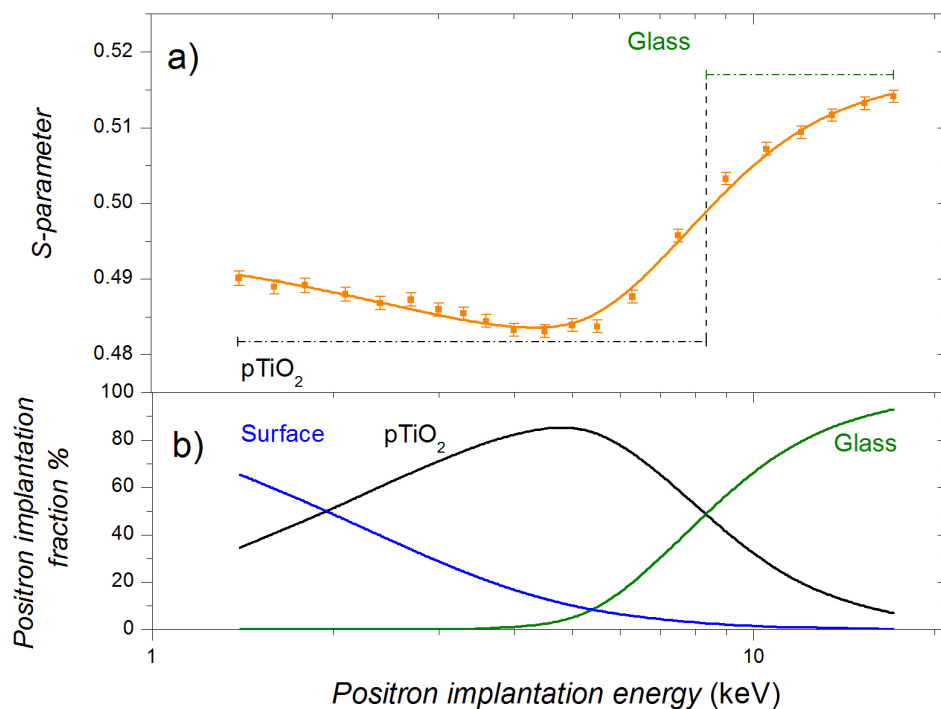


Figura 3.6: In alto: andamento del parametro S per il campione # 1 composto da  $\text{TiO}_2$  poroso(800 nm)/Vetro. La linea continua rappresenta un fit (VEP-FIT). In basso: frazione di positroni impiantati per ogni strato componente il campione.

Nel pannello inferiore della stessa figura, dove viene rappresentata la frazione di positroni impiantati, si osserva che per energie comprese tra 2.5 e 5 keV più dell' 80% dei positroni sono impiantati e termalizzati nello strato poroso. In tabella 3.4 si riportano i valori dello spessore, del parametro S e della lunghezza di diffusione dei due strati ottenuti per mezzo dell'analisi effettuata con il programma VEPFIT ( $\chi^2/f = 0.61$ ).

Tabella 3.4: Lunghezza di diffusione dei positroni, parametro S e spessore per pTiO<sub>2</sub> flat/Vetro

| Materiale         | Lunghezza di diffusione $L_d$ [nm] | Parametro S       | Spessore[nm] |
|-------------------|------------------------------------|-------------------|--------------|
| pTiO <sub>2</sub> | $100 \pm 10$                       | $0.481 \pm 0.005$ | $800 \pm 20$ |
| Vetro             | $25 \pm 5$                         | $0.517 \pm 0.005$ | $\infty$     |

### 3.3.3 Confronto tra ossidi mesoporosi

In figura 3.7 si riporta l'andamento del parametro S in funzione dell'energia di impiantazione dei positroni per tre dispositivi aventi un diverso spessore dell'ossido mesoporoso. Le celle hanno spessore nominale di  $1.5\mu m$ ,  $0.6\mu m$  e  $0.2\mu m$  e corrispondono rispettivamente ai campioni numero 3, 9 e 15 di tabella 3.2 di sezione 3.3. Gli ossidi mesoporosi sono stati depositati su un sottile strato di TiO<sub>2</sub> flat, vetro fotonico e su un substrato di vetro (sezione 3.3.1). In tabella 3.5 si riportano i risultati dei fit per le tre celle ottenuti con l'utilizzo del programma VEPFIT. I fit sono stati impostati utilizzando i parametri ricavati nelle sezioni precedenti; si noti che gli spessori degli ossidi mesoporosi stimati risultano in buon accordo con gli spessori nominale.

Tabella 3.5: Stime degli spessori per le celle di figura 3.7. I valori sottolineati sono stati fissati prima di eseguire il fit.

|              | 0.2 pTiO <sub>2</sub> | 0.6 pTiO <sub>2</sub> | 1.5 pTiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> flat | FTO               | Vetro             |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Spessore[nm] | $183 \pm 20$          | $660 \pm 50$          | $1500 \pm 80$         | <u>100</u>            | <u>400</u>        | $\infty$          |
| $L_d$ [nm]   | <u>100</u>            | <u>100</u>            | <u>100</u>            | <u>50</u>             | <u>7</u>          | <u>25</u>         |
| Parametro S  | $0.481 \pm 0.005$     | $0.481 \pm 0.005$     | $0.481 \pm 0.005$     | $0.490 \pm 0.005$     | $0.460 \pm 0.005$ | $0.517 \pm 0.005$ |
| $\chi^2/f$   | 1.025                 | 1.277                 | 1.002                 |                       |                   |                   |

Dall'osservazione di figura 3.7 si può notare qualitativamente come la tecnica di spettroscopia positronica sia sensibile allo spessore dell'ossido. Per

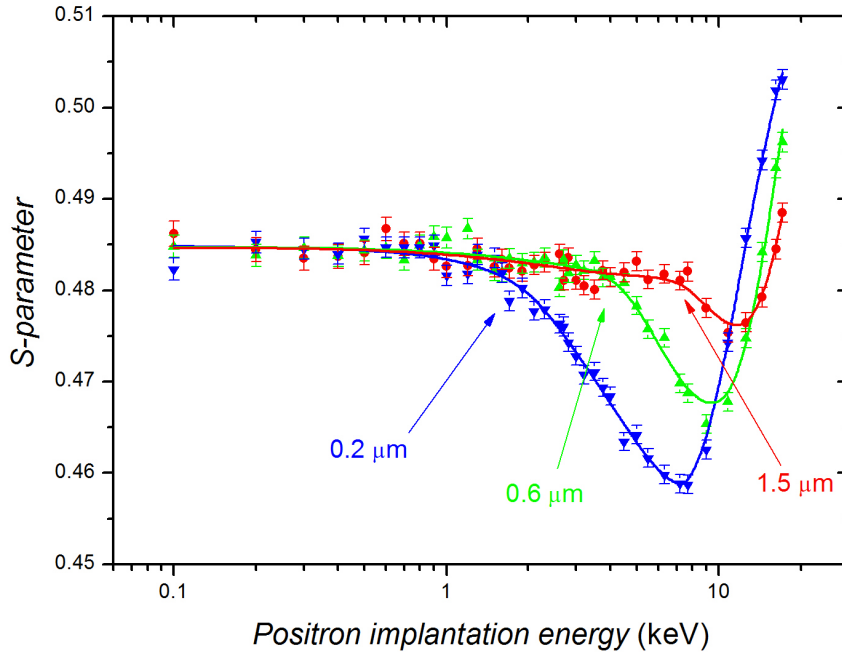


Figura 3.7: Andamento del parametro S per celle dotate di  $\text{TiO}_2$  poroso di spessore 1.5, 0.6 e 0.2  $\mu\text{m}$  (campioni numero 3, 9, 15) depositati su 100 nm di  $\text{TiO}_2$  flat, vetro fotonico (FTO) e il substrato di vetro.

tutti e tre i casi i positroni annichilano inizialmente all'interno dell'ossido, come dimostrano i plateau presenti per basse energie di impiantazione. Quando all'aumentare dell'energia di impiantazione i positroni iniziano ad annichilire all'interno degli strati successivi all'ossido poroso si nota una diminuzione del parametro S che raggiunge i livelli del  $\text{TiO}_2$  compatto e del FTO (sezione 3.3.1) per avere dopo una risalita dovuta alla presenza del substrato di vetro. Coerentemente con i differenti spessori del  $\text{TiO}_2$  poroso dei tre campioni si osserva in figura 3.7 tre differenti energie in corrispondenza delle quali ha termine il pianoro caratteristico dell'ossido. Tali energie aumentano all'aumentare dello spessore e hanno valore circa pari a 1.6 keV, 4.5 keV e 8 keV.

In figura 3.8 vengono visualizzati i profili di impiantazione di Makhov per uno strato di ossido poroso per le tre energie sopra citate. Si osserva che, per ogni energia, una parte minoritaria dei positroni impiantati (a destra delle li-

nee tratteggiate) termalizza nello strato successivo all'ossido. La frazione di positroni che annichila nello strato successivo è responsabile della diminuzione del parametro S di figura 3.7.

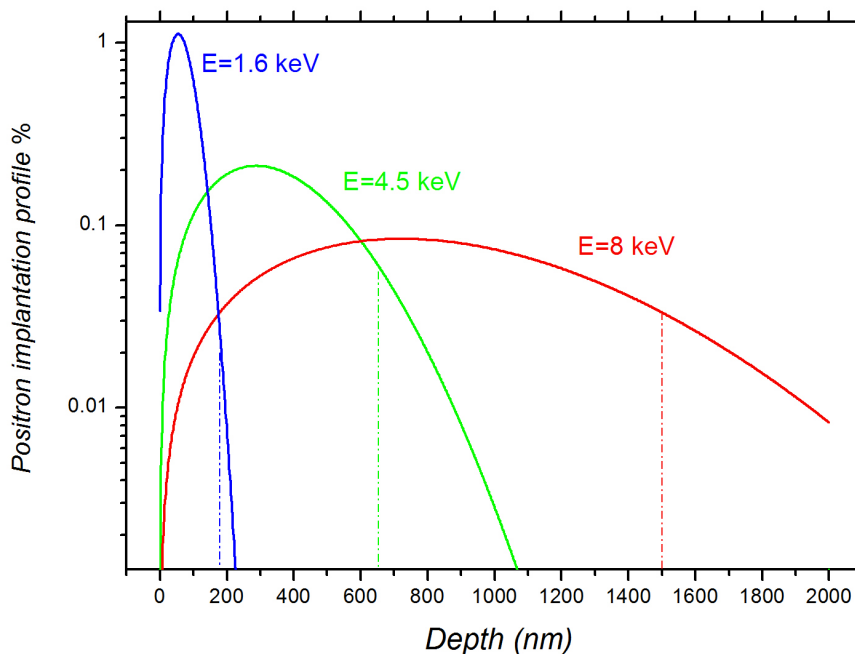


Figura 3.8: Profili di impiantazione per uno strato di  $\text{TiO}_2$  poroso per energie di impiantazione di 1.6 keV, 4.5 keV e 8 keV.

### 3.3.4 Caratterizzazione del P3HT

Per la caratterizzazione del polimero P3HT se ne è analizzato uno strato spesso (infinito dal punto di vista dei positroni del fascio) depositato su un substrato di vetro (campione numero 1, tabella 3.2). In figura 3.9 si riporta l'andamento del parametro S in funzione dell'energia di impiantazione, mentre in tabella 3.6 i risultati ottenuti con VEPFIT.

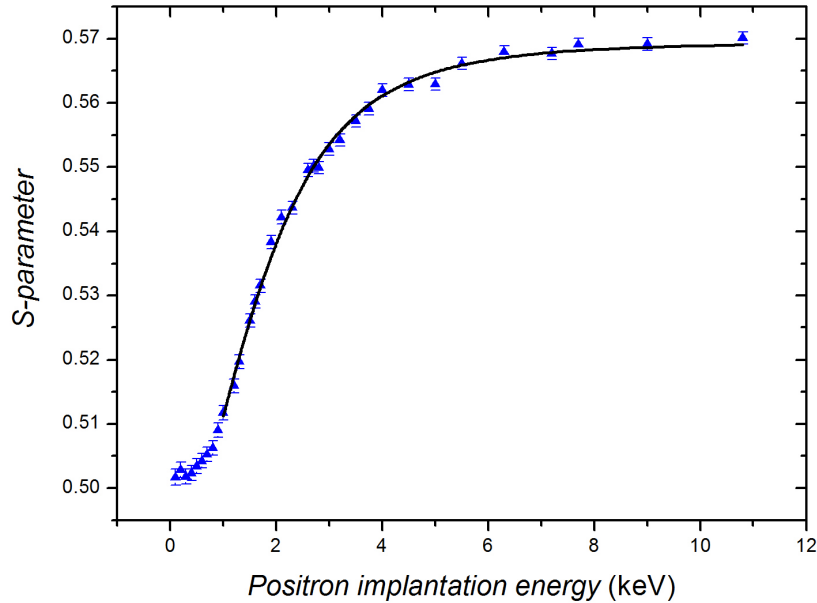


Figura 3.9: Andamento del parametro S per uno strato spesso di P3HT depositato su un substrato di vetro (campione numero 20, tabella 3.2). La linea continua rappresenta un fit ottenuto con VEPFIT.

Tabella 3.6: Stima del parametro S e della lunghezza di diffusione dei positroni per il polimero P3HT.

| Materiale | Lunghezza di diffusione $L_d$ [nm] | Parametro S       |
|-----------|------------------------------------|-------------------|
| P3HT      | $79 \pm 5$                         | $0.570 \pm 0.005$ |

### 3.3.5 Esempio di cella completa con P3HT

In figura 3.10 si riporta il confronto tra una cella completa senza P3HT (simboli rossi) e ed una cella completa con P3HT (simboli blu) aventi entrambe spessore nominale dello strato mesoporoso di  $0.6 \mu\text{m}$  depositati su un film sottile di  $\text{TiO}_2$  compatto, vetro fotonico FTO e infine un substrato di vetro (campioni numero 9 e 10 rispettivamente di tabella 3.2, sezione 3.3). Si noti di come la tecnica di spettroscopia positronica sia molto sensibile alla presenza del P3HT.

