

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE
FISICHE E NATURALI

TESI DI LAUREA IN FISICA

STRUTTURA E
DINAMICA VIBRAZIONALE
DEL WO_3 E $(WO_3)_{1-x} (ReO_3)_x$

Relatori:

Prof. Gino Mariotto

Prof. Enzo Cazzanelli

Laureando:

Claudio Vinegoni

ANNO ACCADEMICO 1995 - 1996

A mamma, papà e nonna Gisella.

Ringraziamenti

Il lavoro presentato in questa tesi é il risultato di molti mesi di lavoro presso il laboratorio di spettroscopia ottica del Dipartimento di Fisica di questa Università. Un ringraziamento particolare vá senz'altro rivolto ai Proff. Gino Mariotto ed Enzo Cazzanelli per il loro costante sostegno ed aiuto prestatomi.

Un grazie anche al dott. Alexej Kuzmin, per le misure da lui eseguite e per l'aiuto prestatomi in sede interpretativa. Le innumerevoli discussioni avute con queste tre persone sono state determinanti per lo sviluppo del lavoro qui riportato.

Un grazie di cuore al dott. Ezio Zanghellini per l'aiuto fornitomi in laboratorio e per l'amicizia dimostratami.

Voglio inoltre ringraziare Cristina Armellini per l'aiuto prestatomi nella preparazione dei campioni, i dott. Francesco Rocca, Stefano Menestrina, Maurizio Ferrari e Flavio Rossi. Grazie anche a Paolo Manfredi, Fabrizio Gottardi ed Enrico Moser per il supporto tecnico fornitomi.

Claudio Vinegoni

Introduzione

Negli ultimi anni, i materiali funzionali in grado di modificare le loro proprietà ottiche sotto l'azione di uno stimolo esterno sono stati oggetto di interesse crescente, sia per le possibili applicazioni in campo tecnologico che per gli aspetti piú fondamentali legati alla comprensione dei meccanismi fisici responsabili di tale comportamenti. I materiali cromogenici (così vengono genericamente indicati, fra gli addetti ai lavori, i composti in grado di cambiare in modo persistente e reversibile la trasmittanza della radiazione elettromagnetica solare e termica per effetto di modificazioni esterne, quali l'intensità di irraggiamento, la temperatura o l'applicazione di un campo elettrico) comprendono in realtà diverse classi di composti, e segnatamente quelli fotocromici, termocromici ed elettrocromici.

Le proprietà ottiche di tali sistemi sono espresse usualmente in termini di trasmittanza luminosa T_{lum} e di trasmittanza solare T_{sol} definite rispettivamente come:

$$T_{lum} = \frac{\int d\lambda \Phi_{lum}(\lambda) T(\lambda)}{\int d\lambda \Phi_{lum}(\lambda)}$$

$$T_{sol} = \frac{\int d\lambda \Phi_{sol}(\lambda) T(\lambda)}{\int d\lambda \Phi_{sol}(\lambda)}$$

dove $T(\lambda)$ é la trasmittanza spettrale, e Φ_{lum} é l'efficienza luminosa nella regione del visibile ($0.4 \mu m < \lambda < 0.7 \mu m$), mentre Φ_{sol} é lo spettro di radiazione solare nella regione $0.3 \mu m < \lambda < 3 \mu m$.

Fra i materiali cromogenici, senza ombra di dubbio i composti elettrocromici sono quelli di maggiore interesse tecnologico per dispositivi *large-area*, ad esempio *displays, smart windows* per usi civili ed industriali (finestre per edifici e veicoli, specchietti retrovisori delle auto, etc.).

Il cambiamento della trasmittanza nei dispositivi elettrocromici é dovuto all'iniezione elettrochimica di specie ioniche di piccolo raggio (solitamente

H^+ o Li^+ , ma non solo) all'interno dello strato elettrocromico attivo (intercalazione) o all'estrazione di ioni mobili (de-intercalazione).

Si parla comunemente di materiali catodici se la colorazione avviene per iniezione di ioni, e di materiali anodici quando la colorazione avviene a seguito dell'estrazione di ioni. L'inserimento di un catione ed un elettrone riduce il materiale elettrocromico attivo, mentre l'estrazione dello ione accompagnato dall'elettrone riossida il composto. Le tensioni necessarie a sostenere i cicli di carica e scarica in questi sistemi sono dell'ordine del volt e i tempi caratteristici del processo di colorazione e di *bleaching* sono tipicamente dell'ordine del secondo.

I primi studi sui materiali elettrocromici risalgono all'inizio degli anni '70 ed hanno interessato soprattutto composti inorganici, in particolare ossidi di metalli di transizione, come il W, V, Ni, Mo, Ti, Ir. etc., ma anche coloranti organici, come il viologeno. Fin dall'inizio si capì che il composto più promettente per l'impiego come strato elettrocromico attivo (responsabile del cambiamento della trasmittanza nel dispositivo) era il tungsteno ossido WO_3 sia in forma cristallina che amorfa, e ben presto gli studi si concentrarono principalmente su di esso.

Il cristallo di WO_3 puro è trasparente al visibile e presenta una struttura tipo ReO_3 , costituita di unità ottaedriche WO_6 con ossigeni *corner-sharing*. Le diverse fasi cristalline (polimorfismo) in cui si presenta il composto possono essere pensate come successive piccole deformazioni, per lo più nell'orientazione degli ottaedri, rispetto alla struttura cubica ideale ReO_3 . Tali fasi presentano simmetria generalmente più bassa scendendo in temperatura.

Le temperature di transizione fra queste diverse fasi e la stessa esistenza delle fasi è oggetto di dibattito in letteratura, essendo state, in alcuni casi, riportate nuove fasi, non ancora ben specificate, o, in altri, non essendo state osservate fasi già note. Questo comportamento sembra in qualche modo influenzato dai metodi di preparazione e dalla purezza del materiale usato. Un altro importante aspetto, legato alle proprietà funzionali del WO_3 , concerne la formazione dei difetti ed in particolare di quelli associati ad un eccesso elettronico, responsabili della colorazione del composto.

Nella presente tesi si è analizzato il polimorfismo del WO_3 in forma di polveri, in un ampio intervallo di temperature (da 30 K a 1100 K) e si sono studiati gli effetti indotti da trattamenti meccanici e da cicli termici sulla struttura e sulla dinamica vibrazionale del sistema.

Si è inoltre investigato il fenomeno della colorazione delle polveri di WO_3 indotta da trattamenti prolungati di macinazione e la successiva de-

colorazione ottenuta con trattamenti termici in atmosfera ossidante. La colorazione delle polveri per macinazione, non riportata a nostra conoscenza in letteratura, si é mostrata associata ad un forte decremento dell'intensit  integrata Raman ed un forte allargamento dei picchi di diffrazione X.

Si é infine studiato un insieme di campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$, in cui la formazione di centri di colore nel WO_3 , é stata ottenuta per trasferimento di carica elettronica dal ReO_2 a seguito del mescolamento delle polveri e di trattamenti termici ad alta temperatura.

Le tecniche sperimentali impiegate sono la diffrazione dei raggi X (XRD) e la spettroscopia Raman. Occasionalmente é stata usata pure la spettroscopia di assorbimento X (XAS).

Alcuni risultati del lavoro sperimentale riguardano la prima osservazione con spettroscopia Raman della transizione ortorombica / tetragonale nella regione delle alte temperature, nonch  l'osservazione, sia nel materiale puro che nelle polveri miste, di una nuova fase, che si forma alle basse temperature con una transizione diffusa. Per quanto riguarda i trattamenti meccanici si é evidenziato che anche pressioni deboli inducono transizioni di fase irreversibili (monoclinica / triclinica) a temperatura ambiente.

I risultati delle indagini sperimentali su polveri soggette a macinazione per tempi lunghi, hanno consentito la formulazione di un modello fenomenologico di formazione di difetti e centri di colore nel WO_3 , in grado di interpretare in maniera unitaria gli andamenti osservati sia con la spettroscopia Raman che XRD. Analogamente si é proceduto per spiegare i dati sperimentali osservati per le polveri miste $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.

La tesi é strutturata in alcuni capitoli ed appendici.

- Nel primo capitolo vi é una presentazione generale delle propriet  fisiche dei materiali elettrocromici e della struttura dei dispositivi che sfruttano l'elettrocromismo.
- Nel secondo capitolo vengono riportate le fasi cristallografiche del WO_3 e dei composti $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Viene inoltre discussa la struttura del WO_3 amorfo.
- Nel terzo capitolo sono calcolati i modi normali di vibrazione del WO_3 nelle varie fasi cristallografiche.

- Nel quarto capitolo vengono richiamati i principali risultati di studi vibrazionali effettuati sul WO_3 , $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e WO_3 amorfo. Viene inoltre presentata una selezione dei risultati pubblicati in letteratura relativi a misure di assorbimento ottico.
- Il quinto capitolo é dedicato alla descrizione degli apparati sperimentali usati e delle procedure seguite per la preparazione dei campioni.
- Nel sesto capitolo sono presentati tutti i risultati sperimentali ottenuti nel lavoro di tesi.
- Tali risultati vengono dettagliatamente discussi nel capitolo settimo.
- Le principali conclusioni dell'indagine effettuata sono contenute nel capitolo ottavo.
- I richiami teorici sono stati posti in apposite appendici per rendere piú agevole la lettura della tesi.
 - In appendice A vi é un richiamo alla trattazione classica della interazione radiazione-materia e sono contenuti gli elementi essenziali della trattazione classica e quantistica dell'effetto Raman.
 - In appendice B sono riportate le tavole di correlazione impiegate nel capitolo 3 per il calcolo dei modi normali di vibrazione.
 - In appendice C viene trattata brevemente la transizione dalla fase cubica alla fase tetragonale del WO_3 , in termini di condensazione di modi normali di vibrazione.
 - In appendice D infine, é riportato il metodo impiegato per il calcolo delle dimensioni relative di microcristalli, in seguito a trattamento di macinazione.

Contents

1	Materiali Elettrocromici	1
1.1	Elettrocromismo	1
1.2	Dispositivi elettrocromici	1
1.3	Struttura a bande del WO_3 e ReO_3	6
1.3.1	Struttura elettronica del W e Re	6
1.3.2	Teoria del campo cristallino	7
1.3.3	Struttura a bande del WO_3 e ReO_3	8
1.4	Struttura dei dispositivi elettrocromici	13
1.5	Utilizzo dei dispositivi elettrocromici	13
1.6	Fotocromismo	14
2	Struttura del triossido di tungsteno e di renio	19
2.1	Struttura tipo ReO_3	19
2.2	WO_3 cristallino	20
2.3	Il triossido di tungsteno idrato ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	26
2.4	Altre forme cristallografiche del WO_3	27
2.5	Bronzi idrogeno H_xWO_3	28
2.6	Film di WO_3 amorfo.	28
3	Modi di vibrazione del WO_3	41
3.1	Modalità di correlazione	42
3.2	Determinazione dei modi vibrazionali del WO_3	43
3.2.1	Fase cubica ideale O_h^1	43
3.2.2	Fase tetragonale D_{4h}^7	46
3.2.3	Fase ortorombica D_{2h}^{16}	50
3.2.4	Fase monoclinica C_{2h}^5	53
3.2.5	Fase triclinica C_i^1	55
3.2.6	Fase monoclinica C_s^2	57

4	Breve rassegna sperimentale	61
4.1	WO ₃ cristallino	61
4.1.1	Diffrazione dei raggi X	61
4.1.2	Spettroscopia Raman	64
4.1.3	Spettri di assorbimento ottico	71
4.1.4	Spettroscopia Infrarossa	71
4.2	Il triossido di tungsteno idrato (WO ₃ ·nH ₂ O)	73
4.3	Film di WO ₃	74
5	Procedure e metodi sperimentali	77
5.1	Preparazione dei campioni	77
5.1.1	a – Campioni di WO ₃ puro	77
5.1.2	b – Campioni misti (WO ₃) _{1-x} (ReO ₃) _x	79
5.2	Misure XRD e XAS.	80
5.3	Misure di spettroscopia Raman	81
5.3.1	Spettroscopia Raman in configurazione <i>macro</i>	82
5.3.2	Spettroscopia Raman in configurazione <i>micro</i>	82
5.4	Misure di assorbimento ottico	84
5.4.1	Spettrofotometro a doppio fascio	84
5.4.2	Metodo della deflessione fototermica	84
5.5	Criostato e forno	86
6	Risultati sperimentali	89
6.1	Misure preliminari	90
6.1.1	Misure di diffrazione dei raggi X	90
6.1.2	Misure di diffusione Raman.	91
6.2	Effetti termici	101
6.2.1	Transizioni di fase strutturali	101
6.2.2	Effetti di isteresi	109
6.3	Effetti della macinazione	112
6.3.1	Misure di diffrazione dei raggi X	112
6.3.2	Misure di diffusione Raman	114
6.4	Campioni appartenenti alla serie (WO ₃) _{1-x} (ReO ₃) _x	117
6.4.1	Misure di diffrazione dei raggi X.	117
6.4.2	Misure di assorbimento dei raggi X.	119
6.4.3	Misure di diffusione Raman.	119

7	Discussione	131
7.1	Dipendenza in temperatura	132
7.1.1	Misure a basse temperature	132
7.1.2	Misure ad alte temperature	134
7.1.3	Effetti di isteresi	135
7.2	Trattamenti meccanici	137
7.2.1	Cambiamento di colore associato a macinazione	138
7.3	Campioni misti	146
8	Conclusioni	151
A	Effetto Raman	155
A.1	Trattazione classica	155
A.2	Trattazione quantistica (teoria di Placzek)	159
A.2.1	Probabilità di transizione ad uno e due fotoni	160
A.2.2	Interazione radiazione materia	162
B	Tavole di Correlazione	169
C	Condensazione dei modi normali di vibrazione	173
D	Calcolo delle dimensioni relative dei microcristalli	177

List of Figures

1.1	Dispositivo Elettrocromico.	2
1.2	Cella unitaria StTiO_3 appartenente alla classe generale delle perovskiti ABX_3	4
1.3	Densità ottica spettrale per un film di WO_3 evaporato in H_2SO_4	7
1.4	Disposizione ottaedrica di anioni X intorno ad un atomo di metallo Me e distribuzione di carica negli orbitali d	10
1.5	Ottaedro con il suo sistema di coordinate inscritto in un cubo.	10
1.6	Sistema dei livelli per il WO_3	12
1.7	Struttura a bande per gli ossidi MeO_2 con struttura rutilo.	16
1.8	Finestra elettrocromica LBL.	17
2.1	Struttura ReO_3	20
2.2	Struttura del WO_3 triclino C_i^1	24
2.3	Proiezione della struttura triclino C_i^1 e monoclinica C_{2h}^5 del WO_3	30
2.4	Confronto dei movimenti di tilting per il WO_3 triclino C_i^1 e monoclinico (I) C_{2h}^5	31
2.5	Sezione di WO_3 monoclinico (II).	32
2.6	Vista tridimensionale del $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	33
2.7	$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34
2.8	$\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$	36
2.9	WO_3 esagonale.	37
2.10	WO_3 pirocloro.	38
2.11	Bronzo idrogeno esagonale.	39
3.1	Cella unitaria del WO_3 nella fase cubica ideale.	44
3.2	Cella unitaria per il WO_3 in fase tetragonale D_{4h}^7	47
3.3	Cella unitaria per il WO_3 nella fase ortorombica D_{2h}^{16}	51
3.4	Correlazione dei modi Raman attivi per il WO_3	59

4.1	Spettro XRD per il WO_3 in fase triclina C_i^1	62
4.2	Spettro XRD per il WO_3 in fase monoclinica C_{2h}^5	62
4.3	Spettro XRD per il WO_3 in fase ortorombica D_{2h}^{16}	63
4.4	Spettro XRD per il WO_3 in fase tetragonale D_{4h}^7	63
4.5	Costanti reticolari del WO_3 in funzione della temperatura. . .	64
4.6	Spettro Raman per un monocristallo di WO_3 in fase monoclinica C_{2h}^5	65
4.7	Spettro Raman di un cristallo di WO_3 monoclinico C_{2h}^5 a temperatura ambiente.	68
4.8	Spettri Raman per il WO_3 in fase monoclinica C_s^2 e triclina C_i^1	68
4.9	Dipendenza in funzione della temperatura per i modi vibrazionali Raman attivi in un cristallo di WO_3	70
4.10	Spettro XRD a temperatura ambiente su microcristalli di WO_3	72
4.11	Spettro Raman a temperatura ambiente su microcristalli di WO_3	72
4.12	Spettro di assorbimento per film di WO_3 colorato e non. . . .	73
4.13	Spettro Raman ed infrarosso del $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	75
5.1	Apparato spettroscopia Raman in configurazione <i>macro</i>	83
5.2	Apparato spettroscopia Raman in configurazione <i>micro</i>	87
6.1	Spettro di diffrazione dei raggi X di polvere di WO_3 <i>vergine</i> a temperatura ambiente.	92
6.2	Spettro di diffrazione dei raggi X di polvere di WO_3 <i>trattato</i> a temperatura ambiente.	92
6.3	Spettro Raman del WO_3 <i>vergine</i> e del campione WO_3 <i>trattato</i> a temperatura ambiente ottenuto per eccitazione a 488.0 nm. . . .	94
6.4	Spettro Raman polarizzato e depolarizzato del campione WO_3 <i>trattato</i> , ottenuto in configurazione <i>micro</i> -Raman. . . .	97
6.5	Spettri Raman del campione WO_3 <i>trattato</i> , in configurazione <i>micro</i> -Raman, con riga eccitatrice $\lambda = 488.0$ nm e $\lambda = 568.0$ nm.	99
6.6	Spettri di luminescenza del campione WO_3 <i>trattato</i> , in configurazione <i>micro</i> -Raman, con riga eccitatrice $\lambda = 488.0$ nm e $\lambda = 530.9$ nm.	100

6.7	Spettro Raman di polvere di WO_3 <i>trattato</i> per temperature inferiori a quella ambiente.	103
6.8	Spettro Raman di polvere di WO_3 <i>vergine</i> per temperature superiori a quella ambiente.	105
6.9	Spettro Raman di polvere di WO_3 <i>vergine</i> per temperature superiori a quella ambiente, nella regione delle basse frequenze.	106
6.10	Spettro Raman completo per polvere di WO_3 <i>vergine</i> in fase ortorombica D_{2h}^{16} alla temperatura di 350 °C.	107
6.11	Spettro Raman dei modi ad alta frequenza per temperature comprese tra 625 °C e 800 °C, per il WO_3 <i>vergine</i>	108
6.12	Modi vibrazionali a bassa frequenza del WO_3 <i>vergine</i> al variare dei tempi di raffreddamento.	111
6.13	Spettro Raman VV di un cristallo ottaedrico di WO_3 con la diagonale minore orientata lungo l'asse x del microscopio.	112
6.14	Spettri di diffrazione del WO_3 <i>vergine</i> , in funzione del tempo di macinazione.	113
6.15	Spettri Raman dei campioni macinati di WO_3 <i>vergine</i> in funzione del tempo di macinazione.	115
6.16	Spettri Raman dei modi a bassa frequenza per il WO_3 <i>vergine</i> sottoposto a deboli pressioni meccaniche.	116
6.17	Spettro Raman dei modi a bassa energia di campioni di WO_3 macinati e trattati termicamente.	118
6.18	Spettro sperimentale di diffrazione dei raggi X nei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$	120
6.19	Spettro sperimentale di diffrazione dei raggi X del WO_3 <i>vergine</i> C_{2h}^5 , del campione nr. 6 della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ e del ReO_3 cubico.	121
6.20	Spettro sperimentale di assorbimento ai raggi X della soglia di assorbimento L_3 degli ioni W e Re nei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$	122
6.21	Spettro sperimentale EXAFS $\chi(k)k^2$ nei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$	123
6.22	Spettro Raman nella serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con riga di eccitazione $\lambda = 530.9$ nm.	125
6.23	Spettro Raman nella serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con riga di eccitazione $\lambda = 647.1$ nm.	126
6.24	Spettro Raman dei modi ad alta frequenza per il campione nr. 2 della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ in funzione della temperatura.	127

6.25	Spettri Raman del modo a 980 cm^{-1} per i campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$	129
7.1	Spettri Raman alla temperatura ambiente per il campione WO_3 <i>vergine</i> raffreddato all'azoto e il campione WO_3 <i>trattato</i> riscaldato a $400\text{ }^\circ\text{C}$	133
7.2	Frequenza di picco dei modi vibrazionali esterni di bassa frequenza in funzione della temperatura.	134
7.3	Spettri Raman per le varie fasi del WO_3	136
7.4	Compresenza della fase monoclinica C_s^2 e della fase triclinica C_i^1 alla temperatura ambiente.	139
7.5	Picco Raman del modo vibrazionale a 950 cm^{-1} per vari campioni di WO_3 <i>vergine</i> macinato.	140
7.6	Dimensioni relative dei grani di WO_3 ed intensità integrata in funzione del tempo di macinazione.	142
7.7	Modello della superficie del WO_3 in seguito a macinazione.	143
7.8	Spettro Raman per polvere di WO_3 macinata e trattata termicamente.	144
7.9	Spettro Raman della banda a 950 cm^{-1} del WO_3 macinato (blu) prima e dopo trattamento termico.	145
7.10	Confronto della banda a 950 cm^{-1} per il WO_3 macinato e per un campione della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$	148
7.11	Modello dell'interfaccia WO_3/ReO_2	149
C.1	Cella unitaria e prima zona di Brillouin per il WO_3 nella ipotetica fase cubica O_h^1	174

List of Tables

2.1	Fasi distinte del WO_3	22
2.2	Parametri di cella per il WO_3	23
3.1	Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella ipotetica fase cubica O_h^1	45
3.2	Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase tetragonale D_{4h}^7	48
3.3	Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase ortorombica D_{2h}^{16}	52
3.4	Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase monoclinica C_{2h}^5	54
3.5	Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase triclinica C_i^1	56
3.6	Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase monoclinica C_s^2	57
4.1	Frequenze sperimentali dello spettro Raman ed Infrarosso per un singolo cristallo di WO_3 a temperatura ambiente.	66
4.2	Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per un singolo cristallo di WO_3 alla temperatura di 127 K.	69
4.3	Tipi di legame con un atomo di tungsteno, distanze interatomiche e frequenze di vibrazione nei composti $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	74
5.1	Tempi di macinazione per i vari campioni.	78
5.2	Serie campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$	79
6.1	Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per la polvere di WO_3 <i>vergine</i> a temperatura ambiente.	95

6.2	Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per la polvere di WO_3 <i>trattato</i> a temperatura ambiente.	96
6.3	Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per la polvere di WO_3 <i>vergine</i> a 350 °C in fase ortorombica D_{2h}^{16}	109
B.1	Tavole di correlazione per le varie fasi del WO_3 ($O_h^1 \rightarrow C_{2h}^5$).	170
B.2	Tavole di correlazione per le varie fasi del WO_3 ($C_i^1 \rightarrow C_s^2$).	171
C.1	Modi condensati del WO_3	175

Chapter 1

Materiali Elettrocromici

1.1 Elettrocromismo

L'elettrocromismo, (EC), é quel fenomeno per cui un composto é in grado di cambiare colore reversibilmente in seguito all'applicazione di una differenza di potenziale. Il cambiamento di colore é associato ad un cambiamento dello stato di valenza di alcune specie atomiche. Nel caso piú comune di materiali elettrocromici solidi, costituiti da ossidi di metalli di transizione, gli atomi di questi metalli passano ad una valenza diversa rispetto a quella in cui si trovano normalmente nell'ossido. Questi atomi a valenza diversa sono in grado di impartire un forte colore ad una struttura altrimenti trasparente e sono noti con il nome di *centri di colore*.

1.2 Dispositivi elettrocromici

I dispositivi elettrocromici (*ElectroChromic Devices*, ECD) che sfruttano l'elettrocromismo di alcuni materiali sono in grado di cambiare le loro proprietà ottiche in maniera reversibile e persistente sotto l'azione di un campo elettrico. Tipici materiali elettrocromici (*ElectroChromic Material*, ECM) sono il WO_3 , MoO_3 , IrO_2 , V_2O_5 e NiO . Tra questi il piú impiegato é senz'altro il triossido di tungsteno, WO_3 , e i dispositivi basati su questo ossido sono tra i piú comuni. In fig. 1.1 é mostrato un tipico dispositivo elettrocromico a stato solido.

Questo é costituito da strati distinti che solitamente vengono successivamente depositati su di un substrato (generalmente una lamina di vetro) e

Figure 1.1: Dispositivo Elettrocromico. Figura tratta da Granqvist [1].

racchiusi da una seconda lamina di vetro per evitare l'esposizione in aria ed il conseguente danneggiamento di una delle sue componenti terminali (Granqvist [2, 1], Pennisi e Simone [3]).

Un primo strato di film trasparente altamente conduttore (*Transparent Conductor*, TC) viene posto direttamente in contatto con il substrato (*Solid Substrate*, SS). Segue poi un film di materiale elettrocromico attivo (*Electrochromic Conductor*, EC), uno strato di un composto conduttore di ioni ad alta diffusività (elettrolita) (*SuperIonic Conductor*, SIC) ed un film che funge da serbatoio di ioni (*Ion Storage*, IS); quest'ultimo può essere costituito anch'esso da un materiale elettrocromico qualora l'elettrolita possieda un'alta capacità di immagazzinamento di ioni. Il tutto viene infine chiuso

per mezzo di un ultimo film conduttore (TC) posto a contatto con la lamina di vetro.

Un tipico ECD é quindi riconducibile ad una struttura a cinque strati trasparenti costituiti da due conduttori elettronici, un conduttore di ioni a stato solido, uno strato elettrocromico, che possiede conducibilit  sia ionica che elettronica, ed uno di materiale in grado di immagazzinare ioni. Schematicamente possiamo quindi rappresentarlo nel modo seguente:



Nel caso si vogliano ottenere degli ECD in trasmissione, il TC é costituito da materiale semiconduttore trasparente ($\text{SnO}_2 : \text{F}$ e $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ noto anche con il nome di ITO).

Applicata una differenza di potenziale ΔV ai due capi degli strati TC, poich  la conducibilit  elettronica dello strato SIC é circa nulla, si avr  che degli ioni verranno estratti dallo strato IS ed inseriti nello strato EC. Viceversa, invertendo il segno della ΔV , gli ioni verranno estratti dallo strato EC ed iniettati nello strato IS. Nel caso di potenziale negativo applicato allo strato TC posto dalla parte del materiale elettrocromico attivo (EC), abbiamo il processo di colorazione; con polarizzazione inversa l' EC ritorna trasparente (*bleaching*). I materiali elettrocromici, per i quali vale questo processo sono detti *catodici*. Quelli per i quali vale il processo inverso, sono detti *anodici* (vedi par. 1.4).

Lo stato colorato/trasparente viene mantenuto anche con circuito aperto. Questo fenomeno prende il nome di *effetto memoria* (Nagai [4]).

Si pu  rappresentare il processo di inserimento/estrazione di ioni nello strato EC tramite la seguente reazione (Granqvist [2]):



ove Me rappresenta un atomo di metallo, I^+ un catione di dimensioni molto piccole, quali ad esempio H^+ o Li^+ , x rappresenta il grado intercalazione (che dipende dalla struttura cristallografica dell'ossido) ed n é un numero che dipende dal tipo di ossido in considerazione. Nel caso del triossido di tungsteno e, pi  in generale, per tutti gli ossidi con struttura tipo perovskite n é uguale a tre. Per gli ossidi con struttura *rutilo*, n é uguale a due e per il NiO n é uguale ad uno.

Il triossido di tungsteno, WO_3 , é stato il primo materiale elettrocromico scoperto e risalgono al 1969 i primi studi effettuati da Deb [5, 6]. Come gi 

detto, tra i materiali EC esistenti é il maggiormente impiegato nei dispositivi elettrocromici.

Il WO_3 presenta una struttura di tipo perovskite che si ritrova esattamente nei composti di formula generale ABX_3 . In fig. 1.2 ne viene riportata la cella unitaria. Nel caso del triossido di tungsteno é assente l'atomo al cen-

Figure 1.2: Cella unitaria SrTiO_3 appartenente alla classe generale delle perovskiti ABX_3 . Figura tratta da Granqvist [2].

tro indicato con la lettera A. Gli ottaedri WO_6 sono inoltre leggermente deformati e gli ioni O ruotati dalle posizioni ideali e ciò dá origine alle diverse fasi del WO_3 , tutte di simmetria minore di quella cubica. Nonostante questa deformazione, si vengono comunque a formare tra questi ottaedri dei canali che possono servire per la migrazione di ioni a piccolo raggio. La rap-

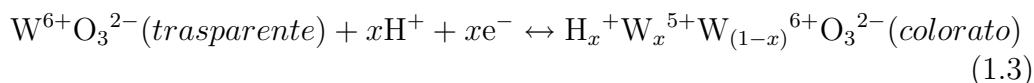
presentazione in termini di ottaedri può risultare quindi utile per discutere il trasporto ionico.

La 1.1 diventa nel caso del WO_3 , in accordo con Faughnan *et al.* [7],



con $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+$.

In realtà, nonostante l'equazione 1.2 spieghi bene il bilanciamento della carica alla base del fenomeno dell'elettrocromismo, un modo alternativo di descrivere una reazione elettrocromica è il seguente:



La 1.3 evidenzia come i *centri di colore* (vedi paragrafo 1.1) siano associati a ioni metallo in stato di valenza $5+$, più bassa di quella che caratterizza lo ione W nel composto non intercalato. Ciò è stato messo in evidenza dalla presenza di segnale ESR dagli ioni W^{5+} e dalla diretta proporzionalità tra intensità di segnale ESR ed assorbimento ottico (Kleperis *et al.* [8], Gabrusenoks *et al.* [9]). La reazione può andare nelle due direzioni a seconda del segno del potenziale applicato alla cella elettrocromica.

Il processo di colorazione del WO_3 viene descritto mediante diversi tipi di modelli, dei quali i due più importanti sono:

1. transizione da uno stato di W^{6+} ad uno di W^{5+} (*Intervalence Charge Transfer Transition*, ICTT) (Kleperis *et al.* [8], Faughnan *et al.* [7])
2. assorbimento polaronico (Schirmer *et al.* [10])

Nel primo approccio si suppone che gli elettroni iniettati nel WO_3 ed intrappolati dai siti metallici, portino a cambiamenti della sola struttura elettronica degli ioni W; il loro ruolo è di compensare l'eccesso di carica positiva causato dall'incorporazione dei cationi.

Nel secondo modello si considerano anche le deformazioni reticolari nell'intorno degli ioni W^{5+} . Queste deformazioni associate all'eccesso di elettroni, tendono a muoversi insieme all'elettrone stesso (Kuzmin e Purans [11]). Tale eccitazione, costituita dall'elettrone insieme alla deformazione reticolare associata, va sotto il nome di *polarone* (Harrison [12], Jones e March [13]).

I polaroni sono responsabili dell'assorbimento di fotoni e del relativo cambiamento di colore del materiale a seguito dell'intercalazione ionica. Il

fenomeno, pur esistendo nel caso del WO_3 cristallino, é maggiormente evidente nel caso di film di WO_3 amorfo. Infatti, dato che il processo di colorazione é associato ad un inserimento di ioni H^+ nel ECM, ed avendo i film una struttura porosa, questi ultimi riescono ad ospitare un maggior numero di ioni idrogeno e quindi un numero maggiore di elettroni addizionali, con associate deformazioni reticolari.

L'ipotesi di assorbimento polaronico permette di riprodurre la forma dello spettro di assorbimento (Granqvist [2], Gabrusenoks *et al.* [9]). L'assorbimento polaronico puó essere espresso per mezzo della seguente relazione (Schirmer [14]):

$$\alpha_{\text{pol}}(\omega) \propto \omega^{-1} \exp\left(\frac{(\hbar\omega - 4U_p)^2}{8U_p\hbar\omega_{\text{ph}}}\right) \quad (1.4)$$

dove $\hbar\omega$ é l'energia del fotone, U_p é l'energia di legame del polarone e $\hbar\omega_{\text{ph}}$ é la tipica energia di un fonone. In fig. 1.3 é riportata in grassetto la densità ottica spettrale misurata per un film elettrocromico di WO_3 evaporato in H_2SO_4 . La curva tratteggiata é stata ottenuta per mezzo della 1.4 con opportuni valori di U_p e $\hbar\omega_{\text{ph}}$. Si puó notare come le due curve siano in accordo per energie inferiori a quella del picco di assorbimento. Per energie comprese tra l'energia di picco e la gap tra la banda di valenza e la banda di conduzione a 3.25 eV, la differenza tra la curva teorica e quella sperimentale non implica necessariamente un contrasto con il concetto di polarone (Granqvist [2]). Lo spettro di assorbimento per WO_3 cristallino ed amorfo é riportato anche in figura 4.12

1.3 Struttura a bande del WO_3 e ReO_3

1.3.1 Struttura elettronica del W e Re

Il tungsteno (W), cosí come il renio (Re), é un metallo di transizione appartenente alla terza serie. Il W ha numero atomico 74, peso atomico 183.85, configurazione elettronica $\text{Xe}[6s^2][4f^{14}][5d^4]$. Il Re ha numero atomico 75, peso atomico 186.2, configurazione elettronica $\text{Xe}[6s^2][4f^{14}][5d^5]$. Il simbolo Xe indica la configurazione elettronica dello Xenon che é la seguente:

$$[1s^2] - [2s^2][2p^6] - [3s^2][3p^6] - [3d^{10}][4s^2][4p^6] - [4d^{10}][5s^2][5p^6]$$

Figure 1.3: Densità ottica spettrale per un film di WO_3 evaporato in H_2SO_4 . La linea continua rappresenta la densità misurata, quella tratteggiata la densità calcolata tramite la 1.4. Figura tratta da Schirmer *et al.* [10], Granqvist [15].

È ben noto che nei metalli di transizione gli orbitali d giocano un ruolo più importante rispetto agli orbitali s e p a differenza di quanto accade per gli elementi alcalini ed alcalino-terrosi.

1.3.2 Teoria del campo cristallino

Sappiamo dalla meccanica quantistica che le autofunzioni e gli autovalori di un elettrone devono appartenere alle rappresentazioni irriducibili (RI) del gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano H del sistema in cui si trova l'elettrone stesso (Teorema di Wigner). Nel caso di un atomo isolato il gruppo di simmetria è costituito dalle rotazioni di un angolo qualsiasi attorno ad un qualunque asse passante per il centro del sistema e dalle riflessioni in un qualsiasi piano passante per questo punto. Questo gruppo, detto gruppo della simmetria sferica completa, può essere visto come il gruppo prodotto diretto del gruppo delle rotazioni tridimensionali D_3 per il gruppo C_i . Ciò si riflette nel noto schema impiegato per caratterizzare i singoli livelli energetici per mezzo dei numeri quantici di momento angolare l e di momento magnetico m_l .

