



Università di Genova

Scuola di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Scienze Chimiche

Tesi di laurea

**Determinazione della stechiometria di perovskiti
doppie a base alogenuro mediante tecniche
spettroscopiche**

Relatori

Prof. Marco Grotti

Dott. Mirko Prato

Candidato

Brando Paganin

Correlatori

Prof. Federico Locardi

Prof. Diego Colombara

Anno accademico 2025/2026

Indice

1. Introduzione.....	4
1.1. Scopo della tesi	4
1.2. Contesto di lavoro	5
1.3. Perovskiti	6
1.4. Stato dell'arte	9
2. Tecniche analitiche	12
2.1. ICP-AES	12
2.1.1. Sistema d'introduzione del campione	13
2.1.2. Sorgente a plasma accoppiato induttivamente	16
2.1.3. Sistema ottico	18
2.1.4. Rivelatore	20
2.2. ICP-MS	22
2.2.1. Sistema d'introduzione del campione	23
2.2.2. Sorgente a plasma accoppiato induttivamente	24
2.2.3. Interfaccia.....	24
2.2.4. Ottica ionica	25
2.2.5. Analizzatore di massa.....	26
2.2.6. Cella di reazione/collisione	30
2.2.7. Rivelatore	31
2.3. XPS	34
2.3.1. Sorgente di eccitazione.....	37
2.3.2. Portacampione e sistema da vuoto	38
2.3.3. Analizzatore.....	39
2.3.4. Rivelatore	40
3. Materiali e metodi.....	41
3.1. Campioni.....	41
3.2. Reattivi e standard	41
3.3. Strumentazione	43

3.3.1. Mineralizzatore a microonde.....	43
3.3.2. Spettrometri ICP-AES.....	44
3.3.3. Spettrometro ICP-MS.....	48
3.3.4. Spettrometro XPS.....	50
3.4. Metodi analitici e procedure	52
3.4.1. Preparazione delle soluzioni standard per la calibrazione	52
3.4.2. Preparazione dei campioni	53
3.4.3. Pulizia dei vessel	53
3.5. Introduzione all'experimental design	54
4. Risultati e discussione	59
4.1. Ottimizzazione dei metodi analitici	59
4.1.1. Metodo ICP-AES per gli elementi costituenti le perovskiti.....	59
4.1.2. Metodo ICP-AES per il cloro.....	62
4.1.3. Metodo ICP-MS per il cloro	63
4.1.4. Metodo XPS	74
4.2. Applicazioni ai campioni di perovskiti doppie	76
4.2.1. Prove preliminari su sali commerciali.....	77
4.2.2. Analisi ICP-AES e ICP-MS di campioni di perovskiti doppie (<i>single crystals</i>)	88
4.2.3. Confronto fra XPS, ICP-AES e ICP-MS (<i>single crystals</i>).....	95
4.2.4. Analisi ICP-AES di un campione di nanocristalli di perovskite doppia (<i>nanocubes</i>)	100
4.2.5. Analisi XPS di un campione di nanocristalli di perovskite doppia (<i>nanocubes</i>)	102
Conclusioni.....	104
Bibliografia.....	105
Appendici	110
Appendice 1	110

1. Introduzione

1.1. Scopo della tesi

L'obiettivo della presente tesi si colloca nell'ambito della chimica analitica strumentale applicata allo studio delle perovskiti doppie a base alogenuro, composti di crescente interesse per le loro proprietà chimico-fisiche e le varie applicazioni nel campo dell'optoelettronica. In tale contesto, la determinazione accurata della composizione elementare e della stechiometria rappresenta un aspetto molto importante nello studio delle proprietà chimico-fisiche di questi materiali, nonché per l'ottimizzazione dei processi di sintesi e delle loro prestazioni [1].

Nonostante l'ampia diffusione delle tecniche spettroscopiche per l'analisi elementare, la letteratura scientifica e i metodi ufficiali attualmente disponibili risultano ancora limitati per quanto riguarda l'analisi quantitativa delle perovskiti, soprattutto in relazione alla loro composizione variabile e alla presenza di elementi difficilmente determinabili [1]. Alla luce di tali criticità, il lavoro di tesi si è basato sullo sviluppo di un metodo analitico basato sulla spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES), finalizzato alla determinazione quantitativa degli elementi costituenti le perovskiti doppie e alla definizione della loro stechiometria.

Un ulteriore aspetto di particolare rilevanza ha riguardato lo studio della possibilità di determinare gli alogeni, in particolare il cloro, un elemento notoriamente problematico da analizzare in ICP-AES per via della sua alta energia di eccitazione, che comporta una bassa sensibilità, e per via del fatto che le sue lunghezze d'onda più sensibili si trovino nella regione ultravioletta. Infatti, in tale regione si ha un forte assorbimento da parte di specie interferenti come ossigeno e azoto, la cui presenza è dovuta all'ingresso dell'aria nel sistema ottico [2], [3]. A tal fine, sono state investigate sia le potenzialità dell'ICP-AES, sia l'impiego della spettrometria di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

Infine, il lavoro ha incluso un confronto tra tecniche analitiche per analisi "totali", quali ICP-AES e ICP-MS, e tecniche di analisi di superficie come la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), con l'obiettivo di evidenziare le possibili differenze tra i rapporti stechiometrici delle perovskiti in superficie rispetto al *bulk*. Tale approccio integrato mira ad ottenere maggiori informazioni sulle caratteristiche delle perovskiti doppie, nonché a delineare un quadro più completo delle potenzialità e dei limiti delle diverse metodologie analitiche nello studio di questi materiali.

1.2. Contesto di lavoro

Il lavoro di tesi è stato svolto principalmente presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale (DCCI) dell'Università degli Studi di Genova, all'interno del gruppo di ricerca di Chimica Analitica degli Elementi in Tracce (CAET). L'attività del gruppo è incentrata sullo sviluppo di metodologie analitiche avanzate per lo studio degli elementi in tracce e ultra-tracce in campioni ambientali, biologici e alimentari, con particolare attenzione all'analisi dei campioni provenienti dalle regioni polari. Una delle linee di ricerca più recenti, nella quale si inserisce il mio progetto di tesi, è dedicata allo studio delle nanoparticelle inorganiche, ovvero allo sviluppo di metodologie innovative per la loro rivelazione e caratterizzazione [4].

Una parte delle attività sperimentali è stata condotta presso l'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), nella sede di Morego, Genova. L'IIT è una fondazione nata nel 2003 con lo scopo di promuovere lo sviluppo tecnologico e l'alta formazione tecnologica in Italia [5]. La sede centrale di Morego, denominata *Center for Convergent Technologies*, è il più grande centro di ricerca scientifica di tutta la rete IIT [6]. L'attività di ricerca è suddivisa in quattro principali domini: Scienze Computazionali, Tecnologie per le Scienze della Vita (*LifeTech*), Nanomateriali e Robotica. Ogni dominio comprende unità di ricerca indipendenti, guidate da un *Principal Investigator* e supportate da laboratori dedicati (*facilities*) all'avanguardia [7]. La mia attività in IIT si è svolta presso la *facility* di *Materials Characterization*, che fornisce supporto alle attività scientifiche dei gruppi di ricerca impegnati nello sviluppo, nell'ottimizzazione e nelle applicazioni di nuovi materiali: la struttura infatti è dotata di diversi strumenti dedicati ai vari aspetti della caratterizzazione dei materiali [8].

I campioni oggetto di studio sono stati sintetizzati all'interno del DCCI, nell'ambito dell'attività del gruppo di ricerca di Chimica Fisica dei Materiali e dei Processi. Il gruppo è attivo nello studio di nuovi materiali e delle loro proprietà in funzione di applicazioni in campo energetico e ambientale, con una linea del gruppo di ricerca dedicata alla sintesi di nuovi materiali magnetici e superconduttori [9].

Nel complesso, il lavoro di tesi si inserisce quindi in un contesto interdisciplinare, che integra conoscenze e competenze di chimica analitica, chimica inorganica, chimica fisica e scienze dei materiali, combinando l'attività di sintesi, la caratterizzazione e lo sviluppo di metodologie analitiche.

1.3. Perovskiti

Le perovskiti costituiscono una vasta classe di materiali cristallini che condividono una struttura comune derivata dal minerale naturale CaTiO_3 , da cui prendono il nome. In senso più generale, il termine “perovskite” si riferisce a composti con formula chimica ABX_3 , in cui A e B rappresentano cationi di carica e dimensioni diverse, mentre X rappresenta un anione. Il sito A è occupato da cationi di dimensioni maggiori, tipicamente metalli alcalino-terrosi o terre rare, mentre il sito B è generalmente occupato da cationi di metalli di transizione di dimensioni minori; l’anione X è solitamente ossigeno o un alogeno [10].

Dal punto di vista strutturale, le perovskiti consistono in una struttura cristallina cubica (gruppo spaziale $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) costituita da un’unità ottaedrica BX_6 , in cui il catione B occupa il centro dell’ottaedro e gli anioni X i vertici di esso, mentre i cationi A occupano i vertici del cubo, come illustrato in Figura 1. Ne risulta quindi una rete tridimensionale continua di ottaedri BX_6 che condividono i vertici con i cationi A che occupano le cavità tra gli ottaedri [10].

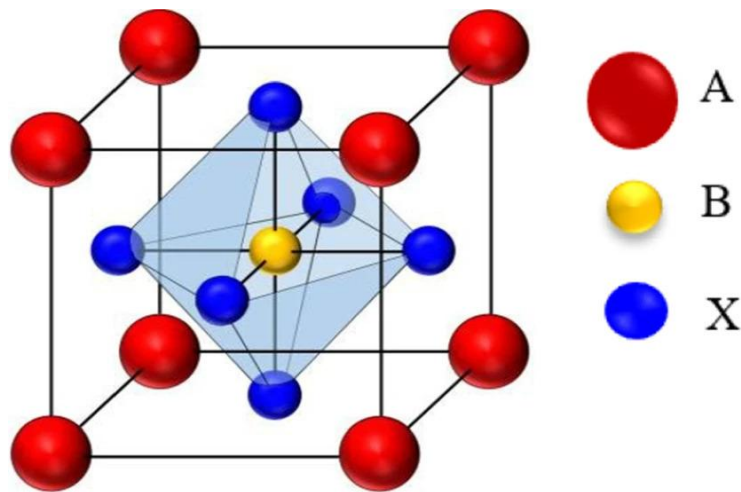


Figura 1: struttura generica di una perovskite ABX_3 [11].

La stabilità geometrica della struttura delle perovskiti può essere prevista attraverso il fattore di tolleranza di Goldschmidt (t), definito come:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} (r_B + r_X)}$$

in cui r_A , r_B e r_X sono i raggi ionici dei cationi A e B e dell'anione X. In generale, per le perovskiti con un fattore di tolleranza compreso tra 0,9 e 1,0 si ottiene una struttura cubica ideale. Un fattore di tolleranza tra 0,71 e 0,9 porta invece a una struttura perovskitica distorta, con ottaedri inclinati. Quando il fattore di tolleranza è più alto ($> 1,0$) o più basso ($< 0,71$), si formano strutture non perovskitiche [12].

Le perovskiti, in particolare le *metal halide perovskites* (MHPs), presentano una combinazione di proprietà chimico-fisiche che le rende materiali estremamente promettenti per applicazioni optoelettroniche.

Le perovskiti sono materiali semiconduttori dotati di un *bandgap* diretto, ovvero la proprietà elettronica che consente agli elettroni di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione in modo diretto, senza cambiare la quantità di moto, che facilita l'assorbimento e l'emissione di luce [13]. Il *bandgap* può essere modulato, ad esempio variando la composizione degli alogeni. In particolare, i nanocristalli perovskitici a base bromuro emettono generalmente nella regione verde del visibile; la sostituzione di Br^- con Cl^- comporta un aumento del *bandgap* e quindi uno *shift* dell'emissione verso il blu, mentre la sostituzione con I^- provoca una diminuzione del *bandgap*, determinando uno *shift* verso il rosso, come illustrato in Figura 2. Questo comportamento è dovuto alle diverse dimensioni ioniche e ai differenti contributi elettronici degli alogeni alla struttura di banda del materiale [14].

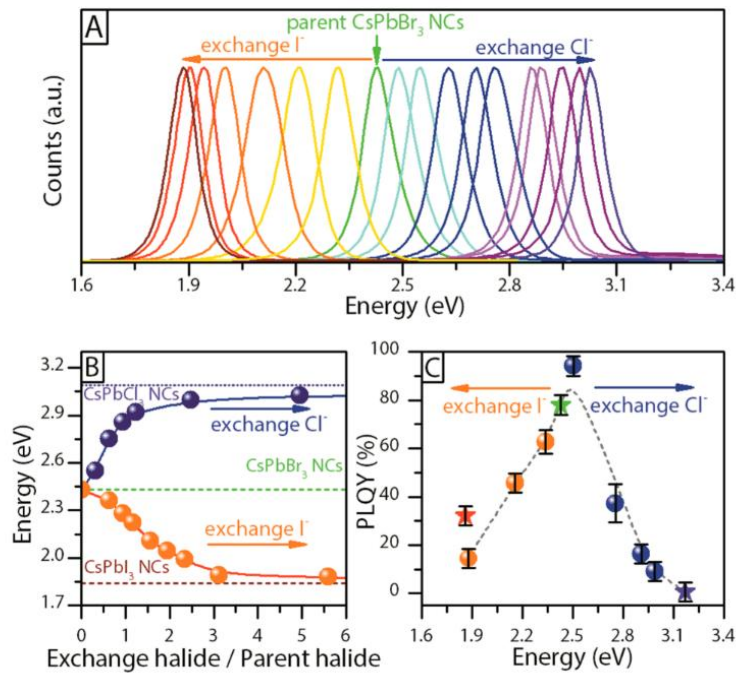


Figura 2: grafici relativi allo shift dell'emissione dovuto allo sostituzione di alogeni nelle perovskiti [14].

Anche i cationi hanno un'influenza sul *bandgap*: nelle perovskiti ibride, il catione A può essere organico (come metilammonio o formamidinio), mentre il sito B è spesso occupato da Pb^{2+} o Sn^{2+} ; le diverse combinazioni comportano diversi valori di *bandgap* [15]. Per questi motivi, le MHPs sono particolarmente adatte all'impiego in dispositivi optoelettronici come celle solari e LED, in quanto consentono di aumentarne l'efficienza e risultano estremamente versatili, grazie alla possibilità di modulazione del *bandgap* [16].

Le perovskiti mostrano inoltre elevati coefficienti di assorbimento ottico, che permettono di assorbire efficacemente la radiazione luminosa anche in film sottili [17]. A ciò si aggiunge una bassa energia di legame eccitonico, che favorisce la dissociazione delle coppie elettrone-lacuna a temperatura ambiente, migliorando anch'essa l'efficienza nei dispositivi fotovoltaici [13].

Un'altra proprietà fondamentale è rappresentata dalle lunghe lunghezze di diffusione dei portatori di carica e dalle elevate mobilità elettroniche, che consentono un trasporto efficiente delle cariche all'interno del materiale e riducono le perdite per ricombinazione [13]. Queste caratteristiche sono strettamente legate alla bassa densità di difetti elettronici attivi e alla tolleranza ai difetti delle perovskiti, ovvero la capacità del materiale di mantenere buone prestazioni anche in presenza di imperfezioni strutturali [18].

Le perovskiti, nonostante le elevate prestazioni optoelettroniche, presentano però diversi difetti. Uno di questi è la scarsa stabilità ambientale: questi materiali sono altamente sensibili a umidità, ossigeno e temperatura, con conseguente degradazione rapida delle prestazioni [19]. Un altro aspetto critico riguarda la presenza del piombo, che solleva preoccupazioni per la sua tossicità e il suo impatto ambientale [20].

Per questi motivi, il progetto di tesi si è focalizzato su una particolare classe di perovskiti, ovvero le *halide double perovskites* (HDPs). Le perovskiti doppie a base alogenuro rappresentano una classe emergente di materiali di grande interesse nella ricerca scientifica, soprattutto come alternativa alle perovskiti contenenti piombo. Il loro rilievo deriva dalla combinazione di minore tossicità, maggiore stabilità chimica e ambientale e ampia versatilità strutturale, che consente di modulare le proprietà elettroniche e ottiche attraverso un'appropriata scelta dei cationi metallici. Questi materiali, caratterizzati da una struttura del tipo $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$, permettono di sostituire il piombo con coppie di metalli a diversa valenza mantenendo la neutralità di carica e proprietà semiconduttrici rilevanti [21], [22]. Rispetto alle perovskiti ibride convenzionali, le perovskiti doppie, in particolare quelle completamente inorganiche, mostrano una maggiore resistenza all'umidità e all'ossigeno, pur non essendo completamente immuni a fenomeni di degradazione, soprattutto in condizioni di elevata

umidità o sotto illuminazione prolungata [23]. Inoltre, nonostante la loro maggiore stabilità strutturale, esse presentano ancora limitazioni intrinseche, quali *bandgap* indiretti e bassa mobilità dei portatori di carica, che possono ridurre le prestazioni nei dispositivi optoelettronici [24]. Per questi motivi, le perovskiti doppie rappresentano una base promettente ma ancora in fase di sviluppo per applicazioni optoelettroniche.