Simulazioni con VEPFIT suggeriscono la presenza di un capping layer di

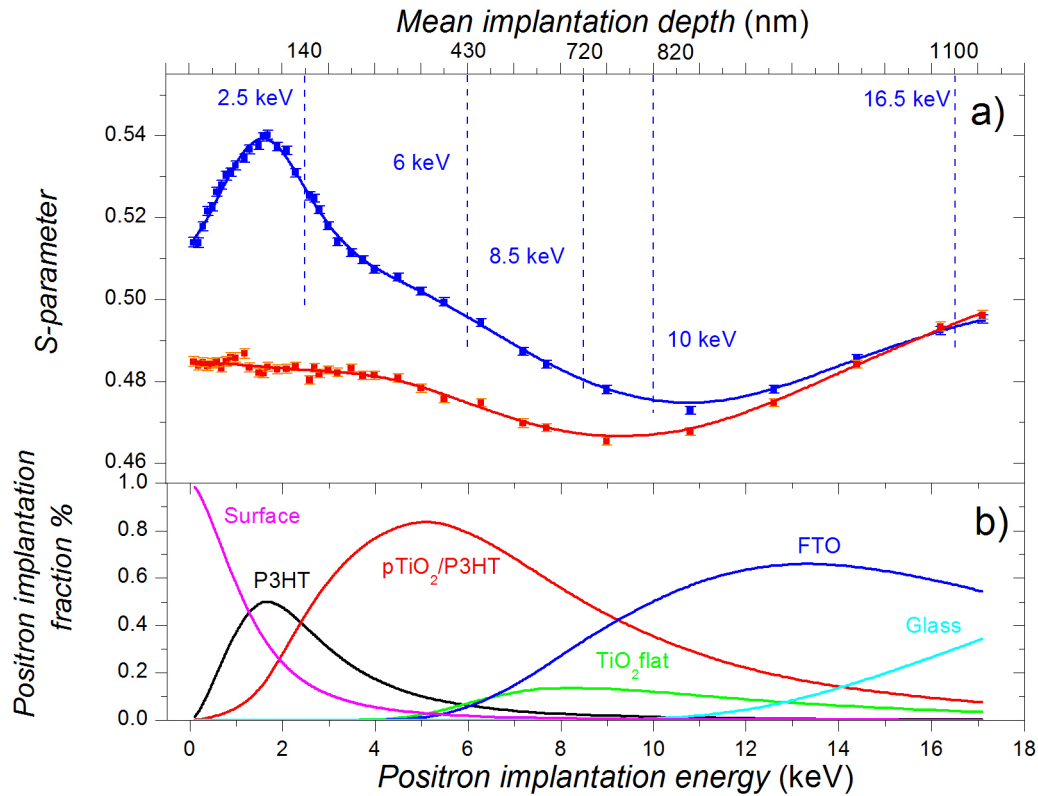


Figura 3.10: In alto: si confronta l'andamento del parametro S per il campione # 9 (simboli rossi) composto da TiO<sub>2</sub> poroso (600 nm) depositato su TiO<sub>2</sub> flat, vetro fotonico e il substrato di vetro con l'andamento del parametro S per il campione # 10, identico al precedente ma con aggiunta di P3HT nella struttura mesoporosa. Le linee continue rappresentano fits (VEPFIT). In basso: frazione di positroni impiantati per ogni strato componente il campione che contiene P3HT (# 10).

plastica di circa 142 nm a cui segue il TiO<sub>2</sub> poroso riempito parzialmente di P3HT. Per identificare la densità e il grado di riempimento di questo strato è stato necessario implementare un processo iterativo che permettesse di ottimizzare il fit. Nell'esempio presentato in figura 3.10 il percentuale di riempimento trovato sarebbe il  $30 \pm 5\%$  del volume libero. Tale valore risulta simile ai valori trovati in letteratura [3] dove si sono indagate le concentrazioni di plastica attraverso XPS e TEM. Il calcolo per la stima della densità è una media delle

densità pesata sul volume occupato, ovvero:

$$\rho_{pTiO_2/P3HT} = \rho_{TiO_2} * v_{TiO_2} + \rho_{P3HT} * v_{P3HT}, \quad (3.1)$$

dove  $\rho_i$  sono le densità dei vari materiali,  $v_{TiO_2}$ , la frazione di volume occupata dall'ossido, in questo caso  $v_{TiO_2} = 0.4$  e infine  $v_{P3HT}$  la frazione di volume occupata dalla plastica,  $v_{P3HT} = 0.6 * 0.3 = 0.18$ . In tabella 3.7 si riportano i valori ottenuti con VEPFIT.

Tabella 3.7: Stima della lunghezza di diffusione, del parametro S e dello spessore dello strato di P3HT e del pTiO<sub>2</sub>/P3HT per la cella di Figura 3.10.

| Strato                  | Lunghezza di diffusione $L_d$ [nm] | Parametro S       | Spessore [nm] |
|-------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------|
| P3HT                    | $52 \pm 5$                         | $0.572 \pm 0.005$ | $126 \pm 10$  |
| pTiO <sub>2</sub> /P3HT | $60 \pm 5$                         | $0.497 \pm 0.003$ | $656 \pm 10$  |

Il valore della lunghezza di diffusione del P3HT trovato con questo fit è sensibilmente minore di quello trovato nella sezione 3.3.4 di  $79 \pm 5nm$ . Questa differenza è dovuta presumibilmente alla differenza di trattamento che le plastiche hanno subito. Il campione qui analizzato ha infatti subito uno spin-coating che potrebbe portare ad un maggiore volume libero all'interno delle catene polimeriche. Dato che il parametro S non cambia, i nuovi volumi liberi potrebbero essere carichi positivamente. Questo effetto produce una diminuzione della lunghezza di diffusione non alterando il valore del parametro S.

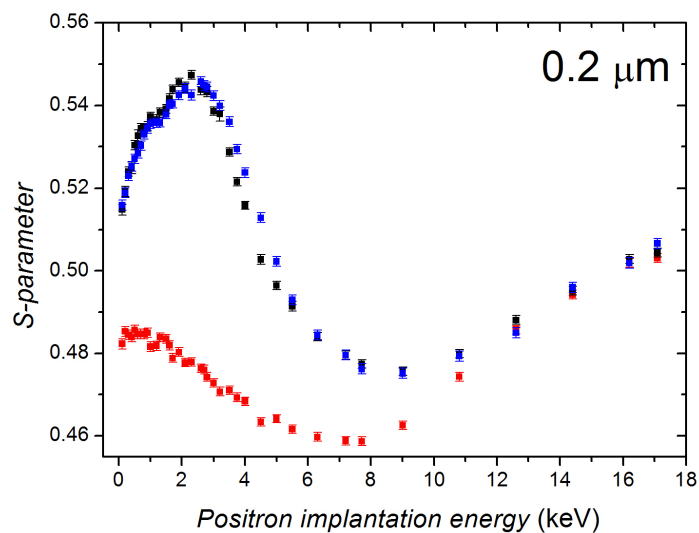
In figura 3.10 in basso si mostrano le percentuali di positroni impiantati nei vari layers in funzione dell'energia calcolati secondo i profili di Makhov (si veda 1.3.2). Un singolo profilo mostra quindi la percentuale di positroni termalizzati, per quel determinato layer, in funzione dell'energia di impiantazione. Ne consegue che il secondo grafico di figura 3.10 fornisce un'indicazione su quale layer si stia indagando ad energia fissata. Si noti che la percentuale prevista per uno strato ad una certa energia non corrisponde necessariamente alla percentuale di positroni effettivamente annichilanti in quello spessore, poichè essi successivamente percorreranno un tratto in media pari alla lunghezza di diffusione relativa di quel materiale.

### 3.3.6 Effetto dell'interlayer in celle complete

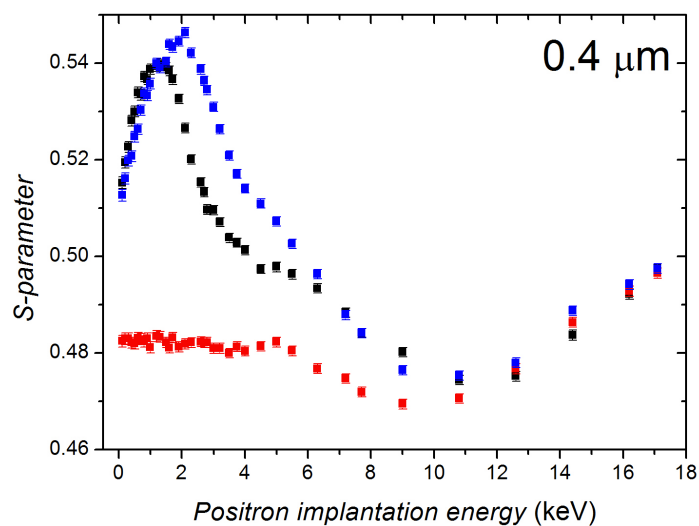
E' stato svolto un primo studio riguardante l'effetto dell'interlayer, la 4-mercaptopiridina (MP)(sezione 3.2.2 e 3.2.1), che forma un monolayer sulla superficie del  $\text{TiO}_2$  poroso. I campioni presentati sono i campioni aventi spessore del  $\text{TiO}_2$  poroso compresi tra  $0.2 \mu\text{m}$  e  $0.8\mu\text{m}$ . Questi ossidi sono stati depositati su uno strato di  $\text{TiO}_2$  flat, vetro fotonico FTO e un substrato di vetro. Nelle figure 3.11(a) e 3.11(b) le curve rappresentate con simboli rossi sono relative a celle dotate semplicemente di  $\text{TiO}_2$  poroso, le curve connotate con simboli neri celle con ossido e P3HT mentre le restanti con simboli blu celle con P3HT trattate in precedenza con 4-mercaptopiridina.

In figura 3.11(a) si presentano i campioni con spessore di  $0.2\mu\text{m}$  (numero 15, 16, 17 di tabella 3.2 di sezione 3.3). In questo specifico caso l'effetto dell'interlayer sembra essere lieve o assente, non si possono infatti quasi distinguere la curva costituita dai simboli blu rispetto a quella formata dai simboli neri. Una spiegazione può essere che, essendo lo strato di  $\text{TiO}_2$  poroso di solamente  $0.2\mu\text{m}$ , la plastica ricopre buona parte della superficie interna indipendente che ci sia o meno la 4-mercaptopiridina legata alla superficie dell'ossido.

In figura 3.11(b) si trovano gli andamenti per le celle con spessore di  $\text{TiO}_2$  poroso di  $0.4 \mu\text{m}$  (numero 12, 13 e 14 di tabella 3.2 di sezione 3.3). A differenza del caso precedente l'effetto della 4-mercaptopiridina si manifesta con un incremento del parametro S in corrispondenza della zona dell'ossido mesoporoso. L'effetto di incremento del parametro S in corrispondenza dello strato di ossido mesoporo di figura 3.11(b) è presente, con differenti intensità, anche nei grafici 3.12(a) e 3.12(b) dove si riportano i risultati dei campioni di  $\text{TiO}_2$  poroso di  $0.6\mu\text{m}$  e  $0.8\mu\text{m}$  (numero 9, 10, 11 e numero 6, 7, 8 rispettivamente di tabella 3.2 di sezione 3.3).

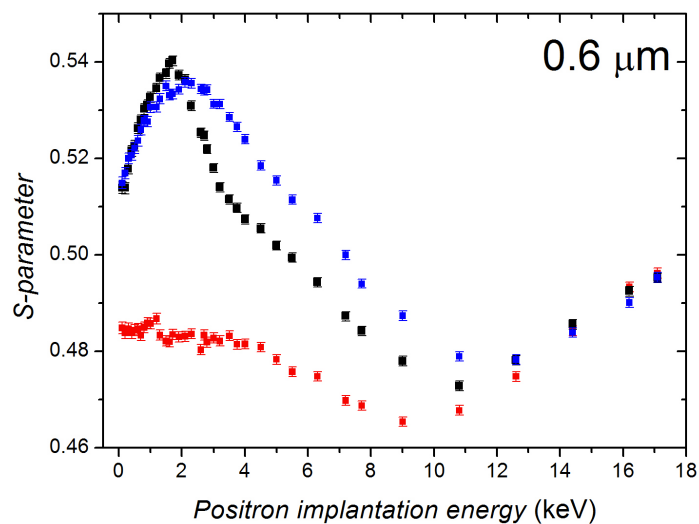


(a)

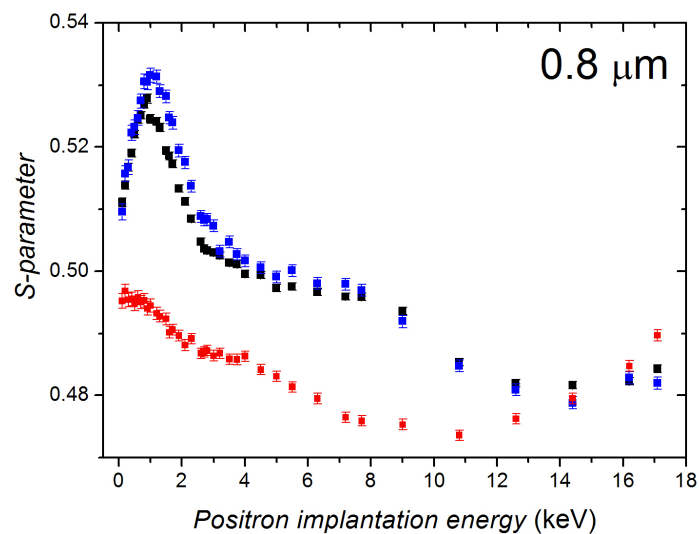


(b)

Figura 3.11: Parametro S per celle aventi spessori di  $\text{TiO}_2$  poroso di  $0.2 \mu\text{m}$  (a) e  $0.4 \mu\text{m}$  (b). Simboli blu per campioni trattati con 4-mercaptopiridina e infiltrati con P3HT, simboli neri per campioni infiltrati con P3HT e simboli neri per campioni privi di P3HT (# 15, 16,17 e # 12, 13 e 14 di tabella 3.2).



(a)



(b)

Figura 3.12: Parametro S per celle aventi spessori di  $\text{TiO}_2$  poroso di  $0.6 \mu\text{m}$  (a) e  $0.8 \mu\text{m}$  (b). Simboli blu per campioni trattati con 4-mercaptopiridina e infiltrati con P3HT, simboli neri per campioni infiltrati con P3HT e simboli neri per campioni privi di P3HT (# 9, 10, 11 e # 6, 7, 8 di tabella 3.2)

L'effetto dell'interlayer è notevole. Nelle zone dell'ossido  $\text{TiO}_2$  poroso parzialmente riempito si innalzano le distribuzioni dove presente la 4-mercaptopiridina (simboli blu rispetto a simboli neri). Questo effetto potrebbe essere dovuto a due effetti:

1. la presenza dell'interlayer innalza il valore del parametro S;
2. un maggior riempimento di P3HT nello strato mesoporoso.

A continuazione, sottosezioni 3.3.7 e 3.3.8, si presenteranno ulteriori misure in grado di chiarire il nesso tra il grado di riempimento e la presenza della 4-mercaptopiridina.

### 3.3.7 Effetto dell'interlayer in celle da laboratorio

Successivamente ai risultati sperimentali della sezione 3.3.6 si è voluto approfondire l'effetto che ha il monolayer di 4-mercaptopiridina (MP) sull'infiltrazione del P3HT nell'ossido mesoporoso. Per rispondere a tale quesito si è proceduto per gradi cercando inizialmente di capire se la spettroscopia di annichilazione positronica fosse sensibile alla presenza dell'interlayer. Sono state quindi condotte misurazioni del parametro S e della frazione di positronio  $F_{3\gamma}$  (sezione 2.3) su due appositi campioni composti da uno strato di 800 nm di  $\text{TiO}_2$  poroso su un substrato di vetro. L'unica differenza tra queste due celle prive di FTO e  $\text{TiO}_2$  compatto risiede nel trattamento con 4-mercaptopiridina eseguito solamente per una di esse.