La teoria ordinaria del campo cristallino, così come esposta da Bethe [16],

si occupa dello studio delle degenerazione dei livelli energetici degli elettroni localizzati nell'intorno degli atomi situati all'interno di un reticolo cristallino. In questo caso lo ione é sottoposto all'azione di un campo elettrico non omogeneo creato dalla distribuzione degli atomi circostanti ad esso, che distrugge la simmetria dello spazio libero. L'effetto di questo campo perturbativo é quello di ridurre la simmetria del sistema imperturbato portandola alla simmetria propria del campo perturbativo.

In generale accade che la simmetria del campo che introduce la perturbazione V nell'Hamiltoniano del sistema é inferiore a quella dell'Hamiltoniano H_0 del sistema imperturbato. La simmetria dell'Hamiltoniano totale

$$H = H_0 + V$$

viene quindi a coincidere con la simmetria inferiore di V . Ne segue che le funzioni di base che realizzano una RI del gruppo di simmetria di H_0 realizzano pure una rappresentazione del gruppo di simmetria dell'Hamiltoniano totale H del sistema sottoposto a perturbazione.

Quello che può accadere é che questa rappresentazione non sia piú una RI per H , bensí che risulti essere riducibile in termini delle RI proprie del gruppo di simmetria inferiore (quello di V) e quindi che, una volta scomposta, si assista ad una separazione del livello di energia degenerare in altrettanti sottolivelli quante sono le RI del gruppo di V che ora realizzano la rappresentazione del sistema imperturbato (Cracknell [16],[17], Landau [18]).

1.3.3 Struttura a bande del WO_3 e ReO_3

Vogliamo ora occuparci dei livelli energetici degli atomi di tungsteno all'interno del cristallo di WO_3 . Per fare questo possiamo assumere in prima approssimazione che la cella unitaria del WO_3 sia ottaedrica con gli atomi di ossigeno ai vertici dell'ottaedro e l'atomo di tungsteno al centro di esso. Questa approssimazione non comporta grandi differenze nel calcolo dei livelli energetici elettronici, anche se deve essere abbandonata nel caso di altri problemi quali ad esempio il calcolo dei modi di vibrazione delle molecole. Come vedremo piú avanti le varie fasi del WO_3 hanno tutte simmetria inferiore a quella ottaedrica anche se é sempre possibile ricondursi ad una struttura con unitá fondamentali ottaedriche leggermente ruotate tra loro e con gli atomi di W di poco spostati dalla posizione centrale dell'ottaedro. Nel caso quindi di una struttura avente come cella unitaria una cella ottaedrica (é questo il

caso ad esempio del ReO_3 ed in buona approssimazione del WO_3) é ben noto dalla teoria dei gruppi come i livelli d pentadegeneri dell'atomo di Re (W) vengano ad essere separati dal campo a simmetria ottaedrica creato dagli ossigeni circostanti, in due livelli: il livello e_g di degenerazione 2 ed il livello t_{2g} di degenerazione 3 (Landau [18], Ballhausen [19]).

Consideriamo ora un complesso ottaedrico del tipo MeX_6 ove Me indica un atomo di metallo (Re o W nel nostro caso) e X un anione (O) (vedi fig. 1.4). É possibile inscrivere questo ottaedro in un cubo e fissare un sistema di assi cartesiani (vedi fig. 1.5). Ogni asse cartesiano collega un paio di vertici dell'ottaedro giacenti sulle facce opposte del cubo. Possiamo distinguere due tipi di orbitali d dovuti ai livelli d dell'atomo di metallo, sulla base delle proprietà di simmetria degli orbitali stessi. Gli orbitali d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} diretti lungo le diagonali del cubo (indicati anche come orbitali t) e gli orbitali d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (indicati come orbitali e) diretti lungo gli assi principali dell'ottaedro (assi x , y , z).

Come prima cosa possiamo notare come gli anioni posti sull'asse z a $+z$ e $-z$ esercitano la stessa influenza sia su di un elettrone nello stato $d_{x^2-y^2}$ che nello stato d_{xy} .

Gli altri quattro anioni posti sul piano xy mostrano una piú forte interazione con gli elettroni nello stato $d_{x^2-y^2}$ che non con quelli nello stato d_{xy} . Infatti un elettrone che si trova nello stato $d_{x^2-y^2}$ ha una distribuzione di carica con un massimo nella direzione dei legami con gli anioni posti a $+x$, $-x$ e $+y$, $-y$. Per un elettrone nello stato d_{xy} invece, il massimo della densità elettronica si trova in direzione delle bisettrici tra i legami. Ne segue che lo stato $d_{x^2-y^2}$ e lo stato d_{xy} dei complessi ottaedrici hanno energie diverse. Lo stato d_{xy} é quello a piú bassa energia a causa della minore energia elettrostatica.

Gli orbitali d_{xz} e d_{yz} sono invece orientati verso gli anioni posti sul piano xz o yz in modo simile a quella che é l'orientazione dell'orbitale d_{xy} verso gli anioni posti sul piano xy . Quindi gli stati d_{yz} e d_{xz} hanno la stessa energia dello stato d_{xy} .

In conclusione quello che si trova é che gli orbitali t_{2g} sono piú stabili degli orbitali e_g .

Per quanto riguarda invece gli orbitali $2p$ degli atomi di ossigeno, questi si dividono in orbitali $2p_\sigma$, che puntano direttamente agli atomi di Me piú vicini, e in orbitali $2p_\pi$, la cui distribuzione spaziale é diretta nello spazio vuoto.

Poiché in realtà ci stiamo occupando di un cristallo e non di una singola unità ottaedrica, i livelli energetici verranno a formare delle bande. Le

Figure 1.4: (a) Disposizione ottaedrica di sei cariche negative attorno ad uno ione Me^{m+} .
(b) Distribuzione di densità di carica nei cinque orbitali d dello ione Me^{m+} immerso in un campo ottaedrico. Figura tratta da Cotton e Wilkinson [20]

Figure 1.5: Ottaedro con il suo sistema di coordinate inscritto in un cubo. Figura tratta da Schläfer e Gliemann [21]

ulteriori separazioni dei livelli all'interno del gruppo t ed e dovuto ad una simmetria del campo cristallino piú bassa di quello ottaedrico, sono state sperimentalmente trovate energeticamente comparabili alla larghezza energetica delle bande. Per questo é possibile etichettare con t ed e , non piú i singoli livelli, ma delle bande. L'approssimazione ottaedrica risulta quindi essere sufficiente per trattare le caratteristiche principali di assorbimento ottico di questi materiali.

Il numero di occupazione dei livelli risulta essere fissato per ogni banda. Considerata una unitá di formula WO_3 , si avranno 6 elettroni nella banda s dovuta all'orbitale s degli ossigeni, 6 elettroni nella banda p_σ ed infine 12 elettroni nella banda p_π (Granqvist [2], Goodenough [22], Schláfer e Gliemann [21]). Il numero totale di elettroni che puó essere inserito all'interno di ogni banda é indicato in fig. 1.6. Poiché nel caso del WO_3 (W in stato di valenza $6+$) sono proprio 24 gli elettroni che devono essere messi in banda, il livello di Fermi verrà a cadere nella regione compresa tra la banda p_π e la banda t_{2g} . La differenza di energia tra questi due livelli ($\approx 3.5 \text{ eV}$) risulta essere sufficientemente elevata da rendere il materiale trasparente nel visibile.

Il ReO_3 possiede invece 25 elettroni da mettere in banda. Un elettrone dovrà quindi occupare, spaiato, la banda t_{2g} . Questa nuova distribuzione elettronica dá origine ad un comportamento di tipo metallico con transizioni intrabanda (t_{2g}) a basse energie e con assorbimento nel visibile e vicino infrarosso, attribuibile alle transizioni $t_{2g}-e_g$. Questo d'altronde é quello che avviene quando degli ioni e degli elettroni vengono inseriti nel materiale elettrocromico, in accordo con la 1.2. L'elettrone in eccesso dovrà andare nello stato t_{2g} ed il materiale passerá da trasparente ad assorbente o da trasparente a riflettente, nel caso, rispettivamente di stati localizzati o delocalizzati.

Un simile schema a bande é stato trovato anche per materiali con struttura tipo *rutilo* nei quali, a differenza di quanto accade nelle perovskiti, sono presenti anche dei legami tra gli ioni metallo (Me-Me). In fig. 1.7 é riportato tale schema con indicati i numeri di occupazione per le bande ed i livelli di Fermi per alcuni ossidi.

Nel caso del WO_3 intercalato, o in tutti quei casi in cui comunque si abbia la presenza di atomi di W in valenza $5+$, l'avere degli elettroni localizzati sugli atomi di tungsteno, permette di vedere l'assorbimento ottico come causato da un trasferimento di carica tra gli ioni W (Intervalence Charge Transfer Transition ICTT) (Faughnan *et al.* [7], Gabrusenoks *et al.* [9]):

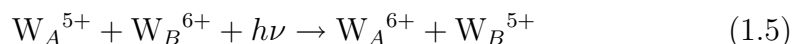


Figure 1.6: Sistema dei livelli per il WO_3 . Figura tratta da Granqvist [2], Goodenough [22].

ove A e B indicano degli ioni tungsteno adiacenti tra loro.

Il trasferimento di un elettrone da un sito a valenza $5+$ ad uno a valenza $6+$ é di tipo non emissivo (Kleperis *et al.* [8]) e l'energia del fotone viene convertita in energia vibrazionale del sistema. Siamo in presenza di un forte accoppiamento elettrone-fonone (Gabrusevoks *et al.* [9]). Nel momento in cui gli ioni e gli elettroni inseriti vengono rimossi il materiale ritornerà nello stato originario.

Il WO_3 é anche detto *isolante a banda larga* (Deb [23]); da misure ottiche ed elettriche si trova che il gap di energia tra la banda di valenza, dovuta agli stati $2p$ degli ossigeni, e la banda di conduzione, dovuta agli stati $5d$ dei

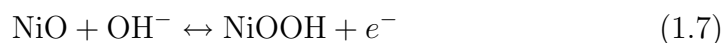
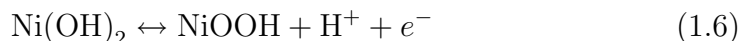
tungsteni, é di circa 3.5 eV a temperatura ambiente. Il materiale risulterà quindi trasparente nel visibile a differenza del ReO_3 che si presenta di colore rosso scuro.

1.4 Struttura dei dispositivi elettrocromici

La struttura degli ECD é subordinata al tipo di elettrolita impiegato: liquido, solido inorganico (sotto forma di volume o di film sottile) o solido organico. Gli ECM inorganici vengono classificati a loro volta in catodici ed anodici (Nagai [4]).

Nella categoria degli ECM catodici sono i cationi I^+ e gli elettroni e^- ad essere iniettati nell'ossido MeO_x . In questa categoria rientrano i semiconduttori di tipo n quali TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , WO_3 , e MoO_3 la cui reazione elettrocromica é descritta dall'equazione 1.1; la loro colorazione non dipende dal tipo di catione I^+ inserito, ma responsabile é , come visto precedentemente, l'elettrone inserito in banda di conduzione. Per qualunque ECM, di tipo catodico, il colore elettricamente indotto sará il blu.

Nella categoria degli ECM anodici sono gli anioni OH^- ad essere coinvolti nel processo di colorazione. Questa comprende alcuni semiconduttori di tipo p quali CrO_x , MnO_x , CoO_x e NiO_x insieme a IrO_2 e RhO_x . Per questi composti il fenomeno di colorazione puó essere descritto da una delle seguenti reazioni (con riferimento al caso di un film di NiO_x , il piú studiato tra gli ECM di questo gruppo) (Nagai [4]):



1.5 Utilizzo dei dispositivi elettrocromici

Per quanto riguarda i tipi di impieghi, i piú promettenti sembrano essere quelli nel campo del risparmio energetico; la possibilitá da parte delle finestre elettrocromiche (*smart windows*) di poter controllare la trasmissione di luce, ne permette un ampio sfruttamento nel campo abitativo, automobilistico e militare. Un prototipo di *smart windows* é mostrato in fig. 1.8, insieme ad i valori di trasmittanza visibile e solare ¹.

¹ La trasmittanza solare é il rapporto tra la quantitá di energia solare uscente e quella entrante. La trasmittanza visibile é invece il rapporto tra la quantitá di energia solare

Questo ECD, ottenuto al Lawrence Berkeley National Laboratory, consiste in un elettrodo attivo, un conduttore ionico (ossido di polietilene) ed un contro elettrodo, racchiusi tra due pezzi di vetro conduttore.

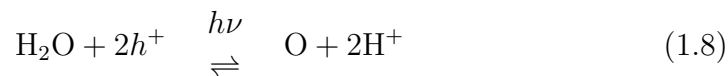
La trasmittanza oscilla tra il 3% ed il 53%; dopo 7000 cicli di *colorazione-bleaching* varia tra il 10% ed il 55%. Modelli di simulazione al computer hanno mostrato che l'impiego di finestre elettrocromiche, con relativo controllo della luce, può portare ad un risparmio energetico del (30–40)% rispetto alle finestre convenzionali.

1.6 Fotocromismo

Il fotocromismo é quel fenomeno per cui un assorbimento di radiazione elettromagnetica causa un cambiamento reversibile nel colore di un composto. Il termine reversibile implica qui che il sistema ritorna allo stato iniziale dopo qualche tempo dalla cessazione dell'irradiazione.

Il WO_3 mostra quindi sia proprietà elettrocromiche, come precedentemente riportato, che fotocromiche, nel caso in cui venga irradiato con radiazione ultravioletta (Bechinger *et al.* [24, 25]), cambiando il suo colore da giallo-chiaro a blu scuro. Più in generale possiamo dire che il triossido di tungsteno é un materiale *cromogenico*.

Alla base del fotocromismo vi é una reazione di *fotoelettrolisi*. Questa reazione viene innescata tramite la creazione di una coppia buca-elettrone, in seguito alla irradiazione del campione con luce ultravioletta ($E \geq E_g$). L'assorbimento di un fotone con energia superiore a quella del gap ($E_g \approx 3.5$ eV), é in grado di trasferire un elettrone da un livello della banda di valenza ad un livello della banda di conduzione (CB), dando origine ad una coppia lacuna-elettrone. Le lacune (h^+) così formate possono andare ad indebolire il legame O–H delle molecole d'acqua presenti come impurezze all'interno dell'ossido, permettendo la decomposizione dell' H_2O secondo la reazione (Bedja *et al.* [26], Bechinger *et al.* [25]):

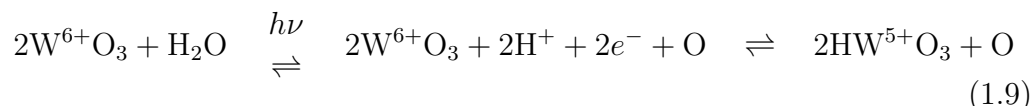


Per impedire che possa avvenire la reazione inversa, é necessario separare immediatamente l'ossigeno e l'idrogeno. Questo può avvenire in due

visibile uscente e quella entrante. Queste due grandezze vengono espresse come valore percentuale.

modi: tramite l'applicazione di una differenza di potenziale, nel caso del WO_3 cristallino, o tramite l'intrappolamento degli ossigeni da parte di stati trappola quali le *vacanze reticolari*, nel caso di film di WO_3 amorfo.

Tenuto conto delle vacanze reticolari, una possibile reazione che può avvenire all'interno del materiale fotocromico é la seguente (Bechinger *et al.* [25]):



Questa descrive la decomposizione dell'acqua, per mezzo della formazione di coppie lacuna-elettrone, e la successiva trasformazione del triossido di tungsteno in un *bronzio tungsteno idrogeno* $\text{H}_x\text{W}^{5+}\text{O}_3$ (vedi par. 2.5) con la conseguente formazione di centri di colore (Kepleris *et al.* [27]). Nel caso non esista un numero elevato di vacanze reticolari, quale é il caso del WO_3 cristallino, la reazione 1.8 può procedere in senso inverso, causando una rapida ricombinazione dell'acqua, presente anch'essa in basse concentrazioni. In un film di WO_3 evaporato il rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{W}$ può arrivare ad un valore massimo di circa 0.45. Il processo di colorazione sarà quindi presente in minima parte se non nel caso di film di WO_3 amorfo.

Per poter notare cambiamenti apprezzabili nello spettro di assorbimento, in seguito ad esposizione ad UV, sono necessari tempi di esposizione di alcune ore o giorni con potenze dell'ordine delle centinaia di mW/cm^2 . I tempi di *bleaching* risultano invece essere dell'ordine delle decine di secondi.

La natura dei centri di colore, sia che essi vengano generati elettrochimicamente che tramite esposizione del campione a radiazione ultravioletta, sembra essere quindi la stessa.

Figure 1.7: Struttura a bande per gli ossidi MeO_2 con struttura rutilo. Le frecce indicano l'energia di Fermi per i rispettivi materiali. Figura tratta da Granqvist [2], Goodenough [22]

Figure 1.8: Finestra elettrocromica LBL. Sono mostrate in sequenza, dall'alto in basso, la condizione di finestra completamente trasparente, con colorazione intermedia e completamente colorata. La finestra é costituita da un film sottile di triossido di tungsteno, WO_3 , e ossido litio nichel con un conduttore ionico polimerico. L'intervallo di trasmittanza nel visibile é pari a $T_v = 0.68-0.10$ e l'intervallo di trasmittanza solare $T_s = 0.47-0.07$.

Chapter 2

Struttura del triossido di tungsteno e di renio

Il triossido di tungsteno, sia puro (WO_3) che idrato ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ed il triossido di renio (ReO_3), hanno struttura cristallina di tipo perovskite (ABX_3). Nel caso del WO_3 la struttura é instabile per la mancanza dell'atomo centrale che ha una funzione stabilizzatrice. In realtà una certa instabilità é presente anche in cristalli di tipo perovskite. Nel caso degli alluminati di terre rare quali ad esempio LaAlO_3 , PrAlO_3 , NdAlO_3 le temperature di transizione di fase decrescono monotonicamente al diminuire del raggio dello ione A. Nel caso del ReO_3 la struttura risulta essere stabile per la presenza di un elettrone in banda di conduzione.

2.1 Struttura tipo ReO_3

La struttura del ReO_3 (fig. 2.1) consiste di una rete di ottaedri ReO_6 in cui ogni atomo di Renio é connesso per mezzo degli ossigeni ad altri sei atomi di Re, dando così luogo ad un reticolo tridimensionale di canali interconnessi tra loro (Chippindale *et al.* [28], Goodenough [22]).

La struttura ha simmetria cubica di tipo $Pm\bar{3}m - O_h^1$ (Tanisaki [29]). Una occupazione completa della cavità centrale all'interno della struttura ReO_3 , da parte di un catione A^{n+} dá luogo alla struttura tipo perovskite ABX_3 (vedi fig. 1.2).

Poichè una struttura di tipo ReO_3 , con punti di contatto non rigidi ad ogni vertice, puó assumere una infinitá di configurazioni, simmetrie di ordine

piú basso rispetto a quella cubica saranno possibili in seguito a movimenti di *rotazione* e di *tilting* da parte degli ottaedri MeO_6 .

Figure 2.1: Struttura ReO_3 . Figura tratta da Chippindale *et al.* [28]

2.2 WO_3 cristallino

Anche il WO_3 cristallizza in una struttura tipo ReO_3 . Ne segue che quanto detto alla fine del paragrafo precedente costituisce un caso limite per quanto riguarda questo tipo di composto.

L'angolo di rotazione degli ottaedri WO_6 sarà quindi molto piú grande rispetto agli alluminati di terre rare (Kawaminami e Hirose [30]). Inoltre

questi ottaedri risultano essere deformati; ciò si ripercuoterá in una maggiore instabilitá di fase ed in una diminuzione della simmetria.

Il triossido di tungsteno in fase solida mostra cinque fasi cristallografiche distinte. Queste sono, con riferimento al punto di fusione ($T_F = 1473$ °C): la tetragonale D_{4h}^7 ($T \geq 720$ °C), l'ortorombica D_{2h}^{16} (330 °C $\geq T \geq 720$ °C), la monoclinica C_{2h}^5 (30 °C $\geq T \geq 330$ °C), la triclinica C_i^1 (-25 °C $\geq T \geq 30$ °C) ed ancora una fase monoclinica C_s^2 ($T \leq -25$ °C) (Salje e Hoppman [31], Salje [32], Salje e Viswanathan [33], Iguchi *et al.* [34], Woodward *et al.* [15]).

La tabella 2.1 mostra in modo schematico il quadro relativo alle fasi cristallografiche del WO₃. Dato il polimorfismo della struttura esistono dati discordanti relativamente alle temperature di transizione, alla presenza di fenomeni di isteresi e alla loro dipendenza dalla storia termica dei campioni.

In tabella 2.2 sono riportati i parametri di cella per il WO₃ nelle diverse fasi cristallografiche. Nelle ultime due colonne sono riportati il volume ed il numero di unitá di formula per cella unitaria. Si puó notare come, dalla fase ortorombica D_{2h}^{16} in poi, le transizioni di fase siano accompagnate da una deformazione della cella unitaria, messa in evidenza dal cambiamento degli angoli di cella.

La fase cubica O_h^1 , propria della struttura tipo ReO₃, non é mai stata osservata. Ciò é dovuto al fatto che il WO₃ fonde prima che questa possa essere raggiunta ($T_F = 1473$ °C (Weast [35])).

Fase monoclinica (II) C_s^2 .

Per temperature inferiori ai -25 °C, il WO₃ si presenta in una forma cristallina con simmetria monoclinica (C_s^2) (Tanisaki [29], Salje [36, 32]).

In questa fase, sono presenti all'interno della cella unitaria due tipi di siti per gli atomi W. Gli spostamenti lungo l'asse z dei due atomi W_I e W_{II} , in unitá di cella unitaria, sono rispettivamente 0 e 0.06, mentre gli spostamenti degli atomi di O non sono ancora noti. Per semplicitá si puó assumere che l'angolo β sia pari a 90° ed a , parametro di cella, sia circa uguale a b . Il numero di unitá molecolari per cella unitaria é pari a 4.

Fase Triclinica C_i^1 .

Nell'intervallo di temperatura da -25 °C a $+30$ °C il WO₃ cristallizza in fase triclinica, con gruppo di simmetria spaziale C_i^1 . I parametri di cella sono riportati in tabella 2.2, mentre le posizioni dei singoli atomi sono state

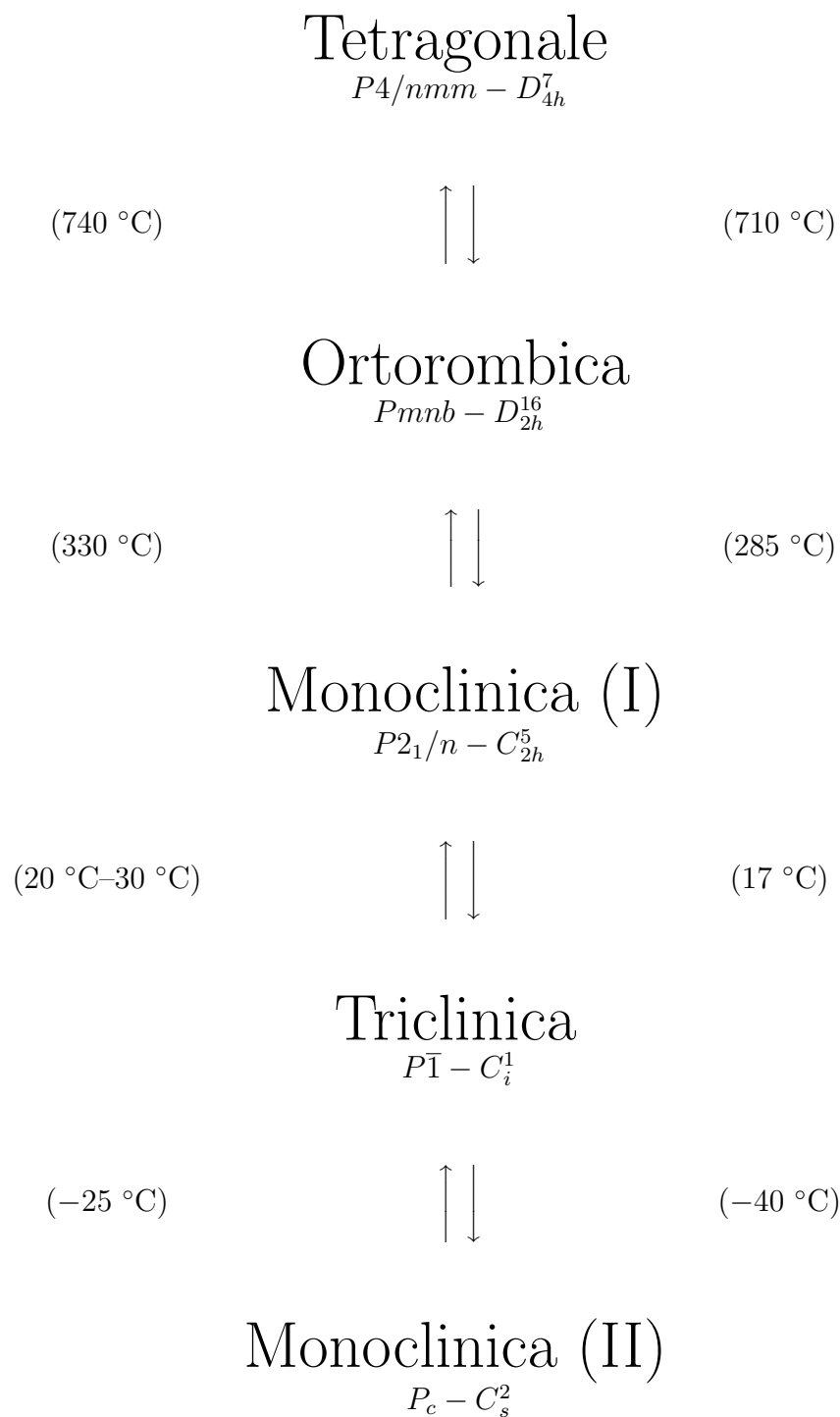


Table 2.1: Fasi cristallografiche distinte del WO₃. Sono riportati i sistemi cristallini, i gruppi spaziali e le temperature di transizione di fase. Le temperature di transizione misurate sono indicate con (↑) e con (↓) a seconda che la transizione avvenga al crescere o al decrescere della temperatura, rispettivamente.

Fase	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α	β	γ	V[Å ³]	Z
D_{4h}^7	5.191(2)	5.191(2)	3.858(2)	90.0	90.0	90.0	103.9	2
D_{2h}^{16}	7.341(4)	7.570(4)	7.754(4)	90.0	90.0	90.0	430.8(4)	8
C_{2h}^5	7.302(2)	7.530(2)	7.692(2)	90.0	90.88(2)	90.0	422.8(2)	8
C_i^1	7.309(2)	7.522(2)	7.678(2)	88.8(2)	90.92(2)	90.93(2)	421.93(9)	8
C_s^2	5.275(4)	5.155(4)	7.672(4)	90.0	91.7(1)	90.0	208.5(4)	4

Table 2.2: Parametri di cella per il WO₃. Parametri tratti da Salje e Hoppman [31], Salje [32], Salje e Viswanathan [33], Iguchi *et al.* [34], Woodward *et al.* [15]

raffinate da Diehl *et al.* [37] e piú recentemente da Woodward *et al.* [15]. Il numero di unitá molecolari per cella unitaria é 8. Questa fase é caratterizzata da una struttura tipo ReO₃, con gli ottaedri WO₆ ruotati gli uni rispetto agli altri, con una componente di rotazione lungo ogni asse di coordinazione (vedi fig. 2.2).

Gli atomi W si trovano *fuori centro* all'interno degli ottaedri; ciò comporta la presenza di tre distanze di legame W–O corte (≈ 1.715 Å) e tre lunghe (≈ 2.215 Å) (Diehl *et al.* [37]).

Fase monoclinica (I) C_{2h}^5 .

Nell'intervallo di temperatura fra 30 °C e 330 °C, il WO₃ ha struttura monoclinica, con gruppo di simmetria spaziale C_{2h}^5 (tab. 2.2).

Le posizioni degli atomi in questa fase sono riportate nei lavori di Tanisaki [38, 29], Loopstra e Rietveld [39], Loopstra e Boldrini [40]. La cella unitaria risulta essere ancora composta di 8 unitá molecolari come nel caso della fase triclinica C_i^1 .

Dal confronto dei parametri di cella tra queste due ultime fasi (Wood-

Figure 2.2: Ottaedri in configurazione *corner-sharing* per una cella unitaria di WO_3 triclino C_2^1 . Figura tratta da Diehl *et al.* [37].

ward *et al.* [15], Diehl *et al.* [37]) si può notare come le maggiori differenze occorrono soltanto per gli atomi di ossigeno posti nelle posizioni indicate con $x(1)$, $x(2)$, $z(1)$ e $z(2)$.

In fig. 2.3 viene evidenziato come la transizione di fase coinvolga principalmente solo alcune posizioni degli ossigeni. È possibile vedere come il movimento degli ossigeni, che accompagna la transizione di fase, sia caratterizzabile per mezzo di una operazione di rotazione degli ottaedri WO_6 , intorno ad un asse parallelo all'asse y , di un angolo di circa 17° (Diehl *et al.* [37], Woodward *et al.* [15]). Questo tipo di descrizione della transizione di fase, attraverso delle opportune combinazioni di operazioni di rotazione degli ottaedri a partire dalla struttura ideale ReO_3 , permette di descrivere in prima approssimazione tutte le transizioni incontrate dal WO_3 (una trattazione completa riguardante i movimenti di rotazione nei cristalli con struttura tipo perovskite è contenuta nei lavori fondamentali di Glazer [41, 42]).

In fig. 2.4 sono riportati i movimenti di rotazione per il WO₃ triclino C_i^1 e monoclinico (II) C_{2h}^5 e le proiezioni sul piano ac delle due strutture. Confrontando i parametri di cella ed i relativi parametri posizionali calcolati teoricamente con quelli misurati é possibile notare una piccola discrepanza nella posizione di alcuni atomi di tungsteno (vedi Woodward *et al.* [15]). Questo, insieme al fatto che gli ottaedri risultano essere anche leggermente distorti, comporta una certa ambiguitá nella identificazione del gruppo di simmetria del WO₃. Ad esempio, per quanto riguarda la fase triclino C_i^1 , il metodo di Glazer predice un gruppo spaziale ideale $P2_1/m$ a fronte di $P2_1/n$ come sperimentalmente osservato; per la monoclinica (II) C_s^2 un gruppo spaziale ideale $F\bar{1}$ contro $P\bar{1}$ come osservato (vedi fig. 2.5).

Fase ortorombica D_{2h}^{16} .

Nell'intervallo di temperatura compreso fra 330 °C e 740 °C, il WO₃ presenta una struttura ortorombica con gruppo spaziale D_{2h}^{16} . I parametri di cella sono dati in tabella 2.2. Le posizioni, all'interno della cella unitaria, degli atomi di ossigeno e di tungsteno sono riportate da Salje [32]. Anche in questa fase il WO₃ possiede una struttura tipo ReO₃ con gli ottaedri leggermente deformati e ruotati. Analogamente alla transizione triclino C_i^1 –monoclinico(I) C_{2h}^5 , nella transizione di fase monoclinico(I) C_{2h}^5 –ortorombico D_{2h}^{16} , sono coinvolti due tipi di modi: i modi di rotazione, detti anche modi di Glazer (Glazer [41, 42]), ed i modi di Slater. I primi sono responsabili delle rotazioni di un ottaedro intorno all'asse principale di ordine quattro (C_4) ed ai due assi perpendicolari a questo, passanti per i vertici di base, e di ordine due (C_2). I secondi inducono delle deformazioni negli ottaedri, causando uno spostamento dalla posizione centrale dell'ottaedro dell'atomo di tungsteno. Le posizioni dei tungsteni danno così luogo ad una catena atomica a zig-zag lungo le direzioni b e c ([011]).

Fase tetragonale D_{4h}^7 .

Al di sopra di 740 °C la struttura cristallina del WO₃ ha simmetria tetragonale conforme al gruppo spaziale D_{4h}^7 . La notazione internazionale di questo gruppo spaziale ed i parametri di cella sono riportati in tabella 2.2 (Kehl *et al.* [43]). Lo spostamento degli atomi di tungsteno e di ossigeno avviene unicamente lungo la direzione dell'asse z (Kawaminami e Hirose [30]).

2.3 Il triossido di tungsteno idrato ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

L'incorporazione di molecole di H_2O , o per sostituzione di un atomo di ossigeno all'interno dell'ottaedro, o per intercalazione di molecole di acqua porta ad un elevato numero di situazioni strutturali.

$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Il $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallizza a temperatura ambiente in un sistema ortorombico D_{2h}^{16} (gruppo spaziale Pmn). I parametri di cella ed il numero di unità molecolari in essa contenuti, sono rispettivamente:

$$a = 5.249 \text{ \AA}, \quad b = 10.71 \text{ \AA}, \quad c = 5.133 \text{ \AA}, \quad Z = 4$$

La struttura si può descrivere per mezzo di ottaedri WO_6 leggermente distorti, un vertice dei quali è occupato da un ossigeno proveniente da una molecola di acqua. Gli ottaedri sono legati tra loro lungo quattro vertici, formando dei piani di tipo ReO_3 , all'interno di un reticolo bidimensionale.

I piani sono sovrapposti lungo l'asse b , e ciascuno di essi è traslato in rapporto al piano adiacente di una quantità pari ad $a/2$. Un ottaedro di un piano qualunque è al centro della cavità dei piani adiacenti. La coesione dei piani avviene per mezzo del legame idrogeno (vedi fig. 2.6).

Il $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ viene impiegato per ottenere del WO_3 monoclinico C_{2h}^{55} attraverso un procedimento di deidratazione.

$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Il $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallizza a temperatura ambiente dando luogo ad un sistema monoclinico C_{2h}^{55} (gruppo spaziale $P2_1/n$). I parametri di cella ed il numero di unità molecolari in essa contenuti, sono rispettivamente:

$$a = 10.474 \text{ \AA}, \quad b = 13.790 \text{ \AA}, \quad c = 10.566 \text{ \AA}, \quad \beta = 91.07, \quad Z = 16$$

Il $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ha una struttura di tipo $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La si può descrivere per mezzo di ottaedri WO_6 leggermente distorti, dei quali uno dei vertici è occupato da un ossigeno proveniente da una molecola di acqua. Gli ottaedri sono legati tra loro lungo quattro vertici, formando dei piani di tipo ReO_3 , all'interno di un reticolo bidimensionale.