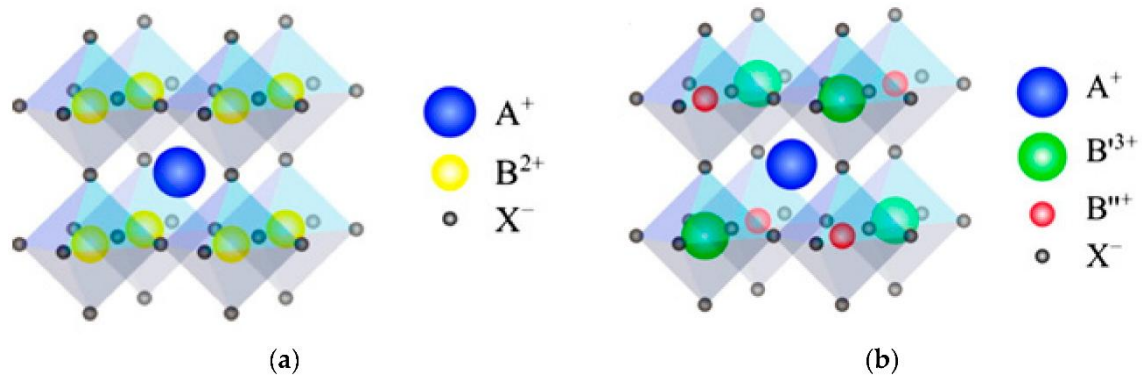


Figura 3: confronto fra le strutture di una perovskite ABX_3 (a) e una perovskite doppia $A_2B'B''X_6$ (b) [23].

Inoltre, il progetto di tesi è stato dedicato, in minor parte, anche all'analisi dei nanocristalli perovskitici. Lo studio delle perovskiti in forma di nanocristalli è particolarmente interessante perché, in scala nanometrica, emerge il fenomeno del confinamento quantistico. Quando le dimensioni del cristallo diventano confrontabili con il raggio di Bohr dell'eccitone, gli stati energetici non sono più continui, come nel *bulk*, ma discreti, e il *bandgap* diventa dipendente dalla dimensione. Questo permette di modulare direttamente le proprietà ottiche come assorbimento ed emissione semplicemente variando la dimensione delle particelle, cosa non possibile nei materiali estesi. Il confinamento quantistico rappresenta quindi la principale differenza tra nanocristalli perovskitici e perovskiti *bulk*, rendendo i primi sistemi altamente modulabili, in quanto le proprietà elettroniche e ottiche possono essere controllate anche tramite la scelta della dimensione e della forma delle nanoparticelle [25], [26].

1.4. Stato dell'arte

La determinazione della composizione elementare e dei rapporti elementari nelle perovskiti, sia in forma *bulk*, sia in forma nano, è un aspetto centrale della loro

caratterizzazione, poiché molte caratteristiche e proprietà dipendono dalla stechiometria di questi composti, come ad esempio il comportamento optoelettronico [14]. Per questo motivo, quantificare accuratamente il contenuto degli elementi, in particolare degli alogeni, è fondamentale per correlare la composizione chimica e le proprietà ottiche, controllando in modo preciso le lunghezze d'onda di emissione, l'assorbimento e le prestazioni optoelettroniche delle perovskiti. Le tecniche più frequentemente impiegate per tale scopo sono la microscopia elettronica a scansione (SEM) o a trasmissione (TEM) accoppiata a spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) e le tecniche spettroscopiche, in particolare ICP-AES, ICP-MS e XPS. Queste tecniche vengono spesso utilizzate in combinazione, poiché ciascuna fornisce informazioni diverse e presenta limiti specifici. La caratterizzazione a livello composizionale deve essere interpretata insieme a informazioni strutturali, morfologiche e superficiali, soprattutto nel caso dei nanocristalli, poiché la chimica di questi materiali è fortemente influenzata da dimensione nanometrica, ligandi e superficie [25], [27].

La spettroscopia EDS, accoppiata a SEM o TEM, è ampiamente utilizzata per l'analisi elementare dei nanocristalli perovskitici grazie alla possibilità di correlare composizione e morfologia, in modo da ottenere mappe elementari ad alta risoluzione spaziale. Tuttavia, la tecnica presenta limiti significativi: la quantificazione è generalmente semi-quantitativa e l'informazione che si ottiene è riferita all'area analizzata, che potrebbe non essere rappresentativa di tutto il campione. Di conseguenza, l'EDS risulta affidabile per l'identificazione qualitativa degli elementi, ma meno accurata per la determinazione dei rapporti stechiometrici [28].

Le tecniche basate sul plasma accoppiato induttivamente, in particolare l'ICP-AES e l'ICP-MS, sono ampiamente impiegate per la determinazione quantitativa della composizione *bulk* nei materiali perovskitici. L'ICP-AES consente l'analisi simultanea multielementare, mentre l'ICP-MS offre una sensibilità superiore, rendendola particolarmente adatta per valutare variazioni sottili nei rapporti stechiometrici tra gli elementi. Tuttavia, l'applicazione delle tecniche ICP alle perovskiti doppie presenta criticità rilevanti. In primo luogo, la necessità di una digestione completa del campione può compromettere la quantificazione degli alogeni, in quanto soggetti a volatilizzazione durante la digestione acida, portando a sottostime sistematiche della loro concentrazione. Un'altra limitazione significativa è rappresentata dagli effetti della matrice; infatti, nel caso dei nanocristalli perovskitici colloidali, questi sono spesso stabilizzati da ligandi organici e dispersi in solventi non polari, che possono interferire con il plasma durante l'analisi.

Nel caso dell'ICP-MS, ulteriori problematiche possono derivare dalle interferenze spettrali. La formazione di specie poliatomiche nel plasma, infatti, può generare un

segnale che si sovrappone a quelli degli isotopi di interesse, soprattutto per gli elementi tipici delle perovskiti doppie, ma l'utilizzo di celle di collisione o reazione può ridurre efficacemente tali interferenze [29].

L'XPS invece è una tecnica molto utilizzata per analizzare la composizione superficiale dei materiali perovskitici e per determinare gli stati di ossidazione degli elementi. Infatti, tale tecnica permette di ottenere rapporti atomici negli strati più esterni del materiale ed è spesso utilizzata insieme a tecniche *bulk*, come le spettrometrie ICP, per una caratterizzazione più completa [30].

Come le altre tecniche, anche l'XPS presenta alcuni limiti importanti. Essendo una tecnica superficiale, i risultati possono non rappresentare la composizione reale del materiale. Inoltre, la degradazione indotta dal fascio di raggi X costituisce un ulteriore problema, in quanto l'irraggiamento può alterare la composizione chimica delle perovskiti, inducendo modifiche negli stati di ossidazione o la perdita di specie superficiali. Infine, un'ultima criticità è rappresentata dagli effetti di caricamento superficiale, a cui le perovskiti possono andare incontro durante le misure XPS a causa della loro limitata conducibilità elettrica. Poiché la tecnica si basa sull'effetto fotoelettrico indotto dall'irraggiamento con raggi X, la perdita di elettroni dal campione può non essere completamente compensata dal collegamento a terra. Ne risulta un accumulo di carica positiva sulla superficie, che altera l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi e, di conseguenza, provoca uno spostamento delle energie di legame misurate. Questo può rendere difficile l'assegnazione accurata degli stati chimici e può introdurre errori nella quantificazione, in quanto il caricamento è riconosciuto come una fonte significativa di incertezza in XPS. Infatti, l'accumulo di carica superficiale può spostare e allargare i picchi in modo non uniforme (*differential charging*), soprattutto in campioni non conduttivi e con superficie irregolare, in cui la carica modifica la traiettoria degli elettroni emessi e, di conseguenza, le intensità dei picchi [31].

Nel complesso, per la determinazione della composizione elementare e della stechiometria di questi materiali vengono utilizzate molte tecniche, ma ognuna di esse presenta dei limiti che ne impediscono un utilizzo esclusivo per una caratterizzazione completa. Di conseguenza, un approccio integrato e l'utilizzo di più tecniche analitiche è essenziale per ottenere una descrizione il più possibile completa e affidabile della composizione e della stechiometria delle perovskiti doppie.

2. Tecniche analitiche

In questo capitolo, verrà descritta la teoria alla base delle tecniche analitiche strumentali utilizzate durante il lavoro di tesi, ovvero la spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES), la spettrometria di massa atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). In particolare, verranno approfondite la strumentazione e le diverse caratteristiche prestazionali.

2.1. ICP-AES

La spettrometria di emissione atomica (AES) è una tecnica analitica strumentale che consente la determinazione della concentrazione di un elemento in un campione selezionando una lunghezza d'onda caratteristica dello spettro di emissione atomica dell'elemento scelto e misurandone l'intensità. L'emissione atomica è ottenuta introducendo il campione all'interno di una sorgente, nella quale si verificano i processi di atomizzazione ed eccitazione che portano all'emissione da parte dell'elemento. Esistono diversi tipi di sorgente di eccitazione, e le tecniche di spettrometria di emissione atomica vengono classificate proprio in base alla sorgente: le più comuni sono le sorgenti a plasma, che presentano caratteristiche superiori rispetto alle altre sorgenti, ma esistono anche sorgenti a fiamma e a scarica elettrica, con diverse applicazioni. La sorgente a plasma più diffusa è il plasma accoppiato induttivamente (ICP), ma esistono anche altre sorgenti a plasma a pressione atmosferica, ovvero il plasma in corrente continua (DCP) e il plasma indotto da microonde (MIP).

La spettroscopia di emissione atomica con plasma accoppiato induttivamente presenta numerosi vantaggi, tra cui l'elevata sensibilità, la possibilità di analisi multielementare simultanea, l'ampio intervallo di linearità e una buona precisione, oltre ad essere quasi esente da interferenze chimiche. Tuttavia, essa è soggetta maggiormente alle interferenze spettrali, dovute alla sovrapposizione diretta delle righe di emissione o allo spostamento del fondo, e presenta una sensibilità inferiore rispetto alla spettrometria di massa con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

Uno spettrometro di emissione atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente è costituito da quattro unità principali: il sistema d'introduzione del campione, la sorgente a plasma accoppiato induttivamente, il sistema ottico e il rivelatore.

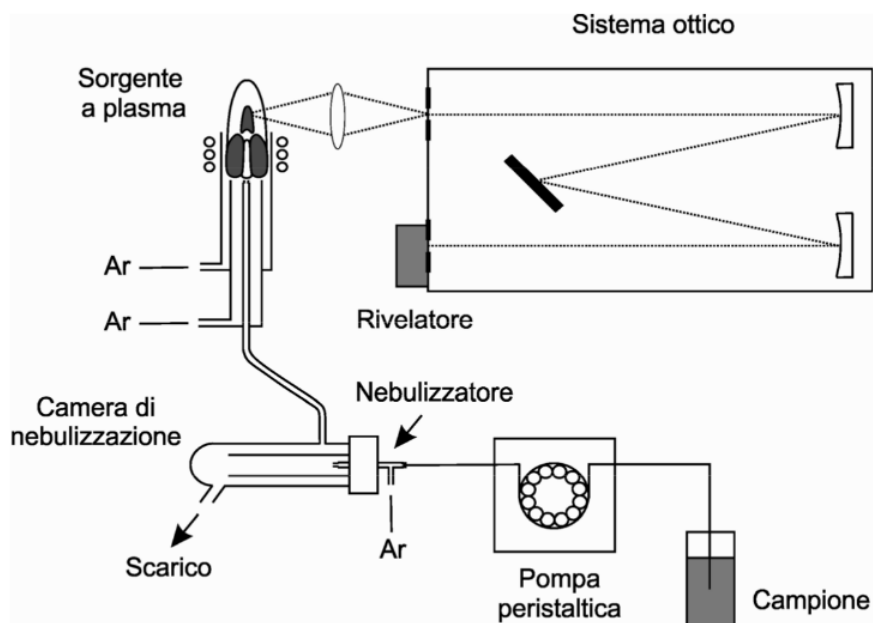


Figura 4: schema di uno spettrometro di emissione atomica con sorgente ICP [32].

2.1.1. Sistema d'introduzione del campione

Il sistema d'introduzione del campione riveste un ruolo cruciale, in quanto dalla sua efficienza e riproducibilità dipendono le caratteristiche del segnale analitico. Tra le diverse modalità disponibili, la nebulizzazione pneumatica rappresenta la tecnica più diffusa per l'introduzione di campioni liquidi, ma è anche possibile l'utilizzo della nebulizzazione ad ultrasuoni. Inoltre, esistono ulteriori modalità per l'introduzione di campioni liquidi, come le tecniche basate sulla generazione di idruri e dei vapori freddi o sulla vaporizzazione elettrotermica. Infine, esistono sistemi d'introduzione per campioni solidi, oltre alla possibilità di utilizzare lo spettrometro come sistema di rivelazione per le tecniche cromatografiche, nelle cosiddette tecniche accoppiate.

La nebulizzazione pneumatica consente di trasformare un liquido in un aerosol fine, sfruttando il flusso di un gas ad alta velocità per frammentare il liquido in gocce di varie dimensioni. Generalmente si impiega argon come gas di nebulizzazione, ovvero lo stesso gas che alimenta il plasma. Tipicamente, un sistema di nebulizzazione pneumatica è costituito da una pompa peristaltica, un nebulizzatore pneumatico, una camera di nebulizzazione, un sistema di drenaggio e un tubo di raccordo.

Il principio sul quale si basano tutti i nebulizzatori pneumatici consiste nella generazione di una zona di bassa pressione intorno al liquido quando il flusso di gas

attraversa il nebulizzatore: a causa della differenza di pressione e della variazione di velocità, avviene la frammentazione del liquido, formando un nebulizzato che viene definito aerosol primario. L'aspirazione naturale del liquido è descritta dall'equazione di Poiseuille:

$$Q_1 = \pi r^4 p / 8 \eta d$$

in cui Q_1 è il flusso volumetrico del liquido, r il raggio del capillare in cui scorre il liquido, p la differenza di pressione, η la viscosità del liquido e d la lunghezza del capillare.

La pompa peristaltica viene impiegata per mantenere costante il flusso del campione liquido all'interno del nebulizzatore, e inoltre va a diminuire l'effetto delle proprietà fisiche del campione, quali viscosità e densità, sulla velocità d'aspirazione del campione.

Il nebulizzatore pneumatico può essere di diversi tipi. In particolare, i nebulizzatori pneumatici si dividono in due categorie principali, che si differenziano in base alla diversa configurazione: i nebulizzatori concentrici, nei quali il gas e il liquido fluiscono coassialmente, e i nebulizzatori a flusso incrociato, nei quali i due flussi si incontrano con un angolo retto.

Uno dei nebulizzatori concentrici più utilizzati e diffusi è il nebulizzatore a vetri concentrici, detto nebulizzatore Meinhard, illustrato in Figura 5. Questo nebulizzatore presenta una buona efficienza e un'ottima stabilità nel tempo, ma ha lo svantaggio di avere un capillare con un'apertura molto piccola (tra i 10 e i 35 μm di diametro) che lo rende soggetto ad otturazioni, soprattutto nell'analisi di soluzioni aventi un contenuto elevato di solidi disciolti. Inoltre, essendo di vetro non è compatibile per l'analisi di soluzioni contenenti acido fluoridrico.

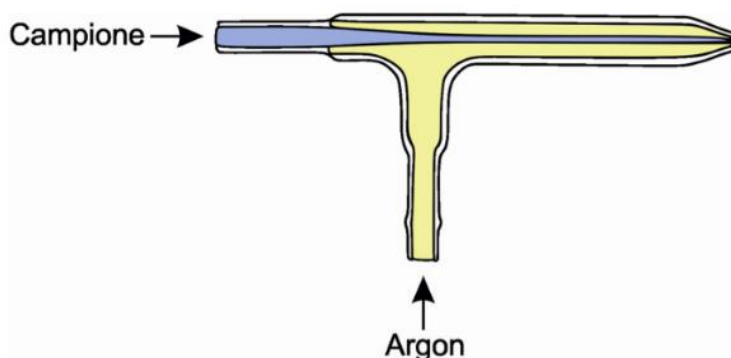


Figura 5: nebulizzatore concentrico Meinhard [32].

Per aumentare l'efficienza d'introduzione del campione all'interno della sorgente, si può impiegare un nebulizzatore ad elevata efficienza (HEN), che permette di ottenere un aerosol più fine e impiegare flussi d'aspirazione del campione molto bassi. Per analizzare soluzioni contenenti acido fluoridrico, invece, è possibile ricorrere ad un nebulizzatore microconcentrico (MCN), composto da un corpo in fluoruro di polivinilidene e un capillare in poliammide o teflon.

Il nebulizzatore a flusso incrociato è costituito da corpi in materiale polimerico, con un ugello in zaffiro per il liquido e un ugello in rubino per il gas di nebulizzazione, che lo rendono resistente alla corrosione. Presenta un'efficienza minore rispetto ai nebulizzatori concentrici, ma ha un diametro del capillare del liquido maggiore e quindi è meno soggetto ad otturazioni.