In riferimento alla tabella 3.2 di sezione 3.3 del presente capitolo i campioni analizzati sono i numeri 18 e 19. Nel riquadro inferiore di figura 3.13 si confrontano gli andamenti del parametro S. Ad alta energia di impiantazione il parametro S di entrambi gli ossidi tende al valore asintotico del vetro. Risulta evidente che i positroni siano sensibili alla presenza della 4-mercaptopiridina e il risultato è un innalzamento del parametro S dello strato di  $\text{TiO}_2$  poroso ricoperto dal monolayer rispetto a quello privo. Questo risultato evidenzia che i positroni sono sensibili ai difetti presenti nella superficie porosa del  $\text{TiO}_2$ . Se quindi, in riferimento ai grafici 3.11(b), 3.12(a), 3.12(b), si sarebbe potuto supporre un maggior riempimento in presenza della mercaptopiridina, alla luce di

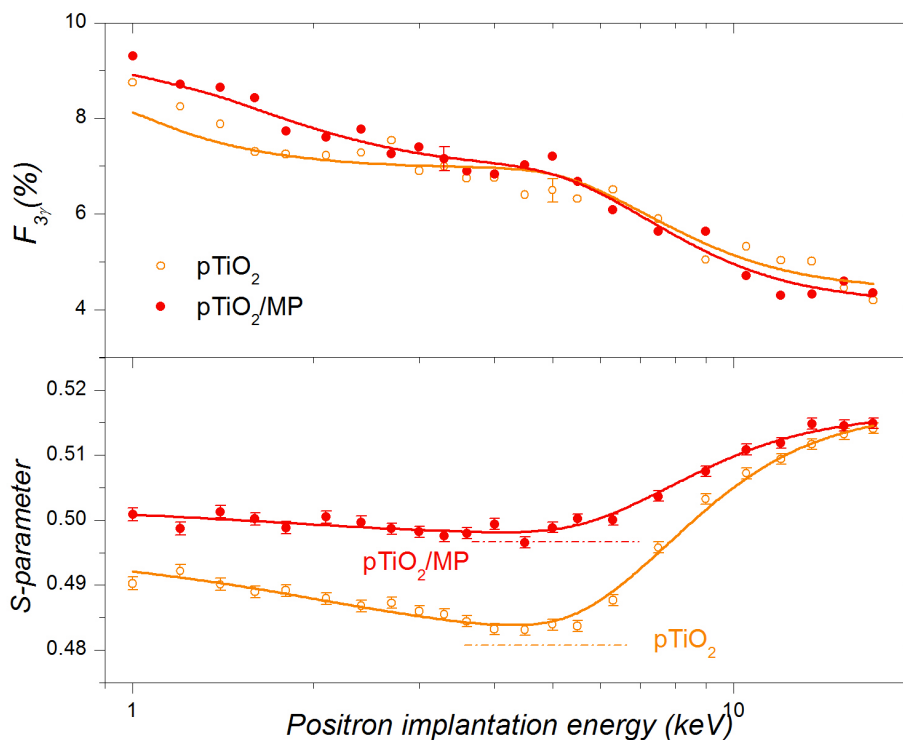


Figura 3.13: In alto: frazione di positronio  $F_{3\gamma}$ . In basso: parametro S. I due campioni misurati sono costituiti da uno strato di 0.8 micrometri di TiO<sub>2</sub> poroso su un substrato di vetro (campioni numero 18 e 19 di tabella 3.2). I simboli in rosso fanno riferimento ad un campione preparato con 4-mercaptopiridina.

questi ulteriori risultati è necessario pensare, almeno, ad una concomitanza di fattori. Si intende cioè che una variazione del parametro S può essere dovuta sia ad una maggior concentrazione della plastica nell'ossido sia all'effetto della mercapto sull'ossido stesso.

Un'analisi condotta con VEPFIT (sezione 2.2.2) ha evidenziato inoltre che l'aggiunta del monolayer produce una diminuzione della lunghezza di diffusione del positrone all'interno dell'ossido. In tabella 3.8 si riportano i parametri significativi ottenuti con VEPFIT.

Nel riquadro superiore di figura 3.13 si riporta la frazione di positronio  $F_{3\gamma}$ . All'interno dell'ossido (basse energie di impiantazione) la produzione è elevata ed è circa il 7%, tendendo a un plateau fino a 5 keV, mentre all'aumentare

Tabella 3.8: Valori del parametro S e della lunghezza di diffusione dell' $\text{TiO}_2$  e dell' $\text{TiO}_2$  con 4-mercaptoridina.

| Campione              | S                 | $L_{\text{diff}}$ |
|-----------------------|-------------------|-------------------|
| pTiO <sub>2</sub>     | $0.482 \pm 0.002$ | $90 \pm 5$        |
| pTiO <sub>2</sub> /MP | $0.497 \pm 0.002$ | $75 \pm 5$        |

dell'energia, quando i positroni iniziano a annichilire nel vetro, la produzione diminuisce notevolmente. Entro l'errore sperimentale non si notano differenze per i due campioni

Eseguite queste misurazioni si è studiato l'effetto della 4-mercaptopiridina in presenza di P3HT. Sono stati infatti misurati parametro S e frazione  $F_{3\gamma}$  di positronio per tre differenti celle composte da pTiO<sub>2</sub>/P3HT, pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT e pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT/ANN. In riferimento a tabella 3.3 di sezione 3.3 le celle sono le numero 20, 21 e 22A. Nella cella pTiO<sub>2</sub>/P3HT è stata semplicemente fatta infiltrare il P3HT per spin-coating sulle pareti dell'ossido; il campione pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT è stato invece preparato con 4-mercaptopiridina prima della copertura con plastica; il campione pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT/ANN la terza infine ha subito un processo di annealing (1 h a 140 °C) dopo essere stata trattata con 4-mercaptopiridina e P3HT. Tutte e tre le celle, così come per quelle appena discusse, hanno uno strato di 800 nm di TiO<sub>2</sub> poroso depositato su un substrato di vetro e ognuna di esse rappresenta uno step nella produzione della cella più efficiente di sezione 3.2.2 In figura 3.14 si riportano i risultati sperimentali ottenuti.

Tabella 3.9: Parametri dei fit eseguiti con VEPFIT per le celle di Figura3.14

|                                |                              | P3HT <sub>cap</sub> | 1 <sup>st</sup> layer | 2 <sup>nd</sup> layer |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| pTiO <sub>2</sub> /P3HT        | S                            | $0.568 \pm 0.003$   | $0.567 \pm 0.003$     | $0.487 \pm 0.003$     |
|                                | $L_{\text{diff}}[\text{nm}]$ | $18 \pm 05$         | $22 \pm 3$            | $60 \pm 10$           |
| pTiO <sub>2</sub> /MP/P3HT     | S                            | $0.569 \pm 0.003$   | $0.557 \pm 0.003$     | $0.510 \pm 0.003$     |
|                                | $L_{\text{diff}}[\text{nm}]$ | $21 \pm 5$          | $24 \pm 3$            | <u>60</u>             |
| pTiO <sub>2</sub> /MP/P3HT/ANN | S                            | $0.569 \pm 0.003$   | $0.557 \pm 0.003$     | $0.510 \pm 0.003$     |
|                                | $L_{\text{diff}}[\text{nm}]$ | $20 \pm 5$          | $23 \pm 3$            | <u>60</u>             |

Nel riquadro a) di figura 3.14 sono presenti gli andamenti del parametro S in funzione della profondità media di penetrazione. Si noti che i profili per

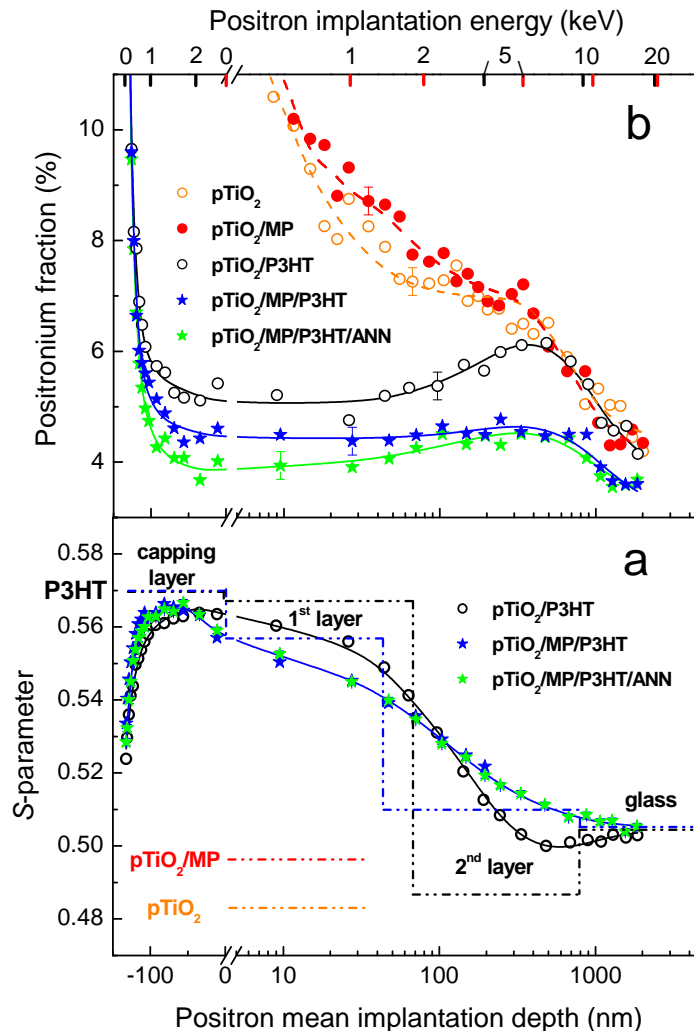


Figura 3.14: a) Parametro S per celle aventi spessore dell'ossido poroso di 800 nm depositato su un substrato di vetro. I tondi vuoti sono relativi ad una cella con P3HT, i simboli blu ad una cella con P3HT trattata con 4-mercaptopiridina e i simboli verdi ad una cella con P3HT e 4-mercaptopiridina che ha subito un processo di annealing. b) Frazione di positronio  $3\gamma$ . Si utilizza la stessa simbologia per il riquadro a). In aggiunta, i simboli rossi fanno riferimento ad una cella senza P3HT e senza 4-mercaptopiridina, i tondi vuoti invece ad una celle senza P3HT ma trattata con 4-mercaptopiridina.

i campioni con pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT e pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT/ANN, senza e con an-

nealing, rispettivamente sono praticamente identici entro l'errore sperimentale. Le linee che attraversano i dati sperimentali del parametro S sono il risultato di fit calcolati utilizzando un modello VEPFIT a quattro strati, ovvero: un capping layer di P3HT di  $130 \pm 20\text{nm}$ , due films di  $\text{TiO}_2$  poroso parzialmente riempiti con P3HT e infine un substrato di vetro. Il primo layer di ossido è uno strato sottile dello spessore di circa 70 e 45 nm rispettivamente, per il campione con unicamente P3HT ( $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$ ) e per i restanti due con MP ( $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}$  e  $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}/\text{ANN}$ ). Il secondo è uno strato spesso di circa 750 nm contenente meno plastica rispetto al primo. Quindi lo spessore dell'ossido poroso risulta essere di  $800 \pm 40$  nm per tutti i campioni. Le linee orizzontali e verticali tratteggiate rappresentano lo spessore e i valori dei parametri S dei vari strati e si riportano anche i valori asintotici del P3HT (sezione 3.3.4) e del  $\text{pTiO}_2$  e  $\text{pTiO}_2/\text{MP}$  mostrati in figura 3.13. Si noti che per la scala orizzontale la profondità media di impiantazione positronica è stata traslata per i tre campioni contenenti P3HT: lo zero rappresenta la superficie del  $\text{TiO}_2$  poroso e i valori negativi corrispondono al capping layer di plastica. In tabella 3.9 si riportano i valori delle lunghezze di diffusione dei positroni e i valori dei parametri S. Si noti che i valori delle lunghezze di diffusione del capping layer sono inferiori rispetto a quelli trovati per il campione di sezione 3.3.5 (circa 50 nm). Questa differenza è spiegabile se si considera il fatto che per le due plastiche sono state diluite in modo diverso (differenti concentrazioni del solvente) [4].

Il riquadro b) di figura 3.14 mostra la frazione  $F_{3\gamma}$  prodotta nei tre campioni con P3HT comparata alle frazioni già mostrate in figura 3.13 senza P3HT. Gli andamenti della produzione di positronio per i campioni dotati di plastica ( $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$ ,  $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}$  e  $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}/\text{ANN}$ ) in genere precipitano rapidamente e raggiungono un plateau che si estende dal capping layer fino al primo layer composto da ossido mesoporoso e P3HT (45-70 nm). E' evidente che la presenza di P3HT diminuisce la produzione di positronio. I risultati del campione con  $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$  mostrano un picco per una profondità media di 400 nm con il raggiungimento di un livello di produzione pari rispetto a quello delle celle senza plastica. I risultati invece per le celle con 4-mercaptopiridina mostrano un'inferiore produzione di positronio e un modesto,

se non inesistente, incremento nella zona più profonda dell'ossido. C'è una leggera differenza a bassa profondità della frazione di positronio tra i campioni senza e con annealing con (pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT, pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT/ANN) che potrebbe essere motivata da un riordino delle catene polimeriche con conseguente riduzione del volume libero dopo l'annealing.

Si noti che nell'asse delle ascisse superiore viene indicata l'energia di impiantazione con due colori diversi delle tacche: rosse per i campioni senza plastica e nere per i restanti.

Dal confronto tra il pannello a) e il pannello b) di figura 3.14, si può trarre la seguente conclusione:

- Il monolayer di 4-mercaptopiridina favorisce l'infiltrazione della plastica nello strato più profondo dell'ossido che tende a ricoprire la superficie dei grani del TiO<sub>2</sub>.

Questa affermazione trova giustificazione nelle seguenti considerazioni:

1. Il parametro S per i campioni pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT e pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT/ANN è maggiore nel secondo layer rispetto al campione con solo P3HT. Inoltre la differenza è maggiore rispetto alla differenza di valore del parametro S che intercorre tra ossido e ossido con 4-mercaptopiridina (linee tratteggiate in rosso e arancione in Figura 3.14).
2. La frazione di positronio  $3\gamma$  per il campione di pTiO<sub>2</sub>/MP/P3HT non varia con la profondità (almeno fino al vetro) sebbene il valore del parametro S indichi una presenza di maggior plastica nel primo strato. Le due possibili ragioni per la riduzione della formazione di Ps sono: i) riduzione dello spazio vuoto e ii) inibizione e/o quenching di positronio dovuto a un cambiamento dell'intorno chimico del luogo di annichilazione[7].

Per approfondire sull'effetto della MP nel riempimento del P3HT e fornire dati quantitativi si è fatto ricorso alla tecnica positronica maggiormente sensibile alla chimica del materiale indagato, ovvero la spettroscopia Doppler in coincidenza. I risultati di questa analisi vengono presentati nella prossima sezione.