I piani sono sovrapposti lungo l'asse b e tra loro è situata una molecola di acqua, centrata in una cavità (vedi figg. 2.7 e 2.3).

WO₃ · $\frac{1}{3}$ H₂O

Il WO₃· $\frac{1}{3}$ H₂O cristallizza a temperatura ambiente in un sistema ortorombico (gruppo spaziale *Fmm2*). I parametri di cella ed il numero di unità molecolari in essa contenuti, sono rispettivamente:

$$a = 7.359 \text{ \AA}, \quad b = 12.513 \text{ \AA}, \quad c = 7.704 \text{ \AA}, \quad Z = 12$$

La struttura é stata raffinata per mezzo di misure a diffrazione dei raggi X su polveri. Può essere convenientemente descritta in termini di ottaedri WO₆ leggermente distorti, dei quali alcuni vertici sono occupati da un ossigeno proveniente da una molecola di acqua. Gli ottaedri sono legati tra loro lungo i vertici, formando una struttura esagonale disposta su di un piano. I piani sono sovrapposti lungo l'asse [001] e ciascuno di essi é traslato in rapporto al piano adiacente di una quantità pari ad $a/2$. Un ottaedro di un piano qualunque, comprendente una molecola di acqua, si trova al centro della cavità esagonale dei piani adiacenti (vedi fig. 2.8).

Ulteriori informazioni piú approfondite sono contenute negli articoli di Daniel *et al.* [44], Genin *et al.* [45], Gerand *et al.* [46, 47] e Laurelle [48].

2.4 Altre forme cristallografiche del WO₃**WO₃ esagonale.**

Il WO₃ esagonale cristallizza a temperatura ambiente in un sistema esagonale (gruppo spaziale *P₆/mmm*). I parametri di cella ed il numero di unità molecolari in essa contenuti, sono rispettivamente:

$$a = 7.298 \text{ \AA}, \quad c = 7.798 \text{ \AA}, \quad Z = 6$$

La struttura é stata raffinata partendo dai risultati di misure di diffrazione dei raggi X su polveri. Può essere opportunamente descritta in termini di ottaedri collegati lungo tutti i loro vertici. Questi formano delle strutture esagonali nel piano [001], che si sovrappongono lungo l'asse c , dando così luogo a dei canali unidirezionali (vedi fig. 2.9).

WO₃ pirocloro.

Il WO₃ pirocloro cristallizza a temperatura ambiente in un sistema cubico (gruppo spaziale *Fd3m*). I parametri di cella ed il numero di unità molecolari

in essa contenuti sono rispettivamente:

$$a = 10.2143 \text{ \AA}, \quad Z = 16$$

La struttura si può descrivere per mezzo di ottaedri WO_6 collegati lungo tutti i loro spigoli. Questi formano delle strutture esagonali nel piano (111), che si sovrappongono lungo la direzione [111], e sono collegati tra loro per mezzo di ottaedri intermedi. All'interno di questa struttura si hanno dei tunnel che si interconnettono lungo le tre direzioni (vedi fig. 2.10).

Maggiori dettagli strutturali sono riportati negli articoli di Genin *et al.*[45] e Laurelle [48].

2.5 Bronzi idrogeno H_xWO_3

La possibilità di intercalare all'interno di una struttura reticolare degli atomi di idrogeno permette di ottenere una nuova classe di composti che vá sotto il nome di *bronzi idrogeno*.

Nel caso del WO_3 l'intercalazione può avvenire all'interno di una struttura esagonale, pirocloro e monoclinica C_{2h}^5 . L'inserimento di atomi H comporta però delle distorsioni, riscontrabili in un cambiamento dei parametri di cella (Genin *et al.*[45]). In fig. 2.11 é mostrato il caso di intercalazione di idrogeno in WO_3 esagonale.

I bronzi idrogeno hanno un colore blu intenso in contrasto con quello dell'ossido di partenza di colore bianco e manifestano proprietà elettrocromiche. Per una rassegna completa sulle proprietà dei bronzi idrogeno e più in generale sui bronzi WO_3 , intercalati con Li e Na, si rimanda ai lavori di Genin *et al.* [45], Flynn [49] e Hagemuller [22].

2.6 Film di WO_3 amorfo.

Esistono differenti procedure per la produzione di film di WO_3 amorfo [50, 51, 52, 53, 54, 27, 44, 55, 26]:

- evaporazione termica (Bohnke *et al.* [56])
- RF magnetron-sputtering
- electron-beam sputtering

- polverizzazione catodica (Green *et al.* [57])
- deposizione in fase di vapore (Benson *et al.* [58])
- deposizione per nebulizzazione (Hurdich [59])
- anodizzazione (Dipaola e Diquarto [60])
- metodo sol-gel (Chemseddine *et al.* [61])

Esistono vari modelli riguardo la struttura assunta dal WO₃ amorfo. Secondo il modello di Nanba (Nanba *et al.* [62]) qualunque sia la tecnica impiegata, i film sono costituiti da microaggregati (*micro-cluster*) formati da degli anelli di tre, quattro e sei ottaedri WO₆. Questi sono disposti in modo tale da condividere i loro vertici e parzialmente anche i loro spigoli.

Poiché i film di WO₃ amorfo non presentano alcun picco di diffrazione ai raggi X, lo studio della loro struttura avviene attraverso altre tecniche di indagine, quali la spettroscopia Raman ed FTIR, l'assorbimento dei raggi X.

Il WO₃ amorfo (*α*-WO₃) é un ottimo materiale elettrocromico; questa proprietà può essere più o meno esaltata a seconda del tipo di substrato sul quale esso viene depositato.

Il problema maggiore dell' *α*-WO₃ riguarda però la modificazione della struttura in seguito a processi di colorazione/decolorazione. Questo é messo in evidenza attraverso misure di spettroscopia Raman (Pham Thi e Velasco [52]). Per temperature superiori ai (150–350) °C (dipende dal metodo di preparazione del film) si ha una ricristallizzazione dello strato amorfo.

Figure 2.3: Proiezione simultanea delle strutture cristalline del WO_3 nella fase triclinica C_i^1 e monoclinica (I) C_{2h}^5 , sul piano ac con gli atomi di W in $y \sim 1/2$. I cerchi continui indicano la posizione degli ossigeni nella fase triclinica C_i^1 , quelli tratteggiati quelli nella fase monoclinica C_{2h}^5 . Figura tratta da Diehl *et al.* [37]

Figure 2.4: Confronto dei movimenti di tilting per il WO_3 triclino C_i^1 e monoclinico (I) C_{2h}^5 : (a) monoclinico (001), asse x verticale; (b) triclino (001), asse x verticale; (c) monoclinico (100), asse z verticale; (d) triclino (100), asse z verticale; (e) monoclinico (010), asse z verticale; (f) triclino (010), asse z verticale. Figura tratta da Woodward *et al.* [15]

Figure 2.5: Sezione di WO_3 monoclinico (II) C_s^2 nella proiezione (001) con l'asse x verticale a $z \approx 0.25$. (a) Struttura reale $P2_1/n$ e (b) struttura ideale derivata con il metodo di Glazer $P2_1/m$. Figura tratta da Woodward *et al.* [15]

Figure 2.6: Vista in tre dimensioni del WO₃·1H₂O. Figura tratta da Laurelle [48]

Figure 2.7: Proiezione della struttura del $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lungo la direzione $[010]$. Figura tratta da Laurelle [48]

Piano (001) del WO₃·2H₂O. Figura tratta da Laurelle [48]

Figure 2.8: Piano (001) del $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Figura tratta da Laurelle [48]

Figure 2.9: Piano (001) del WO₃ esagonale. Sono mostrati i canali lungo l'asse *c*. Figura tratta da Laurelle [48]

Figure 2.10: Sovrapposizione dei piani (111) del WO_3 pirocloro. Sono mostrati gli ottaedri intermedi. Figura tratta da Laurelle [48]

Figure 2.11: Formazione del bronzo idrogeno esagonale mediante intercalazione di atomi di idrogeno all'interno della struttura esagonale del WO_3 . Figura tratta da Genin *et al.* [45]

Chapter 3

Modi di vibrazione del WO_3

In questo capitolo verranno analizzati i modi normali di vibrazione del WO_3 cristallino.

Le proprietà di simmetria di un cristallo infinitamente esteso possono essere descritte per mezzo di un opportuno *gruppo spaziale*. Questo è costituito dall'insieme delle operazioni di simmetria che, se applicate al cristallo, lasciano ogni atomo nella sua posizione originaria o lo portano in una posizione equivalente. Esso risulta essere il prodotto tra un gruppo di simmetria puntuale e il gruppo infinito delle traslazioni reticolari. Il suo ordine è ovviamente infinito.

Per ogni cristallo è possibile definire una *cella unitaria* a partire dalla quale il cristallo può essere ottenuto mediante traslazioni reticolari nelle tre direzioni dello spazio. La cella unitaria di volume minimo viene detta *cella unitaria primitiva*, e ad essa si farà costantemente riferimento in questa tesi, anche se, per semplicità, si parlerà di cella unitaria. Questa, quindi, è la più piccola entità cristallografica, in cui non sono presenti atomi equivalenti per effetto di semplici operazioni di traslazione.

È possibile ora definire come operazioni di identità tutte quelle operazioni di traslazione che mandano un punto, all'interno di una cella unitaria, in un punto equivalente di un'altra cella unitaria. Se ora al gruppo spaziale del cristallo si sottraggono le operazioni di identità ora definite, quello che si ottiene è un nuovo gruppo, di ordine finito, detto *gruppo fattore* o *gruppo della cella unitaria*.

All'interno della cella unitaria di un cristallo esistono insiemi di posizioni reticolari che godono di identiche proprietà di simmetria. Si definisce come *gruppo di sito* il gruppo delle operazioni di simmetria che caratterizza ogni

insieme di tali posizioni reticolari.

I concetti di gruppo fattore e di gruppo di sito vengono comunemente sfruttati per procedere in maniera semplice ed efficace all'analisi delle proprietà di simmetria dei modi normali di vibrazione di un cristallo. Di fatto, esistono diversi metodi per mezzo dei quali è possibile classificare in termini di rappresentazioni irriducibili le vibrazioni di un cristallo (fononi).

In particolare, per gli spettri Raman ed IR, al primo ordine, si considerano i fononi con $\mathbf{K} \approx 0$, cioè del punto Γ della prima zona di Brillouin. Tale punto ha come gruppo di simmetria il gruppo fattore del cristallo.

Un primo metodo, detto anche *metodo del gruppo fattore* (Bhagavantum e Venkatarayudu [63]) permette di correlare le proprietà di simmetria delle vibrazioni di un cristallo ($\Gamma_{\text{Cristallo}}$) alle rappresentazioni irriducibili degli spostamenti, rispetto alla posizione di equilibrio, di ogni singolo atomo, ottenute considerando il gruppo puntuale di simmetria del sito su cui si trova l'atomo in questione.

Un secondo metodo, detto *metodo del gruppo di sito molecolare* (Halford [64], Hornig [65]), analizza la correlazione fra le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale di una unità molecolare, considerata libera, e le rappresentazioni irriducibili del gruppo di sito a cui tale molecola è ancorata.

Poiché il WO_3 nelle sue varie fasi, non presenta all'interno della cella unitaria delle unità molecolari ben distinte si farà uso del primo metodo.

3.1 Modalità di correlazione

Per poter calcolare le simmetrie dei modi vibrazionali di un cristallo si ricorre ad un criterio di correlazione che consente di esprimere la rappresentazione totale dei modi vibrazionali del cristallo in funzione delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi di simmetria di sito. Pertanto per poter usare tale procedura è necessario conoscere il gruppo di simmetria del cristallo, nonché i siti occupati dalle singole specie atomiche e i relativi gruppi puntuali. Operativamente si procede nel modo seguente: si individuano innanzitutto le rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria di sito nell'ambito del gruppo di simmetria puntuale cristallografico (tabulate) e tale procedura si ripete per tutti i tipi di sito occupati. La rappresentazione totale del gruppo cristallografico in esame la si ottiene sommando tutte le rappresentazioni irriducibili sopra individuate. Per far ciò è necessario conoscere le tavole dei caratteri del gruppo puntuale cristallografico, di quelle dei gruppi di sito e

procedere quindi a ricavare le tavole di correlazione tra le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale cristallografico e del gruppo di sito.

Una descrizione completa dei metodi di classificazione dei modi normali di vibrazione dei cristalli e le tavole di correlazione per tutti i gruppi puntuali cristallografici sono riportate in letteratura (Rousseau *et al.* [66], Poulet e Mathieu [67], Cracknell [16], [17] e Zanghellini [68]).

Per quanto riguarda l'uso delle tavole di correlazione, una trattazione dettagliata é contenuta nel testo di Fateley e Dollish [69], e nell'articolo di Rousseau *et al.* [66].

3.2 Determinazione dei modi vibrazionali del WO_3

Si é già visto nel paragrafo 2.2 che le varie fasi cristalline del WO_3 possono essere descritte come una struttura di tipo perovskite con gli ottaedri WO_6 piú o meno distorti e ruotati. Si puó quindi assumere che il WO_3 ad alta temperatura si trovi in una ipotetica fase cubica. Poiché l'angolo di deviazione dalla cella ortorombica per le due fasi monocliniche e triclinica é inferiore ai 2 gradi, gli angoli per queste tre fasi si possono considerare in prima approssimazione pari a 90 gradi. La differenza tra le dimensioni della cella unitaria ideale e quella reale, é di circa il 5%. Trascurando quindi queste due differenze, é possibile mettere in corrispondenza le transizioni di fase del WO_3 con la condensazione di particolari modi normali nel punto Γ in altri punti notevoli della prima zona di Brillouin della fase cubica (vedi appendice C).

3.2.1 Fase cubica ideale O_h^1

La cella unitaria e la prima zona di Brillouin della ipotetica fase cubica del WO_3 , sono mostrate rispettivamente in fig. 3.1. Sei atomi di ossigeno sono presenti sulle facce della cella. Poiché ognuno di questi atomi risulterà essere condiviso tra due celle adiacenti, il numero di atomi di O presenti per cella unitaria é pari a tre. Si avrà quindi una unitá di formula WO_3 per cella unitaria.

Il gruppo di simmetria del cristallo (gruppo fattore) del WO_3 in fase cubica é $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (O_h^1), a cui compete la rappresentazione totale nel seguito

Figure 3.1: Cella unitaria del WO_3 nella fase cubica ideale O_h^1 .

indicata come $\Gamma_{\text{Cristallo}}$. I gruppi puntuali di sito sono determinati dalla simmetria di sito. I siti disponibili per gli O ed il W sono rispettivamente, nella notazione di Wyckoff, un sito di tipo **d** di molteplicit  3 per gli ossigeni ed un sito di tipo **b** di molteplicit  uno per l'atomo di tungsteno. Nella tavola sottostante (estratta da International Tables for X-Ray Crystallography [70]) ed in quelle analoghe per le altre fasi del WO_3 , sono contenute le seguenti informazioni:

- nella prima colonna   riportata una lettera che caratterizza il tipo di sito all'interno della cella unitaria, secondo la notazione di Wyckoff
- nella seconda colonna   dato il gruppo di simmetria di sito

- nella terza colonna viene dato il numero di posizioni equivalenti per ogni sito
- nell'ultima colonna vengono riportate le coordinate di tutte le posizioni equivalenti per ogni sito in funzione dei parametri unitari di cella

Sito	Simmetria di Sito	Molteplicitá	Coordinate posizioni equivalenti
d	D_{4h}	3	$(\frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2})$
b	O_h	1	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

In tabella 3.1 sono riportate le rappresentazioni irriducibili che descrivono

O_h	O(1) $d (D_{4h})$	W(1) $b (O_h)$	Tot
F_{1u}	2	1	3
F_{2u}	1	-	1

Table 3.1: Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella ipotetica fase cubica O_h^1 , da parte delle singole specie ioniche presenti. Per ogni singola specie viene indicato il gruppo di simmetria del sito occupato.

la simmetria del moto delle specie ioniche, occupanti un particolare sito, classificate in accordo al gruppo puntuale cristallografico O_h . Esse sono:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Ossigeno}} &= 2F_{1u} + F_{2u} \\ \Gamma_{\text{Tungsteno}} &= F_{1u} \end{aligned}$$

La somma diretta delle rappresentazioni irriducibili Γ_{Ossigeno} e $\Gamma_{\text{Tungsteno}}$, costituisce la rappresentazione totale del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Cristallo}} = 3F_{1u} + F_{2u} \tag{3.1}$$

di dimensioni uguali a dodici. Dodici sono anche i gradi di libertà della cella unitaria, di cui tre sono traslazioni della cella e corrispondono ai modi acustici del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Acustico}} = F_{1u}$$

Quando si considerano solo vibrazioni al centro della zona di Brillouin ($k \approx 0$) le tre vibrazioni acustiche hanno frequenza pressoché nulla.

I rimanenti nove gradi di libertà corrispondono ai modi della rappresentazione ottica:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = \Gamma_{\text{Cristallo}} - \Gamma_{\text{Acustici}} \quad (3.2)$$

Pertanto nel nostro caso i modi ottici del cristallo sono:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = 2F_{1u} + F_{2u} \quad (3.3)$$

La rappresentazione ottica (Γ_{Ottici}), con l'aiuto della tavola dei caratteri del gruppo puntuale cristallografico, si può utilmente scomporre in tre rappresentazioni distinte:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= 0 \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 2F_{1u} \\ \Gamma_{\text{Silenti}} &= F_{2u} \end{aligned} \quad (3.4)$$

che danno direttamente i modi Raman attivi, IR attivi e silenti, rispettivamente.

Si vede pertanto che nella fase cubica del WO_3 non esistono modi Raman attivi, mentre sono presenti due modi F_{1u} IR attivi ognuno con degenerazione tre, e che trasforma come (M_x, M_y, M_z) dove \vec{M} é il momento di dipolo creato dallo spostamento atomico.

I due modi IR attivi F_{1u} derivano uno dal modo F_{1u} del gruppo di sito O_h dell'atomo di tungsteno $W_{(b)}$, associato alla traslazione $T(x, y, z)$, l'altro risulta dalla composizione del modo A_{2u} del gruppo di sito D_{4h} dell'atomo di ossigeno $O_{(d)}$, associato alla traslazione $T(z)$ (si tratta pertanto di un modo vibrazionale degli ioni ossigeno lungo l'asse c), con il modo E_u dei restanti due atomi di ossigeno. A questo modo é associata la traslazione $T(x, y)$. Il modo F_{2u} é inattivo sia nello spettro Raman che in quello IR.

3.2.2 Fase tetragonale D_{4h}^7

La cella unitaria per la fase tetragonale é riportata in fig. 3.2. Da dati cristallografici (Salje e Viswanathan [33]) risulta che il numero di unità di

formula per cella unitaria é pari a 2.

Figure 3.2: Cella unitaria per il WO_3 in fase tetragonale D_{4h}^7 .

Il gruppo cristallino della fase tetragonale é $P4/nmm$ (D_{4h}^7) ed i siti disponibili per gli O ed il W sono rispettivamente, nella notazione di Wyckoff, un sito di tipo **e** di molteplicitá quattro e un sito di tipo **c** di molteplicitá due per i sei atomi di ossigeno ed un sito analogo per i due atomi di tungsteno. La tavola seguente mostra in modo compatto le informazioni cristallografiche

sopra descritte.

Sito	Simmetria di Sito	Molteplicitá	Coordinate posizioni equivalenti
e	C'_{2h}	4	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$
c	C_{4v}	2	$(0, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2}, 0, z)$

In tabella 3.2 sono riportate le rappresentazioni irriducibili che descrivono

D_{4h}	O(1) $e (C'_{2h})$	O(2) $c (C_{4v})$	W(1) $c (C_{4v})$	Tot
A_{1u}	1	-	-	1
A_{2u}	2	1	1	4
B_{1u}	2	-	-	2
B_{2u}	1	-	-	1
E_u	3	1	1	5
A_{1g}	-	1	1	2
E_{2g}	-	1	1	2

Table 3.2: Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase tetragonale D_{4h}^7 da parte delle singole specie ioniche presenti. Per ciascuna specie viene indicato il gruppo di simmetria del sito occupato.

la simmetria del moto delle specie ioniche, occupanti un particolare sito, classificate in accordo al gruppo puntuale cristallografico D_{4h} . Esse sono:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Ossigeno}} &= A_{1u} + A_{1g} + 3A_{2u} + 2B_{1u} + B_{2u} + 4E_u + E_g \\ \Gamma_{\text{Tungsteno}} &= A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u\end{aligned}$$

La somma diretta di queste rappresentazioni irriducibili costituisce la rappresentazione totale del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Cristallo}} = A_{1u} + 4A_{2u} + 2B_{1u} + B_{2u} + 5E_u + 2A_{1g} + 2E_g \quad (3.5)$$

di dimensioni uguali a 24. I gradi di libertà della cella unitaria sono 24 di cui tre sono traslazioni della cella e corrispondono ai modi acustici del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Acustici}} = A_{2u} + E_u \quad (3.6)$$

La rappresentazione ottica:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = \Gamma_{\text{Cristallo}} - \Gamma_{\text{Acustici}}$$

risulta in questo caso:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = A_{1u} + 3A_{2u} + 2B_{1u} + B_{2u} + 4E_u + 2A_{1g} + 2E_g \quad (3.7)$$

che può essere più utilmente scomposta nelle tre rappresentazioni distinte:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= 2A_{1g} + 2E_g \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 3A_{2u} + 4E_u \\ \Gamma_{\text{Silenti}} &= A_{1u} + 2B_{1u} + B_{2u} \end{aligned} \quad (3.8)$$

In questa fase sono quindi presenti 4 modi Raman attivi. Due modi a simmetria A_{1g} e due modi di tipo E_g di degenerazione due. I due modi A_{1g} derivano rispettivamente dai modi A_1 dei gruppi di sito C_{4v} , cui sono associate le traslazioni $T(z)$, per l'atomo $O_{(c)}$ e per l'atomo $W_{(c)}$. Gli stessi atomi concorrono alla formazione dei due modi di tipo E_g , mediante un modo di tipo E con associata una traslazione $T(x,y)$.

I modi IR attivi sono 7 di cui 3 a simmetria A_{2u} , che trasformano come (M_z) , e 4 a simmetria E_u , con degenerazione due, che trasformano come (M_x, M_y) . Le componenti del tensore polarizzabilità derivata responsabili per la diffusione Raman sono:

$$\begin{aligned} A_{1g} &\longrightarrow \begin{bmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix} \\ E_g &\longrightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & e \\ \cdot & e & \cdot \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & -e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ -e & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Mediante le componenti di questi tensori, si stabilisce che le polarizzazioni sufficienti ad assegnare i modi sono tre (supponendo di utilizzare come sis-

tema di riferimento per il cristallo gli assi x, y, z)¹:

$$\begin{array}{lll} A_{1g} & \longrightarrow & (z, z), (y, y), (x, x) \\ E_{g, 1} & \longrightarrow & (z, y) \\ E_{g, 2} & \longrightarrow & (z, x) \end{array}$$

In altre polarizzazioni, quali ad esempio la (x, y) , non dovrebbe essere presente alcun modo Raman attivo.

3.2.3 Fase ortorombica D_{2h}^{16}

La prima zona di Brillouin per la fase ortorombica é riportata in fig. 3.3. Dai dati cristallografici riportati da Salje [32] risulta che il numero di unitá di formula per cella unitaria é pari a 8.

Il gruppo cristallino della fase ortorombica é $Pnma (D_{2h}^{16})$ ed i siti disponibili per gli O ed i W sono rispettivamente, nella notazione di Wyckoff, due siti di tipo **c** di molteplicitá quattro, per gli otto atomi di tungsteno, altri quattro siti sempre di tipo **c** per sedici atomi di ossigeno e due siti di tipo **a** e **b**, di molteplicitá quattro, nei quali i restanti otto atomi di ossigeno si distribuiscono due a due. La tavola seguente riporta in modo compatto le informazioni cristallografiche appena descritte.

Sito	Simm.	Molteplicitá	Coordinate posizioni equivalenti
<i>c</i>	C_s^{xz}	4	$(x, \frac{1}{4}, z; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - z)$
<i>a</i>	C_i	4	$(0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
<i>b</i>	C_i	4	$(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

In tabella 3.3 sono riportate le rappresentazioni irriducibili che descrivono

¹Viene seguita la notazione di Porto [71, 66] secondo cui il simbolo $x(y, z)y$ indica come la radiazione sia incidente lungo l'asse x ed abbia polarizzazione lungo l'asse y e la radiazione diffusa dal campione viaggi lungo la direzione y con polarizzazione lungo l'asse z . (vedi anche A.1)

Figure 3.3: Cella unitaria per il WO_3 nella fase ortorombica D_{2h}^{16} .

la simmetria del moto delle specie ioniche, occupanti un particolare sito, classificate in accordo al gruppo puntuale cristallografico D_{2h} . Esse sono:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Ossigeno}} &= 8A_g + 10A_u + 4B_{1g} + 14B_{1u} + 8B_{2g} + 10B_{2u} + 4B_{3g} + 14B_{3u} \\ \Gamma_{\text{Tungsteno}} &= 4A_g + 2A_u + 2B_{1g} + 4B_{1u} + 4B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 4B_{3u}\end{aligned}$$

La somma diretta di queste rappresentazioni irriducibili porta alla rappresentazione totale del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Cristallo}} = 12A_g + 12A_u + 6B_{1g} + 18B_{1u} + 12B_{2g} + 12B_{2u} + 6B_{3g} + 18B_{3u} \quad (3.9)$$

di dimensione uguale a 96 come i gradi di libertà della cella unitaria. Tolti i tre modi traslazionali

$$\Gamma_{\text{Acustici}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$

D_{2h}	O(1) $c(C_s^{xz})$	O(2) $c(C_s^{xz})$	O(3) $c(C_s^{xz})$	O(4) $c(C_s^{xz})$	O(5) $a,b(C_i)$	O(6) $a,b(C_i)$	W(1) $c(C_s^{xz})$	W(2) $c(C_s^{xz})$	Tot
A_g	2	2	2	2	-	-	2	2	12
A_u	1	1	1	1	3	3	1	1	12
B_{1g}	1	1	1	1	-	-	1	1	6
B_{1u}	2	2	2	2	3	3	2	2	18
B_{2g}	2	2	2	2	-	-	2	2	12
B_{2u}	1	1	1	1	3	3	1	1	12
B_{3g}	1	1	1	1	-	-	1	1	6
B_{3u}	2	2	2	2	3	3	2	2	18

Table 3.3: Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase ortorombica D_{2h}^{16} da parte delle singole specie ioniche presenti. Per ciascuna specie viene indicato il gruppo di simmetria del sito occupato.

si ottiene la rappresentazione ottica.

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = 12A_g + 12A_u + 6B_{1g} + 17B_{1u} + 12B_{2g} + 11B_{2u} + 6B_{3g} + 17B_{3u} \quad (3.10)$$

che può essere scomposta nelle solite tre rappresentazioni distinte:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= 12A_g + 6B_{1g} + 12B_{2g} + 6B_{3g} & (3.11) \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 17B_u + 11B_{2u} + 17B_{3u} \\ \Gamma_{\text{Silenti}} &= 12A_u \end{aligned}$$

In questa fase sono quindi presenti 32 modi Raman attivi e 45 modi IR attivi di cui 17 che trasformano come (M_x) , 11 come (M_y) e altri 17 che trasformano come (M_z) . Tutti i modi Raman attivi derivano da modi A' e A'' appartenenti al gruppo di sito C_s degli atomi $W_{(c)}$ e $O_{(c)}$. I modi tipo A_u e B_{2u} generati da traslazioni tipo $T(z)$, gli altri da traslazioni nel piano (x,y) . Le componenti del tensore polarizzabilità derivata, responsabili per la

diffusione Raman sono:

$$\begin{array}{l}
 A_g \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{bmatrix} \quad B_{1g} \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \\
 B_{2g} \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ e & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad B_{3g} \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & f \\ \cdot & f & \cdot \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Le polarizzazioni sufficienti ad assegnare i modi sono quattro:

$$\begin{array}{l}
 A_g \quad \longrightarrow \quad (x, x) \text{ o } (y, y) \text{ o } (z, z) \\
 B_{1g} \quad \longrightarrow \quad (x, y) \\
 B_{2g} \quad \longrightarrow \quad (x, z) \\
 B_{3g} \quad \longrightarrow \quad (y, z)
 \end{array}$$

3.2.4 Fase monoclinica C_{2h}⁵

Dai dati cristallografici riportati da Woodward *et al.* [15] risulta che il numero di unità di formula per cella unitaria é pari a 8. Il gruppo cristallino della fase monoclinica é $P2_1/b$ (C_{2h}^5) ed i siti disponibili sia per gli O che per i W sono rispettivamente, nella notazione di Wyckoff, i siti di tipo **e** di molteplicitá quattro. In realtà esistono per la simmetria monoclinica due diverse scelte a seconda che si assuma come asse z l'asse a o b della cella monoclinica. Ciò non comporta comunque alcun cambiamento in quelli che sono i calcoli dei modi di vibrazione. La tavola riassume sinteticamente quanto sopra esposto.

Sito	Simm.	Molteplicitá	Coordinate posizioni equivalenti
<i>e</i>	C_1	4	$(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z)$

C_{2h}	O(1) $e(C_1)$	O(2) $e(C_1)$	O(3) $e(C_1)$	O(4) $e(C_1)$	O(5) $e(C_1)$	O(6) $e(C_1)$	W(1) $e(C_1)$	W(2) $e(C_1)$	Tot
A_g	3	3	3	3	3	3	3	3	24
A_u	3	3	3	3	3	3	3	3	24
B_g	3	3	3	3	3	3	3	3	24
B_u	3	3	3	3	3	3	3	3	24

Table 3.4: Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase monoclinica C_{2h}^5 da parte delle singole specie ioniche presenti. Per ciascuna specie viene indicato il gruppo di simmetria del sito occupato.

In tabella 3.4 sono riportate le rappresentazioni irriducibili che descrivono la simmetria del moto delle specie ioniche, occupanti un particolare sito, classificate in accordo al gruppo puntuale cristallografico C_{2h} . Esse sono:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Ossigeno}} &= 18A_g + 18A_u + 18B_g + 18B_u \\ \Gamma_{\text{Tungsteno}} &= 6A_g + 6A_u + 6B_g + 6B_u\end{aligned}$$

La somma diretta di queste rappresentazioni irriducibili fornisce la rappresentazione totale del cristallo

$$\Gamma_{\text{Cristallo}} = 24A_g + 24A_u + 24B_g + 24B_u \quad (3.12)$$

di dimensioni pari a 96, come il numero dei gradi di libertà della cella unitaria. Sottraendo i modi della rappresentazione acustica:

$$\Gamma_{\text{Acustici}} = A_u + 2B_u$$

si ottiene la seguente rappresentazione ottica:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = 24A_g + 23A_u + 24B_g + 22B_u \quad (3.13)$$

scomponibile come sempre nelle tre rappresentazioni:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Raman}} &= 24A_g + 24B_g \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 23A_u + 22B_u \\ \Gamma_{\text{Silenti}} &= 0\end{aligned} \quad (3.14)$$

In questa fase sono quindi presenti 48 modi Raman attivi e 45 modi IR attivi dei quali 23 che trasformano come (M_z) e 22 come (M_x, M_y) . Le componenti del tensore polarizzabilità derivata responsabili per la diffusione Raman sono:

$$A_g \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} a & d & \cdot \\ d & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{bmatrix}$$

$$B_g \quad \longrightarrow \quad \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{bmatrix}$$

Sono quindi sufficienti due polarizzazioni per individuare i modi:

$$A_g \quad \longrightarrow \quad (x, x) \text{ o } (y, y) \text{ o } (z, z) \text{ o } (x, y)$$

$$B_g \quad \longrightarrow \quad (y, z) \text{ o } (x, z)$$

3.2.5 Fase triclinica C_i^1

Dai dati cristallografici riportati da Woodward *et al.* [15] risulta che il numero di unità di formula per cella unitaria é pari a 8. Il gruppo cristallino della fase triclinica é $P\bar{1}$ (C_i^1) ed i siti disponibili sia per gli O che per i W sono rispettivamente, nella notazione di Wyckoff, i siti di tipo **i** di molteplicitá due. La tavola seguente riporta sinteticamente le informazioni cristallografiche sopra descritte.

Sito	Simm.	Molteplicitá	Coordinate posizioni equivalenti
<i>i</i>	C_i^1	2	$(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$

In tabella 3.5 sono le rappresentazioni irriducibili che descrivono la simmetria del moto delle specie ioniche, occupanti un particolare sito, classificate in accordo al gruppo puntuale cristallografico C_i . Esse sono:

$$\Gamma_{\text{Ossigeno}} = 36A_g + 36A_u$$

$$\Gamma_{\text{Tungsteno}} = 12A_g + 12A_u$$

C_i	O(1..12) $i (C_1)$	W(1..4) $i (C_1)$	Tot
A_g	36	12	48
A_u	36	12	48

Table 3.5: Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase triclinica C_i^1 da parte delle singole specie ioniche presenti. Per ciascuna specie viene indicato il gruppo di simmetria del sito occupato.

La somma diretta di queste rappresentazioni irriducibili costituisce la rappresentazione totale del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Cristallo}} = 48A_g + 48A_u \quad (3.15)$$

di dimensioni pari a 96, come i gradi di libertà della cella unitaria. Sottraendo a questa i modi della rappresentazione acustica:

$$\Gamma_{\text{Acustici}} = 3A_u$$

La rappresentazione ottica risulta in questo caso:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = 48A_g + 45A_u \quad (3.16)$$

che può essere più utilmente scomposta nelle tre rappresentazioni distinte:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= 48A_g \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 45A_u \\ \Gamma_{\text{Silenti}} &= 0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

In questa fase sono quindi presenti 48 modi Raman attivi e 45 modi IR attivi. Si può mostrare come nel caso delle classi di simmetria C_1 e C_i per i sistemi triclinici, non vi è alcuna condizione imposta sulle componenti dei tensori Raman per i modi Raman attivi A e A_g . Non è data quindi nessuna espressione del tensore Raman corrispondente alla rappresentazione irriducibile A_g .