Un'ulteriore evoluzione è rappresentata dai nebulizzatori tipo Babington o V-groove, nei quali il liquido forma un film sottile su una superficie liscia e viene successivamente frammentato dal gas che fuoriesce da un piccolo foro. Tali dispositivi sono particolarmente adatti per campioni molto densi o con elevato contenuto di solidi disciolti.

Il nebulizzatore è sempre accoppiato ad una camera di nebulizzazione, il cui compito principale è la selezione delle gocce di dimensioni più fini. Questo perché l'aerosol primario è costituito da gocce con diametri che vanno da pochi μm a 100 μm , ma solo per la frazione più fine (ovvero le gocce con diametro inferiore a 10 μm) i fenomeni di desolvatazione, vaporizzazione e dissociazione risultano efficienti. Conseguentemente, l'efficienza totale d'introduzione del campione nella sorgente, che tiene conto di tutti i fenomeni che avvengono nel sistema d'introduzione, è molto bassa, tipicamente tra l'1 e il 5 %. Inoltre, la camera di nebulizzazione è utilizzata per smorzare le pulsazioni dovute all'uso della pompa peristaltica.

Le due tipologie di camere di nebulizzazione più comuni sono le camere a doppio passo di tipo Scott e le camere cicloniche. La camera a doppio passo di tipo Scott seleziona le particelle tramite un percorso che permette solo alle particelle più fini di raggiungere la sorgente, mentre quelle più grossolane finiscono per impattare sulle pareti e venire scaricate. La camera ciclonica, illustrata in Figura 6, costringe le particelle in un moto vorticoso e le separa tramite la forza centrifuga. La camera di tipo Scott produce un aerosol più fine, ma la camera ciclonica consente di ottenere maggiori velocità di trasporto, segnali più intensi, minori limiti di rivelabilità, e una maggior precisione. Inoltre, risulta essere meno sensibile agli effetti matrice.

L'eccesso del campione, scartato dalla camera di nebulizzazione, viene scaricato tramite un sistema di drenaggio; un tubo di raccordo in opportuno materiale (tipicamente tygon) collega il sistema d'introduzione del campione alla sorgente [32].

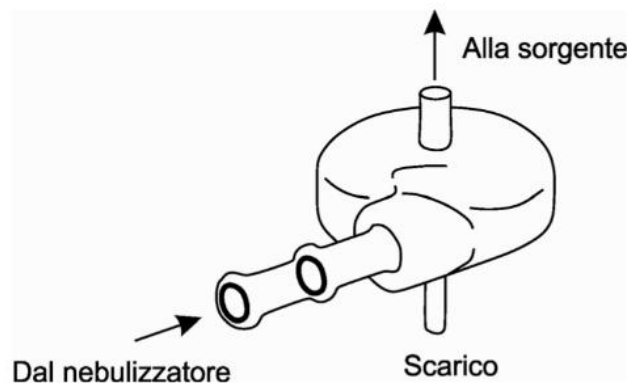


Figura 6: camera di nebulizzazione ciclonica [32].

2.1.2. Sorgente a plasma accoppiato induttivamente

Il plasma, dal punto di vista fisico, è un gas parzialmente ionizzato, costituito da ioni positivi, elettroni liberi e specie neutre come atomi e molecole. È un sistema caratterizzato da un alto contenuto energetico, in cui le varie specie presenti possono trovarsi in stati eccitati, oltre a quello fondamentale.

Il principio di funzionamento dell'ICP si basa sul trasferimento di energia da un generatore di radiofrequenze agli elettroni liberi provenienti dalla ionizzazione del gas, un fenomeno che prende il nome di accoppiamento induttivo. Il gas che alimenta il plasma è solitamente l'argon, che fluisce insieme all'aerosol attraverso una torcia in quarzo, costituita da tre tubi concentrici. Il flusso di gas tra il tubo più esterno e quello intermedio è il flusso che alimenta il plasma, e prende il nome di flusso di raffreddamento o esterno, in cui il gas fluisce ad alta velocità con un moto a spirale. Il flusso intermedio o ausiliario, che scorre tra il tubo centrale e il tubo più interno, viene utilizzato in presenza di solventi organici per ridurre la formazione di particelle carboniose sulla punta di quest'ultimo, chiamato tubo iniettore. Nel tubo iniettore scorre il gas di trasporto o di nebulizzazione, che trasporta l'aerosol proveniente dalla camera di nebulizzazione all'interno della sorgente. Talvolta si utilizza un ulteriore flusso di gas, chiamato *sheathing gas*, per evitare il contatto tra l'aerosol e il tubo iniettore. Una bobina di induzione, raffreddata ad acqua e collegata ad un generatore di radiofrequenze (RF), è posta sopra la torcia in quarzo. Quando viene applicata una radiofrequenza alla bobina, in questa fluisce una corrente alternata. Quest'ultima genera un campo magnetico oscillante intorno alla bobina, che a

sua volta induce un campo elettrico nella zona della torcia, che accelera gli elettroni liberi provenienti dalla ionizzazione dell'argon. Gli elettroni presenti inizialmente nel sistema, ottenuti con una scintilla di innesco, vengono accelerati dal campo elettrico formando correnti circolari. Tali elettroni collidono con gli atomi di argon, che si ionizzano per impatto e generano nuovi elettroni. In questo modo, si innesca un processo che si autoalimenta e mantiene il plasma.

Dal punto di vista spaziale, il plasma non è omogeneo: si possono infatti distinguere regioni a temperature molto diverse tra loro, illustrate in Figura 7. La zona inferiore, all'interno della bobina, ha una tipica forma toroidale ed è chiamata regione di induzione (IR). In questa regione avviene il processo di accoppiamento induttivo, e le temperature risultanti sono molto elevate, ovvero intorno ai 10000 K. Lungo l'asse centrale, si possono identificare altre tre regioni: la zona di preriscaldamento (PHZ), ovvero quella più vicina al tubo iniettore, la zona di radiazione iniziale (IRZ) e la zona analitica normale (NAZ), in cui generalmente si osserva il plasma e si misurano le radiazioni emesse, a circa 6800 K. Le varie regioni si differenziano tra loro non solo per la temperatura, ma anche per la densità elettronica, anch'essa disomogenea nello spazio e dipendente dalla potenza della RF.

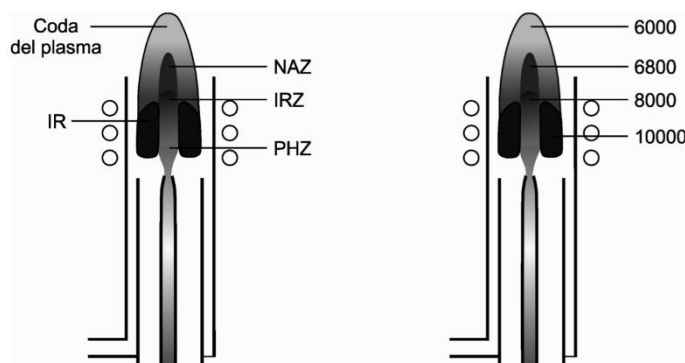


Figura 7: regioni e rispettive temperature in K della sorgente a plasma accoppiata induttivamente [32].

All'ingresso nel plasma, l'aerosol subisce una sequenza di processi ben definiti, illustrati in Figura 8: inizialmente, a causa dell'alta temperatura del plasma, il campione va incontro alla desolvatazione, che porta all'ottenimento di particelle secche di campione, poi alla vaporizzazione del residuo solido e quindi alla dissociazione delle specie molecolari in atomi allo stato gassoso. Questi fenomeni avvengono nella zona di preriscaldamento e sono seguiti dalla ionizzazione, eccitazione ed emissione degli atomi

in seguito a processi collisionali, che avvengono nella zona di radiazione iniziale e nella zona analitica normale.

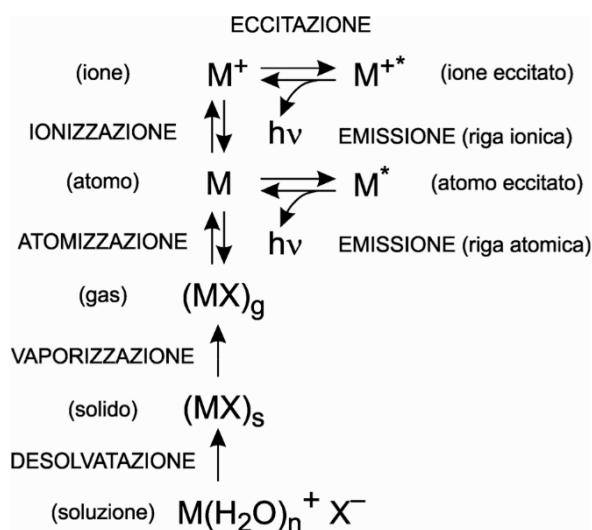


Figura 8: schema dei fenomeni che avvengono nella sorgente ICP [32].

La sorgente ICP presenta quindi elevate temperature, un'ambiente chimicamente inerte, dovuto all'utilizzo dell'argon, e un elevato tempo di residenza del campione all'interno della sorgente; queste caratteristiche consentono di ottenere un'elevata efficienza e riproducibilità di atomizzazione per numerosi elementi, oltre a ridurre o eliminare le interferenze chimiche [32].

2.1.3. Sistema ottico

Le radiazioni emesse dagli elementi presenti nel campione vengono campionate e trasferite all'ottica di selezione mediante l'ottica di trasferimento. Esistono due possibili modalità di campionamento: la visione radiale, in cui il plasma viene osservato lateralmente, e la visione assiale, in cui viene il plasma, posizionato orizzontalmente, viene osservato dall'estremità finale. Quest'ultima modalità consente di ottenere un maggior cammino ottico con conseguente miglioramento della sensibilità, ma allo stesso tempo è maggiormente soggetto alle interferenze da matrice. In alcuni strumenti, chiamati *dual-view*, si possono utilizzare entrambe le modalità.

L'ottica di selezione è la componente del sistema ottico che si occupa della separazione e della selezione delle specifiche lunghezze d'onda emesse dal plasma. Poiché il plasma produce uno spettro estremamente ricco, costituito da un numero elevato di righe atomiche e ioniche, l'ottica di selezione deve garantire un'elevata risoluzione, in modo da discriminare efficacemente le righe analitiche di interesse dalle emissioni degli interferenti.

Il principio di funzionamento dell'ottica di selezione si basa generalmente sull'utilizzo di un elemento disperdente, tipicamente un reticolo di diffrazione, che consente di separare la radiazione policromatica proveniente dal plasma nelle sue componenti monocromatiche. Quando il fascio luminoso policromatico incide sulla superficie del reticolo, costituita da un elevato numero di scanalature (generalmente tra le 300 e le 2000 scanalature per millimetro), la radiazione viene diffratta secondo angoli differenti in funzione della lunghezza d'onda. Il reticolo di diffrazione opera in riflessione e consente una dispersione delle lunghezze d'onda uniforme nello spazio, con una minima attenuazione della potenza radiante. In questo modo, le diverse lunghezze d'onda risultano spazialmente separate e possono essere selezionate mediante opportuni sistemi ottici, come il monocromatore: esso è costituito da due fenditure, una d'ingresso e una d'uscita, uno o due elementi collimatori (specchi) e l'elemento disperdente. La fenditura d'ingresso definisce la porzione di radiazione proveniente dal plasma che entra nello strumento; il fascio luminoso viene quindi reso parallelo dal sistema collimatore e inviato sul reticolo, che disperde le varie lunghezze d'onda. Attraverso la rotazione controllata del reticolo, si fanno variare gli angoli d'incidenza e di riflessione ed è quindi possibile selezionare la lunghezza d'onda, corrispondente alla riga analitica dell'elemento d'interesse, da inviare al rivelatore attraverso la fenditura d'uscita del monocromatore. Attraverso la rotazione del reticolo, ad una certa velocità, si effettua la scansione delle lunghezze d'onda e ciò consente l'analisi multielementare. A seconda del numero di elementi collimatori, si distinguono le configurazioni di Czerny-Turner e di Ebert, illustrate in Figura 9.

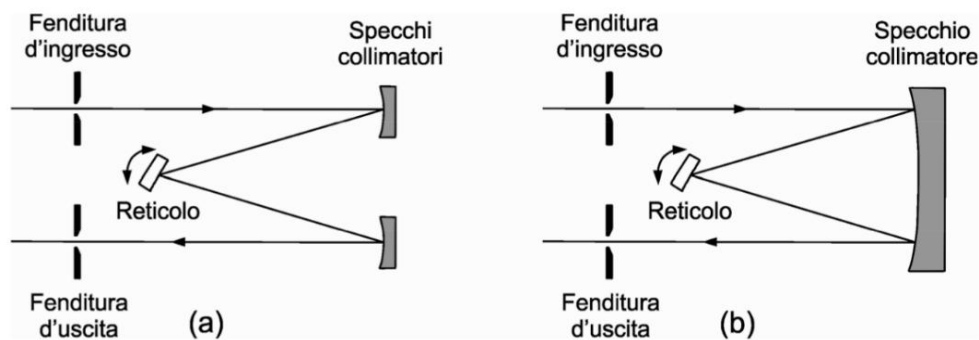


Figura 9: monocromatore di Czerny-Turner (a) e di Ebert (b) [32].

In alternativa, è possibile inserire il reticolo di diffrazione in sistemi ottici, chiamati policromatori, dotati di più fenditure d'uscita e altrettanti rivelatori, che consentono l'analisi multielementare simultanea.

Un secondo tipo di elemento disperdente è il reticolo Echelle, la cui superficie presenta una bassa densità di scanalature ed è posto in modo da ottenere angoli d'incidenza elevati. A differenza dei reticoli di diffrazione convenzionali, progettati per operare principalmente nel primo ordine di diffrazione, il reticolo Echelle è progettato per lavorare a ordini di diffrazione molto elevati, caratteristica che consente di ottenere una dispersione angolare maggiore e quindi una risoluzione più elevata, che rende più efficace la separazione tra righe spettrali molto vicine. Ciò è molto importante in questa tecnica, in quanto la presenza di numerose righe di emissione può generare interferenze spettrali se la risoluzione non è sufficiente. Il reticolo Echelle separa la luce policromatica nelle lunghezze d'onda, producendo ordini di diffrazione multipli. Gli ordini di diffrazione contengono ognuno uno spettro completo, ma sono tra di loro sovrapposti; perciò, gli spettrometri che utilizzano un reticolo Echelle impiegano un secondo elemento disperdente, generalmente un prisma o un reticolo di diffrazione, che separa i diversi ordini di diffrazione. Da questo sistema si ottiene una matrice bidimensionale, chiamata Echellogramma, nella quale le lunghezze d'onda e gli ordini di diffrazioni sono separati lungo le due direzioni: una determinata dal reticolo Echelle e l'altra dal prisma o reticolo secondario. L'Echellogramma può essere registrato da rivelatori convenzionali o da rivelatori allo stato solido, come i CCD o i CID, rendendo possibile la determinazione simultanea di numerosi elementi chimici ad elevata risoluzione [32].

2.1.4. Rivelatore

Il rivelatore è la componente dello spettrometro ICP-AES responsabile della conversione della radiazione elettromagnetica, emessa dagli atomi eccitati nel plasma, in un segnale elettrico misurabile. Dopo che la radiazione proveniente dal plasma è stata raccolta e dispersa dal sistema ottico, le diverse lunghezze d'onda vengono focalizzate sul rivelatore, dove l'intensità della radiazione viene trasformata in un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione dell'elemento presente nel campione.

Il rivelatore più utilizzato in passato è il tubo fotomoltiplicatore, illustrato in Figura 10. Esso consiste di un tubo, posto sotto vuoto, che contiene un materiale fotosensibile, denominato fotocatodo, e una serie di dinodi, posti a potenziali via via sempre più positivi rispetto al catodo. Il catodo, in seguito all'interazione con la

radiazione elettromagnetica proveniente dal selettore di lunghezze d'onda, rilascia elettroni per effetto fotoelettrico, in quantità proporzionale all'intensità della radiazione. Gli elettroni vengono accelerati dal potenziale positivo maggiore del primo dinodo e impattano su di esso. Dal dinodo emergono da due a cinque elettroni secondari, che vengono accelerati verso il secondo dinodo che emette un numero maggiore di elettroni secondari, e così via. In questo modo avviene un processo moltiplicativo degli elettroni, che vengono poi misurati all'anodo sotto forma di corrente elettrica, la cui intensità risulta direttamente proporzionale all'intensità della radiazione elettromagnetica e, quindi, alla concentrazione dell'elemento analizzato nel campione.

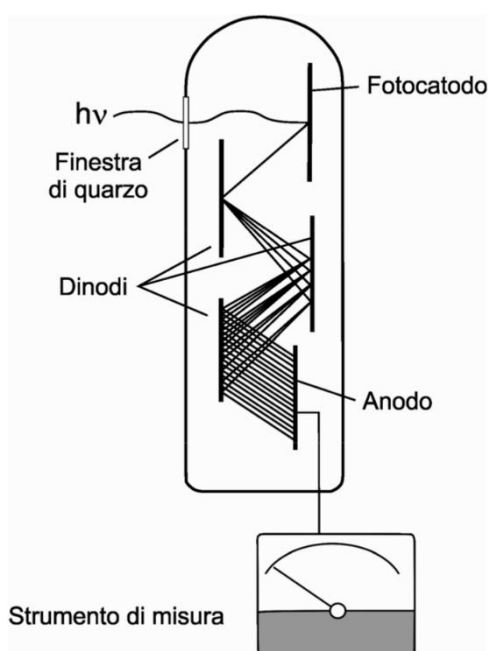


Figura 10: schema del funzionamento del tubo fotomoltiplicatore [32].