### 3.3.8 Analisi Doppler in coincidenza

Si sono effettuate misurazioni di spettroscopia Doppler in coincidenza (sezione 2.2). Queste misure sono particolarmente sensibili all'interno chimico dove i positroni annichilano e permettono di stimare il grado di riempimento del P3HT all'interno del  $\text{TiO}_2$  poroso. Sono state effettuate due tipi di misurazioni: i) misure per la determinazione dei riferimenti necessari per l'analisi, ii) misure all'interno delle celle porose  $\text{TiO}_2$  riempito con P3HT. I campioni per i

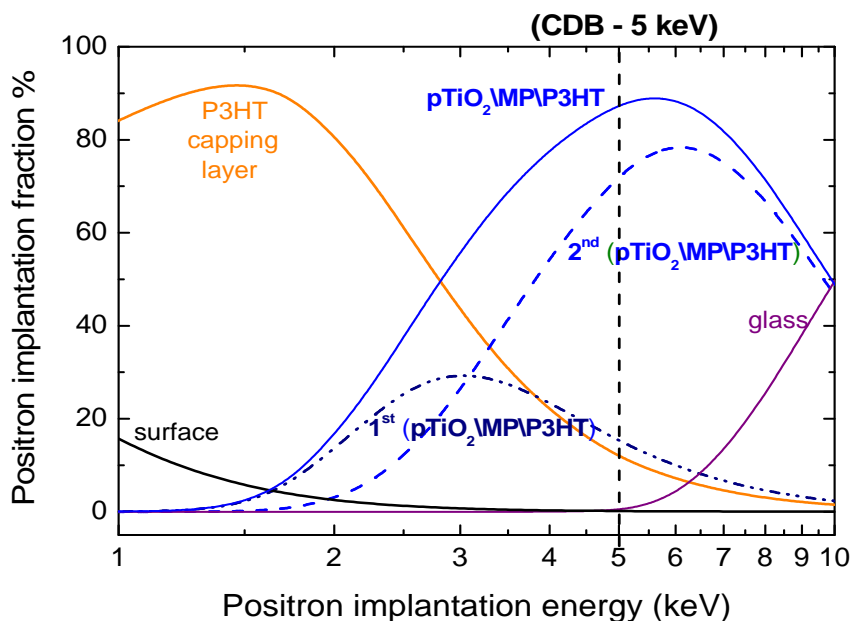


Figura 3.15: Frazione di impiantazione di positronio in funzione dell'energia di impiantazione dei positroni. Le curve indicano le percentuali di positroni che sono impiantate e termalizzate ad ogni energia. La linea verticale tratteggiata rappresenta l'energia di impiantazione usata per lo studio del campione  $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}$ .

riferimenti sono stati: un campione di  $\text{TiO}_2$  poroso di 800 nm depositato su un substrato di vetro (sezione 3.3.2) per il riferimento dell'ossido ( $\text{pTiO}_2$ ); un campione di ossido di titanio mesoporoso trattato con 4-mercaptopiridina di

800 nm deposto su un substrato di vetro (sezione 3.3.7), per il riferimento di ossido con 4-mercaptopiridina (pTiO<sub>2</sub> /MP); uno strato spesso di P3HT compatto (sezione 3.3.4) su un substrato di vetro per il riferimento della plastica. I campioni con l'ossido riempito sono stati: un campione di 800 nm di TiO<sub>2</sub> poroso rivestito da uno strato di P3HT attraverso spin-coating depositato su un substrato di vetro (sezione 3.3.7, pTiO<sub>2</sub> /P3HT) e un campione identico ma trattato con 4-mercaptopiridina (sezione 3.3.7, pTiO<sub>2</sub> /MP/P3HT). Le energie scelte per le misurazioni (si ricorda che una misurazione in coincidenza viene fatta a energia del fascio costante) sono 4 keV per il pTiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/MP, 9 keV per il P3HT e infine 5 keV per il TiO<sub>2</sub>/P3HT e TiO<sub>2</sub>/MP/P3HT. La scelta di quest'ultima energia è nata da un compromesso come evidente da figura 3.15, dove si evidenzia che per l'energia scelta più dell'87% di positroni annichilano all'interno del film poroso contenente P3HT mentre circa il 13% annichilano nel capping layer. L'energia scelta è la massima energia che permette di evitare il contributo del vetro, che risulta inferiore al 0.5%.

Figura 3.16 mostra la distribuzione CDB dei materiali studiati. Un'altra possibile rappresentazione è mostrata in figura 3.17 sotto la forma di una differenza relativa al riferimento, in questo caso il TiO<sub>2</sub> poroso (pTiO<sub>2</sub>). Tramite questa rappresentazione l'effetto del trapping di positroni è immediatamente visibile come deviazione dalla linea orizzontale, il riferimento dell'ossido mesoporoso. Questa rappresentazione possiede il vantaggio di aumentare i dettagli dello spettro  $\rho$  nelle code a bassa intensità e quindi ad alto momento. Sono presentate la distribuzione di P3HT e dell'ossido poroso che contiene MP (pTiO<sub>2</sub>/MP). Per entrambe le distribuzioni si osservano due effetti: a) un innalzamento della densità degli elettroni di valenza rispetto al riferimento, che porta a un restringimento della parte centrale della distribuzione di momento, e b) la riduzione della sovrapposizione della funzione d'onda dei positroni con gli elettroni di core degli atomi, che riduce l'intensità relativa dello spettro CBD per alti momenti. Ad alto momento le distribuzioni sono negative rispetto al riferimento. Questo effetto è fondamentalmente dovuto all'influenza degli elettroni 3d del Ti e del TiO<sub>2</sub> poroso. La distribuzione di momento dipende dalla struttura elettronica degli elementi studiati [9] [10]. Questi effetti sono altamente evidenti per la distribuzione di P3HT.

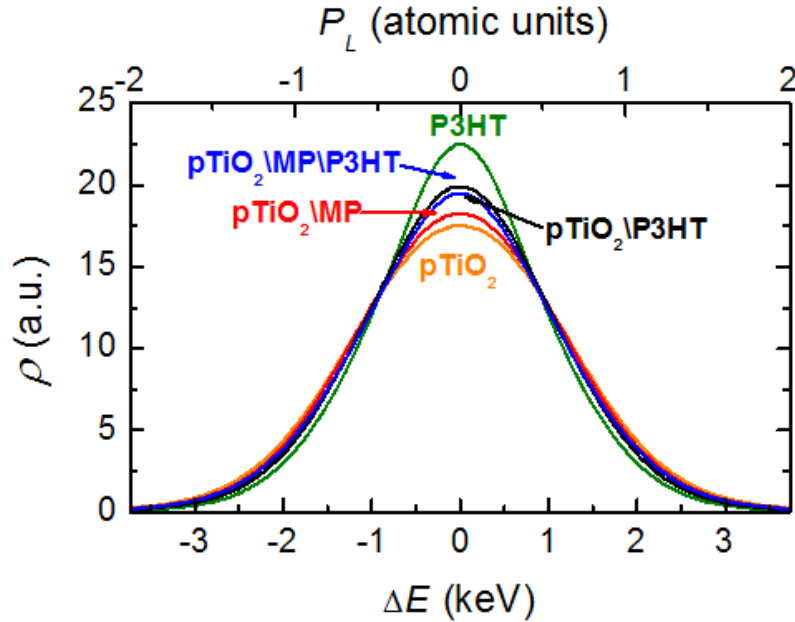


Figura 3.16: Distribuzione di momento della radiazione di annichilazione nei materiali studiati.  $\Delta E$  è la deviazione rispetto all'energia di 511 keV corrispondente alla massa in arresto dell'elettrone o positrone.

Le distribuzioni di momento CBD dei campioni di riferimento rappresentano un segno distintivo ben differenziato per caratterizzare ogni materiale all'interno delle celle del prototipo solare.

I risultati ottenuti all'interno dei campioni  $pTiO_2/P3HT$  e del  $pTiO_2/MP/P3HT$  sono rappresentati con simboli tondi vuoti e stelle piene (figura 3.17), è evidente che tali distribuzioni sono differenti.

Con lo scopo di ottenere il contributo quantitativo del P3HT in ogni campione, è stato realizzato un fit di combinazioni lineari utilizzando la distribuzione di momento dei campioni di riferimento. Le linee continue che percorrono i punti sperimentali nella figura 3.17 rappresentano questo fit di combinazione lineare in accordo con l'equazione:

$$\rho = w\rho_{P3HT} + (1 - w)\rho_{TiO_2P}^* \quad (3.2)$$

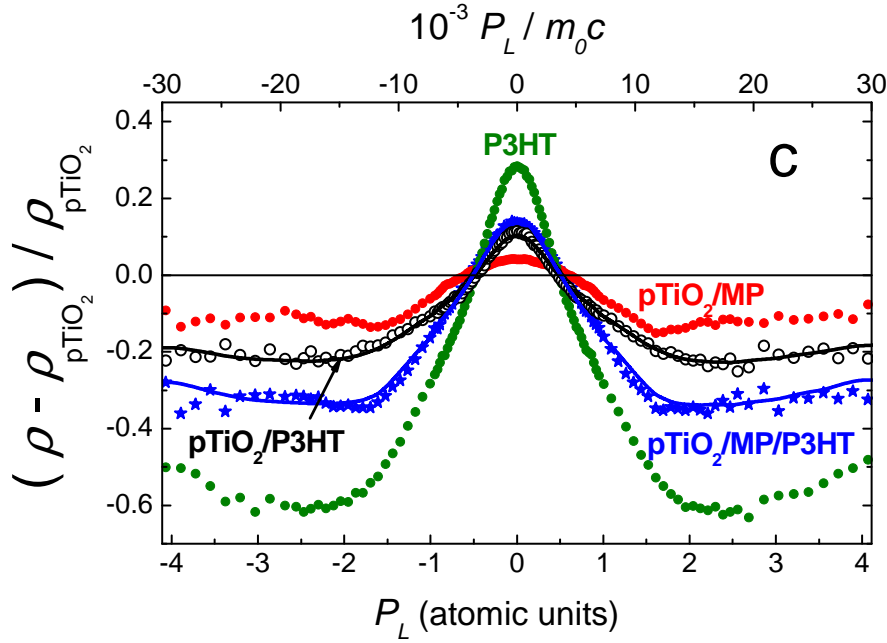


Figura 3.17: Spettri CDB della distribuzione di momento della radiazione di annichilazione relativa ad uno spettro di riferimento di  $\text{TiO}_2$  poroso. Risultati del P3HT contenuto nell'ossido mesoporoso con e senza 4-mercaptopiridina sono mostrati assieme agli spettri dei due riferimenti: P3HT e  $\text{pTiO}_2/\text{MP}$ . Le linee attraverso i dati sperimentali sono calcolate utilizzando una combinazione lineare degli spettri di riferimento.

dove  $w$  è il peso del contributo del P3HT,  $\rho_{\text{P3HT}}$  e  $\rho_{\text{pTiO}_2}^*$  sono le distribuzioni di momento di P3HT e dell'ossido poroso  $\text{TiO}_2$  rispettivamente. Si noti che  $\rho_{\text{pTiO}_2}^*$  differisce dai campioni di  $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$  ( $\rho_{\text{pTiO}_2}^* = \rho_{\text{pTiO}_2}$ ) e  $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}$  ( $\rho_{\text{pTiO}_2}^* = \rho_{\text{pTiO}_2/\text{MP}}$ ).

Per ogni caso è stata utilizzato l'ossido di riferimento con e senza MP, a seconda che il campione contenga o meno questo elemento. Il processo di fitting riproduce i risultati sperimentali a basso e ad alto momento e attribuisce a  $w$  i valori di  $0.37 \pm 0.02$  e  $0.44 \pm 0.03$  nei campioni di  $\text{pTiO}_2/\text{P3HT}$  e  $\text{pTiO}_2/\text{MP}/\text{P3HT}$  rispettivamente. Oltre alla differenza, che non è elevata rispetto all'incertezza sperimentale, il risultato indica che il contributo di P3HT è molto simile in entrambi i casi. Questo fatto spiega la riduzione dell'innalzamento della formazione di positronio nello strato profondo delle celle riempite con MP (ca-

lo del picco a circa 400 nm, figura 3.14). Il monolayer di MP favorisce una migliore bagnabilità del P3HT sulla superficie porosa. Si rafforzano quindi le conclusioni raggiunte nella precedente sezione. La riduzione della frazione di Ps nei dispositivi contenenti MP è dovuta fondamentalmente al cambiamento del contesto chimico che induce l'inibizione e/o il quenching del positronio e non per la riduzione dello spazio libero all'interno del volume dell'ossido. Il P3HT ricopre più efficientemente la superficie porosa di  $TiO_2$  quando inserito prima della deposizione di P3HT, il che è in accordo con la valutazione teorica dell'energia di adesione del P3HT alla superficie porosa con e senza MP[4].

Il coefficiente  $w$  del CDB del contributo del P3HT dipende dall'ammontare della materia che interagisce con i positroni e dal grado di attrazione dei positroni in essa. Il grado di attrazione dei positroni di ciascun elemento dipende dall'affinità[8] (elettronegatività) dei positroni nel mezzo e dal tasso di annichilazione (che dipende dalla densità dei difetti). Con l'obiettivo di ottenere un valore approssimativo della quantità di P3HT dentro l'ossido poroso, chiamato normalmente fattore di riempimento, supponiamo che il P3HT abbia un'affinità positronica simile a quella del  $TiO_2$ . In questo caso il peso  $w$  dipende solo dall'equilibrio tra la quantità di materia e il tasso di intrappolamento del positrone nella forma:

$$w = \frac{k_{P3HT} * m_{P3HT}}{k_{P3HT} * m_{P3HT} + k_{TiO_2} * m_{TiO_2}} \quad (3.3)$$

dove  $m_i$  è la massa di P3HT o  $TiO_2$  all'interno del composto poroso e  $k_i$  è la somma del tasso di intrappolamento  $k'_i$  all'interno di P3HT o  $TiO_2$  e  $\lambda_i$  il rate di annichilazione del materiale privo di difetti. Seguendo il modello di intrappolamento standard (STM)[11],  $k_i$  viene chiamata rate di annichilazione libera  $\lambda_{free_i}$  ed è data da  $k_i = \lambda_{free_i} = k'_i + \lambda_i = \lambda_i (\frac{L_i}{L_{D_i}})^2$ , dove  $L_i$  e  $L_{D_i}$  sono le lunghezze di diffusione del positrone nei materiali senza difetti e nei materiali studiati con difetti, rispettivamente. Per il caso specifico di P3HT è possibile stimare  $k_{P3HT}$  in quanto è conosciuto il  $\lambda_{P3HT} = 2.43 \times 10^9 s^{-1}$ [12] e si è misurato la lunghezza di diffusione del positrone nel P3HT senza o con una bassa concentrazione di difetti  $L_{P3HT} = 79 \pm 5$  e dal capping layer di plastica  $L_{D_{P3HT}} = 20 \pm 5$  (si veda tabella 3.9). Risulta che  $k_{P3HT}$  è di

circa  $3.79 \times 10^{10} s^{-1}$ . Il  $TiO_2$  poroso studiato nel presenta lavoro è formato da nanoparticelle di 20 nm di diametro in fase anatase. Recentemente è stato riportato il rate di annichilazione libera per un campione molto simile di  $TiO_2$ , il cui valore è di  $k_{TiO_2} = (181ps)^{-1} = 5.52 \times 10^{-19} s^{-1}$  [13]. Considerando che si conosce la porosità ( $p = V_E/V_t$ , volume libero iniziale rispetto al volume totale) che è del 60%, possiamo ottenere una stima del filling factor ( $f = V_{P3HT}/V_E$ , volume di P3HT rispetto al volume libero iniziale):

$$f = \frac{\rho_{TiO_2}}{\rho_{P3HT}} \frac{k_{TiO_2}}{k_{P3HT}} \frac{w}{w-1} \frac{1-p}{p} \quad (3.4)$$

dove  $\rho_i$  è la densità ( $\rho_{TiO_2} = 3.84 gcm^{-3}$ ;  $\rho_{P3HT} = 1.33 gcm^{-3}$ ). L'equazione 3.4 fornisce un filling factor di circa il 22% nel film poroso con MP (p( $TiO_2$  /MP/P3HT) e di circa il 16.5% in quello senza interlayer (p( $TiO_2$  /P3HT). L'errore è stato stimato essere del 4% e il filling factor potrebbe essere affetto da errore sistematico. Sebbene questa sia la prima stima del grado di riempimento di una cella con una tecnica positronica, i valori sono in linea con quelli stimati recentemente mediante TEM e XPS (<24 %) [3].