3.2.6 Fase monoclinica C_s^2

Dai dati cristallografici riportati risulta che il numero di unità di formula per cella unitaria é pari a 4 (Iguchi *et al.* [34], Salje e Viswanathan [33], Salje e Hoppman [31], Salje [36]). Il gruppo cristallino della fase monoclinica C_s^2 é Pb (C_s^2) ed i siti disponibili sia per gli O che per i W sono rispettivamente, nella notazione di Wyckoff, i siti di tipo **a** di molteplicitá due. La tavola seguente mostra in modo compatto le informazioni cristallografiche sopra descritte.

Sito	Simm.	Molteplicitá	Coordinate posizioni equivalenti
<i>a</i>	C_1	2	$(x, y, z; x, \frac{1}{2+y}, \bar{z})$

C_s	O(1..12) <i>a</i> (C_1)	W(1..4) <i>a</i> (C_1)	Tot
A'	36	12	48
A''	36	12	48

Table 3.6: Contributi ai modi vibrazionali del WO_3 nella fase monoclinica C_s^2 da parte delle singole specie ioniche presenti. Per ciascuna specie viene indicato il gruppo di simmetria del sito occupato.

In tabella 3.6 sono riportate le rappresentazioni irriducibili che descrivono la simmetria del moto delle specie ioniche, occupanti un particolare sito, classificate in accordo al gruppo puntuale cristallografico C_s . Esse sono:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Ossigeno}} &= 36A' + 36A'' \\ \Gamma_{\text{Tungsteno}} &= 12A' + 12A'' \end{aligned}$$

La somma diretta di queste rappresentazioni irriducibili costituisce la rappresentazione totale del cristallo

$$\Gamma_{\text{Cristallo}} = 48A' + 48A'' \quad (3.18)$$

di dimensioni pari a 96. I gradi di libertà della cella unitaria sono 96 di cui tre sono traslazioni della cella e corrispondono ai modi acustici del cristallo.

$$\Gamma_{\text{Acustici}} = 2A' + A''$$

La rappresentazione ottica:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = \Gamma_{\text{Cristallo}} - \Gamma_{\text{Acustici}}$$

risulta in questo caso:

$$\Gamma_{\text{Ottici}} = 46A' + 47A'' \quad (3.19)$$

che può essere più utilmente scomposta nelle tre rappresentazioni distinte:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= 46A' + 47A'' & (3.20) \\ \Gamma_{\text{IR}} &= 46A' + 47A'' \\ \Gamma_{\text{Silenti}} &= 0 \end{aligned}$$

In questa fase sono quindi presenti 93 modi sia Raman attivi che IR attivi dei quali quelli di tipo A'' trasformano come (M_z) e quelli di tipo A' trasformano come (M_x, M_y) . Questa fase è l'unica tra tutte quelle esaminate in cui non sia presente alcuna simmetria di inversione, quindi i modi Raman attivi e quelli IR attivi non soddisfano più il principio di esclusione. Le componenti del tensore polarizzabilità derivata responsabili per la diffusione Raman sono:

$$\begin{aligned} A' &\longrightarrow \begin{bmatrix} a & d & \cdot \\ d & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{bmatrix} \\ A'' &\longrightarrow \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Anche in questo caso sono sufficienti tre polarizzazioni per assegnare i modi. Valgono le stesse che per il caso della monoclinica C_{2h}^5 . In fig. 3.4 sono riportate le correlazioni tra i modi vibrazionali di parità *gerade* per le varie fasi del WO_3 . In grassetto sono segnati i modi Raman attivi. Per i modi di parità *ungerade* valgono delle tavole analoghe. Le tavole di correlazione per i gruppi di simmetria delle varie fasi del WO_3 sono riportate in appendice B.

Figure 3.4: Correlazione dei modi Raman attivi per le varie fasi del WO_3 . Sono evidenziate in grassetto le RI dei modi vibrazionali Raman attivi.

Chapter 4

Breve rassegna sperimentale

In questo capitolo vengono richiamati i principali risultati di studi vibrazionali effettuati sul WO_3 e apparsi in letteratura negli ultimi venti anni. La spettroscopia vibrazionale é la tecnica piú sensibile per poter distinguere le fasi cristallografiche in materiali come questi ossidi in cui le sottili differenze strutturali sono per lo piú dovute a piccole variazioni, nella disposizione degli ossigeni intorno al metallo, causate da rotazioni o deformazioni dei legami ossigeno-metallo. Le tecniche di diffrazione ai raggi X sono invece sensibili alla simmetria reticolare dei metalli.

4.1 WO_3 cristallino

4.1.1 Diffrazione dei raggi X

Nelle figure sotto riportate vengono presentati gli spettri di diffrazione dei raggi X, per le varie fasi del WO_3 . Per quanto riguarda i parametri di cella si rimanda invece alla tabella 2.2.

In fig. 4.5, tratta da Salje e Viswanathan [33], sono riportate le dimensioni della cella unitaria del WO_3 , in funzione della temperatura. Dalla figura si nota che durante la transizione dalla fase monoclinica C_{2h}^5 a quella ortorombica D_{2h}^{16} , le costanti reticolari cambiano gradualmente, per cambiare poi in modo brusco dalla fase ortorombica D_{2h}^{16} a quella tetragonale D_{4h}^7 . In particolare quest'ultima transizione é caratterizzata da una forte diminuzione del volume e della costante reticolare b (vedi tabella 2.2).

Figure 4.1: Spettro XRD per il WO_3 in fase triclina C_i^1 . Figura tratta da JCPDS-ICDD carta nr. 20-1323.

Figure 4.2: Spettro XRD per il WO_3 in fase monoclinica C_{2h}^5 . Figura tratta da JCPDS-ICDD carta nr. 24-747.

† Nello spettro di figura é presente un errore in quanto non é riportato un picco a $2\theta \approx 22^\circ$ dovuto alla riflessione 002.

Figure 4.3: Spettro XRD per il WO_3 in fase ortorombica D_{2h}^{16} . Figura tratta da JCPDS-ICDD carta nr. 20-1324.

Figure 4.4: Spettro XRD per il WO_3 in fase tetragonale D_{4h}^7 . Figura tratta da JCPDS-ICDD carta nr. 5-388.

Figure 4.5: Costanti reticolari in funzione della temperatura. Figura tratta da Salje e Viswanathan [33].

4.1.2 Spettroscopia Raman

La maggior parte delle misure Raman sul WO_3 riportate in letteratura riguardano le fasi a temperatura ambiente, o prossime a questa, su vari tipi di campioni.

Lo spettro Raman del WO_3 su campioni di polvere é stato riportato per la prima volta da Krasser [72], ed in seguito, su campioni di monocristalli, da Salje [73]. A tutt'oggi, lo spettro Raman meglio risolto risulta essere quello riportato da Gabrusenoks [74] (vedi fig. 4.6).

Questo é stato eseguito su di un cristallo orientato di dimensioni $2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ ed é attribuito alla fase monoclinica C_{2h}^5 . Il numero di modi vibrazionali osservati é 38 ed i loro valori sono riportati in tabella 4.1. I valori delle frequenze vibrazionali sono in accordo con quelli riportati in letteratura sia per polveri di WO_3 (Krasser [72], Daniel *et al.* [44]) che per monocristalli di WO_3 (Salje [73]).

Nello spettro Raman del WO_3 si possono distinguere tre diverse regioni: la prima regione compresa tra 600 e 900 cm^{-1} , una seconda compresa tra i

Figure 4.6: Spettro Raman per un monocristallo di WO_3 in fase monoclinica C_{2h}^5 . Figura tratta da Gabrusenoks [74].

ω (cm ⁻¹)	Modo	Simmetria	ω (cm ⁻¹)	Modo	Simmetria
34	Raman	A_g	310	Infrarosso	
60	Raman	A_g	327	Raman	A_g
71	Raman	A_g	331	Raman	A_g
77	Raman	A_g	335	Infrarosso	
80	Raman	A_g	340	Raman	B_g
83	Raman	B_g	348	Raman	B_g
94	Raman	A_g	355	Raman	A_g
120	Raman	B_g	370	Infrarosso	
134	Raman	A_g	374	Raman	B_g
160	Raman	A_g	378	Raman	B_g
167	Raman	B_g	400	Raman	A_g
176	Raman	A_g	416	Raman	A_g
181	Raman	B_g	437	Raman	A_g
188	Raman	A_g	439	Raman	B_g
205	Raman	B_g	574	Raman	A_g
221	Raman	A_g	637	Raman	A_g
230	Infrarosso		665	Infrarosso	
237	Raman	B_g	719	Raman	A_g
239	Raman	A_g	742	Raman	A_g
273	Raman	B_g	765	Infrarosso	
275	Raman	A_g	808	Raman	A_g
285	Infrarosso		825	Infrarosso	
295	Raman	B_g	920	Infrarosso	

Table 4.1: Frequenze sperimentali dello spettro Raman ed Infrarosso per un singolo cristallo di WO_3 a temperatura ambiente. Tabella tratta da Gabrusenoks [74].

200 e 400 cm⁻¹ ed infine un'ultima zona al di sotto dei 200 cm⁻¹. Queste regioni corrispondono rispettivamente ai modi di *stretching* del legame W–O, di *bending* del legame O–W–O ed ai modi reticolari o esterni (moti relativi traslatori o rotatori di diverse unità di formula entro la stessa cella unitaria) (Daniel *et al.* [44], Nanba *et al.* [51]). Questa classificazione dei modi vibrazionali per il WO₃ e per un certo altro numero di ossidi é stata effettuata da Beattie e Gilson [75] e da Cotton e Wing [76].

Tra i modi sopra accennati, quelli che rivestono maggiore importanza ai fini dello studio delle transizioni di fase, in questo sistema, sono quelli esterni che cadono nella regione al di sotto di 200 cm⁻¹, in particolare quelli dovuti ai movimenti di rotazione dei singoli ottaedri, perché maggiormente sensibili alle modificazioni strutturali su scala locale.

La fase monoclinica C_s^2 del WO₃ a bassa temperatura ($T < 40$ °C) é stata osservata da Salje mediante spettroscopia Raman alla temperatura di 127 K, su di un cristallo singolo (Salje [73]). Il cristallo impiegato per la misura é stato ottenuto attraverso un procedimento di ricristallizzazione di polvere di WO₃ portata per due ore alla temperatura di 1525 °C, e successivamente raffreddata scendendo in temperatura di 50 °C/h. Questo trattamento termico ha dato luogo a due tipi di cristalli uno solo dei quali (cristallo ϵ) mostra la transizione dalla fase triclinica C_i^1 a quella monoclinica C_s^2 . Inoltre il cristallo ϵ si presenta a temperatura ambiente nella fase triclinica C_i^1 . L'altro tipo di cristallo (cristallo δ) mostra invece le altre transizioni di fase ($C_{2h}^5 \rightarrow D_{2h}^{16} \rightarrow D_{4h}^7$). Va detto in realtà, che il cristallo ϵ , una volta portato alla temperatura di 200 °C, si trasforma in un cristallo del secondo tipo e non presenta piú, per basse temperature, la fase monoclinica C_s^2 (Salje [73]).

Non esistono in letteratura dati Raman e, manco a dirlo, studi di dinamica vibrazionale in temperatura, ottenuti per temperature inferiori a 127 K.

L'evoluzione delle frequenze nella transizione tra la fase monoclinica C_s^2 e quella triclinica C_i^1 , lo spettro nella fase triclinica C_i^1 alla temperatura di 12 °C e il comportamento dei modi vibrazionali alla transizione tra la fase triclinica e la monoclinica C_{2h}^5 , sono stati analizzati per cristalli singoli da Salje [73] e Salje e Viswanathan [33].

In fig. 4.7 é riportato lo spettro Raman a temperatura ambiente ottenuto da un monocristallo di WO₃ in fase monoclinica C_{2h}^5 . In fig. 4.8 é riportato lo spettro Raman per la fase triclinica C_i^1 (12 °C) e quella monoclinica C_s^2 (127 K).

Nella tabella 4.2 sono riportate le frequenze vibrazionali e le ampiezze relative dei modi osservati nel WO₃ nella fase monoclinica C_s^2 .

Figure 4.7: Spettro Raman di un cristallo di WO_3 monoclinico C_{2h}^5 a temperatura ambiente. Spettro riportato da Salje [73].

Figure 4.8: Spettri Raman per un monocristallo di WO_3 . In basso é riportato lo spettro per il WO_3 alla temperatura di 127 K (monoclinico C_s^2); in alto quello misurato alla temperatura di 12 °C (triclinico C_i^1). Figura tratta da Salje [73]

ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₂₀	ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₂₀
70	80	380	25
100	80	440	10
150	40	530	10
190	30	650	60
210	50	690	100
280	70	750	10
320	70	820	100

Table 4.2: Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per un singolo cristallo di WO₃ alla temperatura di 127 K (monoclinica C_s^2). Valori dei numeri d'onda tratti da Salje [73].

Nella transizione dalla fase monoclinica C_{2h}^5 alla fase ortorombica D_{2h}^{16} (Gabrusevoks [77], Salje e Viswanathan [33]) si nota l'evoluzione dei due modi della fase monoclinica C_{2h}^5 , le cui frequenze a temperatura ambiente valgono 34 cm⁻¹ e 60 cm⁻¹, verso un singolo modo a 42 cm⁻¹, presente nella fase ortorombica (Gabrusevoks [74, 77]). L'andamento in temperatura delle frequenze di picco di questi modi, e di alcuni altri a bassa frequenza (modi a 72, 93 e 136 cm⁻¹), nell'intorno della temperatura di transizione monoclinica C_{2h}^5 – ortorombica D_{2h}^{16} , fra 20 °C e 500 °C, é mostrato in figura 4.9.

Lo spettro Raman completo del WO₃ in fase ortorombica D_{2h}^{16} non é mai stato riportato in letteratura.

Analogamente non esistono studi sull'evoluzione dello spettro Raman in prossimitá della transizione dalla fase ortorombica D_{2h}^{16} a quella tetragonale D_{4h}^7 , in dati sperimentali, e sullo spettro nella fase tetragonale D_{4h}^7 .

Anche per le misure Raman sulle fasi del WO₃ osservate in prossimitá della temperatura ambiente, le sole di cui sia ricca la letteratura, esistono comunque significative discordanze tra i diversi tipi di campioni analizzati.

Figure 4.9: Dipendenza in funzione della temperatura per alcuni modi vibrazionali Raman attivi in un cristallo di WO_3 , a cavallo della transizione dalla fase monoclinica C_{2h}^5 a quella ortorombica D_{2h}^{16} . Figura tratta da Gabrusenoks [77].

Per esempio modi osservati per le polveri (Daniel *et al.* [44]), non vengono riportati per singoli cristalli (Gabrusenoks [74]).

Inoltre, fatto anche piú sorprendente, esistono evidenze Raman, XRD ed altre, che mostrano come la sequenza delle varie fasi quotata in tabella 2.1, sembra non sempre rispettata. Ad esempio in polveri a temperatura ambiente sembrano coesistere in frazioni variabili, sia la fase monoclinica C_{2h}^5 che quella triclinica C_i^1 (Woodward *et al.* [15]). É anche riportato il caso di microcristalli di WO_3 delle dimensioni di circa 100 nm, che mostrano a temperatura ambiente lo spettro della fase monoclinica C_s^2 , stabile a temperature inferiori a -40 °C (Hayashi *et al.* [78], Arai *et al.* [79]). Questa fase é la stessa osservata a 127 K, nello studio a basse temperature (vedi fig. 4.8) solo per campioni monocristallini cresciuti con una particolare tecnica di evaporazione mentre, come prima ricordato, campioni diversi (polveri) non mostrano tale fase alle basse temperature. Gli stessi campioni, alla temperatura di 230 K, mostrano lo spettro di una nuova fase mai vista prima d'ora, e ancora non

definita. In fig. 4.10 e 4.11 sono riportati, per i microcristalli di WO₃, lo spettro XRD e Raman rispettivamente. Dallo spettro XRD si può notare la coesistenza a temperatura ambiente di una fase (presumibilmente la fase monoclinica C_s^2) e della fase monoclinica C_{2h}^5 . Tale evidenza è confermata dallo spettro Raman eseguito a temperatura ambiente sugli stessi campioni (vedi fig. 4.11).

In un altro studio (Woodward *et al.* [15]) basato sulla diffrazione neutronica, si nota che polveri di WO₃ monoclinico C_{2h}^5 alla temperatura ambiente transiscono alla fase triclinica in maniera lenta con trattamenti meccanici (*grinding*) e rapidamente con raffreddamento anche soltanto a 0 °C.

Misure di spettri Raman, effettuate alla temperatura ambiente, su di un monocristallo di WO₃ sottoposto ad una pressione idrostatica pari a circa 1 kbar, mostrano che il WO₃ si trova parzialmente in fase triclinica C_i^1 e in parte monoclinica C_{2h}^5 (Salje e Hoppman [31]). Per valori superiori a 1.55 Kbar si osserva la trasformazione completa del cristallo alla fase monoclinica C_s^2 . Dopo la rimozione della pressione applicata, ricompare solamente la fase triclinica C_i^1 , mentre non c'è traccia della fase monoclinica C_s^2 .

4.1.3 Spettri di assorbimento ottico

Spettri di assorbimento ottico sono stati condotti sia su cristalli e polveri di WO₃, che su film di WO₃ amorfo. In fig. 4.12 è riportato lo spettro di assorbimento ottico per diversi film di WO₃. La curva 2 mostra lo spettro di assorbimento per un film di WO₃ amorfo colorato e presenta un massimo relativo di assorbimento a circa 1.3 eV. Quanto più il film risulta essere colorato, tanto più il picco si sposta verso le alte energie. È stato notato come per effetto di una successiva cristallizzazione del film il massimo di assorbimento si sposta verso le basse energie. Nel caso di un film di WO₃ policristallino colorato (curva 4) il massimo si trova a circa 0.8 eV.

4.1.4 Spettroscopia Infrarossa

È noto come il WO₃ possieda un'alta reattività verso l'acqua (Shigesato *et al.* [53]). Per investigare lo stato chimico dell'acqua all'interno del WO₃, sia cristallino che amorfo, si ricorre alla spettroscopia FTIR indagando il modo di *stretching* del legame O–H. Tali misure, effettuate su campioni di polvere di WO₃, hanno portato alla conclusione che all'interno del WO₃ cristallino non è presente alcuna traccia di acqua (Daniel *et al.* [44]).

Figure 4.10: Spettro XRD a temperatura ambiente su microcristalli di WO_3 ottenuti attraverso una tecnica di evaporazione. Il picco a circa 24° e la convoluzione di almeno quattro picchi a circa 29° può essere spiegata mediante la compresenza alla temperatura ambiente della fase monoclinica C_{2h}^5 e della fase monoclinica C_s^2 . In basso sono date le posizioni dei picchi della fase monoclinica C_{2h}^5 (fase V). In alto le posizioni dei picchi della fase monoclinica C_s^2 (fase VII). Figura tratta da Hayashi *et al.* [78]

Figure 4.11: Spettro Raman a temperatura ambiente su microcristalli di WO_3 ottenuti attraverso una tecnica di evaporazione. In alto è riportato lo spettro Raman rivelato sui microcristalli. I picchi marcati con 5 appartengono alla fase monoclinica C_{2h}^5 . Quelli marcati con 7 appartengono alla fase monoclinica C_s^2 . In basso è riportato lo spettro su di un singolo cristallo a 127 K, per la fase monoclinica C_s^2 . Figura tratta da Hayashi *et al.* [78]

Figure 4.12: Spettro di assorbimento per differenti film di WO_3 : (1) evaporato e non colorato (2) amorfo colorato (3) trattamento di *annealing* in aria a 700 K su evaporato (4) cristallino colorato (5) curva di assorbimento teorica secondo il modello polaronico. Figura tratta da Kleperis *et al.* [8]

4.2 Il triossido di tungsteno idrato ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Lo spettro Raman e quello infrarosso del $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta una banda caratteristica a 948 cm^{-1} , assegnata ai modi di *stretching* del legame terminale $\text{W}=\text{O}$ (Daniel *et al.* [44], Gabrusenoks *et al.* [9], Nanba *et al.* [51], Ramans *et al.* [50], Pham Thi e G. Velasco [52], Shigesato *et al.* [53], Gabrusenoks *et al.* [9]). I picchi compresi tra gli 870 ed i 610 cm^{-1} sono assegnati ai modi di *stretching* del legame $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ (Nanba *et al.* [51], Pham Thi e Velasco [52], Daniel *et al.* [44]).

L'unità strutturale caratteristica degli ossidi di tungsteno idrati é la seguente:

- $\text{W}(\text{O}_B)_4(\text{O}_{NB})(\text{OH}_2)$ con quattro atomi di ossigeno di ponte, un atomo di ossigeno terminale non di ponte (O_{NB}) ed una molecola di acqua.

In questo tipo di ottaedro deformato sono presenti tre picchi principali

dovuti a differenti modi di *stretching*. Un picco a 950 cm^{-1} dovuto al legame doppio $\text{W}=\text{O}$, uno a $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ dovuto al legame $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ ed uno a 380 cm^{-1} associato alla vibrazione di una molecola di acqua contro un atomo di tungsteno a cui non viene associato un legame chimico ma una distanza $\text{W}-\text{OH}_2$.

La frequenza di vibrazione del legame $\text{W}-\text{O}$ é strettamente collegata alla distanza di legame (Daniel *et al.* [44], Cotton e Wing [76], Beattie e Gilson [75]) (vedi tabella 4.3).

Esistono differenti tipi di idrati di WO_3 . In quelli con alto contenuto di acqua predominano nel loro spettro Raman le bande caratteristiche della conformazione strutturale sopra descritta, contraddistinte dalla presenza del doppio legame che dá origine alla banda vibrazionale a piú alta frequenza (950 cm^{-1}). Per bassi livelli di idratazione predominano le bande ad 800 cm^{-1} e 700 cm^{-1} caratteristiche del WO_3 cristallino.

Tipo di legame	Distanza di legame	Frequenza di vibrazione
$\text{W}-\text{O}_{NB}$ ($\text{W}=\text{O}$)	$1.68\text{--}1.72\text{ \AA}$	$1000\text{--}920\text{ cm}^{-1}$
$\text{W}-\text{O}_B$	$1.75\text{--}2.0\text{ \AA}$	$820\text{--}600\text{ cm}^{-1}$
$\text{W}-\text{OH}_2$ †	2.3 \AA	$380\text{--}320\text{ cm}^{-1}$

Table 4.3: Tipi di legame con un atomo di tungsteno, distanze interatomiche e frequenze di vibrazione nei composti $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tabella tratta da Nanba *et al.* [51].

† trattasi di una distanza non di un vero e proprio legame chimico

4.3 Film di WO_3

I film di WO_3 amorfo presentano degli aggregati di unitá ottaedriche WO_6 connessi gli uni con gli altri per mezzo di legami $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ o per mezzo di legami idrogeno attraverso delle molecole di acqua (Shigesato *et al.* [53]).

Figure 4.13: Spettro Raman ed infrarosso del WO₃·H₂O. Figura tratta da M.F. Daniel *et al.* [44]

Data la natura amorfa, e quindi il rilassamento della regola del vettore d'onda, i due picchi nello spettro Raman assegnati al WO₃ cristallino danno luogo nell'amorfo ad un'unica banda che si estende tra i 600 ed i 900 cm⁻¹ (Shigesato *et al.* [53]). Come per gli idrati, sar  ancora presente un picco intorno ai 960 cm⁻¹, dovuto al modo di *stretching* del legame W=O (Ramans *et al.* [50]), la cui intensit  dipender  dal livello di idratazione.

Anche in questo caso si possono impiegare, in sostituzione ad una analisi ai raggi X, le spettroscopie Raman e FTIR, sia per avere informazioni sulla struttura reticolare che la coordinazione degli atomi.

Per avere informazioni sull'acqua contenuta nei film amorfi si ricorre alla spettroscopia sia Raman che IR. In particolare lo spettro IR del modo di *stretching* del legame O-H d  informazioni sul tipo di acqua contenuta. Causa l'elevata porosit , i film amorfi contengono un numero elevato di molecole di acqua presenti sia per adsorbimento fisico sia chimico che acqua strutturale.

Un trattamento di riscaldamento   sufficiente per stimare la quantit  di acqua presente all'interno della struttura (Shigesato *et al.* [53]).

Chapter 5

Procedure e metodi sperimentali

In questo capitolo vengono descritti i metodi sperimentali utilizzati per la preparazione e la manipolazione dei campioni, e le tecniche sperimentali di indagine utilizzate nel corso della tesi.

I campioni di WO_3 puro sono polveri commerciali, prodotte in Russia e aventi nominalmente un elevato grado di purezza (99.9%) e dimensioni tipiche dei grani cristallini dell'ordine di $100 \mu\text{m}$. La polvere di ReO_3 , ottenuta a partire da Re metallico, é stata prodotta in Russia ed ha un elevato grado di purezza (99.9%). Le polveri di WO_3 puro si presentano alla luce bianca di colore giallo-verde, mentre il ReO_3 é di colore rosso cupo.

Per l'espletamento delle misure sui diversi campioni preparati di WO_3 e $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ si sono utilizzate diverse tecniche di indagine sperimentale e nella seconda parte del capito sono riportate le caratteristiche principali delle apparecchiature e dei metodi sperimentali usati.

5.1 Preparazione dei campioni

5.1.1 a – Campioni di WO_3 puro

Tutti i campioni di WO_3 puro sono stati ottenuti per manipolazione della polvere di triossido di tungsteno commerciale, nominalmente in fase monoclinica C_{2h}^5 . I campioni macinati sono stati ottenuti partendo da polvere di triossido di tungsteno commerciale in fase monoclinica C_{2h}^5 .

In una prima fase, da questa polvere si sono ottenuti due set di campioni nel seguito indicati come **WO₃ vergine** e come **WO₃ trattato**. In realtà il campione WO₃ *vergine* é la polvere commerciale come acquistata, mentre il campione WO₃ *trattato* é stato sottoposto a una macinazione leggera, mediante un mortaio di agata.

In un secondo momento, la polvere commerciale é stata macinata in modo piú vigoroso, per mezzo di un mulinello a palline della ditta *Retschmüle*. Il contenitore e le palline per la macinazione sono costituiti di agata. Per ogni trattamento di macinazione sono state impiegate tre palline di agata di diametro differente compreso tra 0.5 e 1 cm e di peso compreso tra 0.17 g e 1.09 g.

Nome Campione	Tempo di macinazione	Velocità di macinazione (cicli/min)
B	1 h	70
D	4 h	70
P	1 h	50
F	15 min	70
G	30 min	70
H	2 h	70
I	2h + 7h	70 & 50
K	2h + 6h + 4h	70 & 50 & 60
L	2h + 6h + 13h	70 & 50 & 60
M	7 min	70
Q	2h + 6h + 17h	70 & 50 & 60
R	2 min	70
S	4 min	70

Table 5.1: Tempi di macinazione per i vari campioni.

Il mulinello ha lavorato in tutti i processi di macinazione ad una frequenza di circa 1Hz (50–70 cicli al minuto), per periodi di tempo variabili tra pochi minuti (m) e alcune decine di ore (h). In alcuni casi la velocità

di macinazione é stata anche fatta variare. Nella tabella 5.1 sono riportati i tempi di macinazione, il nome del campione e la frequenza di rotazione del mulinello.

5.1.2 b – Campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$

Le composizioni miste sono state ottenute mescolando manualmente $(1 - x)$ mol.% di triossido di tungsteno *verGINE* in fase monoclinica C_{2h}^5 (di colore giallo-verde) ed (x) mol.% di triossido di renio, nominalmente in fase cubica ($c - \text{ReO}_3$). La miscela cosí ottenuta é stata finemente macinata in aria e, successivamente, chiusa sotto vuoto all'interno di una ampolla di quarzo. Questa é stata quindi scaldata per 17 h ad una temperatura di 450 °C e successivamente é stata lasciata per 73 h ad una temperatura di 600 °C. Le polveri della serie cosí ottenuta hanno un colore variabile dal grigio chiaro al nero, a seconda della quantitá di ReO_3 presente. Dopo il trattamento termico, le polveri sono state nuovamente macinate mediante il mortaio di agata in aria. In tabella 5.2 sono riportati i campioni ottenuti e i rapporti molari relativi dei due ossidi componenti.

Campione	Numero	$\text{ReO}_3:\text{WO}_3$	x
	1	1:9	0.9
	2	1:4	0.8
	3	1.5:3.5	0.7
	4	1:1.5	0.6
	5	1:1	0.5
	6	3.5:1	0.22
	7	9:1	0.1
	8	1:0	0

Table 5.2: Serie campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.

I campioni sono indicati con la formula $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$, dove x rap-

presenta la frazione molare. È ragionevole pensare, tuttavia, che il composto non sia perfettamente stechiometrico.

5.2 Misure XRD e XAS.

La caratterizzazione strutturale delle polveri commerciali di WO_3 *vergine*, di ReO_3 e di tutti campioni da esse originati, come precedentemente descritto, è stata fatta con la spettroscopia a raggi X, sia di diffrazione che di assorbimento.

Per le misure di diffrazione di raggi X si è utilizzato l'apparato in dotazione al laboratorio di Raggi X del locale Dipartimento di Fisica, costituito da un diffrattometro Bragg-Brentano della ditta Ital Structures con la linea CuK_α . Per la determinazione delle fasi cristallografiche dei diversi campioni si è fatto uso delle carte JCPDS:

nr. (32-1395)	WO_3	triclinico	C_i^1
nr. (20-1323)	WO_3	triclinico	C_i^1
nr. (24-747)	WO_3	monoclinico	C_{2h}^5
nr. (20-1324)	WO_3	ortorombico	D_{2h}^{16}
nr. (5-388)	WO_3	tetragonale	D_{4h}^7
nr. (33-1096)	ReO_3	cubico	O_h^1
nr. (9-274)	ReO_2	ortorombico	D_{2h}^{14}

Le misure di assorbimento di raggi X (XAS) sono state eseguite presso il Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique (LURE) di Orsay (Francia). Gli spettri XAS fatti sulla soglia L_3 del W e del Re per i composti della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ sono stati ottenuti in trasmissione sulla linea EXAFS-3 in corrispondenza del magnete di deflessione del fascio. L'anello di accumulazione (DCI) operava a 1.85 GeV con corrente massima di 316 mA. Si è usata la configurazione di trasmissione standard con un doppio-cristallo monocromatore Si(311) e due camere di ionizzazione riempite di gas Argon. Le misure sono state fatte temperatura ambiente. Il segnale EXAFS, che cadeva al di sopra della soglia L_3 , è stato estratto con l'uso di un pacchetto di software EDA, seguendo una procedura ben consolidata (Kuzmin [80]).

5.3 Misure di spettroscopia Raman

Per le misure di spettroscopia Raman si é utilizzato lo stesso apparato sperimentale, configurato in due modi diversi come schematizzato in fig. 5.1 ed in fig. 5.2. Esso consta di quattro stadi distinti: l'eccitazione, l'ottica di focalizzazione e di collezione, il sistema di dispersione e, infine, la rivelazione. Come sorgente di radiazione monocromatica si sono utilizzati:

- un laser ad Argon (Spectra Physics, Mod. 166), da cui potevano venire selezionate 10 diverse righe con lunghezza d'onda comprese tra 454.5 nm e 514.5 nm;
- un laser a Cripton (Spectra Physics, Mod. 171), con 5 righe diverse laser con lunghezza d'onda compresa tra 520.8 nm ed 676.4 nm;

Il fascio laser presenta, in entrambi i casi, una notevole stabilitá in potenza ($\approx 1\%$), polarizzazione lineare verticale e ridotta divergenza angolare ($\approx 0.5 \cdot 10^{-3}$ rad). La larghezza di riga é di circa 0.17 cm^{-1} . Mediante l'uso di una lamina a $\lambda/2$ o di un compensatore di Babinet, accoppiato ad un polaroid, la polarizzazione del fascio incidente puó, all'occorrenza, essere ruotata.

L'ottica di focalizzazione della radiazione incidente e di collezione della radiazione diffusa dal campione é diversa per le due configurazioni usate e sará descritta dopo.

Lo spettrometro é costituito da un doppio monocromatore (Jobin Yvon, Ramanor Mod. HG2) con dispersione di 0.25 nm/mm a 500 nm , in configurazione Littrow (le fenditure sono disposte orizzontalmente su di un asse parallelo a quello di rotazione dei reticoli), dotato di quattro fenditure (regolabili in larghezza tra 0 e 2 mm con una incertezza di $1 \mu\text{m}$) e di due reticoli olografici ($110 \times 110 \text{ mm}^2$) focalizzanti (focale di 1000 mm e apertura pari a $F/8$) con 2000 righe/mm. L'intervallo spettrale utile é tra 440 e 800 nm ottimizzato per lavorare attorno ai 500 nm . La reiezione della luce diretta é di 10^{-14} a 20 cm^{-1} . Il movimento dei reticoli é controllato da un motore passo-passo con passo di 0.1 cm^{-1} .

La rivelazione della radiazione dispersa dallo spettrometro viene fatta da un fotomoltiplicatore a GaAs (RCA C31034-A02), raffreddato a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ e dotato di un guadagno tipico di circa 10^6 elettroni/fotone, i cui impulsi di corrente vengono opportunamente discriminati, amplificati e raccolti da un multicanale (Laben, Mod. Master 4000).

Gli spettri così raccolti sono inviati ad un calcolatore per essere memorizzati ed analizzati.

Si sono svolte misure di spettroscopia Raman in due diverse configurazioni:

- spettroscopia Raman in configurazione *macro* ;
- spettroscopia Raman in configurazione *micro* ;

5.3.1 Spettroscopia Raman in configurazione *macro*

Questo tipo di configurazione, riportato in fig. 5.1 é stato impiegato per misure a bassa temperatura (con criostato), misure ad alta temperatura (forno) e misure sui film.

La radiazione emessa dal laser viene focalizzata sul campione mediante una lente convergente L_1 a lunga focale ($f_1 = 70cm$). Il rotatore di Babinet, accoppiato ad un polaroid, puó servire per esaminare lo spettro Raman nelle varie polarizzazioni.

La radiazione emessa dal campione viene raccolta a 90° rispetto alla direzione della radiazione incidente tramite un sistema a cono costituito da due lenti, tra le quali la radiazione viaggia sotto forma di fascio parallelo. La lente L_2 ha il compito di trasformare la radiazione diffusa del campione in un fascio parallelo che la lente L_3 focalizza sulla fenditura di ingresso dello spettrometro. Questa configurazione é la piú adatta per l'inserimento di sistemi di analisi della polarizzazione della radiazione diffusa (Zanghellini [68, 81]).

5.3.2 Spettroscopia Raman in configurazione *micro*

Si é impiegato questo tipo di configurazione per effettuare le misure sui campioni di WO_3 e $(WO_3)_{1-x}(ReO_3)_x$, in aria, in cella sotto flusso di azoto, misure in potenza, misure sui film e sui campioni macinati.