Successivamente, sono stati sviluppati i rivelatori allo stato solido, chiamati anche dispositivi a trasferimento di carica (CTD). Essi sono composti da una serie di pixel, costituiti da una regione di silicio cristallino, sulla quale viene posto uno strato di biossido di silicio, e due o più elettrodi. A seguito dell'interazione con la radiazione elettromagnetica, si rompe il legame Si-Si e ciò porta alla formazione di una coppia elettrone-lacuna elettronica. A seconda che il silicio sia "drogato n" o "drogato p", si dovrà applicare un potenziale rispettivamente negativo o positivo per immagazzinare le cariche, che successivamente verranno misurate per produrre il segnale analitico. Nel primo caso, si parla di dispositivi ad iniezione di carica (CID), mentre nel secondo caso si parla di dispositivi a carica accoppiata (CCD).

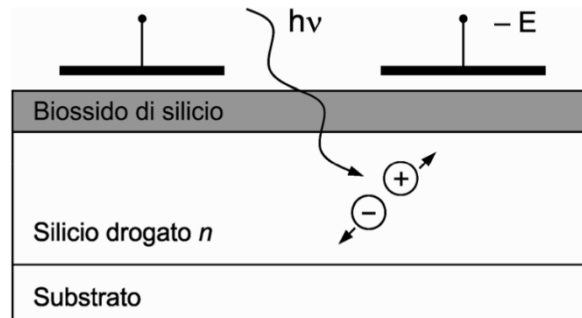


Figura 11: schema di un pixel di un dispositivo a iniezione di carica [32].

Questi rivelatori sono caratterizzati da un'acquisizione quasi simultanea dei segnali di emissione, che permette di ottenere un'analisi veloce con buona sensibilità e basso rumore di fondo [32].

2.2. ICP-MS

La spettrometria di massa atomica (MS) è un insieme di tecniche analitiche che si basano sulla generazione, il trasporto, la selezione e la rivelazione degli ioni, formati introducendo il campione in un'opportuna sorgente di ionizzazione. A differenza delle tecniche spettroscopiche ottiche, che si basano sull'emissione o assorbimento di radiazione elettromagnetica, la spettrometria di massa fornisce un'informazione diretta sulla massa degli ioni, permettendo non solo l'identificazione degli elementi ma anche, in molti casi, l'analisi isotopica.

Le varie tecniche di spettrometria atomica si suddividono in base alla sorgente di ionizzazione, che possono essere una scintilla (SS-MS), una scarica a bagliore (GD-MS), un fascio di ioni (SIMS), una sorgente di ionizzazione termica (TIMS) o, la più diffusa, un plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

L'ICP-MS rappresenta la tecnica analitica di riferimento per la determinazione multielementare qualitativa e quantitativa degli elementi chimici, grazie alla sua elevata accuratezza, precisione, selettività, e, soprattutto, sensibilità, che consente di raggiungere limiti di rivelabilità estremamente bassi, spesso nell'ordine delle parti per miliardo (ppb) o inferiori. La possibilità di discriminare tra isotopi dello stesso elemento rende questa tecnica particolarmente utile in studi di tracciamento isotopico in campo geologico,

ambientale e forense. Inoltre, può essere accoppiata con le tecniche cromatografiche, con importanti applicazioni negli studi di speciazione.

Nonostante le elevate prestazioni, la spettrometria di massa atomica presenta alcune criticità, tra cui la presenza di interferenze isobariche e poliatomiche, che possono compromettere l'accuratezza della misura. Tuttavia, lo sviluppo di tecnologie avanzate, come le celle di collisione/reazione (CRC) e gli strumenti ad alta risoluzione, ha contribuito a ridurre significativamente tali interferenze.

Uno spettrometro ICP-MS è composto da sei unità principali, ovvero il sistema d'introduzione del campione, la sorgente, l'interfaccia, l'ottica ionica, l'analizzatore di massa e il rivelatore, a cui si aggiunge, in alcuni strumenti, la cella di reazione/collisione [32].

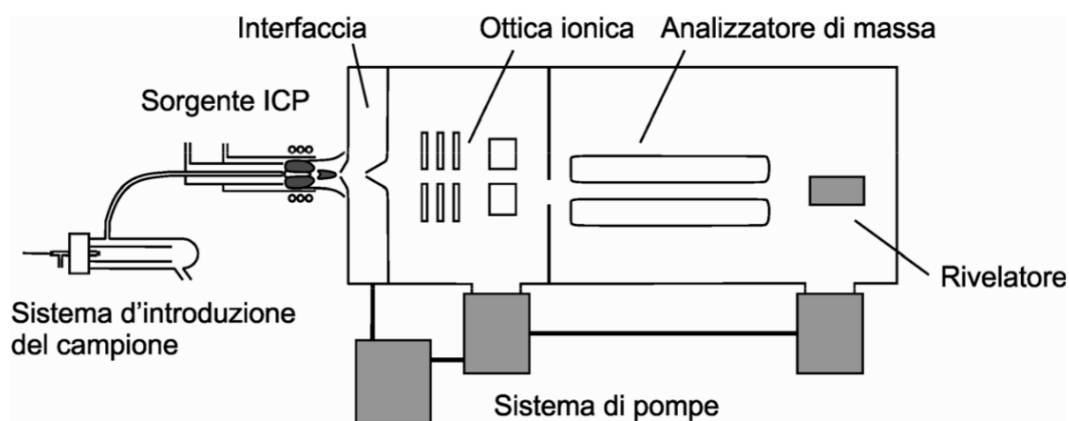


Figura 12: schema di uno spettrometro di massa con sorgente ICP [32].

2.2.1. Sistema d'introduzione del campione

I sistemi d'introduzione utilizzati in ICP-MS sono analoghi ai sistemi utilizzati in ICP-AES, precedentemente descritti (vedi paragrafo 2.1.1.). In ICP-MS, oltre ai sistemi già citati, si può anche utilizzare l'ablazione laser, che consente l'analisi di campioni solidi con elevata risoluzione spaziale [32].

2.2.2. Sorgente a plasma accoppiato induttivamente

Il funzionamento della sorgente a plasma accoppiato induttivamente è stato descritto precedentemente (vedi paragrafo 2.1.2.). In ICP-MS la sorgente a plasma costituisce il sistema di atomizzazione e ionizzazione. Un fenomeno che può verificarsi in questa tecnica è la formazione di scariche secondarie tra la sorgente e l'interfaccia, dovute alla differenza di potenziale tra il plasma e il cono *sampler*. Questo fenomeno può comportare una maggiore dispersione delle energie cinetiche degli ioni, con perdita in termini di risoluzione, e la formazione di specie a doppia carica, che possono essere potenziali interferenti. Per evitare questi effetti indesiderati, oltre all'utilizzo di sistemi che portano a zero il potenziale del plasma, è opportuno evitare l'utilizzo di condizioni che favoriscono la formazione delle scariche secondarie, quali elevata potenza, bassi flussi del gas di nebulizzazione e plasma desolvatati [32].

2.2.3. Interfaccia

L'interfaccia nell'ICP-MS è il sistema che consente il trasferimento degli ioni generati nel plasma, che opera a pressione atmosferica, verso l'analizzatore di massa, che lavora in condizioni di alto vuoto. Essa svolge una funzione cruciale, poiché deve permettere l'estrazione efficiente e consistente degli ioni, ovvero garantire un'elevata trasmissione ionica senza alterazioni significative delle energie cinetiche degli ioni, mantenendo però al contempo la separazione tra i due ambienti a pressioni drasticamente differenti.

Dal punto di vista costruttivo, l'interfaccia, illustrata in Figura 13, è costituita da due coni metallici, detti *sampler* e *skimmer*, dotati di piccoli orifizi centrali e posti in un alloggiamento, all'interno del quale viene creato un vuoto di circa 2 torr. Il cono *sampler* è rivolto verso la sorgente a plasma e rappresenta il primo elemento di campionamento: attraverso il suo orifizio (avente diametro di circa 0,8-1,2 mm) una piccola porzione del plasma, contenente ioni, elettroni e specie neutre, viene aspirata al suo interno. Il cono *skimmer* è dotato invece di un orifizio più piccolo (avente diametro di 0,4-0,8 mm) e di un angolo più acuto, situato immediatamente dietro al cono *sampler*, consentendo l'ingresso del fascio ionico all'interno dello strumento. L'efficienza del trasporto degli ioni, in assenza di scariche secondarie, è pari all'1 %.

Durante il trasporto, il fascio ionico subisce una rapida espansione a causa della pressione ridotta, ma che permette di mantenere la distribuzione delle energie cinetiche degli ioni durante il passaggio. Possono però verificarsi fenomeni indesiderati, come la formazione di scariche secondarie, che causano una maggiore dispersione delle energie cinetiche degli ioni, o di depositi sui coni, dovuti alla presenza di matrici saline o particolato, che ostruiscono l'interfaccia. Per questo motivo, i coni sono realizzati con materiali resistenti alle alte temperature e alla corrosione, come nichel o platino, e sono raffreddati ad acqua, ma richiedono comunque una manutenzione periodica [32].

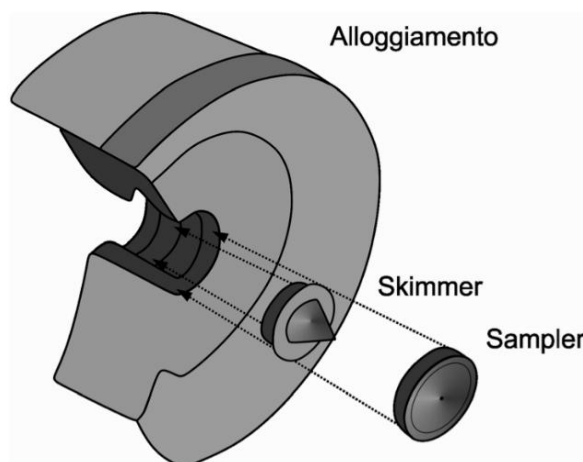


Figura 13: interfaccia in ICP-MS [32].

2.2.4. Ottica ionica

L'ottica ionica, posta tra l'interfaccia e l'analizzatore di massa, è un sistema costituito da diversi elementi quali barre, piatti o cilindri metallici, a cui vengono applicati dei potenziali.

Uno dei due scopi principali dell'ottica ionica è la collimazione del fascio ionico, necessaria a causa della diminuzione di pressione a seguito del passaggio degli ioni nell'interfaccia, oltre alla naturale repulsione elettronica tra gli ioni positivi. Infatti, gli ioni positivi si respingono tra loro causando l'espansione del fascio ionico, e siccome il grado della repulsione dipende dalla massa e dall'energia cinetica dello ione, gli ioni più pesanti tendono a rimanere al centro del fascio ionico, mentre quelli più leggeri vengono indirizzati verso l'esterno del fascio. Questo fenomeno, che prende il nome di effetto spazio-carica, comporta una forte diminuzione della trasmissione per gli ioni a masse

inferiori, come illustrato in Figura 14. Per questo motivo, si rende necessario l'impiego di lenti ioniche a potenziali positivi per mantenere gli ioni più leggeri al centro del fascio.

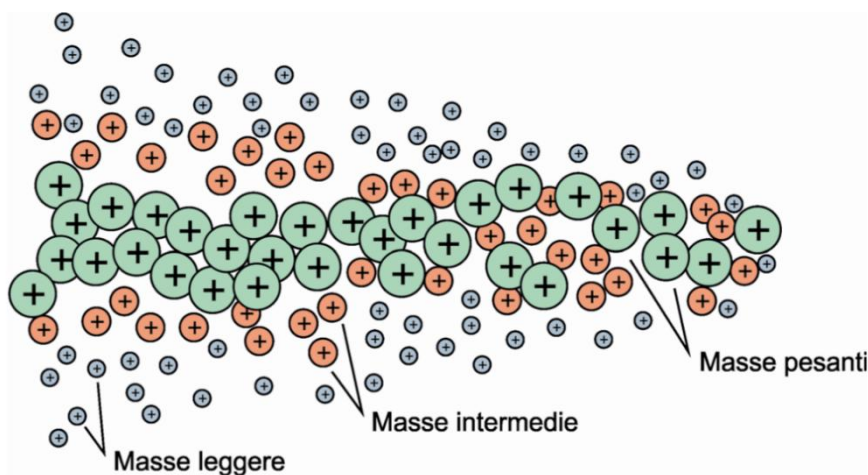


Figura 14: rappresentazione dell'effetto spazio-carica [32].

La seconda funzione dell'ottica ionica è quella di rimuovere le specie neutre, quali atomi e fotoni, che, qualora arrivassero fino al rivelatore, causerebbero un innalzamento del fondo con conseguenze negative sui limiti di rivelabilità e sulla precisione. Per raggiungere tale obiettivo, è possibile utilizzare diverse configurazioni, come ad esempio l'utilizzo di un'ottica fuori asse rispetto all'analizzatore di massa e un potenziale per deflettere gli ioni positivi verso quest'ultimo, oppure l'utilizzo di una lente singola dotata di un disco metallico che blocca fisicamente le specie neutre.

Tuttavia, nonostante l'utilizzo di questi sistemi, l'efficienza di trasporto dall'uscita del cono *skimmer* fino al rivelatore è pari allo 0,1 %. Ciò significa che, considerando anche l'efficienza di trasporto degli ioni prodotti dalla sorgente ICP attraverso l'interfaccia, il trasporto degli ioni fino al rivelatore è efficace per uno ione ogni 10^5 ioni prodotti nella sorgente ICP [32].

2.2.5. Analizzatore di massa

L'analizzatore di massa è l'unità dello spettrometro di massa che ha la funzione di separare gli ioni in base al loro rapporto massa/carica (m/z). Si trova subito dopo l'ottica ionica e prima del rivelatore e lavora in condizioni di alto vuoto, a circa 10^{-6} torr.

Le prestazioni di un analizzatore di massa sono valutate in base a diversi parametri, primo fra tutti il potere risolvete R , definito dalla seguente equazione:

$$R = m / dm$$

in cui dm è la differenza tra i massimi di due picchi contigui risolti e m la media delle due masse. Due picchi sono definiti risolti quando l'altezza della valle, ovvero il punto di minimo tra di essi, è inferiore al 10 % dell'altezza dei picchi, considerati idealmente di uguale intensità. Un secondo parametro utilizzato è la risoluzione, definita come l'ampiezza del picco ad un decimo della sua altezza. Inoltre, gli analizzatori vengono valutati anche in termini di trasmissione ionica, che si riflette sulla sensibilità, e di velocità di scansione, da cui dipende la possibilità di acquisire segnali transienti.

Esistono tre tipologie principali di analizzatori di massa utilizzati in ICP-MS, ovvero l'analizzatore di massa a quadrupolo (ICP-QMS), l'analizzatore di massa a settore magnetico a doppia focalizzazione (ICP-SFMS) e l'analizzatore di massa a tempo di volo (ICP-TOFMS).

L'analizzatore di massa a quadrupolo è il più impiegato in ICP-MS. Esso è costituito da quattro barre metalliche cilindriche di uguali diametro e lunghezza, parallele tra loro, disposte ai vertici di un quadrato. A una coppia di barre opposte viene applicato un potenziale continuo positivo, mentre all'altra un potenziale continuo negativo; inoltre, a entrambe le coppie viene applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza, sfasato di 180° tra le due coppie.

Il principio di funzionamento, illustrato in Figura 15, si basa sull'effetto combinato del potenziale continuo e di quello alternato sulla traiettoria degli ioni positivi provenienti dall'ottica ionica. Considerando inizialmente la coppia di barre con potenziale continuo positivo, il campo tende a focalizzare gli ioni verso il centro del quadrupolo; tuttavia, l'azione del potenziale alternato fa sì che durante il semiciclo positivo gli ioni convergano verso il centro, mentre durante il semiciclo negativo divergano da esso. Se in quest'ultima fase l'ampiezza dell'oscillazione supera il raggio del cerchio interno tangente alle barre del quadrupolo (r_0), lo ione urta una barra, si neutralizza e viene eliminato. Poiché, a parità di energia cinetica, gli ioni più pesanti sono più difficilmente deviabili rispetto a quelli leggeri, risulteranno stabili solo le traiettorie degli ioni sufficientemente pesanti. Questa coppia di barre si comporta come un filtro passa-alto. Viceversa, le barre con potenziale continuo negativo, in assenza del potenziale alternato, attirano gli ioni verso di sé; tuttavia, il potenziale alternato può compensare questo effetto durante il semiciclo positivo per gli ioni sufficientemente leggeri, che

riescono così a mantenere una traiettoria stabile. Questa seconda coppia agisce quindi come un filtro passa-basso. Solo gli ioni che soddisfano contemporaneamente entrambe le condizioni riescono ad attraversare il quadrupolo; l'intervallo di masse trasmesse deriva dunque dalla sovrapposizione dei due filtri di massa.

