



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria

Dottorato di Ricerca in Matematica per l'Ingegneria, Elettromagnetismo e
Nanoscienze

(Curriculum Elettromagnetismo)

Ciclo XXVIII

**Caratterizzazione radiometrica della transizione di fase di
strutture a film sottile e multistrato a base di biossido di
vanadio attraverso l'emissione radiativa nel medio infrarosso**

Docente Guida:

**Chiar.ma Prof.ssa
Concita Sibilìa**

Dottorando:

Gianmario Cesarini

Correlatore:

Prof. Roberto Li Voti

A mio padre e mia madre

INDICE

Introduzione	5
1. Dalla scoperta di Herschel alla radiazione “infrarossa”	7
1.1 L’esperimento di Herschel	7
1.2 Lo spettro e le bande della radiazione infrarossa	8
2. Le leggi della radiazione, la radiometria e le grandezze radiometriche.....	10
2.1 Le leggi della radiazione	10
2.2 Legge di Planck	11
2.3 Legge di Wien	15
2.4 Legge di Stefan-Boltzmann.....	16
2.5 Legge di Kirchhoff	18
2.6 Radiometria e grandezze radiometriche	20
2.7 Dimostrazione del teorema di Kirchhoff.....	23
3. Il Biossido di Vanadio.....	24
3.1 La scoperta del vanadio	24
3.2 Generalità e applicazioni	24
3.3 Il biossido di Vanadio: struttura e caratteristiche	25
3.3.1 La struttura.....	25
3.3.2 La transizione semiconduttore-metallo e i suoi effetti	28
4. La tecnica di deposizione e la descrizione dei campioni	31
4.1 Sputtering	31
4.1.1 Descrizione del sistema	31
4.1.2 Resa di sputtering	32
4.1.3 VO ₂ : condizioni di deposizione	33
4.2 Campioni esaminati a base di VO ₂	33
5. I setup sperimentali di Radiometria IR	38
5.1 Quadro generale	38

5.1.1 Il Globalar.....	40
5.1.2 La Termocoppia.....	41
5.1.3 L'elemento riscaldatore	42
5.1.4 I Rivelatori.....	43
5.2 Misure di trasmissione in funzione della temperatura.....	45
5.3 Misure di riflessione in funzione della temperatura.....	47
5.4 Misure di emissione in funzione della temperatura.....	48
6. I risultati sperimentali	49
6.1 Premessa e risultati	49
6.2 Determinazione dell'emissività	66
6.3 Misure dirette di emissività	84
7. Discussione dei risultati sperimentali	94
8. Modellizzazione teorica dell'emissività.....	103
8.1 Considerazioni preliminari	103
8.2 Teorie relative alle proprietà ottiche di sistemi non omogenei	104
8.3 Teorie di Maxwell Garnett e di Bruggeman.....	104
8.4 Determinazione delle costanti ottiche medie.....	106
8.5 Analisi quantitativa della transizione di fase del VO ₂	108
9. Conclusioni	114
Riferimenti	116
Ringraziamenti.....	119

Introduzione

Il lavoro di ricerca svolto durante il dottorato e qui presentato ha come tema centrale la caratterizzazione ottica e termica di strutture a film sottile e multistrato a base di *biossido di vanadio* d'interesse per la fotonica e l'industria. In particolare, l'attenzione è stata rivolta verso due campioni costituiti da un singolo strato e da un multistrato del suddetto materiale depositati entrambi su silicio cristallino. L'intero lavoro è stato realizzato nel Laboratorio di Tecniche Fototermiche del Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per L'Ingegneria, presso Sapienza Università di Roma. L'aspetto principale metodologico della ricerca, riguarda i metodi utilizzati per studiare le proprietà termiche ed ottiche dei campioni. A questo scopo sono state impiegate tecniche radiometriche non distruttive e senza contatto. L'argomento della tesi si inquadra in una linea di ricerca sullo studio e caratterizzazione di materiali a cambiamento di fase sviluppata anche nel quadro del progetto di ricerca "FISEDA", supportato dal Ministero della Difesa Italiano.

È noto da più di cinquant'anni che il biossido di vanadio (formula chimica VO_2), come altri ossidi metallici, manifesta un comportamento differente in funzione della temperatura: sotto un valore di soglia, noto come "temperatura di transizione" (intorno ai $67 - 68 \text{ }^\circ\text{C}$), manifesta le proprietà tipiche di un semiconduttore, al di sopra quelle di un metallo. In realtà diversi ossidi del vanadio presentano una transizione simile: per il pentossido di vanadio, ad esempio, tale transizione avviene solo intorno ai $257 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Una temperatura più bassa, quindi più facilmente gestibile, rende il biossido di vanadio preferibile rispetto agli altri nelle varie applicazioni. Inoltre le particolari proprietà del composto giustificano il notevole interesse riscosso presso la comunità scientifica sin dagli anni '50. Recentemente questo materiale è stato molto studiato per varie tipologie di applicazioni che vanno dall'utilizzo come modulatore ottico nelle telecomunicazioni [2], a quello per il controllo termico passivo dei velivoli nel settore aerospaziale e anche per il camuffamento infrarosso in ambito militare [3]. Il biossido di vanadio (VO_2) è un promettente materiale termocromico, un ossido in cui avviene una transizione di fase termicamente indotta ad una temperatura prossima a quella ambiente ($T_C \sim 67 \text{ }^\circ\text{C}$ nei bulk crystals), che porta il materiale da uno stato isolante ad uno metallico. La transizione isolante-metallo, che può anche essere attivata elettricamente ed otticamente, è l'obiettivo dello studio e della ricerca per la realizzazione di una varietà di dispositivi elettronici di commutazione e anche per impieghi nella commutazione ottica [4]. La letteratura attuale sulla variazione dell'emissività termica di un oggetto tramite il VO_2 si è concentrata in gran parte sul notevole cambiamento delle proprietà ottiche nell'infrarosso tra gli stati estremi della fase di transizione, completamente isolante e completamente metallico. Un campo di notevole applicazione del biossido di vanadio è quello degli smart radiator devices

(SRD), ovvero della dissipazione del calore nei velivoli aerospaziali. Essendo in ambito spaziale l'irraggiamento l'unica forma di dissipazione esterna del calore, la variazione dell'emittanza con la temperatura per le strutture di SRD basate sul VO₂ nell'intervallo del medio infrarosso (MIR) deve essere appropriata: bassa emissione (ϵ_L) a basse temperature per meglio mantenere il calore ed emissione elevata (ϵ_H) a temperature elevate per dissipare l'ulteriore calore inutile. Tale ultimo requisito, ad esempio, va invertito in talune applicazioni sensoristiche all'infrarosso per fini militari. In questo ambito in molte situazioni si richiede di camuffare un target caldo che generalmente si trova ad operare in un ambiente più freddo, e la manipolazione dell'emissività è spesso una soluzione più efficiente rispetto a quella della modulazione della temperatura [5].

La caratterizzazione radiometrica messa in atto e qui descritta ha riguardato pertanto lo studio della transizione di fase di strutture a base di biossido di vanadio nell'intervallo del medio infrarosso, od in sottointervalli, dello spettro elettromagnetico dal punto di vista delle proprietà emissive col fine di poter valutare l'utilizzo di questo materiale in differenti ambiti, come ad esempio quello aerospaziale o militare.

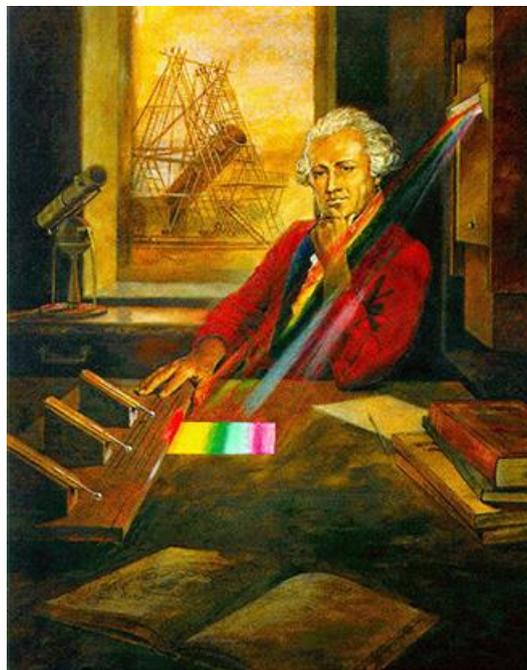
1. Dalla scoperta di Herschel alla radiazione “infrarossa”

1.1 L’esperienza di Herschel



Il fisico William Herschel

L’astronomo e fisico Sir Frederick William Herschel (1738 – 1822) scoprì l’infrarosso nel 1800. Avendo costruito da solo il proprio telescopio, aveva una certa familiarità con lenti e specchi. Partendo dalla considerazione che la luce del sole è composta da tutti i colori dello spettro e che, allo stesso tempo, rappresenta una fonte di calore, Herschel cercò di scoprire quali fossero i colori responsabili del surriscaldamento degli oggetti. L’astronomo ideò un esperimento, utilizzando un prisma, del cartone e alcuni termometri a mercurio con il bulbo dipinto di nero, per misurare le temperature dei diversi colori. Herschel osservò un aumento della temperatura mentre spostava il termometro dal viola al rosso, nell’arcobaleno creato dalla luce del sole che passava attraverso il prisma. Alla fine, Herschel scoprì che le temperature più elevate corrispondevano alla zona oltre il colore rosso. La radiazione che causava tale surriscaldamento non risultava visibile; l’astronomo chiamò la radiazione invisibile “raggi calorifici”. Oggi, tale radiazione viene chiamata *infrarosso*.



L’astronomo e fisico William Herschel impegnato nel suo esperimento, con sullo sfondo il telescopio costruito da lui stesso, raffigurato in una pittura ad olio da Ken Hodges (1926-2011)

1.2 Lo spettro e le bande della radiazione infrarossa

La radiazione infrarossa (IR) è la radiazione elettromagnetica con banda di frequenza dello spettro elettromagnetico inferiore a quella della luce visibile, ma maggiore di quella delle onde radio, ovvero avente lunghezza d'onda compresa tra 700 nm e 1mm, anche se le lunghezze d'onda tra 100 μm e 1 mm vengono associate alla banda dei terahertz, oggi di notevole interesse (Fig. 1). Viene spesso associata con i concetti di *calore* e *radiazione termica*, poiché ogni oggetto con temperatura superiore allo zero assoluto (0 K) emette spontaneamente radiazione in questa zona dello spettro elettromagnetico.

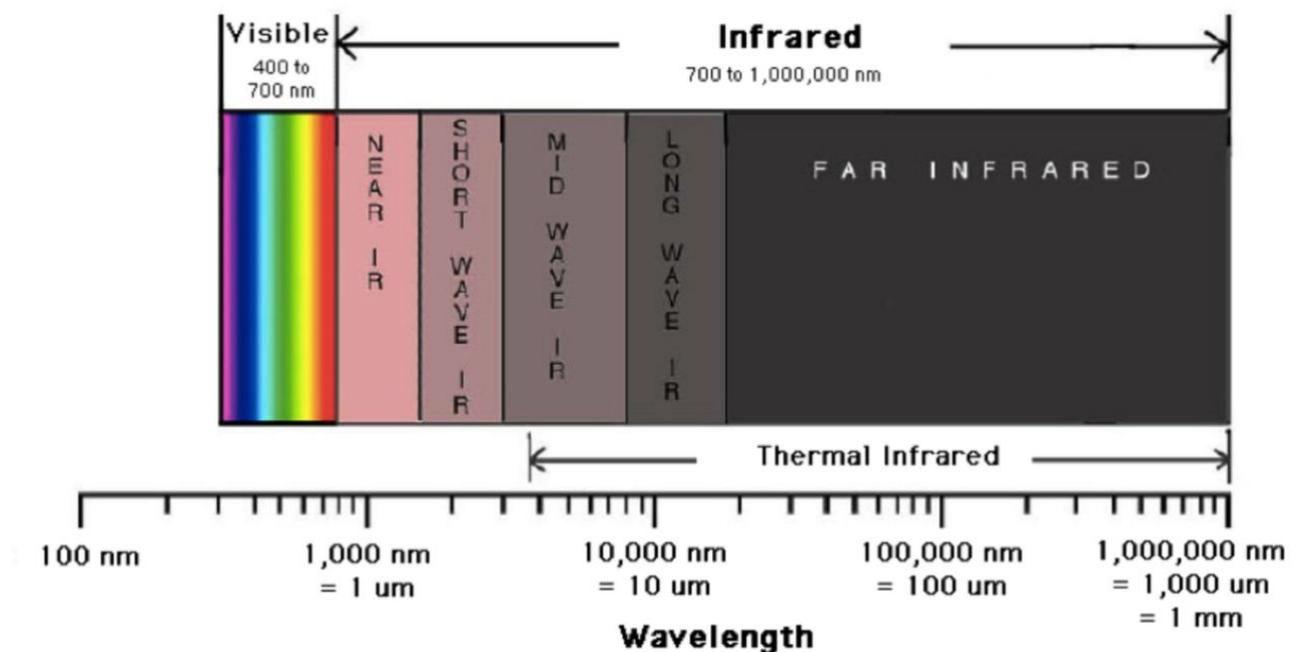


Fig. 1 Suddivisione in bande spettrali della regione dell'infrarosso dello spettro elettromagnetico

Data la vastità dello spettro infrarosso e la molteplicità di utilizzi delle radiazioni collocate in vari punti al suo interno, sono state sviluppate diverse classificazioni in ulteriori sottoregioni. Sfortunatamente non esiste un unico standard (un esempio è lo standard DIN/CIE) riconosciuto per queste bande, ma più convenzioni settoriali, nate in differenti campi di ricerca e dell'ingegneria per suddividere le regioni collegate a diverse classi di fenomeni nella branca di volta in volta interessata. Un'indicazione importante sulla scelta e sulla classificazione delle bande per la regione dello spettro elettromagnetico dell'infrarosso proviene dalla capacità trasmissiva dell'atmosfera terrestre alle lunghezze d'onda della radiazione infrarossa, rappresentata in Fig. 2.

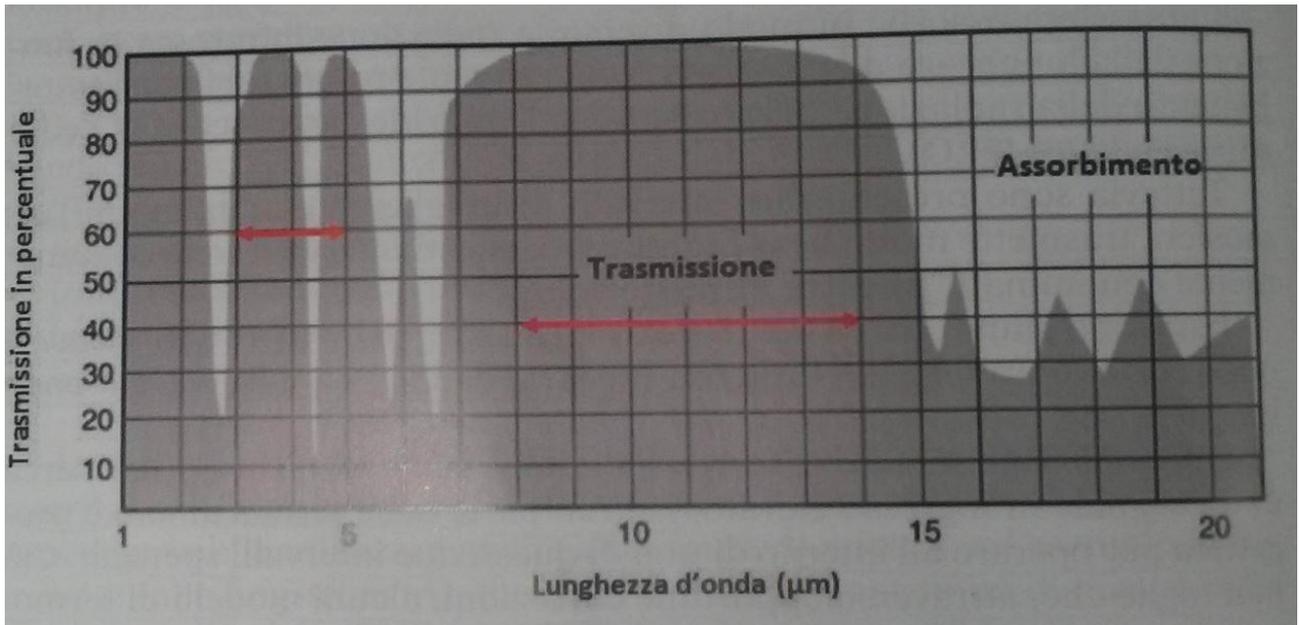


Fig. 2 Trasmissività nell'infrarosso di 300 m di atmosfera al 50% di umidità ed alla temperatura di 25 °C al livello del mare; i segmenti rossi indicano le due finestre maggiormente utilizzate nelle applicazioni della termografia e del telerilevamento termico (Lanzoni, 2014 [6])

In questo lavoro di ricerca è stata presa in considerazione la suddivisione in bande della radiazione infrarossa specificata in Tab. 1.

Nome Banda	Banda (μm)
NIR (<i>Near InfraRed</i>)	0.7 – 2.5
SWIR (<i>Short Wave InfraRed</i>)	2.5 - 5
MWIR (<i>Mid Wave InfraRed</i>)	5 - 8
LWIR (<i>Long Wave InfraRed</i>)	8 – 12 8 – 14
FIR (<i>Far InfraRed</i>)	15 - 100

MIR (<i>Mid InfraRed</i>)

Tab. 1 Classificazione delle bande per la regione dell'infrarosso dello spettro elettromagnetico

In linea con questa scelta sono stati selezionati gli strumenti di rivelazione disponibili in commercio (v. paragrafo 5.1.4), e le bande spettrali della regione dell'infrarosso utilizzate sono state tre e così denominate:

- **SWIR**, 2.5 – 5 μm ;
- **MIR**, 2 – 12 μm ;
- **LWIR**, 8 – 12 μm .

2. Le leggi della radiazione, la radiometria e le grandezze radiometriche

2.1 Le leggi della radiazione

Le leggi fondamentali della radiazione che interessano l'aspetto quantitativo delle tecniche di Radiometria sono soltanto quattro [7], ma di capitale importanza; per la loro determinazione sono stati coinvolti i massimi fisici europei del secolo scorso (Michael I. Mishchenko, 2014 [8]). Esse sono:

- *Legge di Planck*, che descrive l'andamento della potenza emessa dai corpi in funzione della lunghezza d'onda e della loro temperatura;
- *Legge di Wien*, o legge dello spostamento, che indica il valore della lunghezza d'onda ove l'emissione elettromagnetica è massima per una certa temperatura;
- *Legge di Stefan-Boltzmann*, che fornisce la quantità totale di potenza emessa dai corpi calcolata su tutto lo spettro elettromagnetico in funzione della loro temperatura;
- *Legge di Kirchhoff*, che stabilisce la relazione tra i coefficienti di assorbimento α e di emissione ε .

2.2 Legge di Planck

La legge generale dell'emissione elettromagnetica fu enunciata dal fisico Max Planck nel dicembre del 1900 dopo decine d'anni di discussioni e di dispute avvenute tra i massimi scienziati dell'epoca. Questa legge è fondamentale in quanto descrive i termini quantitativi le modalità con cui viene prodotta energia elettromagnetica, fenomeno che vale per ogni superficie al di sopra di 0 K, in pratica per tutte le superfici fisiche. La *legge di Planck* permette di calcolare, per unità di superficie e di lunghezza d'onda λ la densità di flusso radiante spettrale M_λ emessa da qualunque corpo, mediante la seguente espressione:

$$M_\lambda = \varepsilon_\lambda \left(\frac{2\pi h c^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda k T}} - 1} \right) \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}] \quad (2.1)$$

dove: $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ [J s] costante di Planck;

$c = 2.99792 \cdot 10^8$ [m s⁻¹] velocità della luce nel vuoto;

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ [J K⁻¹] costante di Boltzmann;

λ [μm] lunghezza d'onda;

T [K] temperatura assoluta espressa in gradi Kelvin;

ε_λ emissività della superficie. Nel caso di un corpo nero questo coefficiente vale 1 per tutto lo spettro.

Data la presenza di alcune costanti la relazione può essere riscritta in forma più semplice come:

$$M_\lambda = \varepsilon_\lambda \left(\frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right) \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}] \quad (2.2)$$

Dove c_1 e c_2 valgono rispettivamente:

$$c_1 = 2\pi h c^2 = 3.7413 \cdot 10^8 \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^4]$$

$$c_2 = \frac{ch}{k} = 1.43878 \cdot 10^4 \quad [\mu\text{m K}]$$

L'equazione di Planck può essere formulata in funzione della frequenza ν anziché della lunghezza d'onda λ . Per questo occorre considerare che il computo della emittanza M_ν in funzione della frequenza va in direzione opposta rispetto a M_λ e cioè:

$$M_\lambda d\lambda = - M_\nu d\nu$$

Inoltre il rapporto tra le variazioni di λ e ν può essere espresso come:

$$\frac{d\lambda}{d\nu} = -\frac{c}{\nu^2}$$

A questo punto operando, operando le opportune sostituzioni si ottiene:

$$M_\nu = \varepsilon_\nu \frac{c_1 \nu^3}{c^4 (e^{\frac{c_2 \nu}{cT}} - 1)} \quad [\text{W m}^{-2} \text{ Hz}^{-1}] \quad (2.3)$$

La rappresentazione grafica della legge di Planck, parametrica rispetto alla temperatura e alla lunghezza d'onda, oppure alla frequenza, ha l'andamento che si osserva in Fig. 3 dove le curve rappresentano esempi di superfici di corpo nero, e quindi con $\varepsilon_\lambda = 1$, a diverse temperature T .

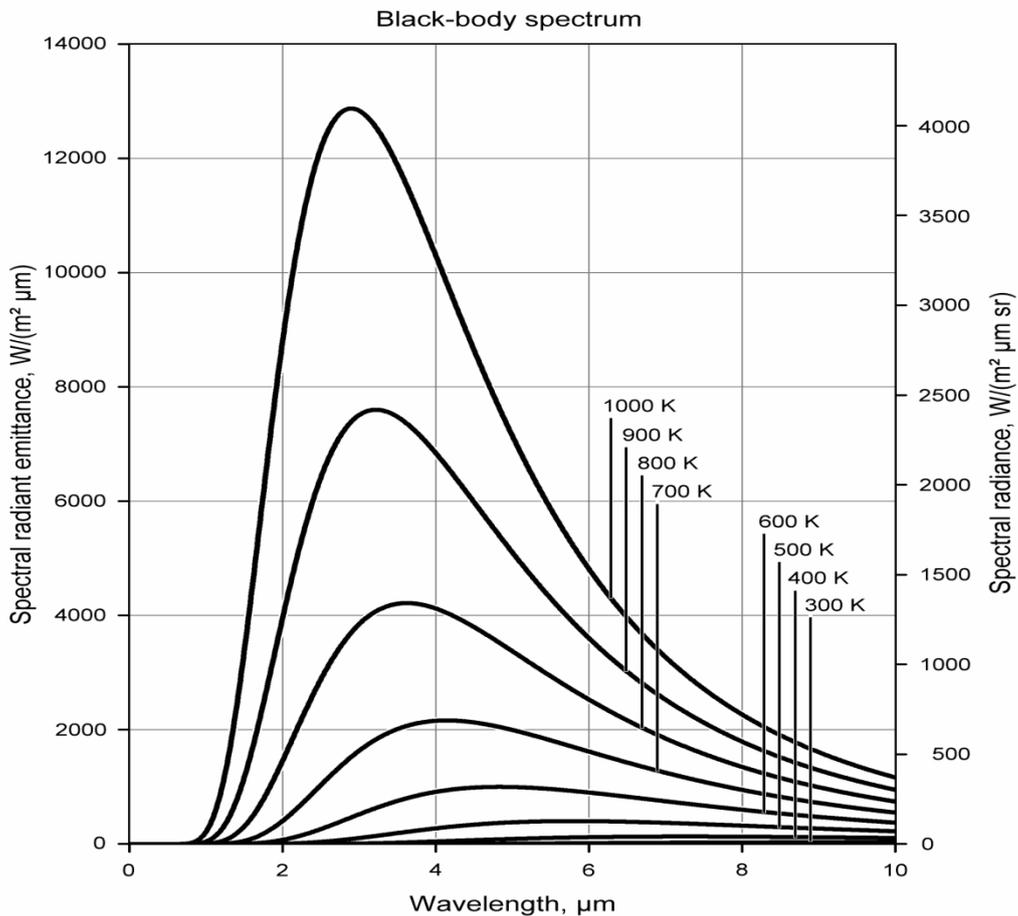


Fig. 3 Rappresentazione dell'equazione di Planck per alcuni esempi di corpo nero. Come si vede si tratta di una famiglia di curve che risente molto delle variazioni di temperatura e della lunghezza d'onda

Per conoscere la potenza emessa la potenza emessa dalla superficie di un corpo qualsiasi, in un certo intervallo di lunghezze d'onda $\lambda_1 - \lambda_2$ è sufficiente integrare l'equazione nell'intervallo prescelto.

L'espressione risultante è:

$$M_{\lambda_1 - \lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_{\lambda} \left(\frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right) d\lambda \quad [\text{W m}^{-2}] \quad (2.4)$$

dove le grandezze sono lo stesse che nelle relazioni precedenti. Nel caso l'emissività ε_{λ} possa essere considerata costante, l'emittanza dipenderà soltanto dalla lunghezza d'onda λ e dalla temperatura T . Per esempio considerando, il Sole come un corpo nero ad una temperatura di 6000 K, nell'intervallo di massima emissione, esso emette $32.90 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}$. La Terra, invece, considerata come una superficie di corpo nero con una temperatura media di 300 K, nell'intervallo di massima emissione 9 – 11 μm (banda dell'infrarosso termico) emette 61.88 Wm^{-2} . Nello stesso intervallo, pur essendo di importanza decisamente inferiore a quello del visibile, il Sole emette comunque ben $28.50 \times 10^3 \text{ Wm}^{-2}$.

Prima della formulazione della legge di Planck, due altre leggi della radiazione erano state derivate basandosi sui concetti della fisica classica: quella di Rayleigh-Jeans e quella di Wien. Ovviamente queste relazioni restano valide nei confronti di quella di Planck anche se soltanto per determinare regioni dello spettro elettromagnetico; in particolare, la prima è valida quando le lunghezze d'onda sono decisamente maggiori rispetto ai valori delle temperature mentre la seconda, al contrario, vale per le lunghezze d'onda più corte e temperature più basse.

La legge di *Rayleigh-Jeans* esprime la seguente relazione:

$$M_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \left(\frac{K_1 T}{\lambda^4} \right) \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}]$$

mentre quella di *Wien* equivale a:

$$M_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \left(\frac{K_2}{\lambda^5 e^{\frac{K_2}{\lambda T}}} \right) \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}]$$

dove K_1 e K_2 sono due costanti con dimensioni opportune.

Le due relazioni possono ovviamente essere derivate da quella generale di Planck, espressa in funzione di λ dove, sostituendo opportunamente il termine di potenza al denominatore in funzione della frequenza ν , si ha:

$$M_\lambda = \varepsilon_\lambda \left(\frac{2\pi h c^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}] \quad (2.5)$$

Nel caso in cui il numeratore dell'esponente risulti molto minore del denominatore, cioè $h\nu \ll kT$, e quindi $\nu \ll kT/h$, ovvero nel caso in cui si osservano superfici poste a temperatura ambiente intorno ai 300 K e a frequenze inferiori ai 600 GHz (cioè per $\lambda > 0.5$ mm), si avrà la corrispondenza seguente:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

per cui sostituendo in maniera opportuna, la (2.5) si trasforma nella legge della radiazione di Rayleigh-Jeans:

$$M_\lambda = \varepsilon_\lambda (2\pi k c \lambda^{-4}) T \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}]$$

che è una relazione semplificata della legge della radiazione di Planck valida, ad esempio, per la regione delle microonde.

Al contrario, quando il numeratore dell'esponente risulti molto maggiore del denominatore, cioè

$h\nu \gg kT$, e quindi $\nu \gg kT/h$, cioè il caso in cui si osservano superfici poste a temperatura ambiente intorno ai 300 K e a frequenze superiori ai 600 GHz (cioè per $\lambda < 0.5$ mm), si avrà la semplificazione seguente:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 = e^{\frac{h\nu}{kT}}$$

per cui sostituendo in maniera opportuna, la (2.5) si trasforma nella legge della radiazione di Wien:

$$M_\lambda = \varepsilon_\lambda \left(\frac{2\pi h c^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{ch}{\lambda kT}}} \right) \quad [\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}]$$

che è una relazione semplificata della legge della radiazione di Planck valida, ad esempio, per la regione del visibile e dell'infrarosso.

2.3 Legge di Wien

Un'altra legge di estrema utilità per la Radiometria è quella enunciata da Wien nel 1893. Essa dice che la lunghezza d'onda λ_{max} corrispondente al massimo di emissione elettromagnetica di una superficie di corpo nero decresce al crescere della temperatura T . La sua espressione analitica può essere ottenuta ponendo $\epsilon_\lambda = 1$ ed uguagliando a zero la derivata prima in λ dell'equazione di Planck (2.1). In tal modo si ha:

$$M'_\lambda = \frac{\left[-5\lambda^{-6} \left(\frac{c_2}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right) \right] - \left[-e^{\frac{c_2}{\lambda T}} \cdot \frac{c_2 T}{\lambda^2 T^2} \right] \cdot \lambda^{-5}}{\left(\frac{c_2}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right)^2} = \frac{-5\lambda^{-6}}{\left(\frac{c_2}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right)} + \frac{\lambda^{-6}}{\left(\frac{c_2}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right)^2} \cdot \frac{c_2}{\lambda T} \cdot e^{\frac{c_2}{\lambda T}}$$

Ponendo ora la derivata prima M'_λ uguale a zero si ottiene:

$$0 = -5 + \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}}{\left(\frac{c_2}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \right)} \cdot \frac{c_2}{\lambda T}$$

la quale, sostituendo con $\frac{c_2}{\lambda T} = y$, diventa:

$$0 = -5 + \frac{e^y}{(e^y - 1)} \cdot y \quad \text{da cui:} \quad y = -5e^{-y} + 5.$$

L'ultima equazione corrisponde alla funzione inversa di Lambert, nella forma:

$$W'(x) = -x \cdot e^{-y} + x$$

dove $x = 5$. Questa funzione tende al valore di x per valori molto grandi di y per cui il primo addendo tende ad annullarsi. Quindi per risolvere l'equazione si procede per approssimazioni successive partendo dalla condizione in cui $y \rightarrow x$ fino a trovare il valore per cui $W'(x) = y = x$. Lo sviluppo per $x = 5$ si risolve per $y = 4.9651142317442800$.

In questo modo, tornando alle condizioni poste, si ha:

$$y = \frac{c_2}{\lambda_{max} T} = 4.96511 \dots \quad \text{da cui} \quad \lambda_{max} = \frac{14387.8}{4.96511 \dots} \cdot \frac{1}{T} = \frac{2897.7782 \dots}{T}$$

approssimando all'unità si ottiene la relazione definitiva nota come *legge di Wien*:

$$\lambda_{max} = \frac{2898}{T} \quad [\mu\text{m}]$$

appare evidente come la funzione λ_{max} abbia l'andamento di un ramo d'iperbole. Per il Sole, ad esempio, assunto come una superficie con una temperatura apparente di corpo nero di circa 6000 K,

il massimo di emissione si trova attorno a $0.5 \mu\text{m}$ (luce giallo-verde), mentre corpi a temperatura ambiente, attorno ai 300 K, emettono preferenzialmente attorno ai 10 micron. Da questa legge consegue la scelta delle lunghezze d'onda e degli strumenti di rilevamento più opportuni da impiegare per le misure radiometriche, a seconda della temperatura T delle superfici oggetto di studio.

2.4 Legge di Stefan-Boltzmann

Al fine di conoscere l'emittanza complessiva M di una superficie fisica su tutto lo spettro elettromagnetico, basta integrare la relazione (2.1) su tutte le lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico, da zero a infinito. Per opportunità di calcolo è preferibile effettuare l'operazione di integrazione sull'equazione di Planck espressa in termini di frequenze ν , partendo dalla relazione (2.3):

$$M_\nu = \int_0^\infty \varepsilon_\nu M_\nu d\nu = \int_0^\infty \varepsilon_\nu \frac{c_1 \nu^3}{c^4 (e^{\frac{c_2 \nu}{cT}} - 1)} d\nu \quad [\text{W m}^{-2}]$$

Supponendo ε_ν costante sull'intero spettro e sostituendo opportunamente con una variabile di comodo x :

$$x = \frac{c_2 \nu}{cT} \quad \text{e quindi} \quad dx = \frac{c_2}{cT} d\nu$$

si ottiene:

$$M_{cg} = \frac{\varepsilon c_1 T^4}{c_2^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad [\text{W m}^{-2}]$$

dove l'integrale che appare nella formula, corrispondente alla funzione di Riemann per $n = 3$, equivale a $\pi^4/15$. Da ciò si ha che:

$$M_{cg} = \frac{\varepsilon c_1 \pi^4}{15 c_2^4} T^4 = \varepsilon \sigma T^4 \quad [\text{W m}^{-2}] \quad (2.6)$$

dove M_{cg} indica l'emittanza di un corpo grigio. Questa relazione è nota come *legge di Stefan-Boltzmann*, dove:

$$\sigma = \frac{c_1 \pi^4}{15 c_2^4} = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8} \quad [\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}]$$

è definita come l'omonima costante.

Dalla relazione di Stefan-Boltzmann si ricava che l'emissione di energia da una superficie qualsiasi, computata su tutto l'intervallo dello spettro elettromagnetico, risulta dipendere dalla quarta potenza della temperatura assoluta T e dal valore di emissività ε della superficie e ha un andamento esponenziale come mostrato nel diagramma di figura (Fig. 4).

Per i corpi reali di fatto l'emissività varia con la lunghezza d'onda, per cui la (2.6) a tutti gli effetti va riscritta come segue:

$$M_{cr} = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} M_{\lambda} d\lambda = \sigma T^4 \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} d\lambda \quad [\text{W m}^{-2}] \quad (2.7)$$

dove M_{cr} indica l'emittanza di un corpo reale.

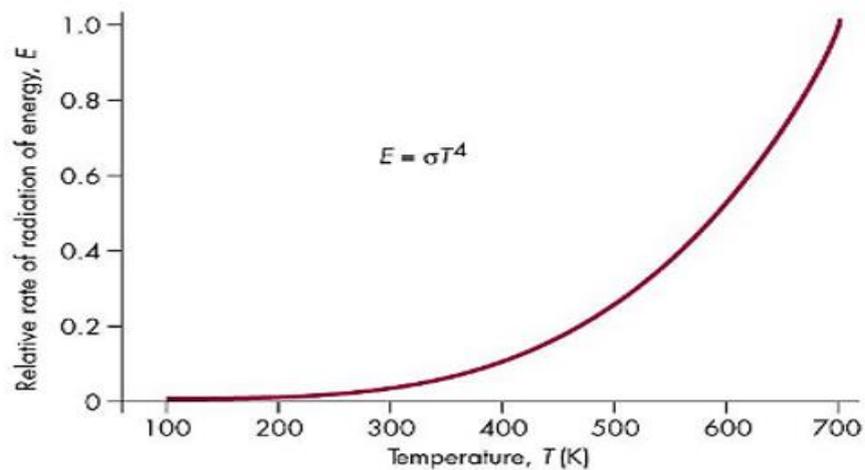


Fig. 4 Dipendenza dell'energia emessa da un corpo nero dalla temperatura assoluta in accordo alla legge di Stefan-Boltzmann

2.5 Legge di Kirchhoff

Quando la radiazione elettromagnetica colpisce una superficie qualunque sono possibili tre meccanismi di interazione: una parte del flusso radiante incidente Φ_i viene riflessa Φ_r , una parte viene assorbita Φ_a , e infine la restante viene trasmessa Φ_t . Per il principio di conservazione dell'energia si avrà:

$$\Phi_r + \Phi_a + \Phi_t = \Phi_i$$

da cui, normalizzando rispetto all'energia incidente Φ_i si ottiene:

$$\frac{\Phi_r}{\Phi_i} + \frac{\Phi_a}{\Phi_i} + \frac{\Phi_t}{\Phi_i} = 1$$

I tre rapporti rispetto al flusso radiante incidente Φ_i dipendono strettamente dalla natura fisica delle superfici e dalle caratteristiche di rugosità e possono essere definiti come:

coefficiente di riflessione o *riflettività* $\rho = \frac{\Phi_r}{\Phi_i}$

coefficiente di assorbimento o *assorbività* $\alpha = \frac{\Phi_a}{\Phi_i}$

coefficiente di trasmissione o *trasmittività* $\tau = \frac{\Phi_t}{\Phi_i}$

esprimibili nella seguente relazione generale:

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad \text{con} \quad \begin{cases} 0 \leq \alpha \leq 1 \\ 0 \leq \rho \leq 1 \\ 0 \leq \tau \leq 1 \end{cases}$$

Questi tre coefficienti variano in funzione della natura chimico-fisica delle superfici e in funzione del loro grado di rugosità o di lucidatura. Per esempio, una superficie bianca e uno specchio hanno entrambi $\rho = 1$, ma appaiono diversi per motivi di geometria della riflessione, mentre dipendono poco dalla temperatura delle superfici, fino a quando cioè, per effetto della temperatura, non si modificano le caratteristiche chimico-fisiche o la rugosità delle superfici stesse. I valori assunti da questi coefficienti dipendono soprattutto dalla lunghezza d'onda presa in considerazione per cui una superficie molto riflettente nella banda del visibile può non esserlo nella banda dell'infrarosso, e viceversa.

Applicando il concetto che un buon assorbitore è anche un buon emettitore (o radiatore), la relazione sopra esposta può anche essere riscritta come:

$$\varepsilon = 1 - \rho - \tau$$

che è una delle forme per esprimere la *legge di Kirchhoff*.

Occorre tuttavia osservare che per i corpi reali, che non sono né corpi neri né corpi grigi, è sempre necessario tenere conto della dipendenza dei loro coefficienti specifici dalla lunghezza d'onda.

L'equazione generale diventa:

$$\frac{M_{cr\lambda}}{M_\lambda} = \varepsilon_\lambda = 1 - \rho_\lambda - \tau_\lambda = \alpha_\lambda$$

Al fine di comprendere meglio il rapporto fra corpi neri e corpi reali e le loro interazioni di base, si immagini una superficie naturale qualunque posta alla temperatura ambiente di 300 K. Come è intuitivo questa superficie sarà soggetta ad una serie di interazioni e i processi radiativi che la interessano in sostanza possono essere sintetizzati come segue:

- la superficie emette naturalmente energia elettromagnetica, in accordo alla legge di Planck e in relazione alla sua capacità specifica di emissività spettrale ε_λ ;
- in base alla sua temperatura assoluta T e alla legge di Wien il valore massimo del suo spettro di emittanza sarà intorno ai 10 μm di lunghezza d'onda, più precisamente 9.66 μm quindi nella regione dell'infrarosso termico;
- gli altri corpi vicini sono a loro volta sorgenti di energia, sia come radiatori naturali sia come riflettori rispetto all'energia proveniente da altre sorgenti;
- la superficie è interessata da tali flussi di irradianza e potrà mostrare comportamenti conseguenti diversi in termini di assorbimento, trasmissione e riflessione.

2.6 Radiometria e grandezze radiometriche

Le misure della radiazione elettromagnetica, emessa oppure riflessa dalla superficie di un corpo o trasmessa attraverso un mezzo ed eseguite dai sensori, dipendono da quattro fattori:

- il tempo Δt necessario per catturare la quantità finita di radiazione, detto anche tempo di integrazione del sensore. Maggiore il tempo di integrazione, maggiore la quantità di radiazione raccolta
- l'area ΔA della porzione di superficie inquadrata dal sensore. Maggiore la dimensione dell'area osservata, maggiore la quantità di radiazione raccolta
- l'angolo solido $\Delta \omega$ entro il quale il sensore raccoglie la radiazione, detto anche apertura del sensore. Più ampio è l'angolo, maggiore la quantità di radiazione raccolta
- l'intervallo spettrale $\Delta \lambda$ di funzionamento del sensore, detto anche banda spettrale. Più ampia è la banda spettrale, maggiore ancora una volta la quantità di radiazione raccolta dal sensore.

È necessario quindi definire le grandezze fisiche relative alle misure della radiazione elettromagnetica, per cui si parlerà di *grandezze radiometriche e radiometria*.

Energia radiante

La grandezza radiometrica fondamentale è l'*energia radiante* Q , cioè l'energia trasportata dalle onde elettromagnetiche, detta anche *radiazione elettromagnetica*. La teoria quantistica, che descrive le interazioni a livello molecolare e atomico, dimostra che i trasferimenti di energia non sono di tipo continuo, ma avvengono per quantità discrete sotto forma di *quanti*, o *fotoni*, la cui energia elementare q è data dalla relazione:

$$q = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{J}]$$

dove h è la costante di Planck ($h = 6.6256 \times 10^{-34}$ joule sec) detta anche *quanto d'azione*.

Dalla relazione precedente risulta evidente che la quantità di energia trasportata dai fotoni è legata in maniera inversa alla lunghezza d'onda per cui le radiazioni ad onde corte risultano più energetiche di quelle ad onde lunghe, come ad esempio i raggi γ o X rispetto all'infrarosso.

L'energia complessiva Q di un fascio radiante o di un singolo raggio risulta quindi dipendere dal numero n di fotoni e dalla miscela spettrale di cui è composto o numero di frequenze ν_i presenti, secondo la relazione:

$$Q = \sum_i^n q_i = \sum_i^n h\nu_i \quad [\text{J}]$$

L'energia soprattutto in campo strumentale, viene anche espressa in termini di prodotto tra la potenza per il tempo di acquisizione e quindi in termini di watt per secondo [Ws].

Flusso radiante

Denominato Φ , il *flusso radiante* è la quantità di energia radiante Q trasferita da una superficie o da un punto ad un'altra superficie nell'unità di tempo. Si tratta quindi di una potenza e si misura in watt [W]:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \quad [\text{W}]$$

Il flusso radiante Φ esprime quindi la variazione di energia nel tempo.

La grandezza fisica che si registra è di fatto un'energia e non una potenza, nella pratica però risulta conveniente riferirsi al flusso radiante Φ perché l'integrazione nel tempo è una funzione più della sensibilità del sensore che della quantità misurata. Occorre osservare inoltre che nei sistemi di rilevamento l'integrazione nel tempo è tenuta costante, e quindi le differenze da punto a punto sono dovute essenzialmente a cambiamenti del flusso radiante registrato.

Intensità radiante

Denominata I , l'intensità di flusso radiante, o semplicemente *intensità radiante*, è il flusso radiante $d\Phi$ uscente da una sorgente per unità di angolo solido $d\omega$ secondo una certa direzione e si esprime in watt allo steradiano [Wsr^{-1}].

$$I = \frac{d\Phi}{d\omega} \quad [\text{Wsr}^{-1}]$$

Densità di flusso radiante

La *densità di flusso radiante* equivale al rapporto tra il flusso radiante $d\Phi$ e l'area della superficie interessata dA e si misura in watt al metro quadrato [Wm^{-2}]. A seconda che il flusso radiante esca da una superficie oppure incida su di essa, questo viene indicato con due nomi diversi, *exitanza* o

irradianza, pur trattandosi sempre della stessa grandezza fisica. L' *exitanza* si indica con il simbolo M e si esprime come:

$$M = \frac{d\Phi_{uscende}}{dA} \quad [\text{Wm}^{-2}]$$

Mentre l'*irradianza* si indica con il simbolo E secondo la relazione:

$$E = \frac{d\Phi_{incidente}}{dA} \quad [\text{Wm}^{-2}]$$

Nel caso dell'*exitanza* M , questa può essere ulteriormente specificata come *emittanza* oppure *exitanza riflessa* a seconda se essa si riferisce rispettivamente soltanto alla componente emessa oppure riflessa dalla densità di flusso uscente dalla superficie studiata.