Per eliminare i plasmi presenti nella radiazione monocromatica si é utilizzato, come filtro passa-banda, un monocromatore (Jobin Yvon, Mod. H-20), avente una dispersione lineare di 4 nm/mm, dotato di reticolo olografico concavo da 1200 righe/mm, focale di 200 mm e apertura pari a F/3.5. Il movimento puó essere controllato da un motore passo-passo. Le fenditure sono fisse, ma sostituibili; sono state utilizzate quelle con larghezza pari a 0.5 mm, che davano una banda passante di 2 \AA .

Figure 5.1: Apparato spettroscopia Raman in configurazione *macro*.
Figura tratta da Zanghellini [68]

Prima e dopo il monocromatore, sono state inserite due lenti. La prima lente serve a focalizzare il raggio laser sulla prima fenditura. La seconda lente per rendere il fascio in uscita dalla seconda fenditura il piú parallelo possibile alla direzione di propagazione del fascio entrante.

Il raggio in uscita viene fatto passare lungo un periscopio (guida d'onda), dotato di due specchi orientabili mediante movimenti micrometrici, e focalizzato sul campione mediante un obiettivo da microscopio, che assolve al duplice ruolo di focalizzare la radiazione incidente sulla superficie del campione (con una risoluzione laterale di circa 1 micrometro) e di collezionare la radiazione diffusa dal campione da inviare allo spettrometro per l'analisi.

Il microscopio Olympus (modello BHSM-L-2), é dotato di un oculare (10x) e di diversi obiettivi. Quello a basso ingrandimento (20x) viene utilizzato per studiare visualmente il campione ed individuarne particolari zone. Per la spettroscopia Raman vengono usati gli obiettivi a maggior ingrandi-

mento (50x, 80x a lunga focale, e 100x). Nelle misure é stato sempre usato quello a lunga focale (con apertura numerica $NA = 0.75$), per avere la stessa configurazione ottica in tutti i campioni compresi quelli racchiusi in cella sotto vuoto o flusso di gas, per i quali la lunga focale é indispensabile.

La radiazione diffusa dal campione viene raccolta dalle stesse lenti che focalizzano il fascio incidente; si ha quindi una geometria di scattering a circa 180° rispetto alla direzione della radiazione incidente. Un'ultima lente entro il monocromatore focalizza la radiazione diffusa sulla prima fenditura del monocromatore stesso.

5.4 Misure di assorbimento ottico

Per le misure di assorbimento ottico sono stati impiegati due differenti tecniche di misura: spettrofotometro a doppio fascio e metodo della deflessione fototermica.

5.4.1 Spettrofotometro a doppio fascio

Si é utilizzato uno spettrofotometro a doppio fascio (Cary, Mod. 14), dotato di tre lampade (due a tungsteno per il visibile ed il vicino IR ed una ad idrogeno per il vicino UV) e due rivelatori (un fototubo per NUV e VIS ed una cella a PbS per il NIR), in grado di coprire la regione tra 186 nm ed 2.6 μm .

Il doppio monocromatore é costituito da un prisma a 30° di silice fusa, usato come predispersore e associato ad un collimatore di 300 mm di focale con apertura F/8, e da un reticolo da 600 righe/mm cui é associato un collimatore di 400 mm di focale e F/8 di apertura. La curva di dispersione risulta compresa nella regione tra 1.5 e 3.4 nm/mm. Le fenditure sono a controllo automatico, onde mantenere costante l'intensitá incidente su tutta la regione spettrale indagata.

Lo spettrofotometro é inoltre interfacciato con un calcolatore per l'acquisizione digitale (Zanghellini [68, 81]).

5.4.2 Metodo della deflessione fototermica

I tentativi di misurare l'assorbimento ottico con apparati convenzionali (spettrofotometro Cary 14) per campioni di polveri depositate, non portano a nes-

sun ragionevole risultato, a causa della predominante influenza del fenomeno di diffusione elastica della luce dai bordi di grano, che impoverisce il fascio passante dal campione, in concorrenza con l'effetto dell'assorbimento ottico vero e proprio. Per questo motivo si e' pensato di far eseguire delle misure di assorbimento ottico basate sull'effetto della deflessione fototermica, presso un gruppo della II Università di Roma (Tor Vergata).

Con questa tecnica il campione, che consiste di uno strato di polveri di WO_3 , *vergine, trattato* o della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$, depositate su un vetrino coprioggetti da microscopio, con il metodo descritto nel par. 6.1.2, viene immerso in una cella apposita riempita di CCl_4 .

Un fascio laser He-Ne di 632.8 nm (laser di sonda) passa vicino alla superficie del campione attraverso il CCl_4 e poi incide su un fotodiodo, sensore di posizione, che dá un segnale proporzionale alla deviazione angolare del fascio laser. Contemporaneamente incide normalmente al campione un fascio luminoso, modulato in ampiezza, a lunghezza d'onda variabile tra UV, visibile e vicino IR, prodotto da una lampada a Xenon e monocromatizzato da un piccolo monocromatore con lunghezza di 25 cm (fascio di pompa). L'effetto dell'assorbimento ottico di tale fascio a lunghezza d'onda variabile sul materiale da esaminare provoca un riscaldamento periodico, e quindi, per diffusione termica, un gradiente di temperatura nel solvente, completamente trasparente alla radiazione del fascio di pompa. Il gradiente nell'indice di rifrazione indotto dal gradiente termico provoca uno spostamento pure periodico nel cammino del fascio laser di sonda, rilevato dal fotodiodo (effetto miraggio). Per permettere una buona rivelazione di tale effetto, il fascio incidente sul campione viene modulato da un chopper a pale riflettenti, e nei tempi di buio per il campione, il fascio di pompa riflesso dalla pala incide su di un fotometro, in modo tale da permettere la misura della intensità della radiazione uscente dal monocromatore, con cui normalizzare l'effetto di riscaldamento del campione e del solvente.

In tale tecnica basata sulla modulazione, il segnale prelevato dal sensore di deviazione del fascio laser viene ovviamente raccolto da un amplificatore agganciato in fase (lock-in) con la modulazione del fascio di pompa. Con questo metodo, a differenza che con gli spettrofotometri a doppio fascio abituali, non si misura l'intensità della luce trasmessa dal campione, comparata poi con un fascio di riferimento, ma si misura un effetto di riscaldamento direttamente legato alla quantità di luce assorbita dal campione. In questo modo l'effetto della diffusione non perturba più la misura. È da notare che il segnale mostrato negli spettri di assorbimento ricavati con metodo fototer-

mico é proporzionale alla quantità αx , detta assorbanza, ove α é il coefficiente di assorbimento ed x lo spessore del campione.

Per film di ben definito spessore si può quindi ricavare il coefficiente di assorbimento, mentre per campioni di polveri come quelli analizzati nel presente studio si può ipotizzare uno spessore medio efficace per la zona del campione illuminata, e quindi lo spettro ricavato sarà in realtà una misura di assorbanza. Comunque nel caso in cui si sia interessati alle variazioni spettrali di assorbimento ottico, rivelatrici della distribuzione dei livelli elettronici nel materiale, tale misura di assorbanza può essere sufficientemente indicativa.

5.5 Criostato e forno

Per le misure di spettroscopia Raman a temperatura diversa da quella ambiente i campioni sono stati montati in celle da vuoto, provviste di finestre ottiche.

É stato impiegato un criostato a flusso di gas (AIR LIQUIDE, modello SMC TBT) in grado di lavorare sia con azoto che con elio liquidi. L'apparato di termoregolazione (SMC TBT, Mod. RGP 3000) stabilizza la temperatura entro un grado nella regione tra 4.2 K e 300 K. Le finestre del criostato sono in quarzo fuso e risultano perfettamente trasparenti in tutto l'intervallo di frequenze del visibile e in parte del vicino UV.

Per le misure in alta temperatura é stato utilizzato un forno tubolare a scambio di aria dotato di quattro aperture. Questo consiste di un elemento riscaldante, che stabilizza la temperatura entro 1 °C nella regione compresa tra 13 °C e 800 °C, e di una termocoppia atta a rivelare la temperatura ove é posto il campione.

Figure 5.2: Apparato spettroscopia Raman in configurazione *micro*.

Chapter 6

Risultati sperimentali

In questo capitolo verranno presentati i risultati sperimentali ottenuti nell'ambito del presente lavoro di tesi.

Come si é già messo in evidenza nel capitolo 4, in cui é stata presentata una breve rassegna dei principali lavori di spettroscopia vibrazionale (IR e Raman), lo studio spettroscopico di campioni a base di WO_3 deve fare i conti con il polimorfismo di questo composto e con gli effetti dell'isteresi termica e dei trattamenti meccanici che portano ad una complessa fenomenologia e ad un certo grado di non riproducibilit  dei dati sperimentali. I dati riportati in letteratura evidenziano, a seguito di trattamenti termici ciclici, una significativa isteresi della frequenza di picco di alcuni modi Raman del composto, associati a specifiche fasi cristallografiche.

Inoltre, la sequenza delle fasi cristalline sembra variare a seconda del metodo di crescita dei campioni (Hayashi *et al.* [78]). Infine, le misure Raman sotto pressione suggeriscono come il WO_3 sia molto suscettibile a stress meccanici che possono indurre transizioni di fase anche a pressioni non elevate (Salje e Hoppman [31]). Lo stato dell'arte, a quanto si evince dalla letteratura disponibile, risulta alquanto frammentario se non addirittura frutto di indagini occasionali, e sicuramente bisognoso di uno studio sistematico che consenta una definizione pi  dettagliata delle propriet  strutturali e dinamiche del sistema.

In questo lavoro di tesi si é cercato di superare la frammentariet  delle indagini precedenti, effettuando uno studio sistematico sia della struttura che della dinamica vibrazionale del WO_3 variamente manipolato e sottoposto a trattamenti termici e meccanici effettuati in maniera controllata.

Preliminarmente i campioni di WO_3 puro (sia *vergine* che *trattato*) sono

stati caratterizzati con XRD e spettroscopia Raman. Gli effetti dei trattamenti termici sono stati investigati con la spettroscopia Raman, sia ottenendone gli spettri Raman a varie temperature sopra e sotto l'ambiente, per seguire le transizioni di fase, che misurandone a temperatura ambiente gli spettri Raman della polvere WO_3 *vergine* precedentemente sottoposta a trattamenti di riscaldamento e raffreddamento, per evidenziare eventuali effetti di isteresi.

Gli effetti della macinazione meccanica sul WO_3 puro, che si manifestano con un notevole cambiamento di colore della polvere (da giallo a blu), sono stati investigati con diversi metodi spettroscopici: misure XRD e Raman. Le modificazioni strutturali, a malapena rilevabili con misure XRD, sono state meglio evidenziate con la spettroscopia Raman nella regione delle basse frequenze ($\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$). Si sono studiati campioni sottoposti a diversi tempi di macinazione, notando che questi influenzavano il grado di variazione delle proprietà strutturali e ottiche.

Infine é stato condotto un analogo studio su campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con $x = (0-0.9)$, che presentavano proprietà ottiche simili a quelle delle polveri di WO_3 macinate.

6.1 Misure preliminari

6.1.1 Misure di diffrazione dei raggi X

Le misure preliminari hanno avuto per scopo la caratterizzazione della struttura cristallina della polvere di WO_3 *vergine* mediante diffrazione di raggi X. La polvere di WO_3 *vergine*, che mostrava a temperatura ambiente un colore giallo-verde, é stata depositata su di un filtro Millipore mediante flusso della sospensione acqua-“polveri WO_3 ” attraverso il filtro, forzato da una pompa da vuoto. Lo spettro di diffrazione dei raggi X (XRD) del composto WO_3 *vergine* é riportato in fig. 6.1. La sua completa somiglianza con quello riportato in fig. 4.2, su polveri di WO_3 , é la prova manifesta che la polvere WO_3 *vergine* si trova in fase monoclinica C_{2h}^5 . Lo spettro XRD del campione WO_3 *trattato*, riportato in fig. 6.2, presenta piccole variazioni rispetto alla polvere WO_3 *vergine*, legate alla presenza della fase triclina C_i^1 . Poichè

la differenza tra la fase monoclinica C_{2h}^5 e triclinica C_i^1 é molto piccola, in quanto legata ai movimenti di rotazione degli ottaedri (vedi par. 2.2), e poichè la diffrazione dei raggi X é piú sensibile alla posizione degli atomi di tungsteno che non a quella degli atomi di ossigeno, non é possibile escludere che nella polvere WO_3 *trattato* sia presenta un contributo dovuto alla fase monoclinica C_{2h}^5 .

6.1.2 Misure di diffusione Raman.

Una diversa manipolazione delle polveri é stata impiegata per lo studio delle proprietá vibrazionali del WO_3 *vergine*.

I campioni per le misure Raman sono stati preparati seguendo diversi metodi:

1. Inserimento di polvere all'interno di un capillare di quarzo;
2. Deposizione di polvere sulla superficie di un vetrino da microscopio, fissata mediante evaporazione di acetone (*reagent grade*);
3. Deposizione di polvere sopra vetrino portaoggetto, fissata mediante vetrino coprioggetto;

Il primo e l'ultimo metodo non si sono rivelati molto efficaci. Si ha una notevole riduzione dell'intensitá del segnale Raman in entrambi i casi, e la presenza di una notevole componente di luce diffusa, nel primo caso, da parte del quarzo. Il secondo metodo é risultato essere il migliore anche per il ridotto ingombro del supporto e la migliore maneggiabilitá del campione. Si é inoltre notato che la deposizione mediante evaporazione di acetone non modifica le proprietá ottiche del campione.

Risolto il problema della preparazione dei campioni, si é cercato di trovare il metodo piú idoneo per ottenere il massimo segnale di diffusione Raman dal campione. Il segnale Raman variava fortemente con la configurazione dell'apparato. Si sono utilizzati due diversi tipi di configurazioni: *micro-Raman* e *macro-Raman*. La configurazione *micro-Raman* é risultata essere quella ottimale, per svariati motivi:

- Possibilitá di effettuare misure di spettroscopia Raman impiegando quantitá minime di polvere;
- Puntamento della radiazione laser su zone del campione che possono rivestire una particolare importanza;

Figure 6.1: Spettro di diffrazione dei raggi X di polvere di WO_3 *vergine* a temperatura ambiente.

Figure 6.2: Spettro di diffrazione dei raggi X di polvere di WO_3 *trattato* a temperatura ambiente.

- Possibilità di variare la distanza della superficie del campione dall'obiettivo e quindi di penetrare all'interno del campione con maggiore profondità;
- Ottenimento di potenze efficaci alla superficie del campione maggiori rispetto a quelle ottenibili nella configurazione *macro*-Raman;
- Verifica di un eventuale danneggiamento del campione durante l'esposizione alla radiazione laser;

Gli spettri sperimentali Raman ottenuti in configurazione *micro*-Raman a temperatura ambiente, in condizioni di alta risoluzione spettrale, sotto eccitazione della riga laser a 488.0 nm, sono riportati in fig. 6.3(a) per il campione WO_3 *vergine* monoclinico ed in fig. 6.3(b) per la polvere del campione WO_3 *trattato*, rispettivamente. Gli spettri sono stati ottenuti integrando per un tempo $t = 1$ sec con velocità di scansione di $5 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$ con le quattro fenditure aperte a $400 \mu\text{m}$.

I parametri spettrali (posizione ed ampiezza relativa dei picchi Raman) di questi due campioni sono riportati nelle tabelle 6.1 e 6.2. A parte piccole variazioni nella posizione di alcune righe Raman, la principale differenza è legata all'ampiezza relativa dello spettro di bassa frequenza che deve essere correlata con una diversa struttura locale dei due campioni

In riferimento a questo aspetto, conviene fare un confronto tra gli spettri di figg. 4.7 e 4.8 di Salje [73], ottenuti a rispettivamente a temperatura ambiente (WO_3 monoclinico C_{2h}^5) e a 12°C (WO_3 triclinico C_i^1), da un cristallo di WO_3 delle dimensioni di circa $(0.5 \times 0.5 \times 0.1) \text{ mm}^3$, e gli spettri ottenuti entrambi a temperatura ambiente, di fig. 6.3(a) e di fig. 6.3(b).

Il confronto con questi spettri mostra chiaramente che mentre il campione di WO_3 *vergine* contiene prevalentemente la fase monoclinica C_{2h}^5 , il campione WO_3 *trattato* può essere più opportunamente attribuito alla fase triclinica C_i^1 .

i) Dipendenza dalla polarizzazione

Per meglio caratterizzare il grado di cristallinità delle polveri di WO_3 sono state effettuate misure in polarizzazione, essendo i modi di diffusione Raman di un campione monocristallino fortemente dipendenti dalla geometria di diffusione.

Con riferimento alla polarizzazione della radiazione laser incidente sul campione, sono state condotte delle misure preliminari con polarizzazione

(a)

(b)

Figure 6.3: Spettro Raman del WO_3 *vergine* (a) e del campione WO_3 *trattato* (b) a temperatura ambiente ottenuto per eccitazione a 488.0 nm.

ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₀₆	ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₀₆
34	60	293	64
59	66	326	14
71	92	332	9
77	42	348	4
83	35	377	4
95	25	398	3
134	41	417	3
166	6	437	4
178	8	448	4
187	9	575	6
204	6	638	6
220	7	716	62
240	5	806	100
273	46		

Table 6.1: Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per la polvere di WO₃ *vergine* a temperatura ambiente.

orizzontale e verticale del fascio incidente. In analisi si é sempre analizzata la radiazione emessa con polarizzazione verticale.

Ciò consentiva di ottenere alternativamente gli spettri depolarizzati (HV) e polarizzati (VV), rispettivamente. Gli spettri VV e HV ottenuti in configurazione micro-Raman dal campione WO₃ *trattato*, sotto eccitazione della riga a 488.0 nm e riportati in fig. 6.4(a) ed in fig. 6.4(b) rispettivamente, non mostrano alcuna dipendenza dalla polarizzazione. Se ne deduce che il campione WO₃ *trattato* é composto da microcristalli orientati a caso. Ciò é risultato vero anche per la polvere di WO₃ *vergine*.

Va tuttavia evidenziato che il valore dell'intensità spettrale risulta signi-

ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₀₄	ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₀₄
43	118	293	9
62	79	314	9
69	68	322	12
81	32	329	9
94	21	350	6
120	12	377	3
134	35	416	3
166	9	429	3
175	14	448	3
185	15	607	12
192	15	710	50
215	9	804	100
241	15		
274	41		

Table 6.2: Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per la polvere di WO₃ *trattato* a temperatura ambiente.

ficativamente diverso per le due polarizzazioni a causa del differente potere riflettente delle superfici ottiche in funzione della polarizzazione della radiazione incidente. Questo fatto comporta una diversa intensità luminosa sulla superficie del campione, anche per valori nominalmente identici della potenza laser all'entrata della guida d'onda prima del microscopio (vedi 5.3.2).

ii) Dipendenza dall'energia di eccitazione

In una serie di misure successive, sono stati registrati gli spettri Raman VV a temperatura ambiente del campione WO₃ *trattato* al variare dell'energia della

(a)

(b)

Figure 6.4: Spettro polarizzato (VV) (a) e depolarizzato (HV) (b) Raman del campione WO_3 trattato, ottenuto in configurazione *micro*-Raman.

radiazione eccitatrice. A tal fine sono state utilizzate alcune righe di un laser ad Argon e di un laser a Krypton: 488.0 nm, 514.5 nm, 530.9 nm, 568.1 nm e 647.1 nm. Gli spettri sperimentali ottenuti per eccitazione a 488.0 e 568.1 nm sono riportati in fig. 6.5(a) ed in fig. 6.5(b), rispettivamente. Gli spettri non presentano significative differenze nella loro struttura anche se mostrano una diversa intensità. Tale diverso comportamento, oltre a essere dovuto a fattori fisici di dipendenza dell'intensità Raman dalla frequenza della radiazione incidente (vedi appendice A equazione A.18), potrebbe in parte essere connesso al diverso cammino ottico seguito dai due fasci laser prima di venir focalizzati sulla superficie del campione e dalla risposta complessiva dello strumento (reticoli, fototubo, ...) alle diverse lunghezze d'onda.

iii) Spettri di luminescenza.

Sono state effettuate misure di fotoluminescenza per varie energie di eccitazione allo scopo di avere informazioni sulla struttura dei livelli elettronici dei nostri campioni e della eventuale presenza di impurezze luminescenti. L'apparato sperimentale per questo tipo di misure è lo stesso utilizzato per le misure Raman descritto nel par. 5.3.2 ed anche il metodo per misurare gli spettri. Cambia solo l'intervallo di frequenze sottoposto ad indagine: invece di considerare un intervallo di circa 1000 cm^{-1} attorno alla frequenza della riga laser eccitatrice (come si è fatto per la diffusione Raman), si sono ottenuti gli spettri su un intervallo molto più esteso di frequenze (nel nostro caso tipicamente quello tra 14000 e 21000 cm^{-1}) al variare della lunghezza d'onda della radiazione incidente. In questo tipo di misure, l'attenzione era quindi rivolta alle bande di luminescenza e le eventuali componenti Raman ad esse sovrapposte non costituivano l'interesse primario degli esperimenti. Gli spettri riportati nelle figg. 6.6(a) e 6.6(b), ottenuti per eccitazione a 488.0 nm e 530.9 nm, indicano l'assenza di bande di luminescenza, e ciò è stato osservato per tutte le frequenze utilizzate. Se ne deduce che le polveri usate sono praticamente prive di impurezze luminescenti nel visibile, come specificato dalla ditta fornitrice del materiale.

(a)

(b)

Figure 6.5: Spettro Raman del campione WO_3 *trattato*, in configurazione *micro-Raman*, con riga eccitatrice $\lambda = 488.0$ nm (a) e $\lambda = 568.0$ nm (b).

(a)

(b)

Figure 6.6: Spettri di luminescenza del campione WO_3 *trattato*, in configurazione *micro-Raman*, con riga eccitatrice $\lambda = 488.0$ nm (a) e $\lambda = 530.9$ nm (b).

6.2 Effetti termici

6.2.1 Transizioni di fase strutturali

Dopo la caratterizzazione preliminare di cui si é ora detto, si é proceduto all'espletamento di misure in funzione della temperatura sia sul campione di polvere di WO_3 *trattato* che sul campione di WO_3 *vergine*. Tali misure avevano lo scopo principale di esplorare le transizioni di fase piú lontane dalla temperatura ambiente, risultando sufficientemente studiata la transizione tra le fasi monoclinica C_{2h}^5 – triclina C_i^1 che avviene nella regione della temperatura ambiente.

Innanzitutto abbiamo indagato la regione delle basse temperature fra 32 e 261 K, dove ci si aspettava di osservare la transizione dalla fase monoclinica C_s^2 a quella triclina C_i^1 , ad una temperatura compresa tra 230 e 250 K. Successivamente abbiamo esplorato la regione fra la temperatura ambiente (13 °C) e circa 850 °C per seguire le transizioni di fase monoclinica C_{2h}^5 – ortorombica D_{2h}^{16} e ortorombica D_{2h}^{16} – tetragonale D_{4h}^7 .

i) Misure a basse temperature.

Allo scopo si é utilizzato sia il criostato a bagno di azoto, che il criostato a flusso di elio. É stata impiegata la riga laser a 530.9 nm con potenza pari a 20 mW e con le quattro fenditure regolate con un'apertura di 400 μm . Gli spettri sono stati presi in configurazione *macro*-Raman. I maggiori problemi si sono avuti nella fase di allineamento del campione all'interno del criostato. La polvere é stata depositata secondo la solita procedura su di un pezzo di vetrino da microscopio con dimensioni di circa $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Quest'ultimo é stato fissato mediante dei sottili fili di rame su di un supporto di rame. Il vetrino é stato quindi orientato in modo che la normale alla superficie formasse un angolo di 30 gradi circa rispetto alla direzione di propagazione della radiazione incidente. L'intensitá del segnale Raman é sufficientemente elevata; la presenza dei plasmi nella riga laser in questione non ha quindi comportato nessun problema nell'analisi dello spettro. Le temperature prese in esame variavano tra 32 K e l'ambiente ed erano misurate con una incertezza pari a circa ± 5 K.

Nello studio a temperature piú basse rispetto all'ambiente, il campione di partenza era la polvere WO_3 *trattato* il cui spettro é stato attribuito alla fase triclina C_i^1 (vedi fig. 6.3(b) e fig. 4.8 di Salje, spettro a 12 °C).

La serie di spettri tra 32 e 261 K é mostrata in fig. 6.7. Gli spettri sono ascrivibili tutti alla fase triclinica C_i^1 , osservata a temperatura ambiente e non indicano la presenza di transizioni di fase di alcun tipo. Alle piú basse temperature i modi appaiono generalmente piú stretti e di ampiezza maggiore. Per questo motivo sembrano essere presenti negli spettri a bassa temperatura numerosi modi nella regione compresa tra 600 cm^{-1} e 300 cm^{-1} , e che risultano a malapena distinguibili dal rumore in quelli a temperatura ambiente. Un effetto particolarmente evidente riguarda la diminuzione di ampiezza della banda a circa 600 cm^{-1} nel passaggio da 32 a 261 K. Un comportamento analogo é mostrato anche da alcuni picchi nella regione dei numeri d'onda al di sotto di 300 cm^{-1} , specialmente da quelli a 81 e 241 cm^{-1} , che sembrano presentare lo stesso decremento di ampiezza mostrato dalla banda a 600 cm^{-1} .

ii) Misure ad alte temperature

Le misure a temperature superiori a quella ambiente sono state effettuate sul campione di polvere di WO_3 *vergine*. Allo scopo sono stati adottati vari metodi di preparazione del campione. L'unico a dare risultati positivi é consistito nell'inserimento della polvere di WO_3 all'interno di una cuvetta di quarzo. Questa é stata chiusa con dei fogli di mica e degli strati di ceramica, pretrattati termicamente ad una temperatura di $900\text{ }^\circ\text{C}$ onde evitare il rilascio di elementi inquinanti. La cuvetta é stata poi fissata con del filo di quarzo al supporto in ceramica del forno. Disposta la cuvetta con una faccia perpendicolare alla direzione di ingresso della radiazione laser, questa é stata ruotata in senso antiorario di un angolo pari a circa 20° e traslata leggermente in direzione perpendicolare al fascio laser. La misura dello spettro Raman é avvenuta in configurazione *macro*-Raman.

Il forno é dotato di quattro finestre che permettono al fascio laser di entrare al suo interno e di raccogliere la luce diffusa in direzione perpendicolare a quella di ingresso. Ciò fa si che dell'aria possa essere scambiata continuamente tra l'interno e l'esterno del forno. La termocoppia che rilevava la temperatura é inoltre disposta in un punto posto in un punto piú interno rispetto a quello occupato realmente dal campione. Questi due fatti non ci permettono di determinare accuratamente la temperatura del campione. Il metodo migliore per fare questo consiste nell'esaminare la parte *Stokes* ed *anti-Stokes* dello spettro Raman e mediante la relazione A.19 ricavarsi la temperatura efficace del campione. L'errore cosí commesso é stimato in ± 5

Figure 6.7: Spettro Raman di polvere di WO_3 *trattato* per temperature inferiori a quella ambiente.

°C.

Le temperature alle quali sono stati presi gli spettri sono comprese tra 13 °C e 800 °C. La riga laser utilizzata é la riga a 514.5 nm del laser ad Argon. La potenza del fascio laser é di 10 *mW* con le quattro fenditure del monocromatore regolate a 400 μm .

Una serie di spettri Raman completi registrati a temperatura crescente fra 13 e 475 °C, é mostrata in fig. 6.8.

La figura evidenzia una progressiva diminuzione dell'intensitá di tutto lo spettro, accompagnata da un generale allargamento dei modi Raman .

La transizione di fase monoclinica C_{2h}^5 – ortorombica D_{2h}^{16} viene evidenziata dall'evoluzione dello spettro Raman nella regione dei modi di reticolo, per numeri d'onda al di sotto di 150 cm^{-1} . In particolare si osserva il collassamento a 300 °C dei due modi che a temperatura ambiente si trovano a 34 cm^{-1} e 59 cm^{-1} , in un unico modo a circa 42 cm^{-1} . Per quanto riguarda l'intensitá spettrale, il modo a 95 cm^{-1} che appare come una spalla nello spettro della fase monoclina a temperatura ambiente, risulta insensibile all'incremento di temperatura e diventa il piú intenso al di sopra della transizione di fase, mentre l'ampiezza di tutti gli altri diminuisce notevolmente e si accompagna a un forte allargamento anarmonico (vedi fig. 6.9). Lo spettro completo del WO_3 in fase ortorombica D_{2h}^{16} , corrispondente a quello ottenuto alla temperatura di 350 °C nella serie mostrata in fig. 6.8, é riportato invece in fig. 6.10 e le frequenze dei modi Raman osservati con le relative intensitá sono riportati in tabella 6.3.

Sopra 500 °C l'intensitá spettrale risulta talmente debole che non é stato possibile mostrare sulla stessa scala gli spettri completi. Inoltre nella regione spettrale sotto 600 cm^{-1} il contributo spurio del contenitore di quarzo diventava confrontabile a quello del WO_3 . Per questi motivi, per gli spettri ottenuti tra 500 e 800 °C, si é provveduto a fare una analisi separata della sola regione dei modi di stretching del WO_3 ($600\text{--}900\text{ cm}^{-1}$), mostrata in fig. 6.11. Si nota come il picco a circa 700 cm^{-1} non é piú distinguibile dal rumore nello spettro preso alla temperatura di 700 °C mentre alla temperatura di 800 °C scompare anche il caratteristico modo di stretching a 800 cm^{-1} . Questo fenomeno va ascritto alla transizione di fase ortorombica D_{2h}^{16} – tetragonale D_{4h}^7 , osservata a 740 °C (vedi tabella 2.1).

Figure 6.8: Spettro Raman di polvere di WO_3 *vergine* per temperature superiori a quella ambiente.

Figure 6.9: Spettro Raman di polvere di WO_3 *vergine* per temperature superiori a quella ambiente, nella regione delle basse frequenze.

Figure 6.10: Spettro Raman completo per polvere di WO_3 *vergine* in fase ortorombica D_{2h}^{16} alla temperatura di 350 °C.

Figure 6.11: Spettro Raman dei modi ad alta frequenza per temperature comprese tra 625 e 800 °C, per il WO_3 *vergine*.

ω (cm ⁻¹)	I/I ₈₀₅
44	42
65	80
84	86
96	38
131	51
266	64
330	30
716	65
805	100

Table 6.3: Numeri d'onda e ampiezze relative dei modi Raman osservati per la polvere di WO₃ *verGINE* a 350 °C in fase ortorombica D_{2h}^{16} .

6.2.2 Effetti di isteresi

Gli effetti d'isteresi dovuti a trattamenti termici e meccanici sono particolarmente rilevanti attorno alla temperatura ambiente e consistono nella coesistenza delle fasi monoclinica C_{2h}^5 e triclinica C_i^1 del WO₃, come evidenziato in un recente studio di spettroscopia neutronica su polveri di WO₃ (Woodward *et al.* [15]). Nel nostro caso la coesistenza di queste due fasi a temperatura ambiente é esemplificata dal campione WO₃ *verGINE* e dal campione WO₃ *trattato* i cui spettri Raman, ottenuti alla stessa temperatura, e riportati in figg. 6.3(a) e 6.3(b) rivelano significative differenze, soprattutto nella regione di bassi numeri d'onda.

Per studiare le possibili trasformazioni tra le due fasi si é proceduto a trattamenti termici differenziati.

Innanzitutto si é raffreddato, portandolo alla temperatura dell'azoto liquido, un campione di WO₃ sicuramente in fase monoclinica C_{2h}^5 , essendo

stato preparato con preventivo riscaldamento della polvere WO_3 *vergine* a 800°C e poi lasciato raffreddare all'ambiente. Successivamente si é registrato lo spettro Raman a temperatura ambiente.

La fig. 6.12 mostra i modi a bassa frequenza ($20 \div 100 \text{ cm}^{-1}$) al variare del tempo di immersione in azoto liquido.

Lo spettro (a) é quello ottenuto a temperatura ambiente dal WO_3 dopo preventivo riscaldamento a 800°C dal WO_3 *vergine*, il (b) é stato ottenuto dal campione portato all'azoto liquido e subito riportato all'ambiente. Gli effetti di trattamenti termici del campione WO_3 *vergine* all'azoto liquido per differenti durate temporali sono mostrati nei pannelli (c)–(e).

Si passa da un minimo di 1 minuto di permanenza in azoto liquido (c) ad un massimo di 2h di permanenza (e). Lo spettro, ottenuto a temperatura ambiente, di quest'ultimo campione coincide praticamente con quello della polvere WO_3 *trattato*, ed é riportato, per i modi a bassa frequenza, in fig. 6.12(f).

Lo stesso tipo di evoluzione si osserva per i modi nella regione intorno ai 600 cm^{-1} .

Per far transire alla fase monoclinica C_{2h}^5 il campione WO_3 *trattato* (prevalentemente in fase triclinica C_i^1), si é usato invece un trattamento di riscaldamento passando dalla temperatura ambiente a 1000°C in 4 h, con permanenza a 1000°C per due ore e ritorno alla temperatura ambiente con un andamento esponenziale nel tempo, dopo lo spegnimento del forno.

Dopo questo trattamento la polvere conteneva alcune formazioni ottaedriche (cristalliti) con base romboidale, le cui diagonali erano di dimensione pari a circa 100 e $70 \mu\text{m}$. Lo spettro Raman di questi cristalliti é risultato particolarmente intenso (circa 10 volte superiore a quello della polvere circostante, a paritá di irraggiamento, apertura delle fenditure, etc.). Lo spettro Raman sia dei cristalliti che della polvere circostante rivelava una fase sicuramente monoclinica C_{2h}^5 . L'analisi in polarizzazione dello spettro Raman di questi cristalliti, effettuata variando la polarizzazione della radiazione laser incidente ed orientando in modo differente i cristalliti stessi, non ha comunque evidenziato differenze imputabili a una natura di singolo cristallo. In figura 6.13 viene riportato un tipico spettro ottenuto da una di queste formazioni policristalline in polarizzazione VV.

Questi risultati indicano pertanto che il trattamento termico porta alla formazione di microcristalli di WO_3 in fase monoclinica C_{2h}^5 , con orientazione casuale all'interno delle formazioni ottaedriche.