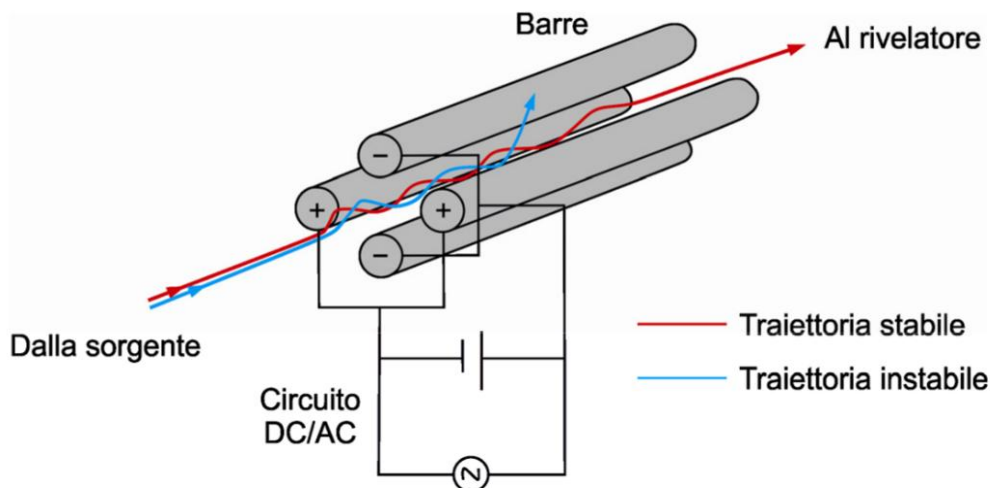


Figura 15: schema del funzionamento dell'analizzatore di massa a quadrupolo [32].

Il moto degli ioni all'interno del campo elettrico quadrupolare è descritto rigorosamente dalle equazioni di Mathieu, dalle quali derivano i parametri di stabilità di Mathieu a e q , ovvero funzioni rispettivamente del potenziale continuo (V_{DC}) e alternato (V_{RF}) applicati, oltre che della frequenza angolare del potenziale alternato ω , del raggio r_0 , della massa e della carica dello ione. In base ai valori di a e q , le soluzioni delle equazioni possono essere stabili o instabili: nel primo caso l'ampiezza delle oscillazioni resta inferiore a r_0 e lo ione attraversa l'analizzatore; nel secondo caso cresce indefinitamente fino alla collisione con le barre. Le condizioni di stabilità sono rappresentate graficamente nel diagramma di Mathieu, illustrato in Figura 16, in cui si può identificare una regione, chiamata prima regione di stabilità, in cui il moto dello ione è stabile lungo entrambi gli assi x e y . Dal punto di vista operativo, l'analisi viene realizzata variando simultaneamente i potenziali ma mantenendone costante il rapporto, seguendo così quella che viene definita come linea di scansione di massa. Essa parte dall'origine, attraversa la regione in cui solo la traiettoria lungo x è stabile, poi passa per la prima regione di stabilità e poi continua nella zona in cui solo la traiettoria lungo y è stabile. All'aumentare dei potenziali applicati entrano progressivamente nella regione di stabilità ioni con m/z crescente, realizzando così la scansione dello spettro di massa.

Inoltre, maggiore è la pendenza della retta, minore sarà il segmento di retta che attraversa la zona di stabilità e minore sarà l'intervallo di rapporti m/z degli ioni che verranno trasmessi al rivelatore. In questo modo, la risoluzione aumenta, ottenendo picchi più stretti e ben separati. Tuttavia, ciò comporta una diminuzione della trasmissione ionica e quindi della sensibilità. Per questo motivo, nonostante il quadrupolo possa operare tra 0.3 e 3.0 amu di risoluzione, nella pratica si lavora tipicamente tra 0.7 e 1.0 amu, corrispondenti a un potere risolvete di circa 300, sufficiente a separare specie di diversa massa nominale.

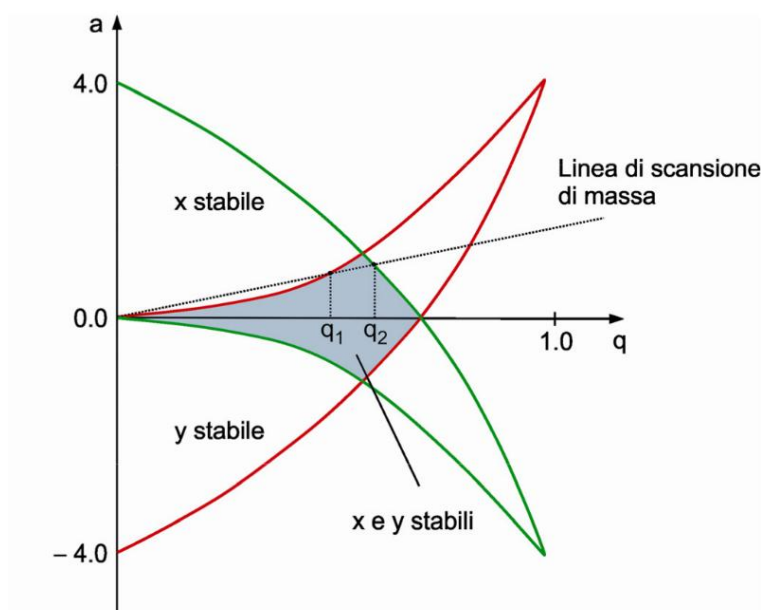


Figura 16: diagramma di stabilità di Mathieu [32].

Tra i principali punti di forza del quadrupolo vi sono l'elevata sensibilità, precisione e velocità di scansione, che lo rendono ideale per l'acquisizione di segnali transienti e per l'accoppiamento con sistemi di introduzione del campione quali FIA, LA, ETV e tecniche cromatografiche. Queste caratteristiche lo hanno reso l'analizzatore di massa di riferimento in ICP-MS. Il limite principale del quadrupolo è rappresentato dalla bassa risoluzione, che non consente la separazione di molte interferenze poliatomiche aventi la stessa massa nominale dell'analita. Per questo motivo, negli strumenti moderni viene spesso integrata una cella di reazione/collisione, posta prima del quadrupolo, che consente di risolvere il problema delle interferenze poliatomiche, estendendo notevolmente le potenzialità del quadrupolo [32].

2.2.6. Cella di reazione/collisione

La cella di reazione/collisione (CRC) rappresenta uno degli sviluppi tecnologici più rilevanti introdotti in ICP-QMS per affrontare efficacemente il problema delle interferenze poliatomiche. Tali interferenze derivano dalla formazione, nelle regioni più fredde del plasma vicine all'interfaccia, di specie molecolari come $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ o $^{40}\text{Ar}_2^+$, le quali, nel caso possiedano lo stesso rapporto m/z degli ioni monoatomici dell'analita, non ne consentono la determinazione in quanto non possono essere discriminate dal quadrupolo a causa del suo limitato potere risolvante. La CRC è collocata tra l'ottica ionica e il quadrupolo analizzatore ed è costituita da un multipolo (ottapolo, esapolo o quadrupolo, a seconda della configurazione strumentale) all'interno del quale viene introdotto un opportuno gas, detto gas di collisione o gas di reazione, che interagisce selettivamente con le specie poliatomiche provenienti dall'interfaccia. In questo modo, solo gli ioni dell'analita vengono trasmessi efficacemente al quadrupolo, mentre le specie interferenti vengono rimosse o trasformate in ioni non interferenti.

Nel caso delle celle a collisione, il multipolo, tipicamente esapolare o ottapolare, opera principalmente come collimatore del fascio ionico ed è pressurizzato con un gas a bassa reattività come elio, xenon o idrogeno. Il meccanismo fondamentale è basato su urti collisionali tra gli ioni poliatomici e il gas, che provocano fenomeni di frammentazione collisionale o, soprattutto, una diversa perdita di energia cinetica tra gli ioni dell'analita e le specie interferenti. Queste ultime subiscono un numero maggiore di collisioni e perdono più energia cinetica; perciò, applicando una barriera di potenziale tra l'uscita della cella e l'ingresso del quadrupolo, le specie poliatomiche non riescono a superare la barriera e vengono escluse, mentre gli ioni monoatomici dell'analita, più energetici, vengono trasmessi. Un esempio significativo è la riduzione dell'interferenza di $^{40}\text{Ar}_2^+$ nella determinazione di $^{80}\text{Se}^+$, dove l'aumento del flusso di gas di collisione porta ad una diminuzione del fondo fino a diversi ordini di grandezza, consentendo una netta separazione tra il segnale analitico e il fondo.

Tuttavia, i multipoli non garantiscono un'elevata discriminazione di massa e per questo motivo non è possibile impiegare gas altamente reattivi, poiché la reattività secondaria non sarebbe facilmente controllabile. Per ovviare a questo limite è stata sviluppata una seconda configurazione, nota come cella di reazione dinamica (DRC), costituita da un quadrupolo e in cui si impiegano gas chimicamente reattivi, come ammoniaca, metano o ossigeno, e si sfruttano reazioni selettive tra il gas e gli ioni interferenti. Le specie poliatomiche reagiscono con il gas formando specie neutre o ioni a m/z diversi da quello dell'analita, mentre lo ione dell'analita, meno reattivo, attraversa la cella senza subire trasformazioni. Un caso emblematico è l'interferenza di $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$

nella determinazione di $^{56}\text{Fe}^+$: introducendo ammoniaca nella DRC, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ reagisce formando Ar, O e NH_3^+ , specie che non interferiscono con il ferro, che invece non reagisce con il gas, come illustrato in Figura 17.

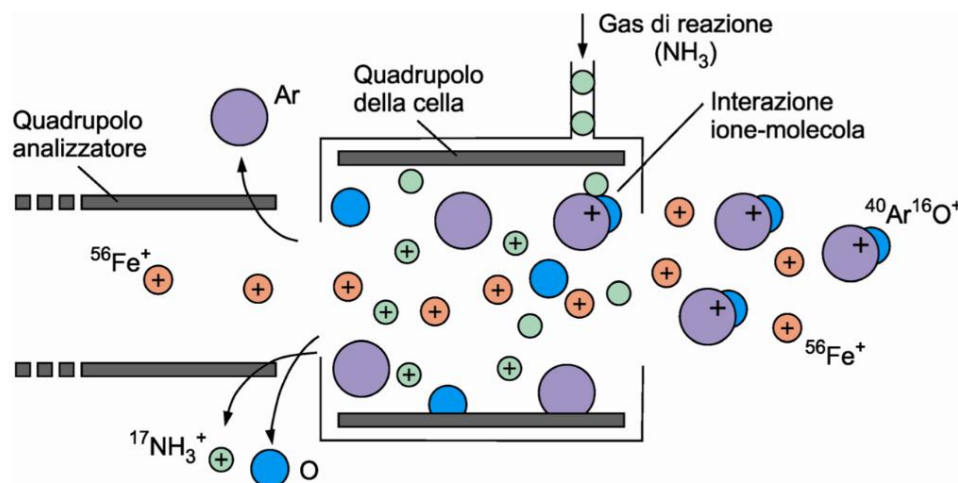


Figura 17: schema del funzionamento della DRC nella risoluzione dell'interferenza spettrale dovuta alla specie poliatomica $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ nell'analisi del ferro [32].

L'efficacia della cella di reazione dinamica è tale da consentire, in molti casi, prestazioni paragonabili a quelle ottenute con strumenti ad alta risoluzione. Ad esempio, l'interferenza tra $^{75}\text{As}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, può essere risolta chimicamente nella cella di reazione, ottenendo un segnale non interferito a m/z 75, analogo a quello ottenibile con un analizzatore magnetico a doppia focalizzazione. Questo approccio risulta particolarmente vantaggioso perché evita i costi e la complessità operativa degli strumenti ad alta risoluzione, rendendo la ICP-DRC-QMS estremamente versatile e adatta anche alle matrici complesse [32].

2.2.7. Rivelatore

In ICP-MS il rivelatore costituisce l'elemento finale dello spettrometro di massa ed è responsabile della trasformazione del fascio ionico, separato in funzione del rapporto m/z dall'analizzatore di massa, in un segnale elettrico misurabile. Il rivelatore deve

garantire elevate prestazioni in termini di sensibilità e rapidità di risposta, inoltre la risposta deve essere indipendente dalla massa e l'intervallo di linearità deve essere ampio. I rivelatori si distinguono in rivelatori digitali e analogici, con l'eccezione dei rivelatori a doppio stadio che combinano i vantaggi dei due tipi di rivelatori citati.

I rivelatori digitali più utilizzati sono i moltiplicatori di elettroni, che possono essere a dinodo continuo o a dinodo discreto. Nel primo caso, questo è costituito da un tubo in vetro la cui superficie interna è rivestita da un materiale semiconduttore, alle cui estremità viene applicata una differenza di potenziale: gli ioni dell'analita, provenienti dall'analizzatore, vengono attratti dal potenziale negativo all'ingresso del tubo e, a seguito dell'impatto, vengono prodotti degli elettroni, definiti primari. Questi elettroni, a loro volta, sono attratti dal potenziale via via più sempre più positivo all'interno del tubo; a seguito dei numerosi impatti si liberano ulteriori elettroni, producendo di fatto la moltiplicazione degli elettroni, come illustrato in Figura 18. Gli elettroni vengono diretti su un elettrodo collettore posto all'estremità finale del tubo e l'impulso risultante viene acquisito. La differenza con il moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto è che in quest'ultima configurazione non si sfrutta una superficie continua, ma una serie di dinodi. La modalità digitale è estremamente sensibile ed è particolarmente adatta alle determinazioni in tracce e ultra-tracce. Tuttavia, a causa del tempo morto del rivelatore, non è possibile determinare segnali superiori a 10^6 ioni s^{-1} .

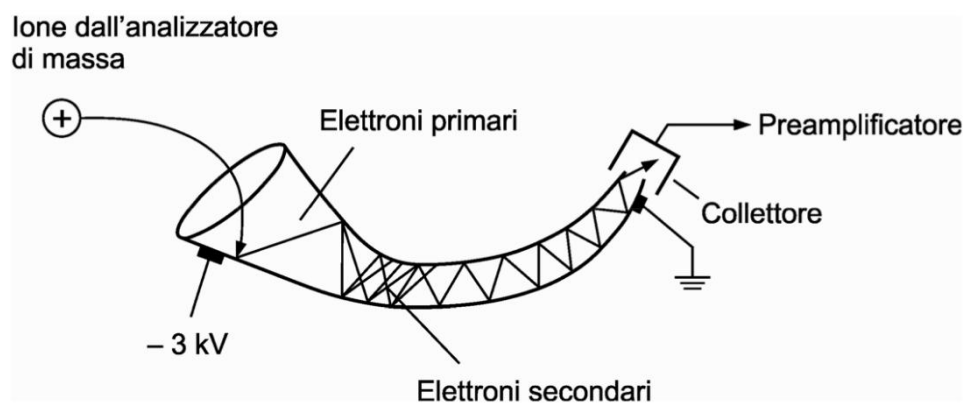


Figura 18: schema del funzionamento del moltiplicatore di elettroni a dinodo continuo [32].

Per ovviare a questo limite si utilizzano i rivelatori analogici, generalmente composti da un collettore metallico, come la coppa di Faraday, connesso ad un amplificatore e a un convertitore, che trasforma il segnale analogico in digitale. La modalità analogica è meno sensibile rispetto alla modalità digitale, ma è in grado di

gestire flussi ionici elevati senza problemi di saturazione, garantendo la linearità della risposta ad alte concentrazioni.

Per combinare i vantaggi di entrambe le modalità, si utilizza un rivelatore a doppio stadio, illustrato in Figura 19, che integra automaticamente le due modalità. Questi sistemi sono analoghi al moltiplicatore di elettroni a dinodo discreto, con la differenza che il segnale viene acquisito in due punti, ovvero al centro e all'estremità della serie di dinodi. Quando il segnale nel punto centrale è debole, ovvero al di sotto di una certa soglia, il sistema continua il processo di amplificazione e acquisisce il segnale in modalità digitale, sfruttando la massima sensibilità; quando il segnale supera il valore di soglia, il sistema passa automaticamente alla modalità analogica, mantenendo la linearità. In questo modo, si rende possibile l'analisi in un ampio intervallo di concentrazioni, in quanto sono misurabili segnali da $0,1 \text{ ioni s}^{-1}$ fino a 10^9 ioni s^{-1} .

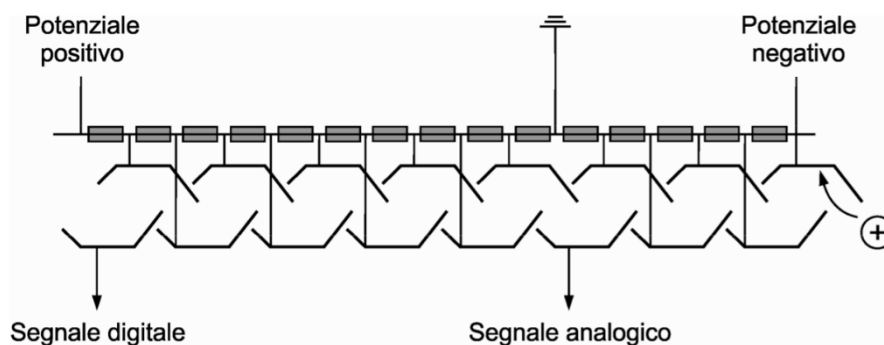


Figura 19: schema di un rivelatore a doppio stadio [32].