Radianza

La *radianza* L è il valore del flusso radiante $d\Phi$ per unità di superficie dA e di angolo solido $d\omega$ secondo una certa direzione e misurata su un piano ortogonale a tale direzione:

$$L = \frac{d\left(\frac{d\Phi}{dA \cos \theta}\right)}{d\omega} = \frac{d^2\Phi}{dA \cos \theta d\omega} \quad [\text{Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}]$$

dove θ è l'angolo tra la direzione di osservazione e la normale alla superficie interessata. Il concetto di radianza è quindi legato alla geometria dell'osservazione e alle caratteristiche strumentali.

Quando si vuole rendere esplicita la dipendenza delle grandezze radiometriche dalla lunghezza d'onda λ , in questi casi le stesse grandezze saranno completate dalla specifica *spettrale*.

2.7 Dimostrazione del teorema di Kirchhoff

La dimostrazione della identità tra il coefficiente di emissione ε e quello di assorbimento α , teorizzata da Kirchhoff e implicita nell'equazione di conservazione dell'energia, è ottenibile considerando lo scambio radiativo tra due superfici. A tal fine si considerino due superfici isoterme S_1 e S_2 , rispettivamente di corpo nero e di corpo reale. Per definizione le due radianze si diversificheranno quindi nei loro contenuti; in particolare, mentre dalla superficie dA_1 diparte una radianza uscente L_1 esclusivamente di tipo emesso L_{1em} , da dA_2 esce una radianza L_2 che risulta composta dalla somma della radianza emessa L_{2em} e L_{2rif} , quest'ultima dovuta alla porzione di radianza proveniente dalla superficie di corpo nero S_1 e riflessa dalla superficie S_2 .

In sostanza si ha:

$$L_1 = L_{1em}$$

$$L_2 = L_{2em} + L_{2rif} = L_{2em} + \rho L_{1em}$$

dove ρ indica il coefficiente di riflessione della superficie S_2 . In condizioni di equilibrio, le due aree dA_1 e dA_2 scambiano lo stesso flusso radiante e anche le radianze L_1 ed L_2 nei due versi si equivalgono, come dimostrato da Nicodemus nel 1976 [9, 10]. Considerando che, per corpi opachi, $\rho = (1 - \alpha)$ si avrà:

$$L_{1em} = L_{2em} + (1 - \alpha)L_{1em} = L_{2em} + L_{1em} - \alpha L_{1em}$$

da cui:

$$\alpha = \frac{L_{2em}}{L_{1em}}$$

Poiché, per definizione, l'emissività $\varepsilon = \frac{L_{reale}}{L_{cn}} = \frac{L_{2em}}{L_{1em}}$, si conclude che:

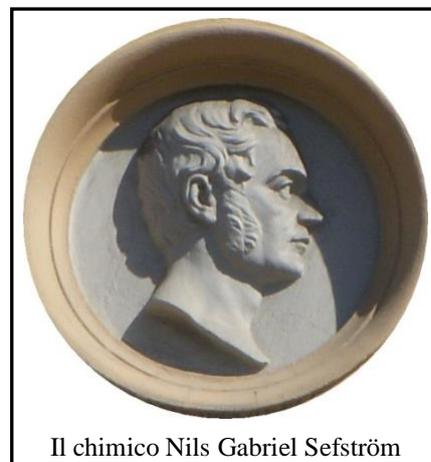
$$\boxed{\alpha = \varepsilon}$$

Questa uguaglianza è di estrema importanza per tutti i fenomeni radiativi e in particolare dimostra l'equivalenza fra le caratteristiche assorbenti ed emittenti dei corpi: per cui un buon assorbitore sarà sempre un buon emettitore (o radiatore) e viceversa.

3. Il Biossido di Vanadio

3.1 La scoperta del vanadio

Il vanadio fu scoperto a Città del Messico nel 1801, dallo spagnolo mineralogista Andrés Manuel Del Rio, in un minerale del piombo; inizialmente lo stesso Del Rio lo classificò come un sale del piombo e non come elemento chimico. Solo nel 1830 il chimico svedese Nils Gabriel Sefström (1787 – 1845) lo riconobbe ufficialmente come un nuovo elemento e gli assegnò il nome di *vanadio* da quello di *Vanadis*, la dea scandinava della bellezza, per via dei molteplici colori dei composti chimici formati dall'elemento; infine nel 1869 l'inglese Roscoe preparò per la prima volta il metallo riducendo il cloruro di vanadio con idrogeno.



3.2 Generalità e applicazioni

Il vanadio, il cui simbolo è V, è l'elemento chimico di numero atomico 23, appartenente al gruppo dei metalli di transizione della tavola periodica. Si tratta di un metallo grigio argenteo, duttile e malleabile. Grazie alla formazione spontanea di un film protettivo di ossido, a temperatura ambiente è molto stabile e resistente alla corrosione da parte di acqua, basi e acidi non ossidanti; si scioglie invece negli acidi solforico, nitrico e fluoridrico. In natura il vanadio costituisce circa lo 0,01 % della crosta terrestre, ma non lo si trova puro, bensì in composti corrispondenti ai suoi stati di ossidazione +3, +4 e +5. È diffuso in basse concentrazioni in quasi tutte le rocce magmatiche, in molti minerali del ferro e del titanio (con cui forma leghe o composti ben definiti), dell'uranio, del magnesio, del piombo e in altri elementi, come nel petrolio greggio e nel carbone; raramente però è concentrato in depositi che ne contengono più del 2 % circa. Secondo studi effettuati su composti organici, il vanadio, se presente in tracce, sembra essere un elemento essenziale alla vita animale e vegetale; a concentrazioni elevate però presenta una notevole tossicità soprattutto per l'uomo; particolarmente pericoloso è, infatti, il pentossido di vanadio. Come molti altri elementi di transizione, il vanadio forma composti in corrispondenza agli stati di ossidazione +1, +2, +3, +4, +5; tra tutti questi il sistema vanadio-ossigeno è il più complesso. In esso è possibile individuare, accanto a quattro ossidi abbastanza ben definiti (VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅), varie fasi di composizione

intermedia variabile. Il pentossido di vanadio, V_2O_5 , è il più stabile ossido di vanadio nel quale si convertono tutti gli altri per riscaldamento all'aria in opportune condizioni. Come lega ferro-vanadio, il vanadio è utilizzato principalmente come additivo negli acciai, poiché anche in piccole quantità (circa lo 0,1-5%) impartisce, a questi, particolari proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione: grazie alla sua azione disossidante e di stabilizzazione dei carburi; trovano importanti impieghi, soprattutto in campo aeronautico, anche le sue leghe non ferrose, ottenute per esempio con alluminio o titanio. Il vanadio puro trova un limitato utilizzo nei settori aerospaziale e nucleare, mentre alcuni suoi composti (ossidi, sali, alogenuri, alcossidi) hanno impieghi come catalizzatori di processi chimici e come pigmenti nell'industria ceramica e vetraria. Il vanadio ha una buona consistenza ed una piccola sezione d'urto con i neutroni provenienti dalla fissione nucleare, ciò lo rende adatto per l'impiego in applicazioni legate alla produzione di energia nucleare. Inoltre, il vetro rivestito di biossido di vanadio (VO_2) blocca la radiazione infrarossa (ma non la luce visibile) ad alcune specifiche temperature.

3.3 Il biossido di Vanadio: struttura e caratteristiche

Il biossido di vanadio è una sostanza anfotera di colore blu scuro, solubile sia in basi che in acidi non complessanti, ovvero che non portano alla formazione di composti di coordinazione. Si ottiene generalmente tramite riduzione del pentossido di vanadio V_2O_5 . Un metodo classico consiste nella fusione di V_2O_5 con acido ossalico; un altro metodo (il comproporzionamento) coinvolge invece l'ossido di vanadio (III) e l'ossido di vanadio (V) secondo la formula



3.3.1 La struttura

Al variare della temperatura, il biossido di vanadio, presenta strutture diverse tra loro: monoclina per le basse temperature e tetragonale per le alte. Le unità costituenti della struttura cristallina monoclina sono degli ottaedri distorti; tale distorsione è dovuta all'asimmetria della nube elettronica dello ione V^{4+} (al centro dell'ottaedro) che costringe gli ioni O^{2-} a spostarsi (dai vertici dell'ottaedro), avvicinandosi o allontanandosi, secondo l'entità della forza di repulsione esercitata su essi [11]. Tale struttura è caratterizzata inoltre dalla dimerizzazione, ovvero dall'unione, degli atomi di vanadio a coppie (Fig. 5); le varie coppie condividono tra loro due spigoli, formando così catene di ioni V^{4+} (Fig. 6b e Fig. 8b) che però, data l'inclinazione delle coppie rispetto l'asse tetragonale c, non saranno equidistanti tra loro nel reticolo: esisteranno pertanto

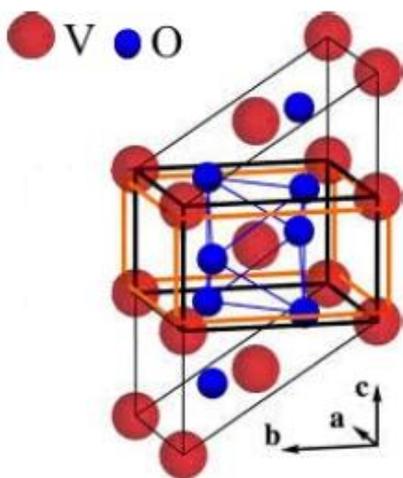


Fig. 5 Cella elementare monoclina; per evidenziare il concetto del raddoppio della cella

distanze V-V corte (all'interno della coppia) e lunghe (tra coppie vicine). Le singole catene sono a loro volta connesse le une alle altre attraverso i vertici degli ottaedri (Fig. 6b). Gli ottaedri delle catene adiacenti sono ruotati di 90° [12].

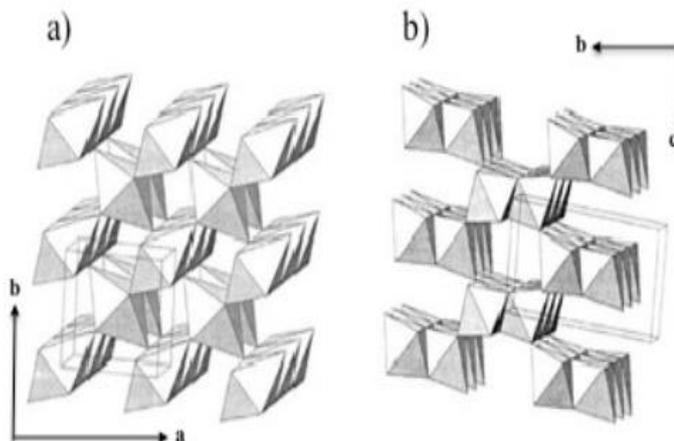


Fig. 6 a) Proiezione della struttura di rutilo e b) della struttura monoclina esibente le due le due orientazioni perpendicolari degli ottaedri

Sopra i 68°C circa, il debole effetto distorcente è disturbato dall'agitazione termica degli atomi, ed i sei ioni O^{2-} ritornano alle posizioni originali dell'ottaedro, che diventa così regolare (Fig. 9). La struttura, dunque, cambia in una di rutilo non distorta nella quale gli atomi di vanadio non sono più disposti a coppia, pertanto le dimensioni della cella elementare si dimezzano, e inoltre gli ioni V^{4+} formano un sistema tetragonale a corpo centrato.

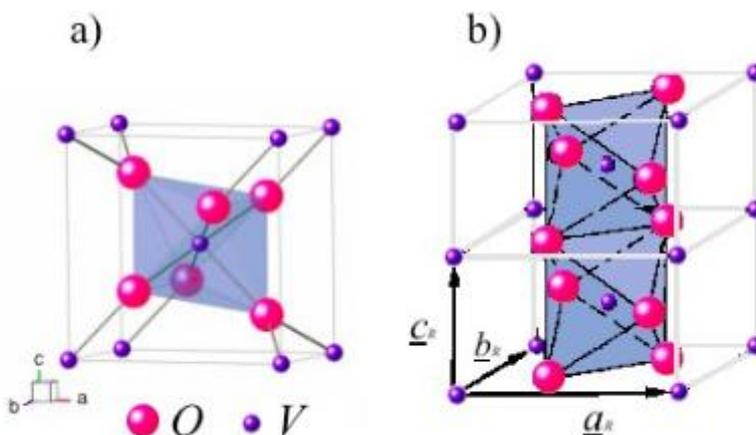


Fig. 7 a) cella elementare della struttura rutilo; b) visualizzazione alternativa delle catene allineate V-V, viene qui evidenziata la connessione tridimensionale tra gli atomi di ossigeno

Gli ottaedri delle singole celle, condividono gli spigoli lungo l'asse c , portando alla formazione di catene V-V allineate che scorrono parallele lungo tale asse (Fig. 8a e Fig. 8b); ciò rende gli elettroni degli orbitali d condivisi da tutti gli atomi di vanadio che si trovano lungo questa direzione, dando luogo a un comportamento metallico della sostanza.

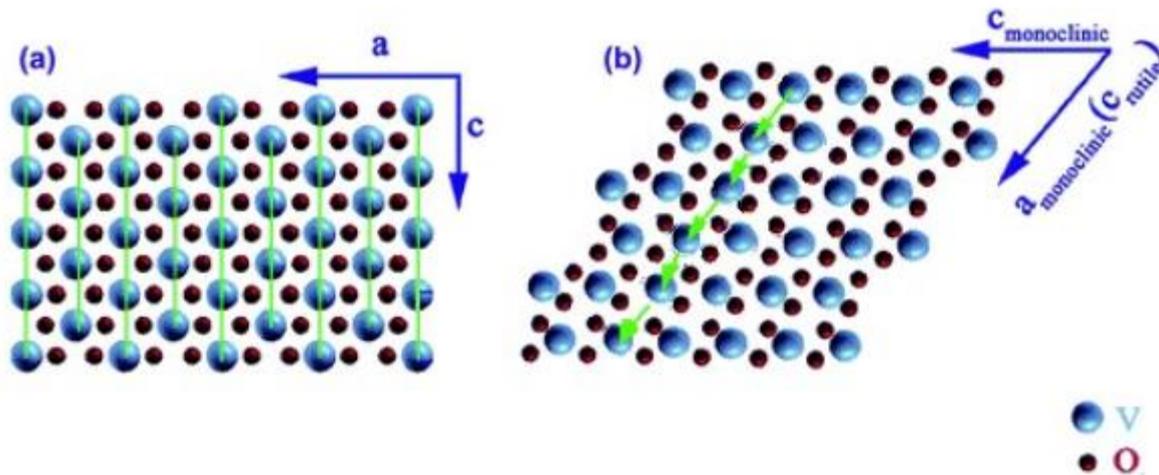


Fig. 8 a) VO₂ tetragonale, le catene V-V sono parallele all'asse c ; b) VO₂ monoclinico, le catene V-V non sono parallele all'asse c a causa della distorsione introdotta nella struttura dalla presenza di distanze diverse tra gli atomi di vanadio

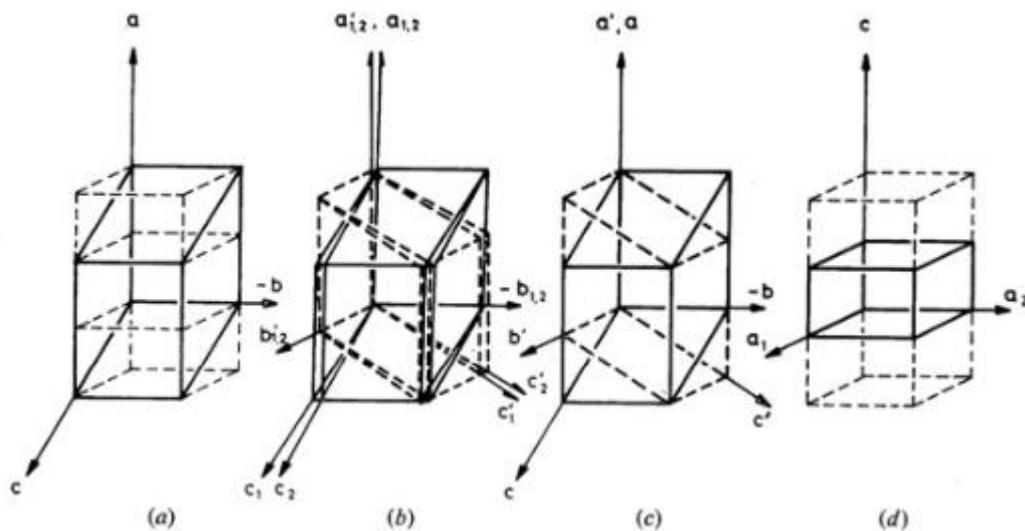


Fig. 9 Rappresentazione schematica dell'evoluzione della struttura del VO₂ all'aumentare della temperatura: a) struttura monoclinica; b) e c) struttura di transizione; d) struttura rutilo

3.3.2 La transizione semiconduttore-metallo e i suoi effetti

Nel 1959 lo studioso F. J. Morin annunciò la scoperta di una transizione semiconduttore-metallo nel biossido di vanadio [13]. La prima descrizione teorica della dinamica di transizione del VO₂ fu invece data da Goodenough [14], il quale spiegò che le proprietà elettriche del materiale erano strettamente collegate alla transizione e cambiavano proprio in funzione di questa. Quando il VO₂ viene scaldato oltre la sua temperatura di transizione di fase, qui indicata con “ T_c ”, la sua struttura cambia da monoclinica a tetragonale in tempi rapidissimi (nell’ordine delle centinaia di femtosecondi). Questo fa avvicinare gli atomi di vanadio fra loro: il legame che si crea fra i due atomi metallici aumenta d’intensità in quanto aumenta l’*overlap* delle funzioni d’onda degli orbitali di legame. In seguito a questa modifica negli orbitali di legame, i livelli energetici cambiano. Quando il VO₂ è nella fase monoclinica semiconduttrice, l’allontanamento degli atomi di vanadio e l’*overlap* dei loro orbitali causano la divisione degli orbitali 3d in due livelli di energia, uno pieno e uno vuoto (in conformità alla struttura elettronica del vanadio: [Ar]3d). Ciò induce un ulteriore distanziamento dei livelli energetici, che porta all’apertura di una *band-gap* di circa 0,7 eV (Fig. 10) [15].

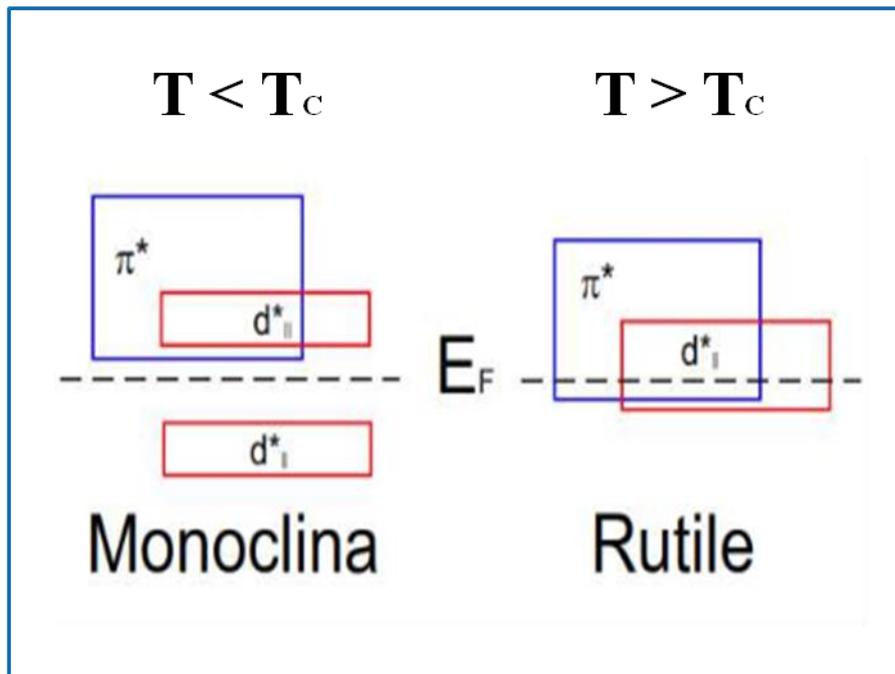


Fig. 10 - La presenza della *gap* spiega il comportamento semiconduttore del VO₂ nella fase monoclinica sotto la temperatura T_c, mentre le bande sopra il livello di Fermi spiegano il suo comportamento metallico nella fase rutile oltre T_c.

Come già accennato, la transizione di fase è accompagnata anche da grandi cambiamenti nelle proprietà elettriche, termiche e ottiche del materiale. L’entità della variazione dipende

strettamente dalle caratteristiche del campione (bulk, film sottile, polvere) e dalle modalità di preparazione dello stesso. Questa variazione è identificata come una transizione di fase del primo ordine. Questo significa che il potenziale elettrochimico, la derivata prima del potenziale di Gibbs, è una funzione della temperatura che presenta una discontinuità in T_C . Possiamo allora descrivere la funzione del potenziale di Gibbs con μ_1 prima della discontinuità e con μ_2 dopo. L'equazione caratteristica per una transizione di fase del primo ordine è quindi:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P \Big|_{T_C} \neq \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P \Big|_{T_C}$$

La variazione del potenziale elettrochimico comporta un cambiamento discontinuo di diverse proprietà fisiche, tra cui la conducibilità e la riflettività, nell'intorno della temperatura critica, e quindi spiega gli effetti discontinui riscontrati.

Al fine di ridurre la temperatura di transizione (Fig. 11) sono state condotte numerose ricerche sull'uso di elementi droganti, ma un abbassamento di tale valore della temperatura può comportare anche una riduzione delle desiderate proprietà elettriche e ottiche [16, 17].

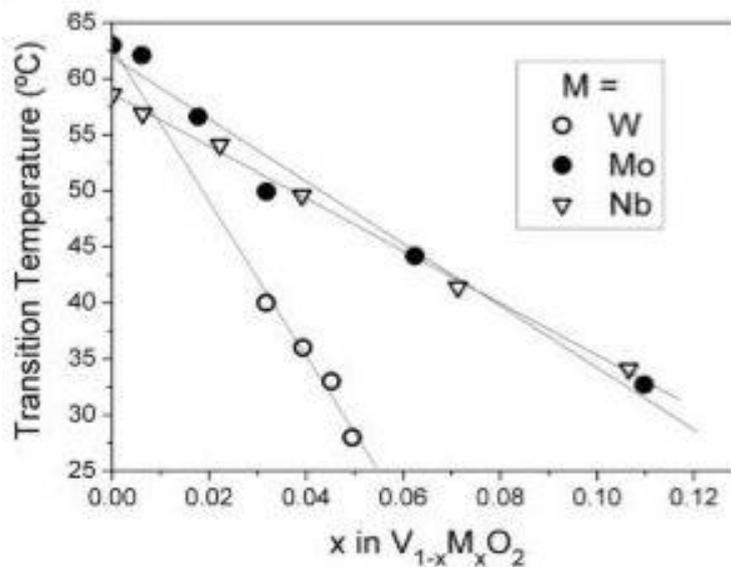


Fig. 11 Relazione tra i contenuti droganti e la temperatura di transizione semiconduttore-metallo

Il biossido di vanadio è pertanto caratterizzato da drastiche variazioni delle proprietà ottiche ed elettriche come, ad esempio, è stato messo in evidenza da Guinneton *et al.* [18] e da Nakano *et al.* [19], i cui risultati vengono mostrati nelle Figure 12 e 13.

Fig. 12 Andamento dell'indice di rifrazione n (a) e del coefficiente di estinzione k (b) del VO₂ nell'intervallo 2,5 – 15 μm alle temperature di 300 K (semiconduttore) e 380 K (metallo)

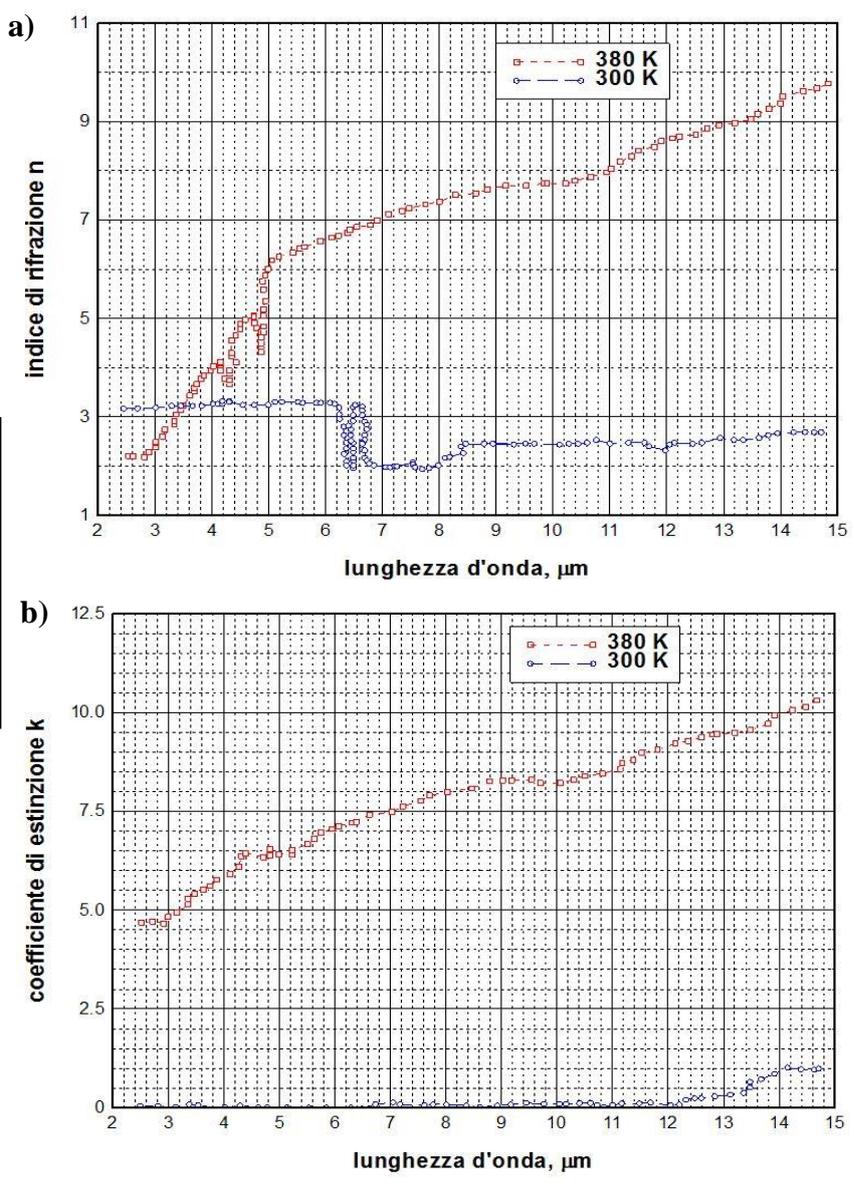
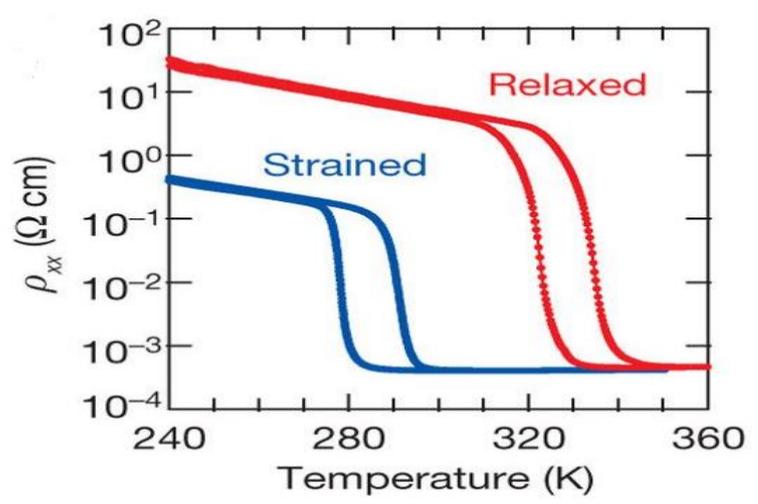


Fig. 13 Isteresi termica della resistività del VO₂ in funzione della temperatura per un film di 10 nm (strained) e per uno di 70 nm (relaxed) depositati su substrati di TiO₂



4. La tecnica di deposizione e la descrizione dei campioni

4.1 Sputtering

La tecnica dello sputtering (lett. spruzzamento) si è sviluppata negli ultimi decenni, sia per la necessità di depositare leghe e composti con ben precisi rapporti stechiometrici, sia grazie all'introduzione delle varianti a radio frequenza, bias e magnetron. Molto schematicamente, il materiale da depositare viene bombardato con particelle energetiche (ioni) che causano il distacco di atomi o molecole, che poi vanno a depositarsi sui substrati. Le particelle «sputterate» arrivano sul substrato con energie molto maggiori di quelle evaporate e questa circostanza, in genere, influisce favorevolmente sulla qualità dello strato depositato. I vantaggi di questa tecnica rispetto all'evaporazione sono principalmente:

- migliore aderenza dello strato depositato al substrato;
- miglior controllo dello spessore;
- migliore sfruttamento del materiale di partenza;
- grande versatilità nella scelta dei materiali e dei substrati.

Le diverse varianti del sistema differiscono per il modo con cui si fornisce energia alle particelle proiettile: accelerando ioni con un campo elettrico in continua si ha la versione base detta, «sputtering DC»; impiegando un campo rapidamente variabile nel tempo si ha lo «sputtering a radiofrequenza» (RF); modificando infine la traiettoria delle particelle cariche con un magnete si ha il «magnetron» (DC o RF). Un'ulteriore alternativa è poi tra sistema a diodo, con due soli elettrodi, e sistema a triodo, nel quale un filamento supplementare emette elettroni per effetto termoionico allo scopo di sostenere la scarica tra gli elettrodi.

4.1.1 Descrizione del sistema

Lo schema di base (Fig. 14) di un sistema di sputtering è identico per tutte e tre le varianti: in una camera da vuoto, che possa essere svuotata fino a pressioni limite di circa 10^{-6} - 10^{-7} mbar, vengono disposte orizzontalmente due piastre, generalmente a forma di disco, affacciate a qualche cm di distanza tra loro, delle quali una è costituita del materiale che si vuole depositare (target), l'altra è il porta substrati. Spesso quest'ultima è situata inferiormente per poter appoggiare i substrati senza necessità di ulteriore fissaggio.

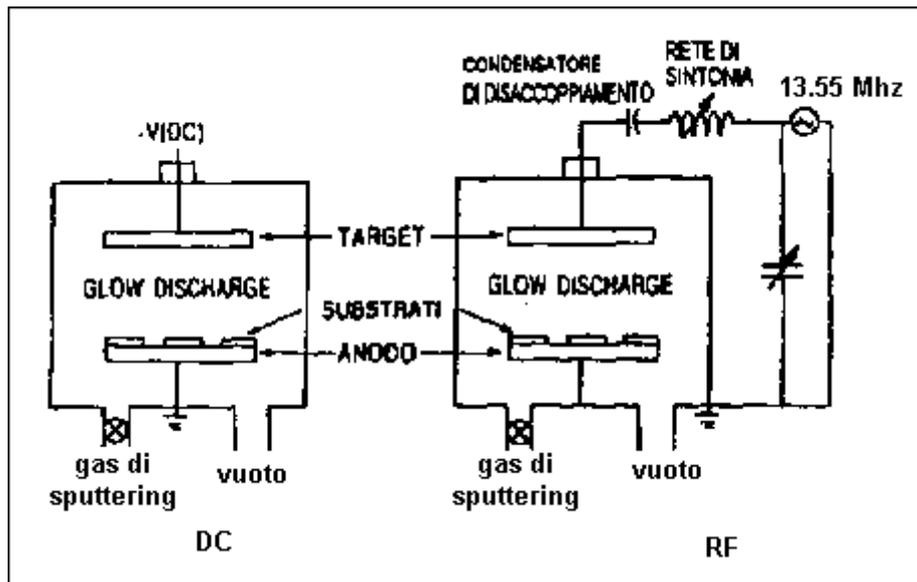


Fig. 14 Schemi di sistemi di sputtering DC e RF

Nella camera viene immesso, attraverso una valvola a spillo, un gas (tipicamente Argon, a volte Xenon) di elevata purezza (99.99%) fino ad una pressione nell'intervallo 10^{-4} - 10^{-2} mbar, che, opportunamente ionizzato, fornisce i «proiettili» del processo. Il target è raffreddato per smaltire l'energia ceduta dagli ioni e non utilizzata per la vaporizzazione, evitando in tal modo un eventuale danneggiamento o il distacco dal suo supporto. Anche il porta substrati può essere raffreddato, per riuscire a dissipare l'energia derivante dalla condensazione degli atomi, quella trasferita dagli atomi stessi e quella derivante dagli elettroni in arrivo dal plasma: in caso contrario si potrebbero avere aumenti di temperatura anche fino a 200 - 300 °C, a seconda della potenza applicata. Tuttavia in molti apparati il substrato può invece essere volutamente riscaldato fino a circa 600 °C per migliorare la qualità del film depositato.

4.1.2 Resa di sputtering

Un parametro importante per stabilire le condizioni di deposizione è l'efficienza (o resa) di sputtering, definita dal rapporto tra numero medio di particelle emesse e ioni incidenti. Infatti l'interazione tra ioni energetici e target coinvolge uno scambio di momento con gli atomi della superficie. Questi ultimi a loro volta scambiano momento con atomi più profondi, secondo un processo a cascata che, di rimbalzo, porta all'espulsione di uno o più atomi superficiali. La resa di sputtering dipende dal tipo di target, ed aumenta con la massa e l'energia della specie bombardante, con valori compresi tra 0.01 e 4.

4.1.3 VO₂: condizioni di deposizione

I campioni di biossido di vanadio sono stati realizzati presso il *Defence R&D Canada Valcartier* ed i film sono stati depositati su di un wafer di silicio lucidato a specchio di 480 μm di spessore e 100 mm di diametro. Lo strato di VO₂ è stato depositato tramite sputtering a radiofrequenza con una temperatura del substrato di 500 °C, e lo spessore dello strato è stato ottenuto mediante misure profilometriche effettuate presso il CNR-IMM di Napoli. Le immagini SEM che seguiranno sono state eseguite presso il centro CNIS della Sapienza Università di Roma.

4.2 Campioni esaminati a base di VO₂

I campioni a base di biossido di vanadio presi in esame per le misure ed analisi radiometriche sono due.

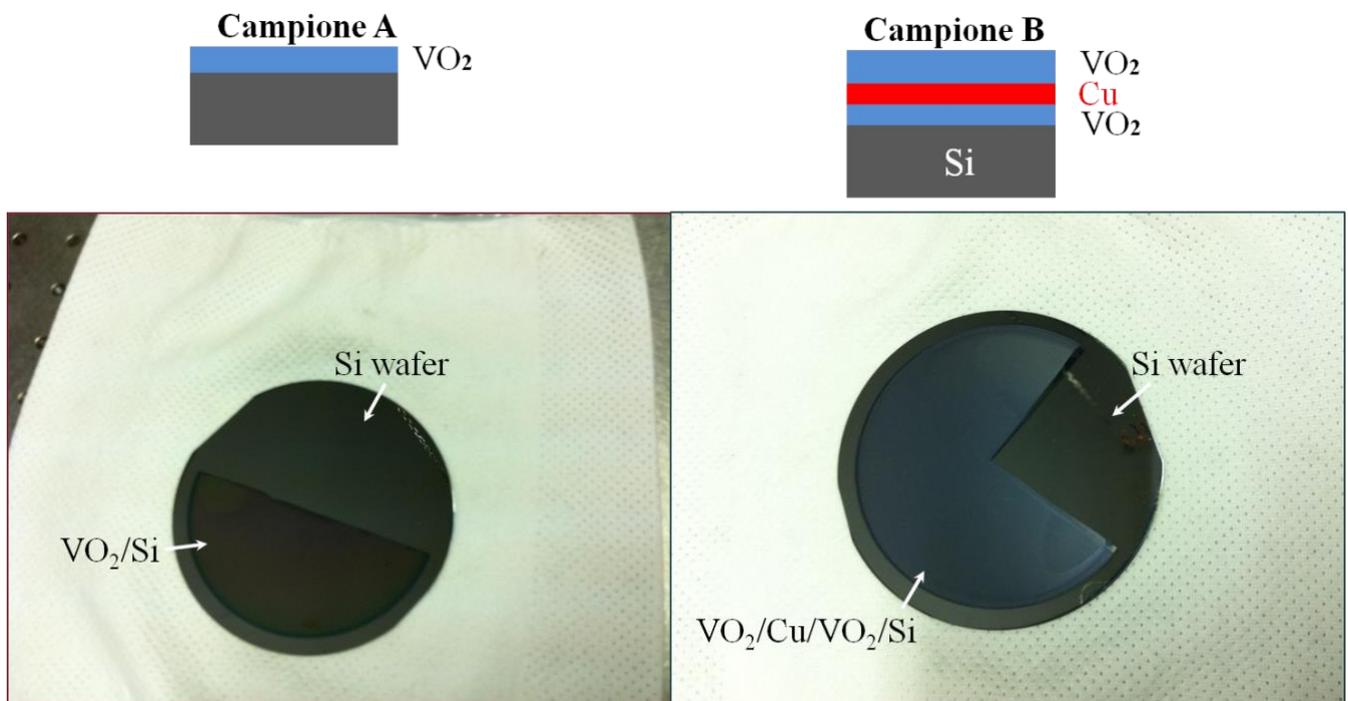


Fig. 15 Immagini dei campioni e schematizzazione degli strati per ognuno di essi

Il primo, denominato **Campione A** (Fig. 15 , lato sinistro) trattasi di un singolo strato di VO₂ depositato su un wafer di silicio cristallino di 480 μm. Il film di biossido di vanadio mostra un buon grado di omogeneizzazione del film come evidenziato dalle immagini SEM (Fig. 16) ed è stato stimato essere dello spessore di circa 200 nm tramite misure ellissometriche e con una rugosità media di circa 20 nm ottenuta mediante misura profilometrica con AFM (Fig. 17).

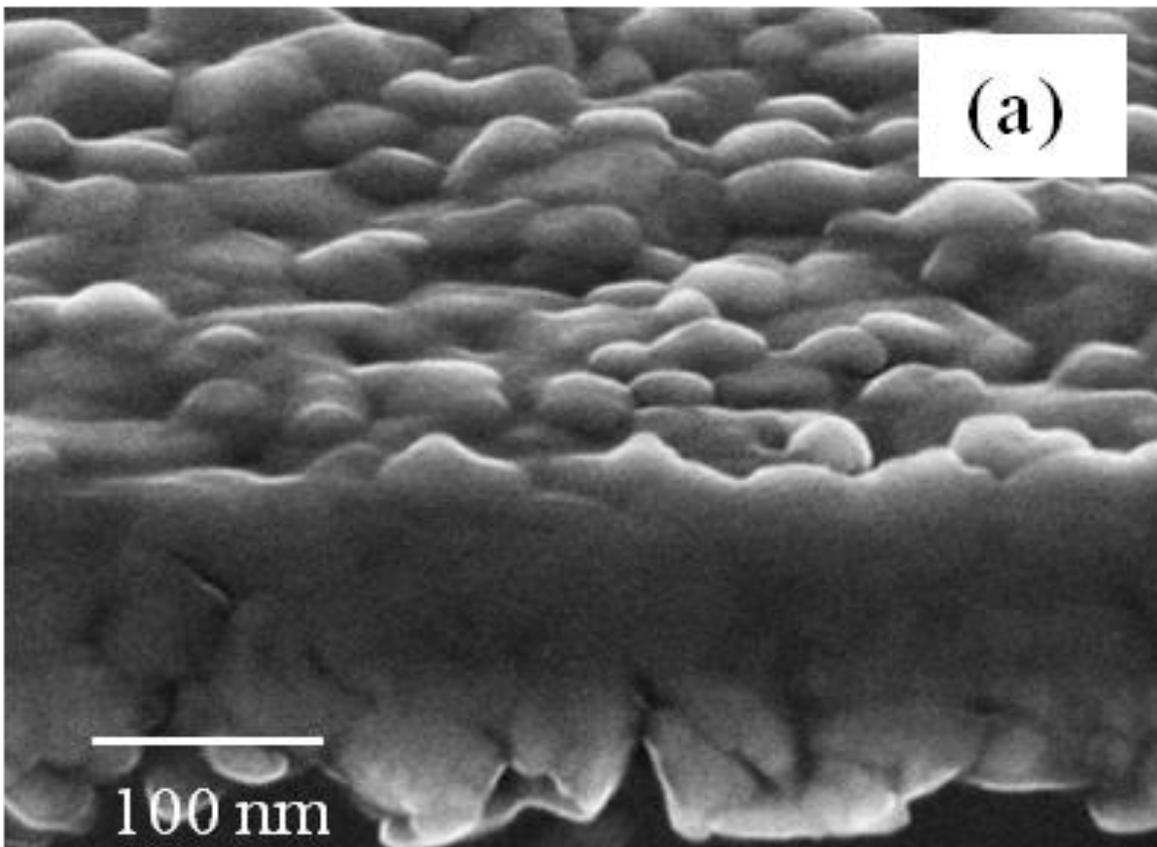


Fig. 16 Immagine al SEM del film di VO₂ per il Campione A

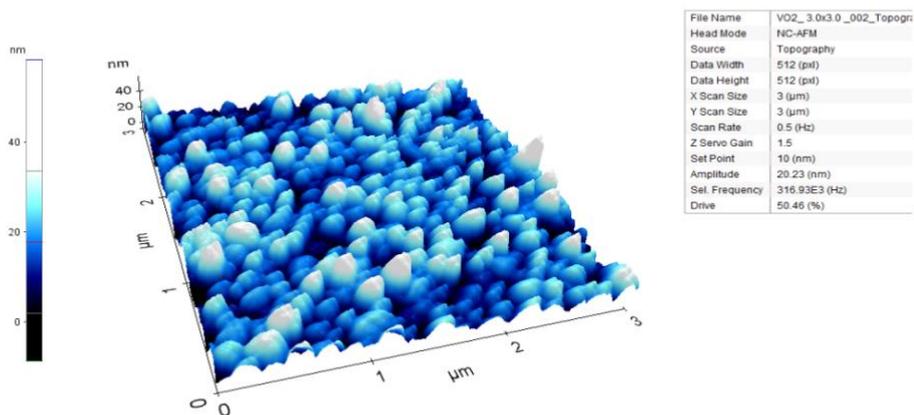
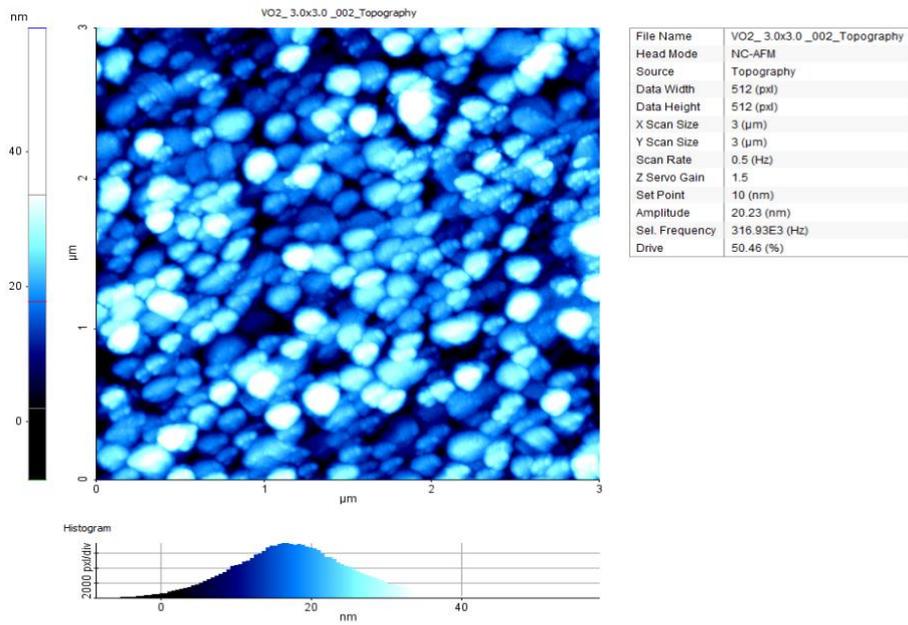


Fig. 17 Immagini dell'AFM: visione frontale (in alto) e 3D (in basso) della superficie del Campione A

Il secondo campione esaminato, denominato **Campione B** (Fig. 15 , lato destro) è un multistrato a base di VO₂ su un substrato di silicio cristallino dello medesimo spessore del precedente di 480 μm. Lo strato interno di VO₂ a contatto col silicio è di circa 230 nm ed ha la medesima struttura e grado di omogeneità del singolo film del Campione A. Su questo è stato depositato un film sottile di 10 nm di rame, su cui a sua volta è stato depositato un ulteriore strato di VO₂ di circa 450 nm. Le osservazione al SEM (Fig. 18) mostrano una struttura lamellare per lo strato superiore, e le misure all'AFM (Fig. 19) hanno evidenziato una forte disomogeneità del suddetto strato con una rugosità superficiale anche dell'ordine dello spessore nominale (circa 400 nm).