### 3.4 Conclusioni

La spettroscopia di annichilazione positronica (PAS) si è dimostrata un'utile tecnica non distruttiva per l'indagine del riempimento di film sottili, dello spessore dell'ordine di centinaia di nanometri, di strutture mesoporose infiltrate con sostanze polimeriche. Lo studio combinato del parametro  $S$  e della formazione di  $\text{Ps } 3\gamma$  permette di poter distinguere strati differentemente occupati all'interno delle strutture mesoporose mentre le misure di allargamento Doppler in coincidenza (CDB) consentono di trarre conclusioni quantitative sul grado di riempimento (filling factor).

Per il caso esaminato, celle solari ibride al  $\text{TiO}_2$  infiltrato con P3HT, si è osservata l'esistenza di un primo strato di ossido altamente riempito, spesso tra i 50 e i 100 nm, indipendentemente dalla deposizione del monolayer di 4-mercaptopiridina. L'interlayer assume però un ruolo rilevante dopo questo primo strato dove si è dimostrato facilitare l'infiltrazione della plastica e l'adesione di questa sulla superficie dei pori del  $\text{TiO}_2$ .

Stime eseguite in base ai risultati di CBD portano a concludere che il grado di riempimento delle celle nello strato meno riempito è di circa 16.5% nei campioni senza interlayer e di 22% nei campioni con interlayer.

Una maggiore accuratezza e fiducia di questi risultati numerici potrà essere ottenuta in futuro con l'impiego della spettroscopia positronica di tempo di vita con fascio impulsato (PALS) e attraverso il confronto con tecniche di indagine dirette.

# Bibliografia

- [1] Brian E. McCandless and James R. Sites. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering: Cadmium Telluride Solar Cell. *John Wiley & Sons*, 2003.
- [2] O' Regan, B.; Graetzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye- sensitized *Nature*, 353-737, 1991
- [3] Abrusci A., Ding I-K., Al-Hashimi M., Segal-Peretz T., McGehee M. D., Heeney M., Frey G. L., Snaith H. J. Facile infiltration of semiconducting polymer into mesoporous electrodes for hybrid solar cells. *Energy and Environmental Science* ,4, 3051, 2011
- [4] Petrozza, A. Comunicazione privata, 2011.
- [5] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai and R. D. McCullough. Regioregular, head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophenes) made easy by the GRIM method; investigation of the reaction and the origin of regioselectivity, *Macromolecules*, 34, 4324–4333, 2001.
- [6] A. Petrozza, C. Groves and H.J. Snaith. Electron Transport and Recombination in Dye-sensitized Mesoporous TiO<sub>2</sub>: Combined spectroscopic and electronic studies with Monte Carlo modelling, *Journal of the American Chemistry Society*, 130, 12912, 2008.
- [7] Goldanskii, V.I. The quenching of positronium and the inhibition of its formation: role of phase transitions, magnetic and chemical factors. (Roelling, L.O.& Stewart, A.T.,eds.) *Positron Annihilation*. New York:Academic Pres.1967.p.183-255.

- [8] Puska M.J.,Lanki P.,& Nieminem R.M. Positron affinities for elemental metals *J.Phys.:Condens.Matter*,1, 6081, 1989.
- [9] R.Long. e N.J. English. Tailoring the electronic structure of TiO<sub>2</sub> by cation codoping from hybrid density functional theory calculations. *Phys. Rev. B.* 83, 155209, 2011
- [10] J.E. Northrup. Atomic and electronic structure of polymer organic semi-conductors: P3HT, PQT, and PBTTT. *Phys. Rev. B.* 76, 245202, 2007.
- [11] Brandt, W.& Paulin, R. Positron diffusion in solids. *Physical Review B* 5, 2430, 1972.
- [12] Osiele O. M., Britton, D. T., Harting, M., Sperr, P., Topi, M., Shaheen, S. E., & Branz, H. M. Defect structural characterization of organic polymer layers. *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, 612-616, 2004.
- [13] Kong M. Li, Y., Chen, X., Tian, T., Fang, P., Zheng, F., & Zhao, X. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO<sub>2</sub> nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 16414-16417,2011.

# Capitolo 4

## Caratterizzazione di un campione di Xerogel 85

### 4.1 Introduzione

AEGIS (Antimatter Experiment: Gravity, Interferometry, Spectroscopy)[1] è un esperimento approvato dal CERN che si pone l'obiettivo di studiare la fisica dell'anti-idrogeno. L'esperimento prevede la formazione di anti-idrogeno attraverso reazioni di scambio di carica tra antiprotoni freddi e atomi di positronio eccitati a livelli di Rydberg ( $n > 20$ ). Nella prima fase dell'esperimento si prevede di accelerare, con un gradiente di campo elettrico (effetto Stark), l'anti-idrogeno formato e di misurarne la caduta libera in un deflettometro di Moiré al fine di eseguire una verifica del principio di equivalenza debole [2]. In figura 4.2 si riporta lo schema del setup sperimentale della prima fase dell'esperimento.

Si prevede che in una seconda fase l'anti-idrogeno venga rallentato, confinato e raffreddato attraverso l'impiego di impulsi laser, per eseguire studi sulle simmetrie CPT [3] e spettroscopia fine dell'anti-idrogeno.

L'aspetto dell'esperimento che il nostro gruppo del Laboratorio Positroni presso il L-NESS di Como cura è quello riguardante la produzione di positronio il cui scontro con il fascio di antiprotoni freddi è previsto formare anti-idrogeno. Si è scoperto che un modo efficace di ottenere positronio consiste nell'utilizzo di un fascio di positroni lenti incidente su un materiale mesoporoso a bassa

densità (dell'ordine di  $100 \text{ mg/cm}^3$ ) quale un Aerogel o uno Xerogel. Dalla superficie nella quale si impiantano i positroni si ha la fuoriuscita di una frazione di orto-Ps prodotto all'interno del campione. Affinché possa avvenire con successo la produzione di anti-idrogeno il prositronio ottenuto dal materiale mesoporoso deve essere termalizzato. Deve cioè poter raggiungere, attraverso gli impatti con la superficie interna del materiale poroso, energie cinetiche paragonabili all'energia termica che una particella avrebbe all'equilibrio termodinamico con il materiale. Il rispetto di questa condizione non è di facile ottenimento. Le energie di emissione dalla superficie interna di un materiale mesoporoso sono infatti dell'ordine dell' eV (per i silicati oscilla tra 1eV e 3 eV [4]) e la temperatura alla quale si prevede di portare la zona di produzione di positronio è di 100 mK.

La ricerca si concentra quindi sulla scelta di un materiale che sia in grado di emettere dalla propria superficie un'adeguata frazione di orto-Ps termalizzato.

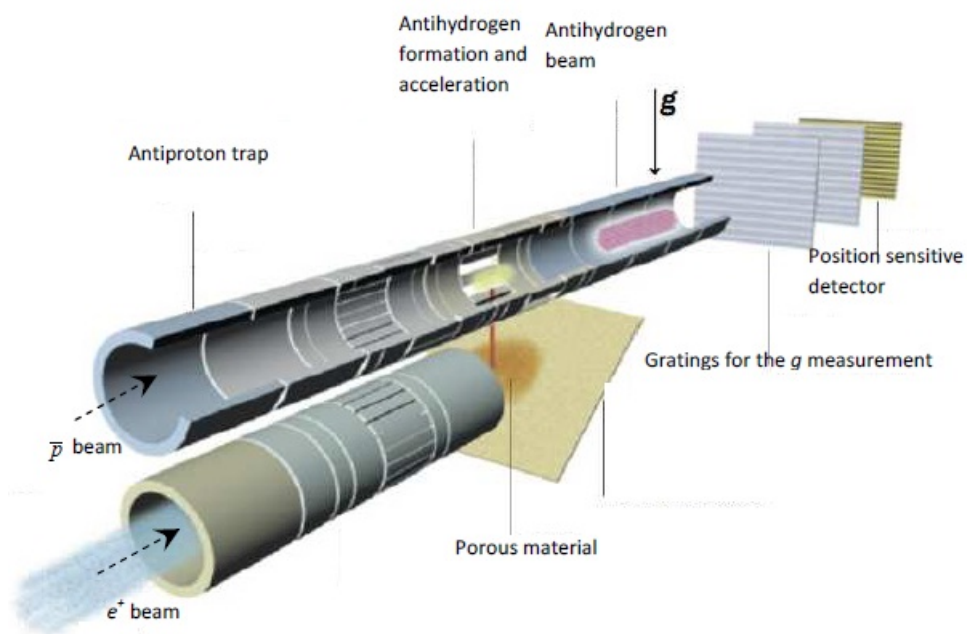


Figura 4.1: Schema del setup sperimentale della zona dove antiprotoni e positroni vengono guidati per formare e accelerare anti-idrogeno.

## 4.2 Xerogel 85

Tra i materiali mesoporosi esistenti questo studio focalizza l'attenzione su un tipo di Xerogel avente densità di  $85 \text{ mg/cm}^3$ . Questi materiali sono ottenuti a partire da un gel composto da silicati in una soluzione di etanolo e acqua [5]. A causa della lentezza delle reazioni vengono aggiunti acidi o basi aventi la funzione di catalizzatori con lo scopo di ridurre il tempo necessario alla realizzazione del gel da alcuni giorni ad alcune ore. Il tipo e la concentrazione dei silicati e dei catalizzatori porta a differenti risultati della struttura del prodotto finale.

Una volta ottenuto il gel è necessario aspettare che i legami fra i silicati si rafforzino; occorre quindi lasciarlo riposare immerso in una soluzione di acqua e alcool per circa due giorni.

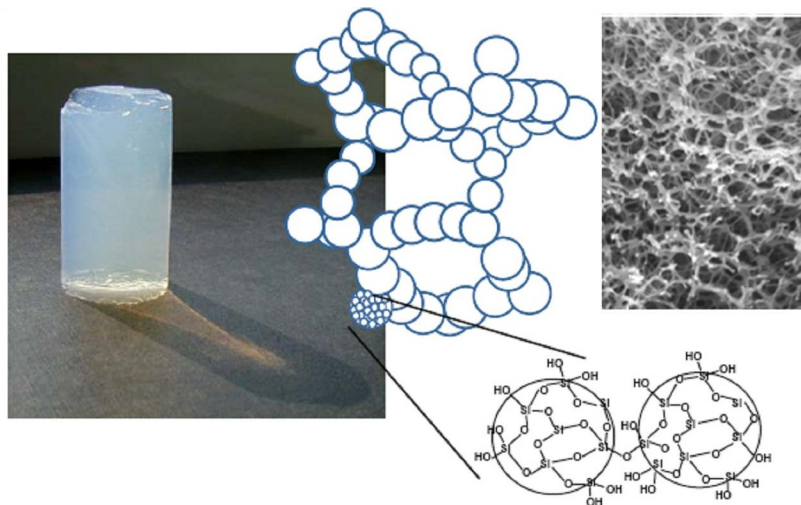


Figura 4.2: Esempi di campione di Xerogel e struttura chimica.

Al fine di rimuovere completamente l'acqua presente nei pori si immerge il gel in alcool puro e in un secondo momento si procede alla fase di asciugatura attraverso tecniche di evaporazione. Si ottiene un materiale di densità estremamente bassa, dell'ordine di qualche centinaio di  $\text{mg/cm}^3$ , con dimensione dei pori variabile a seconda delle caratteristiche del gel (da 1-2 nm a 20-40 nm). Poiché gli Xerogel sono solidi altamente porosi con un carattere metastabile, sviluppano caratteristiche fisiche e chimiche molto interessanti,

non raggiungibili da altri mezzi ottenuti mediante sintesi chimica. In altre parole essi formano una nuova classe di materiali che mostrano molte potenzialità per le più svariate applicazioni, come ad esempio nel settore aerospaziale per la cattura di particelle[6]. In figura 4.2 si mostra un esempio di Xerogel con relativa struttura chimica.

Alcune misure sono già state effettuate precedentemente alla preparazione di questo lavoro. Prima di esporre i risultati di quelle più recenti vengono di seguito illustrate e commentate le misurazioni eseguite in precedenza al fine di fornire una caratterizzazione completa del materiale.

In tutti gli esperimenti sono stati utilizzati frammenti dello stesso campione di Xerogel 85 proveniente dai Jet Propulsion Laboratory (JPL) della NASA.

#### 4.2.1 Frazione di positronio $F_{3\gamma}$

In figura 4.3 si presenta la formazione di orto-Ps a temperatura ambiente.

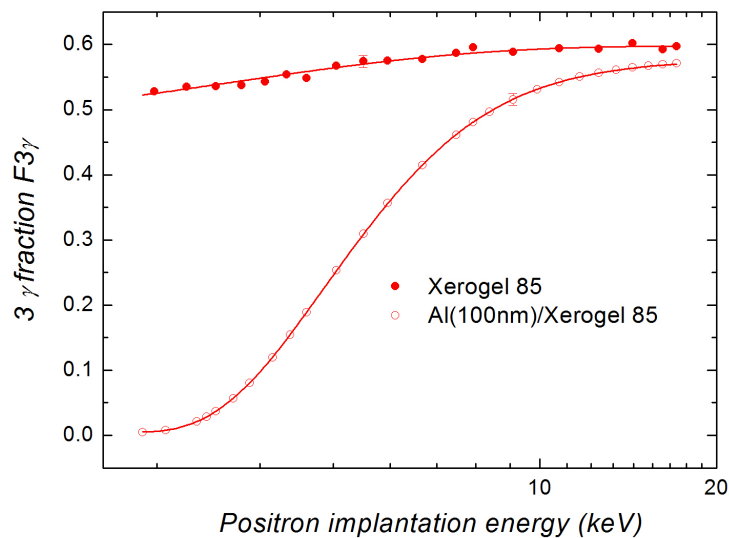


Figura 4.3: Simboli pieni: frazione di positronio  $3\gamma$  per un campione di Xerogel 85. Simboli vuoti: frazione di positronio per un campione di Xerogel su cui è stato depositato un film di Al ( $\approx 100nm$ )[7]. Indicativamente sono presentate le barre di errore solo per un punto sperimentale in ogni distribuzione.