La modalità di acquisizione del segnale è rilevante in quanto da essa dipende il rapporto segnale/rumore. Gli impulsi elettrici provenienti dal rivelatore vengono conteggiati da un sistema di acquisizione dati multicanale, che permette di costruire l'intero profilo di massa. Quindi la scansione viene ripetuta e gli impulsi vengono conteggiati e accumulati per ogni canale. Quando il picco di massa viene costruito utilizzando molti punti per massa, la modalità prende il nome di *multichannel ramp scanning*, ma nell'analisi quantitativa si preferisce la modalità di acquisizione detta *peak-hopping*, nella quale il quadrupolo si posiziona rapidamente sul valore di m/z di interesse e il segnale viene acquisito direttamente al massimo del picco. In questo modo, a parità di tempo totale di misura, tutto il tempo di integrazione è impiegato nella misura della massima intensità del segnale, dove la precisione è massima, garantendo quindi il miglior rapporto segnale/rumore possibile. L'aumento del tempo di integrazione, ottenuto

incrementando il tempo di permanenza su ciascun picco o il numero di scansioni ripetute, comporta un miglioramento significativo sia del limite di rivelabilità, sia della precisione, ma a scapito di un aumento del tempo complessivo di analisi [32].

2.3. XPS

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) è una tecnica di analisi di superficie, ampiamente impiegata per la determinazione qualitativa e quantitativa della composizione elementare e dello stato chimico degli elementi presenti nei primi strati atomici di un materiale. Essa rientra nell'ambito delle tecniche di spettroscopia elettronica, che si basano sull'analisi degli elettroni espulsi dagli orbitali atomici del campione in seguito all'interazione tra di esso e fotoni o elettroni ad alta energia. Tali tecniche sono particolarmente adatte alle analisi superficiali, in quanto il cammino libero medio degli elettroni è di circa 25 Å per energie cinetiche intorno a 1 keV, tipiche degli elettroni emessi nelle analisi XPS. Di conseguenza, gli elettroni rilevati provengono esclusivamente dallo strato più superficiale del campione.

Il principio su cui si basa l'XPS è l'effetto fotoelettrico. Quando un materiale viene bombardato con fotoni X, aventi energia sufficientemente elevata, un elettrone appartenente agli orbitali interni dell'atomo può assorbire l'energia del fotone ed essere espulso. Il bilancio energetico del processo è descritto dalla seguente equazione:

$$E_B = h\nu - E_K - \phi$$

in cui E_B è l'energia di legame dell'elettrone, $h\nu$ è l'energia del fotone incidente, E_K è l'energia cinetica dell'elettrone espulso e ϕ è la funzione lavoro dello spettrometro.

L'energia degli elettroni emessi viene misurata dallo spettrometro, che produce lo spettro fotoelettronico, in cui l'intensità, espressa in conteggi o conteggi al secondo, è in funzione dell'energia dell'elettrone. Si può scegliere se visualizzare lo spettro fotoelettronico sulla scala dell'energia di legame o dell'energia cinetica, in quanto misurando l'energia cinetica degli elettroni emessi si può risalire facilmente all'energia di legame, che è caratteristica di ogni elemento e di ogni livello elettronico, al contrario dell'energia cinetica che dipende anche dall'energia della sorgente di raggi X impiegata. In questo modo è possibile l'identificazione degli elementi presenti nei primi nanometri del campione e, dall'intensità dei picchi, determinare le percentuali atomiche superficiali.

Lo spettro fotoelettronico è composto dai segnali provenienti da tutti gli elettroni con energia di legame inferiore all'energia del fotone incidente, ma solamente gli elettroni che fuoriescono dal materiale senza perdita di energia andranno a comporre i picchi caratteristici dell'elemento nello spettro, mentre quelli che subiscono urti anelastici con i nuclei degli altri atomi del campione, con conseguente perdita di energia, andranno a costituire il segnale di fondo dello spettro.

Una caratteristica importante della tecnica XPS è la dipendenza della posizione dei picchi nello spettro dallo stato d'ossidazione dell'elemento e dall'intorno chimico, che causano degli spostamenti del valore di energia di legame degli elettroni che prendono il nome di *chemical shift*. Questa caratteristica permette di ricavare molte informazioni in più dall'analisi, oltre alla composizione elementare del campione.

L'intensità di una determinata transizione XPS associata a un elemento presente nel campione può essere descritta mediante un modello teorico che tiene conto dei principali processi coinvolti nella generazione, nel trasporto e nella rivelazione dei fotoelettroni. In forma semplificata, l'intensità del segnale fotoelettronico I_A relativo all'elemento A può essere espressa come:

$$I_A = \frac{\Delta \Omega}{\pi} \int_0^\infty J \sigma_A W_A N_A T D \exp[-x/(\lambda \cos\theta)] dx$$

in cui $\Delta \Omega/\pi$ rappresenta l'accettanza angolare dello spettrometro, J il flusso di fotoni incidenti e σ_A indica la sezione d'urto fotoelettronica relativa all'elemento A e all'orbitale considerati. Il parametro W_A descrive l'asimmetria angolare associata all'elemento A, all'orbitale analizzato e allo spettrometro impiegato, mentre N_A corrisponde alla concentrazione degli atomi dell'elemento A presenti nel solido. Il termine x indica la profondità perpendicolare alla superficie del campione, mentre λ rappresenta la lunghezza di attenuazione degli elettroni nel materiale analizzato in funzione della loro energia cinetica. Infine, T descrive la funzione di trasmissione dell'analizzatore di energia elettronica, D l'efficienza del rivelatore e θ l'angolo di emissione degli elettroni rispetto alla normale alla superficie del campione. L'equazione evidenzia come il segnale XPS dipenda da tre contributi fondamentali: la generazione dei fotoelettroni all'interno del materiale, il loro trasporto verso la superficie e la successiva rivelazione da parte dello spettrometro. Nella pratica sperimentale, tuttavia, questa formulazione teorica viene raramente applicata in forma completa. Assumendo una distribuzione omogenea degli elementi nel volume analizzato, l'espressione integrale può essere notevolmente semplificata. Inoltre, la quantificazione viene generalmente effettuata in termini relativi, poiché alcuni parametri, quali il flusso dei raggi X e l'accettanza dello spettrometro,

risultano comuni ai diversi segnali e si cancellano nel calcolo dei rapporti tra le intensità misurate. L'approccio più diffuso consiste quindi nel misurare l'area del picco associato a uno specifico livello elettronico e correggerla mediante fattori di sensibilità relativa, che tengono conto principalmente della sezione d'urto fotoelettronica e della funzione di trasmissione dello strumento. Le aree dei picchi così normalizzate vengono infine utilizzate per determinare le concentrazioni atomiche relative degli elementi presenti nel campione.

Uno dei principali vantaggi della XPS rispetto ad altre tecniche spettroscopiche è la limitata influenza degli effetti di matrice, che nella maggior parte dei casi possono essere trascurati, anche se la tecnica non ne è completamente esente, ad esempio in caso di presenza di un film sottile di contaminazione superficiale. Inoltre, il basso fondo caratteristico degli spettri XPS consente generalmente una determinazione accurata delle aree dei picchi. Tuttavia, la procedura di sottrazione del fondo deve essere effettuata con attenzione, poiché eventuali errori possono influenzare in maniera significativa l'accuratezza della quantificazione.

Uno spettrometro XPS è composto da quattro unità principali: la sorgente di eccitazione, il portacampione, l'analizzatore e il rivelatore, tutti contenuti all'interno di un sistema da vuoto [32], [33], [34].

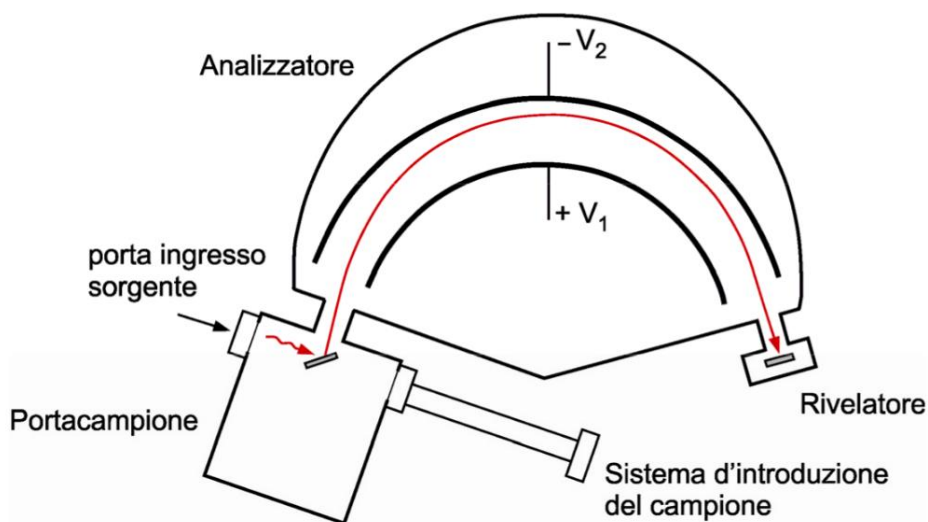


Figura 20: schema di uno spettrometro XPS [32].

2.3.1. Sorgente di eccitazione

La sorgente di eccitazione è tipicamente un tubo a raggi X, o tubo di Coolidge. Questo dispositivo consiste in un tubo sotto vuoto in cui un catodo, generalmente di tungsteno, emette elettroni per effetto termoionico; tali elettroni vengono accelerati verso un anodo metallico (bersaglio) da un circuito di accelerazione, provocando, all'impatto, l'emissione di raggi X, che fuoriescono dal tubo tramite un'apposita finestra. Gli spettrometri XPS tipicamente disponibili nei laboratori utilizzano bersagli specifici, in particolare magnesio o alluminio, perché le loro righe caratteristiche presentano una larghezza di banda più stretta rispetto ad altri bersagli, che è una condizione essenziale per ottenere una buona risoluzione. La radiazione prodotta colpisce il campione e si verifica l'effetto fotoelettrico, con l'espulsione di elettroni dagli orbitali più interni del campione.

L'efficienza d'emissione dei raggi X dalla sorgente dipende dall'energia degli elettroni emessi dal catodo, mentre il flusso di fotoni X emessi, ad energia costante, è proporzionale alla corrente incidente sull'anodo. All'anodo si genera una grande quantità di calore durante l'utilizzo; per questo motivo è presente un sistema di raffreddamento ad acqua.

Le caratteristiche più importanti del fascio di raggi X prodotto sono l'energia, che determina la massima energia di legame osservabile, la larghezza di linea, da cui dipende la larghezza dei picchi dello spettro fotoelettronico, la purezza, la dimensione e la forma del punto d'analisi e il flusso. L'energia dei raggi X dipende dal materiale scelto per l'anodo. Le sorgenti più comuni utilizzano anodi di alluminio (Al $K\alpha$, 1486,6 eV) e magnesio (Mg $K\alpha$, 1253,6 eV), spesso montati in configurazione a doppio anodo, che permette di distinguere le transizioni fotoelettroniche da quelle Auger, ovvero processi non radiativi che avvengono quando, dopo l'espulsione di un elettrone da un livello interno, un secondo elettrone va a riempire la vacanza e l'energia liberata viene trasferita a un terzo elettrone, che viene emesso dall'atomo come elettrone Auger. Inoltre, questa configurazione consente di modificare leggermente la profondità di analisi. Negli strumenti più avanzati vengono impiegate anche sorgenti ad alta energia, come Ag $L\alpha$, Cr $K\alpha$ e Ga $K\alpha$, che consentono di accedere a livelli elettronici non osservabili con le sorgenti convenzionali e di aumentare la profondità di analisi grazie alla maggiore energia cinetica dei fotoelettroni emessi. In particolare, le tecniche HAXPS o HAXPES (*Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy*), basate su raggi X con energia superiore a 5 keV, permettono di ottenere informazioni più rappresentative del materiale *bulk* rispetto alla sola superficie. Dal flusso di fotoni X incidenti sul campione dipende il numero di fotoelettroni rivelati al secondo: per l'analisi è necessario trovare il valore di flusso ottimale variando

la corrente incidente sull'anodo, in quanto un flusso troppo elevato può portare alla saturazione del rivelatore, mentre un flusso troppo basso peggiora il rapporto segnale/rumore e quindi, per ottenere risultati accurati, è necessario allungare i tempi d'analisi. Per ottimizzare la larghezza di linea e la purezza, è necessario utilizzare un monocromatore. La maggior parte dei monocromatori utilizzati per produrre la radiazione Al K α impiegano un cristallo di quarzo, analogamente a quanto già descritto in ICP-AES (vedi paragrafo 2.1.3.), ma nel tempo sono stati impiegati anche altri materiali. Inoltre, esistono in commercio strumenti con monocromatore a doppio anodo (alluminio e argento) che consentono di passare da una radiazione all'altra, a seconda dell'analisi [32], [35].

2.3.2. Portacampione e sistema da vuoto

Il portacampione è un elemento fondamentale perché garantisce le condizioni sperimentali adeguate alla misura degli elettroni emessi. I campioni, generalmente solidi, vengono montati e fissati sul portacampione mediante nastri biadesivi oppure tramite foglietti di indio ad alta purezza, impiegati come supporto meccanico e conduttivo. Il portacampione è motorizzato ed è generalmente a cinque assi (x, y, z, tilt e rotazione), in modo da consentire il corretto posizionamento e orientamento rispetto alla sorgente di raggi X e all'ingresso dell'analizzatore. Poiché gli elettroni hanno un cammino libero molto limitato, l'intero comparto del portacampione deve operare in ultra-alto vuoto (UHV), tipicamente nell'intervallo compreso tra 10^{-8} e 10^{-10} mbar, per evitare collisioni con molecole di gas che attenuerebbero il fascio elettronico. Questi alti valori del vuoto sono necessari anche per limitare la contaminazione della superficie analizzata, poiché piccole quantità di gas possono adsorbirsi rapidamente sul campione. Il vuoto viene generalmente ottenuto mediante pompe ioniche o turbomolecolari. Lo spettrometro comprende normalmente una camera di analisi e una camera d'introduzione del campione, così da evitare l'esposizione della camera di analisi alla pressione atmosferica durante l'introduzione del campione; nei sistemi più avanzati è presente anche una terza camera, ovvero la camera di preparazione, mantenuta in UHV. Inoltre, il sistema è generalmente dotato di dispositivi per la pulizia in situ della superficie (ad esempio bombardamento ionico, riscaldamento o abrasione meccanica) e, poiché la traiettoria degli elettroni a bassa energia è fortemente influenzata dal campo magnetico terrestre, sia la camera di analisi, sia l'analizzatore sono dotati di schermature magnetiche, ottenute mediante l'utilizzo di materiali ad alta permeabilità magnetica o pannelli schermanti [32], [35].

2.3.3. Analizzatore

L'analizzatore ha il compito di selezionare gli elettroni emessi dal campione in base alla loro energia cinetica, permettendo così di ricavare le energie di legame caratteristiche degli elementi.

L'analizzatore emisferico (HSA, *Hemispherical Sector Analyser*), illustrato in Figura 21, rappresenta l'analizzatore più utilizzato negli strumenti XPS moderni. Esso è costituito da due elettrodi emisferici concentrici tra i quali viene applicata una differenza di potenziale, con l'emisfero esterno mantenuto a potenziale più negativo rispetto a quello interno. Gli elettroni emessi dal campione vengono introdotti tangenzialmente nell'analizzatore e solo quelli che possiedono una determinata energia cinetica riescono a raggiungere il rivelatore seguendo una traiettoria stabile tra i due emisferi. Gli elettroni con energia maggiore percorrono traiettorie più esterne, mentre quelli con energia inferiore seguono traiettorie più interne. Tra il campione e l'analizzatore è generalmente presente una *transfer lens*, che raccoglie e focalizza gli elettroni fotoemessi e ne riduce l'energia cinetica mediante un campo elettrostatico controllato. Tale decelerazione serve a far entrare gli elettroni nell'analizzatore con una *pass energy* costante, condizione necessaria per massimizzare la risoluzione. Poiché il potenziale applicato è noto, si risale facilmente all'energia cinetica iniziale degli elettroni. Inoltre, la *transfer lens* permette di ottimizzare anche la sensibilità dello strumento.