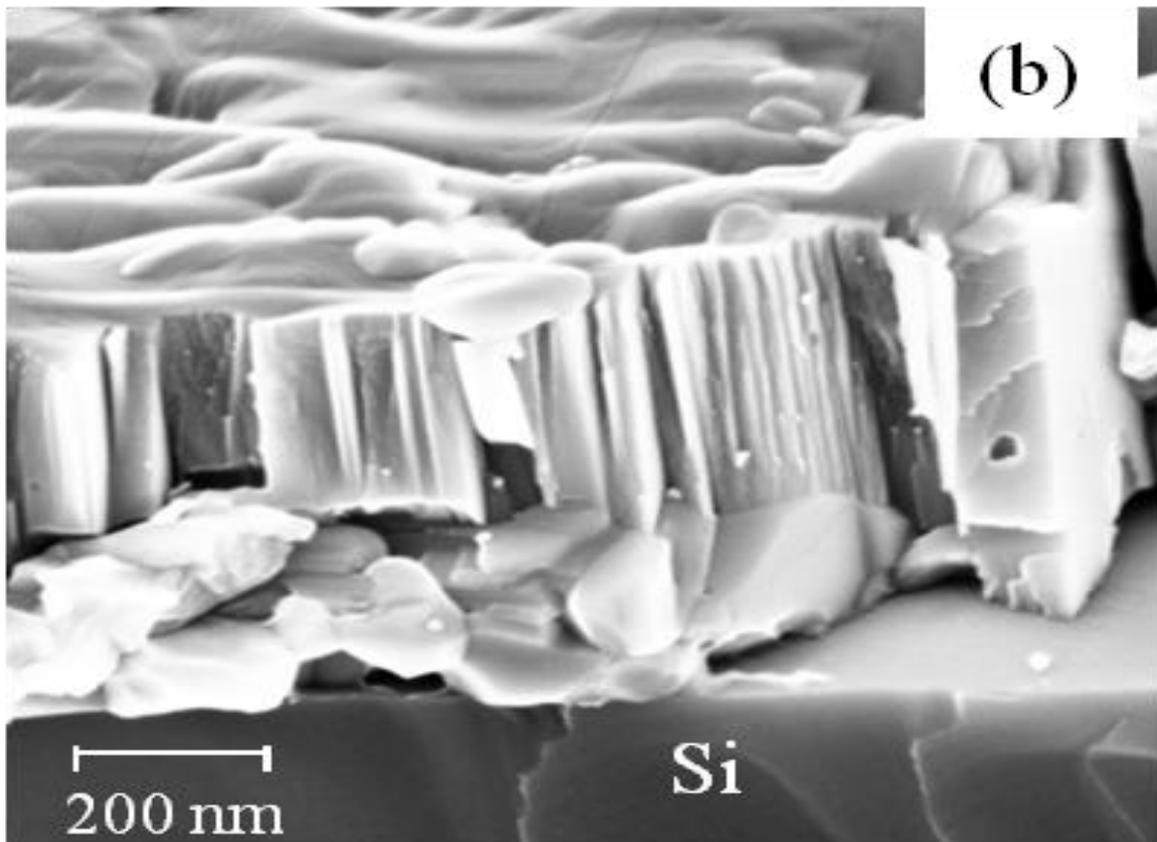


Fig. 18 Immagine al SEM del multistrato a base di VO₂ per il Campione B

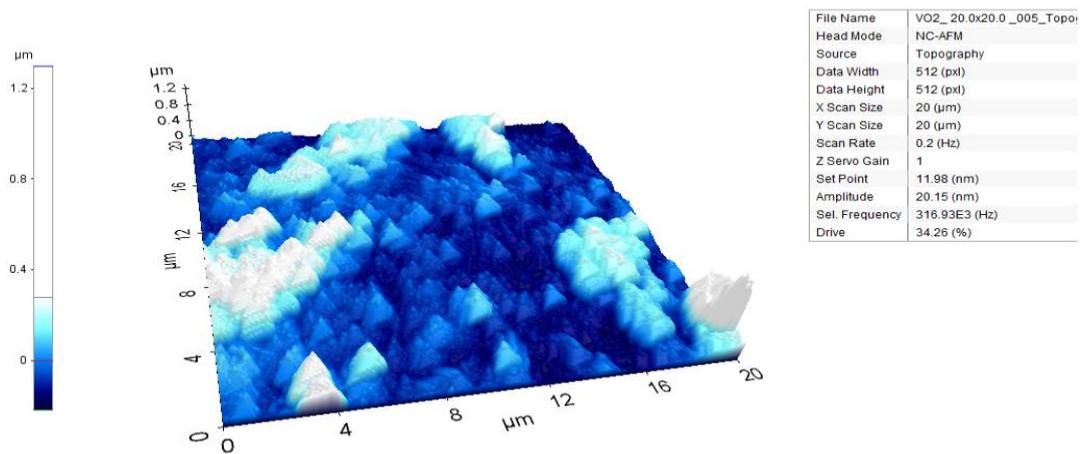
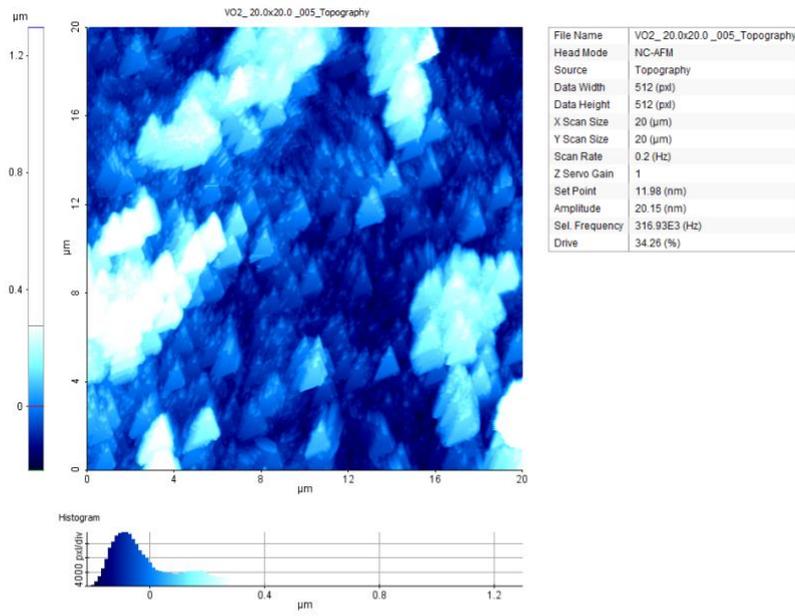


Fig. 19 Immagini dell'AFM: visione frontale (in alto) e 3D (in basso) della superficie del Campione B

5. I setup sperimentali di Radiometria IR

5.1 Quadro generale

Gli schemi dei setup sperimentali per le misure di trasmittanza, riflettanza ed emittanza sono qui descritti e mostrati. Una bacchetta di carburo di silicio di 5 mm di diametro e 50 mm di lunghezza (*Globar*) alimentata con una corrente elettrica di 0,8 A (DIGIMASTER PS3003SB), ed alla temperatura di 130 °C, è stata utilizzata come sorgente di radiazione infrarossa. La radiazione emessa prima di raggiungere il campione da testare è stata modulata tramite un chopper meccanico (ORTEC 9479) alla frequenza costante di 36 Hz. Per le misure di riflettanza, la radiazione IR riflessa dal campione è stata rilevata mediante un rivelatore fotovoltaico IR (HgCdZn)Te [Vigo System model PVI-4TE-5, quadrant cells (2 x 2) mm²] con un'alta e uniforme sensibilità nell'intervallo 2.5 - 5 µm (*SWIR*), effettuando una scansione in temperatura e misurando con un amplificatore lock-in (Perkin-Elmer 7265). Per quanto concerne le misure nell'intervallo spettrale più ampio del medio infrarosso (*MIR*) è stato utilizzato un rivelatore basato sullo stesso principio di funzionamento e con una banda utile da 3 a 12 µm [Vigo System model PVI-4TE-10.6, quadrant cells (1 x 1) mm²], mentre nel caso del range 8 - 12 µm (*LWIR*) a quest'ultimo modello di rivelatore è stato associato un filtro IR con trasmissione del 90% tra 8 µm e 14 µm, e altamente riflettente per le lunghezze d'onda inferiori a 8 µm. Per eseguire le misure di trasmittanza nei tre intervalli spettrali in funzione della temperatura del campione, è stato previsto un buco di 10 mm di diametro al centro del corpo di rame del riscaldatore elettrico usato per la scansione in temperatura ed alimentato tramite un generatore di corrente (HP 6299A) connesso ad una resistenza variabile controllata da un motore passo-passo collegato ad un computer. La temperatura corrente del campione è misurata per mezzo di una termocoppia in rame-costantana e, in relazione alla bassa capacità termica del campione, è stata utilizzata una tipologia con fili elettrici sottili e rivestiti di 0,5 mm di diametro (type TG-40-T, NY Thermoelectric Co., Inc.) per minimizzare le perdite termiche legate al punto di contatto della termocoppia; quest'ultima è poi collegata ad un multimetro digitale (HP 34401A). Sia il lock-in che il multimetro comunicano con il calcolatore usando lo standard IEEE-488 ed un'interfaccia GPIB-USB. Il sistema è gestito da applicazioni software realizzate in LabVIEW: il software configura i parametri del motore collegato alla resistenza variabile che regola la corrente del riscaldatore, acquisisce la temperatura raggiunta dal campione, e provvede ad acquisire e salvare su file i dati raccolti dai sensori IR. Essendo poi il tempo di integrazione del lock-in pari a 100 ms, è stato scelto nel programma di acquisizione dati un tempo di integrazione superiore di 200 ms ed un numero di letture per la media pari a 10. La scansione in temperatura del campione è stata eseguita in un regime quasi - stazionario, variando linearmente e lentamente la

temperatura nel tempo, con una bassa velocità di circa 1 °C/min. Una lente al germanio è stata posta a distanza 2F (F = 50 mm è la distanza focale) sia dalla superficie del campione che dal rivelatore in modo da proiettare l'immagine della zona investigata del campione sulla zona attiva del rivelatore con un ingrandimento 1:1. Le misure di emittanza sono state eseguite con la medesima strumentazione, con gli stessi parametri e negli stessi intervalli spettrali. Ovviamente, per l'emittanza è stata esclusa la sorgente Globar e il chopper meccanico è stato posto di fronte al campione e prima del diaframma, la cui fessura circolare consente alla radiazione prodotta dal riscaldamento di raggiungere il rivelatore, con l'obiettivo di escludere contributi indesiderati. Va in ogni caso notato e precisato che le misure di emittanza sono quelle maggiormente affette da rumore, ed un'analisi dei vari segnali che contribuiscono a quello risultante che giunge al rivelatore sarà esposta in un paragrafo successivo (par. 6.3).

A seguire sono presentate caratteristiche e specifiche tecniche di alcuni elementi costitutivi fondamentali dei setup di misurazione, nonché le modalità di svolgimento delle misure di trasmissione, riflessione ed emissione, in funzione della temperatura, realizzate al fine di caratterizzare la transizione di fase delle strutture a base di biossido di vanadio negli intervalli spettrali precedentemente descritti, SWIR, MIR e LWIR.

5.1.1 Il Globar

Il Globar (*glow + bar*) è una sorgente di radiazione comunemente utilizzata nella regione spettrale del medio infrarosso (*MIR*), consta di una bacchetta di carburo di silicio di 5 mm di diametro e 50 mm di lunghezza, viene riscaldato per alimentazione a bassa tensione e ad alta corrente, può essere usato in un ampio intervallo di temperature e richiede di solito un raffreddamento ad acqua. È utilizzato in spettroscopia infrarossa perché il suo comportamento spettrale corrisponde con buona approssimazione a quello ideale di un radiatore di Planck. La bacchetta è stata inserita all'interno di un contenitore (Fig. 20) ricavato da un modello Perkin Elmer per la spettroscopia infrarossa (Nr. 90584) ed è stata alimentata con una corrente elettrica di 0,8 A ed alla tensione di 13,9 V (DIGIMASTER DC Power Supply PS3003SB).

Sulla base e sulla sommità della “camicia” vi sono i contatti elettrici ed al centro di essa è presente una fessura di 20 mm in altezza, 10 mm in larghezza e 6 mm di profondità, da cui esce la radiazione IR che fornisce l'immagine che si riproduce sul campione. Appena al di sopra dell'estremità inferiore ed al di sotto di quella superiore vi sono i due ingressi dei tubi per il raffreddamento ad acqua (diametro esterno 8 mm ed interno 7 mm). Il contenitore del Globar è pertanto collegato ad una pompa magnetica (March Pumps LC-2CP-MD, Fig. 21) ad acqua, con un flusso di 1 l/min, inserita nel sistema di raffreddamento con scambiatore di calore e ventole, realizzato ad hoc in laboratorio per avere un sistema indipendente dalla rete idrica.

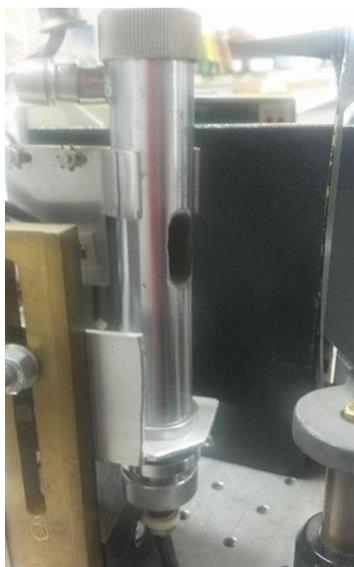
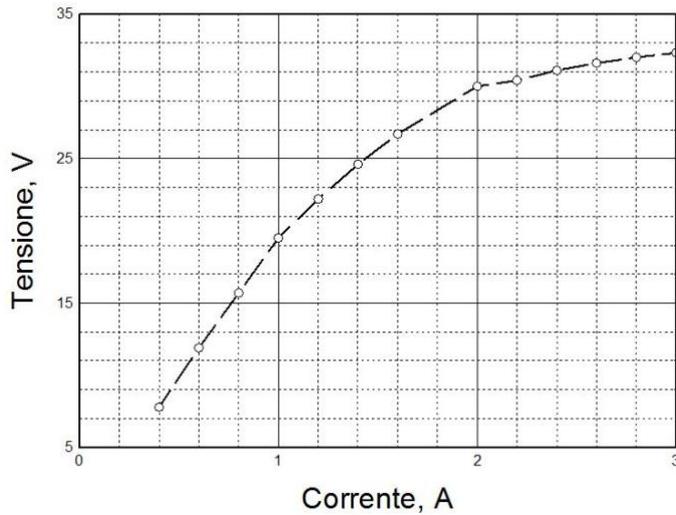


Fig. 20 Contenitore del Globar con connessioni elettriche e idrauliche



Fig. 21 Pompa magnetica per il raffreddamento

Caratteristica I-V del Globar



È stata valutata inoltre la caratteristica tensione - corrente del Globar (a lato) che ha evidenziato la saturazione dell'aumento di tensione per un valore di corrente di 3 A (corrispondenti ad una temperatura di lavoro di ~ 500 °C). In tutte le misure effettuate la corrente di alimentazione del Globar è stata fissata al valore di 0,8 A, a cui corrispondeva una temperatura di lavoro di 130 °C e una tensione che a regime (esclusi i

transitori legati al riscaldamento della bacchetta di carburo di silicio e al raffreddamento del suo contenitore) era compresa nell'intervallo 13,9 - 14,1 V.

5.1.2 La Termocoppia

La termocoppia, un trasduttore di temperatura basato sull'effetto Seebeck, utilizzata per le misure è della tipologia T (type TG-40-T, NY Thermoelectric Co., Inc.), ovvero costituita da rame (Cu) e costantana (Cu-Ni). Viene mostrata la caratteristica tensione - temperatura in Fig. 22.

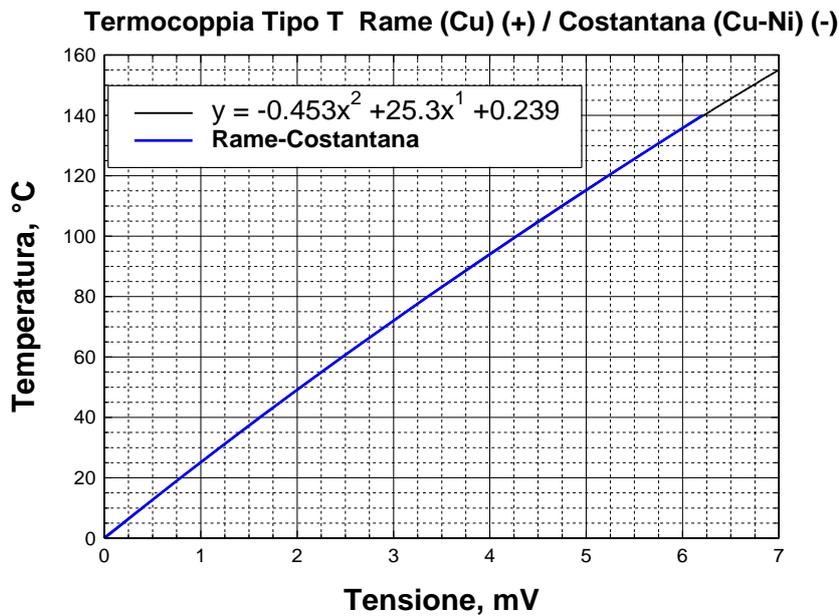


Fig. 22 Caratteristica tensione - temperatura della termocoppia di tipo T e relativa equazione di fit

Tale tipologia è generalmente utilizzata nell'intervallo di temperature $-40 \div 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ed ha una sensibilità dell'ordine dei $50 \text{ } \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$. Il modello utilizzato per le misure radiometriche nelle scansioni in temperatura è un modello rivestito con diametro esterno di 0,5 mm; il diametro della termocoppia è stato appositamente scelto del valore minimo per minimizzare la resistenza termica di contatto ed inoltre è stata utilizzato un grasso termico (RS Pro 554-311, intervallo di temperatura operativa $-100 \div 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), costituito da ossidi di metallo in polvere, per migliorare il contatto termico grazie al valore di conduttività termica di $0,65 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Il giunto freddo della termocoppia è stato posto in un contenitore (vaso di Dewar), termicamente isolante, contenente acqua e ghiaccio in equilibrio termico per ottenere il riferimento a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

La lettura della tensione, generata dalla temperatura del campione in esame rispetto al riferimento, viene letta da un multimetro (HP 34401A) che comunica quindi attraverso la porta GPIB i dati al programma di gestione in LabVIEW, in cui poi i valori di tensione vengono convertiti in valori di temperatura secondo l'equazione di fit esposta in Fig. 22. Infine il modello di termocoppia in rame-costantina di tipo T selezionato ed utilizzato presenta un valore di tolleranza di $\pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ o $0,0040 \cdot |t|$ ($|t|$ è il valore della temperatura in $^{\circ}\text{C}$ senza considerare il segno) nell'intervallo operativo di temperature $-40 \div 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ secondo lo standard IEC 60584-1.

5.1.3 L'elemento riscaldatore

L'elemento riscaldatore (Fig. 23) è costituito da un corpo centrale di rame (elevatissima conducibilità termica, $390 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) di diametro 40 mm e 25 mm di spessore intorno al quale è presente l'avvolgimento del metallo resistivo (Kanthal, lega FeCrAl) che lo riscalda. Nella parte terminale è presente una corona circolare di ferro, di 4 mm di spessore, al fine di poter utilizzare

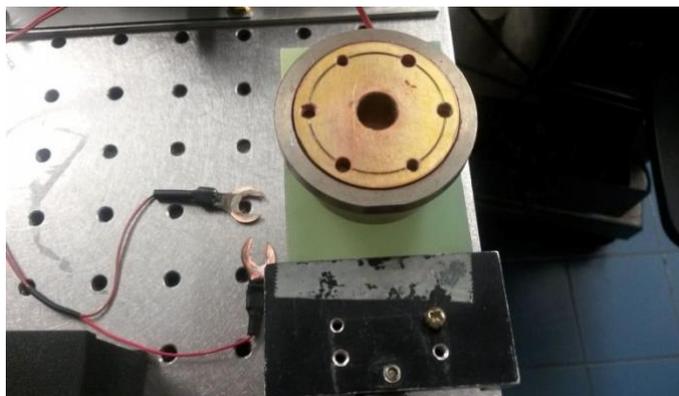


Fig. 23 Immagine dell'elemento riscaldatore utilizzato per le misure in funzione della temperatura

dei piccoli magneti per far aderire i campioni al corpo del cilindro di rame che funge da riscaldatore. L'elemento è quindi alimentato attraverso un generatore di corrente (HP 6299A) connesso ad una resistenza variabile controllata linearmente da un motore passo-passo in funzione della posizione (Fig. 24).

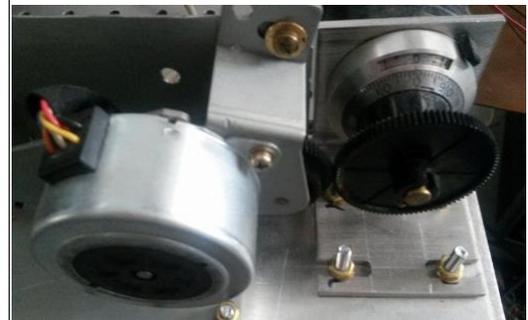
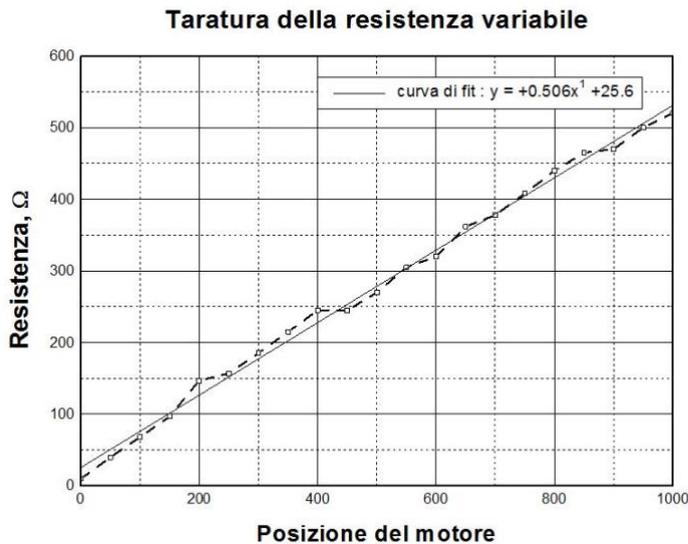


Fig. 24 Immagine del motore passo-passo con resistenza variabile e andamento lineare della resistenza in funzione della posizione (millesimi di giro)

Infine il corpo centrale di rame ha un foro di 10 mm di diametro, necessario allo svolgimento delle misure di trasmissione. All'interno di quest'ultimo è stato inserito un piccolo foglio di rame (figura a lato) per contribuire alla stabilità della termocoppia e alla sua adesione, e che dilatandosi con la temperatura ne mantiene la pressione sul campione.



5.1.4 I Rivelatori

I rivelatori utilizzati per le misure sono due, ed appartengono alla serie PVI-4TE dei rivelatori fotovoltaici per l'infrarosso della VIGO System. I rivelatori di questa famiglia sono fotovoltaici omogiunzione a base di Mercurio Cadmio Tellurio (MCT): $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Trattasi di una lega di CdTe e HgTe, in cui cambiando la composizione (ovvero il valore di x) è possibile modificare

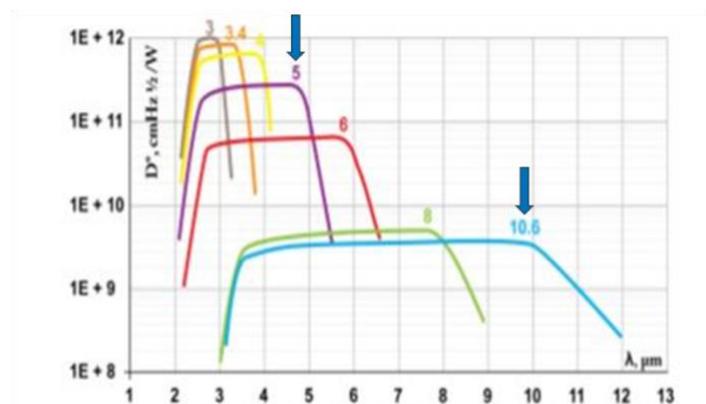


Fig. 25 Andamento della responsività spettrale per i rivelatori fotovoltaici della serie PVI-4TE: le frecce indicano i due rivelatori selezionati e le relative λ_{opt}

la lunghezza d'onda di cut-off dell'assorbimento in un grande intervallo spettrale del medio infrarosso, dalla regione delle onde corte (SWIR) a quella delle onde lunghe (LWIR).

Operano ad una temperatura di lavoro di circa 195 K, e sono raffreddati termo-elettricamente con quattro stadi Peltier. I due rivelatori scelti sono il modello PVI-4TE-5 ed il modello PVI-4TE-10.6 (Fig. 25), e sono caratterizzati da alcuni parametri fondamentali:

- *Responsività normalizzata, D^** : rapporto segnale rumore dell'output del rivelatore normalizzato ad 1 W di potenza radiante, a 1 cm² di area attiva del rivelatore e a 1 Hz di larghezza di banda;
- λ_{peak} : lunghezza d'onda della massima responsività del rivelatore;
- λ_{opt} : lunghezza d'onda per cui è ottimizzato lo strumento;
- λ_{cut-on} : lunghezza d'onda più corta alla quale la responsività del rivelatore raggiunge il 10% del valore di picco;
- $\lambda_{cut-off}$: lunghezza d'onda più lunga alla quale la responsività del rivelatore raggiunge il 50% del valore di picco;
- *Area attiva* : area dal quale la potenza radiante viene raccolta;
- *Angolo di accettazione* : massimo angolo al quale la radiazione che giunge può essere catturata dal rivelatore. La radiazione proveniente da un angolo di cono più grande non può raggiungere il rivelatore.

Nella tabella seguente sono riportati alcuni parametri caratteristici dei due rivelatori.

Modello rivelatore	Responsività $\left(\frac{cm \cdot \sqrt{Hz}}{W}\right)$	Area attiva (mm x mm)	λ_{opt} (μm)	Angolo di accettazione ($^{\circ}$)
PVI-4TE-5	1×10^{11}	2 x 2	5	36
PVI-4TE-10.6	2×10^9	1 x 1	10.6	36

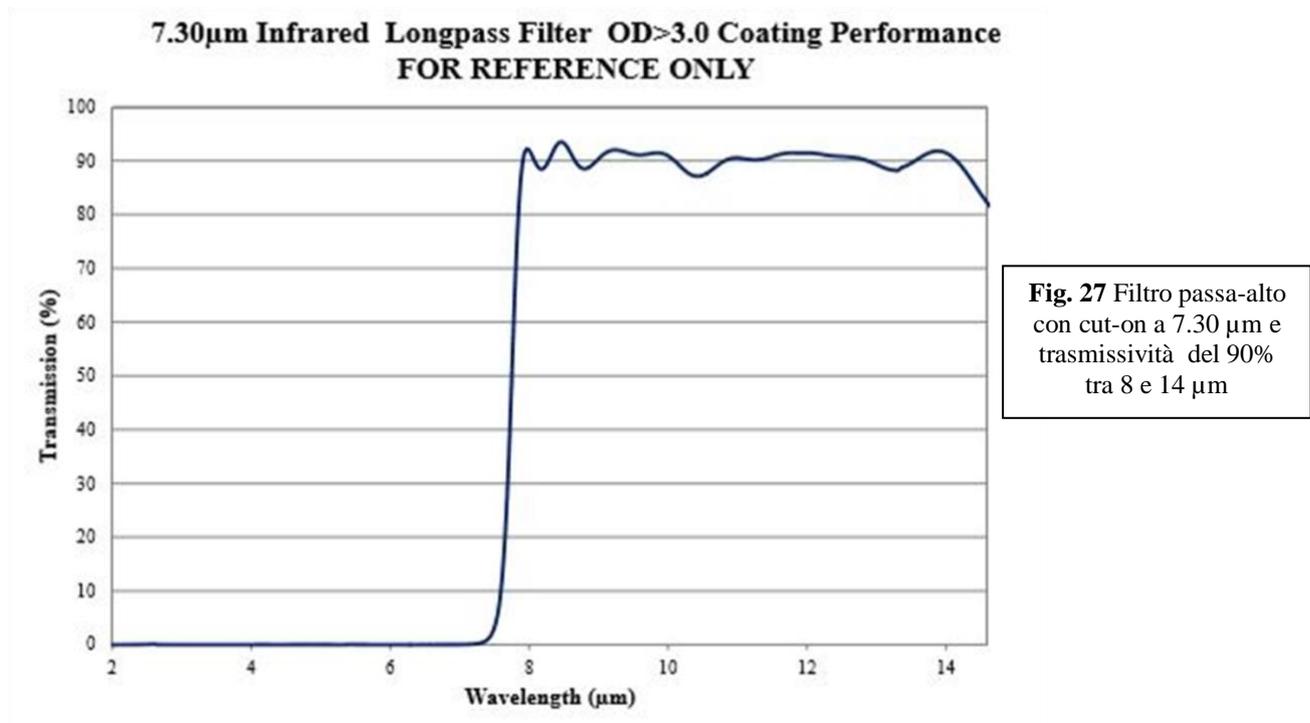


Fig. 26 Rivelatore IR fotovoltaico

I due rivelatori (Fig. 26) sono stati scelti nell'ordine di idee di valutare le proprietà emissive di un materiale nelle due finestre spettrali di trasparenza alla radiazione infrarossa dell'atmosfera terrestre, ovvero 2.5-5 μm e 8-12 μm , ed inoltre poter fare una valutazione complessiva utilizzando la banda 2-12 μm . Al fine di ottenere un "cut-on" a 8 μm

per la finestra LWIR è stato applicato un filtro passa-alto (Edmund Optics longpass filter IR 7.30 μm), in termini di lunghezza d'onda, al rivelatore PVI-4TE-10.6, ovvero quello che è sensibile nell'intervallo 3-12 μm .

La trasmissività del filtro è mostrata in Fig. 27.



5.2 Misure di trasmissione in funzione della temperatura

La radiazione emessa dal Globar (temperatura della sorgente 130 °C) esce dalla fessura, precedentemente descritta, e viene modulata da un chopper meccanico alla frequenza di 36 Hz. La modulazione ha come scopo quello di dare un riferimento all'amplificatore lock-in, ed isolare il segnale infrarosso di interesse dal rumore termico proveniente dall'ambiente. Inoltre, il chopper alla particolare frequenza di 36 Hz risulta meccanicamente molto stabile, e garantisce ottime prestazioni durante tutto l'intervallo di misura della scansione in temperatura che richiede varie ore. La radiazione modulata incide quindi su uno specchio d'oro (riflettività ~ 99% alle lunghezze d'onda d'interesse) che la focalizza sul campione di riferimento. Il campione è posto in contatto con l'elemento riscaldatore attraverso dei piccoli magneti che lo tengono fissato attraverso la corona circolare in ferro. La radiazione transita nel foro dell'elemento riscaldatore, attraversa quindi il campione, sia nella configurazione *fronte* (film di VO₂ rivolto verso il rivelatore) che nella configurazione *retro* (substrato di silicio rivolto verso il rivelatore), e quindi giunge ad una lente al germanio che la focalizza sull'area attiva del rivelatore. La lente al germanio è posta a distanza 2F (F = 50 mm è la distanza focale) sia dalla superficie del campione che dal rivelatore in modo da proiettare l'immagine della zona investigata del campione sulla zona attiva del rivelatore con un ingrandimento 1:1.

In tal modo si ottiene l'andamento della trasmissività del campione in esame in funzione della temperatura di quest'ultimo. Questo consente di mostrare la variazione indotta dalla transizione di fase del biossido di vanadio sulle proprietà trasmissive della struttura considerata. La scansione in temperatura è stata eseguita nell'intervallo 30 – 100 °C, in cui gli estremi corrispondono allo stato semiconduttore (bassa T) ed allo stato metallico (alta T) del VO₂. Le misure sono state effettuate per incidenza normale alla superficie del campione, e la rivelazione è avvenuta nelle tre bande precedentemente definite: SWIR (2.5-5 μm), LWIR (8-12 μm) e MIR (2-12 μm). Nella figura sottostante (Fig. 28) è rappresentato schematicamente il setup sperimentale per le misure di trasmissione.

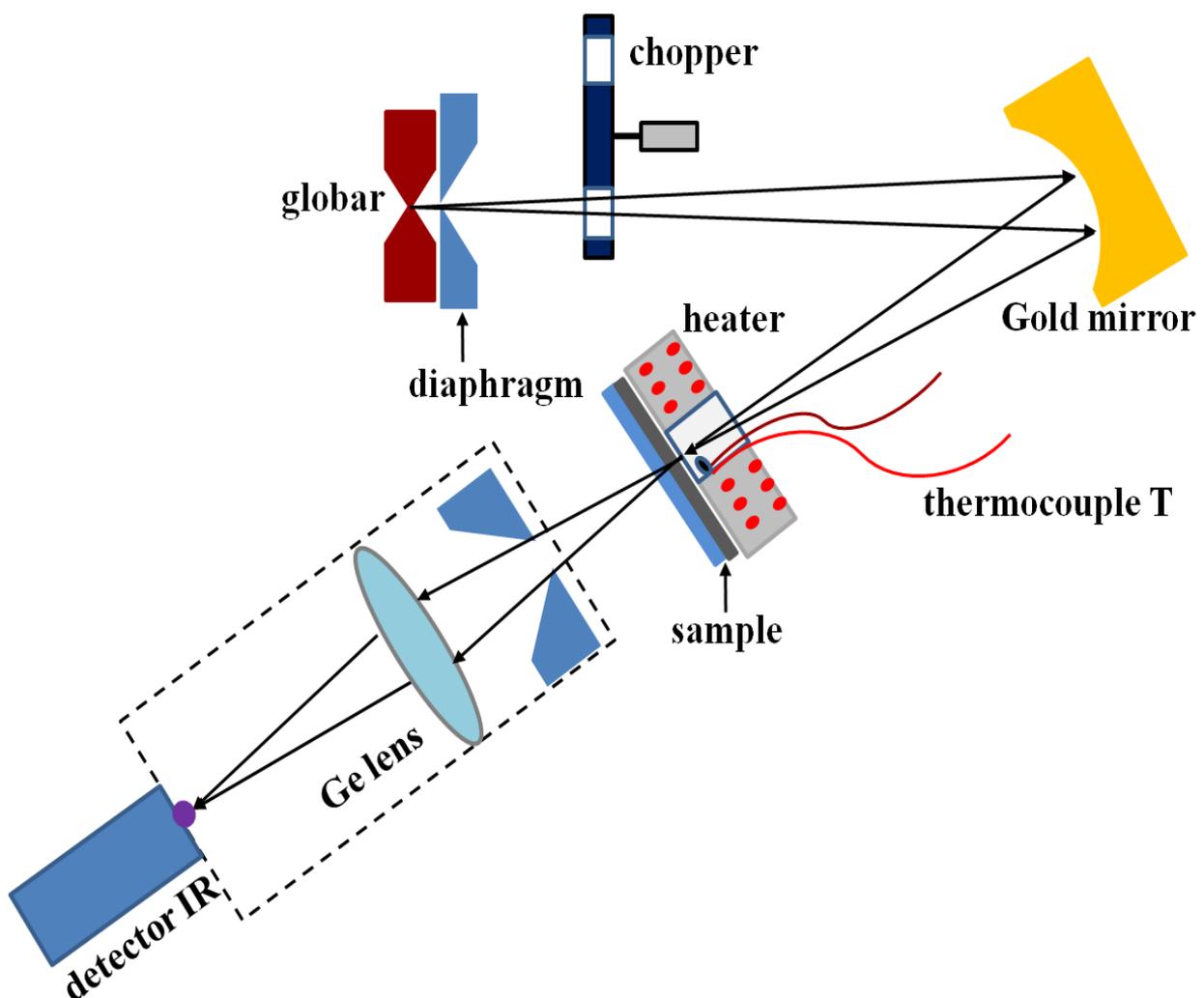


Fig. 28 Schematizzazione del setup sperimentale per le misure di trasmissione in funzione della temperatura

5.3 Misure di riflessione in funzione della temperatura

Nelle misure di riflessione in funzione della temperatura, è utilizzata la sorgente Globar nelle medesime condizioni di lavoro. La radiazione emessa, fuoriuscente dalla fessura, è sempre modulata dal chopper meccanico con la frequenza di 36 Hz. In questa configurazione del setup sperimentale la radiazione viene focalizzata sul campione dal medesimo specchio con un angolo di incidenza di 20° rispetto alla normale alla superficie; tale angolo (minimo) è stato necessario al fine di non oscurare il cammino dei raggi incidenti con la sagoma del rivelatore. Le misure sono state eseguite per entrambe le configurazioni, *fronte* e *retro*, con l'elemento riscaldatore dietro i campioni rispetto al rivelatore. La radiazione riflessa è quindi raccolta dalla lente (posta alla stessa distanza $2F$) al germanio e focalizzata sulla zona attiva del rivelatore. La scansione in temperatura è avvenuta sempre nell'intervallo $30 - 100^\circ\text{C}$, con lo scopo di caratterizzare la variazione indotta dalla transizione di fase del VO_2 sulla proprietà di riflettività delle strutture in esame. La rivelazione è stata eseguita nelle tre bande SWIR, LWIR e MIR. Nella Figura 29 la schematizzazione del setup.

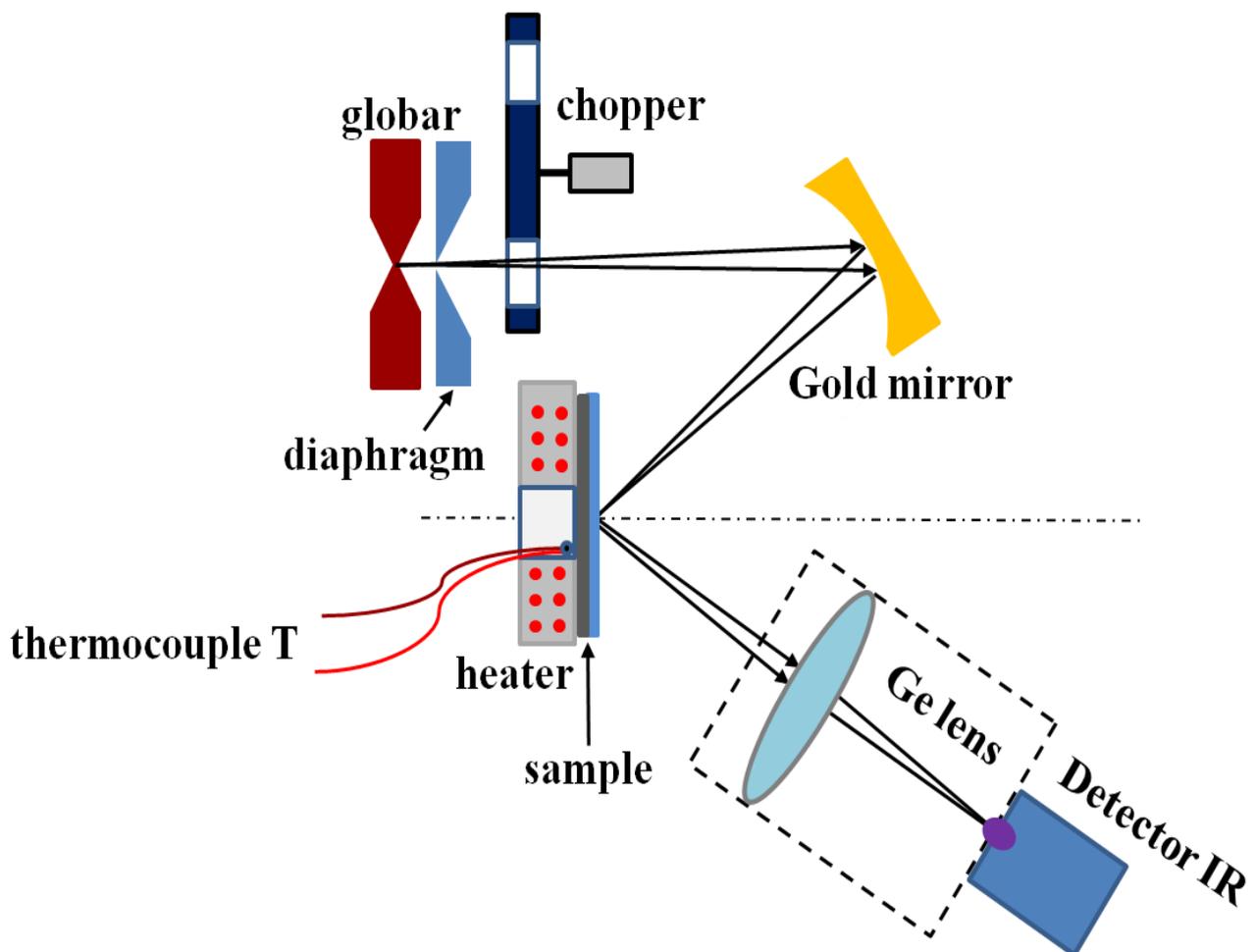


Fig. 29 Schematizzazione del setup sperimentale per le misure di riflessione in funzione della temperatura

5.4 Misure di emissione in funzione della temperatura

Nelle misure di emissione in funzione della temperatura (Fig. 30), per la caratterizzazione della transizione di fase, la sorgente Globar non viene utilizzata. In questa configurazione il chopper meccanico viene posto tra sensore e campione ed in prossimità di quest'ultimo, in modo tale da modulare (36 Hz) l'emittanza proveniente dalla struttura sotto esame, ed un diaframma è posto a seguito del chopper per lasciar passare solo la radiazione proveniente dalla zona del campione la cui immagine è in corrispondenza con la zona attiva del rivelatore. La scansione in temperatura è stata eseguita nell'usuale intervallo 30 – 100 °C, e la rivelazione anche nelle medesime bande SWIR, LWIR e MIR, sia per la configurazione *fronte* che *retro* dei campioni. Questa tipologia di misure è maggiormente affetta da errore a causa del rumore ambientale che può risultare modulato dal chopper e quindi fornire un segnale sincrono con la frequenza di ingresso del lock-in. Un'analisi dettagliata dei contributi presenti è mostrata nel paragrafo 6.3.