Vengono tracciati due andamenti relativi a due diverse preparazioni del campione. In un primo momento è stata fatta una misurazione, in alto vuoto ( $p \approx 10^{-7} - 10^{-8} \text{ mbar}$ ), con il fascio incidente su una superficie libera del materiale (simboli pieni); in un secondo momento, dopo aver depositato un capping layer di Al su una faccia dello Xerogel 85 di circa 120 nm, si è eseguita una seconda misurazione identica alla prima ponendo la superficie con capping layer in direzione del fascio (simboli vuoti).

L'intento con cui è stata introdotta una misurazione con capping layer è stato quello di poter rilevare la produzione totale di positronio all'interno del campione, di valutarne la lunghezza di diffusione e infine, attraverso un confronto con la misurazione priva di capping layer, di avere un'indicazione della frazione di positronio in uscita dal materiale. Si consideri infatti che: a) la produzione di positronio è nulla nell'alluminio e b) che la parte di positronio diffondente fino allo strato di Al annichila con  $2 \gamma$  per effetto di pick-off (sezione 1.3.6) e non viene pertanto più conteggiato nella produzione della frazione  $F_{3\gamma}$ <sup>1</sup> (sezione 2.3).

Per quanto riguarda la curva relativa al campione con capping, i dati sperimentali sono stati fittati con VEPFIT (sezione 2.2.2) utilizzando un modello a due strati (AL/materiale poroso). La linea continua in figura 4.3 corrisponde al miglior fit trovato che propone una lunghezza di diffusione dell'orto-Ps di  $2.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$  e una produzione massima del  $58 \pm 3\%$ . Tali lunghezze di diffusione sono consistenti con l'emissione di ortopositronio al di fuori del materiale anche quando i positroni vengono impiantati ad elevate energie.

In figura 4.4 si riporta la frazione di  $F_{3\gamma}$ , misurata a energia di impiantazione di 3 keV, per diverse temperature del campione. Si osserva che la produzione, all'interno dell'errore sperimentale, in funzione della temperatura non varia. Questo è un fatto sperimentale molto importante che ha motivato la ricerca a eseguire ulteriori indagini sulle prestazioni dello Xerogel 85 nella produzione di positronio.

---

<sup>1</sup>La frazione  $F_{3\gamma}$  dipende dal rapporto valle/picco  $\frac{V}{P}$ . Quando si verifica un evento di pick-off scompare il contributo dell'orto-Ps nella valle e un tale evento di annichilazione viene conteggiato come un'annichilazione elettrone-positrone.

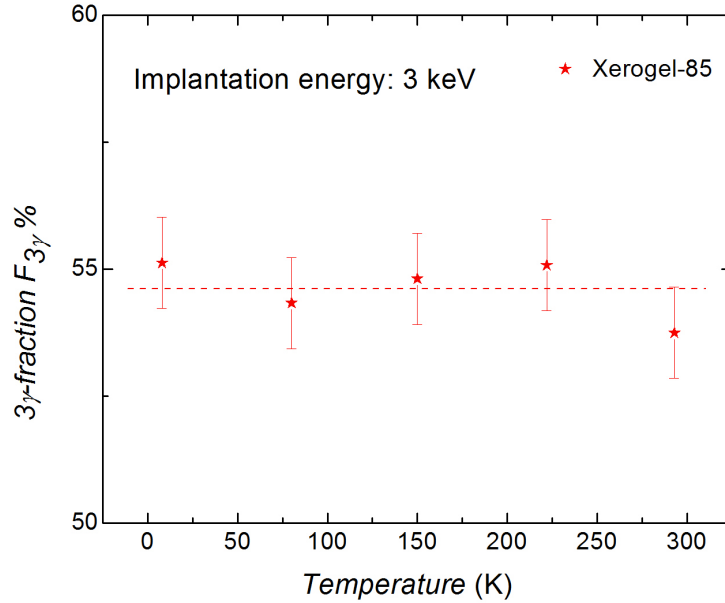


Figura 4.4: Frazione di positronio  $F_{3\gamma}$  in funzione della temperatura per positroni impiantati all'interno di un campione di Xerogel 85 a 3 keV.

#### 4.2.2 Misure di CDB con campi magnetici

Mediante la spettroscopia di allargamento Doppler della radiazione di annichilazione è possibile stimare se il Ps formato viene termalizzato all'interno del materiale. Con questo proposito sono state condotte misure CDB per una data energia di impiantazione dei positroni in presenza e assenza di un intenso campo magnetico. Questo tipo di misurazione sfrutta un principio fisico secondo il quale un atomo di orto-Ps in vuoto, immerso in un campo magnetico intenso, ha probabilità di annichilire in due quanti di fotone gamma a 511 keV anziché 3 quanti di gamma secondo la distribuzione di figura 1.3 (a) di sezione 1.2. Il fenomeno, che prende il nome di quenching magnetico, è un effetto che dà luogo, nello stato di ground dell'orto-Ps, ad un dislocamento dei due sottostati caratterizzati da  $m=0$  (lo stato di singoletto e uno stato di tripletto) rispetto allo stato imperturbato; il mixing di questi due stati conduce ad un decadimento in due quanti dell'orto stato  $m=0$  e quindi ad una diminuzione del suo tempo di vita [8].

Nel Laboratorio Positroni si sono eseguite misurazioni CDB con energie di impiantazione  $3\text{keV}$  a due temperature, temperatura ambiente ( $293\text{ K}$ ) e temperatura criogenica ( $12\text{ K}$ ). Le misure sono state eseguite con e senza campo magnetico  $B$ . Il campo magnetico applicato è di  $300\text{ mT}$ , ottenuto tramite l'impiego di un super magnete in neodimio.

La configurazione sperimentale utilizzata è quella di una misura di allargamento Doppler in coincidenza (sezione 2.2) e in Figura 4.5 si riporta l'immagine del magnete e del campione installati nella camera del fascio di positroni.

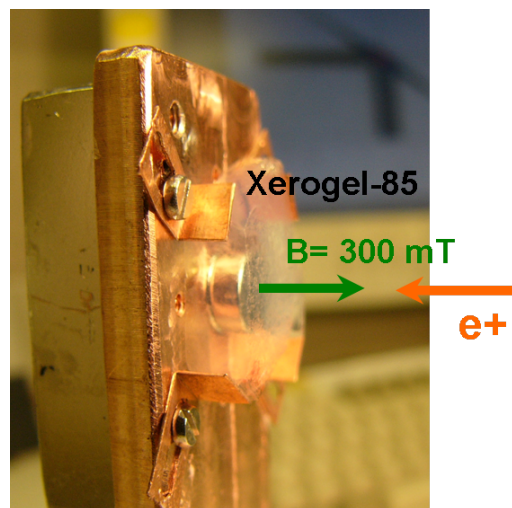


Figura 4.5: Campione di Xerogel 85 e super magnete al neodimio montati su un supporto in rame per le misure di CDB. Il supporto è stato installato in un secondo momento sulla testa del criostato.

In Figura 4.6 si riportano gli spettri misurati a  $297\text{ K}$ , con e senza campo magnetico ( $300\text{ mT}$ ), e a  $12\text{ K}$  con campo magnetico. In assenza di campo magnetico non sono state osservate differenze negli spettri a temperatura ambiente e a temperatura criogenica (quest'ultimo non mostrato in figura 4.6).

In Figura 4.7 vengono riportate le differenze degli spettri deconvoluti a temperatura di  $12\text{ K}$  e di  $297\text{ K}$  con campo magnetico rispetto allo spettro in assenza di campo. Le differenze degli spettri CDB, con e senza campo magnetico, forniscono informazioni sulla distribuzione di quantità di moto della popolazione di orto-Ps che annichila in  $2\gamma$  per quenching magnetico. L'effetto osservato è un incremento del picco dovuto ad un maggior numero di eventi di

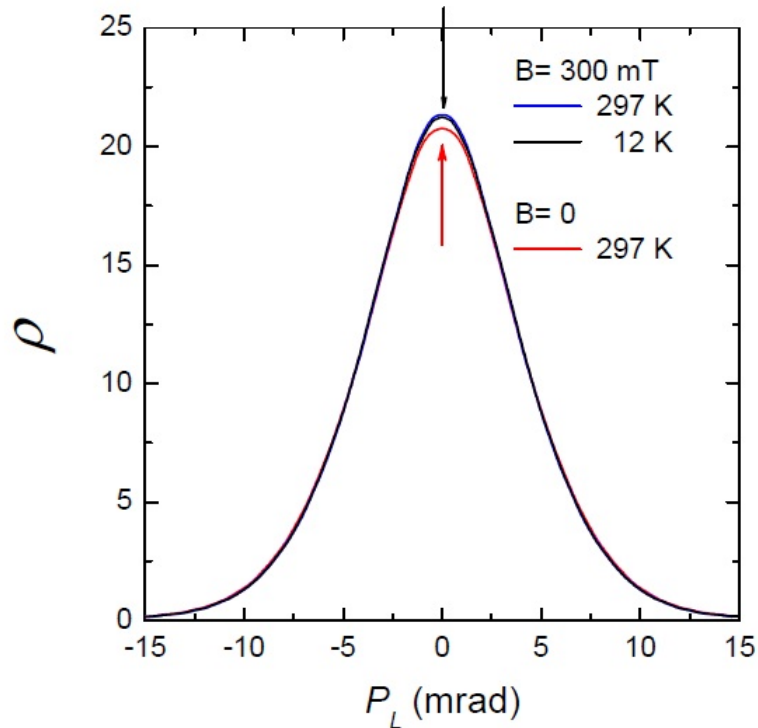


Figura 4.6: Spettri Doppler in coincidenza per un campione di Xerogel 85. Le curve rossa e blu fanno riferimento ad due spettri presi a temperatura di 297 K senza campo magnetico applicato e con campo magnetico di 300 mT, rispettivamente; la curva nera invece rappresenta uno spettro ottenuto a temperatura di 12 K con un campo magnetico applicato di 300 mT.

annichilazione  $2\gamma$ . La larghezza del picco della differenza fornisce un limite superiore dell'energia cinetica, e quindi del grado di termalizzazione, dell'orto-Ps che diventa para-Ps e annichila (si ricorda che l'allargamento del picco di 511 keV è espressione della quantità di moto del centro di massa del positronio). In figura 4.7 si trova che il FWHM degli spettri delle differenze sono di  $4,30 \pm 0,13$  mrad e  $4,32 \pm 0,21$  mrad. Dato che questi picchi sono formati dal prodotto di convoluzione tra la distribuzione di momento dell'orto-Ps divenuto para-Ps per quenching e la funzione risoluzione dello spettrometro (3,6 mrad), dal FWHM osservato è possibile stimare che il limite massimo delle energie in entrambi i casi è  $89 \pm 17$  meV e  $92 \pm 27$  meV per le misure corrispondenti a 297 K e 12 K. Dato che le energie di termalizzazione a 293 K e 12 K sono 36 meV e 1,47 meV, rispettivamente, e che le energie di partenza del positronio

emesso dal  $\text{SiO}_2$  sono 1 e 3 eV, i risultati indicano che gli atomi di positronio che annichilano per quenching termalizzano in ugual misura e parzialmente in entrambi i casi.

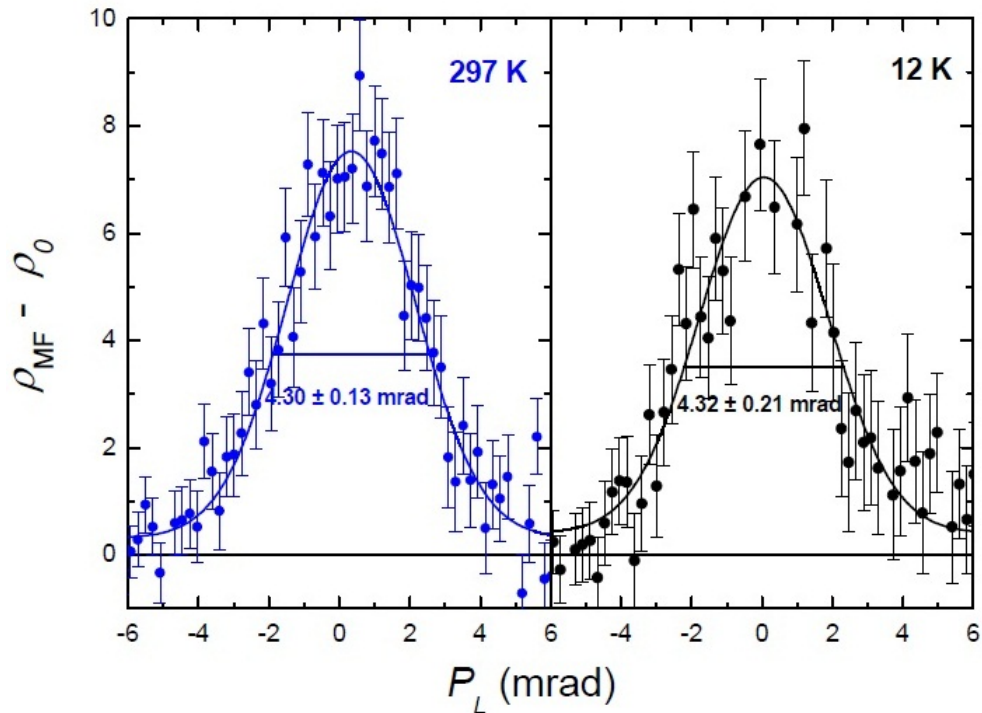


Figura 4.7: Differenza tra gli spettri CDB con la funzione di risoluzione del sistema di misura per un campione di Xerogel 85 in presenza di campo magnetico (300mT) e in assenza. A sinistra lo spettro con campo magnetico è stato ottenuto ad una temperatura di 297 K mentre a destra la temperatura è stata di 12 K. Il riferimento, spettro in assenza di campo magnetico, è per entrambi i casi stato misurato a T ambiente.

### 4.3 Risultati sperimentali

In questa sezione si presentano i risultati sperimentali di due misurazioni di tempo di vita, per un campione di Xerogel  $85\text{mg}/\text{cm}^3$ , eseguite a temperatura ambiente ( $\approx 293\text{ K}$ ) e a temperatura criogenica ( $\approx 20\text{ K}$ ). Per la descrizione del setup sperimentale si fa riferimento alla sezione 2.1 del capitolo 2.

Si sono eseguite due misure di lifetime. La prima è stata compiuta a temperatura ambiente mentre la seconda si è portata il campione di Xe 85 a circa  $20\text{ K}$ . Gli andamenti degli spettri sono riportati in 4.8 e 4.9 mentre i risultati ottenuti con analisi di POSITRONFIT (sezione 2.1.4) sono visualizzati nelle tabelle 4.1 e 4.2.

#### 4.3.1 Lifetime a temperatura ambiente

In figura 4.8 si riporta lo spettro di tempo di vita per un campione di Xerogel 85 misurato a temperatura ambiente ( $\approx 293\text{ K}$ ) e in tabella 4.1 si riportano le componenti dei tempi di vita e relative intensità ottenute con POSITRONFIT. La pressione con cui si è eseguito l'esperimento è stata dell'ordine di  $10^{-7}\text{ mbar}$ . I fits hanno evidenziato la presenza di quattro componenti di tempo di vita; un tempo di vita lungo nei mesopori pari a  $129,7\text{ ns}$ , con intensità relativa del 10% circa; una componente di tempo di vita all'interno dei nanopori di  $2,7\text{ ns}$  con intensità inferiore al 1% e infine altre due componenti dominanti in intensità che totalizzano circa il 90%, relative a positroni che annichilano all'interno dei nanograni di  $\text{SiO}_2$ . La componente della sorgente dovuta al kapton è stata tolta preliminarmente.