Si deve concludere quindi che la fase del WO_3 *vergine* é piú stabile della

Figure 6.12: Modi vibrazionali a bassa frequenza del WO_3 *vergine* al variare dei tempi di raffreddamento. In fig. (a) é riportato lo spettro del campione di WO_3 *vergine* monoclinico C_{2h}^5 ; (b) immerso in azoto liquido per pochi secondi; (c) un minuto di permanenza in azoto liquido; (d) dieci minuti di permanenza in azoto liquido; (e) 2 ore di permanenza in azoto liquido; (f) campione di WO_3 *trattato* triclinico C_i^1 .

Figure 6.13: Spettro Raman VV di un cristallo ottaedrico di WO_3 con la diagonale minore orientata lungo l'asse x del microscopio.

fase del campione meccanicamente trattato, anche se questa si é mostrata permanere nel suo stato per periodi molto lunghi dell'ordine dei mesi. Se la polvere WO_3 *vergine* viene invece raffreddata sufficientemente a lungo e quindi riportata a temperatura ambiente si osserva una fase simile a quella del campione di WO_3 *trattato*.

6.3 Effetti della macinazione

6.3.1 Misure di diffrazione dei raggi X

Gli effetti strutturali della macinazione del WO_3 *vergine* sono stati monitorati innanzitutto con la diffrazione dei raggi X. In fig. 6.14 sono riportati gli spettri di diffrazione della polvere di WO_3 *vergine* in funzione del tempo di macinazione. Gli spettri XRD non evidenziano alcuno spostamento nella posizione dei picchi di diffrazione ma piuttosto una progressiva variazione dell'ampiezza e della larghezza dei picchi in funzione dei tempi di macinazione, che origina un insieme di bande allargate.

Figure 6.14: Spettri di diffrazione del WO_3 *vergine*, in funzione del tempo di macinazione.

6.3.2 Misure di diffusione Raman

Per quanto riguarda gli spettri Raman, le polveri macinate sono state manipolate con la stessa tecnica già descritta per la preparazione dei campioni di WO_3 *vergine* (vedi 6.1.2).

Gli spettri Raman sono stati presi con l'apparato sperimentale in configurazione *micro*. Ciò si è rivelato estremamente efficace, rispetto ad una misura in *macro*-Raman in quanto permette di rilevare gli eventuali danneggiamenti al campione per effetto di riscaldamento da irraggiamento. Si è notato infatti come il campione investito da radiazione laser non sufficientemente bassa in potenza passa dal colore blu al colore giallo-verde originario. Per evitare ciò si sono usate potenze basse con fascio laser non focalizzato sulla superficie del campione. La riga laser impiegata è quella a 530.9 nm del laser a Krypton e le fenditure sono state tenute a 400 μm . Gli spettri sono riportati in fig. 6.15.

La figura mostra chiaramente che l'effetto della macinazione sulla polvere di WO_3 *vergine*, in fase monoclinica C_{2h}^5 (spettro di riferimento 0), si traduce in un cambiamento di fase strutturale fin dalle prime fasi della macinazione (v. spettro ottenuto dopo 4 min), evidenziato in particolare nello spettro a bassa frequenza. Infatti il picco osservato a 34 cm^{-1} nel campione WO_3 *vergine* (WO_3 in fase monoclinica C_{2h}^5), scompare completamente nei campioni macinati dove è invece presente un picco a 43 cm^{-1} . Tale picco, caratteristico del WO_3 in fase triclinica C_i^1 , indica in maniera inequivocabile che trattamenti meccanici, anche di breve durata, inducono una transizione di fase strutturale che gli spettri XRD non sono in grado di evidenziare.

È interessante notare che simili cambiamenti strutturali sembrano avvenire anche in seguito a debole pressione meccanica (esercitata mediante un pestello) sulla polvere di WO_3 *vergine*. La fig. 6.16 mostra lo spettro Raman di bassa frequenza in funzione della durata dell'applicazione della pressione: lo spettro 6.16(a) è stato ottenuto dal campione WO_3 *vergine* (WO_3 monoclinico C_{2h}^5); lo spettro 6.16(b) è stato registrato dopo 5 secondi di trattamento meccanico, lo spettro 6.16(c) dopo 10 secondi. Lo spettro 6.16(d), ottenuto dopo due minuti di trattamento, evidenzia chiaramente il passaggio alla fase triclinica C_i^1 . Tale trasformazione è risultata essere stabile nel tempo anche a distanza di alcuni mesi (spettro 6.16(e)). Per riferimento viene mostrato un analogo spettro di un campione sicuramente triclinico C_i^1 (spettro 6.16(f)).

Per tempi di macinazione superiori ad un ora, lo spettro presenta strutture molto allargate.

Figure 6.15: Spettri Raman dei campioni macinati di WO_3 *vergine* in funzione del tempo di macinazione.

Figure 6.16: Spettri Raman dei modi a bassa frequenza per WO_3 *vergine* sottoposto a deboli pressioni meccaniche. (a) spettro ottenuto dal campione WO_3 *vergine*; (b) 5 secondi di trattamento meccanico; (c) 10 secondi di trattamento meccanico; (d) 2 minuti di trattamento meccanico; (e) dopo alcuni mesi; (f) campione WO_3 *trattato* triclinico C_i^1 .

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$ 117

Un altro importante aspetto della macinazione é costituito dal notevole progressivo abbassamento dell'intensitá integrata, che sembra essere una funzione monotona del tempo di macinazione, nonch  dalla comparsa e dal successivo aumento della intensitá relativa del picco a 950 cm^{-1} , di cui non si riconosce traccia nel campione non trattato.

Evoluzione dello spettro Raman di bassa frequenza della polvere macinata in seguito a trattamenti termici

Per monitorare gli effetti di isteresi termicamente indotti su campioni trattati meccanicamente si é analizzata, su un campione macinato per 30 min, l'evoluzione dello spettro Raman di bassa frequenza ($20 \div 100 \text{ cm}^{-1}$) a seguito di un trattamento termico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (vedi fig. 6.17). In essa lo spettro 6.17(*d*) é relativo al campione di WO_3 non macinato, lo spettro 6.17(*a*) dopo 30 minuti di macinazione. Gli spettri 6.17(*b*) e 6.17(*c*) sono stati registrati dopo il trattamento termico a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ da due cristalliti ottaedrici di dimensioni inferiori. Gli spettri mostrano che anche su campioni sottoposti a macinazione di lunga durata, il trattamento termico ripristina integralmente la fase cristallina della polvere WO_3 *vergine* monoclinica C_{2h}^5 .

6.4 Campioni appartenenti alla serie $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$

6.4.1 Misure di diffrazione dei raggi X.

Misure di diffrazione dei raggi X a temperatura ambiente, hanno rivelato come nei composti ottenuti siano presenti la fase monoclinica C_{2h}^5 o/e triclinica C_i^1 del WO_3 e la fase ortorombica del ReO_2 , stabile per $T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$. La presenza del ReO_2 nel composto é spiegabile in quanto derivabile dalla decomposizione del ReO_3 in vuoto, durante la procedura di preparazione, ad una temperatura di circa $400 \text{ }^\circ\text{C}$



In fig. 6.18 sono riportati gli spettri di diffrazione dei raggi X dei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$. La posizione di tutti i picchi di diffrazione é spiegabile tramite la sovrapposizione degli spettri del ReO_2 con struttura rutilo e gruppo spaziale *ortorombico* (JCPDS nr. 9-274) e del WO_3 in fase triclinica

Figure 6.17: Spettro Raman dei modi a bassa energia di campioni di WO_3 macinati e trattati termicamente. (a) campione WO_3 *vergine* macinato 30 min; (b) cristallito ottenuto dopo riscaldamento a 1000°C dalla polvere precedente; (c) cristallito di dimensioni inferiori; (d) campione WO_3 *vergine* monoclinico C_{2h}^5 .

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ 119

C_i^1 o monoclinica C_{2h}^5 con un dimezzamento della cella unitaria lungo l'asse c , evidenziato dall'aumento dell'intensità del primo picco a $2\theta \approx 23^\circ$, corrispondente ad una riflessione del piano (001). Non è stata osservata alcuna presenza di una nuova fase dovuta al mescolamento dei due componenti. In fig. 6.19 sono riportati per confronto lo spettro di diffrazione del WO_3 *vergine* monoclinico C_{2h}^5 , del campione nr. 6 della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ e del ReO_3 cubico. Poiché gli atomi di W e di Re sono adiacenti nella tavola periodica degli elementi, la tecnica di diffrazione dei raggi X non permette di distinguere se gli ioni $Re(W)$ siano parzialmente o meno incorporati all'interno della fase $ReO_2(\text{WO}_3)$.

6.4.2 Misure di assorbimento dei raggi X.

Le misure di assorbimento dei raggi X sono state effettuate dal Dr. Juris Purans (Institute of Solid State Physics, Riga). Lo spettro di assorbimento dei raggi X del ReO_2 è stato gentilmente registrato dal Dr. A. Di Cicco. Gli spettri sperimentali sono mostrati in fig. 6.20. Da notare come una piccola separazione (circa 320 eV) tra la soglia di assorbimento L_3 del W e del Re non permette di effettuare delle analisi accurate. È comunque possibile trarre delle conclusioni qualitative dal confronto con il materiale di riferimento. I segnali estratti di EXAFS sono mostrati in fig. 6.21. Si può notare come il rumore nei dati sperimentali cresce con il diminuire del contenuto di ioni (W o Re). Il confronto con i due composti di riferimento WO_3 e ReO_2 supporta la conclusione che l'ambiente locale attorno agli ioni tungsteno e renio è simile per ogni composizione. Gli ioni W e Re sono quindi presenti preferenzialmente nella composizione WO_3 e nella composizione ReO_2 rispettivamente.

6.4.3 Misure di diffusione Raman.

Sui campioni della serie mista $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ sono state eseguite misure Raman con varie righe eccitatrici, allo scopo di mettere in luce eventuali effetti di risonanza. Sono state utilizzate tre diverse righe laser. Due righe del laser a Krypton (647.1 e 530.9 nm) ed una riga del laser ad Argon (488.0 nm). Le misure sono state effettuate con l'apparato disposto in configurazione *micro*-Raman. Le potenze impiegate sono molto basse onde evitare danneggiamenti del campione. Le fenditure sono state fatte variare in funzione del segnale ottenuto. Nel caso della riga laser a 647.1 nm,

Figure 6.18: Spettro sperimentale di diffrazione dei raggi X nei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$ 121

Figure 6.19: Spettro sperimentale di diffrazione dei raggi X del WO_3 *vergine* C_{2h}^5 , del campione nr. 6 della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ e del ReO_3 cubico.

Figure 6.20: Spettro sperimentale di assorbimento ai raggi X della soglia di assorbimento L_3 degli ioni W e Re nei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$ 123

Figure 6.21: Spettro sperimentale EXAFS $\chi(k)k^2$ nei composti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$. I dati del WO_3 monoclinico C_{2h}^5 ($x = 0$) e del ReO_2 sono mostrati per confronto.

l'intensità del segnale Raman é talmente bassa da consigliare una apertura di fenditure notevolmente piú grande ($800 \mu\text{m}$) rispetto al caso della riga laser a 488.0 nm ($200 \mu\text{m}$). Come si puó notare dai grafici riportati nelle figg. 6.22 e 6.23 l'intensità integrata dello spettro Raman dei campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ si riduce di un fattore pari a 20 rispetto al caso del WO_3 puro fin dalle piú basse concentrazioni di ReO_2 . Il campione con la massima concentrazione di ReO_2 dá uno spettro Raman senza alcuna struttura significativa. Questo avviene indipendentemente dalla riga laser impiegata.

Inoltre, l'analisi degli spettri in funzione della lunghezza d'onda d'eccitazione non mostra alcun apparente effetto di risonanza per i modi del WO_3 nelle sue varie fasi. Invece, aumentando la percentuale di ReO_2 lo spettro evolve da quello caratteristico della fase triclinica C_i^1 verso quello della fase monoclinica C_{2h}^5 e per piú alte concentrazioni acquista caratteristiche tipiche della fase ortorombica D_{2h}^{16} , come la crescita del modo a circa 80 cm^{-1} .

Per meglio caratterizzare la sequenza delle fasi nei campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ si é studiato il loro comportamento a temperature al di sotto di quella ambiente. Si é in particolare seguita l'evoluzione dello spettro del campione nr. 2 che dava un segnale Raman apprezzabile. Il fenomeno piú visibile é lo splitting nei modi ad alta frequenza che é ben rilevabile a 150 K come asimmetria delle bande a 705 e 808 cm^{-1} e si presenta alla piú bassa temperatura con presenza di bande satelliti a 680 cm^{-1} e 791 cm^{-1} . L'evoluzione di tale regione spettrale ($600 \div 900 \text{ cm}^{-1}$) é mostrata in fig. 6.24.

Infine in fig. 6.25 é mostrato lo spettro Raman a frequenze maggiori di 800 cm^{-1} ove ci si aspetta di vedere la banda associata ai legami corti $W-O$ a 950 cm^{-1} . In tutti i nostri campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ si osserva un contributo Raman in questa regione, ma il baricentro sembra spostato verso le alte frequenze (980 cm^{-1}). Non é possibile dire se tale fenomeno é dovuto alla nascita di nuovi contributi ad alta frequenza o da un allargamento del picco usualmente trovato a 950 cm^{-1} .

É interessante notare come questo debole picco a 980 cm^{-1} mostra una dipendenza dalla frequenza eccitatrice diversa da quella di tutti gli altri modi Raman osservati sia nel campione WO_3 *vergine* che in quelli appartenenti alla serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$. Infatti in fig. 6.25 si puó confrontare l'intensità relativa della banda a 980 cm^{-1} rispetto a quella caratteristica a 800 cm^{-1} del cristallo, quando si usa una riga eccitatrice rossa (647.1 nm) e quando

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ 125

Figure 6.22: Spettro Raman nella serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con riga di eccitazione $\lambda = 530.9$ nm.

Figure 6.23: Spettro Raman nella serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con riga di eccitazione $\lambda = 647.1 \text{ nm}$.

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$ 127

Figure 6.24: Spettro Raman dei modi ad alta frequenza per il campione nr. 2 della serie $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$ in funzione della temperatura. Gli spettri sono normalizzati per il modo ad 804 cm^{-1} del campione WO_3 *trattato*.

la riga eccitatrice é verde (530.9 nm). La maggiore intensitá relativa della banda a 980 cm^{-1} , con la riga eccitatrice rossa é osservata sistematicamente per tutti i campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ e quindi non puó essere attribuita a casuale illuminamento di zone diverse del campione.

6.4. CAMPIONI APPARTENENTI ALLA SERIE $(\text{WO}_3)_{1-x} (\text{ReO}_3)_x$ 129

Figure 6.25: Spettri Raman del modo a 980 cm^{-1} per i campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$. In fig. (a), (b) e (c) sono mostrati gli spettri per il campione WO_3 *trattato*, campione nr. 1 e nr. 5 rispettivamente, con riga eccitatrice a 530.9 nm. In fig. (d), (e) e (f) gli stessi campioni con riga eccitatrice a 647.1 nm.

Chapter 7

Discussione

In questo capitolo verranno discussi i risultati sperimentali ottenuti durante questo lavoro di tesi. Saranno oggetto di considerazione primaria i risultati dello studio vibrazionale effettuato a mezzo spettroscopia Raman, che verranno discussi in relazione ai risultati XRD.

Innanzitutto saranno presi in considerazione i risultati delle misure ottenute sulle diverse fasi cristalline del WO_3 puro, sia in funzione della temperatura che a temperatura ambiente, a seguito di trattamenti termici opportuni che hanno evidenziato la presenza di effetti di isteresi. In questa fase ampia enfasi verrà data al confronto con i risultati pubblicati in letteratura.

Successivamente, saranno discussi i risultati dello studio spettroscopico, effettuato tramite misure di spettroscopia Raman, delle polveri sottoposte a trattamenti meccanici più o meno prolungati. I risultati Raman saranno analizzati e confrontati con i risultati XRD, nel tentativo di stabilire una correlazione fra le modificazioni strutturali indotte dai trattamenti meccanici, e l'evoluzione dello spettro vibrazionale delle stesse. Un'ulteriore aspetto preso in considerazione in questa fase, riguarda il rapporto fra l'intensità spettrale Raman e le proprietà ottiche delle polveri, entrambe osservate cambiare al variare delle dimensioni dei microcristalli delle polveri macinate.

Nella parte finale del capitolo, saranno presentati e discussi i risultati dello studio della dinamica vibrazionale del sistema misto $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con x compreso tra 0 e 0.9.

7.1 Dipendenza in temperatura

Lo studio in temperatura é stato effettuato in modo dettagliato nelle regioni lontane dalla temperatura ambiente, dopo aver preventivamente verificato che entrambi i campioni, la polvere WO_3 *vergine* (monoclinica C_{2h}^5) e il campione WO_3 *trattato* (triclinico C_i^1), si trasformavano uno nell'altro a seguito di opportuni trattamenti termici di raffreddamento (il campione WO_3 *vergine*) o di riscaldamento (il campione WO_3 *trattato*). La fig. 7.1 riporta gli spettri Raman ottenuti a temperatura ambiente dalla polvere WO_3 *vergine*, dopo raffreddamento in azoto liquido per due ore (spettro *a*) e della polvere WO_3 *trattato*, riscaldata in aria alla temperatura di 400 °C per 1 ora (spettro *b*), rispettivamente. Si noti come questi spettri corrispondano quasi perfettamente con gli spettri riportati in fig. 6.3(*b*) e 6.3(*a*), rispettivamente corrispondenti alla fase triclinica C_i^1 e monoclinica C_{2h}^5 , presentate dagli stessi campioni prima dei trattamenti.

Per questo motivo lo studio a basse temperature é stato effettuato sulla polvere WO_3 *trattato*, mentre per quello ad alte temperature si é usata la polvere WO_3 *vergine*.

7.1.1 Misure a basse temperature

Le misure di spettroscopia Raman in temperatura sul campione WO_3 *trattato*, che é gia in fase triclinica C_i^1 a temperatura ambiente (fig. 6.3(*b*)), non ha mostrato alcuna transizione alla fase monoclinica C_s^2 nella regione di temperature fra 32 K e l'ambiente (fig. 6.7). Infatti non é stata notata alcuna discontinuitá nell'evoluzione dello spettro Raman, sia con riferimento al numero dei picchi che all'intensitá relativa dei modi. Lo spostamento osservato della posizione dei picchi Raman legati ai modi di vibrazione esterni, non presenta alcun apprezzabile salto al variare della temperatura, ed é compatibile con la normale anarmonicitá aspettata.

L'evoluzione spettrale osservata non é conforme a quella riportata per i campioni monocristallini studiati da Salje (Salje [73], Salje e Viswanathan [33]), ma tale discrepanza va ascritta al diverso metodo di preparazione dei campioni (come già ricordato nel cap. 4).

Figure 7.1: Spettri Raman alla temperatura ambiente per il campione WO_3 *vergine* raffreddato all'azoto (*a*) e il campione WO_3 *trattato* riscaldato a 400 °C (*b*).

7.1.2 Misure ad alte temperature

L'evoluzione in temperatura dello spettro Raman della polvere WO_3 *vergine*, originalmente in fase monoclinica C_{2h}^5 , ha permesso di seguire ben due transizioni di fase strutturali del WO_3 alla temperatura di circa 300°C (da monoclinica C_{2h}^5 a ortorombica D_{2h}^{16}) e a circa 720°C (da ortorombica D_{2h}^{16} a tetragonale D_{4h}^7), rispettivamente. La transizione dalla fase monoclinica C_{2h}^5 a quella ortorombica D_{2h}^{16} é chiaramente evidenziata dall'andamento dei modi esterni di bassa frequenza: l'evoluzione della frequenza di picco di alcuni modi esterni ($36, 60, 72, 92, 134\text{ cm}^{-1}$) in funzione della temperatura, é mostrata in fig. 7.2 come andamento del numero d'onda vs. T.

Figure 7.2: Frequenza di picco dei modi vibrazionali esterni di bassa frequenza in funzione della temperatura per il campione WO_3 *vergine*.

La figura mostra chiaramente il collassamento dei due modi Raman osservati a 34 cm^{-1} e a 59 cm^{-1} nello spettro a temperatura ambiente, in unico modo a 42 cm^{-1} per temperature superiori a 300°C . La transizione non é improvvisa ma viene annunciata da un generale spostamento (soffocizzazione)

della frequenza di picco dei modi esterni al di sotto di 150 cm^{-1} , particolarmente apprezzabile nell'intervallo di temperatura fra 150 e $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Tale fatto riflette il carattere peculiare della transizione che appare piú il risultato di un lento riarrangiamento strutturale, peraltro testimoniato dalla "somiglianza" delle due strutture cristalline. L'andamento da noi osservato riproduce da vicino i risultati di un analogo studio fatto su campioni monocristallini da Gabrusenoks [77] (vedi fig. 4.9).

La transizione ortorombica D_{2h}^{16} – tetragonale D_{4h}^7 (vedi fig. 6.11), mai riportata prima in letteratura come risultato di studi di spettroscopia vibrazionale, si accompagna alla totale scomparsa dei modi caratteristici di stiramento (*stretching modes*) dell'ottaedro osservati nella regione tra 700 e 800 cm^{-1} . La scomparsa di questi modi puó essere attribuita ad una progressiva simmetrizzazione degli ottaedri WO_6 , tale da rendere praticamente trascurabile l'attività Raman che sarebbe teoricamente permessa (vedi eq. 3.8).

La fig. 7.3 riassume i principali cambiamenti di fase del WO_3 come evidenziato dalla evoluzione in temperatura degli spettri Raman dei campioni da noi analizzati.

7.1.3 Effetti di isteresi

É noto che il WO_3 é polimorfo e presenta minime differenze di parametri cristallografici tra le varie fasi, soprattutto a temperature al di sotto di quella ambiente. Inoltre le differenze tra le fasi a piú bassa simmetria possono essere ascritte alla condensazione di modi di vibrazione delle unitá ottaedriche che sono molto sensibili alle sollecitazioni meccaniche e alla presenza di deformazioni cristalline (*Crystal Shear*) e di difetti. L'agitazione termica permette il rilassamento di tali difetti solo ad alte temperature ed infatti si nota come trattamenti termici alle alte temperature ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) riportano comunque i campioni di WO_3 alla fase monoclinica C_{2h}^5 , quando si torna a temperatura ambiente, seguendo la sequenza standard delle fasi riportata in tabella 2.1 (vedi fig. 6.17).

Processi di riscaldamento da basse temperature all'ambiente invece danno dei risultati erratici per quanto riguarda il rapporto tra la fase monoclinica e triclinica a temperatura ambiente. I nostri dati Raman a temperatura ambiente, dopo procedure di raffreddamento per qualche minuto all'azoto liquido, mostrano rapporti variabili (comunque comparabili) tra i picchi caratteristici della fase monoclinica e di quella triclinica (vedi fig. 6.12). Ad esempio gli spettri *b* e *c* di questa figura indicano una frazione minoritaria della

Figure 7.3: Spettri Raman per le varie fasi del WO_3 . (a) $T = 32$ K. Fase triclina C_i^1 + nuova fase. (b) $T = 261$ K. Fase triclina C_i^1 . (c) $T = 300$ K. Fase monoclinica C_{2h}^5 . (d) $T = 623$ K. Fase ortorombica D_{2h}^{16} .

fase triclinica, mentre solo dopo lunga permanenza (2h) a 77 K questa fase risulta predominante (figura *e*). Pertanto i nostri risultati sono in contraddizione con quanto riportato da Woodward *et al.* [15], secondo cui anche brevi trattamenti a zero gradi centigradi del WO_3 monoclinico C_{2h}^5 spostano completamente l'equilibrio verso la fase triclinica C_i^1 .

Nell'ambito di tale fenomenologia si possono spiegare le differenze anche notevoli, nelle temperature di transizione, a seconda che si proceda secondo temperature crescenti o decrescenti (isteresi termica). Particolarmente notevole é il fatto che la fase monoclinica C_s^2 non sia sempre ottenibile mediante raffreddamento come suggerito dalla sequenza di tabella 2.1, ma solo per campioni con particolari preparazioni (vedi paragrafo 4.1.2). Inoltre é da ricordare la comparsa di un'altra fase, non menzionata nella sequenza standard per basse temperature, rivelata da misure Raman a basse temperature su microcristalli di taglia molto piccola (100 nm), che sembra pure essere presente negli spettri a bassa temperatura delle nostre polveri (vedi fig. 7.3)

7.2 Trattamenti meccanici

Per indurre trasformazioni tra le fasi di bassa simmetria (sotto la temperatura ambiente) sembrano piú efficaci i trattamenti meccanici rispetto alle variazioni di temperatura. Come visto nella sequenza di fig. 6.16 la debole pressione manuale induce una trasformazione irreversibile dalla fase monoclinica C_{2h}^5 alla triclinica C_i^1 , di carattere inequivocabile, come mostrato dai modi Raman caratteristici a bassa frequenza. Esemplicativo di tale fenomenologia é la differenza piú volte rimarcata tra la polvere WO_3 *vergine* e la polvere WO_3 *trattato*, che viene ottenuta dalla precedente per leggero trattamento di macinazione. Probabilmente le polveri a temperatura ambiente sono sempre costituite da una miscela delle due fasi, come osservato in precedenti lavori di diffrazione neutronica (Woodward *et al.* [15]). Una pressione meccanica anche debole sposta notevolmente l'equilibrio verso la fase triclinica C_i^1 . Una spiegazione qualitativa di questo fatto puó essere basata sulla scarsa variazione dei picchi di diffrazione dei raggi X, come evidenziato dalle misure XRD in temperatura (vedi fig. 4.5 paragrafo 4.1.1).

Un prolungamento nel tempo del processo di macinazione sembra invece dare origine a trasformazioni da campioni monoclinici C_{2h}^5 verso fasi fortemente difettive o miscele contenenti piú fasi. Questa interpretazione é supportata dagli spettri Raman per campioni lungamente macinati. Infatti

per questi tipi di campioni non si possono individuare chiaramente i picchi della fase triclina C_i^1 come nei campioni a debole trattamento meccanico. Si vede invece uno spettro con bande molto allargate che potrebbero originarsi dall'inviluppo di varie fasi piú o meno deformate. Addirittura per alcuni campioni vi é la compresenza a temperatura ambiente della fase triclina C_i^1 e di quella monoclinica C_s^2 . A conferma di ciò vengono mostrati in figura 7.4(a) e 7.4(b), per un campione di WO_3 *verGINE* sottoposto a trattamento di macinazione di 1h, gli spettri Raman ed XRD rispettivamente.

Nello spettro (a) vengono evidenziati i picchi Raman a 143, 643 e 679 cm^{-1} caratteristici della fase monoclinica C_s^2 . Nello spettro (b) é evidenziato il picco di diffrazione a $2\theta \approx 24^\circ$ caratteristico anch'esso della fase monoclinica C_s^2 . Un fenomeno simile é stato notato da Hayashi *et al.* [78], Arai *et al.* [79] per dei microcristalli di WO_3 delle dimensioni di circa 100 nm (vedi fig. 4.11).

Un altro effetto della macinazione prolungata rilevato dalla spettroscopia Raman, é la comparsa di una banda a circa 950 cm^{-1} , la cui intensità relativa per tempi crescenti di macinazione é mostrata in figura 7.5. La banda viene attribuita al modo di stretching del legame forte W–O, chiamato in letteratura anche legame doppio nel caso dei composti idrati ed amorfi (Nanba *et al.* [51], Ramans *et al.* [50], Pham Thi e Velasco [52], Shigesato *et al.* [53], Gabrusenoks *et al.* [9]). La comparsa di questa banda e la sua evoluzione in funzione del tempo di macinazione é la prova diretta della presenza di ossigeni terminali alla superficie dei grani di WO_3 , presenza che é prevista dal modello fenomenologico che sará discusso nel paragrafo seguente.

7.2.1 Cambiamento di colore associato a macinazione

Altri, non meno importanti effetti della macinazione riguardano da un lato la riduzione delle taglie medie dei cristalliti, con conseguente incremento del rapporto superficie/volume, e dall'altro la variazione delle proprietà ottiche del materiale, che appare assumere una colorazione sempre piú intensa in funzione del tempo di macinazione.

La figura 7.6(a) riporta l'andamento in funzione del tempo di macinazione della taglia relativa delle formazioni microcristalline, come ottenuto dall'analisi degli spettri XRD, mediante il metodo esposto in app. D.

La figura 7.6(b) mostra invece l'andamento dell'intensità integrata Raman della banda caratteristica a 800 cm^{-1} del WO_3 , in funzione del tempo di macinazione.

Gli andamenti riportati in entrambe le figure mostrano chiaramente che

Figure 7.4: Campione di WO_3 *vergine* macinato 1h. (a) Spettro Raman a temperatura ambiente; sono evidenziati i picchi della fase monoclinica C_s^2 . (b) Spettro XRD; é evidenziato il picco di diffrazione a $2\theta \approx 24^\circ$.

Figure 7.5: Picco Raman del modo vibrazionale a 950 cm^{-1} per vari campioni di WO_3 *vergine* macinato. Gli spettri sono normalizzati per il picco a 808 cm^{-1} .

gli effetti della macinazione si sviluppano con velocità differenti in funzione del tempo di macinazione, e il processo complessivo è ben schematizzabile in due regimi.

Durante la prima fase del processo di macinazione (per tempi inferiori ad un'ora) si ha la frantumazione dei microcristalli in particelle di taglia rapidamente decrescente (vedi fig. 7.6(a)). La formazione di nuove superfici è associata alla creazione di difetti estesi e di difetti puntuali, in particolare, di centri di colore W^{5+} localizzati sulla superficie dei grani e responsabili della drammatica riduzione del segnale Raman (vedi fig. 7.6(b)). Contemporaneamente si assiste ad una progressiva colorazione del materiale, che evolve dal giallo al verde/blu.

Gli effetti della macinazione nella seconda fase (tempi superiori ad un'ora) si sviluppano meno rapidamente: infatti, il processo di riduzione della taglia diviene meno efficace (le dimensioni dei microcristalli restano sostanzialmente invariate), e così pure il decremento dell'intensità Raman diventa meno marcato. Durante questa seconda fase si assiste ad una apparente ulteriore colorazione del materiale che a fine processo appare di un blu molto intenso.

Una descrizione microscopica interpretativa di quanto descritto sopra, derivante dal modello proposto da Bullett [82] sulla base di calcoli di densità di stati superficiale del WO_3 , è rappresentata in figura 7.7. In questa rappresentazione vengono evidenziati due possibili configurazioni della superficie (100) del WO_3 dopo la rottura dei legami W–O–W dovuta al processo di macinazione in aria.

Nel primo caso si suppone la presenza di ossigeni terminali alternati ad atomi metallici superficiali di valenza 5+; l'elettrone acquistato dall'atomo di W superficiale è stato ceduto dall'ossigeno terminale adiacente che rimane in uno stato O^- . Nel secondo caso si assume la formazione alla superficie di bordo grano del WO_3 di due centri W^{5+} , con assenza completa di ossigeni terminali. Entrambi gli schemi soddisfano al requisito della neutralità di carica superficiale. Il cambiamento dello stato di valenza del tungsteno è fondamentale in entrambi i casi.

La formazione dei centri W^{5+} spiega la marcata variazione delle proprietà ottiche della polvere che cambia colore da giallo a blu intenso. Questo cambiamento di colore è analogo a quello che si verifica nei materiali elettrocromici in seguito all'inserimento di elettroni che causano il cambiamento dello stato di ossidazione dello ione tungsteno all'interno del volume: abbiamo già ricordato (vedi paragrafo 1.2) come l'intercalazione elettrochimica di cationi H^+ o Li^+ nel WO_3 comporta una violenta colorazione del materiale

Figure 7.6: (a) Dimensioni relative dei grani di WO_3 in funzione del tempo di macinazione. (b) Intensità integrata del picco ad 800 cm^{-1} del WO_3 *verGINE* macinato in funzione del tempo di macinazione.

Figure 7.7: Modello della superficie del WO_3 in seguito a macinazione. A destra é riportata la struttura di volume del WO_3 . A sinistra le due possibili configurazioni di superficie in seguito alla fratturazione del cristallo.

che da trasparente diventa opaco.

In figura 7.8 é mostrato il ripristino parziale dell'intensitá spettrale Raman per un campione di polvere di WO_3 macinato per 1h, in seguito a trattamento termico. Lo spettro (1) si riferisce alla polvere WO_3 *vergine*, lo

Figure 7.8: Spettro Raman per la polvere di WO_3 macinata e trattata termicamente. (1) WO_3 *vergine* (2) WO_3 macinato 1h e trattata termicamente per 8h in aria alla temperatura di 90 °C (colore giallo) (3) WO_3 macinato per 1h (colore blu)

spettro (3) alla stesa polvere macinata per 1h, ed, infine, lo spettro (2) alla stessa polvere macinata per 1h e successivamente sottoposta a trattamento termico in aria alla temperatura di 90 °C per un tempo di 8h. In seguito al trattamento termico il campione, oltre ad aver parzialmente ripristinato l'intensitá Raman, ha riassunto la colorazione gialla di partenza, caratteristica del WO_3 cristallino. In realtá tutti i campioni di WO_3 macinato esposti in aria ed a temperatura ambiente, mostravano dopo un periodo di alcuni mesi il colore originario ed un parziale ripristino dell'intensitá spettrale Raman. Invece, in presenza di atmosfera inerte, anche per trattamenti termici a temperature elevate ($T > 300$ °C), la polvere di WO_3 macinato resta di colore blu. Poichè l'atomo di tungsteno in valenza 5+ sulla superficie é molto reattivo,

tende in aria a ritornare nello stato di valenza originario catturando molecole presenti in atmosfera ossidante (ad esempio ioni OH^- , acqua H_2O).

Resta pertanto spiegata la reversibilit  che si osserva nell'effetto di colorazione e il ripristino dell'intensit  Raman su tempi lunghi (giorni) a temperatura ambiente, nonch  l'accelerazione di tali processi in seguito a trattamenti termici in aria. Pertanto i trattamenti termici a temperatura moderata ed in aria facilitano la riossidazione del materiale, ma non eliminano in modo sostanziale il disordine strutturale creato durante la macinazione.

A conferma di ci  viene riportato in figura 7.9 lo spettro Raman di un campione di WO_3 macinato 1h (linea continua) e dello stesso campione dopo trattamento termico in aria per 8h a 90°C (linea punteggiata).

Figure 7.9: La linea continua mostra lo spettro della polvere di WO_3 macinata per 1h (colore blu). La linea punteggiata lo spettro Raman dello stesso campione dopo trattamento termico in aria per 8h a 90°C (colore giallo). L'intensit  del primo spettro   stata normalizzata per l'ampiezza del picco ad 808 cm^{-1} del secondo spettro.