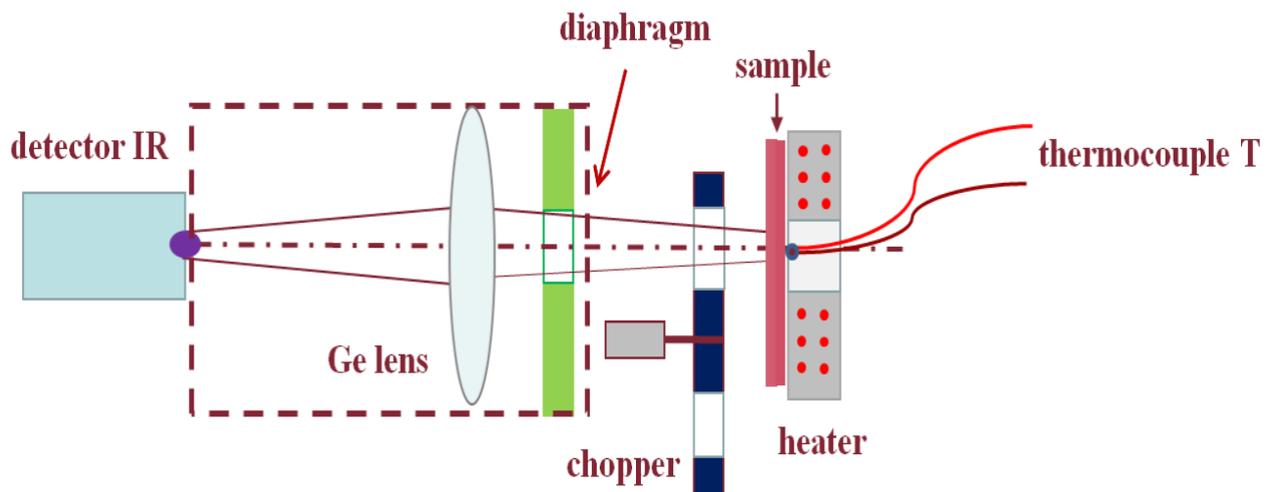


Fig. 30 Schematizzazione del setup sperimentale per le misure di emissione in funzione della temperatura

6. I risultati sperimentali

6.1 Premessa e risultati

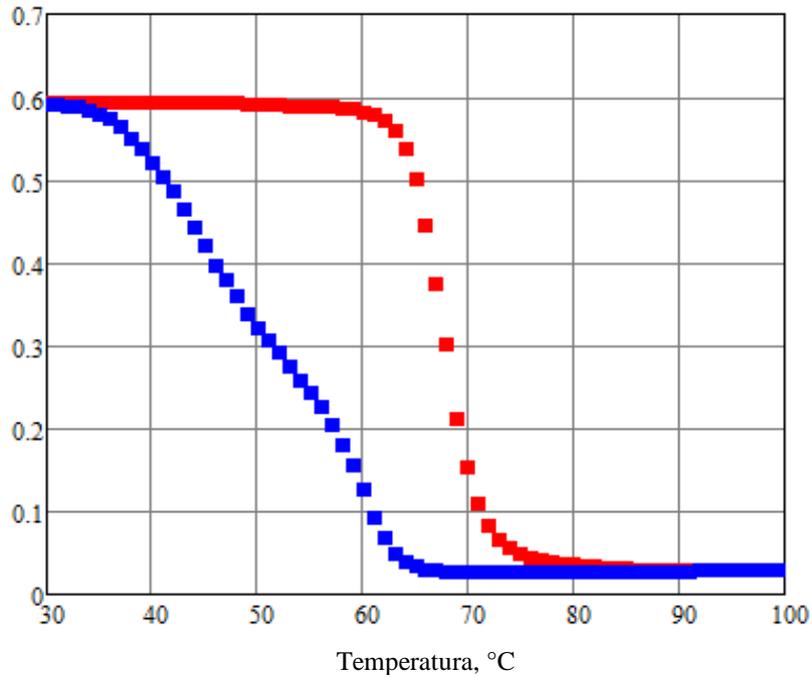
Vengono qui mostrati i risultati sperimentali ottenuti in seguito alle misure di trasmissione, riflessione ed emissione in funzione della temperatura sui campioni analizzati, ovvero il **Campione A** e il **Campione B** precedentemente descritti. Tutte le misure sono state effettuate rilevando la radiazione nelle tre bande d'interesse, **SWIR** (2.5-5 μm), **MIR** (2-12 μm) e **LWIR** (8-12 μm), e sono state eseguite sia nella configurazione **fronte** (film di VO₂ rivolto verso il rivelatore) sia nella configurazione **retro** (substrato di silicio rivolto verso il rivelatore). In ogni grafico i simboli **in rosso** rappresentano il ciclo di *riscaldamento*, mentre i simboli **in blu** il ciclo di *raffreddamento*, fatta eccezione per i grafici di confronto in cui le differenti scelte dei colori rappresentativi verranno specificate. La **trasmissività** dei campioni in funzione della temperatura è stata ottenuta normalizzando i segnali di trasmissione del campione A e del campione B rispetto al segnale (costante) dovuto alla radiazione incidente proveniente dal Globalar, e misurato dal rivelatore per le tre bande in assenza di campione. La **riflettività** dei campioni in funzione della temperatura è stata ottenuta normalizzando i segnali di riflessione del campione A e del campione B, sia nella configurazione *fronte* che in quella *retro*, rispetto al segnale riflesso da un campione di riferimento costituito da un film di 150 nm d'oro su substrato di silicio; la riflettività del suddetto riferimento è del 95% per la banda SWIR, 98% per la MIR e del 99% per la LWIR. L'**emissività** dei campioni in funzione della temperatura è stata ottenuta normalizzando i segnali di emissione del campione A e del campione B, sia nella configurazione *fronte* che in quella *retro*, rispetto al segnale emesso da un campione di riferimento di grafite, dello spessore di 3 mm, con valore di emissività ϵ costante nelle tre bande spettrali e pari a 0,57.

Di seguito verranno primariamente presentati i risultati sperimentali riguardanti la trasmissività e la riflettività dei due campioni nelle tre bande spettrali di studio e per entrambe le configurazioni, a cui seguiranno le relative emissività calcolate. Per quanto concerne le misure dirette dell'emittanza dei due campioni verranno mostrati solo alcuni esempi ed un'analisi dei contributi dei segnali.