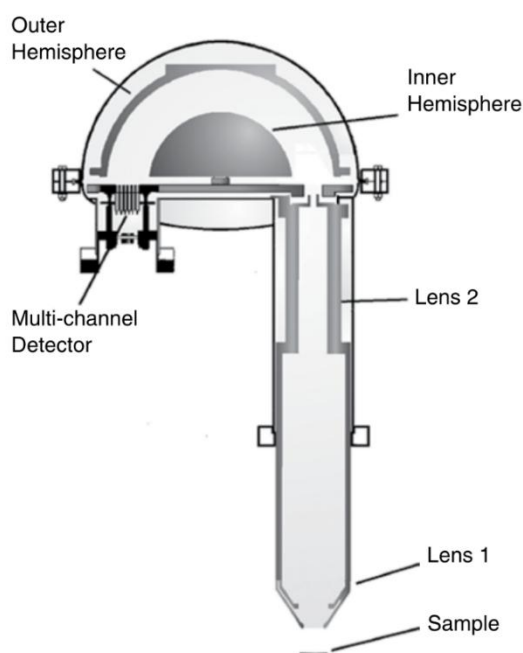


Figura 21: schema di un analizzatore emisferico [35].

In XPS, l'HSA opera principalmente in modalità CAE (*Constant Analyser Energy*), in cui gli elettroni vengono accelerati o rallentati fino a raggiungere una *pass energy* costante all'interno dell'analizzatore, mantenendo costante la risoluzione energetica lungo tutto lo spettro. Una *pass energy* bassa garantisce elevata risoluzione ma minore intensità del segnale, mentre valori più elevati aumentano la sensibilità a discapito della risoluzione. L'analizzatore esegue quindi la scansione delle energie cinetiche variando i potenziali elettrostatici applicati, mentre la *transfer lens* mantiene gli elettroni alla *pass energy* impostata, costruendo così lo spettro fotoelettronico. Questo sistema è in grado di garantire una selezione energetica ad alta risoluzione, fondamentale per distinguere piccole differenze tra stati chimici [32], [35].

2.3.4. Rivelatore

Il rivelatore ha la funzione di conteggiare gli elettroni che vengono emessi dal campione in seguito al bombardamento con raggi X. Il rivelatore più utilizzato nell'XPS è il moltiplicatore di elettroni (*channeltron*), descritto precedentemente (vedi paragrafo 2.2.7.). Esistono però anche rivelatori multicanale che aumentano significativamente la velocità di acquisizione dello spettro fotoelettronico, come i rivelatori bidimensionali e i *microchannel plates* (MCP), costituiti da un disco contenente un elevato numero di microcanali, ciascuno dei quali funziona come un piccolo *channeltron*, come illustrato in Figura 22. [32], [35].

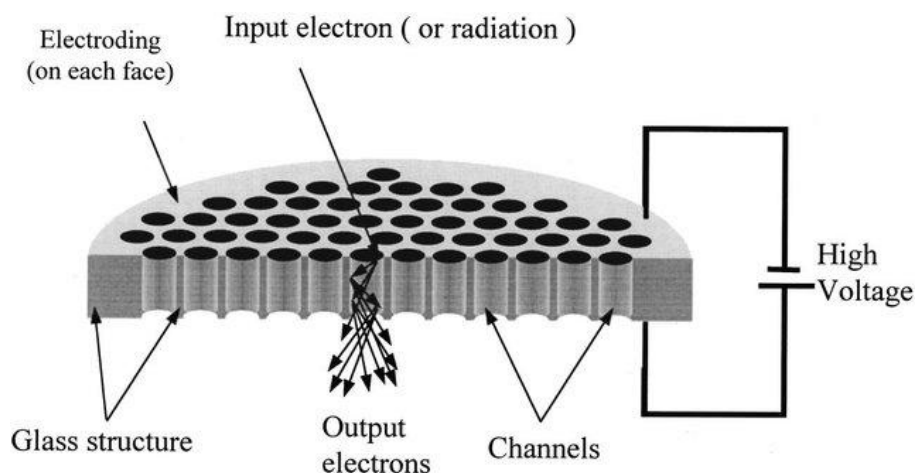


Figura 22: schema del funzionamento di una microchannel plate [36].

3. Materiali e metodi

3.1. Campioni

Durante il lavoro di tesi sono stati analizzati campioni di perovskiti doppie con diverse stechiometrie. La maggior parte dei campioni studiati si presentava sotto forma di polveri microcristalline (definite in questo lavoro come *single crystals*, SCs), costituite da un insieme di cristalliti separati, in cui il singolo frammento può comunque mantenere un dominio cristallino continuo. Questi campioni sono caratterizzati da dimensioni nell'ordine dei micrometri e si distinguono sia dai cristalli *bulk* macroscopici sia dai materiali nanostrutturati. In questa forma sono stati analizzati campioni con stechiometria $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ (drogato Mn e non) e $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$.

Oltre ai campioni microcristallini, è stato analizzato anche un campione di nanocubi (*nanocubes*, NCs) con stechiometria $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$. I nanocubi appartengono alla classe delle nanostrutture colloidali e presentano dimensioni tipicamente di pochi nanometri. La riduzione delle dimensioni comporta un elevato rapporto superficie/volume, che può influenzare significativamente le proprietà ottiche ed elettroniche del materiale [30], [37].

3.2. Reattivi e standard

Per la preparazione delle soluzioni standard e dei campioni, per la pulizia dei vessel e per le analisi strumentali, è stata utilizzata acqua ultrapura, ottenuta tramite un sistema di purificazione Milli-Q® Element A10 (Merck Millipore, Darmstadt, Germania), alimentato da acqua pretrattata da un sistema Milli-Q® Elix 3 (Merck Millipore, Darmstadt, Germania), che opera mediante osmosi inversa.

Per la preparazione delle soluzioni standard e dei campioni, per la pulizia dei vessel e per l'analisi strumentale, è stato utilizzato acido nitrico di grado suprapuro (HNO_3 67-69 % NORMATON®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio).

Esclusivamente per la preparazione dei campioni, sono stati utilizzati acido cloridrico di grado suprapuro (HCl 34-37% NORMATON®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio) e perossido di idrogeno (H_2O_2 , 30%, stabilizzato, grado Ph. Eur./USP/BP; VWR Chemicals, Leuven, Belgio).

Per la preparazione delle soluzioni standard per la calibrazione, sono state utilizzate soluzioni standard certificate per ICP e cromatografia ionica (IC). In particolare, sono state impiegate soluzioni standard monoelementari per ICP di:

- alluminio (Al, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- antimonio (Sb, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- argento (Ag, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- arsenico (As, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- bismuto (Bi, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- boro (B, 1000 mg/L, Certipur®, Merck KGaA, Darmstadt, Germania).
- cadmio (Cd, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- calcio (Ca, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- cesio (Cs, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- cobalto (Co, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- ferro (Fe, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- gallio (Ga, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- indio (In, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- litio (Li, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- lutezio (Lu, 1000 mg/L, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA);
- magnesio (Mg, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- manganese (Mn, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- nichel (Ni, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- oro (Au, 1000 mg/L, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA);
- piombo (Pb, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- rame (Cu, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- silicio (Si, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- sodio (Na, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- stagno (Sn, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- stronzio (Sr, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- tungsteno (W, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);

- zinco (Zn, 1000 ppm, Aristar®, VWR Chemicals, Leuven, Belgio);
- zolfo (S, 1000 mg/L, Certipur®, Merck KGaA, Darmstadt, Germania);

Inoltre, è stata utilizzata una soluzione standard di cloruro per cromatografia ionica (Cl^- , 1000 mg/L, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA).

3.3. Strumentazione

Nello svolgimento dell'attività di tesi sono stati utilizzati diversi strumenti per la preparazione dei campioni e per le analisi, le cui caratteristiche e le condizioni operative verranno descritte nei seguenti paragrafi.

3.3.1. Mineralizzatore a microonde

Per la preparazione dei campioni e per la pulizia dei vessel è stato utilizzato il mineralizzatore a microonde MARS 6 (CEM Corporation, Matthews, NC, USA). Questo sistema di digestione utilizza le microonde per favorire la solubilizzazione completa dei campioni in soluzioni acide, rendendo possibile l'analisi elementare mediante tecniche spettroscopiche.

Nel dettaglio, la digestione acida assistita da microonde consiste nell'esporre alle microonde il campione, posto in un contenitore chiuso ermeticamente, insieme ad una miscela di acidi. Le radiazioni causano un rapido innalzamento della temperatura e della pressione interna, che accelerano la decomposizione del campione e aumentano la solubilità dei metalli, permettendo di ottenere una digestione completa in tempi inferiori di oltre il 70 % rispetto alle tecniche convenzionali [38].

Per la digestione dei campioni è stato utilizzato un set di 12 vessel EasyPrep™ Plus in politetrafluoroetilene modificato (TFM), ovvero contenitori adatti a resistere alle alte temperature e pressioni necessarie per la digestione dei campioni [39].

Per l'analisi dei campioni e per la pulizia dei vessel sono stati utilizzati, rispettivamente, i programmi "TOTALE" e " H_3BO_3 ", con le seguenti condizioni operative:

Tabella 1: condizioni operative dei programmi del mineralizzatore a microonde utilizzati.

	TOTALE	H₃BO₃
Potenza (W)	1600	1600
T_{max} (°C)	200	170
Tempo di rampa (min)	20	15
Tempo di mantenimento (min)	30	10
Tempo di raffreddamento (min)	45	45



Figura 23: mineralizzatore a microonde CEM Mars 6 [38].

3.3.2. Spettrometri ICP-AES

Le analisi elementari sono state eseguite mediante spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES) utilizzando due strumenti: uno spettrometro iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) e uno spettrometro Vista PRO (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA).

Lo strumento Thermo Scientific iCAP 6300 Duo è dotato di un sistema d'introduzione che comprende un autocampionatore, una pompa peristaltica a tre canali

(un canale destinato al flusso della soluzione del campione, uno allo scarico della camera di nebulizzazione e un terzo canale per il flusso della soluzione dello standard interno, quando utilizzato) e un nebulizzatore pneumatico concentrico associato ad una camera di nebulizzazione ciclonica. La sorgente è un plasma accoppiato induttivamente, alimentato da argon, e il sistema ottico è di tipo Echelle. L'acquisizione del segnale analitico avviene tramite un dispositivo ad iniezione di carica (CID). Questo strumento è stato utilizzato per la costruzione dei metodi d'analisi e per l'analisi elementare volta alla determinazione dei rapporti stechiometrici dei campioni, con l'eccezione del cloro, non analizzabile tramite questo strumento. Il software di acquisizione dati è Thermo iTEVA – Control Center.



Figura 24: spettrometro di emissione atomica con sorgente ICP Thermo Scientific iCAP 6300 Duo.

Tabella 2: caratteristiche dello strumento Thermo Scientific iCAP 6300 Duo e condizioni operative dell'analisi elementare.

Strumento	Thermo Scientific iCAP 6300 Duo
Sistema d'introduzione del campione	
Nebulizzatore	Pneumatico concentrico
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso del gas di nebulizzazione	0,75 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	1,0 mL min ⁻¹
Tempo di aspirazione del campione	30 s
Tempo di lavaggio	30 s

Sorgente	
Tipo di sorgente	ICP
Potenza RF	1350 W
Flusso del gas principale	12 L min ⁻¹
Flusso del gas ausiliario	0,5 L min ⁻¹
Sistema ottico	
Tipo di sistema ottico	Echelle
Densità di scanalature	52,91 mm ⁻¹
Lunghezza focale	333 mm
Modalità osservazione del plasma	Assiale
Rivelatore	
Tipo di rivelatore	CID86
Acquisizione del segnale	
Tempo d'integrazione	15 s
Repliche	5
Lunghezze d'onda selezionate	Bi (223,061 nm, 306,772 nm) Cs (455,531 nm) Na (330,237 nm, 568,820 nm, 818,326 nm) In (230,606 nm, 303,936 nm, 325,609 nm) Ag (224,641 nm, 328,068 nm, 338,289 nm) Mn (260,569 nm, 293,306 nm, 294,920 nm)

Lo strumento Varian Vista Pro è dotato di un sistema d'introduzione con le stesse caratteristiche di quello dello strumento Thermo iCAP 6300 Duo. La sorgente è un plasma accoppiato induttivamente, alimentato da argon, e il sistema ottico è di tipo Echelle. L'acquisizione del segnale analitico avviene tramite un dispositivo a carica accoppiata (CCD). Lo strumento è stato utilizzato principalmente per la determinazione del cloro, ma anche per l'analisi elementare di alcuni campioni. Il software di acquisizione dati è ICP Expert.



Figura 25: spettrometro di emissione atomica con sorgente ICP Varian Vista Pro.

Tabella 3: caratteristiche dello strumento Varian Vista Pro e condizioni operative dell'analisi del cloro e dell'analisi elementare.

Strumento	Varian Vista PRO
Sistema d'introduzione del campione	
Nebulizzatore	Pneumatico concentrico
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso del gas di nebulizzazione	0,75 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	0,78 mL min ⁻¹
Tempo di aspirazione del campione	40 s
Tempo di lavaggio	40 s
Sorgente	
Tipo di sorgente	ICP
Potenza RF	1100 W
Flusso del gas principale	15,0 L min ⁻¹
Flusso del gas ausiliario	1,5 L min ⁻¹
Sistema ottico	
Tipo di sistema ottico	Echelle
Densità di scanalature	52,91 mm ⁻¹
Lunghezza focale	383 mm
Modalità osservazione del plasma	Assiale

Rivelatore	
Tipo di rivelatore	VistaChip CCD
Acquisizione del segnale	
Tempo d'integrazione	10 s
Repliche	5
Lunghezze d'onda selezionate	Cl (741,412 nm, 771,758 nm, 774,497 nm, 782,136 nm) Bi (190,171 nm, 206,163 nm, 223,061 nm, 306,771 nm) Cs (455,522 nm, 672,328 nm, 697,327 nm) In (230,606 nm, 325,609 nm, 410,176 nm, 451,131 nm) Na (568,821 nm, 588,995 nm, 589,592 nm) Lu (291,139 nm)

3.3.3. Spettrometro ICP-MS

L'analisi del cloro è stata eseguita anche utilizzando lo spettrometro di massa Perkin-Elmer NexIon 2000. Esso dispone di un sistema d'introduzione che comprende un autocampionatore, una pompa peristaltica a tre canali e un nebulizzatore pneumatico concentrico associato ad una camera di nebulizzazione ciclonica. La sorgente di ionizzazione è un plasma accoppiato induttivamente, mentre il sistema d'interfaccia è formato dai coni sampler e skimmer in nichel e un cono Hyper skimmer in alluminio. Lo strumento è dotato di un sistema di ottica ionica quadrupolare, ed è presente la cella di reazione dinamica (DRC) al fine di rimuovere le interferenze poliatomiche prima dell'analisi. L'analizzatore di massa dello strumento è un quadrupolo e il rivelatore impiegato è un moltiplicatore di elettroni. Il software di acquisizione dati è Syngistix.

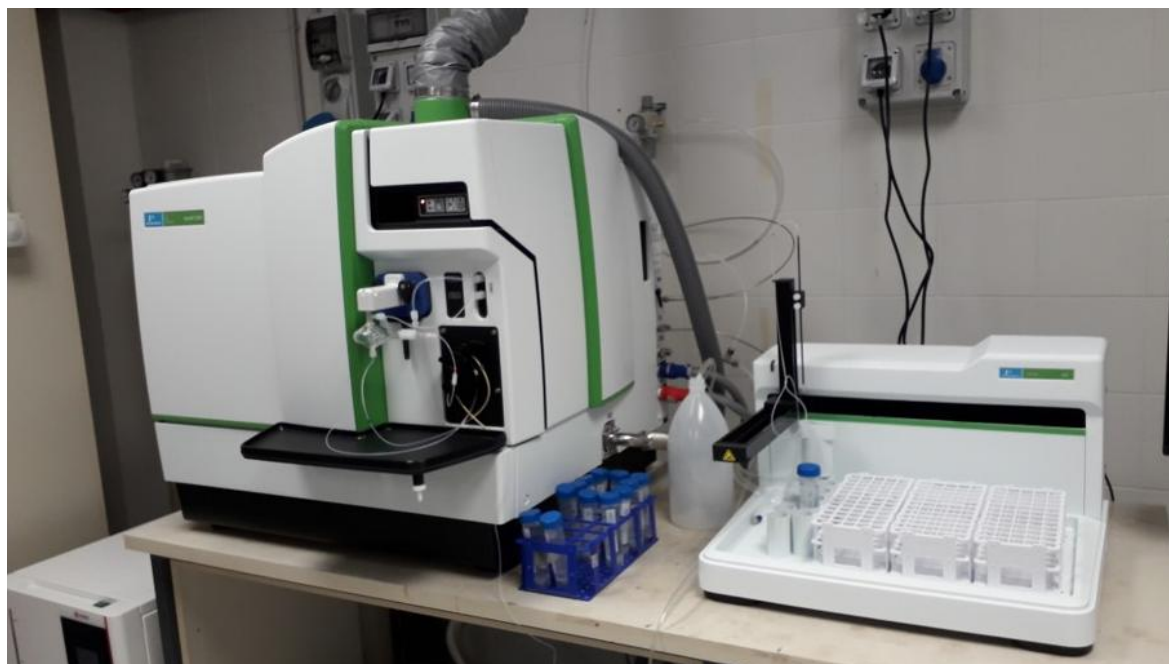


Figura 26: spettrometro di massa atomica con sorgente ICP Perkin-Elmer NexIon 2000.