Entrambi gli spettri sono stati riscaldati sulla banda ad 800 cm^{-1} . La figura mostra chiaramente come, nonostante il ripristino del colore originario, la banda a 950 cm^{-1} , non cambia la propria ampiezza relativa. Ci 

ci permette di concludere che il legame forte W–O non gioca alcun ruolo nel processo di colorazione, processo che appare definitivamente associato alla presenza di atomi di tungsteno in valenza 5+ alla superficie dei microcristalli.

7.3 Campioni misti

I campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ mostrano all'indagine XRD e XAS una natura composita costituita di WO_3 e ReO_2 mentre la spettroscopia Raman é in grado di rivelare la sola presenza del WO_3 . Infatti gli spettri Raman di questi campioni non mostrano alcuna struttura ascrivibile al ReO_2 , per nessuna percentuale di ReO_2 all'interno della serie. Il cambiamento di colorazione osservato anche per piccoli valori di x , é molto simile a quello osservato per le polveri di WO_3 vergine dopo trattamento di macinazione. A conferma di ciò per entrambi i casi si nota una notevole diminuzione dell'intensità integrata Raman ed inoltre l'apparire nello spettro di una banda usualmente associata ai legami forti W–O. Comunque uno studio piú approfondito rivela delle significative differenze per le proprietà del tungsteno ossido nei due tipi di campioni.

Innanzitutto nei campioni della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ non si osserva il fenomeno di allargamento dei picchi di diffrazione che può coprire l'insorgenza di diverse fasi piuttosto disordinate. Infatti i picchi di diffrazione, soprattutto quelli della zona a piccoli angoli restano ben netti e distinti. A partire dal campione con frazione di Re del 20% si nota una significativa variazione di intensità per il picco a $2\theta \approx 23^\circ$ che potrebbe essere interpretata in termini di variazioni di dimensioni della cella unitaria.

Il risultato del mescolamento del WO_3 con il ReO_2 , dal punto di vista delle trasformazioni strutturali osservabili con la spettroscopia Raman, sembra essere quello di far apparire il WO_3 stabilizzato a temperatura ambiente in una fase sempre piú prossima a quella ortorombica D_{2h}^{16} .

Tale fenomeno potrebbe però essere dovuto, almeno parzialmente, a un diverso grado di assorbimento, indotto dalla presenza di ReO_2 , che può spostare verso l'alto la temperatura reale della zona del campione illuminata dal laser.

L'interfaccia tra le due fasi cristalline ($\text{WO}_3 / \text{ReO}_2$) dovrebbe presentare in principio effetti simili a quelli osservati nel caso dei grani di WO_3 macinato. In particolare ci si può aspettare all'interfaccia la presenza di legami W–O diversi da quelli del WO_3 *bulk*.

La spettroscopia Raman rivela un comportamento molto interessante per la banda associata al legame forte W–O. È interessante notare che nel caso dei campioni misti, tale banda appare spostata nel suo baricentro a frequenze significativamente maggiori (980 cm^{-1} vs. 950 cm^{-1} per i macinati) di quelle finora riportate in letteratura (Ramans *et al.* [50], Ramis *et al.* [83], Nanba *et al.* [51], Daniel *et al.* [44]) nonché di quelle osservate nel presente studio sui campioni di WO_3 *verGINE* macinato. In figura 7.10 è riportato lo spettro Raman per i modi ad alta frequenza per la polvere di WO_3 macinata e per un campione della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.

Una spiegazione di tale diversità potrebbe essere data dallo scambio di cariche elettroniche derivanti dal renio, che ha un eccesso di elettroni rispetto al tungsteno. Questo eccesso di cariche può essere direttamente responsabile di una maggiore deformazione della configurazione caratteristica dei difetti elettronici, che consiste di un ottaedro con una diversa distribuzione delle funzioni d'onda elettroniche (doppio legame), e diversa lunghezza dei legami rispetto all'ottaedro caratteristico della struttura cristallina.

Un modello di collegamento interfacciale tra le fasi ReO_2 / WO_3 , che possa spiegare l'effetto di colorazione nonché la comparsa di legami forti negli spettri Raman, è rappresentato in figura 7.11.

In tale modello si assume che l'ossigeno di ponte tra le due fasi è legato a due atomi di Re ed uno di W, il quale deve avere una carica efficace diversa da quella del W delle unità ottaedriche di bulk, cioè $+5.7$ contro $+6$. Il legame tra l'ossigeno di ponte e il tungsteno a carica $+5.7$ è pure diverso dagli altri essendo più corto e più forte. I difetti nel caso dei cristalli della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ sembrano quindi avere caratteristiche diverse rispetto ai difetti prodotti per macinazione.

Per quanto riguarda le modificazioni della struttura elettronica che inducono diversa colorazione dei campioni e anche una notevole decrescita dell'intensità Raman, si può dire che innanzitutto i fenomeni indotti dalla miscelazione con ReO_2 sono irreversibili in aria anche a temperature elevate, a differenza di quanto accade nei campioni macinati.

Alcune indicazioni preliminari di effetti di risonanza sulla banda a 980 cm^{-1} (diversa intensità relativa a seconda della frequenza eccitatrice) suggeriscono che tale banda può essere attribuita preferenzialmente alla zona ove si localizzano i difetti responsabili dell'assorbimento ottico. La sua maggiore frequenza, rispetto ai campioni macinati, conferma una diversa configurazione strutturale e/o distribuzione elettronica nelle unità ottaedriche di base.

Figure 7.10: Spettro Raman per i modi di *stretching* ad alta frequenza per polvere di WO_3 *vergine*, polvere di WO_3 macinata per 21h e campione della serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$ con $x = 0.1$. La banda a 950 cm^{-1} per la polvere macinata e a 980 cm^{-1} per il campione misto, é attribuita alla presenza di un legame forte W-O. I tre spettri sono normalizzati per l'ampiezza del picco a circa 800 cm^{-1} .

Figure 7.11: Modello interfacciale tra le fasi ReO_2 / WO_3 .

Anche dal punto di vista delle possibili deformazioni di volume, che possono influenzare la sequenza delle fasi cristalline, si può notare una differenza, almeno di grado, nello spostamento dell'equilibrio delle fasi a basse temperature. Infatti nei campioni misti è ben evidenziato, con la comparsa di bande satelliti a 680 e 791 cm^{-1} , la transizione a una nuova fase a basse temperature non ancora ben definita dal punto di vista cristallografico, ma osservata con la spettroscopia Raman in microcristalli (Hayashi *et al.*[78]). Nel campione WO_3 *trattato* tale transizione di fase avviene in grado minore ed è rivelata nello spettro Raman in una asimmetria a bassa frequenza (685 e 790 cm^{-1}) sui modi caratteristici di *stretching* a 705 e 807 cm^{-1} (vedi fig. 7.3(a)).

In fig. 6.24 si può vedere l'evoluzione per tutte le temperature osservate per i due picchi più intensi dello spettro Raman del WO_3 , assegnati ai modi di *stretching* dell'ottaedro, e dei picchi satellite osservati a basse temperature sia nel composto puro che nei campioni misti.

Chapter 8

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si sono utilizzate in parallelo le tecniche della spettroscopia Raman, della diffrazione (XRD) e dell'assorbimento di raggi X (XAS), per uno studio comparativo su campioni di WO_3 , WO_3 macinato e campioni appartenenti alla serie $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.

Per controllare e comparare precedenti analisi in temperatura, fatte su intervalli piú ristretti, e su campioni cresciuti con tecniche diverse, i nostri campioni, derivati da polvere commerciale, sono stati analizzati con la spettroscopia Raman in un ampio intervallo di temperatura, da circa 30 K fino a 1070 K. Si é visto che per alte temperature la sequenza delle transizioni di fase, nonché le temperature di transizione, seguono abbastanza bene quanto riportato precedentemente in letteratura, mentre per la regione sotto temperatura ambiente si osservano significative discrepanze con la sequenza standard riportata in tab. 2.1, valida per monocristalli. Si puó piú propriamente dire che le transizioni del WO_3 da noi osservate corrispondono meglio a quelle osservate su microcristalli di WO_3 di dimensioni inferiori a 100 nm. Infine, in questa nostra caratterizzazione sono state osservate per la prima volta con la spettroscopia Raman alcune particolari caratteristiche dello spettro vibrazionale in corrispondenza delle transizioni monoclinica C_{2h}^5 / ortorombica D_{2h}^{16} e ortorombica D_{2h}^{16} / tetragonale D_{4h}^7 .

I risultati dell'indagine sperimentale da noi effettuata possono essere riassunti in alcuni punti principali:

1. Sono stati studiati gli spettri Raman nella fase ortorombica D_{2h}^{16} , effettuati sulle polveri di WO_3 *vergine* mai riportati prima per esteso in letteratura.

2. È stata studiata la transizione dalla fase ortorombica a quella tetragonale ($D_{2h}^{16} \rightarrow D_{4h}^7$), anche questa mai riportata prima. I nostri spettri sui due modi di *stretching* del legame W-O mostrano come l'attività Raman di tali modi è praticamente nulla nella fase tetragonale D_{4h}^7 . Questo fatto suggerisce che in realtà la simmetria locale della fase tetragonale D_{4h}^7 differisce di poco dalla simmetria locale della fase cubica O_h^1 ideale.
3. L'evoluzione dello spettro Raman per polveri di WO_3 *trattato* alle basse temperature ($T < 250$ K) non mostra la transizione dalla fase triclina C_i^1 a quella monoclinica C_s^2 di carattere polare. Vi è evidenza invece di una transizione diffusa nell'intervallo di temperatura compreso tra 30 K e 150 K, simile a quello osservato per dei microcristalli di WO_3 .
4. Si è dimostrato, contrariamente a quanto riportato finora in letteratura, come anche deboli trattamenti di macinazione fanno transire il WO_3 dalla fase monoclinica C_{2h}^5 a quella triclina C_i^1 . La transizione non è netta, ma graduale con una compresenza di entrambe le fasi cristalline.
5. Trattamenti termici alle basse temperature (azoto liquido), anche per parecchie ore, con ritorno alla temperatura ambiente, non sono altrettanto efficaci quanto la macinazione per operare la transizione $C_{2h}^5 \rightarrow C_i^1$. Ciò è in contrasto con quanto generalmente assunto finora.
6. La diffrazione dei raggi X (XRD) non si è dimostrata altrettanto efficace nel rivelare gli eventuali cambiamenti di fase avvenuti in seguito a macinazione prolungata, poiché il fenomeno di diminuzione della dimensione media dei grani, provoca un generale allargamento dei picchi di diffrazione che non permette di discriminare fasi cristalline con spettri XRD molto simili.
7. Maggiori informazioni al riguardo sono state ottenute dall'esame degli spettri Raman sui campioni di WO_3 *vergine* per diversi tempi di macinazione. La forma dello spettro Raman indica che all'aumentare del tempo di macinazione si ha la compresenza a temperatura ambiente di più fasi cristallografiche. In un campione specifico (macinato 1h) sia gli spettri XRD che Raman evidenziano addirittura la comparsa della fase monoclinica C_s^2 , che per le nostre polveri di WO_3 non macinata, non è stata osservata nemmeno alle basse temperature. Per

lunghi tempi di macinazione l'allargamento generale delle bande Raman sembra indicare un alto grado di disordine strutturale, dovuto a forte concentrazione di difetti. La formazione di difetti é evidenziata dall'apparire di una nuova banda Raman a circa 950 cm^{-1} , la cui frequenza indica una forza di legame maggiore che nelle unità ottaedriche regolari del cristallo non trattato. Un valore di frequenza analogo é generalmente associato allo stretching di un legame doppio W=O, presente negli idrati e negli amorfi. Misure Raman e XRD ripetute a distanza di tempo, dimostrano che questi cambiamenti strutturali sono irreversibili per campioni mantenuti in aria a temperatura ambiente.

8. Il processo di macinazione induce anche la creazione di centri di colore costituiti da atomi di tungsteno con valenza inferiore a 6+. Questi centri di colore con elettroni in eccesso sono i responsabili della evidente colorazione dei campioni macinati. La variazione delle proprietà di assorbimento ottico provoca inoltre una forte diminuzione dell'intensità integrata Raman. Entrambi questi effetti sembrano essere parzialmente reversibili in aria a temperatura ambiente e possono essere accelerati mediante trattamenti termici. Sembra ragionevole supporre anche sulla base di misure STM (Jones *et al.* [84]) e di calcoli teorici sulla configurazione elettronica di superficie (Bullet [82]), che la creazione di difetti strutturali nonché di centri di colore, avvenga prevalentemente sulle superfici create durante la macinazione. É stato proposto un modello fenomenologico per la formazione dei centri di colore alle superfici dei grani.
9. Simili cambiamenti di colore e di intensità spettrale Raman, ma irreversibili in ambiente ossidante sia a temperatura ambiente che a temperature elevate ($T \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), sono stati osservati in campioni misti $(\text{WO}_3)_{1-x}(\text{ReO}_3)_x$.
10. Misure di XRD e XAS hanno evidenziato come nei campioni misti siano presenti separatamente la fase triclinica C_i^1 o monoclinica C_{2h}^5 del WO_3 e la fase ortorombica del ReO_2 e non si hanno soluzioni solide. Anche le misure Raman confermano questo risultato. Sulla base di ciò é stato proposto un modello fenomenologico analogo a quello presentato per i campioni macinati, riguardante le interfacce di separazione dei grani ReO_2/WO_3 , ed in grado di spiegare la presenza di atomi di W a valenza inferiore a 6+.

11. L'analisi della banda vibrazionale dello spettro Raman associata al legame forte W-O mostra come nei campioni misti essa risulti trovarsi a valori piú elevati ($\approx 980 \text{ cm}^{-1}$) rispetto a quanto osservato per i campioni macinati ($\approx 950 \text{ cm}^{-1}$) e quanto riportato in letteratura per il WO_3 amorfo o il $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ciò si é rivelato in accordo con il modello proposto.

Appendix A

Effetto Raman

In questa appendice vengono descritti alcuni concetti basilari relativi alla spettroscopia ottica utilizzata. Per maggiori informazioni si rimanda ai libri di Poulet e Mathieu [67], Di Bartolo [85] e Rebane [86].

A.1 Trattazione classica

La diffusione della luce può essere spiegata in termini classici, come la radiazione elettromagnetica prodotta dai multipoli indotti nel sistema diffusore dai campi elettrico e magnetico della radiazione incidente. Secondo la teoria classica dell'elettromagnetismo un'onda, incidente su un sistema di cariche, vi induce dei momenti elettrici e magnetici: per spiegare la diffusione Rayleigh e Raman è sufficiente considerare il solo dipolo elettrico. Sviluppando in serie il dipolo elettrico si ha:

$$\bar{P} = \bar{P}^{(1)} + \bar{P}^{(2)} + \bar{P}^{(3)} + \dots$$

dove

$$\begin{aligned}\bar{P}^{(1)} &:= : \hat{\alpha} \cdot \bar{E} \\ \bar{P}^{(2)} &:= : \frac{1}{2} \hat{\beta} : \bar{E} \bar{E} \\ \bar{P}^{(3)} &:= : \frac{1}{6} \hat{\gamma} : \bar{E} \bar{E} \bar{E} \\ &\dots\end{aligned}$$

I tensori $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$, $\hat{\gamma}$ rispettivamente di rango 2, 3, 4, ... sono denominati rispettivamente polarizzabilità, iperpolarizzabilità, seconda iperpolarizzabilità, ...

Risulta pertanto che \bar{P} ed \bar{E} non sono generalmente paralleli.

Per semplicità consideriamo il solo contributo derivante da $\hat{\alpha}$, in quanto gli altri termini contribuiscono solo in presenza di impulsi laser gigante. Inoltre consideriamo il caso in cui questo tensore è reale e simmetrico: in questo contesto non ha senso considerare fenomeni quali il Raman risonante, ... Pertanto:

$$\bar{P} = \bar{P}^{(1)} = \hat{\alpha} \cdot \bar{E} \quad (\text{A.1})$$

Il tensore $\hat{\alpha}$, scelto un sistema di riferimento, può essere rappresentato tramite un ellissoide, detto di polarizzabilità; se scegliamo il sistema di riferimento in modo tale che gli assi cartesiani coincidano con quelli principali dell'ellissoide allora il tensore è rappresentato da una matrice diagonale e risulta:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x \\ P_y &= \alpha_{yy} E_y \\ P_z &= \alpha_{zz} E_z \end{aligned}$$

In una rotazione del sistema di riferimento le singole componenti del tensore polarizzabilità cambiano, ma alcune loro combinazioni risultano invarianti; due sono particolarmente utili:

- la polarizzabilità media

$$a = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{A.2})$$

- l'anisotropia

$$\gamma^2 = \frac{1}{2}\{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2)\} \quad (\text{A.3})$$

Espressioni semplificate si ottengono nel caso gli assi cartesiani coincidano con gli assi principali dell'ellissoide (essendo, in questo caso, $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$). Considerando i casi particolari in cui $\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ (l'ellissoide diviene un solido di rivoluzione) e $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ (l'ellissoide degenera in una sfera) risulta rispettivamente $|\gamma| = |\alpha_{xx} - \alpha_{yy}|$ e $\gamma = 0$, il che dimostra la proprietà del nome dato all'anisotropia.

La teoria classica riesce a spiegare qualitativamente, ed in parte anche quantitativamente, l'effetto Raman legato ai moti vibrazionali ma non a quelli rotazionali, in quanto, classicamente, i primi vengono quantizzati mentre i secondi no. Noi d'altro canto siamo interessati ai sistemi cristallini, nei quali

i moti rotazionali sono assenti, per cui la teoria relativa alle vibrazioni di una molecola spazialmente fissa può essere facilmente estesa ai cristalli (questi possono essere intesi come macromolecole infinitamente estese): consideriamo pertanto una molecola in cui gli atomi o ioni sono liberi di vibrare, ma i cui gradi di libertà vibrazionali e traslazionali sono congelati.

In un simile sistema ci si aspetta che la polarizzabilità dello stesso dipenda dalle coordinate dei nuclei per cui, introducendo i modi normali del sistema, le componenti della matrice rappresentativa della polarizzabilità possono essere sviluppate in serie nel seguente modo:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (\text{A.4})$$

dove l'indice 0 sta ad indicare che le derivate vanno calcolate nella configurazione di equilibrio. Si suppone che alle coordinate normali Q_k, Q_l, \dots siano associate le frequenze di vibrazione $\omega_k, \omega_l, \dots$ e che la frequenza della radiazione incidente sia ω_0 . In prima approssimazione si possono trascurare i termini di grado superiore al primo in Q (approssimazione armonica) per cui fissando l'attenzione sul solo modo normale Q_k risulta:

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_k Q_k \quad (\text{A.5})$$

dove $(\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0$ sono le componenti di un nuovo tensore detto della polarizzabilità derivata, che indicheremo con $\hat{\alpha}'_k$; se indichiamo con $\hat{\alpha}_k$ il tensore di componenti $(\alpha_{ij})_k$ allora risulta

$$\hat{\alpha}_k = \hat{\alpha}_0 + Q_k \cdot \hat{\alpha}'_k \quad (\text{A.6})$$

dove Q_k è da considerare come un normale scalare moltiplicativo. In approssimazione armonica risulta $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$ ed essendo il campo elettrico della radiazione elettromagnetica incidente scrivibile come $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$, in base alla A.1 risulta:

$$\bar{P} = \bar{P}^{(1)}(\omega_0) + \bar{P}^{(1)}(\omega_0 + \omega_k) + \bar{P}^{(1)}(\omega_0 - \omega_k) \quad (\text{A.7})$$

dove

$$\begin{aligned} \bar{P}^{(1)}(\omega_0) &= \hat{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ \bar{P}^{(1)}(\omega_0 + \omega_k) &= \frac{1}{2} Q_{k0} \hat{\alpha}'_k \cdot \vec{E}_0 \cos\{(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k\} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\bar{P}^{(1)}(\omega_0 - \omega_k) = \frac{1}{2} Q_{k0} \hat{\alpha}'_k \cdot \bar{E}_0 \cos\{(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k\}$$

da cui si vede che la radiazione diffusa contiene componenti a frequenza differente da quella della radiazione incidente. Si vede inoltre che, mentre $\bar{P}^{(1)}(\omega_0)$ ha la stessa fase della radiazione incidente, $\bar{P}^{(1)}(\omega_0 + \omega_k)$ e $\bar{P}^{(1)}(\omega_0 - \omega_k)$ hanno fasi differenti.

Il tensore $\hat{\alpha}'_k$ differisce molto dal tensore $\hat{\alpha}_0$:

- i loro assi principali generalmente non coincidono;
- le componenti della matrice rappresentativa del tensore polarizzabilità derivata possono assumere sia valori positivi che negativi, in particolare la sua traccia può essere nulla mentre la polarizzabilità media risulta sempre non nulla e positiva;
- poiché alcune sue componenti possono essere negative, non sempre è possibile rappresentare il tensore polarizzabilità derivata tramite un ellissoide reale.

Quando la radiazione elettromagnetica interagisce con un sistema, spesso subisce variazioni nel suo stato di polarizzazione: queste variazioni forniscono informazioni molto utili sulla struttura del sistema per cui conviene quantificarle. Se la direzione della radiazione incidente e di quella analizzata non coincidono si può definire il piano di diffusione come il piano individuato da queste due direzioni. Si possono allora definire due rapporti di depolarizzazione relativi alla radiazione incidente polarizzata rettilineamente, quello per il campo elettrico parallelo e quello per il campo elettrico ortogonale a detto piano, ed un rapporto di depolarizzazione relativo alla radiazione incidente naturale. Conviene introdurre la notazione ${}^a\mathcal{I}_b$, dove a indica la direzione rispetto al piano di diffusione del campo elettrico della radiazione incidente, b quella del campo elettrico della radiazione diffusa e \mathcal{I} l'intensità radiante di tale componente della radiazione diffusa. Possiamo allora scrivere i rapporti di depolarizzazione ρ come:

$$\rho_{\parallel}(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\parallel\mathcal{I}_{\perp}(\theta)}{\parallel\mathcal{I}_{\parallel}(\theta)}$$

$$\rho_{\perp}(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\perp\mathcal{I}_{\parallel}(\theta)}{\perp\mathcal{I}_{\perp}(\theta)}$$

$$\rho_n(\theta) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{n\mathcal{I}_{\perp}(\theta)}{n\mathcal{I}_{\parallel}(\theta)}$$

dove θ è l'angolo di diffusione.

Ricordando che per un dipolo oscillante classico l'intensità radiante nel piano ortogonale alla direzione di oscillazione del dipolo è data dalla relazione:

$$\mathcal{I} = \frac{\omega^4 P_0^2}{8\pi c^3}$$

dove $\bar{P} = \bar{P}_0 \cos \omega t$ è il momento di dipolo elettrico irraggiante, in base alle A.1 e A.8 possiamo calcolare le componenti dei tensori polarizzabilità e polarizzabilità derivata. Se consideriamo ad esempio la configurazione di diffusione a 90° ed individuamo il piano di diffusione con il piano x-y e la direzione di incidenza con quella dell'asse x allora risulta:

$$\begin{aligned} \parallel \mathcal{I}_{\parallel} \left(\frac{\pi}{2} \right) &= \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \left(P_{x0}^{(1)}(\omega) \right)^2 = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \alpha_{xy} E_{y0} \\ \parallel \mathcal{I}_{\perp} \left(\frac{\pi}{2} \right) &= \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \left(P_{z0}^{(1)}(\omega) \right)^2 = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \alpha_{zy} E_{y0} \\ \perp \mathcal{I}_{\parallel} \left(\frac{\pi}{2} \right) &= \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \left(P_{x0}^{(1)}(\omega) \right)^2 = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \alpha_{zy} E_{z0} \\ \perp \mathcal{I}_{\perp} \left(\frac{\pi}{2} \right) &= \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \left(P_{z0}^{(1)}(\omega) \right)^2 = \frac{\omega^4}{8\pi c^3} \alpha_{zz} E_{z0} \end{aligned}$$

Quando si considerano sistemi cristallini conviene introdurre la notazione dovuta al Porto per descrivere la geometria di diffusione:

$$a(b, c)d$$

dove a e b indicano rispettivamente la direzione e la polarizzazione del campo elettrico della radiazione incidente, c e d la polarizzazione del campo elettrico e la direzione della radiazione diffusa. Questa notazione è particolarmente utile in quanto a e d individuano immediatamente il piano di diffusione, mentre b e c individuano l'elemento del tensore polarizzabilità (per la diffusione Rayleigh) o polarizzabilità derivata (per la diffusione Raman) che interviene nel processo di diffusione considerato.

A.2 Trattazione quantistica (teoria di Placzek)

La teoria classica dell'effetto Raman non è in grado di spiegare molti fatti sperimentali quali il rapporto tra le intensità delle righe Stokes ed anti-Stokes,

gli spettri Raman rotazionali,... inoltre le regole di selezione classicamente sono legate al calcolo delle derivate delle componenti del tensore polarizzabilità: la transizione è Raman attiva se una di queste derivate è non nulla, ma la presenza di effetti anarmonici causa tutta una serie di problemi nella determinazione di queste derivate.

In questo paragrafo siamo intenzionati a trattare brevemente la teoria dell'effetto Raman per i soli sistemi cristallini, tralasciando totalmente le possibili conseguenze per i moti rotazionali del sistema in esame.

A.2.1 Probabilità di transizione ad uno e due fotoni

L' Hamiltoniano per un sistema costituito da uno ione con un solo elettrone e da un campo di radiazione elettromagnetica interagenti è:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\bar{p} + \frac{e}{c} \bar{A} \right)^2 - e\phi + \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) dV \quad (\text{A.9})$$

Questo può essere riscritto come

$$H = H_{mat} + H_{rad} + H_{int}$$

dove

$$\begin{aligned} H_{mat} &= \frac{1}{2m} p^2 - e\phi \\ H_{rad} &= \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) dV \\ H_{int} &= H_1 + H_2 \end{aligned}$$

Nell'ipotesi del gauge di Coulomb risulta:

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{e}{mc} (\bar{p} \circ \bar{A}) \\ H_2 &= \frac{e^2}{2mc^2} (\bar{A} \circ \bar{A}) \end{aligned}$$

In termini di seconda quantizzazione si può scrivere:

$$H_{rad} = \sum_{K,\lambda} \left(a_K^\lambda + a_K^\lambda \right) \hbar\omega_K \quad (\text{A.10})$$

$$\bar{A}(\vec{r}) = \sum_{K,\lambda} \left(\frac{hc^2}{\omega_K V} \right)^{\frac{1}{2}} \bar{e}_K^\lambda \left(a_K^\lambda e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + a_K^{\lambda+} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} \right)$$

dove \bar{e}_K^λ è il versore che indica la polarizzazione del fotone di vettore d'onda \vec{K} ed energia $\hbar\omega_K$.

Se consideriamo un sistema con molte cariche, allora basta eseguire la somma su tutte le cariche.

La probabilità di transizione si ottiene tramite la teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo ed è data dalla *formula aurea di Fermi*:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m_0 | H_{int} | n_0 \rangle|^2 \rho(E) \quad (\text{A.11})$$

dove i due stati sono autostati dello hamiltoniano imperturbato

$$H_0 = H_{mat} + H_{rad}$$

e dove $\rho(E)$ è la densità degli stati finali che conservano l'energia totale del sistema (i.e. quelli degeneri con lo stato iniziale).

Se consideriamo il primo ordine perturbativo otteniamo due termini:

- $\langle m_0 | H_1 | n_0 \rangle$ che contiene operatori di creazione o di distruzione di un solo fotone alla volta.
- $\langle m_0 | H_2 | n_0 \rangle$ si tratta di un termine a due fotoni (contiene i prodotti di due operatori di creazione e/o di distruzione).

Se consideriamo il secondo ordine perturbativo per il termine in H_1 otteniamo altri processi a due fotoni.

In conclusione otteniamo che la probabilità di transizione diretta è:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m_0 | H_1 | n_0 \rangle|^2 \rho(E) \quad (\text{A.12})$$

mentre la probabilità per transizioni a due fotoni è:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m_0 | H_2 | n_0 \rangle + \sum_{|i_0\rangle} \frac{\langle m_0 | H_1 | i_0 \rangle \langle i_0 | H_1 | n_0 \rangle}{E_n - E_i} \right|^2 \rho(E) \quad (\text{A.13})$$

dove E_n è l'energia dello stato iniziale mentre E_i è quella dello stato intermedio $|i_0\rangle$: gli stati intermedi sono stati virtuali.

A.2.2 Interazione radiazione materia

Nel par. A.2.1 é già stata trattata l'interazione radiazione materia dal punto di vista quantistico: in particolare la relazione A.13 relativa ai processi a due fotoni rende conto dei fenomeni diffusivi. Il problema generale è complesso, per spiegare l'effetto Raman conviene introdurre alcune ipotesi:

- il sistema in esame è trasparente sia alla radiazione incidente, che a quella diffusa (i.e. non vi sono transizioni elettroniche con frequenze comparabili a quelle dei quanti incidenti e diffusi).
- l'energia dei fotoni è molto maggiore di quella dei quanti vibrazionali del sistema in esame; ciò significa che possiamo lavorare in approssimazione adiabatica: nel calcolo degli elementi di matrice per l' hamiltoniano di interazione è sufficiente considerare i soli contributi elettronici.

Il fenomeno della diffusione può essere descritto semplicemente in questi termini: uno dei modi normali del campo elettromagnetico (che indichiamo con 1) perde un quanto mentre un altro modo (indicato con 2) ne acquista uno. Se consideriamo che gli stati imperturbati per il sistema sono:

$$|n_0 \rangle = |n_0^{el} \rangle \cdot |n_0^{rad} \rangle$$

dove $|n_0^{rad} \rangle = \prod_K |n_K \rangle$ rappresenta i numeri di occupazione dei modi associati al campo elettromagnetico, allora semplici considerazioni sulla formula A.13 [67] ci portano alla formula seguente valida per la diffusione:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^4 \hbar^2}{m^4 V^2} \frac{n_1(n_2 + 1)}{\epsilon_1 \omega_1 \epsilon_2 \omega_2} \rho(E) \times \quad (\text{A.14})$$

$$\times \left| m \bar{e}_1 \circ \bar{e}_2 T_{mn}(\bar{K}_1 - \bar{K}_2) + \sum_i \left\{ \frac{Q_{mi}(-\bar{K}_2) Q_{in}(\bar{K}_1)}{E_n^{el} - E_i^{el} + \hbar \omega_1} + \frac{Q_{mi}(\bar{K}_1) Q_{in}(-\bar{K}_2)}{E_n^{el} - E_i^{el} + \hbar \omega_2} \right\} \right|^2$$

La densità degli stati finali essendo calcolata per $E_f^{rad} = \hbar \omega_2$ è

$$\rho(E) = \frac{V \omega_2^2}{8\pi^3 \hbar} \left(\frac{\epsilon_2}{c^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

e dove

$$\begin{aligned} T_{mn}(\bar{K}) &= \langle m_0^{el} | T(\bar{K}) | n_0^{el} \rangle \\ Q_{ij}(\bar{K}) &= \langle i_0^{el} | \bar{e}_K^\lambda \circ \bar{Q}(\bar{K}) | j_0^{el} \rangle \end{aligned}$$

essendo

$$\begin{aligned} T(\bar{K}) &= \sum_j e^{i\bar{K} \circ \bar{r}_j} \\ \bar{Q}(\bar{K}) &= \sum_j e^{i\bar{K} \circ \bar{r}_j} \bar{p}_j \end{aligned}$$

La teoria risulta comunque complicata ed è praticamente impossibile poter calcolare i contributi dovuti agli stati virtuali: occorrono ulteriori semplificazioni. Si assume l'approssimazione di grandi λ :

$$\bar{Q}^{(0)}(\bar{K}) = \bar{Q}(0) = \sum_j \bar{p}_j = \bar{p} \quad (\text{A.15})$$

$$T^{(0)}(\bar{K}) = T(0) = \sum_j 1 = n \quad (\text{A.16})$$

dove n è il numero di elettroni del sistema materiale. In questa approssimazione la lunghezza d'onda della radiazione deve essere molto maggiore delle dimensioni tipiche del sistema (i.e. il campo elettrico deve essere praticamente costante, istante per istante, all'interno della cella unitaria): la radiazione nel visibile soddisfa questo requisito. Il sistema adesso può essere assimilato ad un dipolo oscillante e l'elemento di matrice associato alla transizione diviene:

$$\bar{M}_{mn} = \langle m_0^{el} | \bar{M} | n_0^{el} \rangle$$

La relazione tra l'elemento di matrice per la transizione ed il campo elettrico della radiazione incidente $\bar{E}_1(t) = \bar{e}_1 E_{01} (e^{i\omega_1 t} + e^{-i\omega_1 t})$ definisce il tensore di diffusione del cristallo:

$$\bar{M}_{mn} = E_{01} \hat{P}_{nm} \cdot \bar{e}_1$$

Con alcuni passaggi partendo da questa definizione e dalla A.14, osservando che per la diffusione Raman n_2 è praticamente nullo (l'intensità della radiazione diffusa è estremamente bassa e quindi non dà luogo ad emissione indotta), si ottiene la seguente espressione per l'elemento di matrice

$$\begin{aligned} (P_{nm})_{\alpha\beta} &= \left| \bar{e}_\beta \circ \hat{P}_{nm} \cdot \bar{e}_\alpha \right| = \\ &= \frac{1}{\hbar\omega_1\omega_2} \left| \sum_i \left\{ \frac{(M_{mi})_\beta (M_{in})_\alpha \omega_{mi} \omega_{in}}{\omega_{in} - \omega_1} + \frac{(M_{mi})_\alpha (M_{in})_\beta \omega_{mi} \omega_{in}}{\omega_{in} + \omega_2} \right\} \right| \quad (\text{A.17}) \end{aligned}$$

dove

$$(M_{ij})_\alpha = \langle i_0^{el} | \bar{e}_\alpha \circ \bar{M} | j_0^{el} \rangle$$

con $\alpha, \beta = x, y, z$.