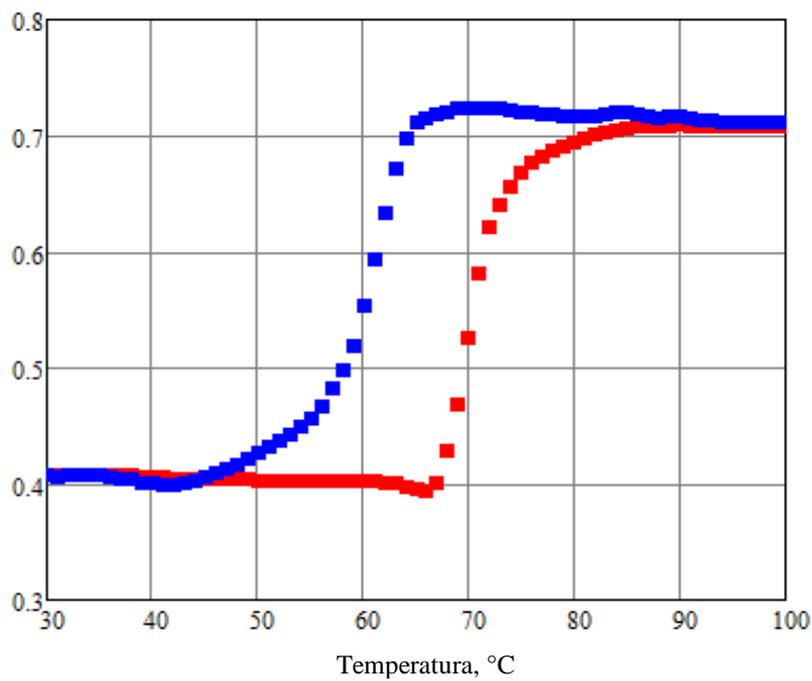
Campione A

Configurazione *fronte*

Trasmissività, banda spettrale **SWIR**

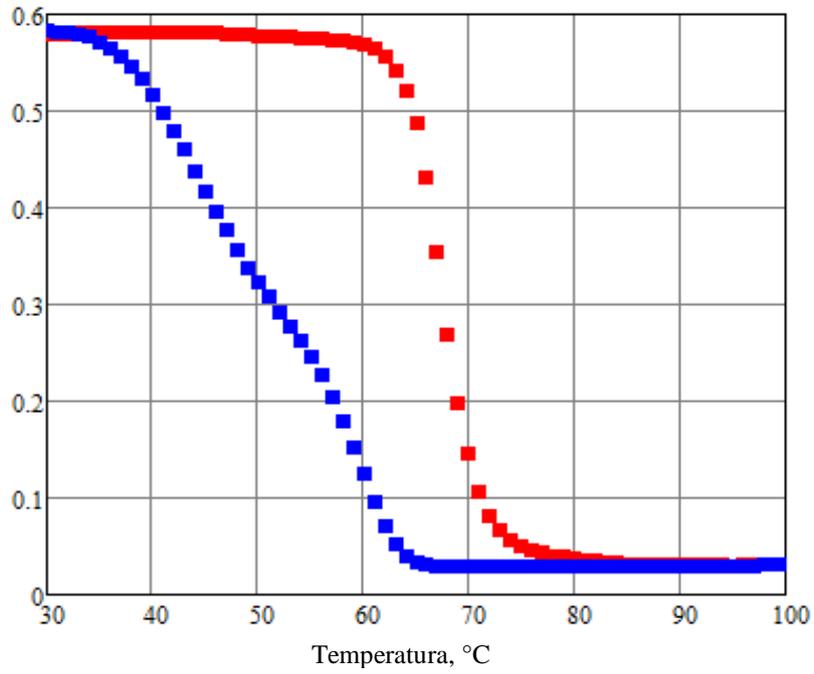


Riflettività, banda spettrale **SWIR**

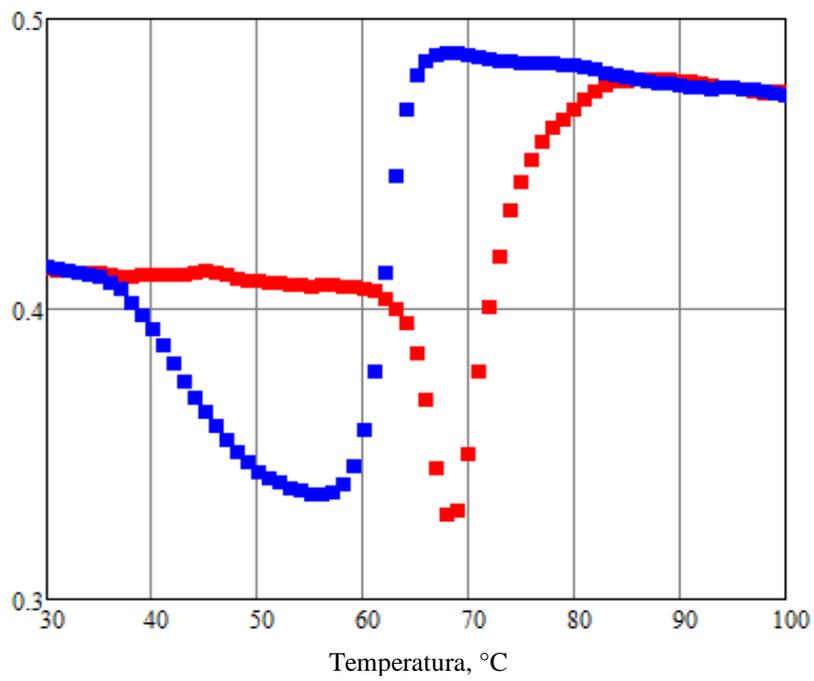


Configurazione *retro*

Trasmissività, banda spettrale SWIR

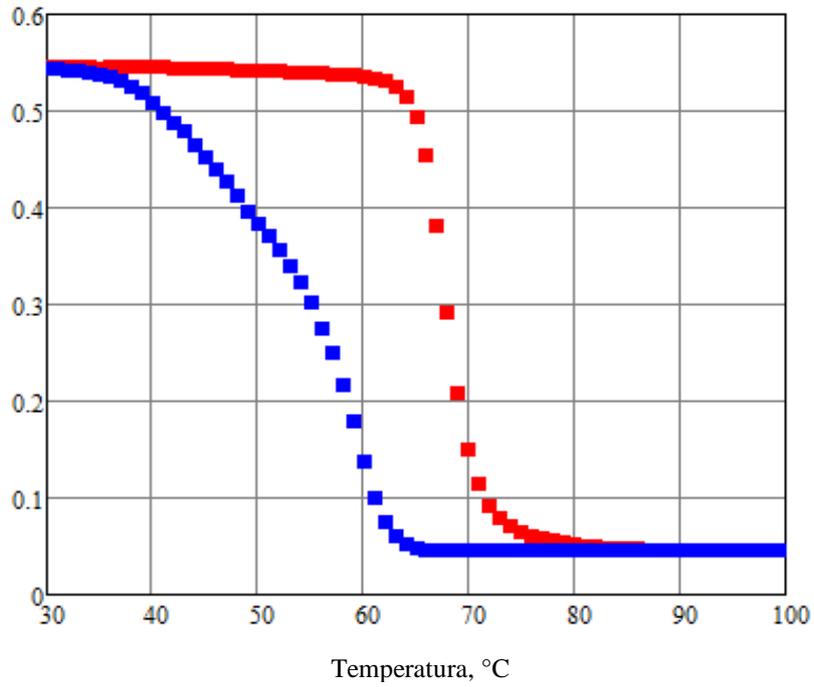


Riflettività, banda spettrale SWIR

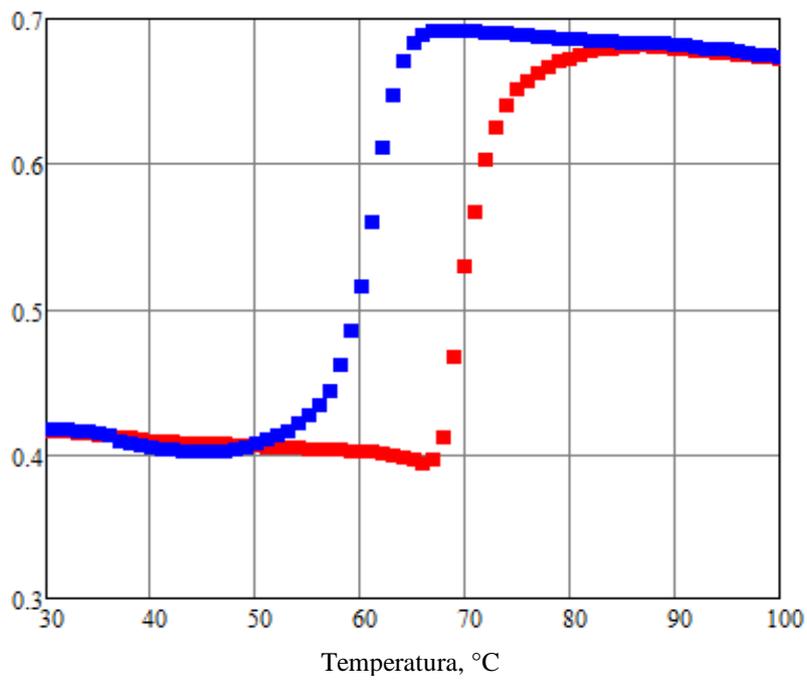


Configurazione fronte

Trasmissività, banda spettrale MIR

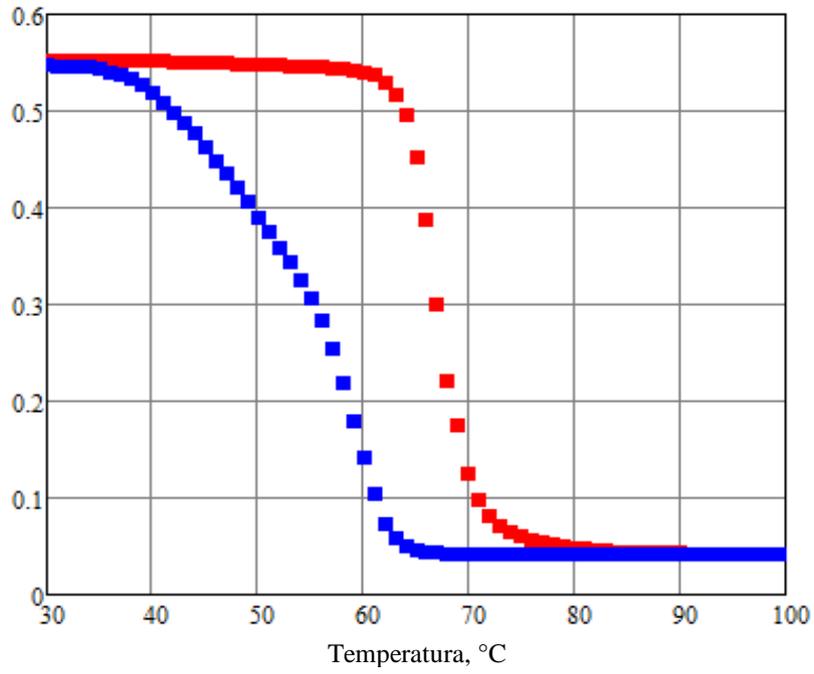


Riflettività, banda spettrale MIR

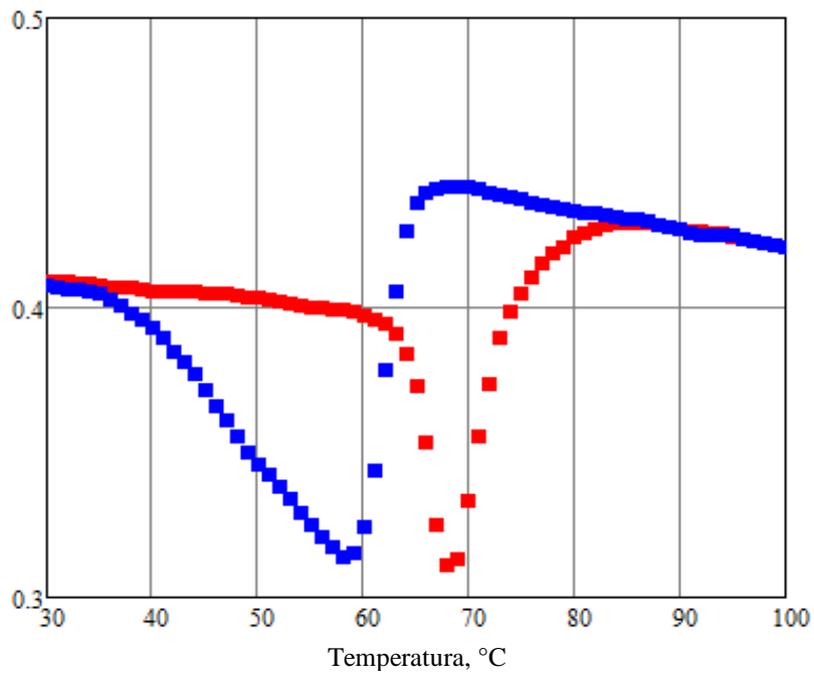


Configurazione *retro*

Trasmissività, banda spettrale MIR

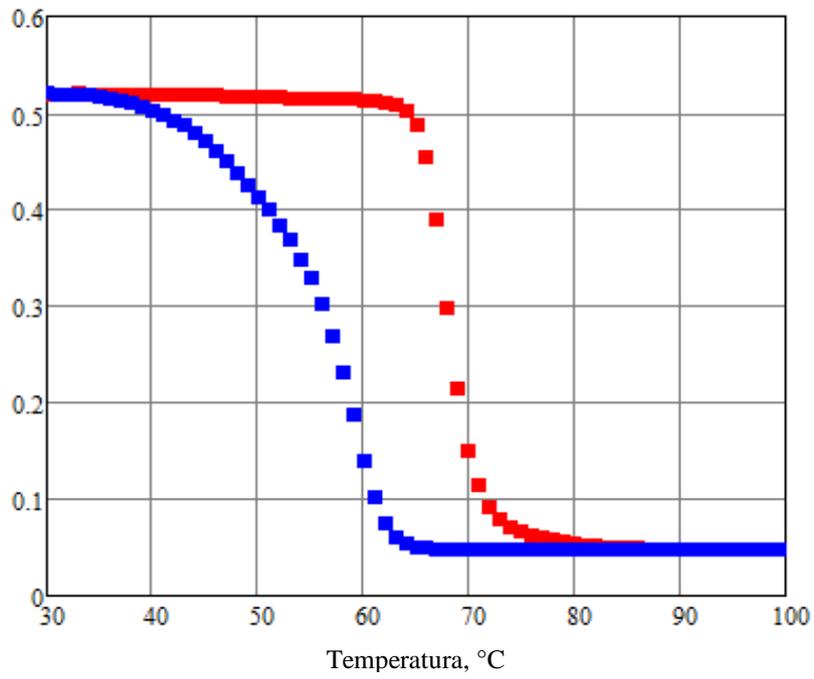


Riflettività, banda spettrale MIR

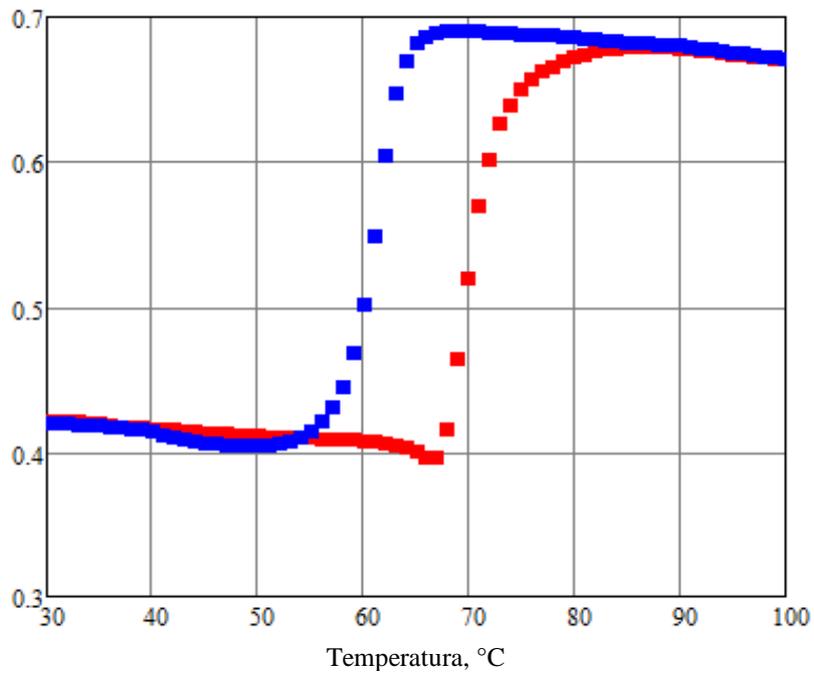


Configurazione *fronte*

Trasmissività, banda spettrale LWIR

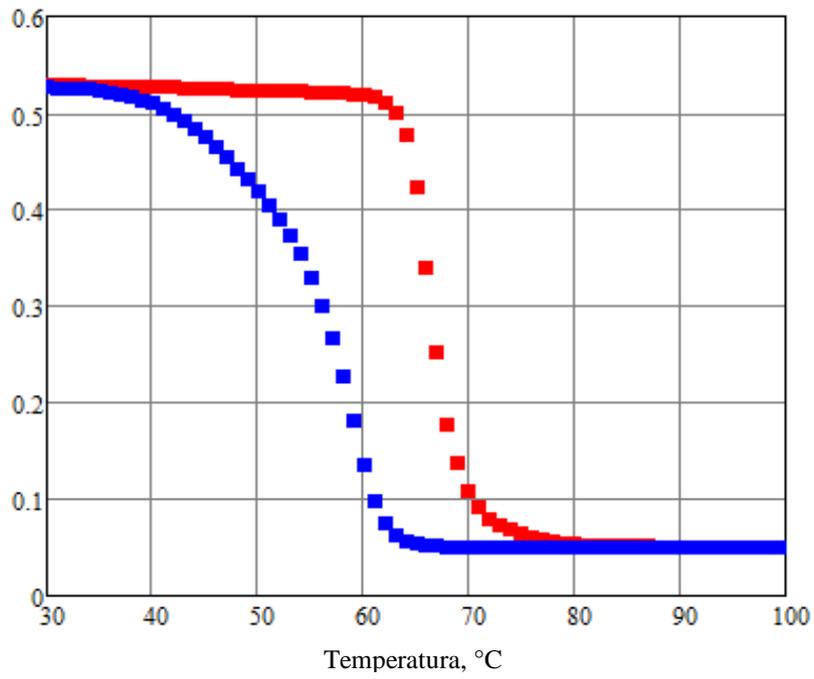


Riflettività, banda spettrale LWIR

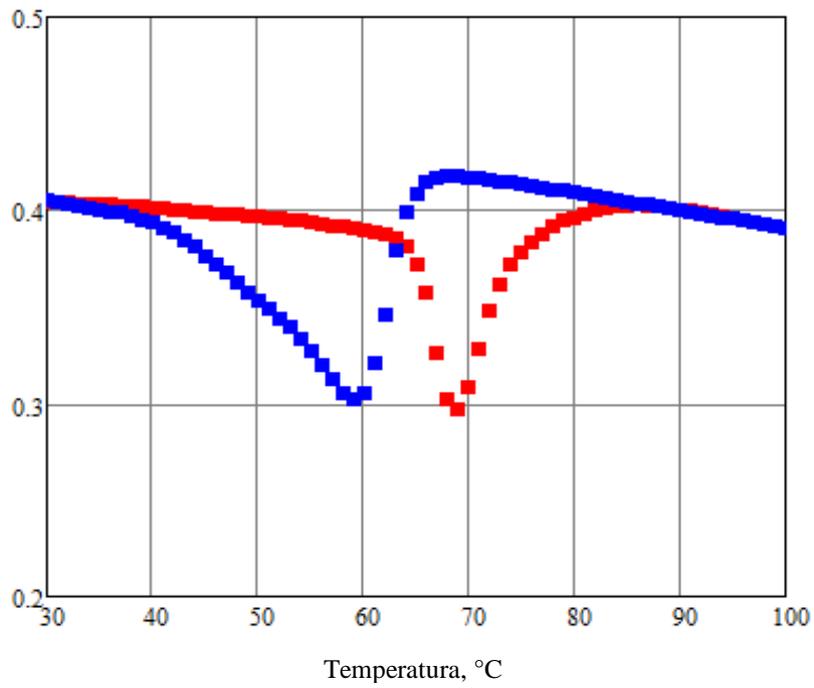


Configurazione *retro*

Trasmissività, banda spettrale LWIR



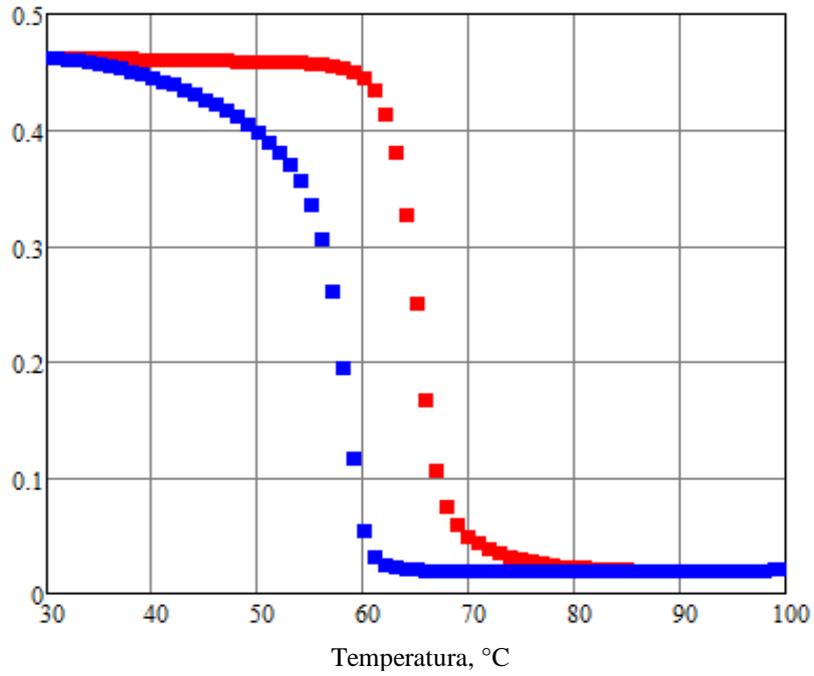
Riflettività, banda spettrale LWIR



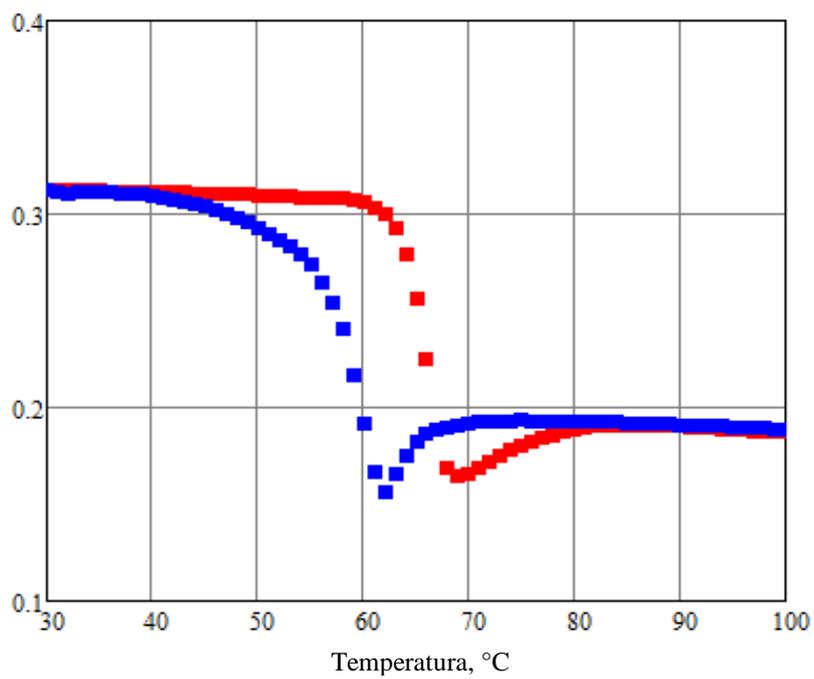
Campione B

Configurazione *fronte*

Trasmissività, banda spettrale **SWIR**

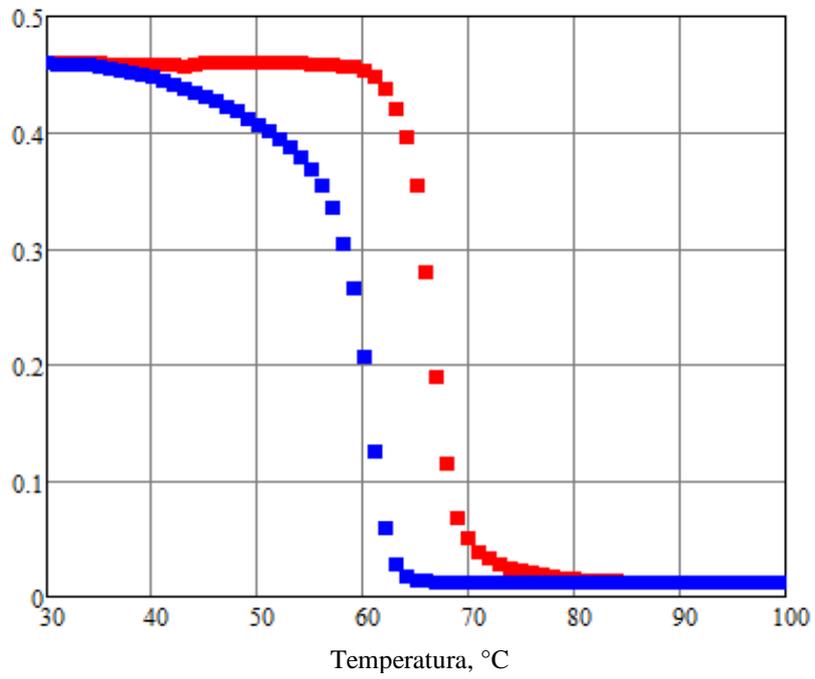


Riflettività, banda spettrale **SWIR**

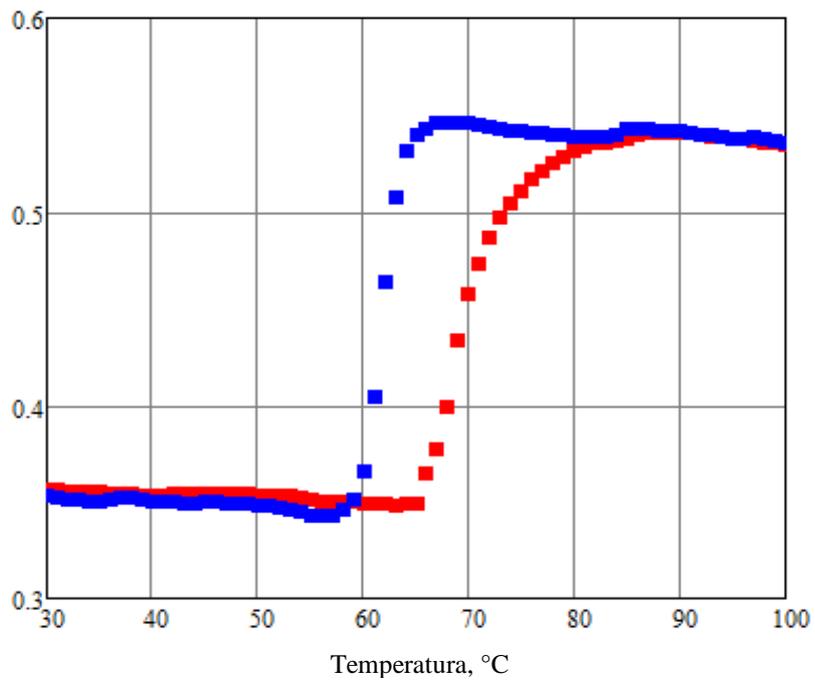


Configurazione *retro*

Trasmissività, banda spettrale SWIR

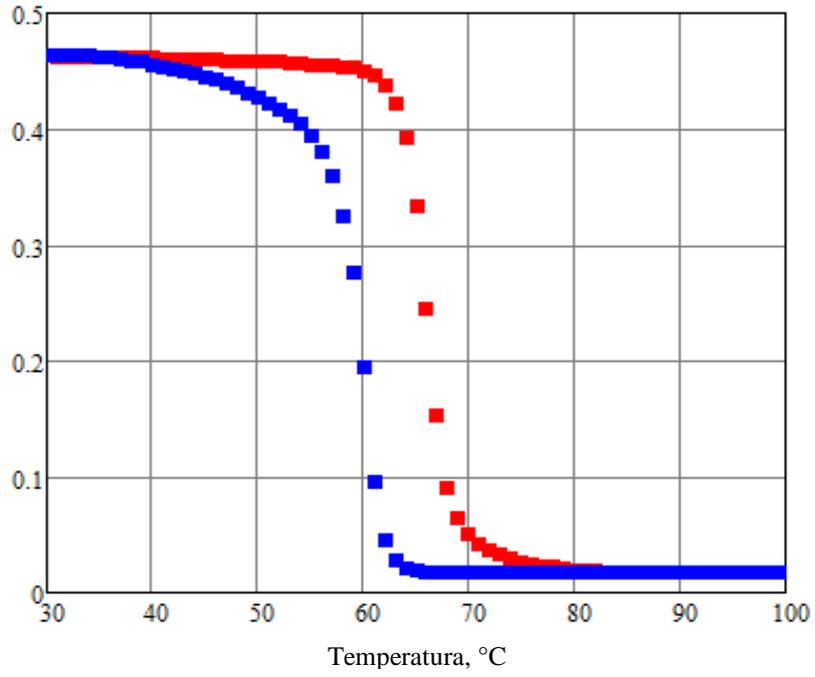


Riflettività, banda spettrale SWIR

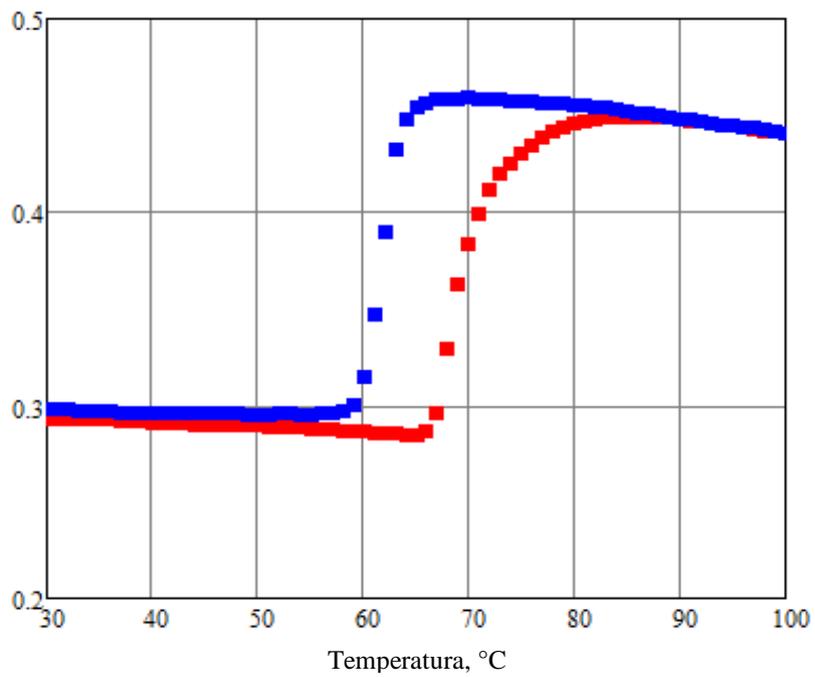


Configurazione *fronte*

Trasmissività, banda spettrale **MIR**

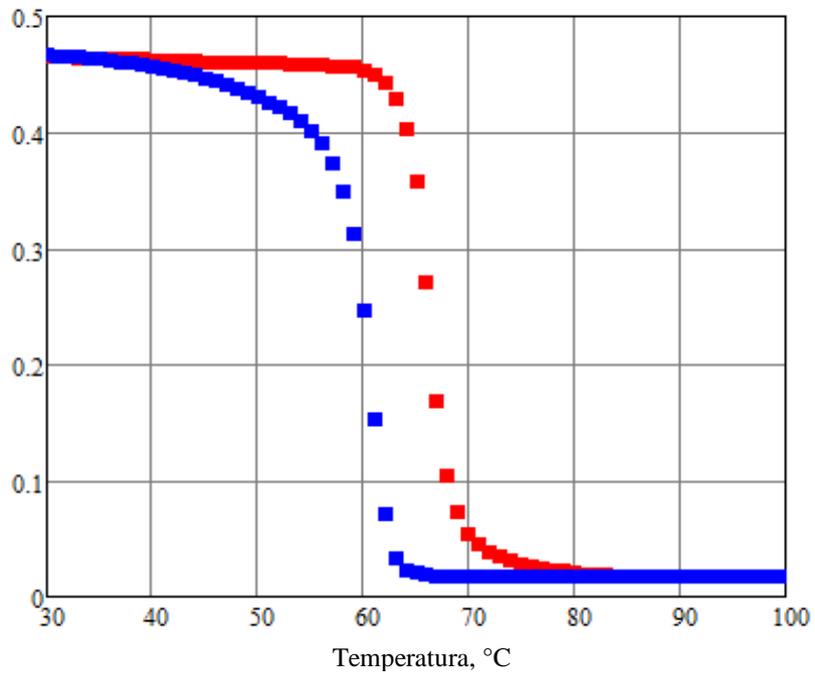


Riflettività, banda spettrale **MIR**

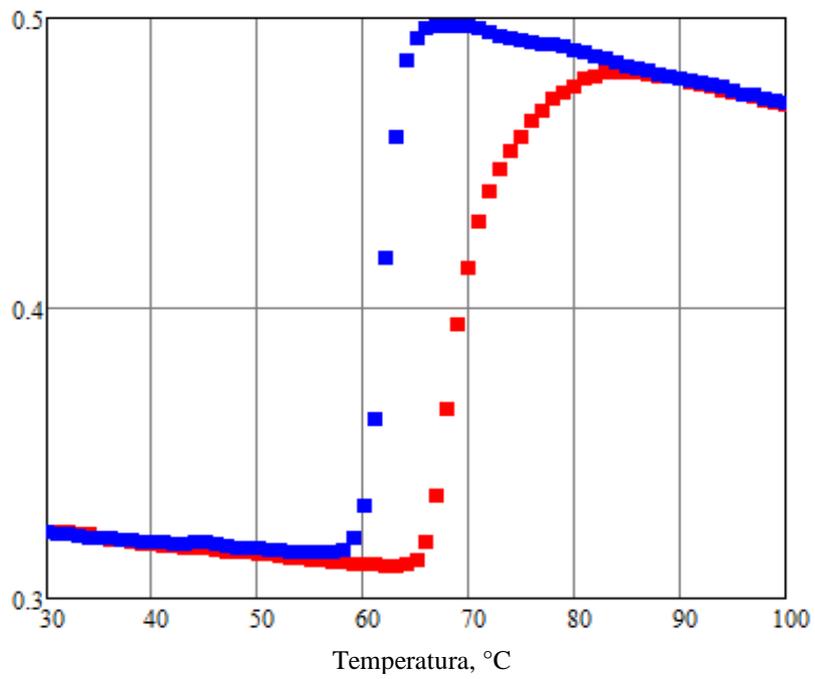


Configurazione *retro*

Trasmissività, banda spettrale MIR

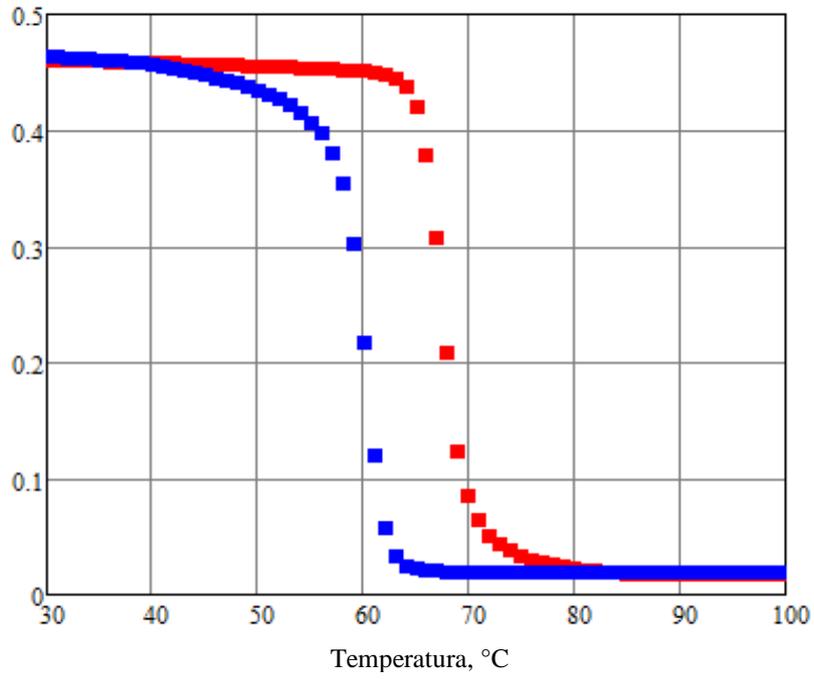


Riflettività, banda spettrale MIR

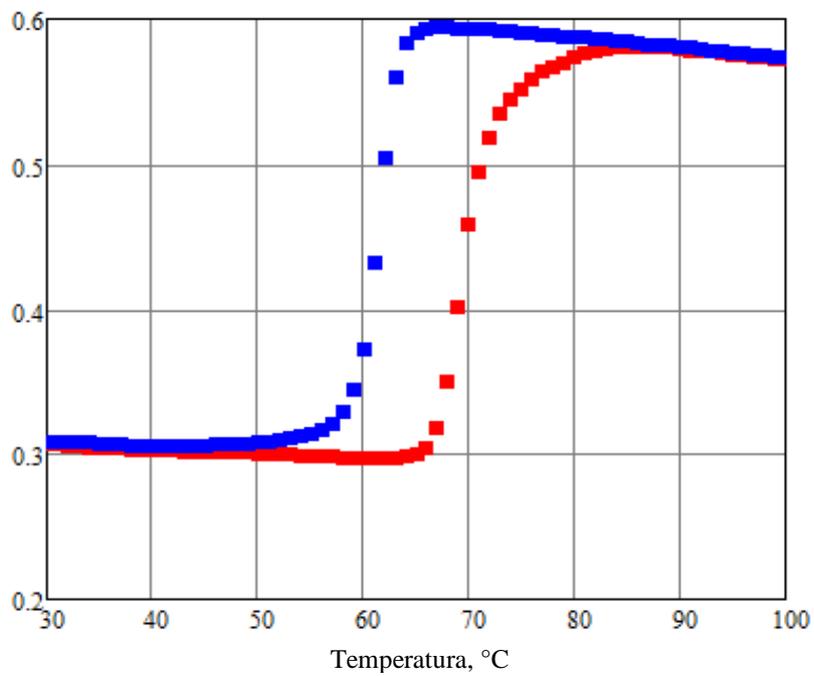


Configurazione *fronte*

Trasmissività, banda spettrale LWIR

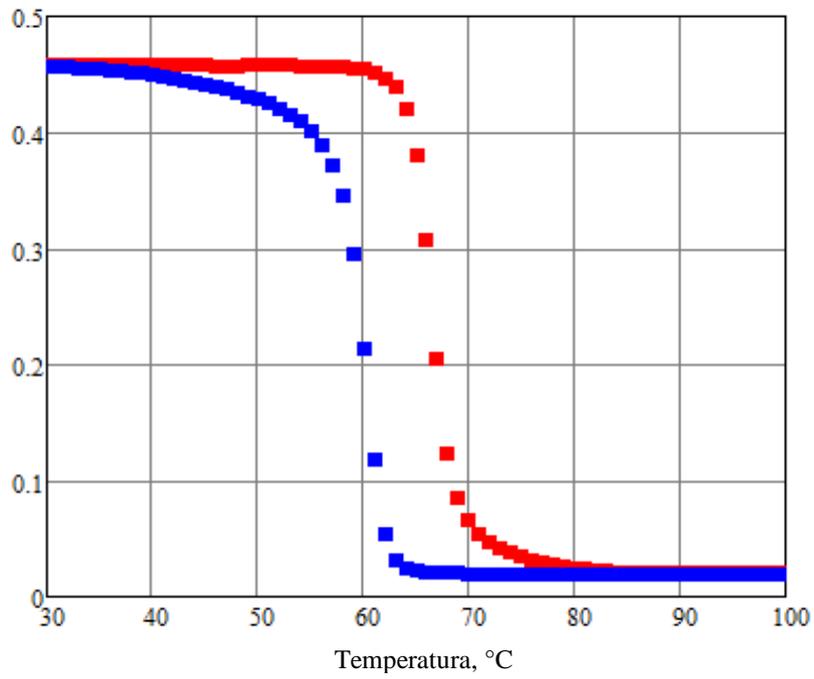


Riflettività, banda spettrale LWIR

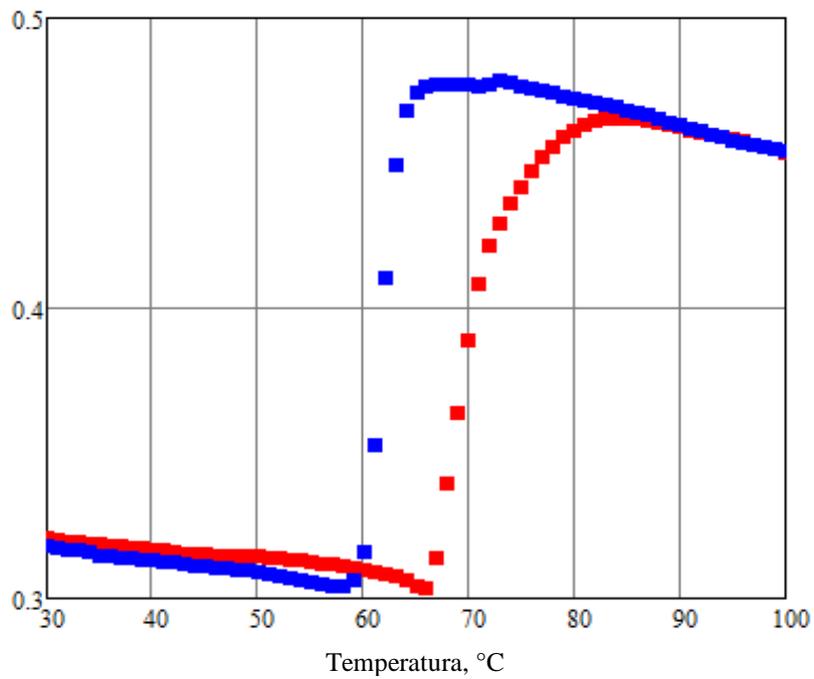


Configurazione *retro*

Trasmissività, banda spettrale LWIR



Riflettività, banda spettrale LWIR

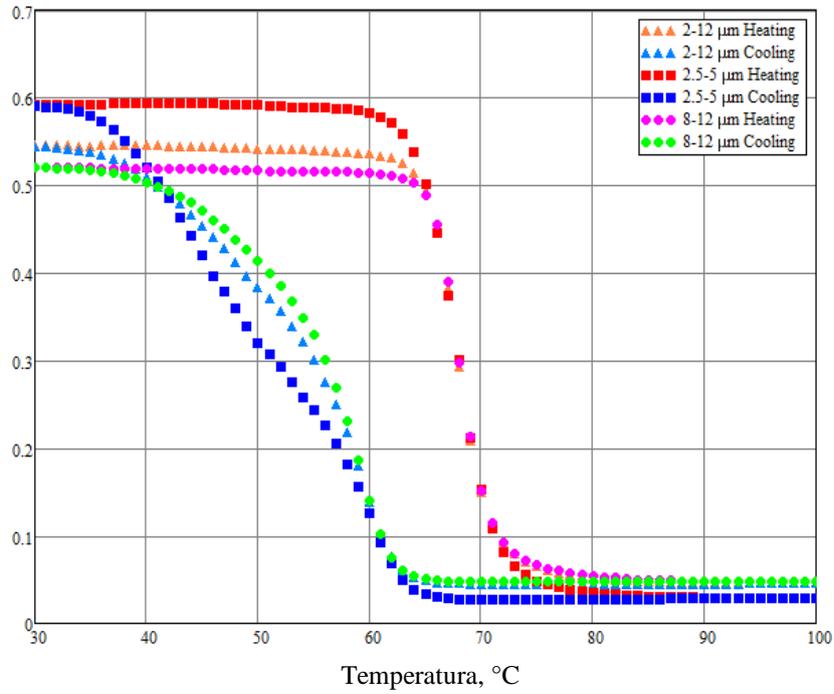


Confronto tra le bande SWIR, MIR e LWIR

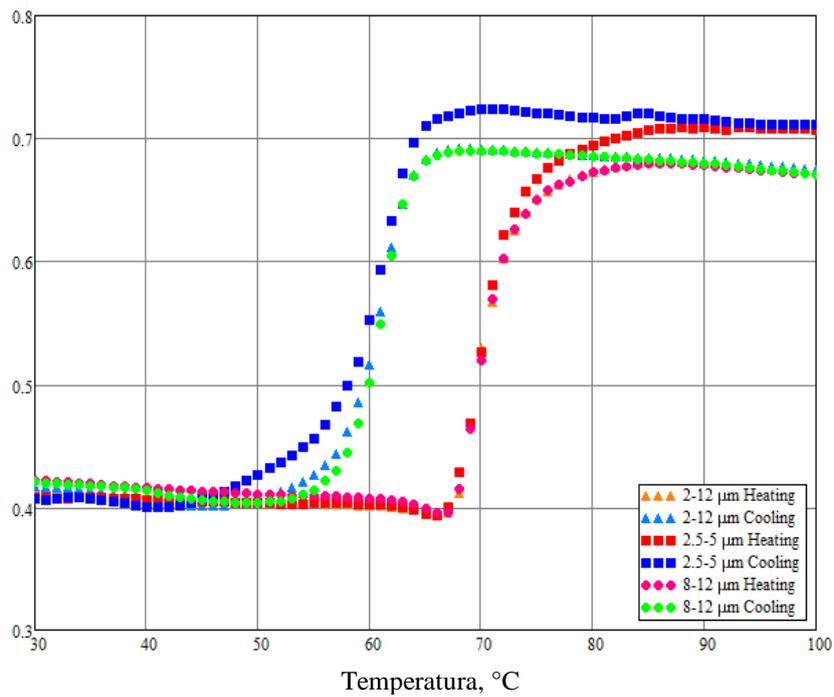
Campione A

Configurazione *fronte*

Trasmissività

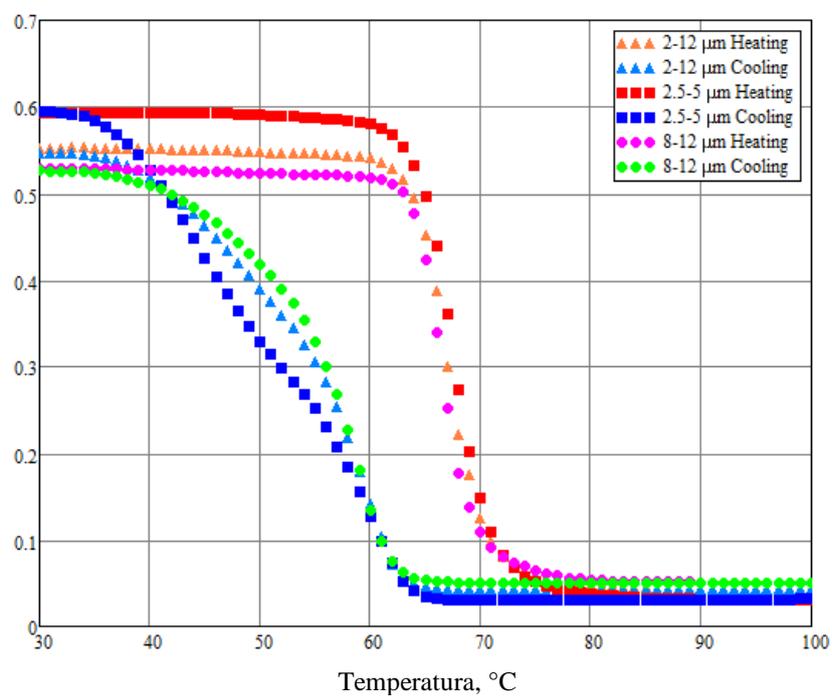


Riflettività

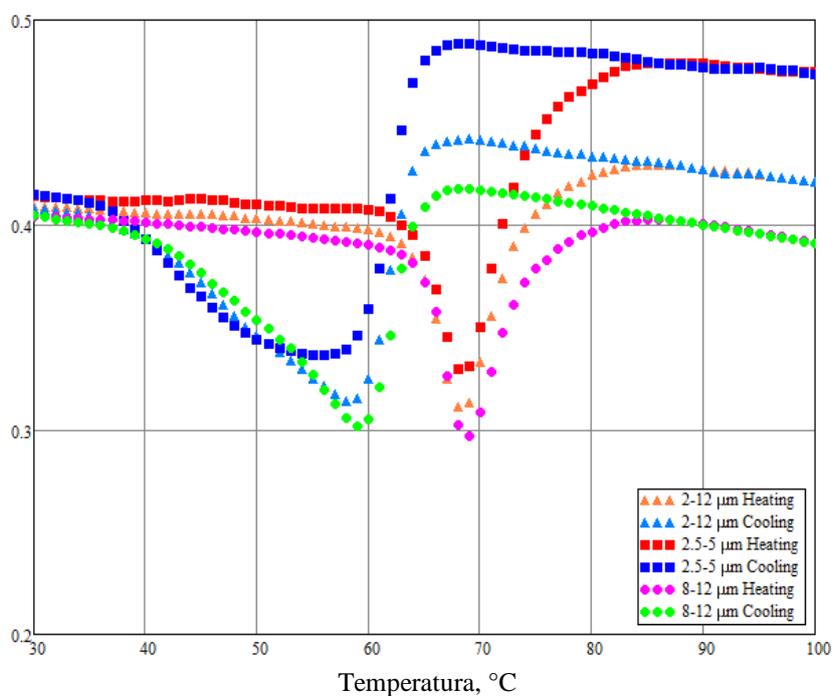


Configurazione *retro*

Trasmissività



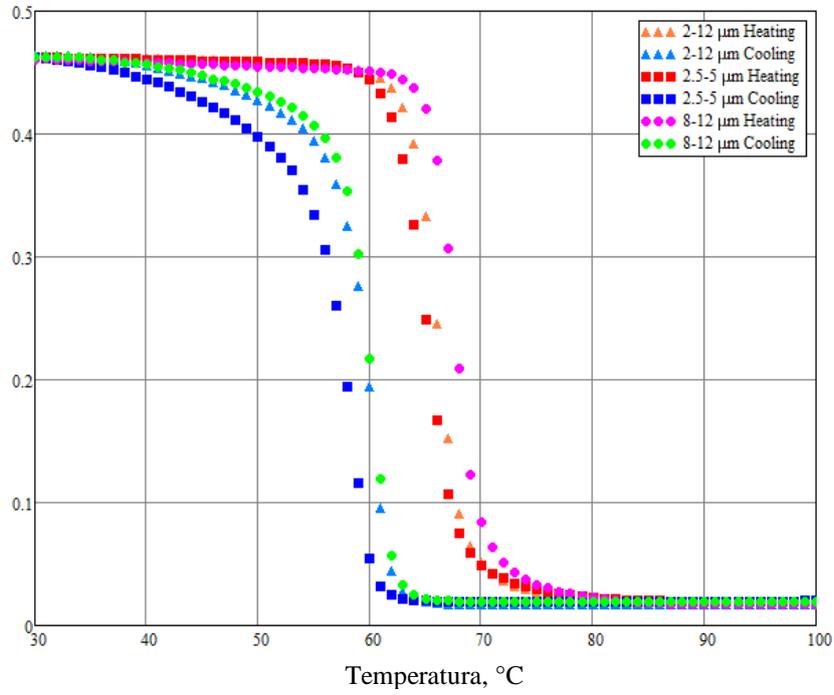
Riflettività



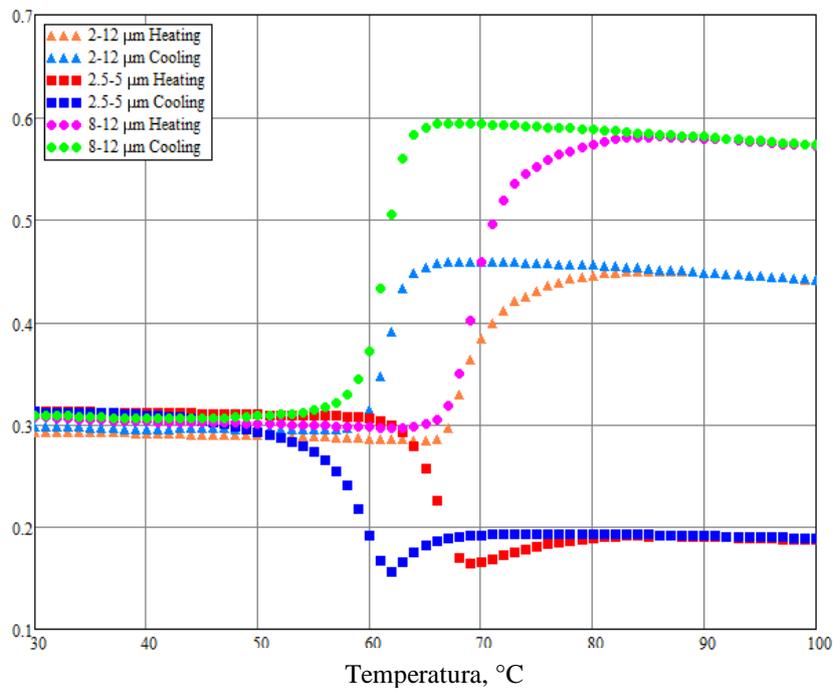
Campione B

Configurazione *fronte*

Trasmissività

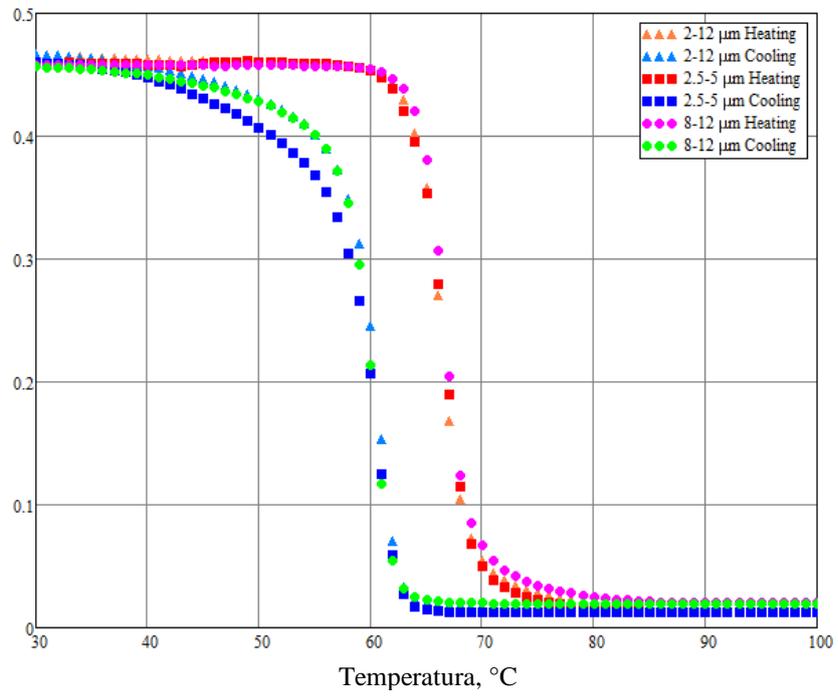


Riflettività

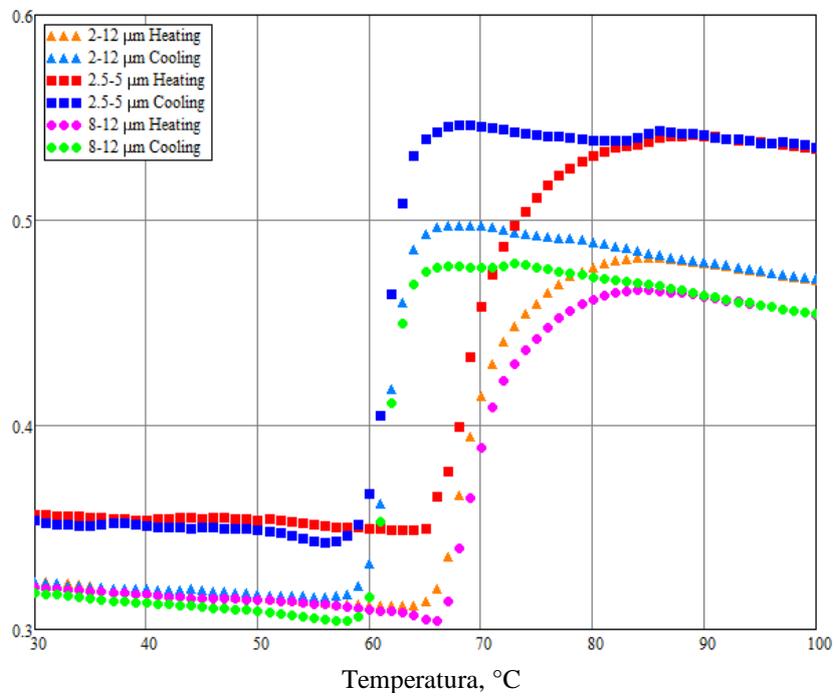


Configurazione *retro*

Trasmissività



Riflettività



6.2 Determinazione dell'emissività

Dal principio di conservazione dell'energia ed applicando quindi la legge di Kirchhoff all'equilibrio termico, per cui $\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda)$, è possibile ottenere l'andamento dell'emissività in funzione della temperatura, per le strutture analizzate, come $\varepsilon = 1 - \rho - \tau$, in cui ρ e τ sono, rispettivamente, la riflettività e la trasmissività. Inoltre, al fine di caratterizzare la transizione di fase nei campioni presi in esame attraverso le proprietà di emissione radiativa, è possibile definire tre parametri per le isteresi termiche:

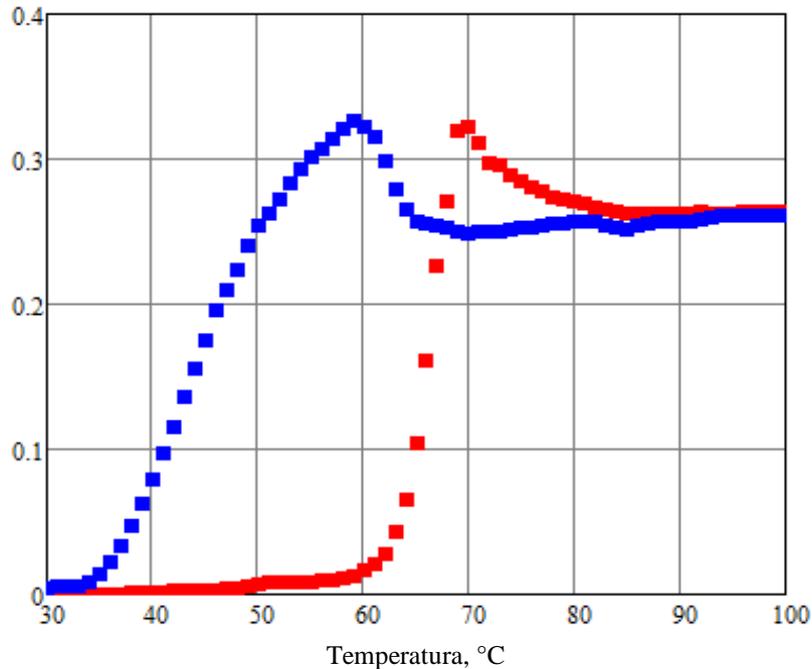
- *Temperatura di transizione T_c* , data dalla temperatura per cui si ha il massimo della derivata del parametro emissività rispetto alla temperatura $\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_{max}$ e che indica quindi la massima variazione indotta sull'emissività dalla transizione di fase semiconduttore-metallo (riscaldamento) oppure metallo-semiconduttore (raffreddamento);
- *Larghezza della banda termica ΔT_c* , data dalla differenza tra la T_c del ciclo di riscaldamento e quella del ciclo di raffreddamento $T_{CH} - T_{CC}$;
- *Differenziale di emissività $\Delta \varepsilon_{HL}$* , dato dalla differenza $\varepsilon_H - \varepsilon_L$ tra il valore di emissività ad alta temperatura (ε_H @100 °C) e quello a bassa temperatura (ε_L @30 °C) corrispondenti rispettivamente alla fase metallo e semiconduttore del biossido di vanadio.

Di seguito vengono riportati gli andamenti delle emissività per i campioni **A** e **B**, sia nella configurazione *fronte* che nella configurazione *retro*, nelle tre bande spettrali *SWIR*, *MIR* e *LWIR*.

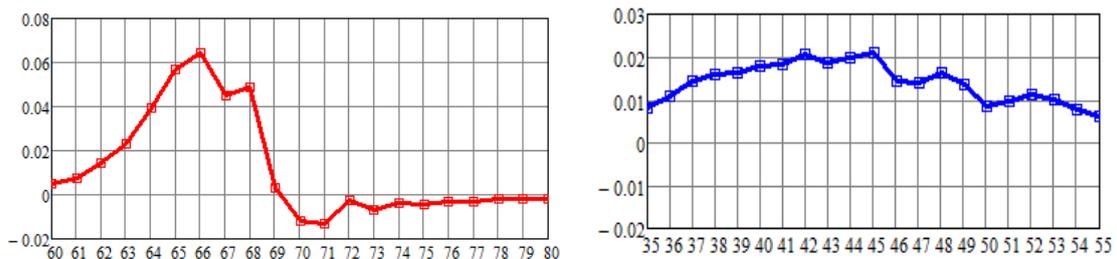
Campione A

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale **SWIR**



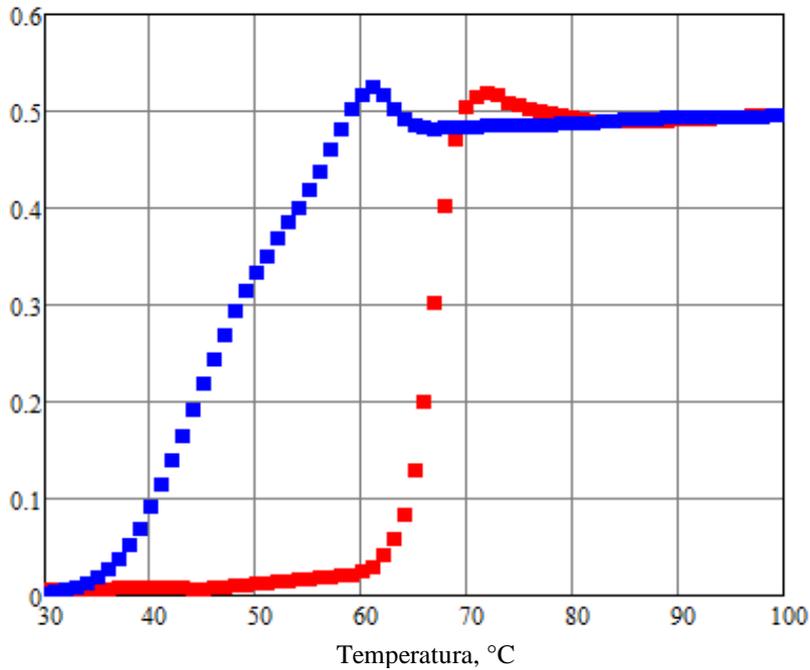
Osservazioni: L'andamento dell'emissività in funzione della temperatura come è logico dà luogo ad un'isteresi termica, con un ritorno al valore iniziale nullo di assorbimento/emissione decisamente più "lento" rispetto al fronte di salita del processo di riscaldamento, ed è presente, in particolare, un'emissione anomala nella fase di riscaldamento. Le misure eseguite con una variazione molto lenta della temperatura hanno consentito di ottenere un congruo numero di valori durante il processo di transizione del VO₂ di fase al fine della sua caratterizzazione.



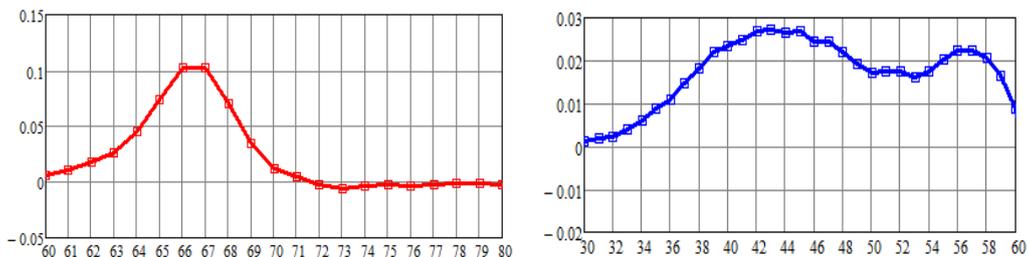
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale SWIR



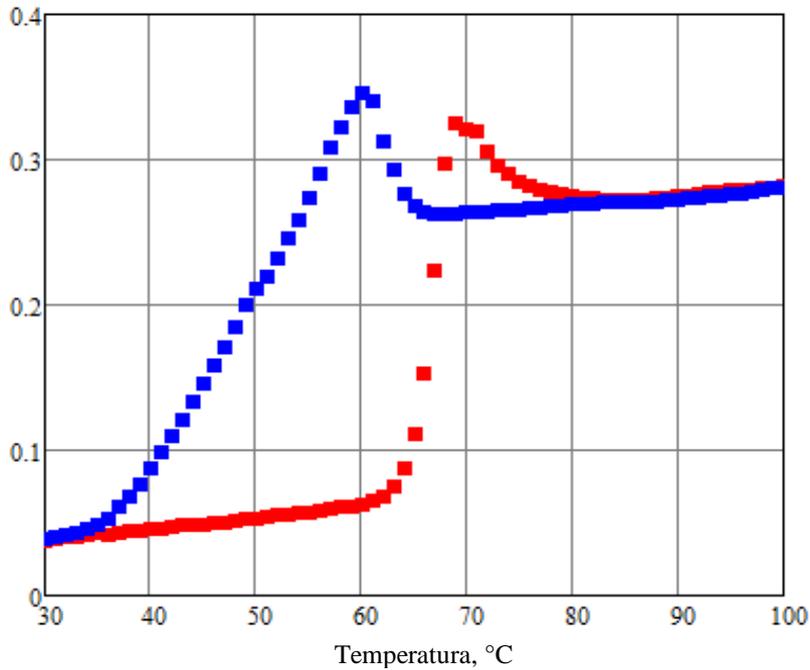
Osservazioni: In questa configurazione l'isteresi termica ha una larghezza pressoché uguale al caso della configurazione fronte, ma avviene un intervallo di valori di emissività di dimensione circa il doppio del precedente (livello finale $\varepsilon = 0,5$ rispetto a $\varepsilon = 0,26$ nella configurazione fronte) e l'assorbimento anomalo, sia nella fase di riscaldamento che in quella di raffreddamento, si presenta decisamente più lieve (da un incremento di circa il 20% del picco rispetto al livello finale ad alta temperatura della configurazione fronte si passa ad un incremento di circa il 4% nel caso della configurazione retro).



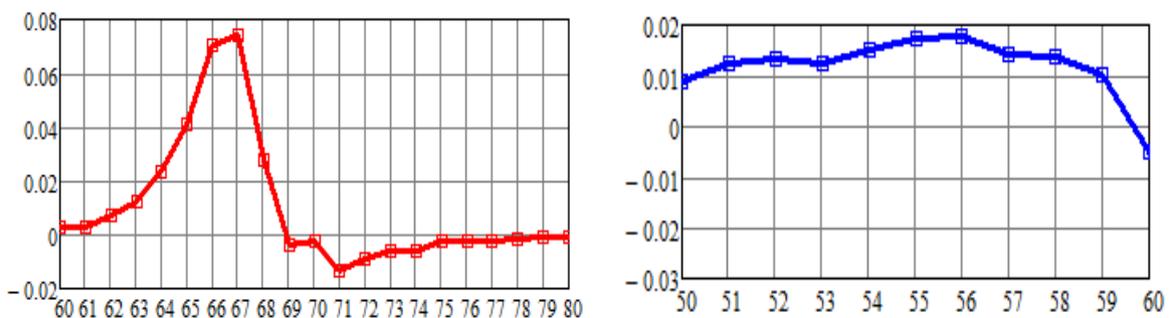
Andamento delle derivate di ε rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale MIR



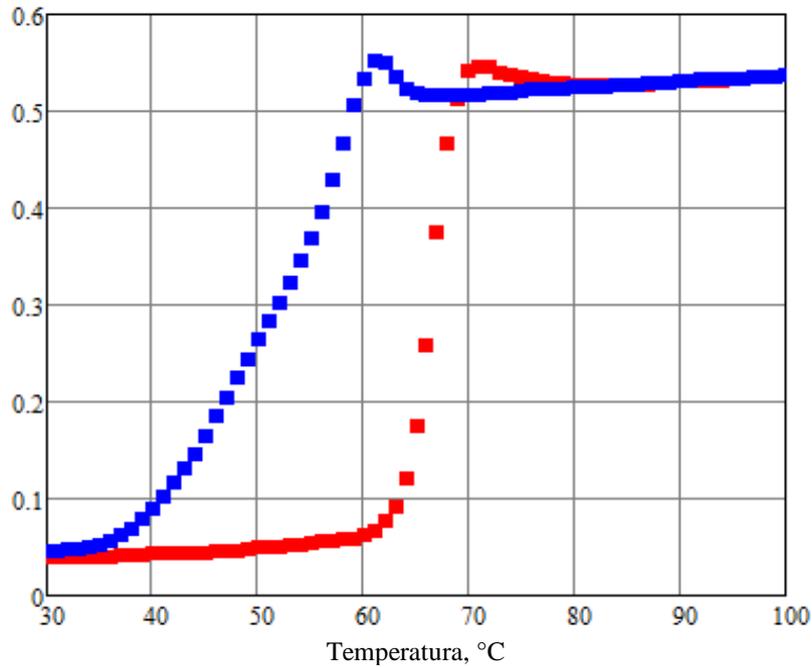
Osservazioni: nell'isteresi termica in questo caso si continuano ad evidenziare le due emissioni anomale nella fase di coesistenza degli stati semiconduttore e metallo, sia nel ciclo di raffreddamento che in quello di riscaldamento; il ciclo di raffreddamento torna al livello iniziale di emissività con un andamento approssimativamente lineare al di sotto dei 60 °C; inoltre il livello di partenza a bassa temperatura ($\epsilon = 0,04$) è di poco al di sopra dello zero rispetto alla banda SWIR, mentre il livello finale ad alta temperatura è sostanzialmente coincidente.



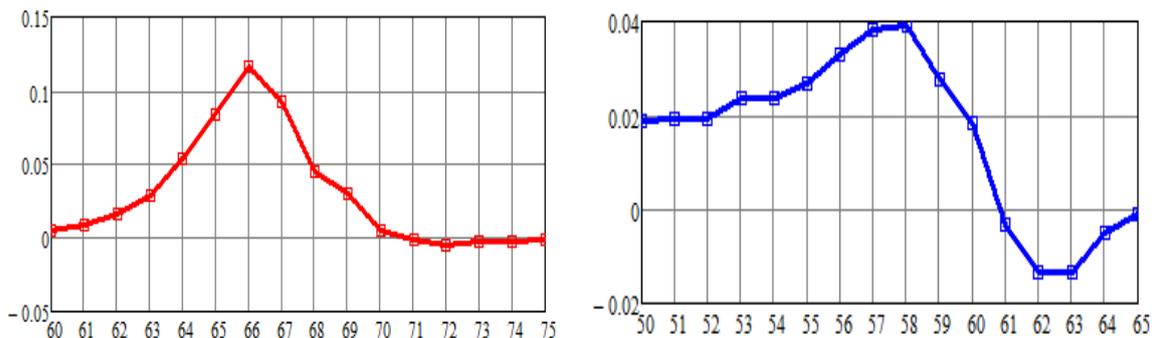
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale MIR



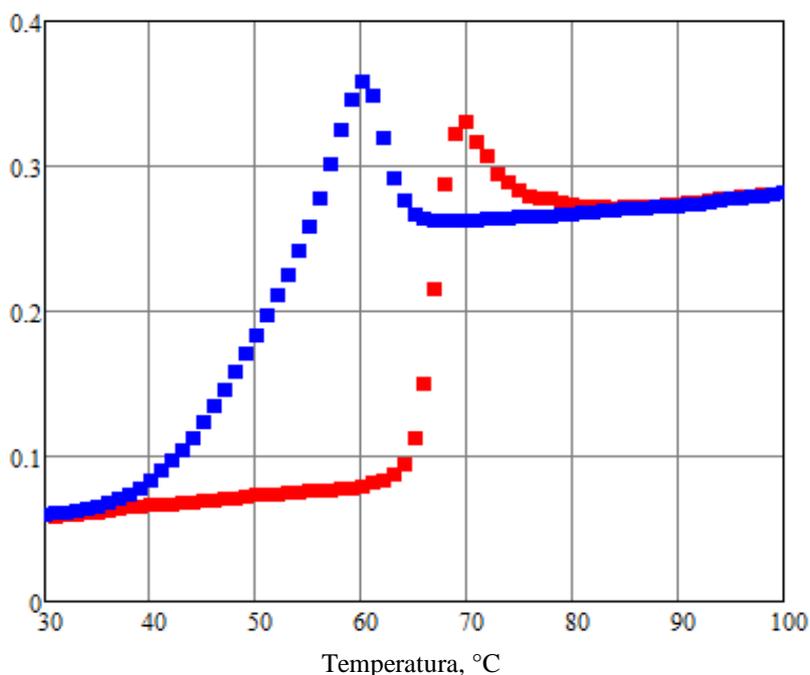
Osservazioni: la configurazione *retro* nella banda MIR evidenzia un comportamento simile a quello della banda SWIR, infatti anche qui possiamo notare un incremento del livello finale di emissività ad alta temperatura ($> 0,5$); anche in questo caso poi si ha un livellamento dei picchi nei cicli di riscaldamento e raffreddamento; infine in questa banda si nota un andamento lievemente crescente dell'emissività in corrispondenza dello stato finale metallico.



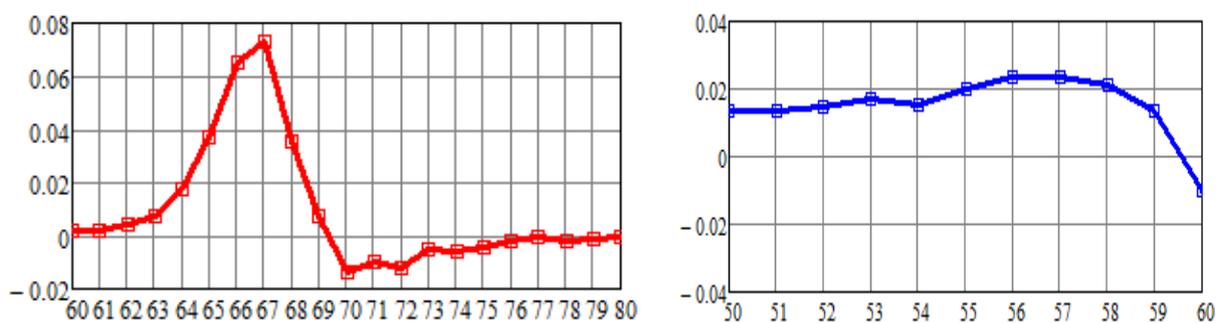
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione fronte

Emissività, banda spettrale LWIR



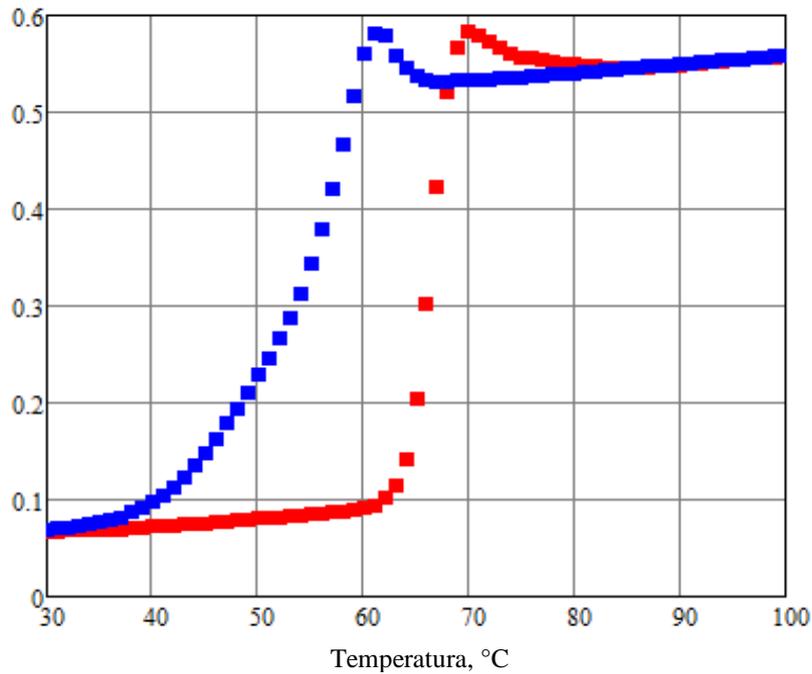
Osservazioni: nella banda spettrale LWIR si nota nel caso della configurazione fronte un incremento dei picchi di emissione anomala nei due cicli, in particolare per quello di raffreddamento; il livello iniziale di emissività ($\epsilon = 0,06$) è lievemente più alto rispetto alla banda MIR e persiste un andamento lievemente crescente ad alta temperatura nello stato metallico; infine per quanto riguarda il ciclo di riscaldamento si evidenzia un andamento che comincia a discostarsi da quello lineare presente nella banda MIR, mostrando un andamento parabolico al di sotto dei 60 °C.



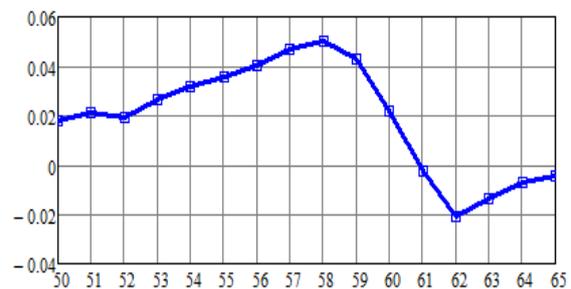
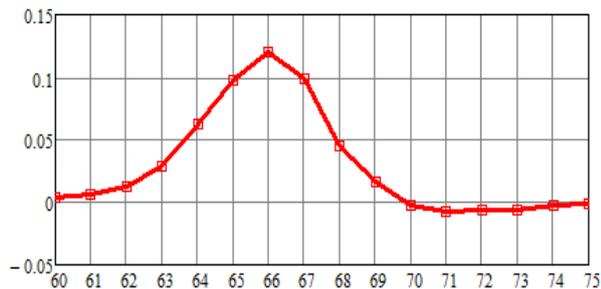
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale LWIR



Osservazioni: anche nella banda LWIR per la configurazione *retro* è presente il medesimo incremento di variazione dell'emissività in funzione della temperatura, con un livello finale di emissività pari a $\epsilon = 0,56$; in questo caso i picchi si livellano ad uno stesso valore, pur rimanendo ben chiari e visibili; persistono l'andamento parabolico al di sotto dei 60 °C nel ciclo di raffreddamento e l'andamento crescente dell'emissività nella fase metallica ad alta temperatura.