I risultati di maggiore interesse per questo lavoro vengono dati dalla quarta componente. Il tempo di vita raggiunto dà una chiara indicazione dell'elevata sopravvivenza dell'orto-Ps all'interno del campione.

Si riportano le deviazioni standard che rappresentano solo gli errori statistici. Considerando invece altre sorgenti di indeterminazione, l'errore assoluto dei tempi di vita della quarta componente è di circa  $2\text{ ns}$ . L'intensità di questa componente dipende dall'apertura della finestra di stop e quindi questa metodologia ci fornisce solamente una frazione dell'orto-Ps formato.

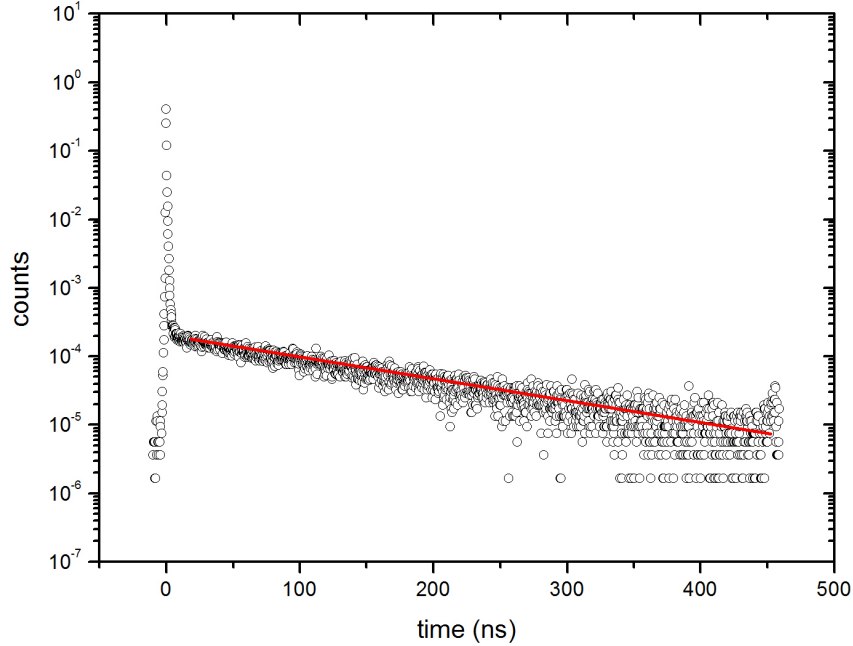


Figura 4.8: Spettro normalizzato del tempo di vita del positronio per Xerogel 85 in vuoto e a temperatura ambiente.

Tabella 4.1: Risultati POSITRONFIT per il campione di Xe85 a temperatura ambiente ( $\approx 293$  K).

| Componente                | 1    | 2    | 3    | 4     |
|---------------------------|------|------|------|-------|
| Tempo di vita $\tau$ [ns] | 0.10 | 0.60 | 2.70 | 129.7 |
| Deviazione standard       | 0.01 | 0.01 | 0.37 | 1.1   |
| Intensità                 | 67.8 | 20.4 | 0.7  | 11.2  |
| Deviazione standard       | 0.2  | 0.2  | 0.1  | 0.1   |

### 4.3.2 Lifetime a temperatura criogenica

In figura 4.9 si riporta lo spettro di tempo di vita per un campione di Xerogel 85 misurato a temperatura criogenica ( $\approx 20$  K) e in tabella 4.2 si riportano le componenti dei tempi di vita e relative intensità ottenute con POSITRONFIT (sezione capitolo). La pressione con cui si è eseguito l'esperimento è stata dell'ordine di  $10^{-7}$  mbar. I risultati sono analoghi a quelli trovati a temperatura

ambiente.

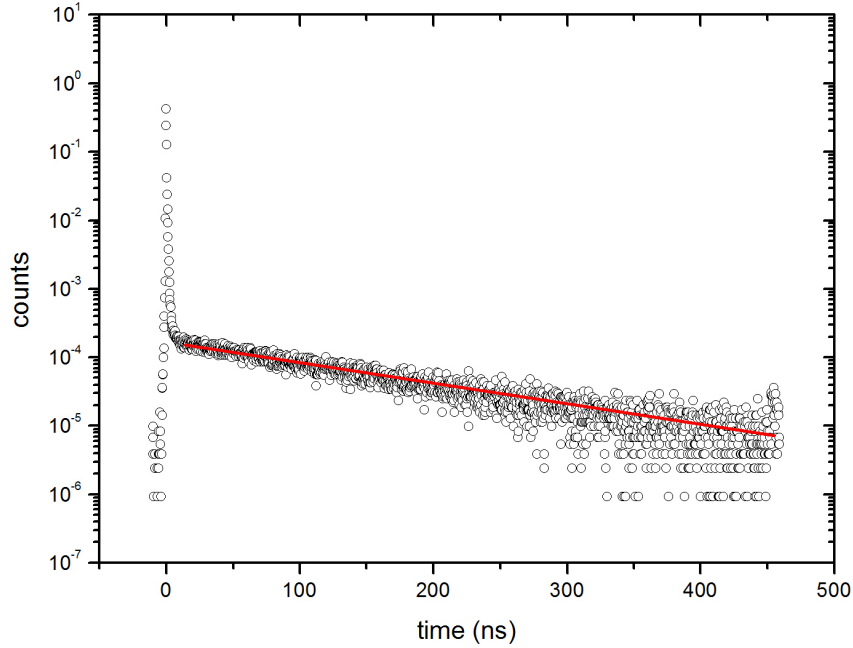


Figura 4.9: Spettro normalizzato del tempo di vita del positronio per Xerogel 85 in vuoto e a temperature criogeniche.

Tabella 4.2: Risultati POSITRONFIT per il campione di Xe85 a temperatura criogenica ( $\approx 20K$ ).

| Componente                | 1    | 2    | 3   | 4     |
|---------------------------|------|------|-----|-------|
| Tempo di vita $\tau$ [ns] | 0.10 | 0.62 | 2.3 | 128.2 |
| Deviazione standard       | 0.01 | 0.01 | 0.3 | 0.9   |
| Intensità                 | 70.2 | 18.6 | 0.8 | 10.4  |
| Deviazione standard       | 0.2  | 0.2  | 0.1 | 0.1   |

### 4.3.3 Discussione dei risultati sperimentali

Dall'osservazione di figura 4.8, 4.9 e di tabella 4.1, 4.2, risulta evidente che, entro l'errore sperimentale, i due spettri di tempo di vita forniscono sostanzialmente gli stessi risultati.

Il fatto sperimentale che sia le costanti di tempo di vita sia le rispettive intensità siano indipendenti dalla temperatura, consente di concludere che

1. la formazione di orto-Ps è indipendente dalla temperatura (conferma dei risultati di figura 4.4);
2. esiste la possibilità di avere orto-Ps parzialmente o totalmente termalizzato anche a basse temperature.

Poiché la costante di tempo di vita dell'orto-Ps in un materiale poroso dipende dalla dimensione dei pori (maggiore è lo spazio disponibile maggiore sarà il tempo di vita medio dell'orto-Ps), determinandone il valore risulta possibile stimare la dimensione media dei pori. Il modello maggiormente utilizzato a tale scopo prende il nome di modello di Tao-Eldrup modificato [9] [10]. Supponendo che i pori abbiano simmetria sferica il modello di Tao-Eldrup modificato predice che ad una componente di  $129 \pm 2$  ns corrisponda una dimensione del raggio medio del poro di  $16 \pm 1$  nm [11].

Il modello Tao-Eldrup modificato predice che i tempi di vita caratteristici del positronio all'interno di un materiale poroso aumentino al diminuire della temperatura. L'ipotesi di lavoro di questo modello è che il positronio si trovi confinato in equilibrio termodinamico con il campione. La variazione del tempo di vita viene giustificata sostenendo che il numero di livelli energetici  $(n,l)$  che un atomo di positronio confinato possa occupare all'interno di una buca di potenziale sferica infinita (il poro), aumenti all'aumentare della temperatura in accordo con la statistica di Boltzmann; maggiore è il livello, maggiore la dimensione della funzione d'onda che descrive l'atomo idrogenoide e maggiore sarà la probabilità che l'orto-Ps vada incontro a pick-off (sezione 1.3.6) e quindi diminuisca il proprio tempo di vita. A titolo di esempio si riporta in figura 4.10 la dipendenza dalla temperatura della componente lunga di tempo di vita per il caso del gel di silicio Si200 e Si40 [12], caratterizzati da pori aventi dimensione media del raggio di  $R_{40} = 1,85$  nm e  $R_{200} = 9,5$  nm rispettivamente.

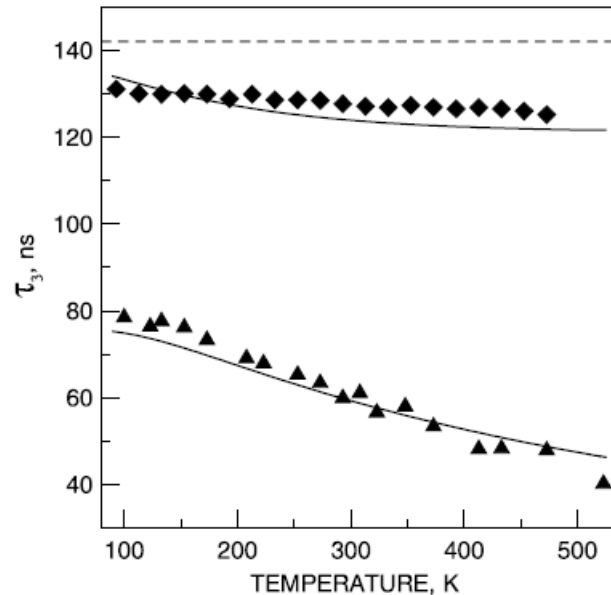


Figura 4.10: In alto: dipendenza del tempo di vita dalla temperatura nel gel di silicio Si200. In basso: gli stessi dati per il Si40. Le linee continue rappresentano  $\tau$  calcolati assumendo  $R_{40} = 1,85$  nm e  $R_{200} = 9.5$  nm.[12]

A differenza di quanto previsto dal modello teorico i nostri risultati sperimentali mostrano che il tempo di vita lungo non varia al diminuire della temperatura. Le ragioni di questo comportamento possono essere conseguenza della:

- dimensione e apertura dei pori;
- condensazione dei gas residui della camera sulla superficie interna del gel di silicio;
- parziale termalizzazione dell'orto positronio.

Con il primo punto si intende che per pori "grandi", delle dimensioni medie del diametro di 32 nm come per il caso dello Xerogel 85 ad esempio, è previsto dal modello di Tao-Eldrup un effetto minore della temperatura sulla variazione del tempo di vita rispetto ai casi di pori di dimensioni dell'ordine di qualche nanometro. La figura 4.10 evidenzia quest'aspetto. Il motivo risiede nel numero di livelli energetici  $(n,l)$  di energia  $E_{n,l}$  accessibili dall'atomo di

positronio a temperatura fissata. La spaziatura tra i livelli energetici di una funzione d'onda confinata in una buca di potenziale infinita decresce come  $\frac{1}{R^2}$  e per un diametro delle decine di nanometri è dell'ordine del meV. Per cui anche a basse temperature, in accordo con la statistica di Boltzmann, la probabilità di occupazione dei livelli superiori al primo, proporzionale a  $\exp(-E_{n,l}/K_B T)$  con  $K_B$  costante di Boltzmann, è non nulla. Il numero di livelli permessi, e quindi l'estensione della funzione d'onda descrivente un atomo di positronio confinato aumenta all'aumentare del raggio fissata la temperatura.

Per quanto riguarda il secondo punto l'eventuale presenza di gas condensati potrebbe modificare la superficie dei pori e contrastare la tendenza ad aumentare la costante di tempo di vita predetta dal modello di Tao-Eldrup. Tale possibilità risulta però alquanto remota poichè si ricorda che, per evitare questo effetto, si è lavorato a pressioni di circa  $10^{-7} - 10^{-8}$  mbar. Inoltre la superficie porosa esposta del gel di silicio, che ha una porosità del 96%, è molto vasta e quindi difficilmente ricopribile. Un breve calcolo della superficie conduce all'ordine delle centinaia di metri quadri per un campione con le dimensioni tipiche come quelli caratterizzati.

Per quanto riguarda il terzo punto infine, informazioni vengono fornite dai risultati sperimentali del CDB presentati nella sezione precedente. Le larghezze dei picchi risultanti dalla differenza degli spettri con e senza campo magnetico, sia per il caso a temperatura ambiente che per quello a temperatura criogenica, forniscono un limite massimo dell'energia cinetica dell'orto Ps relativo alla componente di vita lunga degli spettri di tempo di vita. La larghezza dei picchi infatti fa riferimento a quella frazione di orto-Ps annichilante in 2 quanti di gamma per via del quenching magnetico e avente un tempo di vita medio compreso tra il tempo di vita dello stato di singoletto in vuoto (125 ps) e il tempo di vita della componente lunga per lo Xerogel 85 (128 ns). Per ragioni sperimentali (porre un campo magnetico intenso nelle vicinanze dei rivelatori ne avrebbe compromesso la funzionalità) non si è riuscito ad eseguire un esperimento di lifetime in presenza di campo magnetico. Si può tuttavia ottenere una stima del tempo di vita medio della frazione di orto-Ps che annichila per

quenching magnetico utilizzando la seguente relazione [13]:

$$\lambda'_t = (y^2\lambda_s + \lambda_t)/(1 + y^2) \quad (4.1)$$

dove  $\lambda_s = (0,125ns)^{-1}$  è il rate di annichilazione del para-Ps in vuoto,  $\lambda_t = (128ns)^{-1}$  è il rate di annichilazione dell'orto-Ps nello Xerogel 85 e  $y$  è pari a:

$$y = (\sqrt{1 + x^2} - 1)/x, \quad (4.2)$$

con  $x = 4\mu_B/\hbar\omega_0$ , dove B è il campo magnetico applicato,  $\mu_B$  il magnetone di Bohr e infine  $\hbar\omega_0 = 8,3462 \times 10^{-4}$  eV è l'energia di splitting della struttura iperfine dello stato di ground dell'orto-Ps.

Sostituendo nell'Equazione 4.1 il valore del campo magnetico da noi utilizzato, B=300 mT, e calcolando la formula inversa,  $\tau_{q-oPs} = 1/\lambda'_t$ , si ottiene un tempo di vita medio dell'orto-Ps annichilato per quenching di 46 ns. Si può affermare quindi che l'orto-Ps all'interno dello Xerogel 85 raggiunga mediamente un'energia cinetica di circa 100 meV, corrispondente ad una temperatura di circa 800 K, in un tempo medio di 46 ns. Secondo questa stima l'orto-Ps perde quindi quasi tutta la propria energia cinetica in un tempo pari a meno della metà della sua vita media all'interno del materiale.