Il fatto che possiamo lavorare in approssimazione adiabatica ci consente di scrivere gli stati stazionari per il sistema di cariche come:

$$\begin{aligned} |n_0^{el}\rangle &= |0\rangle \cdot |v_i\rangle & \Rightarrow & E_n^{el} = E_{v_i} \\ |m_0^{el}\rangle &= |0\rangle \cdot |v_f\rangle & \Rightarrow & E_m^{el} = E_{v_f} \\ |i_0^{el}\rangle &= |r\rangle \cdot |v_r\rangle & \Rightarrow & E_i^{el} = E_r + E_{v_r} \end{aligned}$$

dove si è supposta nulla l'energia elettronica dello stato fondamentale. Gli stati elettronici iniziale e finale coincidono con quello fondamentale, supposto non degenerare onde evitare fenomeni risonanti, mentre gli stati vibrazionali iniziale e finale differiscono. Come stati virtuali si assumono gli stati elettronici superiori, che in base all'ipotesi di trasparenza non interagiscono con la radiazione incidente e quella diffusa. Risulta pertanto $E_r \gg E_{v_i}, E_{v_f}, E_{v_r}$ e quindi $|\omega_{in}| \simeq |\omega_{mi}| \gg |\omega_1| \simeq |\omega_2|$. Si può allora riscrivere la A.17:

$$(P_{nm})_{\alpha\beta} = \langle v_f | P_{\alpha\beta}(\omega_1, \bar{u}) | v_i \rangle$$

dove $P_{\alpha\beta}(\omega_1, \bar{u})$ sono le componenti di un tensore che dipende dalla frequenza della radiazione incidente e dagli spostamenti nucleari: è il tensore della polarizzabilità elettronica per la transizione considerata e rappresenta l'analogo quantistico del tensore polarizzabilità classico.

Per i cristalli \bar{u} risulta essere una funzione dipendente sia dall'indice della cella m che da quello della posizione nella cella j : $\bar{u} = \bar{u}(m, j)$. Il tensore polarizzabilità può essere sviluppato a sua volta in serie rispetto agli spostamenti nucleari:

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + P_{\alpha\beta}^{(1)} + P_{\alpha\beta}^{(2)}$$

dove

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^{(1)} &= \sum_{mj, \gamma} P_{\alpha\beta, \gamma}(j) u_\gamma(mj) \\ P_{\alpha\beta}^{(2)} &= \sum_{mj, \gamma} \sum_{pk, \delta} P_{\alpha\beta, \gamma\delta}(j, k) u_\gamma(mj) u_\delta(pk) \\ P_{\alpha\beta, \gamma}(j) &= \left(\frac{\partial P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(mj)} \right)_0 \\ P_{\alpha\beta, \gamma\delta}(j, k) &= \left(\frac{\partial^2 P_{\alpha\beta}}{\partial u_\gamma(mj) \partial u_\delta(pk)} \right)_0 \end{aligned}$$

Le derivate essendo calcolate rispetto alle posizioni di equilibrio non dipendono dall'indice di maglia ma solo da quello del sito all'interno della cella. I termini $P_{\alpha\beta}^{(0)}$ non dipendono dal moto dei nuclei e sono responsabili della diffusione Rayleigh, i $P_{\alpha\beta}^{(1)}$ sono responsabili per la diffusione Raman al primo ordine (i.e. ad un fonone), ...¹.

Nei processi di diffusione si deve avere conservazione sia dell'energia che della quantità di moto, per processi ad un fonone queste leggi di conservazione si esprimono:

$$\begin{aligned}\hbar(\omega_1 - \omega_2 \pm \Omega) &= 0 \\ \hbar(\bar{K}_1 - \bar{K}_2 \pm \bar{q}) &= \bar{0}\end{aligned}$$

dove il segno + compare nei processi di distruzione, quello - in quelli di creazione di un fonone.

Sulle leggi di conservazione per i processi ad un fonone si possono fare alcune interessanti considerazioni:

- valgono le seguenti relazioni

$$\begin{aligned}K &= \frac{2\pi}{\lambda} \quad , \quad \lambda \cdot \omega = 2\pi c \\ q &= \frac{2\pi}{\Lambda} \quad , \quad \Lambda \cdot \Omega = 2\pi v_s\end{aligned}$$

dove v_s è la velocità del suono nel cristallo.

- poiché nei processi diffusivi le variazioni nelle direzioni di incidenza e di emissione della radiazione sono macroscopiche risulta

$$q \simeq K \quad \Rightarrow \quad \frac{\omega}{\Omega} \simeq \frac{c}{v_s}$$

perciò, essendo $v_s \ll c$, risulta

$$\Omega \ll \omega \quad \Rightarrow \quad \omega_1 \simeq \omega_2 \quad \Rightarrow \quad |\bar{K}_1| \simeq |\bar{K}_2|$$

quindi, posto Θ essere l'angolo di diffusione,

$$|\bar{q}| \simeq 2|\bar{K}| \sin \frac{\Theta}{2}$$

¹i termini $\langle v_i | P_{\alpha\beta}^{(0)} | v_i \rangle$ non dipendono dalla fase arbitraria di $|v_i\rangle$ mentre i termini $\langle v_f | P_{\alpha\beta}^{(1)} | v_i \rangle$ dipendono fortemente dalle fasi di $|v_i\rangle$ e di $|v_f\rangle$: conseguentemente la diffusione Rayleigh è un fenomeno coerente, quella Raman è incoerente.

- ricordandoci che \bar{q} giace nella prima zona di Brillouin

$$|\bar{q}| \leq \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad q_{max} \approx \pi \cdot 10^8 cm^{-1}$$

essendo a la periodicit  del reticolo ($a \approx 1 \pm 10\text{\AA}$)

- la radiazione incidente   nel visibile ($K_{vis} \approx 10^5 cm^{-1}$) e quindi

$$K_{vis} \simeq q \ll q_{max}$$

ci  significa che nella diffusione Raman al primo ordine, i fotoni interagiscono solo con i fononi al centro della prima zona di Brillouin.

Esprimendo gli spostamenti nucleari in termini di modi normali risulta

$$u_\alpha(mj) = \sum_{r\bar{q}} d_\beta(j, r\bar{q}) Q_r(\bar{q}) e^{-i\bar{q}\cdot\bar{x}(m)} (Nm_j)^{\frac{1}{2}}$$

dove r   l'indice di branca, \bar{q} il vettore d'onda del modo $Q_r(\bar{q})$ in tale branca, N il numero di celle che compongono il cristallo, m_j la massa del nucleo nel sito j -esimo, $\bar{x}(m)$ la posizione della m -esima cella, $d_\beta(j, r\bar{q})$ il tensore associato alla trasformazione di coordinate. Consideriamo solo il contributo al primo ordine: in base alle considerazioni relative alle leggi di conservazione possiamo considerare i soli termini con $\bar{q} \simeq 0$ per cui

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta}^{(1)} &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_r Q_r(\bar{0}) \sum_{mj,\gamma} d_\beta(j, r\bar{0}) P_{\alpha\beta,\gamma}(j) \\ &| \\ &= N^{\frac{1}{2}} \sum_r Q_r(\bar{0}) P_{\alpha\beta}(r\bar{0}) \end{aligned}$$

In seconda quantizzazione $Q_r(\bar{0})$ si scrive

$$Q_r(\bar{0}) = \left(\frac{\hbar}{2m\Omega_r(\bar{0})} \right)^{\frac{1}{2}} (a_r + a_r^+)$$

dove m   la *massa* dell'oscillatore, a_r ed a_r^+ sono rispettivamente gli operatori di distruzione e creazione di un fonone a vettore d'onda nullo nella branca r

Se indichiamo con $|n_{\bar{q}_r}\rangle$ lo stato vibrazionale del modo a vettore d'onda \bar{q} nella branca r , poich  stiamo lavorando in approssimazione armonica risulta

$$|v\rangle = \prod_{\bar{q}_r} |n_{\bar{q}_r}\rangle$$

e poichè i fononi a vettore d'onda *non nullo* non intervengono nei processi diffusivi Raman al primo ordine risulta

$$|n_{\bar{q}_r} \rangle_i = |n_{\bar{q}_r} \rangle_f \quad , \quad \text{qualunque } \bar{q} \neq 0$$

quindi il loro contributo si riduce ad un fattore unitario, pertanto

$$\begin{aligned} (P_{v_i v_f})_{\alpha\beta} &= \langle v_f | \left\{ \sum_r \frac{\hbar N}{2m_r \Omega_r} (a_r + a_r^+) \right\} | v_i \rangle \\ &| \\ &= \sum_r \frac{\hbar N}{2m_r \Omega_r} \left(\prod_{\substack{f < n_v \\ v \neq r}} |n_v \rangle_i \right)_{f < n_r} |a_r + a_r^+ | n_r \rangle_i \\ &| \\ &= \sum_r \frac{\hbar N}{2m_r \Omega_r} \left(\prod_{\substack{v \neq r}} \delta_{v_i v_f} \right) \left\{ \delta_{r_i, r_i+1} (n_{r_i} + 1)^{\frac{1}{2}} + \delta_{r_i, r_i-1} (n_{r_i})^{\frac{1}{2}} \right\} \end{aligned}$$

dove v e r nelle δ stanno ad indicare n_v e n_r .

Ricordando che per un dipolo quantistico l'intensità radiante per la radiazione diffusa è data da

$$\mathcal{I} = \mathcal{S}_2 r^2 = \frac{\sqrt{\epsilon_2} \omega_2^4}{2\pi c^3} |(P_{nm})_{\alpha\beta}|^2 E_{01}^2 \quad (\text{A.18})$$

se consideriamo i fenomeni che coinvolgono un solo fonone di frequenza Ω_r otteniamo:

- nella diffusione Raman Stokes (creazione di un fonone)

$$\mathcal{I}_S \propto (\omega_1 - \Omega_r)^4 \cdot (n_r + 1)$$

- nella diffusione Raman anti-Stokes (distruzione di un fonone)

$$\mathcal{I}_{aS} \propto (\omega_1 + \Omega_r)^4 \cdot (n_r)$$

dove le costanti di proporzionalità sono eguali.

All'equilibrio termodinamico risulta pertanto:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_S &\propto (\omega_1 - \Omega_r)^4 \cdot (\langle n_r \rangle + 1) \\ \mathcal{I}_{aS} &\propto (\omega_1 + \Omega_r)^4 \cdot (\langle n_r \rangle) \end{aligned}$$

dove, i fononi essendo bosoni

$$\langle n_r \rangle = \left(e^{\frac{\hbar\Omega_r}{K_B T}} - 1 \right)^{-1}$$

Pertanto l'andamento del rapporto tra l'intensità dei picchi nella regione Stokes e quella dei corrispondenti picchi nella regione anti-Stokes, in funzione della temperatura, è

$$\frac{\mathcal{I}_S}{\mathcal{I}_{aS}} = \left(\frac{\omega_1 - \Omega_r}{\omega_1 + \Omega_r} \right)^4 e^{\frac{\hbar\Omega_r}{K_B T}} \quad (\text{A.19})$$

Appendix B

Tavole di Correlazione

$O_h^1 \longrightarrow D_{4h}^7, D_{4h}^7 \longrightarrow D_{2h}^{16}$	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tr> <th style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">O_h</th> <th style="padding: 5px;">D_{4h}</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{1g}</td> <td style="padding: 5px;">A_{1g}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{2g}</td> <td style="padding: 5px;">B_{1g}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E_g</td> <td style="padding: 5px;">$A_{1g} + B_{1g}$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">F_{1g}</td> <td style="padding: 5px;">$A_{2g} + E_g$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">F_{2g}</td> <td style="padding: 5px;">$B_{2g} + E_g$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{1u}</td> <td style="padding: 5px;">A_{1u}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{2u}</td> <td style="padding: 5px;">B_{1u}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E_u</td> <td style="padding: 5px;">$A_{1u} + B_{1u}$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">F_{1u}</td> <td style="padding: 5px;">$A_{2u} + E_u$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">F_{2u}</td> <td style="padding: 5px;">$B_{2u} + E_u$</td> </tr> </table>	O_h	D_{4h}	A_{1g}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	F_{1g}	$A_{2g} + E_g$	F_{2g}	$B_{2g} + E_g$	A_{1u}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	E_u	$A_{1u} + B_{1u}$	F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	F_{2u}	$B_{2u} + E_u$	<table style="border-collapse: collapse; width: 100%;"> <tr> <th style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">D_{4h}</th> <th style="padding: 5px;">$D_{2h} (C_2'')$</th> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{1g}</td> <td style="padding: 5px;">A_g</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{2g}</td> <td style="padding: 5px;">B_{1g}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">B_{1g}</td> <td style="padding: 5px;">B_{1g}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">B_{2g}</td> <td style="padding: 5px;">A_g</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E_g</td> <td style="padding: 5px;">$B_{2g} + B_{3g}$</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{1u}</td> <td style="padding: 5px;">A_u</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">A_{2u}</td> <td style="padding: 5px;">B_{1u}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">B_{1u}</td> <td style="padding: 5px;">B_{1u}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">B_{2u}</td> <td style="padding: 5px;">A_u</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">E_u</td> <td style="padding: 5px;">$B_{2u} + B_{3u}$</td> </tr> </table>	D_{4h}	$D_{2h} (C_2'')$	A_{1g}	A_g	A_{2g}	B_{1g}	B_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	A_g	E_g	$B_{2g} + B_{3g}$	A_{1u}	A_u	A_{2u}	B_{1u}	B_{1u}	B_{1u}	B_{2u}	A_u	E_u	$B_{2u} + B_{3u}$
O_h	D_{4h}																																													
A_{1g}	A_{1g}																																													
A_{2g}	B_{1g}																																													
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$																																													
F_{1g}	$A_{2g} + E_g$																																													
F_{2g}	$B_{2g} + E_g$																																													
A_{1u}	A_{1u}																																													
A_{2u}	B_{1u}																																													
E_u	$A_{1u} + B_{1u}$																																													
F_{1u}	$A_{2u} + E_u$																																													
F_{2u}	$B_{2u} + E_u$																																													
D_{4h}	$D_{2h} (C_2'')$																																													
A_{1g}	A_g																																													
A_{2g}	B_{1g}																																													
B_{1g}	B_{1g}																																													
B_{2g}	A_g																																													
E_g	$B_{2g} + B_{3g}$																																													
A_{1u}	A_u																																													
A_{2u}	B_{1u}																																													
B_{1u}	B_{1u}																																													
B_{2u}	A_u																																													
E_u	$B_{2u} + B_{3u}$																																													

Table B.1: Tavole di correlazione per le varie fasi del WO_3 ($O_h^1 \rightarrow C_{2h}^5$).

$D_{2h}^{16} \longrightarrow C_{2h}^5,$	D_{2h}	$C_{2h} (\sigma^{xz})$
	A_g	A_g
	B_{1g}	B_g
	B_{2g}	A_g
	B_{3g}	B_g
	A_u	A_u
	B_{1u}	B_u
	B_{2u}	A_u
B_{3u}	B_u	

$C_{2h}^5 \longrightarrow C_i^1, C_{2h}^5 \longrightarrow C_s^2$	C_{2h}	C_i	C_{2h}	C_s
	A_g	A_g	A_g	$A,$
	B_g	A_g	B_g	$A,,$
	A_u	A_u	A_u	$A,,$
	B_u	A_u	B_u	$A,$

Table B.2: Tavole di correlazione per le varie fasi del WO_3 ($C_i^1 \rightarrow C_s^2$).

Appendix C

Condensazione dei modi normali di vibrazione

La struttura cristallina del WO_3 , per ogni fase distinta, può essere ricondotta ad una distorta di tipo ReO_3 . Si assume quindi per comodità, come fase a più alta simmetria del WO_3 , quella cubica. In fig. C.1 è mostrata la cella unitaria e la prima zona di Brillouin del WO_3 nella ipotetica fase cubica O_h^1 .

Ad ogni modo normale di vibrazione reticolare può essere associata una rappresentazione e questa è decomponibile in un numero intero di rappresentazioni irriducibili per mezzo della relazione di ortogonalità dei caratteri delle RI. Tenendo conto di ciò, si può mostrare come i modi normali sui punti Γ , X , M e R della prima zona di Brillouin del WO_3 cubico sono rispettivamente (Kawaminami e Hirose [30]):

$$\begin{aligned}\Gamma &: 3\Gamma_{15} + \Gamma_{25} \\ X &: 2X_1 + X_3 + 3X_5 + X'_2 + X'_5 \\ M &: M_1 + M_2 + M_3 + M_4 + M_5 + 2M'_3 + 2M'_5 \\ R &: R_{15} + R_{25} + R'_2 + R'_{12} + R'_{25}\end{aligned}$$

I simboli delle RI riportate sopra sono definite in Koster [87]. Sapendo la simmetria di sito per ogni punto della cella di Brillouin (vedi tavole Cracknell [88]) e collegando attraverso le tavole dei caratteri la notazione cristallografica di Koster riportata sopra con quella spettroscopica (vedi tavole Cracknell [16]), è possibile esprimere i modi vibrazionali attraverso le RI secondo la notazione spettroscopica.

Figure C.1: Cella unitaria e prima zona di Brillouin per il WO_3 nella ipotetica fase cubica O_h^1 .

Figura tratta da Kawaminami e Hirose [30]

Le transizioni di fase possono essere connesse con i modi normali al centro e sul bordo della prima zona di Brillouin della fase cubica (modi Γ , X , M , ed R) (Kawaminami e Hirose [30, 89, 90]). In tabella C.1 sono riportati i modi condensati per ogni fase del WO_3 .

Ad ogni fase corrisponde uno spostamento degli atomi di tungsteno, eccetto che per la transizione ortorombica D_{2h}^{16} – monoclinica C_{2h}^5 , nella quale gli spostamenti degli ossigeni sono riconducibili a delle combinazioni lineari di modi rotazionali degli ottaedri WO_6 (Kawaminami e Hirose [30, 89, 90]).

Fase	Atomo W	Atomo O
Monoclinica (II) C_s^2	$M_3^{Iz} + \Gamma_{15}^z + (X_5^z)^x + (X_5^z)^y$?
Triclinica C_i^1	$M_3^{Iz} + (X_5^x)^y$	$R_{25}^x + R_{25}^y + R_{25}^z$
Monoclinica (I) C_{2h}^5	$M_3^{Iz} + (X_5^x)^y$	$R_{25}^x + M_3^y + R_{25}^z$
Ortorombica D_{2h}^{16}	$M_3^{Iz} + (X_5^x)^y$	$2(X_5^x)^y + (M_3^{Iy})^z + M_5^{Iz}$
Tetragonale D_{4h}^7	M_3^{Iz}	M_3^{Iz}

Table C.1: Modi condensati per ogni fase del WO_3 a partire da una ipotetica fase cubica O_h^1 . [Tabella tratta da Kawaminami e Hirose [89]]

Appendix D

Calcolo delle dimensioni relative dei microcristalli

Per calcolare la dimensione relativa dei microcristalli é stato impiegato il seguente metodo (a questo proposito si consulti l' "International Tables for X-ray Crystallography" [70]).

Dato uno spettro di diffrazione di raggi X é possibile definire un integrale di *breath* \mathcal{B}

$$\mathcal{B} = \frac{\int I(\theta)d\theta}{I_{max}} \quad (D.1)$$

dove $I(\theta)$ é l'intensitá della radiazione incidente e I_{max} é l'intensitá del picco di diffrazione. L'integrale di *breath* é legato alla dimensione L del microcristallo dalla seguente:

$$\mathcal{B}L = \frac{\lambda}{d \cos(\theta_0)}$$

ove d indica la distanza tra i piani (hkl), λ é la lunghezza d'onda dei raggi X e $2\theta_0$ é la posizione del picco.

Se l'allargamento del picco dello spettro XRD é dovuto unicamente alla diminuzione della dimensione dei microcristalli, allora vale la seguente:

$$\frac{\mathcal{B} \cos(\theta_0)}{\lambda} = \text{cost.}$$

Se ora consideriamo i primi tre picchi presenti nello spettro XRD del WO_3 triclino a $2\theta_0 = 23^\circ\text{--}25^\circ$, corrispondenti alle riflessioni dei piani (hkl) = (002), (020) e (200) con distanza d pari a 3.844, 3.769 e 3.648 Å ed assumiamo

che non possa avvenire alcun cambiamento della posizione dei picchi e delle distanze d durante il processo di macinazione, allora varranno le seguenti:

- prima della fase di macinazione

$$(\mathcal{B}_1 + \mathcal{B}_2 + \mathcal{B}_3)L = \left(\frac{\lambda}{d_1 \cos(\theta_{01})} + \frac{\lambda}{d_2 \cos(\theta_{02})} + \frac{\lambda}{d_2 \cos(\theta_{02})} \right)$$

- dopo la fase di macinazione

$$(\mathcal{B}_1^* + \mathcal{B}_2^* + \mathcal{B}_3^*)L^* = \left(\frac{\lambda}{d_1^* \cos(\theta_{01}^*)} + \frac{\lambda}{d_2^* \cos(\theta_{02}^*)} + \frac{\lambda}{d_2^* \cos(\theta_{02}^*)} \right)$$

Dividendo la prima per la seconda otteniamo la seguente:

$$\frac{(\mathcal{B}_1 + \mathcal{B}_2 + \mathcal{B}_3)}{(\mathcal{B}_1^* + \mathcal{B}_2^* + \mathcal{B}_3^*)} = \frac{L^*}{L}$$

In questo modo può essere determinato il cambiamento relativo della dimensione del microcristallo.

Questa stima é in realtà alquanto grossolana, in quanto le variazioni delle posizione dei picchi, delle distanze d e l'allargamento termico sono state trascurate. Non é quindi possibile ottenere, con questo metodo, un valore assoluto L .

L'errore di L^*/L é stato stimato dall'errore di \mathcal{B} che é stato ottenuto mediante un fit con distribuzione di Voigt dei tre picchi sperimentali dello spettro XRD nell' intervallo $2\theta_0 = 23^\circ-25^\circ$.

Bibliography

- [1] C.G. Granqvist. Electrochromism and smart windows design. *Solid State Ionics*, **53&56**:479–489, (1992).
- [2] C.G. Granqvist. Electrochromic materials: Microstructure, electronic bands and optical properties. *Appl. Phys. A*, **57**:3–12, (1993).
- [3] A. Pennisi and F. Simone. Electrochromic device based on tungsten oxide and on Nafion–H as polymeric electrolyte. *Appl. Phys. A*, **57**:13–17, (1993).
- [4] J. Nagai. Advances in research and applications of electrochromic smart windows. *Solid State Ionics*, **40/41**:383–387, (1990).
- [5] S.K. Deb. *Appl. Opt.*, **Suppl. 3**:192–195, (1969).
- [6] S.K. Deb. *Philos. Mag.*, **27**:801, (1973).
- [7] B.W. Faughnan, R.S. Crandal, and P.M. Heyman. *RCA Rev.*, **36**:177, (1975).
- [8] J.J. Kleperis, P.D. Cikmach, and A.R. Lusic. Colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films. *Phys. Status Solidi A*, **83**:291–297, (1984).
- [9] J.V. Gabrusenoks, P.D. Cikmach, A.R. Lusic, J.J. Kleperis, and G.M. Ramans. Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films. *Solid State Ionics*, **14**:25–30, (1984).
- [10] O.F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, and G. Brandt. *J. Electrochem. Soc.*, **124**:749, (1977).

- [11] A. Kuzmin and J. Purans. X-ray absorption spectroscopy study of local structural changes in α - WO_3 under colouration. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**:2333–2340, (1993).
- [12] W.A. Harrison. *Solid State Theory*. McGraw-Hill Book Company, 1970.
- [13] W. Jones and N.H. March. *Theoretical Solid State Physics*. Wiley-Interscience, 1973.
- [14] O.F. Schirmer. *J. Phys. (Paris)*, **6**:479, (1980).
- [15] P.M. Woodward, A.W. Sleight, and T. Vogt. Structure refinement of triclinic tungsten trioxide. *J. Physics and Chem. of Solids*, **56**:1305–1315, (1995).
- [16] Arthur P. Cracknell. *Applied Group Theory*. Pergamon Press, 1968.
- [17] Arthur P. Cracknell. *Group Theory in Solid-State Physics*. Taylor and Francis Ltd., 1975.
- [18] Lev D. Landau and Evgenij M. Lifshits. *Meccanica Quantistica*. Editori Riuniti Edizioni Mir, 1976.
- [19] Carl J. Ballhausen. *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill Series, 1962.
- [20] Cotton and Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, 1980.
- [21] H.L. Schäfer and G. Gliemann. *Basic Principles of Ligand Field Theory*. Wiley-Interscience, 1969.
- [22] Hagenmüller and Goodenough. *Progress in Solid State Chemistry*. Pergamon Press.
- [23] S.K. Deb. Electron spin resonance of defects in single crystal and thin films of tungsten trioxide. *Phys. Rev. B*, **16**:1020–1024, (1977).
- [24] C. Bechinger, D. Ebner, S. Herminghaus, and P. Leiderer. The dynamics of the photochromic effect in tungsten trioxide. *Solid State Commun.*, **89**:205–207, (1994).

- [25] C. Bechinger, G. Öfninger, S. Herminghaus, and P. Leiderer. On the fundamental role of oxygen for the photochromic effect of WO_3 . *J. Appl. Phys.*, **74**:4527–4533, (1993).
- [26] I. Bedja, S. Hotchandani, R. Carpentier, K. Vinodgopal, and P.V. Kamat. Electrochromic and photoelectrochemical behavior of thin WO_3 films prepared from quantized colloidal particles. *Thin Solid Films*, **247**:195–200, (1994).
- [27] J.J. Kleperis, P.D. Cirkmach, and A.R. Lulis. Colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films. *Phys. Status Solidi A*, **83**:291–297, (1984).
- [28] A.M. Chippindale, P.G. Dickens, and A.V. Powell. Insertion compounds of transition-metal and uranium oxides. *Prog. Solid St. Chem.*, **21**:133–195, (1991).
- [29] S. Tanisaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**:566–573, (1960).
- [30] M. Kawaminami and T. Hirose. Condensed phonon modes in successive phases of WO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **46**:864–870, (1979).
- [31] E. Salje and G. Hoppmann. High pressure transformations of tungsten trioxide. *High Temperature – High Pressure*, **12**:213–216, (1980).
- [32] E. Salje. The orthorhombic phase of WO_3 . *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33**:574–577, (1977).
- [33] E. Salje and K. Viswanathan. Physical properties and phase transitions in WO_3 . *Acta Crystallogr., Sect. A*, **31**:356–359, (1975).
- [34] E. Iguchi, H. Sugimoto, A. Tamenori, and H. Miyagi. Theoretical estimation of overlapping repulsive energies, polarizabilities and lattice energy in WO_3 . *J. Solid State Chem.*, **91**:286–295, (1991).
- [35] R.C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1973.
- [36] E. Salje. *Ferroelectrics*, **12**:215–217, (1976).
- [37] R. Diehl, G. Brandt, and E. Salje. The crystal structure of triclinic WO_3 . *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34**:1105–1111, (1978).

- [38] S. Tanisaki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15**:573–581, (1960).
- [39] B.O. Loopstra and H.M. Rietveld. Further refinement of the structure of WO_3 . *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**:1420–1421, (1969).
- [40] B.O. Loopstra and P. Boldrini. Neutron diffraction investigation of WO_3 . *Acta Crystallogr.*, **21**:158–162, (1966).
- [41] A.M. Glazer. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **28**:3384–3392, (1972).
- [42] A.M. Glazer. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **31**:756–762, (1975).
- [43] K.L. Kehl, R.G. Hay, and D. Wahl. *J. Appl. Phys.*, **23**:212–215, (1952).
- [44] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, and M. Figlarz. Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide hydrates. *J. Solid State Chem.*, **67**:235–247, (1987).
- [45] C. Genin, A. Driouche, B. Gerand, and M. Figlarz. Hydrogen bronzes of new oxides of the WO_3 – MoO_3 system with hexagonal, pyrochlore and ReO_3 – type structures. *Solid State Ionics*, **53/56**:315–323, (1992).
- [46] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, and M. Figlarz. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *J. Solid State Chem.*, **29**:429–434, (1979).
- [47] B. Gerand, G. Nowogrocki, and M. Figlarz. A new tungsten trioxide hydrate, $(\text{WO}_3)_{1/3}\text{H}_2\text{O}$: Preparation, characterization and crystallographic study. *J. Solid State Chem.*, **38**:312–320, (1981).
- [48] Stephane Laruelle. *Reactivite par broyage de quelques oxydes et hydrates d'oxydes $\text{MO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$). Analyse structurale des phases amorphes obtenues*. These de Doctorat, 1994.
- [49] E.J. Flynn. Light-scattering studies of soft external lattice modes in metallic Na_xWO_3 . *Phys. Rev. B*, **21(3)**:1105–1123, (1980).
- [50] G.M. Ramans, J.V. Gabrusenoks, and A.A. Veispals. Structure of tungstic acids and amorphous and crystalline WO_3 thin films. *Phys. Status Solidi A*, **74**:K41–K44, (1982).

- [51] Tokuro Nanba, Yoshio Nishiyama, and Itaru Yasui. Structural study of amorphous WO_3 thin films prepared by the ion exchange method. *J. Mater. Res.*, **6**:1324–1333, (1991).
- [52] M. Pham Thi and G. Velasco. Raman study of WO_3 thin films. *Solid State Ionics*, **14**:217–220, (1984).
- [53] Y. Shigesato, Y. Hayashi, A. Masui, and T. Haranou. The structural changes of Indium–Tin oxide and $\alpha\text{-WO}_3$ films by introducing water to the deposition processes. *J. Appl. Phys.*, **30**:814–819, (1991).
- [54] M. P. Thi. Microprobe study of enhanced raman scattering effect on $\text{WO}_3 - \text{Ag}$ thin films. *Chem. Phys. Lett.*, **115**:130–133, (1985).
- [55] P. Delichere, P. Falaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, and B. Agins. Electrochromism in anodic WO_3 films: Preparation and physicochemical properties of films in the virgin and coloured states. *Thin Solid Films*, **161**:35–46, (1988).
- [56] O. Bohnke, C. Bohnke, and G. Robert. *Solid State Ionics*, **6**:121, (1982).
- [57] M. Green, W.C. Smith, and J.A. Weiner. *J. Mater. Sci. Lett.*, **38**:89, (1976).
- [58] D.K. Benson, C.E. Tracy and J.S.E.M. Svensson, and B.E. Liebert. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VI, SPIE*, **823**:72, (1987).
- [59] R. Hurdich. *Electron. Lett.*, **11**:142, (1975).
- [60] A. Dipaola, F. Diquarto, and C. Sunseri. *J. Electrochem. Soc.*, **125**:1344, (1978).
- [61] A. Chemseddine, M. Henry, and J. Livage. *Rev. Chim. Miner.*, **21**:487, (1984).
- [62] T. Nanba, T. Takahashi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, and T. Kudo I. Yasui A. Kishimoto. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by RF magnetron sputtering method. *J. Non-Cryst. Solids*, **178**:233–237, (1994).

- [63] S. Bhagavantum and T. Venkatarayudu. *Theory of Groups and Its Application to Physical Problems*. Audhra University, Waltair, India, 1962.
- [64] R.S. Halford. Motions of molecules in condensed system: Selection rules, relative intensities and orientation effects for Raman and infra-red spectra. *J. Chem. Phys.*, **14**(1):8–15, (1946).
- [65] D.F. Hornig. The vibrational spectra of molecules and complex ions in crystals. General theory. *J. Chem. Phys.*, **16**(11):1063–1076, (1948).
- [66] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, and S.P.S. Porto. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, **10**:253–290, (1981).
- [67] H. Poulet and J.P. Mathieu. *Spectres de Vibration et Symétrie des Cristaux*. Gordon & Breach – Paris, 1970.
- [68] Ezio Zanghellini. *Spettroscopia vibrazionale ed ottica di cristalli di β -alumina*. Tesi di Laurea, 1990.
- [69] W.G. Fateley and F.R. Dollish. *The Correlation Method*. Wiley-Interscience, 1972.
- [70] N.F.M. Henry and K. Lonsdale. *International Tables for X-ray Crystallography*. The Kynoch Press, 1969.
- [71] S.P.S. Porto and R.S. Krishnan. Raman effect of corundum. *J. Chem. Phys.*, **47**(3):1009–1012, (1967).
- [72] W. Krasser. Die Ramanspektren von MoO_3 und WO_3 . *Naturwissenschaften*, **15**:213–214, (1969).
- [73] E. Salje. Lattice dynamics of WO_3 . *Acta Crystallogr., Sect. A*, **31**:360–363, (1975).
- [74] J. Gabrusenoks. Raman spectra of monoclinic WO_3 . *Fizikas un tehnisko zinatnu serija*, **6**:67–69, (1982).
- [75] I.R. Beattie and T.R. Gilson. Oxide phonon spectra. *J. Chem. Soc.*, **16A**:2322–2327, (1969).
- [76] F.A. Cotton and R.M. Wing. Properties of metal-to-oxygen multiple bonds, especially molybdenum-to-oxygen bonds. *Inorg. Chem.*, **4**:867–873, (1965).

- [77] E.V. Gabrusenoks. Phase transition $D_{2h}^{16}-C_{2h}^5$ in tungsten trioxide. *Sov. Phys. Solid State*, **26**:2226–2227, (1984).
- [78] S. Hayashi, H. Sugano, H. Arai, and K. Yamamoto. Phase transitions in gas-evaporated WO_3 microcrystals: A Raman study. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**:916–923, (1992).
- [79] M. Arai, S. Hayashi, K. Yamamoto, and S.S. Kim. Raman studies of phase transitions in gas-evaporated WO_3 microcrystals. *Solid State Commun.*, **75**:613–616, (1990).
- [80] A. Kuzmin. EDA: EXAFS data analysis software package. user's manual. *Comunicazione Privata*, (1995).
- [81] Ezio Zanghellini. *Spettroscopia ottica dello ione Praseodimio in cristalli di β - e β -allumina*. Tesi di dottorato, 1994.
- [82] D.W. Bullet. Bulk and surface electron states in WO_3 and tungsten bronzes. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**:2197–2207, (1983).
- [83] G. Ramis, C. Cristiani, A.S. Elmi, P. Villa, and G. Busca. Characterization of the surface properties of polycrystalline WO_3 . *J. of Molecular Catalysis*, **61**:319–331, (1990).
- [84] F.H. Jones, K. Rawlings, J.S. Foord, P.A. Cox, R.G. Egdell, J.B. Pethica, and B.M.R. Wanklyn. Superstructures and defect structures revealed by atomic-scale STM imaging of WO_3 (001). *Phys. Rev. B*, **52**:R14 392–395, (1995).
- [85] B. Di Bartolo. *Optical Interactions in Solids*. J. Wiley & Sons, Inc. – New York, 1968.
- [86] K.K. Rebane. *Impurity Spectra of Solids*. Plenum Press – New York, 1970.
- [87] G.F. Koster. *Space Groups and their Representations*. F. Seitz and D. Turnbull, 1957.
- [88] Arthur P. Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*. Clarendon Press, 1972.

- [89] M. Kawaminami and T. Hirose. Condensed modes in the triclinic WO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**:1733–1733, (1979).
- [90] M. Kawaminami and T. Hirose. Condensed modes of WO_3 represented by the normal modes in the space group D_{4h}^7 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**:403–409, (1979).