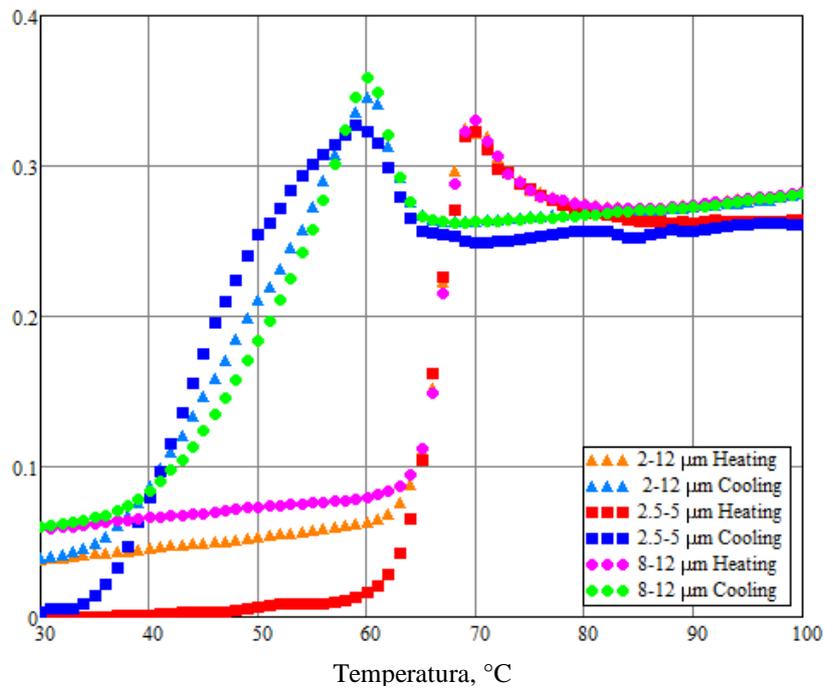


Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Confronto tra le bande SWIR, MIR e LWIR

Configurazione *fronte*

Emissività

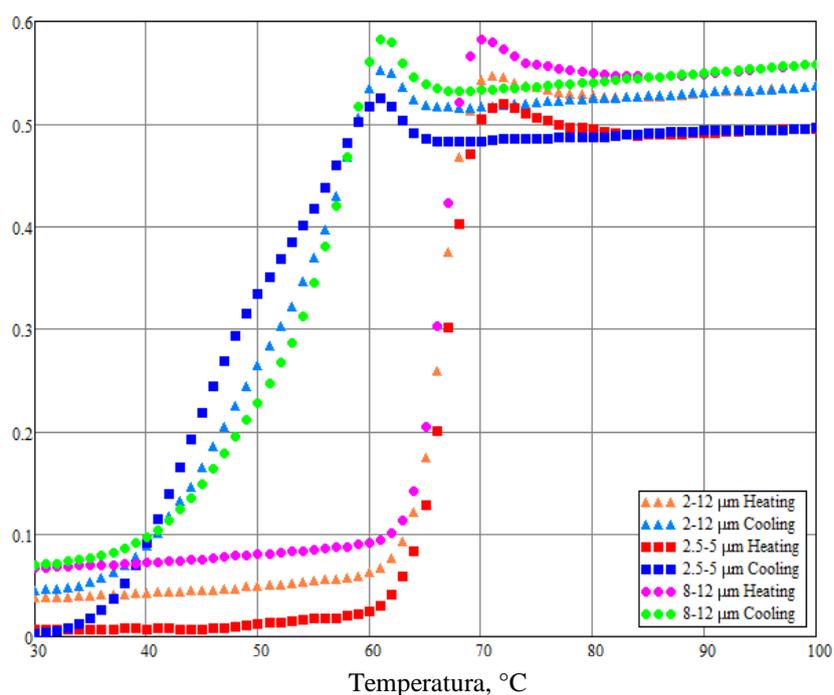


Banda spettrale (μm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)		ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta \epsilon_{HL}$
	Heating	Cooling		
SWIR (2.5 - 5)	66	43,5	22,5	0,26
MIR (2 - 12)	67	55,5	11,5	0,24
LWIR (8 - 12)	67	56,5	10,5	0,22

Tab. 3 Vengono qui riportate le temperature di transizione T_c (sia per il ciclo di riscaldamento che di raffreddamento) e le larghezze della banda termica per le tre bande spettrali SWIR, MIR e LWIR

Configurazione *retro*

Emissività



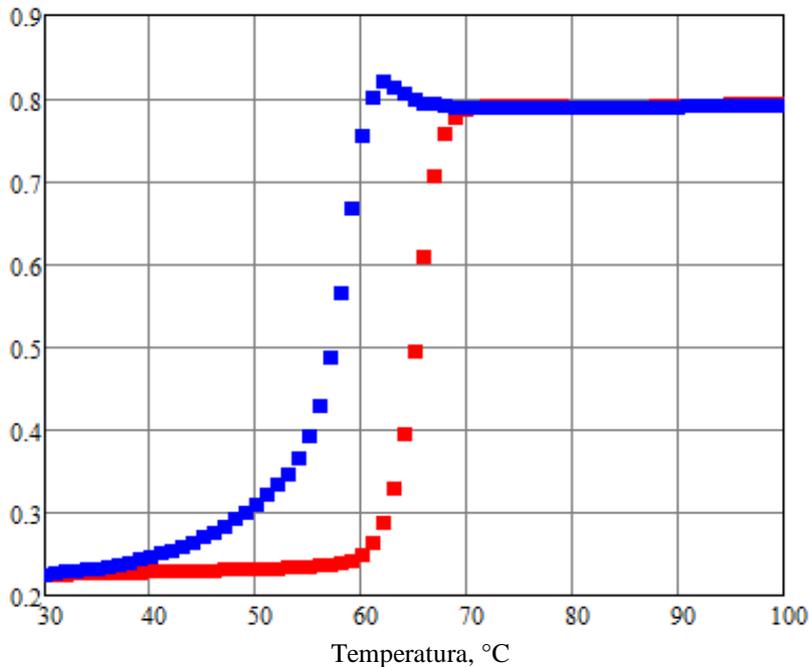
Banda spettrale (μm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)		ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta \epsilon_{HL}$
	Heating	Cooling		
SWIR (2.5 - 5)	66,5	43,5	23	0,50
MIR (2 - 12)	66	57,5	8,5	0,50
LWIR (8 - 12)	66	58	8	0,49

Tab. 4 Vengono qui riportate le temperature di transizione T_c (sia per il ciclo di riscaldamento che di raffreddamento) e le larghezze della banda termica per le tre bande spettrali SWIR, MIR e LWIR

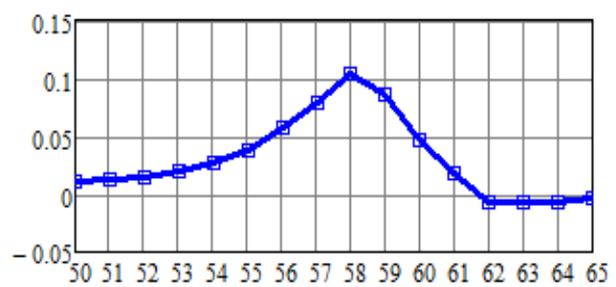
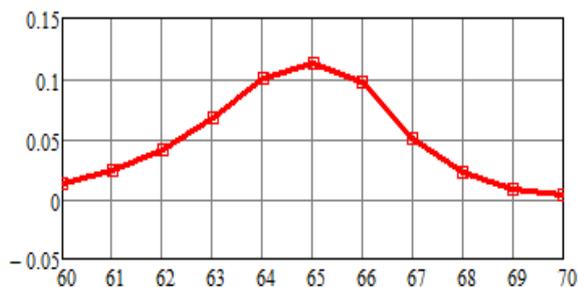
Campione B

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale SWIR



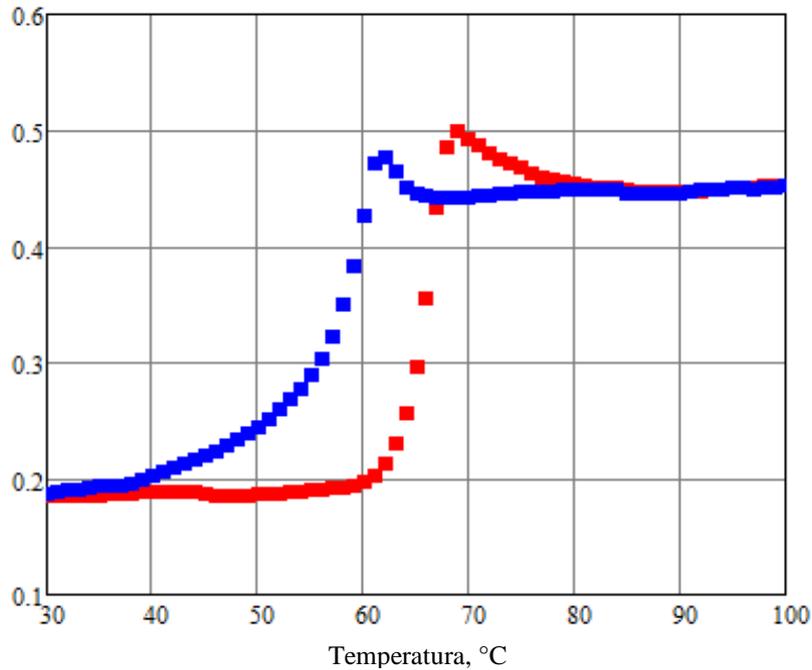
Osservazioni: si evince che in questa configurazione per la banda spettrale SWIR si ha una notevole variazione dell'emissività, con un differenziale positivo $\Delta \epsilon \approx 0,6$, tra lo stato semiconduttore del VO₂ a bassa temperatura e quello metallico ad alta, e va notato che da una prima osservazione questo fenomeno può ritenersi imputabile alla diminuzione della riflettività in funzione della temperatura mostrata in precedenza (v. pag. 54); inoltre è da sottolineare come i due fronti nei due cicli, raffreddamento e riscaldamento, siano approssimativamente paralleli oltre i 55 °C e come il livello finale di emissività ad alta temperatura sia stabile e piatto al di sopra dei 70 °C.



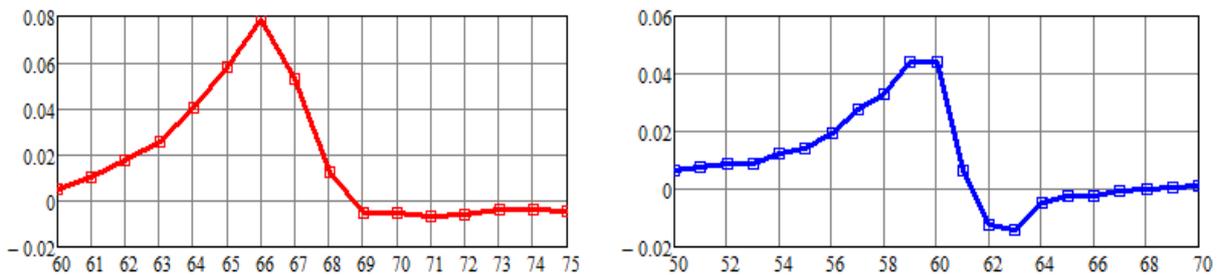
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale SWIR



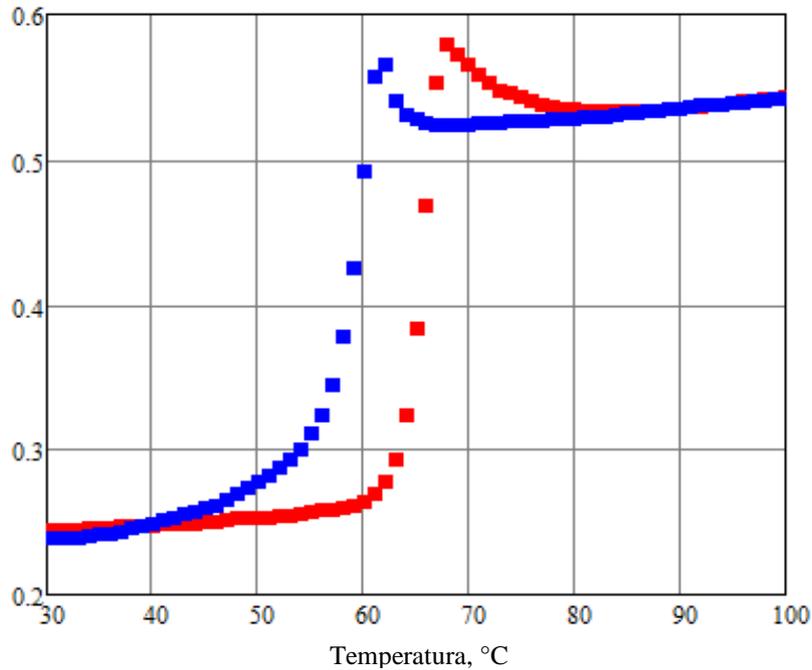
Osservazioni: nel caso della configurazione *retro* la variazione di emissività diminuisce rispetto al caso *fronte* di più del 50%; vediamo qui comparire un picco di emissione sia nel caso del ciclo di riscaldamento che del ciclo di raffreddamento, sempre legati alla fase finale della transizione in cui si ha ancora la coesistenza degli stati; sia il livello iniziale (bassa temperatura) che quello finale (alta temperatura) risultano piatti e stabili.



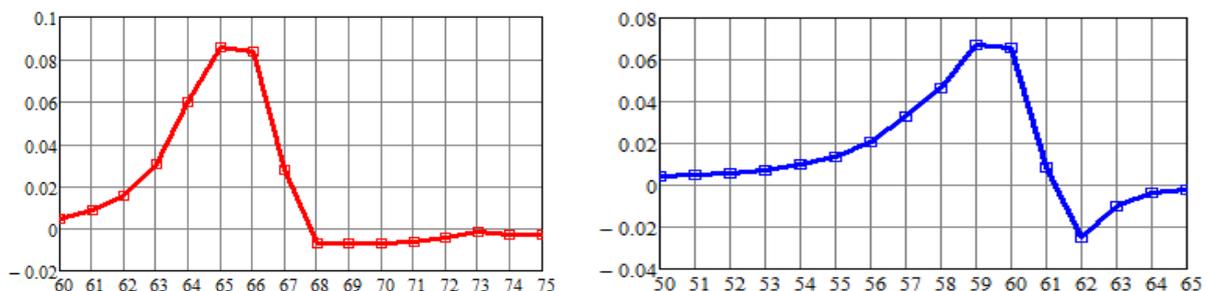
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale **MIR**



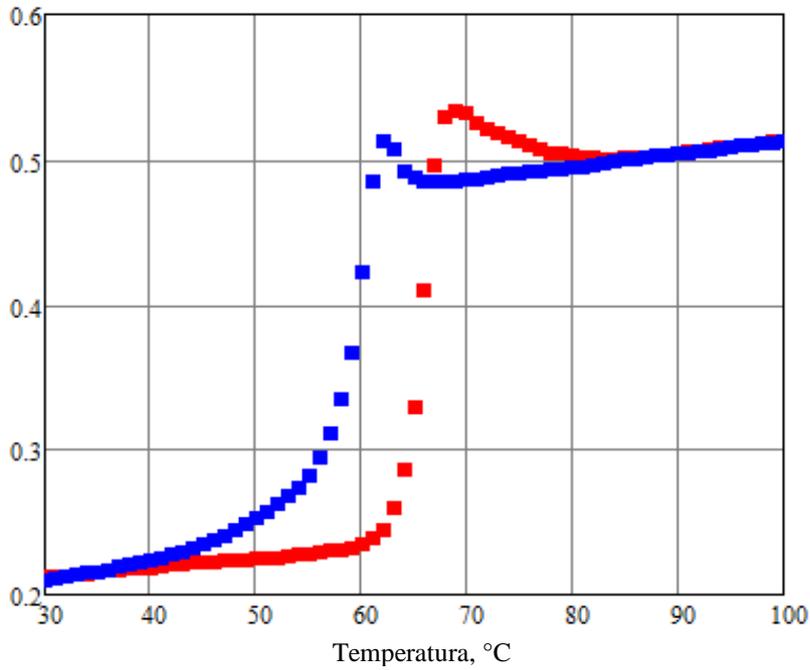
Osservazioni: nella banda spettrale MIR per la configurazione *fronte* notiamo il sostanziale parallelismo dei due fronti da circa 55 °C fino ai valori di picco che emergono nuovamente, e che sono indicatori di come non fossero presenti nella banda a SWIR proprio a causa dell'anomalia della riflettività; abbiamo in questo caso un incremento nella variazione di emissività tra lo stato iniziale e quello finale superiore al 50% e possiamo notare nuovamente la comparsa di un andamento lievemente crescente dell'emissività ad alta temperatura nella fase metallica.



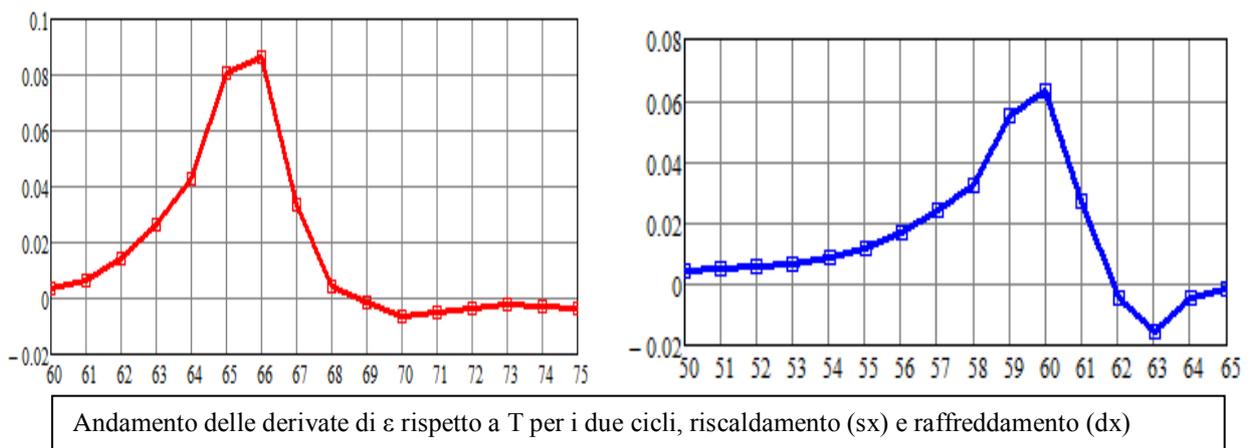
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale MIR

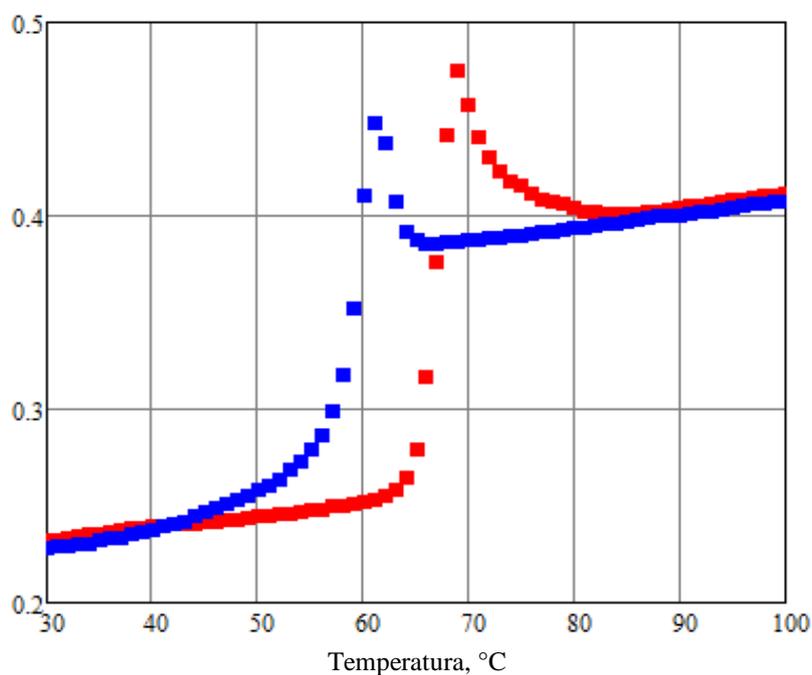


Osservazioni: nel caso della banda MIR valgono per la configurazione *retro* considerazioni analoghe a quelle svolte nel caso della configurazione *fronte*; si può notare che mediamente l'isteresi termica risulta scalata verso il basso di un fattore pari a circa 0,05.

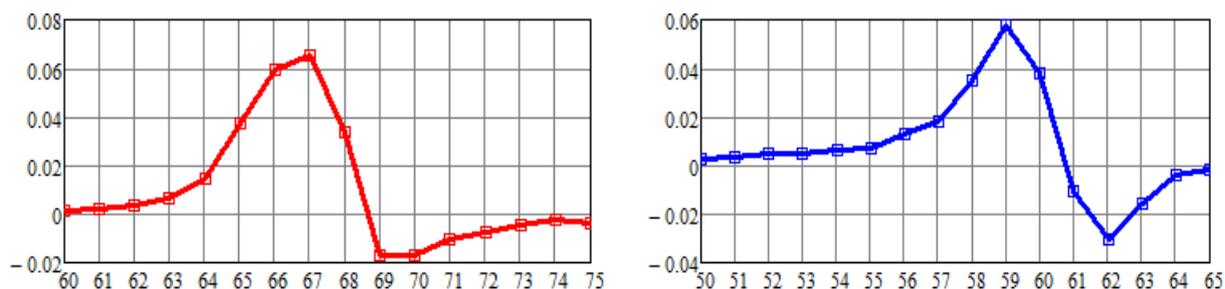


Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale LWIR



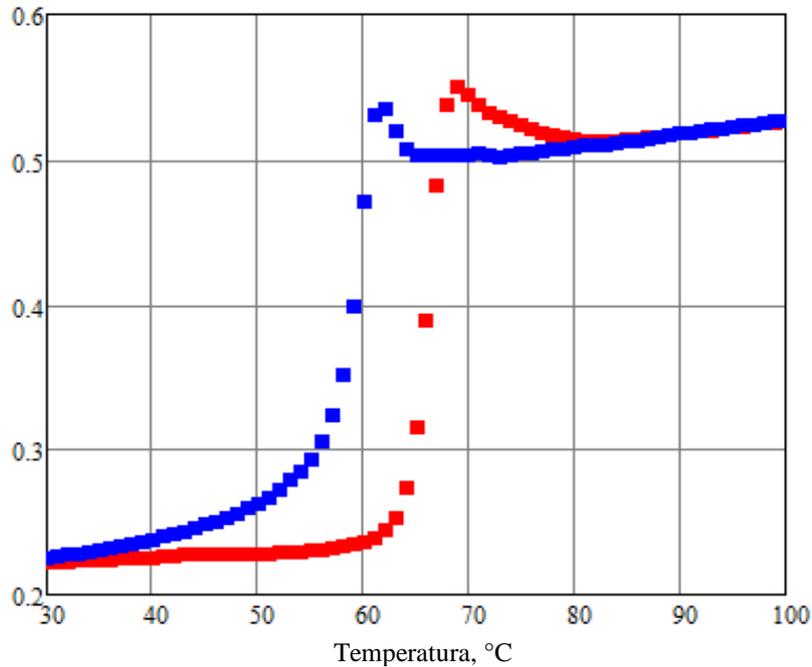
Osservazioni: nella banda LWIR per la configurazione *fronte* è presente un picco notevole sia nel ciclo di riscaldamento che in quello di raffreddamento, rispettivamente dell'ordine di circa il 15% e del 10%, rispetto al valore finale raggiunto ad alta temperatura; il fronte di salita e quello di discesa dell'isteresi termica continuano ad avere un andamento per lo più lineare e parallelo tra loro, ed infine rimane l'andamento crescente con la temperatura dell'emissività al termine della transizione nella fase metallica del biossido di vanadio.



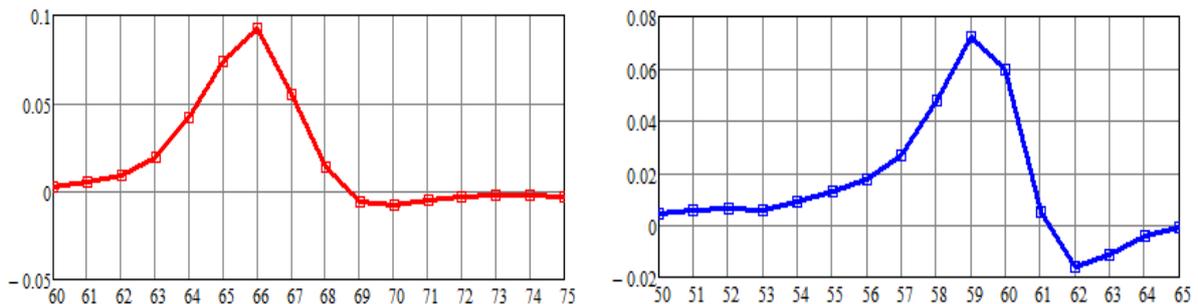
Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale LWIR



Osservazioni: nel caso della configurazione *retro* l'incremento della variazione di emissività in funzione della temperatura supera il 50% tra lo stato iniziale di semiconduttore e quello metallico; sono presenti anche qui due picchi di emissione anomala, legati alla coesistenza degli stati verso la fine della transizione e permane l'andamento crescente dell'emissività ad alta temperatura nella fase metallica.

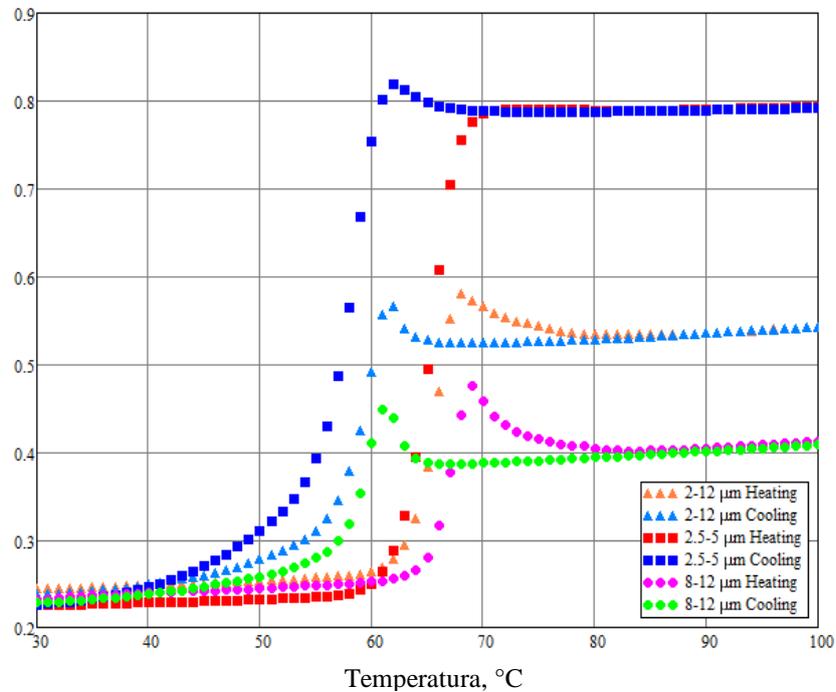


Andamento delle derivate di ϵ rispetto a T per i due cicli, riscaldamento (sx) e raffreddamento (dx)

Confronto tra le bande SWIR, MIR e LWIR

Configurazione *fronte*

Emissività

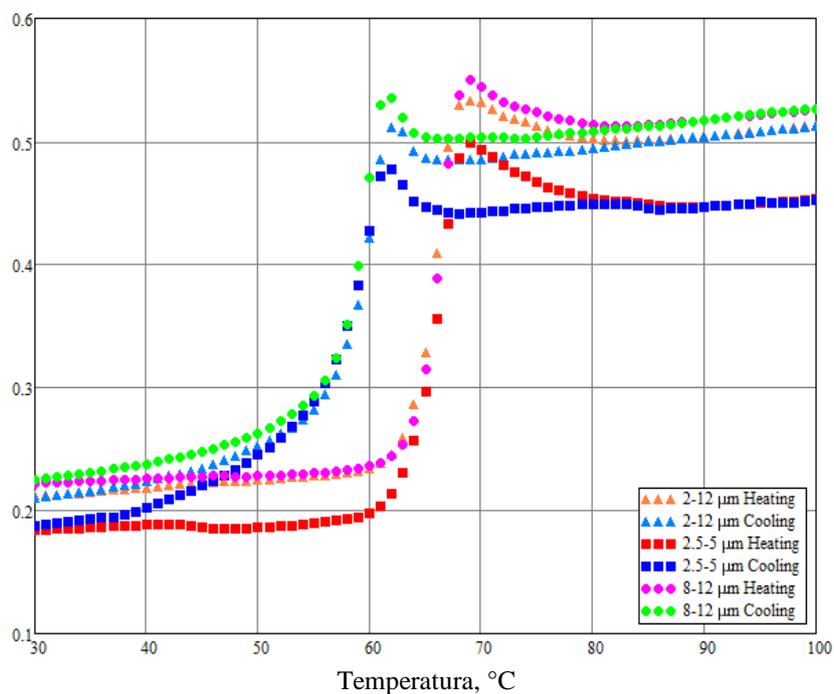


Banda spettrale (μm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)		ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta \epsilon_{HL}$
	Heating	Cooling		
SWIR (2.5 - 5)	65	58	7	0,57
MIR (2 - 12)	65,5	59,5	6	0,30
LWIR (8 - 12)	67	59	8	0,18

Tab. 5 Vengono qui riportate le temperature di transizione T_c (sia per il ciclo di riscaldamento che di raffreddamento) e le larghezze della banda termica per le tre bande spettrali SWIR, MIR e LWIR

Configurazione *retro*

Emissività



Banda spettrale (μm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)		ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta \epsilon_{HL}$
	Heating	Cooling		
SWIR (2.5 - 5)	66	59,5	6,5	0,26
MIR (2 - 12)	66	60	6	0,30
LWIR (8 - 12)	66	59	7	0,31

Tab. 6 Vengono qui riportate le temperature di transizione T_c (sia per il ciclo di riscaldamento che di raffreddamento) e le larghezze della banda termica per le tre bande spettrali SWIR, MIR e LWIR

Tab. 7 Tavola sinottica dei risultati ottenuti

Campione	Configurazione	Banda spettrale (μm)	T _c (°C)		ΔT_c (°C)	$\Delta \epsilon_{HL}$
			Heating	Cooling		
			A	fronte		
		MIR (2 - 12)	67	55,5	11,5	0,24
		LWIR (8 - 12)	67	56,5	10,5	0,22
	retro	SWIR (2.5 - 5)	66,5	43,5	23	0,50
		MIR (2 - 12)	66	57,5	8,5	0,50
		LWIR (8 - 12)	66	58	8	0,49
B	fronte	SWIR (2.5 - 5)	65	58	7	0,57
		MIR (2 - 12)	65,5	59,5	6	0,30
		LWIR (8 - 12)	67	59	8	0,18
	retro	SWIR (2.5 - 5)	66	59,5	6,5	0,26
		MIR (2 - 12)	66	60	6	0,30
		LWIR (8 - 12)	66	59	7	0,31

6.3 Misure dirette di emissività

Al fine di valutare la radiazione emessa da un campione e della conseguente estrapolazione della sua emissività, utilizzando un riferimento a valore noto, è opportuno considerare tutte le sorgenti di segnale che contribuiscono al segnale rilevato dal detector. In riferimento al setup utilizzato per le misure di emissione prendiamo in considerazione la Figura 31:

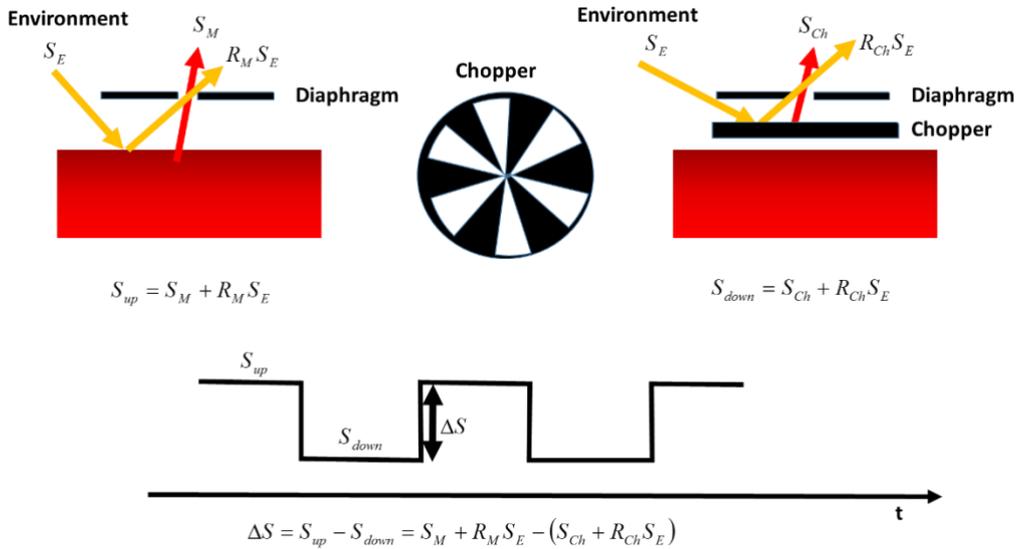


Fig. 31 Schema dei contributi di emittanza provenienti dall'elemento riscaldatore

L'elemento riscaldatore produce un segnale S_M variabile con la temperatura a cui si somma un segnale legato all'ambiente circostante S_E e alla riflessione da parte dell'*heater*. L'amplificatore lock-in quindi svolge un'operazione di differenza tra il segnale $S_{up} = S_M + R_M S_E$ ed il segnale emesso dal chopper e dal riflesso, dal chopper stesso, del segnale ambientale $S_{down} = S_{Ch} + R_{Ch} S_E$, pertanto il segnale differenza risultante è:

$$\Delta S = S_{up} - S_{down} = S_M + R_M S_E - (S_{Ch} + R_{Ch} S_E) \quad (6.1)$$

Passando ora a considerare l'elemento di grafite ad emissività nota ($\epsilon = 0.57$), utilizzato come riferimento, la valutazione dei segnali in gioco è la medesima ed è riassunta in Figura 32 :

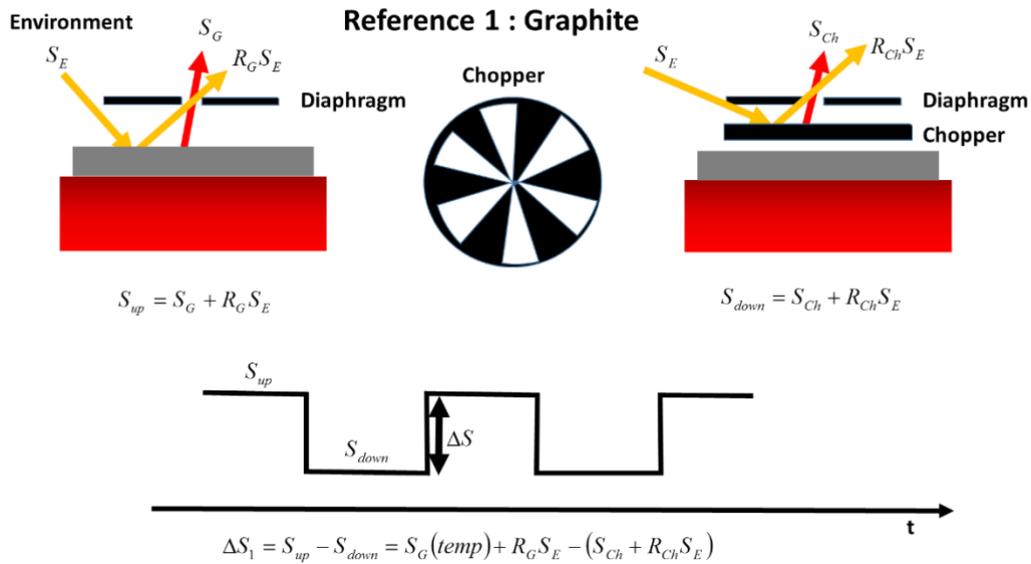


Fig. 32 Schema dei contributi di emittanza provenienti dalla grafite di riferimento

Si può quindi riassumere, per il segnale proveniente dalla grafite, nel seguente modo:

$$\Delta S_1 = S_{up} - S_{down} = S_G(temp) + R_G S_E - (S_{Ch} + R_{Ch} S_E) \quad (6.2)$$

Passiamo ora alla valutazione dei segnali provenienti dal forno che riscalda il campione, tenendo presente che il riscaldatore ha nel centro un foro di 10 mm di diametro e che il fuoco della lente al germanio che precede il rivelatore IR si trova nel centro del suddetto foro. Lo scenario dei contributi di segnale presenti è rappresentato schematicamente in Figura 33:

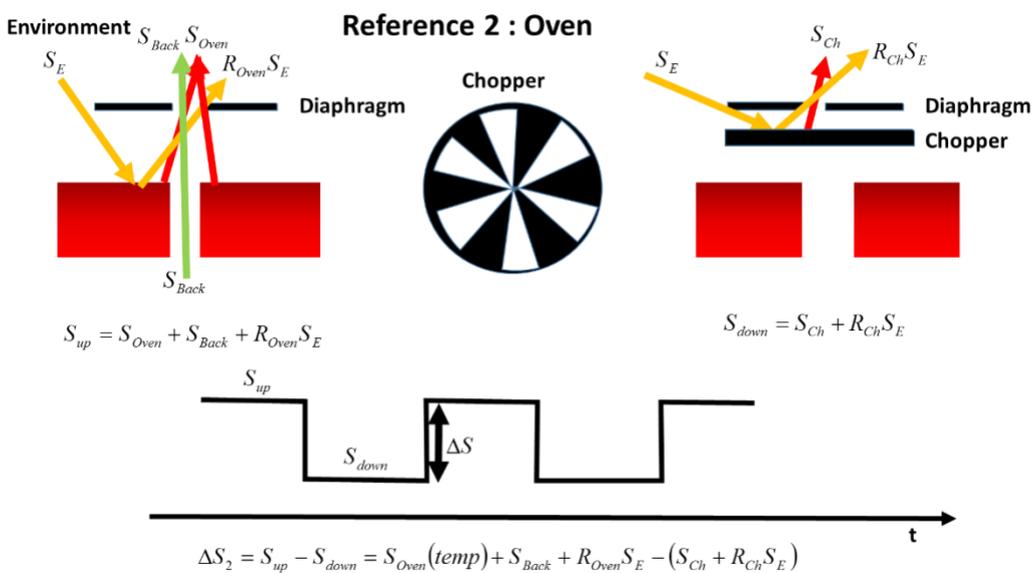


Fig. 33 Schema dei contributi di emittanza provenienti dall'elemento riscaldatore con il foro

In questo caso il segnale S_{up} ha tre contributi: il segnale emesso dal forno e variabile con la temperatura, quello legato all'ambiente e riflesso dal forno e il terzo S_{back} , sempre dovuto all'ambiente circostante, che proviene dal foro presente nel forno. Per quanto concerne il segnale S_{down} le considerazioni sono le medesime di quelle fatte nei casi precedenti. Abbiamo dunque:

$$\Delta S_2 = S_{up} - S_{down} = S_{Oven}(temp) + S_{Back} + R_{Oven}S_E - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E) \quad (6.3)$$

Le considerazioni seguenti riguardano la valutazione dei segnali, legati all'ambiente e all'apparato sperimentale, che contribuiscono all'emittanza di un campione semi-trasparente preso in esame. I vari contributi legati al campione ed al setup sperimentale sono schematizzati in Figura 34.

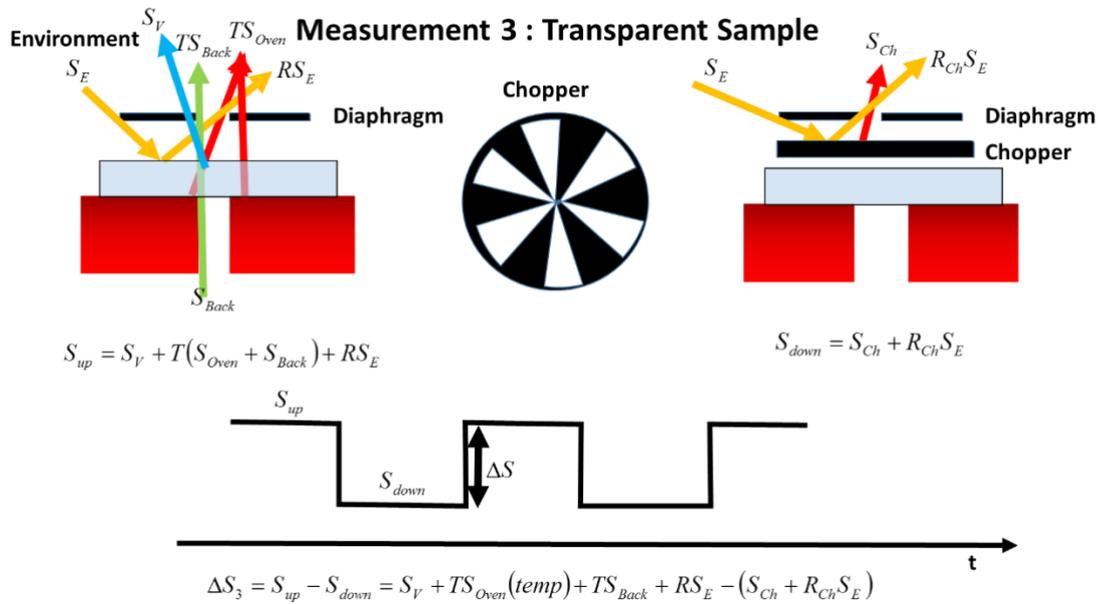


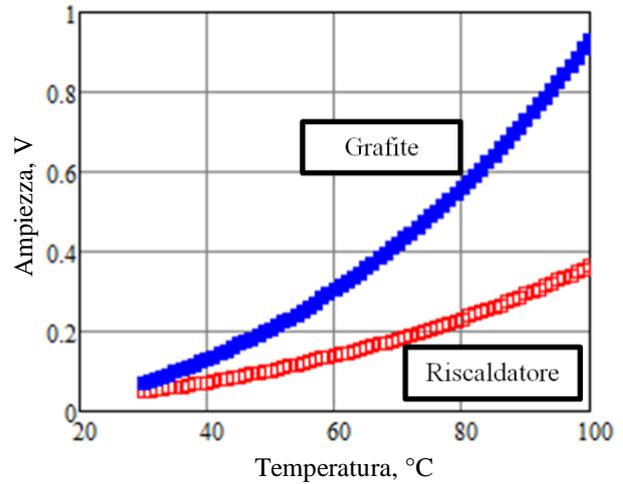
Fig. 34 Schema dei contributi di emittanza provenienti da un campione non opaco

Nella fattispecie S_{up} ha quattro contributi: il segnale emesso dal campione variabile con la temperatura S_V , quello emesso dal forno (variabile con la temperatura) e trasmesso dal campione TS_{Oven} , quello legato all'ambiente e riflesso dal campione RS_E e il quarto TS_{back} , sempre dovuto all'ambiente circostante, che proviene dal foro presente nel forno ed trasmesso dal campione. Resta invariato il discorso per il segnale S_{down} . Pertanto si ha:

$$\Delta S_3 = S_{up} - S_{down} = S_V + TS_{Oven}(temp) + TS_{Back} + RS_E - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E) \quad (6.4).$$

Determinazione del rapporto di emissività forno/grafite

Il rapporto tra le emissività della grafite e del forno deve essere costante, considerando entrambi come elementi ad emissività costante in tutte le bande del medio infrarosso prese in esame. ΔS_2 è il segnale proveniente dal forno, mentre ΔS_1 è il segnale proveniente dalla grafite (figura a lato) usata come riferimento ad emissività nota.



Il segnale ΔS_2 è dato da $\Delta S_2 = S_{Oven}(temp) + S_{Back} + R_{Oven}S_E - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E)$, ove possiamo ragionevolmente considerare trascurabile la componente $R_{Oven}S_E$, ottenendo:

$$\Delta S_2 = S_{Oven}(temp) + S_{Back} - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E).$$

Il segnale ΔS_1 è dato da $\Delta S_1 = S_G(temp) + R_G S_E - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E)$, ed anche qui possiamo ritenere trascurabile la componente riflessa del rumore ambientale, ottenendo pertanto:

$$\Delta S_1 = S_G(temp) - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E). \text{ Effettuando il rapporto tra } \Delta S_2 \text{ e } \Delta S_1 \text{ si ha:}$$

$$\frac{\Delta S_2}{\Delta S_1} = \frac{S_{Oven}(temp) + \overset{\mathbf{B}}{\boxed{S_{Back}}} - \overset{\mathbf{A}}{\boxed{(S_{Ch} + R_{Ch}S_E)}}}{S_G(temp) - \underset{\mathbf{A}}{\boxed{(S_{Ch} + R_{Ch}S_E)}}}$$

dove nell'espressione a secondo membro è stata indicato con **A** il contributo di segnale legato all'emissione ed alla riflessione del chopper, mentre con **B** il contributo dovuto alla radiazione proveniente dall'ambiente ed entrante nel foro del forno.

Il rapporto tra $S_{Oven}(temp)$ e $S_G(temp)$ si può quindi scrivere ora in funzione delle costanti A e B:

$$\frac{\Delta S_2 + A - B}{\Delta S_1 + A} = \frac{S_{Oven}(temp)}{S_G(temp)}$$

Questo rapporto fornisce anche, in base alla legge di Planck, il rapporto tra le due emissività $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$.

Determinazione del rapporto di emissività campione/grafite

Il segnale ΔS_3 che giunge dal campione sotto esame è pari a

$$\Delta S_3 = S_V + TS_{Oven}(temp) + TS_{Back} + RS_E - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E),$$

e per ottenere il rapporto tra le emissività del campione e della grafite è necessario preliminarmente sottrarre al segnale del campione quello proveniente dal forno e trasmesso dal campione stesso, in tal modo si ha:

$$\frac{\Delta S_3 - T\Delta S_2}{\Delta S_1} = \frac{S_V(temp) + RS_E - (1-T)(S_{Ch} + R_{Ch}S_E)}{S_G(temp) - (S_{Ch} + R_{Ch}S_E)} \quad \mathbf{A}$$

ed in definitiva inserendo la costante **A**, otteniamo il rapporto tra il segnale $S_V(temp)$ ed il segnale $S_G(temp)$:

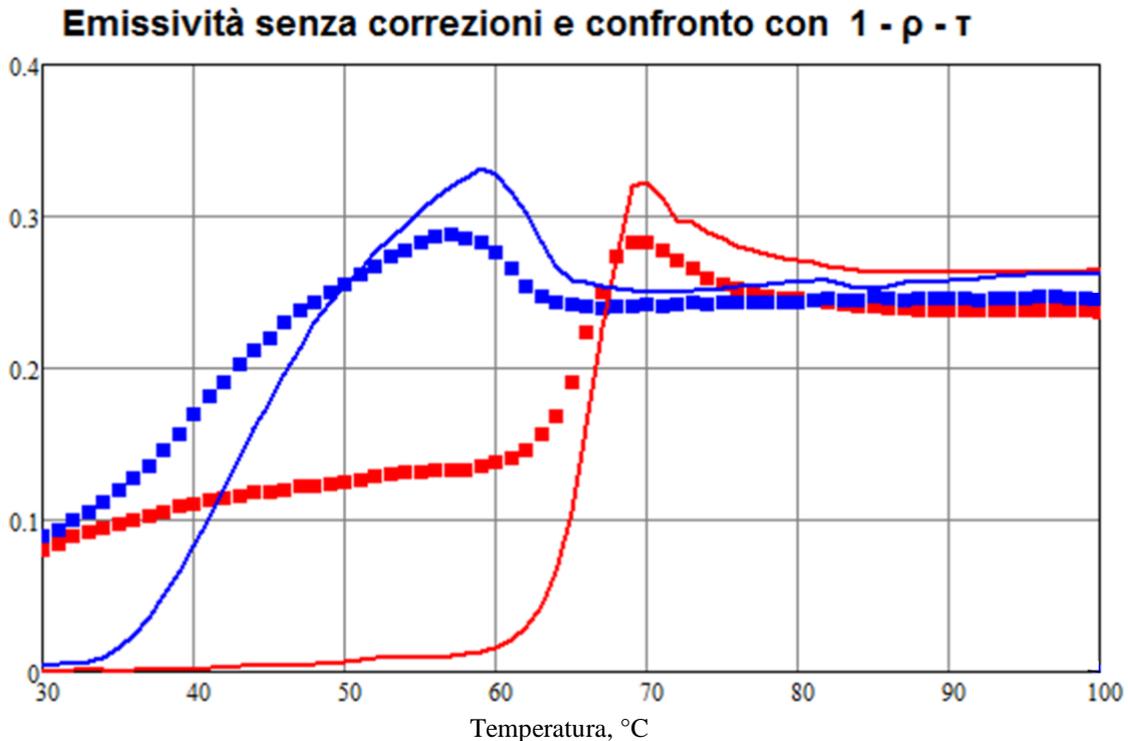
$$\frac{\Delta S_3 - T\Delta S_2 + A(1-T) - RS_E}{\Delta S_1 + A} = \frac{S_V(temp)}{S_G(temp)} \quad (6.5)$$

e da qui il rapporto tra l'emissività del campione e quella della grafite $\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}$.