Per stimare però l'energia cinetica media finale di un atomo di orto-Ps che esce dal materiale possiamo basarci su un conto classico. Per energie del Ps sufficientemente elevate infatti, quando le dimensioni della cavità in cui risulta confinato sono molto maggiori della sua lunghezza d'onda di de Broglie, è possibile trattare lo stesso come un oggetto libero urtante contro le pareti dei pori cedente ad essi parte dell'energia ricevuta. In tale approssimazione è dunque possibile valutare l'energia persa dall'orto-Ps prima che fuo dal materiale a partire dal numero di urti compiuti nel raggiungere la superficie. Il numero N di urti può essere stimato tramite [14]:

$$N = \left(\frac{L_{oPs,eff}}{l}\right)^2 \quad (4.3)$$

dove  $L_{oPs,eff}$  è la lunghezza di diffusione effettiva relativa all'emissione di orto-Ps e  $l$  è il cammino libero medio tra due urti dell'orto-Ps con grani di SiO<sub>2</sub>,

che sarà maggiore de diametro medio dei pori.

Per calcolare la lunghezza di diffusione effettiva si deve tenere conto della toruosità  $\alpha$  correlata alla morfologia dei pori:

$$L_{oPs,eff} = \alpha L_{oPs} \quad (4.4)$$

dove  $L_{oPs}$  è la lunghezza di diffusione media del positronio mostrata nella sezione precedente,  $L_{oPs} = 2,5 \pm 0,5 \mu m$ . Seguendo quanto sostenuto da He et al. [14], per la diffusione dell'orto-Ps all'interno del silicio poroso,  $1 < \alpha < 4$ . Assumendo  $\alpha = 2,5$ , si ottiene  $L_{oPs,eff} = 6,25$ . Inserendo questo valore e il diametro medio dei pori nella Equazione 4.3, si ottiene come limite superiore del numero di urti di un atomo di orto-Ps che mediamente compie all'interno del materiale  $N \leq 3,8 \times 10^4$ .

Per elevate energie dell'orto-Ps, in un modello classico il quale consideri scattering isotropo (la barra indica la media sugli angoli di scattering) e urti elastici effettuabili con corpi di masse  $M_i \gg m_{oPs}$ , l'energia media ceduta per collisione dall'orto-Ps risulta pari a [15]:

$$\langle \overline{\Delta E_{oPs}} \rangle = -2m_{oPs} \langle \overline{M_i^{-1}} \rangle E_{oPs}, \quad (4.5)$$

dove con  $E_{oPs}$  si indica l'energia dell'orto-Ps prima dell'urto. Facendo una media delle masse del  $SiO_2$  pesata sulla stechimetria, si ottione che:

$$\langle \overline{\Delta E_{oPs}} \rangle \approx -10^{-4} E_{oPs}, \quad (4.6)$$

e per l'n-esimo urto:

$$(E_{oPs})_n \approx 0,9999(E_{oPs})_{n-1} \approx (E_{oPs})_0 \exp(-10^{-4}n). \quad (4.7)$$

Inserendo nell'Equazione 4.7 il valore di N trovato precedentemente ponendo  $(E_{oPs})_0 = 2eV$  (considerando che le energie di partenza del positronio emesso dal  $SiO_2$  sono 1 e 3 eV), risulta che:

$$(E_{oPs})_{N_{max}} \approx 45meV \quad (4.8)$$

Secondo questa stima, che è indipendente dalla temperatura e visto che la lunghezza di diffusione non cambia per temperature criogeniche [16], il positronio termalizza solo parzialmente limitato dal numero massimo di urti che riesce a effettuare durante la sua durata. E' necessario osservare che in generale l'Equazione 4.5 può essere considerata valida solamente quando la lunghezza d'onda di De Broglie dell'atomo di orto-Ps risulta molto minore delle dimensioni dei pori, altrimenti è necessario prendere in considerazione un modello quantistico. Per un'energia di 45 meV la lunghezza d'onda di De Broglie corrispondente è di circa 2,5 nm, inferiore solo in un ordine di grandezza delle dimensioni dei pori.

Gli esperimenti di tempo di vita e di CDB unitamente con la stima di termalizzazione dell'orto-Ps prodotto all'interno di un campione di Xerogel 85 portano alla conclusione che l'orto-Ps prodotto e uscente dal materiale non raggiunge la completa termalizzazione né a temperatura ambiente né a temperatura criogenica. Il risultato ugualmente è incoraggiante poiché certamente si parla di energia media e una frazione dell'orto-Ps dovrebbe comunque essere termalizzato. Mariazzi et al. [17] trovano infatti orto-Ps termalizzato in pori ordinati di SiO<sub>2</sub> con massimi delle distribuzioni di tempo di volo (TOF) a energie comprese tra 400 e 500 meV, a 150 e 300 K rispettivamente. Poiché l'energia del massimo di una distribuzione di tempo di volo è simile ad un'energia media, che nel caso del orto-Ps che annichila per quenching magnetico è circa 100 meV, si può ragionevolmente supporre che una frazione dell'orto-Ps all'interno dello Xerogel 85 sia effettivamente termalizzato. Per poter confermare questa ipotesi e avere una valutazione della quantità di orto-Ps che fuoriesce dallo Xerogel 85 è essenziale condurre degli misure TOF mediante le quali sarà possibile ricavare la distribuzione di velocità dell'orto-Ps emesso dalla superficie del materiale.

#### 4.3.4 Stima della produzione di orto-Ps in vuoto

La misura della componente lunga di vita media risulta un utile informazione per fare una stima della frazione di orto-Ps uscente dalla superficie del campione. D.B Cassidy *et al* [18], in base alla risoluzione della equazione

di diffusione classica, propongono che la produzione di positronio che arriva in superficie in funzione della profondità di impiantazione media dei positroni dovrebbe seguire la seguente relazione:

$$Y(\bar{z}) = 1 - \sqrt{\pi\tau\bar{z}^2/D} e^{\tau\bar{z}^2/\pi D} \operatorname{erfc}\sqrt{\frac{\tau\bar{z}^2}{\pi D}} \quad (4.9)$$

dove  $\bar{z}$  è la profondità di impiantazione media (sezione 1.3.2),  $D$  il coefficiente di diffusione dei positroni e  $\tau$  il rate di annichilazione. Il materiale studiato segue l'andamento riportato nel riquadro b) di figura 4.11. Tale andamento mostra la percentuale di positronio prodotta in superficie del campione in funzione dell'energia di impiantazione. Il risultato appena esposto suggerirebbe

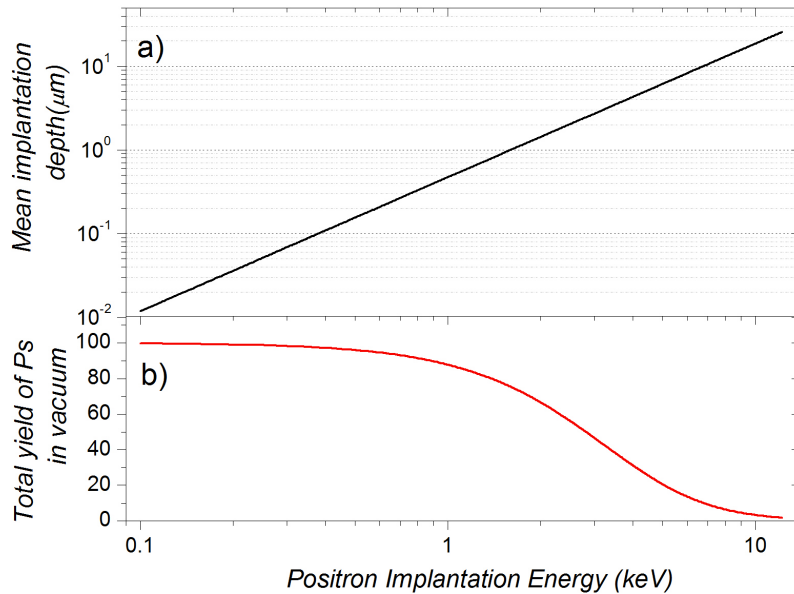


Figura 4.11: a) Profondità di impiantazione media dei positroni per un campione di Xerogel 85. b) Percentuale uscente dalla superficie del positronio prodotto all'interno di un campione di Xerogel 85. Entrambi i grafici sono in funzione dell'energia di impiantazione dei positroni.

di utilizzare la minima energia di impiantazione possibile poichè questo comporterebbe la massima popolazione di Ps all'esterno del campione. Questa evidenza deve tuttavia conciliarsi con la necessità di avere Ps termalizzato. Si ricorda infatti che per l'esperimento di AEGIS è necessario che il positronio in

uscita del campione sia lento. Infatti il positronio deve essere eccitato a livelli Rydberg tramite impulsi laser e l'utilizzo di positronio freddo è vantaggioso per massimizzare l'efficienza laser.

In riferimento al lavoro di D.B Cassidy *et al* [18] si sono stimati i tempi e le velocità di emissione del' orto-Ps dal campione per 4 energie di impiantazione di positroni, 1,8 keV, 2,8 keV e 4,1 keV e 10 keV, corrispondenti alla produzione in superficie del 70%, 50% e 30% e 3 % del positronio totale prodotto. Per questi valori di energia si stima che dopo 8 ns, 20 ns, 40 ns e 80 ns è fuoriuscito dal materiale il 50% della frazione totale di positronio che si produce in vuoto. Questi tempi sono circa il doppio di quelli stimati con ipotesi semiquantistiche proposte da Crivelli *et al.* [19], per cui si può dire che la discussione scientifica su questo specifico aspetto sia ancora aperta.

## 4.4 Conclusioni

Grazie a evidenze sperimentali si può affermare che il campione di Xerogel 85 è un buon candidato per la produzione di positronio freddo nell'esperimento AEGIS. Infatti esperimenti di misura della frazione  $F_{3\gamma}$  con tale campione hanno verificato un'elevata produzione di positronio ( $\approx 60\%$ ) a temperatura ambiente così come a temperatura criogenica. Esperimenti di tempo di vita hanno inoltre mostrato un'elevato tempo di sopravvivenza dell'orto-Ps prodotto, pari a 128 ns, che risulta indipendente dalla temperatura. Esperimenti di allargamento Doppler in coincidenza eseguiti in presenza di un campo magnetico esterno assicurano che il positroni termalizza parzialmente attraverso gli urti con le pareti interne del materiale. È stato anche possibile stimare la percentuale e il tempo di fuoriuscita dell'orto-Ps termalizzato nello Xerogel. Risulta però necessario condurre degli esperimenti di tempo di volo (TOF) per ottenere la distribuzione di velocità dei positroni uscenti a basse temperature.



# Bibliografia

- [1] R. Ferragut et al. (AEgIS col.). Antihydrogen Physics: gravitation and spectroscopy in AEGIS. *Canadian J. Phys.*, 89,17, 2011.
- [2] P. G. Roll, R. Krotkov, R. H. Dicke, The equivalence of inertial and passive gravitational mass, *Annals of Physics*, 26, 442-517, 1964.
- [3] Greenberg, O.W. CPT Violation Implies Violation of Lorentz Invariance. *Phys. Rev. Lett.* 89: 231602, 2001.
- [4] Y. Nagashima, Y. Morinaka, T. Kurihara, Y. Nagai, T. Hyodo, T. Shidara, e K. Nakara. Origins of positronium emitted from SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 58, 12676, 1998.
- [5] Making Silica Aerogels. <http://eetd.lbl.gov/ecs/aerogels/sa-making.html>.
- [6] McDonnell J A M et al. The Stardust dust flux monitor. *Adv. Space Res.* 25, 31, 2000.
- [7] J.Phys.:Conf.Series 2011.
- [8] O. Halpern. Magnetic quenching of the Positronium Decay. *Phys. Rev.* 94, 904, 1954.
- [9] S.J. Tao, Positronium Annihilation in Molecular Substances. *J. Chem, Phys.* 56, 5499, 1971.
- [10] M.Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chem, Phys.* 63, 51, 1981 .

- [11] R. Zaleski, Positronium lifetime vs. temperature and free volume size TABLES-Pick-off model calculations.20-031 Lublin, 2002.
- [12] T.Goworek, B.Jasinska, J. Waryszczuk, R. Zaleski, T. Suzuki. On possible deviations of experimental PALS data from positronium pick-off model estimates. *Chem. Phys.* 280, 295-307, 2002.
- [13] A.Bisi, A.Fiorentini, E. Gatti e L.Zappa, Magnetic Quenching of Positronium in Solids and Positron Helicity *Phys. Rev.*128, 5, 1962.
- [14] C.He et al. Evidence for pore surface dependent positronium thermalization in mesoporous silica/hybrid silica films 75 *Phys.Rev. B* 195404 (2007)w, R.J. Chichester e D.M.Zuckerman, *Phys.Rev.*, B 40, 2045 1989.
- [15] A.P.Mills Jr, E.D.Shaw, R.J. Chichester e D.M.Zuckerman. Positronium thermalization in SiO<sub>2</sub> powder *Phys. Rev.*B 40, 2045, 1989.
- [16] Luca Lucera: Caratterizzazione di un campione di Xerogel per la produzione di positronio per l'esperimento AEgIS. Tesi di laurea triennale in ingegneria fisica, Politecnico di Milano, 2010.
- [17] Mariazzi S., Bettotti P. and Brusa R. S. Positronium Cooling and Emission in Vacuum from Nanochannels at Cryogenic Temperature. *Phys. Rev. Lett.* 104 243401, 2010.
- [18] D.B.Cassidy, T.H. Hisakado, V.E.Meligne, H.W.K. Tom, and A.P.Mills Jr. Delayed emission of cold positronium from mesoporous materials. *Phys. Rev. A* 82, 052511, 2010.
- [19] D. B. Cassidy, P. Crivelli, T. H. Hisakado, L. Liskay, V. E. Meligne, P. Perez, H. W. K. Tom, and A. P. Mills Jr. Positronium cooling in porous silica measured via Doppler spectroscopy. *Phys. Rev. A* 81, 012715, 2010.

# Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il professor Rafael Ferragut e il dott. Fabio Moia per il sostegno e la guida che mi sono state così generosamente offerte durante il mio periodo di tesi.

Un ringraziamento particolare alla dott. Annamaria Petrozza del IIT di Milano con la quale abbiamo lavorato al progetto sulle celle solari che costituisce una parte fondamentale del presente lavoro.

Ringrazio Marco Gianmarchi dell'INFN di Milano che sostiene calorosamente tutto il gruppo del Laboratorio Positroni di Como.

Ringrazio tutti i colleghi e amici del laboratorio L-NESS con i quali ho potuto lavorare in un clima sereno, divertente e collaborativo.

Un grazie agli amici storici, che ci sono sempre, chi in particolare mi ha insegnato che non è finita fino a quando non è finita, chi mi ricontatta nonostante i periodi in cui scompare, chi ritorna e mi sorprende. Cercherò di essere più presente, per voi tutti.

Ringrazio infine la mia famiglia che ha sempre creduto in me sostenendomi e incoraggiandomi in tutti i modi possibili. Quando ripenso alla mia storia mi chiedo come io sia potuto arrivare dove sono ora. La risposta siete voi, che al tempo avete fatto una scommessa veramente azzardata.