Campione A

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale SWIR



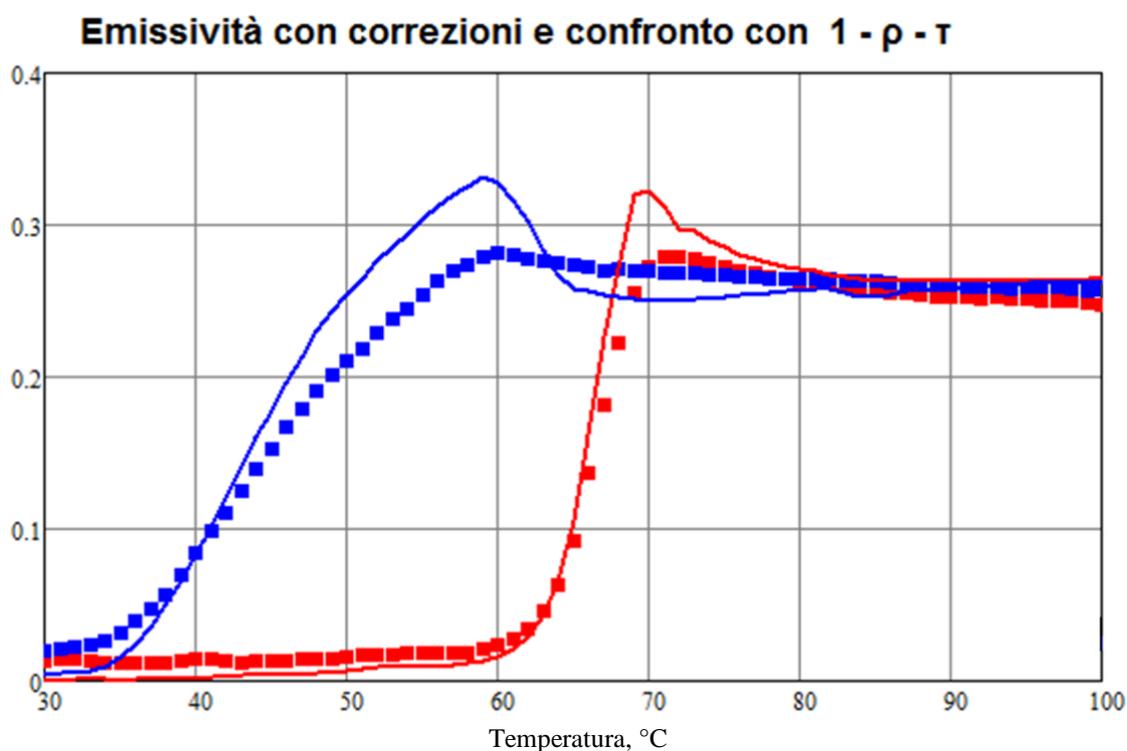
Le linee continue rappresentano l'emissività calcolata come $\varepsilon = 1 - \rho - \tau$, mentre i punti rappresentano l'emissività data dal rapporto del segnale generato dalla radianza emessa dal campione con il segnale generato dall'emissione della grafite di riferimento

Osservazioni:

Le misure di emissione riescono ad individuare i due picchi di assorbimento/emissione presenti nell'andamento dell'emissività in funzione della temperatura nei cicli di raffreddamento e riscaldamento. Il livello a basse temperature, seppur minimo, è ben al di sopra del valore trovato tramite le misure in trasmissione e riflessione; ne risulta un appiattimento dei livelli iniziale (bassa temperatura, $T < T_c$) e finale (alta temperatura, $T > T_c$) ed una caratterizzazione della transizione decisamente meno precisa e valutabile.

Configurazione fronte

Emissività, banda spettrale SWIR



Le linee continue rappresentano l'emissività calcolata come $\varepsilon = 1 - \rho - \tau$, mentre i punti rappresentano l'emissività data dal rapporto in (6.5) con un valore della costante $A = 0,060 V$

Osservazioni:

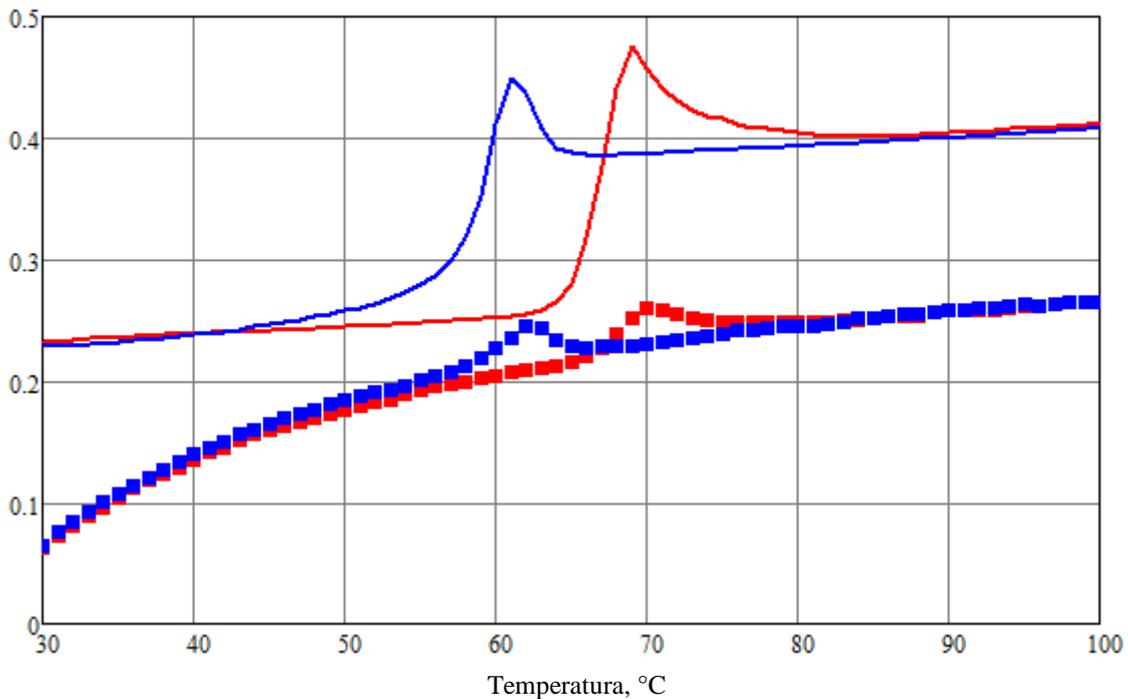
La procedura correttiva secondo la (6.5) consente di ripristinare quasi correttamente i livelli di emissività determinati applicando Kirchhoff, e l'influenza della transizione di fase del biossido di vanadio sul potere emissivo del campione risulta molto più aderente al precedente, in particolare per il ciclo di riscaldamento. È da notare anche come le due curve di raffreddamento abbiano un punto di intersezione in prossimità della temperatura di transizione (43,5 °C), di contro risultano livellati dalla procedura i picchi di assorbimento/emissione.

Campione B

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale LWIR

Emissività senza correzioni e confronto con $1 - \rho - \tau$



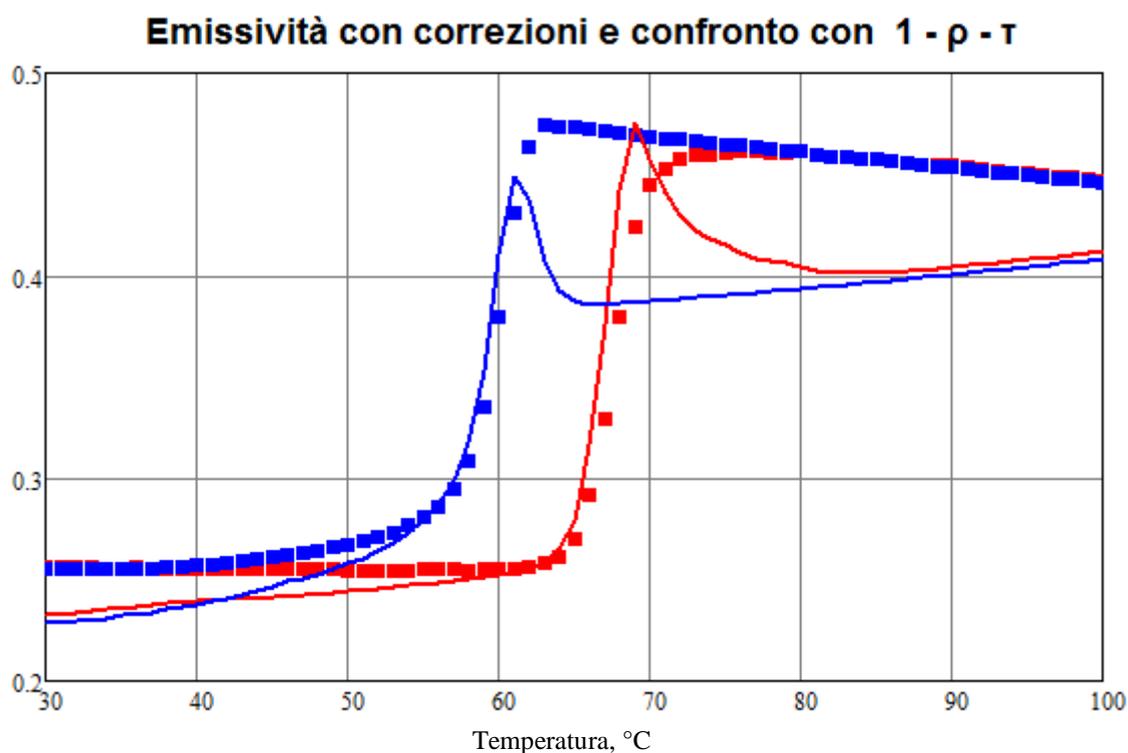
Le linee continue rappresentano l'emissività calcolata come $\varepsilon = 1 - \rho - \tau$, mentre i punti rappresentano l'emissività data dal rapporto del segnale generato dalla radianza emessa dal campione con il segnale generato dall'emissione della grafite di riferimento

Osservazioni:

I due andamenti dell'emissività, quello legato alla misura diretta dell'emissione e quello ottenuto tramite l'applicazione della legge di Kirchhoff, sono notevolmente distanti. Nell'emissività in funzione della temperatura derivata dalla misura diretta dell'emissione scompare completamente il salto legato alla transizione di fase del VO₂, e troviamo al contrario un andamento monotono crescente negli intervalli 30-60 °C e 80-100 °C, ed una saturazione al valore di $\varepsilon = 0,26$ in prossimità dei 100 °C. Restano comunque visibili indizi dei due picchi di emissione sia nel ciclo di riscaldamento che di raffreddamento.

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale LWIR



Le linee continue rappresentano l'emissività calcolata come $\varepsilon = 1 - \rho - \tau$, mentre i punti rappresentano l'emissività data dal rapporto in (6.5) con un valore della costante $A = 0,45 \text{ V}$

Osservazioni:

La procedura correttiva secondo la (6.5) consente di ripristinare ragionevolmente l'andamento dell'emissività in funzione della temperatura durante la transizione di fase del VO_2 e pertanto può considerarsi funzionale alla determinazione della larghezza della banda termica ΔT_c . Per quanto concerne il livello iniziale di emissività a bassa temperatura si nota un innalzamento rispetto al valore determinato tramite l'applicazione della legge di Kirchhoff, mentre per il livello finale ad alta temperatura abbiamo un andamento decrescente che tende a raggiungere il precedente. La procedura, infine, permette di avvicinarsi al livello di emissività dei picchi dei cicli di riscaldamento e raffreddamento, ma non ne consente l'individuazione.

Altre misure di emittanza per i campioni **A** e **B** non verranno qui presentate in quanto le considerazioni a riguardo risultano essere analoghe per tutte le misure eseguite. Le misure di emittanza portano con diversi gradi, a seguito della normalizzazione rispetto al campione di riferimento, a degli andamenti dell'emissività in funzione della temperatura che si distaccano notevolmente dagli andamenti ricavati dalle misure di trasmittanza e riflettanza. Ciò è legato all'emissione infrarossa presente nell'ambiente che, trasmettendosi e riflettendosi attraverso e sul campione, viene anch'essa modulata dal chopper meccanico. La procedura correttiva applicata, come evidenziato nei casi esposti, conduce all'ottenimento di qualche risultato apprezzabile e fruibile, ma comunque non consente di poter ritenere le misure di emittanza affidabili per la determinazione dei parametri fondamentali (definiti nel paragrafo 6.2) per la caratterizzazione della transizione di fase delle strutture a base di biossido di vanadio attraverso l'emissione radiativa. Il problema del rumore termico ambientale è poi inoltre amplificato dai bassi livelli di emissività dei due campioni, spesso inferiori a 0,5. Nella discussione dei risultati, pertanto, verranno presi in considerazione solo quelli ottenuti dalle misure in trasmissione e riflessione.

7. Discussione dei risultati sperimentali

Nell'ambito della caratterizzazione radiometrica infrarossa della transizione di fase dei campioni a base di biossido di vanadio (film sottile e multistrato) su substrato di silicio, si possono considerare di grande affidabilità le misure eseguite utilizzando la sorgente *globalar* e modulando la radiazione emessa dalla suddetta sorgente mediante il chopper meccanico, in quanto l'unico segnale rilevato dall'amplificatore lock-in risulta essere quello alla medesima frequenza di modulazione. Per il **Campione A** (singolo film di VO₂ su substrato di silicio) nelle misure di trasmissione e riflessione si inizia a vedere un fenomeno che caratterizza notevolmente anche l'emissione, ovvero la sostanziale coincidenza del fronte di discesa, ovvero di salita, nel ciclo di riscaldamento delle misure di trasmissione, ovvero di riflessione, per le tre bande SWIR, MIR e LWIR; d'altro canto si manifesta, invece, nei cicli di raffreddamento una sensibilità alla transizione di fase differente per le tre bande spettrali oggetto di studio e questo fenomeno è particolarmente evidente e chiaro per la configurazione *fronte*.

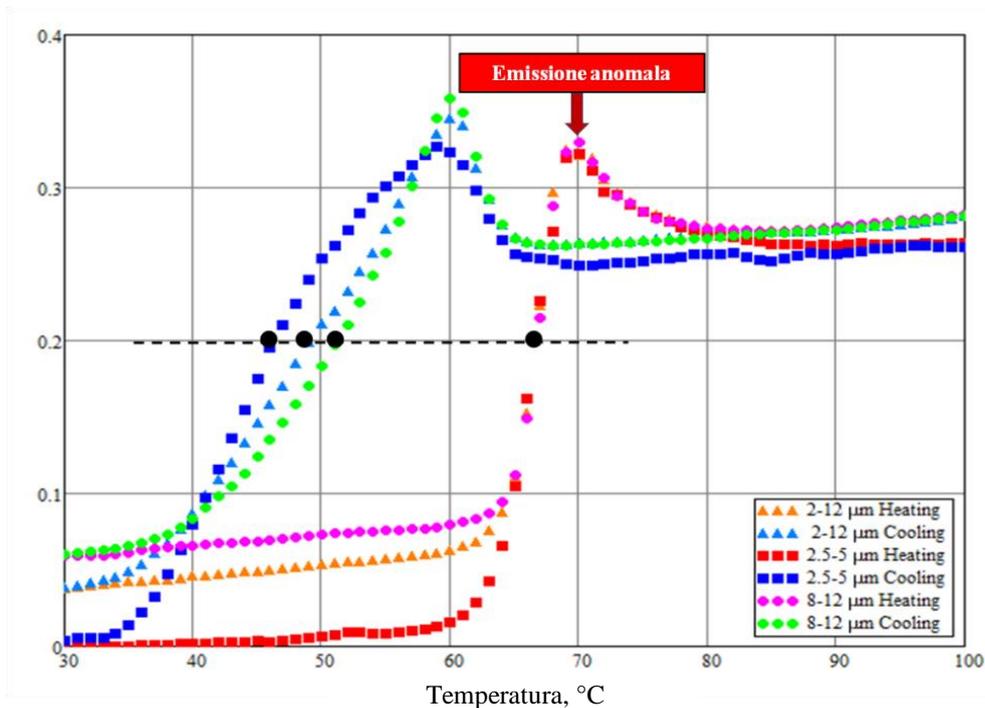


Fig. 35 Campione A, fronte: andamento dell'emissività in funzione della temperatura per le tre bande spettrali SWIR, MIR e LWIR. I punti neri indicano il livello di emissività corrispondente, sia per il ciclo di riscaldamento che per quello di raffreddamento, al valore medio di $\bar{T}_C = 66,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura di transizione media del fronte di salita del ciclo di riscaldamento per le tre bande spettrali)

Si può notare in Fig. 35 come il fronte di salita del ciclo di riscaldamento per le tre bande spettrali sia perfettamente coincidente a partire dai 65 °C. Considerando un valor medio $\bar{T}_C = 66,5 \text{ }^\circ\text{C}$ si

ottiene, quindi, per la terna di bande un valore di emissività $\varepsilon^* = 0,20$; nei cicli di raffreddamento l'emissività ritorna al valore $\varepsilon^* = 0,20$ per le seguenti temperature: $T_1 = 46,3$ °C per la banda SWIR, $T_2 = 48,9$ °C per la banda MIR e $T_3 = 51,2$ °C per la banda LWIR, a cui seguono pertanto un $\Delta T_{\bar{c}_1}|_{\varepsilon^*=0,2} = 20,2$ °C, un $\Delta T_{\bar{c}_2}|_{\varepsilon^*=0,2} = 17,6$ °C e un $\Delta T_{\bar{c}_3}|_{\varepsilon^*=0,2} = 15,3$ °C, rispettivamente per i tre intervalli spettrali. In particolare è da notare la differenza tra i $\Delta T_{\bar{c}_i}$ ($i = 1,3$), corrispondenti alle bande SWIR e LWIR (coincidenti con le finestre di trasparenza dell'atmosfera alla radiazione infrarossa), e che risulta essere ~ 5 °C. Quest'ultimo è un dettaglio notevole che indica una variabilità dell'emissione radiativa in funzione della temperatura al variare della banda spettrale di rivelazione, e che dimostra come le misure effettuate attraverso una scansione molto lenta in temperatura consentano di estrapolare dettagli rilevanti.

In Fig. 35 è anche evidenziata l'emissione anomala presente nel ciclo di riscaldamento per gli andamenti dell'emissività alla temperatura $T_e = 70$ °C e coincidente per le tre bande spettrali. Tale dettaglio, legato alla transizione di fase del biossido di vanadio, è risultato difficilmente riscontrabile nella letteratura scientifica trattante l'argomento [20], e può considerarsi riconducibile ad un assorbimento risonante che ha luogo nel film di VO₂ verso la fine della transizione di fase da semiconduttore a metallo, mostrata nel caso (c) della Fig. 36. Tale caratteristica, dualmente presente anche nei cicli di raffreddamento con differenze legate alla sensibilità rispetto alla temperatura di questi ultimi, non può considerarsi un artefatto per le modalità di svolgimento delle misure di trasmissione e riflessione da cui si ricavano gli andamenti dell'emissività ed è stata rilevata anche per mezzo della termografia infrarossa. Infine, i lievemente diversi livelli di emissività a bassa temperatura per le tre bande spettrali sono legati a leggere differenze di assorbimento del VO₂ semiconduttore per i tre intervalli.

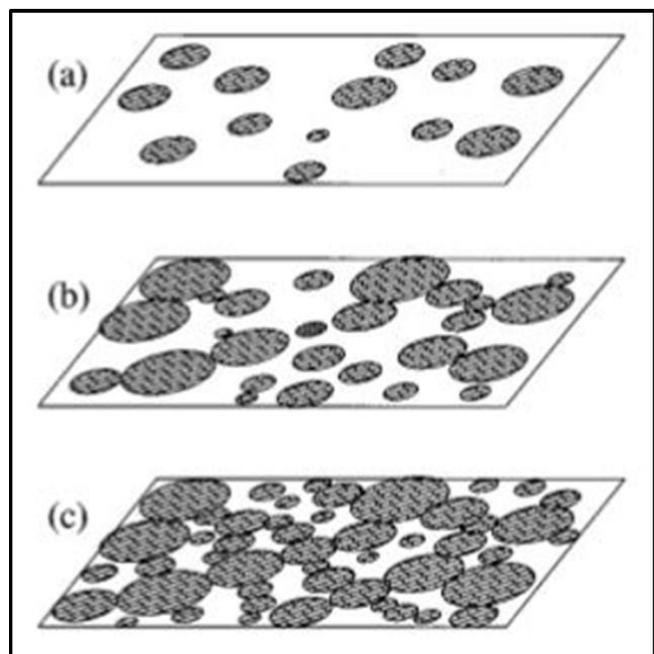
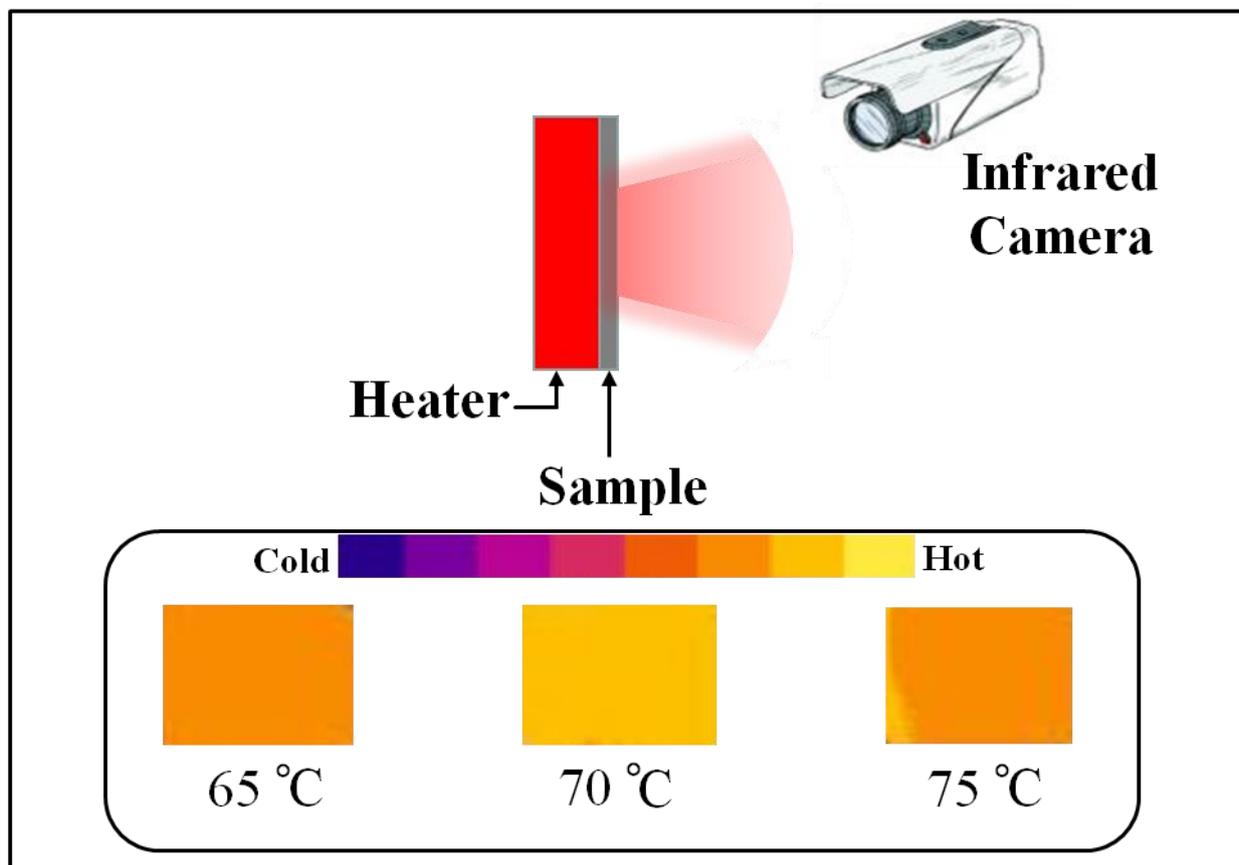


Fig. 36 Diagramma schematico della transizione semiconduttore-metallo in un film di VO₂: (a) quando la temperatura T cresce avvicinandosi alla temperatura di transizione T_c (~ 67 °C) cominciano a formarsi isole sporadiche a partire dai domini metallici nel film di semiconduttore, (b) i domini metallici diventano più larghi e cominciano a formare delle zone connesse, (c) al di sopra della temperatura di transizione T_c il film diviene completamente metallico

Evidenza dell'emissione anomala per la configurazione fronte del campione A attraverso immagini IR

L'emissione anomala evidenziata dall'andamento dell'emissività in funzione della temperatura, e presente indistintamente nelle tre bande SWIR, MIR e LWIR, è stata osservata anche per mezzo di una termocamera ad infrarossi sensibile all'energia radiante nella banda spettrale 8-14 μm . La termocamera (CX320 COX Co.) è stata impostata su un valore di emissività predefinito $\varepsilon = 0,95$ e pertanto osservando una superficie, un oggetto od un materiale ad emissività non nota verrà visto più o meno "caldo" a seconda che il suo livello di emissività sia più alto o più basso. In altre parole l'emittanza che ha raggiunto la termocamera alla temperatura di 70 °C nel ciclo di riscaldamento del campione A è risultata la più elevata, e corrispondente quindi ad un valore di emissività più elevato, confermando quindi la presenza dell'anomalia in termini di assorbimento/emissione legata alla transizione del biossido di vanadio.



La barra di colori indica la temperatura apparente mentre le temperature al di sotto delle immagini sono reali e misurate mediante termocoppia; il colore più chiaro e brillante del termogramma a 70 °C indica un'emissività maggiore rispetto alle altre due temperature, evidenziando quindi l'emissione anomala che si ha verso la fine della transizione di fase e legato alla coesistenza delle fasi semiconduttore e metallo.

Per quanto concerne la larghezza della banda termica ΔT_C i valori ottenuti – $\Delta T_{C,swir} = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T_{C,mir} = 11,5 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\Delta T_{C,lwir} = 10,5 \text{ }^\circ\text{C}$ – indicano come sotto l’aspetto dell’emissione radiativa la variazione indotta dalla transizione di fase del biossido di vanadio sia estremamente simile per le bande MIR e LWIR, così come invece la transizione induca una massima velocità di variazione dell’emissività su una scala di temperature ben più ampia per la banda SWIR.

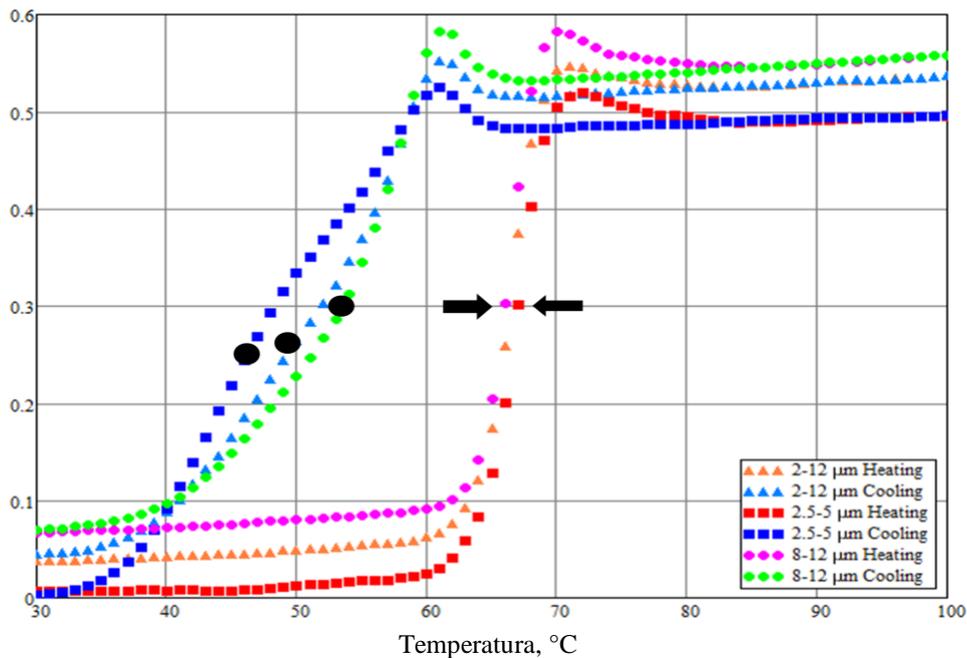


Fig. 37 Campione A, retro: andamento dell’emissività in funzione della temperatura per le tre bande spettrali *SWIR*, *MIR* e *LWIR*. Le frecce nere mostrano una piccola differenza tra i fronti di salita dei cicli di riscaldamento. I punti neri indicano il livello di emissività corrispondente per il ciclo di raffreddamento ai valori raggiunti per il ciclo di riscaldamento per le temperature $T_{C,swir} = 66,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{C,mir} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{C,lwir} = 66 \text{ }^\circ\text{C}$

Nella configurazione *retro* è da notare per la riflettività in funzione della temperatura un “buco” intorno ai 68-69 °C, che può ritenersi attribuibile alla transizione del biossido di vanadio in virtù della trasparenza del silicio alla radiazione infrarossa negli intervalli considerati. Per quanto riguarda la leggera differenza tra i valori iniziali di emissività a bassa temperatura vale la medesima considerazione svolta per la configurazione fronte. Le temperature di transizione T_C per le tre bande spettrali sono coincidenti ($\sim 66 \text{ }^\circ\text{C}$), ma è presente un lieve disallineamento dei fronti di salita nei cicli di riscaldamento (Fig. 37). Per tale motivo, in questo caso volendo valutare il ritorno ad un medesimo valore di emissività ε^* corrispondente alla temperatura di transizione T_C , sono stati considerati tre valori differenti (relativi alle tre $T_{C,i}$, con $i = swir, mir, lwir$), ovvero $\varepsilon^*_{swir} = 0,25$, $\varepsilon^*_{mir} = 0,26$ e $\varepsilon^*_{lwir} = 0,30$. Nel ciclo di raffreddamento si ha il ritorno a questi

valori di emissività per le temperature $T_{1,swir} = 46,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{2,mir} = 49,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{3,lwir} = 53,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a cui seguono quindi un $\Delta T_{C,swir;1} \Big|_{\varepsilon_{swir}^*} = 20,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$, un $\Delta T_{C,mir;2} \Big|_{\varepsilon_{mir}^*} = 16,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e un $\Delta T_{C,lwir;3} \Big|_{\varepsilon_{lwir}^*} = 12,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, rispettivamente per i tre intervalli spettrali. La differenza tra i $\Delta T_{C,j;i}$ ($j = swir, lwir$; $i = 1,3$), corrispondenti alle bande di trasparenza SWIR e LWIR, risulta essere $\sim 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Quest'ultimo dettaglio conferma la variabilità dell'emissione radiativa in funzione della temperatura al variare della banda spettrale di rivelazione anche per la configurazione retro. I differenti livelli di emissività sono essenzialmente connessi alle differenze di riflettività della struttura, e ciò può ritenersi attribuibile verosimilmente alla presenza nel film di VO₂, in prossimità dell'interfaccia con il silicio, di uno strato in cui sono localizzati a bassa concentrazione nanocristalli non stechiometrici, e che dà il suo maggior contributo in riflessione nella configurazione retro, differente secondo la banda di rivelazione. La larghezza della banda termica ΔT_C fornisce i seguenti valori: $\Delta T_{C,swir} = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{C,mir} = 8,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T_{C,lwir} = 8 \text{ }^{\circ}\text{C}$; quest'ultimi indicano ulteriormente come sotto l'aspetto dell'emissione radiativa la variazione indotta dalla transizione di fase del biossido di vanadio sia estremamente simile per le bande MIR e LWIR pur con una contrazione dei valori, e confermano come la massima velocità di variazione dell'emissività avvenga su un intervallo di temperature più ampio per la banda SWIR.

I differenziali di emissività $\Delta \varepsilon_{HL}$ ottenuti per il **Campione A** sia per la configurazione *fronte*, ovvero $\Delta \varepsilon_{HL,1} = 0,26$, $\Delta \varepsilon_{HL,2} = 0,24$ e $\Delta \varepsilon_{HL,3} = 0,22$, che per la configurazione *retro*, ovvero $\Delta \varepsilon_{HL,1} = 0,50$, $\Delta \varepsilon_{HL,2} = 0,50$ e $\Delta \varepsilon_{HL,3} = 0,49$ (1 = SWIR, 2 = MIR, 3 = LWIR), sono in linea con i valori riportati in alcuni articoli scientifici [21 – 23], pur tenendo presenti le diverse modalità di misura, e risultano fruibili e utilizzabili in differenti ambiti applicativi.

Il **Campione B** presenta nella configurazione *fronte* un comportamento decisamente inusuale e inaspettato nell'andamento della riflettività in funzione della temperatura, e più precisamente nella banda spettrale SWIR. In tale intervallo in seguito alla transizione del biossido di vanadio da semiconduttore a metallo la riflettività diminuisce, mostrando quindi un comportamento opposto a quello di un metallo in cui generalmente la riflettività alle lunghezze d'onda dell'infrarosso è elevata. L'indagine profilometrica eseguita con il microscopio a forza atomica (AFM) ha permesso di chiarire le probabili cause di questo fenomeno inaspettato (Fig. 38 e Fig. 39): l'origine risiede nella disomogeneità dello strato superiore di VO₂ della struttura multistrato, in cui la superficie

mostra delle isole dell'ordine dello spessore nominale di 450 nm e spaziate tra loro di una distanza principalmente variabile nell'intervallo 3 – 5 μm .

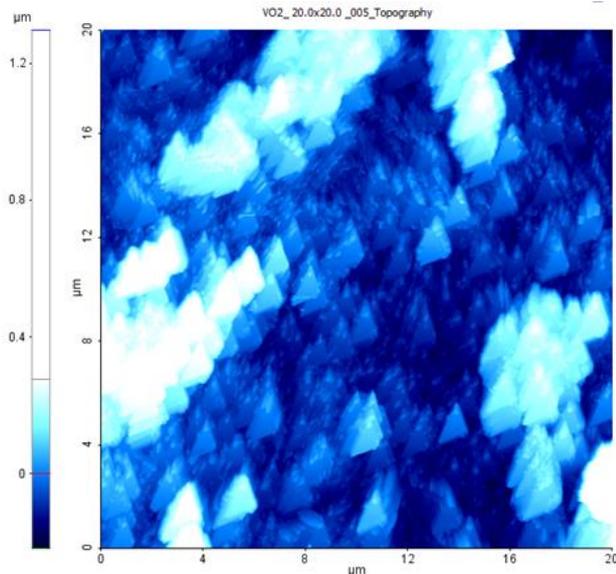


Fig. 38 Immagine dall'AFM, superficie Campione B

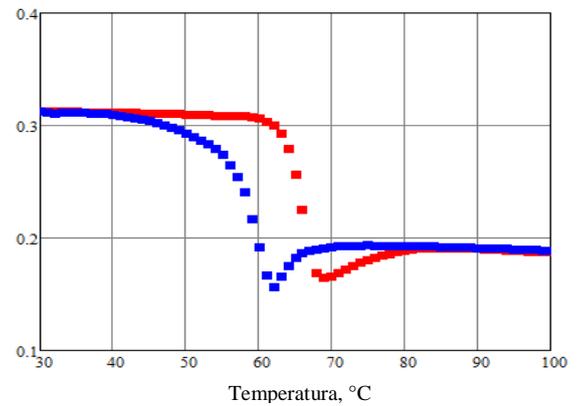


Fig. 39 Riflettività fronte banda SWIR

In conseguenza di ciò, a seguito della transizione nella fase metallica del VO₂ e all'incremento della riflettività tipico di un metallo, la radiazione infrarossa viene scatterata su un angolo solido più ampio rispetto all'*angolo di accettazione* del rivelatore e pertanto non riesce ad essere raccolta da quest'ultimo.

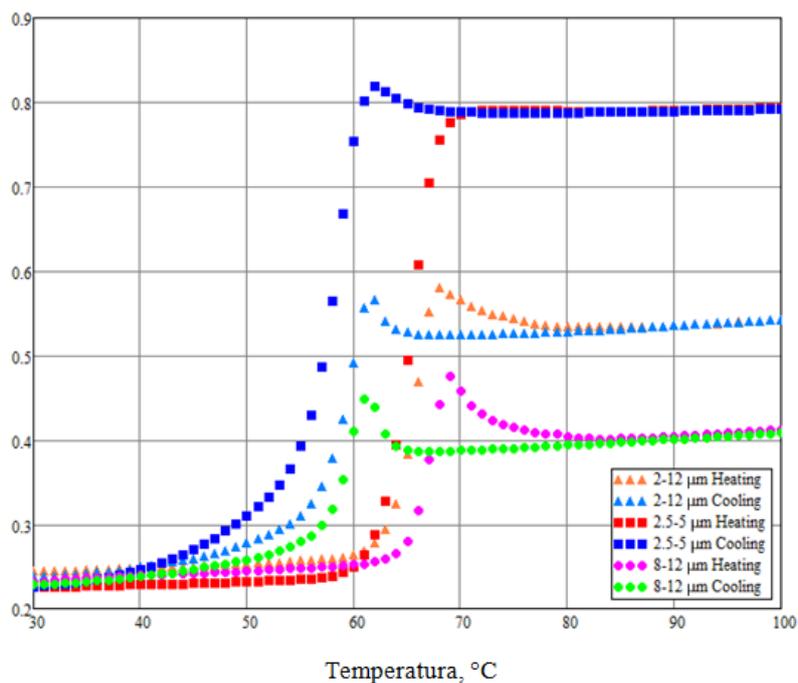


Fig. 40 Emissività in funzione della temperatura del Campione B nella configurazione fronte

Si può concludere che il livello di emissività particolarmente elevato ($\varepsilon = 0,8$) del **Campione B** a seguito della transizione nella banda spettrale SWIR sia un artefatto (Fig. 40), ovvero applicando la legge di Kirchhoff risulta un livello di assorbimento/emissione così alto in virtù del fatto che il rivelatore è stato in grado di raccogliere solo una piccola frazione della radiazione riflessa dal campione. Risulta affetta da questo problema legato allo scattering anche l'emissività calcolata per la banda MIR (2 – 12 μm), anche se in misura minore come indicato dalla ricomparsa del picco di emissione nel fronte di salita del ciclo di riscaldamento e dall'andamento crescente in funzione della temperatura della riflettività in seguito alla transizione nella fase metallo del VO₂; possono ritenersi affidabili le misure effettuate nella banda spettrale LWIR (8 – 12 μm) essendo le lunghezze d'onda in questione mediamente superiori alla spaziatura tra le isole lamellari presenti nello strato superiore del Campione B. Si può pertanto ritenere conseguenza del fenomeno dello scattering l'apparente slittamento verso temperature più basse del fronte di salita e di discesa dei cicli di riscaldamento e raffreddamento, rispettivamente, per le tre bande SWIR, MIR e LWIR, e tale apparenza sperimentale è in realtà legata ad una fittizia differenza di emissività ad una data temperatura legata alla radianza riflessa non raccolta dal rivelatore. È quindi poco ragionevole in questo caso effettuare un'analisi comparata tra i parametri estrapolati dalle misure eseguite nelle tre bande spettrali, mentre può ritenersi utile un confronto tra i suddetti parametri (paragrafo 6.2) per la configurazione fronte e retro.

B	fronte	SWIR (2.5 - 5)	65	58	7	0,57
		MIR (2 - 12)	65,5	59,5	6	0,30
		LWIR (8 - 12)	67	59	8	0,18
	retro	SWIR (2.5 - 5)	66	59,5	6,5	0,26
		MIR (2 - 12)	66	60	6	0,30
		LWIR (8 - 12)	66	59	7	0,31

Tab. 8 Tabella riassuntiva dei valori ottenuti per i parametri del Campione B, nelle colonne da destra a sinistra nell'ordine: differenziale di emissività $\Delta\varepsilon_{HL}$, larghezza della banda termica ΔT_C (°C), e temperatura di transizione T_C (°C) (raffreddamento e riscaldamento)

Il **Campione B** mostra in entrambe le configurazioni (Tab. 8) una sostanziale coincidenza tra le temperature di transizione T_c nei cicli di riscaldamento e raffreddamento per le tre bande SWIR, MIR e LWIR, così come di conseguenza risultano pressoché equivalenti le larghezze della banda termica ΔT_c . Questa insensibilità alla banda spettrale, così come alla configurazione, indica come otticamente le variazioni indotte dalla transizione del biossido di vanadio sulla velocità di variazione dell'emissione radiativa (se pur fittizia nel caso SWIR della configurazione fronte la variazione è comunque legata alla transizione di fase) nel caso della struttura multistrato siano le medesime per le tre bande spettrali, e questo a causa della formazione casuale e indipendente delle isole metalliche all'interno dei due strati di VO₂ intervallati dal sottile film di rame.

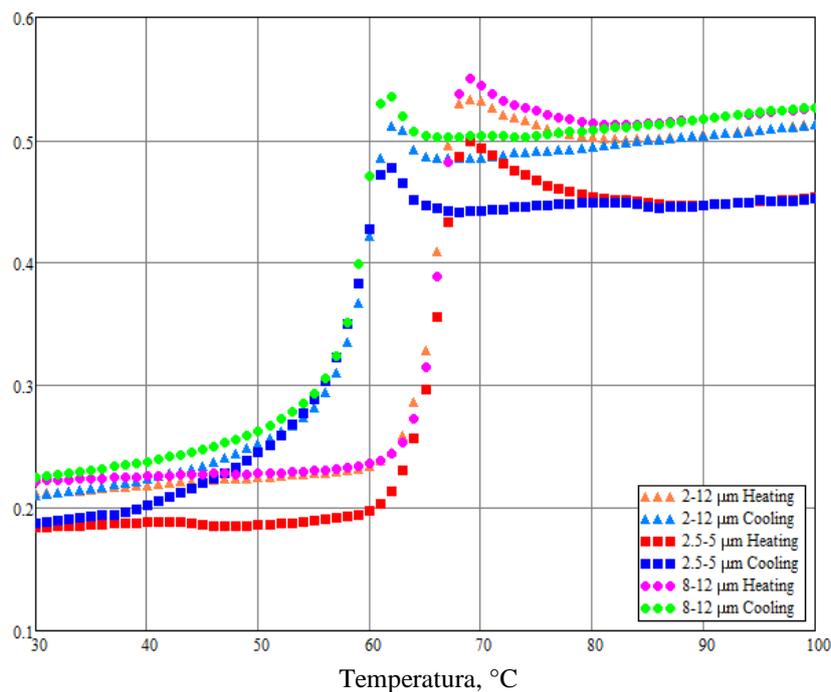


Fig. 41 Emissività in funzione della temperatura del Campione B configurazione retro

Nella configurazione retro viene meno il problema dello scattering in riflessione (Fig. 41) e i risultati ottenuti in termini di differenziale di emissività $\Delta \epsilon_{HL}$ divengono significativi. I valori $\Delta \epsilon_{HL,1} = 0,26$, $\Delta \epsilon_{HL,2} = 0,30$, $\Delta \epsilon_{HL,3} = 0,31$ (1=SWIR, 2=MIR, 3=LWIR) sono anch'essi in linea con le specifiche richieste in vari ambiti applicativi e riportate in letteratura. Risultano nuovamente evidenti nelle tre bande i picchi di emissione nei cicli di riscaldamento e raffreddamento dovuti alla coesistenza delle fasi verso la fine della transizione del biossido di vanadio. I livelli iniziali a bassa temperatura presentano le stesse differenze osservate nel caso del Campione A e legate al differente assorbimento del VO₂ semiconduttore; mentre i livelli finali ad alta temperatura sono

evidentemente collegati all'assorbimento degli strati di VO₂ nella fase metallica, all'incremento notevole del coefficiente di estinzione k e al crescere di quest'ultimo con la lunghezza d'onda come riportato in alcuni articoli scientifici [18, 22].

8. Modellizzazione teorica dell'emissività

8.1 Considerazioni preliminari

La modellizzazione teorica ha riguardato esclusivamente il **Campione A**, in quanto in questo lavoro di ricerca è stato dato un importante rilievo al confronto tra il comportamento radiativo delle strutture nelle tre bande spettrali, tenendo primariamente in considerazione la comparazione tra le bande *SWIR* e *LWIR*; non potendo eseguire un raffronto dello stesso genere per il **Campione B** per le motivazioni espresse nella fase di discussione dei risultati sperimentali, il suddetto campione è stato escluso dall'analisi teorica. Al fine di comprendere i risultati sperimentali ottenuti per il **Campione A** e poter effettuare un confronto, quindi, tra le bande spettrali *SWIR* e *LWIR* è stato utilizzato un approccio teorico per le simulazioni numeriche basato sui seguenti criteri:

- si assume che la sorgente IR (*Globar*) sia un *corpo nero* alla temperatura di 130 °C; sono stati calcolati gli spettri di riflettanza e trasmittanza per il Campione A (VO₂/Si), ed entrambi gli spettri sono stati integrati negli intervalli spettrali *SWIR*, *MIR* e *LWIR*, e pesati con la legge di Planck;
- al fine di semplificare le simulazioni, per lo strato di VO₂ sono state introdotte delle costanti ottiche efficaci n e k (indice di rifrazione e coefficiente di estinzione, rispettivamente) mediate nelle tre bande spettrali *SWIR*, *MIR* e *LWIR*;
- per analizzare la transizione semiconduttore-metallo del VO₂, durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento da 30 °C a 100 °C e viceversa, è stata utilizzata la teoria del mezzo efficace, e nella fattispecie le teorie di *Maxwell Garnett* e di *Bruggeman*.

La procedura di determinazione delle costanti ottiche efficaci n e k ha riguardato tutte le bande spettrali, *SWIR*, *MIR* e *LWIR*, e per il VO₂ è consistita nel ricavare l'indice di rifrazione n e il coefficiente di estinzione k nei due stati semiconduttore e metallo. Per quanto riguarda la fase di coesistenza degli stati e la valutazione della transizione attraverso la teoria dei mezzi efficaci, quest'ultima indagine ha interessato solo le bande *SWIR* e *LWIR*.

8.2 Teorie relative alle proprietà ottiche di sistemi non omogenei

Il primo tentativo di descrivere le proprietà ottiche di un mezzo non omogeneo è stato fatto da Maxwell Garnett nel 1904 [22]. Secondo tale approccio un mezzo reale non omogeneo viene assimilato ad un mezzo fittizio (il cosiddetto “mezzo efficace”) costituito da una matrice omogenea con delle inclusioni all’interno; pertanto questo impianto teorico è anche detto “modello matrice-inclusioni” (“modello MI”). Negli anni successivi sono state fatte altre descrizioni delle proprietà ottiche medie di materiali eterogenei, aventi in comune l’approssimazione di mezzo efficace e perciò di solito citate con l’acronimo *EMA* (“*Effective Medium Approximations*”). Esse, assieme alla teoria di Maxwell Garnett, sono utilizzate ancora oggi con buoni risultati (Voshchinnikov et al., 2004). Tutte le *EMA* hanno un’ipotesi in comune con la teoria di Maxwell Garnett: la dimensione tipica della disomogeneità deve essere molto più piccola della lunghezza d’onda associata alla radiazione considerata.

8.3 Teorie di Maxwell Garnett e di Bruggeman

L’approccio di Maxwell Garnett è molto utile nello studio di particelle non omogenee. Secondo questo approccio un mezzo non omogeneo viene trattato come un insieme costituito da due componenti: una matrice non limitata e omogenea e delle inclusioni inglobate in essa, le cui rispettive costanti dielettriche possono essere indicate con ε_m e ε . Lo scopo del modello è quello di trovare una costante dielettrica media, ε_{av} , associabile a questo mezzo disomogeneo, data un’opportuna combinazione di ε e di ε_m . In tal modo, come schematizzato in Fig. 42, è possibile trattare il materiale non omogeneo come se fosse, in realtà, uno omogeneo caratterizzato dalla costante dielettrica media ε_{av} . Affinché tale approccio sia valido è necessario che le inclusioni siano innanzi tutto molto piccole rispetto alla lunghezza d’onda della radiazione in esame e che siano tra loro identiche nella composizione, mentre possono differire nel volume, nella forma e nell’orientamento. Se le inclusioni sono ellissoidali, indicando con f la frazione in volume delle inclusioni, si può ottenere l’espressione per la costante dielettrica media (Bohren e Huffman, 1983):

$$\varepsilon_{av} = \frac{(1-f)\varepsilon_m + f\beta\varepsilon}{1-f+f\beta} \quad (8.1)$$

dove β è un parametro che dipende dalla funzione di distribuzione di probabilità della forma. È importante osservare che la (8.1) non è invariante rispetto all’interscambio dei ruoli della matrice e delle inclusioni.

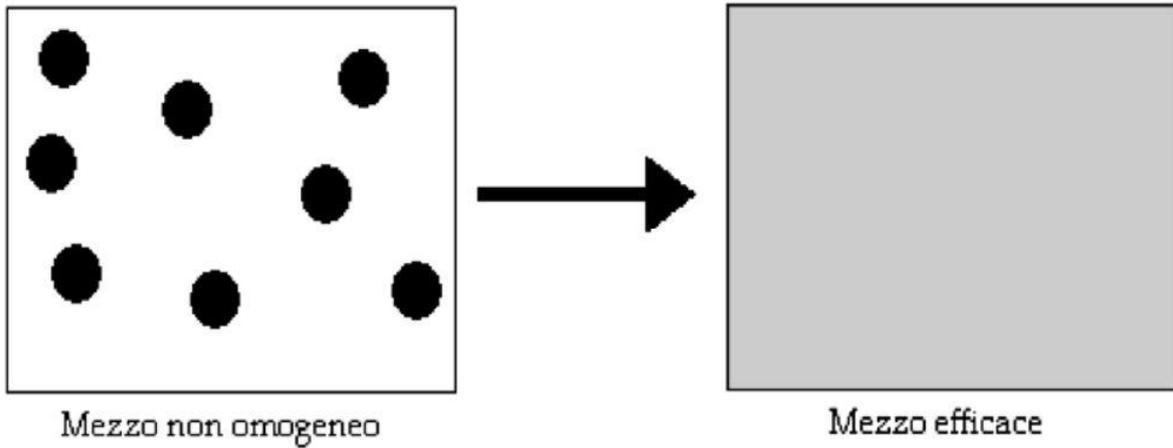


Fig. 42 Rappresentazione schematica di un mezzo non omogeneo reale e del mezzo efficace corrispondente, data dalla teoria di Maxwell Garnett

Considerando inclusioni sferiche, isolate e sempre molto piccole rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione considerata, si ha che β assume la seguente espressione (Bohren e Huffman, 1983):

$$\beta = \frac{3\varepsilon_m}{(\varepsilon + 2\varepsilon_m)} \quad (8.2)$$

mentre la costante dielettrica media diventa:

$$\varepsilon_{av} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3f \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)}{1 - f \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)} \right] \quad (8.3)$$

La (8.3) è nota come formula di Maxwell Garnett e rappresenta la particolarizzazione della (8.1) nel caso di inclusioni sferiche. La sua validità è soggetta, oltre che alla condizione di inclusioni piccole rispetto alla lunghezza d'onda, anche ad altre condizioni discusse da Perrine e Lamy (1990) tra cui quella molto importante che impone che le inclusioni non debbano interagire tra di loro. Per risolvere il problema delle interazioni tra le inclusioni, è stata formulata una estensione della teoria di Maxwell Garnett che va sotto il nome di teoria di Bruggeman, elaborata nel 1935. Utilizzando un procedimento simile a quello seguito per ricavare la (8.1) o la (8.3), e in più considerando le interazioni tra le inclusioni, Bruggeman (1935) ha ottenuto la seguente espressione (Bohren e Huffman, 1983):

$$f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{av}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{av}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{av}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{av}} = 0 \quad (8.4)$$

utile per ricavare la costante dielettrica media ϵ_{av} .

Poiché la teoria di Bruggeman tiene conto delle interazioni tra le inclusioni, è possibile, a differenza della teoria di Maxwell Garnett, trattare la matrice e le inclusioni simmetricamente e considerare, quindi, percentuali alte di queste ultime.

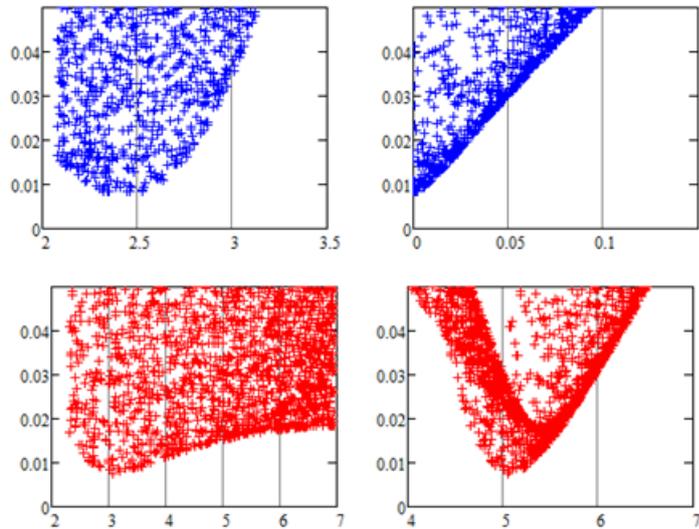
8.4 Determinazione delle costanti ottiche medie

Le costanti ottiche medie sono state determinate dai migliori fit tra risultati sperimentali e simulazioni numeriche (in ambiente Mathcad 15). Per il calcolo sono stati utilizzati per il silicio i valori presenti nel database online Refractiveindex.info, ed in particolare i dati forniti da Li (1980) sul silicio tra 1.2 e 14 μm alle temperature di 293 K e 400 K. Prima di tutto, quindi, sono state calcolate le costanti ottiche medie del biossido di vanadio, lontano dalla zona di transizione, nello stato semiconduttore (a 30 °C) e nello stato metallico (a 100 °C) dal fit contemporaneo della trasmissività, e delle riflettività fronte e retro per il **Campione A**. Tale procedura ha consentito di ottenere valori che risultano essere in linea con quanto presente in letteratura [25, 26] considerando la forte dipendenza dai processi fabbricativi. Nella tabella seguente (Tab. 9) vengono mostrate le costanti ottiche ricavate per le tre bande spettrali per il VO₂ semiconduttore e metallo.

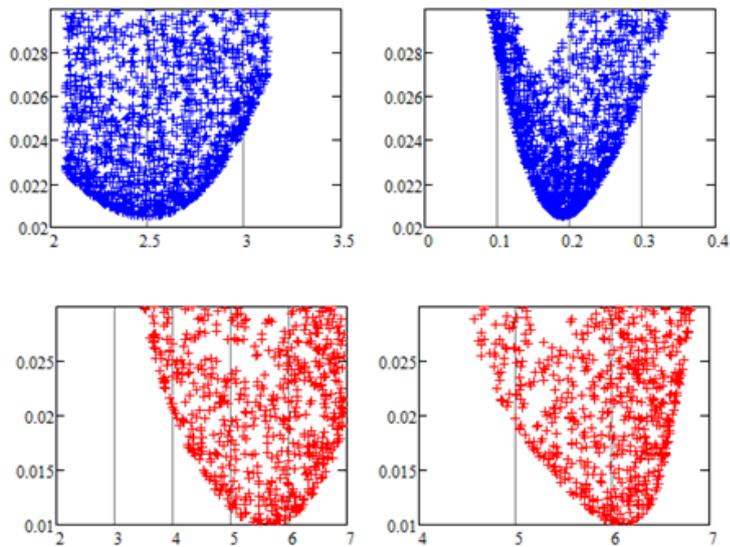
Tab. 9

Banda spettrale (μm)	VO ₂ (30 °C) $n_S + ik_S$	VO ₂ (100 °C) $n_M + ik_M$
SWIR (2.5 – 5)	$2.46 + i(1.78 \cdot 10^{-3})$	$3.07 + i5.05$
MIR (2 – 12)	$2.49 + i0.07$	$4.69 + i6.1$
LWIR (8 – 12)	$2.51 + i0.19$	$5.74 + i6.05$

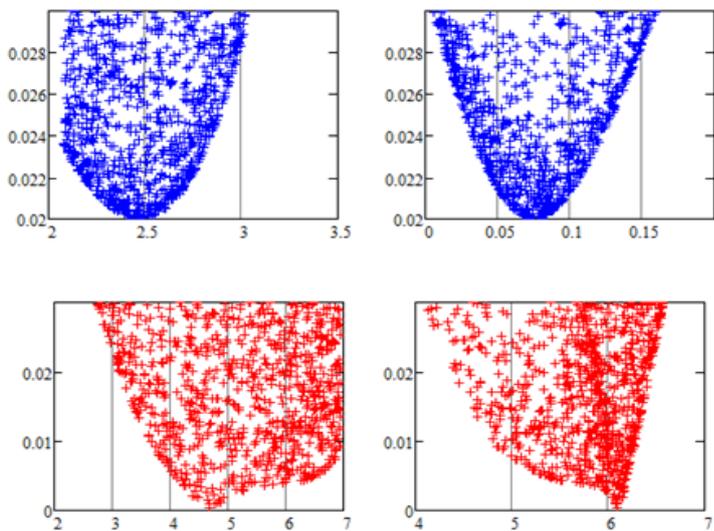
Di seguito vengono riportati le entità degli errori per il calcolo degli indici $n + ik$ mediati nelle tre bande spettrali SWIR, MIR e LWIR in seguito ad una procedura iterativa su 3000 casi possibili.



Andamento dell'errore per n (sinistra) e k (destra) del VO₂ nello stato semiconduttore (blu) e metallo (rosso) per la banda SWIR



Andamento dell'errore per n (sinistra) e k (destra) del VO₂ nello stato semiconduttore (blu) e metallo (rosso) per la banda MIR



Andamento dell'errore per n (sinistra) e k (destra) del VO₂ nello stato semiconduttore (blu) e metallo (rosso) per la banda LWIR

I valori mostrati per l'indice di rifrazione n e per il coefficiente di estinzione k del biossido di vanadio per le tre bande SWIR, MIR e LWIR sono stati ricavati mediamente con un errore dell'1% rispetto al migliore fit simultaneo di trasmissività, riflettività *fronte* e riflettività *retro* del **Campione A**.

8.5 Analisi quantitativa della transizione di fase del VO₂

Lo studio della transizione di fase del VO₂ è proseguito con l'utilizzo delle teorie del mezzo efficace, per poter descrivere l'andamento dell'emissività in funzione della temperatura durante i cicli di riscaldamento e raffreddamento da 30 °C a 100 °C. Secondo un simile approccio durante una transizione di fase quasi-statica, nel composito semiconduttore-metallo (Fig. 43) la frazione volumetrica della fase metallica viene quantificata dalla frazione di riempimento f , mentre $1 - f$ è la frazione di volume residua nella fase semiconduttore. Le proprietà ottiche risultanti del composto inomogeneo sono state ottenute mediante una combinazione ponderata delle proprietà delle due fasi secondo le teorie ben consolidate di Maxwell Garnett e di Bruggeman [26, 27].

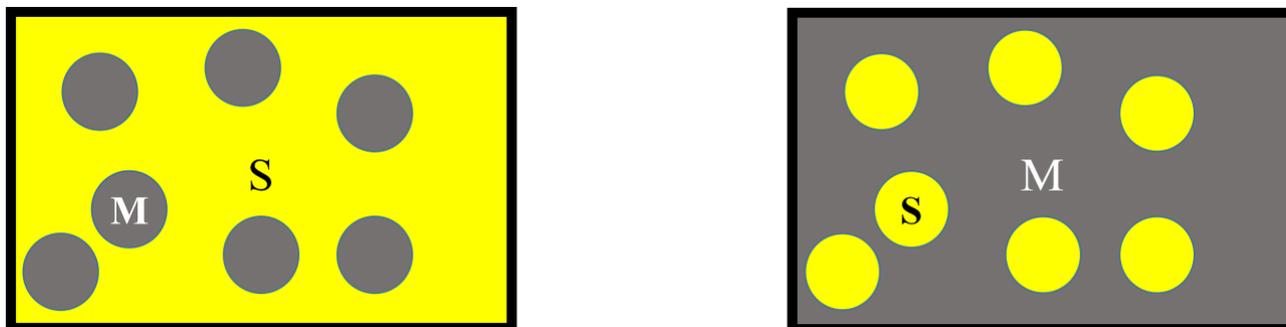


Fig. 43 Schematizzazione del composito disomogeneo: a sinistra le inclusioni di metallo (M) sono immerse nel mezzo semiconduttore (S), a destra le inclusioni di semiconduttore (S) sono immerse nel mezzo metallico (M)

In accordo con questo criterio, le particelle metalliche sono state supposte essere di forma sferica e sono state considerate molto piccole rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Possono inoltre essere prese in considerazioni le interazioni dipolo-dipolo tra le particelle e consente tale metodo di dare una spiegazione dell'*emissione anomala* durante la fase di transizione. Passiamo ora ad analizzare le espressioni delle permittività dei mezzi efficaci corrispondenti al composito disomogeneo semiconduttore-metallo del VO₂, tenendo presenti le divergenze tra le due teorie di omogeneizzazione utilizzate ed in particolare la non differenziazione nella teoria di

Bruggeman e la non perfetta dualità della teoria di Maxwell Garnett passando da inclusioni metalliche ad inclusioni di semiconduttore. La permittività IR del composito disomogeneo è data dalla seguente formula per l'approccio secondo la teoria di *Maxwell Garnett*:

$$\varepsilon(f) = \varepsilon_S \frac{\varepsilon_M(1+2f) + 2\varepsilon_S(1-f)}{\varepsilon_M(1-f) + \varepsilon_S(2+f)} \quad (8.5)$$

dove $\varepsilon_S = (n_S + ik_S)^2$ è la permittività del VO₂ nello stato semiconduttore, mentre $\varepsilon_M = (n_M + ik_M)^2$ è la permittività del VO₂ nello stato metallico, e sono state calcolate usando le costanti ottiche n e k mostrate in Tab. 9 per le bande spettrali SWIR e LWIR. Rimane pertanto la frazione di riempimento f l'unico parametro libero della transizione di fase.

Per quanto concerne l'approccio secondo la teoria di *Bruggeman* la permittività IR è data dalla seguente formula:

$$\varepsilon(f) = \frac{[\varepsilon_M(f-q) + \varepsilon_S(1-f-q)] \pm \sqrt{[\varepsilon_M(f-q) + \varepsilon_S(1-f-q)]^2 + 4(1-q)q\varepsilon_M\varepsilon_S}}{2(1-q)} \quad (8.6)$$

dove, anche in questo caso, $\varepsilon_S = (n_S + ik_S)^2$ è la permittività del VO₂ nello stato semiconduttore, mentre $\varepsilon_M = (n_M + ik_M)^2$ è la permittività del VO₂ nello stato metallico, e sono state calcolate usando le costanti ottiche n e k mostrate in Tab. 9 per le bande spettrali SWIR e LWIR, mentre q è un fattore geometrico che nel caso di approssimazione di inclusioni sferiche è pari a $q = \frac{1}{3}$ (il fit dei dati sperimentali con il suddetto modello considera sempre la soluzione con parte immaginaria positiva).

Di seguito vengono mostrati i fit degli andamenti dell'emissività in funzione della temperatura per il **Campione A** nelle configurazioni *fronte* e *retro* attraverso il modelli di omogeneizzazione della permittività ε di Maxwell Garnett e Bruggeman per le bande spettrali SWIR e LWIR.

Campione A

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale SWIR

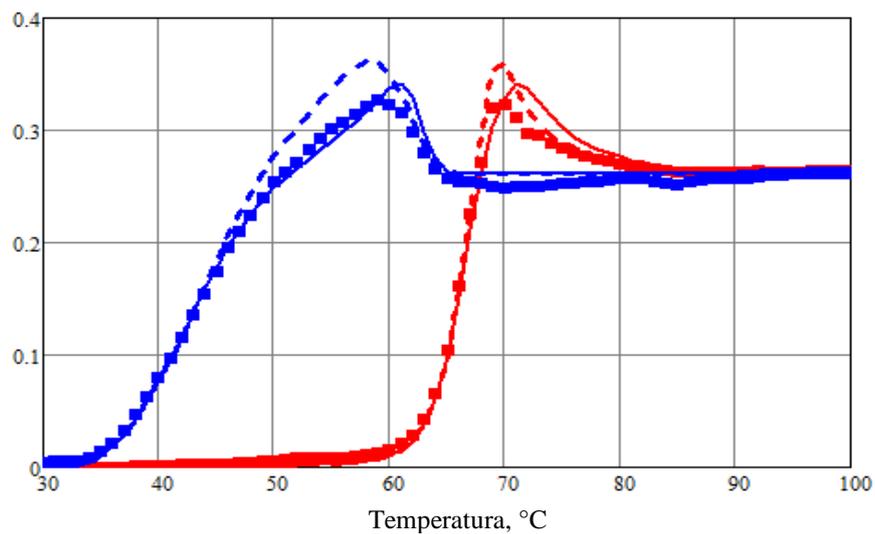


Fig. 44 I simboli rappresentano i dati sperimentali; la linea continua il fit con il modello di Maxwell Garnett; la linea tratteggiata il fit con il modello di Bruggeman

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale SWIR

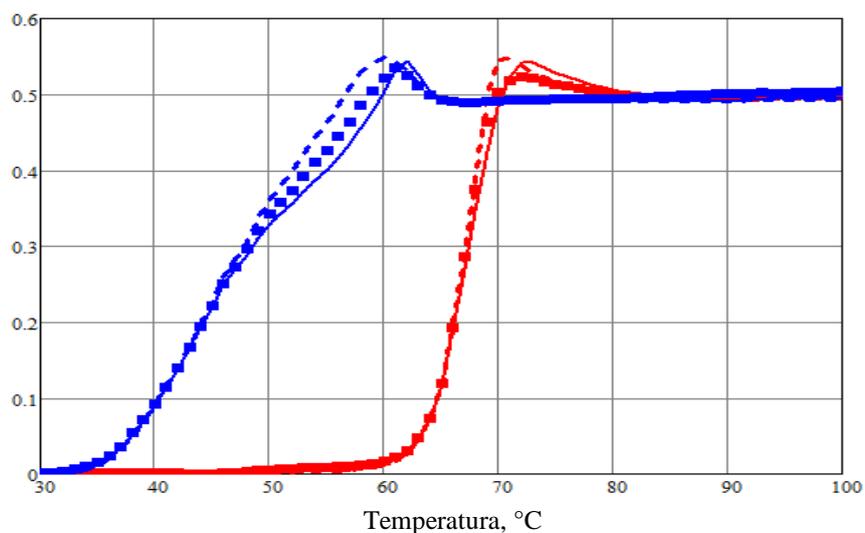


Fig. 45 I simboli rappresentano i dati sperimentali; la linea continua il fit con il modello di Maxwell Garnett; la linea tratteggiata il fit con il modello di Bruggeman

Campione A

Configurazione *fronte*

Emissività, banda spettrale LWIR

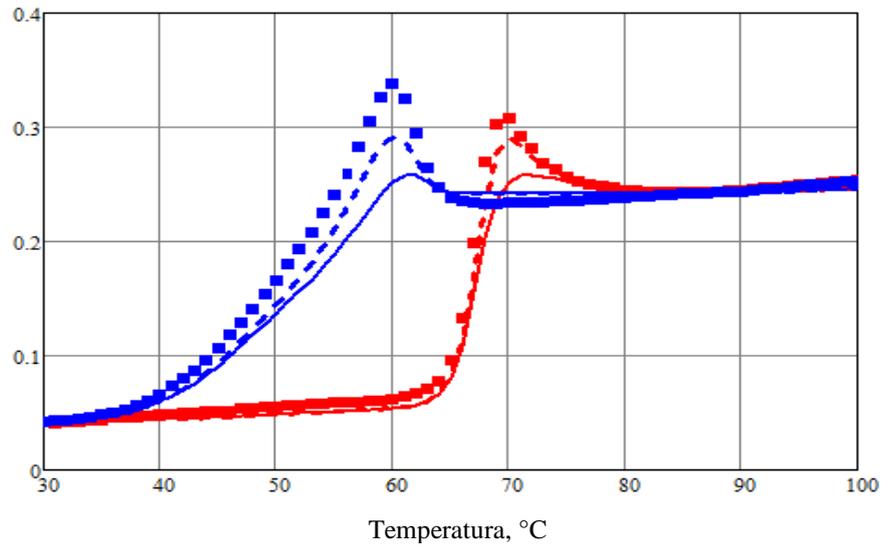


Fig. 46 I simboli rappresentano i dati sperimentali; la linea continua il fit con il modello di Maxwell Garnett; la linea tratteggiata il fit con il modello di Bruggeman

Configurazione *retro*

Emissività, banda spettrale LWIR

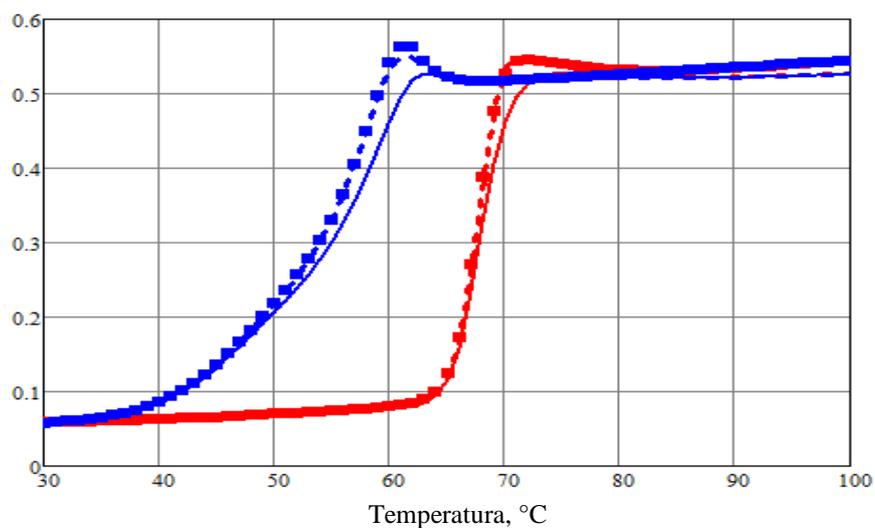


Fig. 47 I simboli rappresentano i dati sperimentali; la linea continua il fit con il modello di Maxwell Garnett; la linea tratteggiata il fit con il modello di Bruggeman

Osservazioni:

1) Il fit dei dati sperimentali di emissività in funzione della temperatura per la banda spettrale *SWIR* (Fig. 44 e Fig. 45) evidenzia come il modello di omogeneizzazione migliore per l'approssimazione di mezzo efficace sia quello di **Maxwell Garnett**. Il modello riesce, in particolare, a seguire molto bene la transizione metallo-semiconduttore nel ciclo di raffreddamento della configurazione fronte ed a replicare i picchi di emissione nei due cicli con dei livelli prossimi a quelli sperimentali, seppur lievemente traslati a temperatura maggiore. Nella configurazione retro anche ritroviamo un'ottima aderenza tra fit con il modello di Maxwell Garnett e dato sperimentale, e soprattutto nell'individuazione del picco nel ciclo di raffreddamento. Il fit con il modello di Bruggeman, pur dimostrandosi valido nel replicare i picchi di emissione a temperature coincidenti o prossime con quelle del dato sperimentale (si noti il picco a 70 °C nel ciclo di riscaldamento della configurazione fronte) si distanzia maggiormente dall'altro modello per la capacità di seguire la transizione di fase metallo-semiconduttore nel ciclo di raffreddamento.

2) Per quanto riguarda la banda spettrale *LWIR* (Fig. 46 e Fig. 47) il modello di omogeneizzazione che fornisce per l'approssimazione di mezzo efficace un andamento più aderente a quello dei dati di emissività in funzione della temperatura è decisamente il modello di **Bruggeman**. Nella configurazione retro l'aderenza con il dato sperimentale è pressoché perfetta, fatta eccezione per una lieve discrepanza sul livello finale di emissività ad alta temperatura. Nella configurazione fronte l'individuazione, nei confronti dei dati sperimentali, delle temperature a cui si trovano i picchi di emissione è ottima (nella fattispecie 70 °C per il ciclo di riscaldamento e 60 °C per il ciclo di raffreddamento), mentre i livelli di emissività dei picchi si presentano più bassi specialmente per il raffreddamento [$\Delta\varepsilon_{\text{exp,mod}} = 0,05$ (@ 60 °C); $\Delta\varepsilon_{\text{exp,mod}} = 0,02$ (@ 70 °C)]. La capacità del modello di seguire poi la transizione nell'andamento dell'emissività può ritenersi ottima per quanto riguarda il ciclo di riscaldamento. Il fit con il modello di Maxwell Garnett, invece, si discosta maggiormente dall'altro sia per la capacità di seguire la variazione indotta sull'emissività dalla transizione di fase, che per il livello dei picchi, nonché per l'individuazione delle temperature di questi ultimi.

Infine, viene qui mostrato (Fig. 48) un confronto tra gli andamenti delle frazioni volumetriche f relative al modello di Maxwell Garnett per la banda SWIR ed al modello di Bruggeman per la banda LWIR.

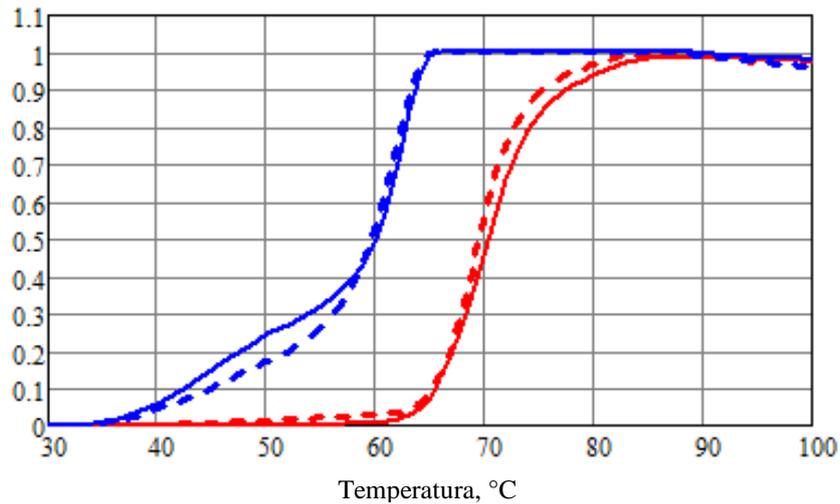


Fig. 48 La linea continua rappresenta l'andamento della frazione volumetrica f per il modello di Maxwell Garnett (SWIR); la linea tratteggiata per il modello di Bruggeman (LWIR)

Le isteresi termiche delle due frazioni volumetriche f_1 (MG, SWIR) e f_2 (B, LWIR) variano tra un livello iniziale pari a 0 (VO₂ semiconduttore) e un livello finale pari a 1 (VO₂ metallo), ed è da notare come l'isteresi di f_2 si presenti più stretta rispetto a quella di f_1 in virtù della maggiore sensibilità della rivelazione nella banda spettrale SWIR a domini di dimensioni inferiori.

9. Conclusioni

Il lavoro di ricerca è consistito nella caratterizzazione radiometrica della transizione di fase di strutture a film sottile e multistrato a base di biossido di vanadio attraverso l'emissione radiativa nel medio infrarosso. I campioni presi in esame, un film sottile di VO₂ su substrato di silicio (Campione A) ed un multistrato VO₂/Cu/VO₂ sempre sul medesimo substrato (Campione B), sono stati studiati mediante le proprietà di emissione radiativa in tre bande spettrali del medio infrarosso. Tra le bande spettrali considerate la SWIR (2.5 – 5 μm) e la LWIR (8 – 12 μm) sono particolarmente significative in ambito militare in quanto coincidenti con le finestre di trasparenza alla radiazione infrarossa dell'atmosfera terrestre, mentre la banda spettrale MIR (2 – 12 μm) dà una misura della correlazione sotto il profilo emissivo tra le proprietà nei due intervalli sopracitati ed acquista maggiore rilevanza nel contesto della dissipazione passiva di energia in ambito aerospaziale. La scansione lenta in temperatura ha permesso di evidenziare, attraverso l'emissività calcolata tramite Kirchhoff da trasmittività e riflettività, dei dettagli significativi come la presenza dell'emissione anomala e le differenze nella larghezza della banda termica tra le isteresi di emissività nelle tre bande di rivelazione. Sono stati all'uopo definiti tre parametri, la temperatura di transizione T_c , la larghezza della banda termica ΔT_c e il differenziale di emissività $\Delta \epsilon_{HL}$, al fine di caratterizzare le variazioni indotte dalla transizione di fase semiconduttore-metallo del biossido di vanadio sulle proprietà emissive delle strutture prese in esame. Le misure dirette dell'emittanza in funzione della temperatura sono state realizzate con l'obiettivo di poter individuare i suddetti parametri effettuando quindi un unico ciclo di misure, anziché due, ma non hanno condotto a risultati soddisfacenti per nessuno dei due campioni. La procedura correttiva applicata ha portato qualche miglioramento, come nei due esempi esposti, ma non può essere ritenuta una procedura generalmente affidabile per campioni a valori mediamente bassi di emissività ($\epsilon < 0,5$), costituiti da supporti trasparenti all'infrarosso, ed osservati a temperature ancora troppo vicine alla temperatura ambiente. Gli andamenti dell'emissività determinati, altresì, applicando la legge di Kirchhoff, con i valori di trasmittività e riflettività in funzione della temperatura, risultano pienamente affidabili in virtù della modulazione applicata alla radiazione incidente. Per il Campione A si hanno le variazioni maggiori in termini di larghezza della banda termica ΔT_c , con una differenza tra i $\Delta T_{c,SWIR}$ e i $\Delta T_{c,LWIR}$ pari a 12 °C per la configurazione fronte ed a 15 °C per la configurazione retro. Ciò indica come la dinamica della transizione di fase sotto l'aspetto emissivo avvenga in due intervalli di temperature ben differenti per le bande spettrali SWIR e LWIR, a fronte di una temperatura di transizione T_c sostanzialmente coincidente per le tre bande nel ciclo di riscaldamento (si

veda par. 6.2, pag. 82, Tab. 7). Per i differenziali di emissività $\Delta\mathcal{E}_{HL}$ la configurazione retro mostra una dinamica di variabilità dell'emissività circa due volte quella della configurazione fronte, ovvero un $\Delta\mathcal{E}_{HL,av} = 0,50$ medio per i tre intervalli nel caso retro rispetto a un $\Delta\mathcal{E}_{HL,av} = 0,24$ in quello fronte. La banda spettrale MIR, mostra generalmente risultati più prossimi a quelli della banda LWIR indicando pertanto come quest'ultima contribuisca in maniera più rilevante, considerando gli assorbimenti della radiazione dovuti ad umidità e anidride carbonica nell'intervallo 5 – 8 μm e la maggiore larghezza dell'intervallo 8 – 12 μm . L'emissione anomala presente in tutte le bande, sia nel ciclo di raffreddamento che in quello di riscaldamento, è stata confermata anche dall'utilizzo della termografia infrarossa (8 – 14 μm) come mostrato chiaramente dai termogrammi nel caso della configurazione fronte del Campione A. Per il Campione B è risultato più complicato effettuare un raffronto tra le bande spettrali a causa della disomogeneità dello strato superficiale ed al fenomeno dello scattering conseguente alla transizione nella fase metallo del VO_2 . È da notare comunque come il multistrato, con un sottile film di rame a fare da interfaccia tra gli strati di biossido di vanadio, abbia portato ad una equiparazione delle larghezze di banda termica ΔT_C dovuta alla casuale e indipendente formazione di inclusioni metalliche nei due film di VO_2 . Osservando i differenziali di emissività della configurazione retro troviamo livelli ($\Delta\mathcal{E}_{HL,av} = 0,29$) comparabili a quelli del Campione A fronte, ma con una dinamica della transizione sotto l'aspetto emissivo decisamente più stretta ($\Delta T_{C,av} = 6,5$ °C). È poi presente l'anomalia in emissione anche nel Campione B in tutte le bande per la configurazione retro. Infine, la transizione di fase del Campione A è stata modellizzata attraverso l'approssimazione del mezzo efficace con le teorie di Maxwell Garnett e Bruggeman. Quest'approccio ha portato a ritenere la teoria di Maxwell Garnett la più adatta alla descrizione della transizione nel caso della banda SWIR, mentre quella di Bruggeman la più adatta nel caso della banda LWIR, rivelando quindi in quest'ultimo caso una maggiore interazione tra le inclusioni.

I risultati sperimentali ottenuti, in particolare per il Campione A e per il Campione B nella configurazione retro, per i differenziali di emissività ed anche per la variabilità della larghezza delle isteresi termiche in funzione della banda spettrale di lavoro, sono fruibili sia per applicazioni aerospaziali nell'ambito degli SRD (Smart Radiator Devices) per la dissipazione passiva del calore per irraggiamento, che in ambito militare per applicazioni di camuffamento termico nei confronti dei visori notturni IR per via dei bassi livelli di emissività. Alcuni risultati qui presentati sono stati oggetto di presentazione a Conferenze Internazionali [28].

Riferimenti

- [1] C. Lamsal, N. M. Ravindra; Optical properties of vanadium oxides-an analysis; *Journal of Materials Science* (2013) 48:6314-6351
- [2] S. Cueff, D. Li, Y. Zhou, F. J. Wong, J. A. Kurvits, S. Ramanathan, R. Zia; Dynamic control of light emission faster than the lifetime using VO₂ phase-change, *Nature Communications* 9636, 2015
- [3] Z. Mao, W. Wang, Y. Liu, L. Zhang, H. Xu, Yi Zhong; Infrared stealth property based on semiconductor (M)-to-metallic (R) phase transition characteristics of W-doped VO₂ thin films coated on cotton fabrics, *Thin Solid Films* 558 (2014) 208-214
- [4] M. Soltania, M. Chaker, É. Haddad, R. Kruzelecky, J. Margot, P. Laou, S. Paradis; Fabrication of stationary micro-optical shutter based on semiconductor-to-metallic phase transition of W-doped VO₂ active layer driven by an external voltage, *Journal of Vacuum Science & Technology A. Vacuum, Surfaces, and Films* 26, 763 (2008)
- [5] A. Crunteanu, M. Fabert, J. Cornette, M. Colas, J-C. Orlianges et al.; Electric field-assisted metal insulator transition in vanadium dioxide (VO₂) thin films: optical switching behavior and anomalous far-infrared emissivity variation, *Proceedings SPIE* 9364, 2015
- [6] Davide Lanzoni; *Termografia – Le applicazioni sugli impianti elettrici e industriali*, Maggioli Editore, 2014
- [7] John R. Howell, M. Pinar Mengüç, Robert Siegel; *Thermal Radiation Heat Transfer*, 6th Edition CRC Press, 2015
- [8] Michael I. Mishchenko; Directional radiometry and radiative transfer: The convoluted path from centuries-old phenomenology to physical optics, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 146, 2014, Pages 4-33
- [9] Fred E. Nicodemus; Radiance, *American Journal of Physics* 31, 368 (1963)
- [10] Fred E. Nicodemus; Ed. *Self-Study Manual on Optical Radiation Measurements: Part–I Concepts*, Chapters 1 to 3. No. 910-1 in *Technical Note*. National Bureau of Standards (US), Mar. 1976
- [11] S. Lu, L. Hou, F. Gan; Structure and optical property changes of sol-gel derived VO₂ thin films, *Adv. Mater.* 1997, 9, No 3

- [12] Ch. Leroux, G. Nihoul; From VO₂(B) to VO₂(R): Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy; *Physical Review B*, Vol. 57, No 9, 1998
- [13] F. J. Morin; “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature,” *Physical Review Letters*, vol. 3, no. 1, pp. 34–36, 1959
- [14] John B. Goodenough; The two components of the crystallographic transition in VO₂, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 3, Issue 4, 1971, Pages 490-500
- [15] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. Chong, J. C. Kieffer, R. W. Schoenlein; Phase Transition in strongly-correlated VO₂: Time- domain Assignment of Cause and Effect, “Ultrafast Phenomena XIV: Proceedings of the 14th International Conference, Niigata, Japan, July 25–30, 2004”, pp 346-348, 2005
- [16] J.C. Orlianges, J. Leroy, A. Crunteanu, R. Mayet, P. Carles; Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition, *Applied Physics Letters* 101, 133102 (2012)
- [17] C. Batista, R.M. Ribeiro, V. Texeira; Electrical and optical properties of vanadium dioxide containing gold nanoparticles deposited by pulsed laser deposition, *Nanoscale Research Letters* 6:301 (2011)
- [18] F. Guinneton, L. Sauques, J-C. Valmalette, F. Cros, J-R. Gavarrri; Optimized infrared switching properties in thermochromic vanadium dioxide thin films: role of deposition process and microstructure, *Thin Solid Films* 446 (2004) 287-295
- [19] M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Tokura; Collective bulk carrier driven by electrostatic surface charge accumulation, *Nature* 487, 459 – 462 (2012)
- [20] Mikhail A. Kats, R. Blanchard, S. Zhang, P. Genevet, C. Ko, S. Ramanathan, F. Capasso; Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance, *Physical Review X* 3, 041004, 2013
- [21] A. Hendaoui, N. Émond, M. Chaker, É. Haddad; Highly tunable-emittance radiator based on semiconductor-metal transition of VO₂ thin films, *Applied Physics Letters* 102, 061107, 2013

- [22] M. Benkahoul, M. Chaker, J. Margot, É. Haddad, R. Kruzelecky, B. Wong, W. Jamroz, P. Poinas; Thermochromic VO₂ film deposited on Al with tunable thermal emissivity for space applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 3504-3508
- [23] A. Heandaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, É. Haddad; Enhancement of the positive-switching performance of thermochromic VO₂ films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts, *Current Applied Physics* 13 (2013) 875-879
- [24] J. C. Maxwell Garnett; Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, *Philosophical Transactions of The Royal Society A* 203, 385 (1904); 205, 237 (1906)
- [25] M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura; Optical constants of V_{1-x}W_xO₂ films, *Applied Optics* 37(10), 1858 (1998)
- [26] G. Bosi, F. E. Girouard, Vo-Van Truong; Extension of Maxwell-Garnett theory for granular surfaces, *Journal of Applied Physics* 54, 1176 (1983)
- [27] H. S. Choi, J. S. Ahn, J. H. Jung, T. W. Noh; Mid-infrared properties of a VO₂ film near the metal-insulator transition, *Physical Review B* 54-7, 1996
- [28] R. Li Voti, G. Leahu, M.C. Larciprete, G. Cesarini, C. Sibilia, M. Bertolotti, I. Fratoddi; Advances in non destructive characterization of thermochromic materials for tunable thermal devices, *ICPPP18 Book of Abstracts* pag. 33, September 6 - 10 Novi Sad 2015

Ringraziamenti

Voglio esprimere sincera gratitudine a tutto il gruppo di ricerca di Ottica.

Un grazie particolare va alla Professoressa Concita Sibia che dirige il gruppo con una presenza costante e seguendo meticolosamente tutte le varie attività dei componenti.

Ringrazio di cuore i Professori Roberto Li Voti e Grigore Leahu che hanno partecipato attivamente a questo lavoro di ricerca e ne hanno seguito con attenzione e vivo interesse tutto lo sviluppo.

Un grande grazie va ai Ricercatori Marco Centini, Alessandro Belardini e Maria Cristina Larciprete, la cui collaborazione e i consigli ricevuti sono stati sempre doni preziosi.

Sento di esprimere tanta gratitudine per la mia amica e collega nel percorso di dottorato Emilija Petronijevic, con cui ho condiviso buona parte del cammino tra fatiche e soddisfazioni.

Infine un grande e sincero grazie a chi ha guidato e fatto crescere tutti, oltre ad aver mostrato un interesse autentico per il tema di questa ricerca, il Professor Mario Bertolotti.