Tabella 4: caratteristiche dello strumento Perkin-Elmer NexIon 2000 e condizioni operative dell'analisi del cloro.

Strumento	Perkin-Elmer NexIon 2000
Sistema d'introduzione del campione	
Nebulizzatore	Pneumatico concentrico Meinhard
Camera di nebulizzazione	Ciclonica in vetro
Flusso del gas di nebulizzazione	0,86 L min ⁻¹ (ottimizzato per l'analisi)
Flusso di aspirazione del campione	~300 µL min ⁻¹ (misurato giornalmente)
Sorgente	
Tipo di sorgente	ICP
Potenza RF	1512 W (ottimizzato per l'analisi)
Flusso del gas principale	15,0 L min ⁻¹
Flusso del gas ausiliario	1,20 L min ⁻¹
Interfaccia	
Sampler	Ni (1,1 mm di diametro)
Skimmer	Ni (0,9 mm di diametro)
Hyper skimmer	Al (1,0 mm di diametro)
Ottica ionica	
	Quadrupole Ion Deflector (QID)
QID Voltage	-14,0 V (ottimizzato per l'analisi)

Cella di reazione	
Tipologia di cella	Universal Cell Technology
Condizioni della cella	Standard (nessun gas)
Cell Rod Offset (CRO)	-11,1 V (ottimizzato per l'analisi)
Cell Path Voltage (CPV)	-11,1 V (ottimizzato per l'analisi)
Quadrupole Rod Offset (QRO)	0 V (ottimizzato per l'analisi)
Analizzatore	
Tipologia di analizzatore	Quadrupolo
Rivelatore	
Tipo di rivelatore	Dual analogico/digitale a dinodo discreto
Analog stage voltage	-1750 V
Pulse stage voltage	1300 V
Acquisizione del segnale	
Modalità	Peak-hopping
Sweeps	20
Repliche	9
Isotopo monitorato	³⁵ Cl

3.3.4. Spettrometro XPS

Le misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) sono state effettuate mediante uno spettrometro AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Manchester, UK). Lo strumento è equipaggiato con una sorgente monocromatica Al K α , operante a potenza costante, e un analizzatore emisferico. Le analisi sono state condotte in condizioni di ultra alto vuoto (UHV), con una pressione nella camera di analisi dell'ordine dei 10⁻⁹-10⁻¹⁰ torr.

Gli spettri wide range sono stati acquisiti con un'energia di passaggio elevata per massimizzare l'intensità dei picchi per la quantificazione degli elementi presenti sulla superficie, mentre gli spettri ad alta risoluzione sono stati registrati con energia di passaggio ridotta. La compensazione di carica superficiale è stata effettuata mediante neutralizzazione elettronica a bassa energia quando necessario. Il software utilizzato per la gestione delle condizioni operative e l'acquisizione dati è Vision, mentre il software utilizzato per l'elaborazione dati è CasaXPS.



Figura 27: spettrometro fotoelettronico a raggi X Kratos Axis Ultra DLD.

Tabella 5: caratteristiche dello strumento Kratos Axis Ultra DLD e condizioni operative dell'analisi dei campioni di perovskiti doppie.

Strumento	Kratos Axis Ultra DLD
Sorgente raggi X	
Tipo di sorgente	Al K α monocromatica (1486,6 eV)
Emissione	20 mA
Anode HT	15 kV
Potenza	300 W
Spot-size	300x700 μ m
Angolo normale di take-off	0°
Analizzatore	
Tipo di analizzatore	Emisferico (HSA)
Lens mode	Hybrid
Pass energy	160 eV (wide scan) 20/40 eV (high resolution)
Intervallo di energie di legame	0-1200 eV (wide scan) Variabile (high resolution)
Neutralizzatore	
Filament current	~1,8 A (ottimizzato per l'analisi)
Charge balance voltage	~3,5 V (ottimizzato per l'analisi)
Filament bias voltage	~1,4 V (ottimizzato per l'analisi)

Rivelatore	
Tipo di rivelatore	Delay line detector (DLD)
Acquisizione del segnale	
Modalità d'acquisizione	Spectrum (wide scan) Snapshot (high resolution)
Dwell time	100 ms (wide scan) 300-700 ms (high resolution)
Step-size	1 eV (wide scan) 0,1 eV (high resolution)
Tempo d'acquisizione	120 s (wide scan) Variabile (high resolution)
Sweeps	1

3.4. Metodi analitici e procedure

Le varie procedure applicate durante lo svolgimento del lavoro di tesi verranno descritte nei paragrafi seguenti.

3.4.1. Preparazione delle soluzioni standard per la calibrazione

La quantificazione degli elementi analizzati è possibile grazie ad una corretta calibrazione. In tutte le analisi ICP-MS e le analisi ICP-AES con lo strumento Thermo Scientific iCAP 6300 Duo si è utilizzato il metodo della calibrazione esterna, ottenuta tramite l'analisi di standard preparati a partire da soluzioni standard monoelementari commerciali. Per le analisi ICP-AES con lo strumento Varian Vista Pro si è utilizzato il metodo dello standard interno, che oltre all'analisi delle soluzioni standard degli elementi prevede la misura di una soluzione di un elemento definito.

Le soluzioni standard a varie concentrazioni per la calibrazione sono state ottenute a partire da una o più aliquote di una soluzione standard monoelementare a 1000 ppm, successivamente diluite per ottenere lo standard a concentrazione più alta. Successivamente, sono state ottenute le soluzioni standard a concentrazioni più basse sempre tramite un prelievo di un'aliquota dello standard a concentrazione

immediatamente più alta e con opportune diluizioni. I vari prelievi sono stati eseguiti tramite l'utilizzo di micropipette tarate.

3.4.2. Preparazione dei campioni

La procedura di preparazione dei campioni si è differenzia in base alla tipologia di campione e in base alla tecnica analitica utilizzata.

Per le analisi ICP, nel caso di campioni in polvere (*single crystals*), una certa quantità di campione è stata pesata mediante bilancia analitica a cinque cifre decimali. Il campione pesato è stato successivamente trasferito all'interno dei vessel utilizzati per la digestione acida. La procedura di digestione è stata effettuata impiegando differenti miscele di reagenti a seconda della tipologia di campione analizzato, ma nella maggior parte dei casi è stata utilizzata acqua regia. Al termine della digestione, la soluzione ottenuta è stata quantitativamente trasferita in provette Falcon e portata a volume con acqua ultrapura, ottenendo così la soluzione finale pronta per l'analisi. Nel caso dei nanocubi dispersi in esano, preliminarmente all'analisi ICP, la sospensione è stata portata a secco al fine di rimuovere il solvente organico. Il residuo solido ottenuto è stato quindi recuperato, pesato mediante bilancia analitica e successivamente sottoposto alla stessa procedura di digestione acida descritta per i campioni in polvere.

Per quanto riguarda l'analisi XPS, i campioni in polvere sono stati preparati mediante pressatura e successivo fissaggio su supporti biadesivi, oppure tramite semplice deposizione e leggera pressatura su foglietti di indio. Nel caso dei nanocubi, i campioni sono stati invece depositati tramite la tecnica di *drop-casting*: un'aliquota della sospensione è stata depositata direttamente sul substrato e lasciata evaporare a temperatura ambiente fino alla completa rimozione del solvente, ottenendo così un film di campione adatto all'analisi superficiale.

3.4.3. Pulizia dei vessel

La procedura di pulizia dei vessel è stata effettuata dopo ogni utilizzo per la preparazione dei campioni, con l'obiettivo di ridurre al minimo le possibilità di contaminazione tra campioni diversi.

In particolare, essa consiste nell'inserire all'interno dei vessel una soluzione di lavaggio di HNO_3 al 50 % v/v, composta da un'aliquota di 5 mL di HNO_3 di grado suprapuro e un'aliquota di 5 mL di acqua ultrapura Milli-Q, per ciascun vessel, prelevate e trasferite mediante l'utilizzo di micropipette tarate. Quindi i vessel sono stati chiusi ermeticamente nel loro sostegno e posizionati correttamente all'interno del mineralizzatore a microonde, poi selezionando il programma " H_3BO_3 " è stato avviato il ciclo di lavaggio. Al termine del programma, la soluzione di lavaggio all'interno di ogni vessel è stata scaricata nell'apposito contenitore e tutti i vessel sono stati risciacquati con alcuni mL di acqua ultrapura Milli-Q, anch'essa successivamente trasferita nel medesimo contenitore, per un totale di tre volte per ciascun vessel. L'intero processo è stato quindi ripetuto una seconda volta e, al termine della procedura, i vessel sono stati riposti sotto cappa aspirante, chiusi nel relativo supporto.

3.5. Introduzione all'experimental design

Con il termine *experimental design* (DoE, *Design of Experiments*) si indica un insieme di tecniche di analisi multivariata che vengono impiegate nello studio di fenomeni complessi e che hanno l'obiettivo di ottenere la maggior quantità di informazioni con il minor numero possibile di esperimenti. Un fenomeno chimico, ad esempio una reazione o un'analisi strumentale, è generalmente caratterizzato da una risposta, che è misurabile ed esprime il risultato di un esperimento, come può essere la resa di una reazione o l'intensità di un segnale strumentale, e da numerosi fattori sperimentali, detti variabili. Spesso la risposta dipende contemporaneamente da più variabili, le quali possono influire in maniera interconnessa tra loro. Le variabili possono essere modificate e impostate a determinati valori entro specifici intervalli, che definiscono il cosiddetto dominio sperimentale, ovvero l'insieme di tutti i valori che le variabili di un esperimento possono assumere durante lo studio [40].

Il DoE viene impiegato per la progettazione e la selezione degli esperimenti e permette di comprendere come tutte le variabili investigate influenzano la risposta e di costruire un modello matematico che esprime la risposta come funzione delle variabili, consentendo la previsione di essa in qualsiasi punto del dominio sperimentale. In questo caso, questa tecnica consente di determinare le condizioni strumentali ottimali che massimizzano le prestazioni del metodo analitico [40].

Il DoE utilizza un approccio multivariato, che si differenzia dall'approccio tradizionale univariato (*one-variable-at-a-time*, OVAT), in cui una sola variabile viene

modificata durante gli esperimenti, mentre tutte le altre vengono mantenute costanti e, una volta definito il valore migliore della variabile, questo viene fissato e si procede allo studio di una seconda variabile, fino a quando non vengono investigate tutte le variabili. Questo approccio non consente una valutazione completa del dominio sperimentale, in quanto viene indagata solo una piccola parte di esso. Inoltre, un'analisi univariata richiede un numero elevato di esperimenti, soprattutto all'aumentare del numero delle variabili. Infine, il metodo OVAT non considera la presenza di eventuali interazioni tra le variabili. Il DoE, invece, permette di studiare simultaneamente l'effetto di più variabili sperimentali e le eventuali interazioni tra di esse e, inoltre, consente di prevedere la risposta anche in condizioni sperimentali non indagate con un esperimento, se queste sono appartenenti al dominio sperimentale. Il vantaggio nell'utilizzo delle tecniche di *experimental design* risiede anche nel minor numero di esperimenti da effettuare rispetto all'analisi OVAT, che permette di ridurre i tempi di analisi, il consumo dei reagenti e i costi [40].

Per realizzare un *experimental design*, bisogna innanzitutto definire l'obiettivo o gli obiettivi degli esperimenti, che in questo caso è l'ottimizzazione delle condizioni operative dell'analisi del cloro in ICP-MS. Successivamente, è necessario identificare i fattori che possono avere un effetto sulla risposta, e ciò è possibile grazie alla teoria, all'esperienza pregressa, alla letteratura in merito o, ancora meglio, a test di screening. Una volta definiti i fattori, si procede poi con la pianificazione e la realizzazione degli esperimenti, seguita poi dall'analisi dei dati ottenuti [40], [41].

La scelta di un opportuno disegno sperimentale è essenziale per massimizzare il rapporto tra la qualità delle informazioni e il numero di esperimenti. Questa scelta dipende strettamente dalla natura del fenomeno chimico studiato. In molti casi, infatti, il sistema analizzato presenta un comportamento troppo complesso per essere descritto mediante semplici modelli lineari, poiché la relazione matematica che lega le variabili sperimentali alla risposta non risulta adeguatamente rappresentata da una superficie priva di curvatura. Quando la cosiddetta “superficie di risposta”, che descrive l'andamento della risposta in funzione delle variabili considerate, presenta un comportamento curvilineo, è necessario ricorrere a modelli non lineari. Tra i più utilizzati nell'ottimizzazione di metodi analitici sono i modelli quadratici, che consentono di descrivere la curvatura della superficie di risposta e di individuare le condizioni operative ottimali corrispondenti, a seconda del parametro indagato, ai massimi o minimi della risposta analitica [40].

I disegni sperimentali quadratici prevedono generalmente che ciascuna variabile venga studiata su almeno tre livelli, così da permettere la stima dei termini quadratici del modello. Solamente le variabili quantitative possono essere studiate in questi tipi di disegni. La funzione ottenuta può essere descritta mediante la seguente equazione:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2$$

in cui k è il numero delle variabili, b_i rappresenta i coefficienti dei termini lineari, b_{ij} rappresenta i coefficienti delle interazioni tra le variabili e b_{ii} rappresenta i coefficienti dei termini quadratici [40].

A seconda della tipologia di *experimental design* scelta, viene costruita una specifica “matrice sperimentale”, costituita da tante righe quanti sono gli esperimenti e da tante colonne quanti sono i fattori studiati. I valori codificati presenti nella matrice vengono poi convertiti nei corrispondenti valori reali delle variabili, in base alla scelta del dominio sperimentale, ottenendo così il piano sperimentale [41].

Per l’ottimizzazione del metodo di determinazione del cloro in ICP-MS, è stato utilizzato il *Central Composite Design* (CCD). Il CCD è una tipologia di *experimental design* che investiga le variabili a 5 livelli codificati, ossia $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$. A seconda dei valori che assume α , si distinguono due tipologie di CCD: il *face centered* CCD, in cui α è pari a 1 (quindi ogni fattore è in realtà investigato a 3 livelli), e il *circumscribed* CCD, in cui α è pari a $\sqrt{k}$, in cui k è il numero di variabili [40]. In questa tecnica, il numero di esperimenti da realizzare è espresso dalla seguente equazione:

$$N = 2^k + 2k + n$$

in cui n è il numero di esperimenti con tutte le variabili al livello centrale [41]. In questo lavoro è stato utilizzato il *circumscribed* CCD, sia a due fattori, sia a 3 fattori. La matrice sperimentale di un CCD circoscritto a tre fattori è descritta nella seguente tabella.

Tabella 6: matrice sperimentale di un CCD circoscritto a tre fattori con n uguale a 1.

Esperimento	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

9	-1,73	0	0
10	1,73	0	0
11	0	-1,73	0
12	0	1,73	0
13	0	0	-1,73
14	0	0	1,73
15	0	0	0

Ogni combinazione di valori codificati rappresenta un esperimento da realizzare, cambiando i valori codificati con quelli reali della variabile, scelti in precedenza. Il numero di esperimenti varia in base al disegno sperimentale scelto e a quanti volte il punto centrale viene ripetuto. Ogni esperimento corrisponde ad un punto del dominio sperimentale, che può essere graficato. Da un punto di vista geometrico, il *Circumscribed Central Composite Design* a 3 fattori può essere descritto come una combinazione di un *Factorial Design* a 3 fattori, rappresentato dai vertici di un cubo, e uno *Star Design*, che rappresenta i sei punti assiali. I vertici del cubo sono i punti che rappresentano il *Factorial Design*, mentre i cosiddetti *star points* sono collocati lungo gli assi a una distanza $\pm\alpha$ dal centro del dominio sperimentale. Nel caso del *face centered CCD*, i punti assiali coincidono con il centro delle facce del cubo, mentre nel *circumscribed CCD* si trovano all'esterno del cubo, generando un dominio di tipo sferico [41]. In totale si distinguono almeno 15 punti per questo disegno sperimentale, ma il punto centrale viene solitamente ripetuto almeno tre volte per stimare la varianza sperimentale e la significatività dei coefficienti [40].

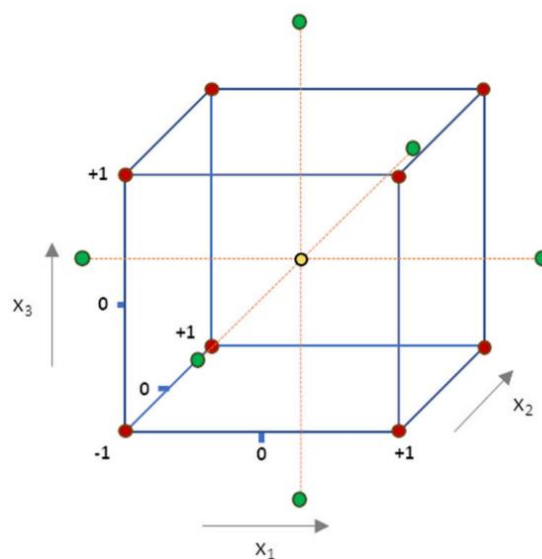


Figura 28: rappresentazione grafica del Circumscribed Central Composite Design a 3 fattori [40].

La matrice sperimentale del *Circumscribed Central Composite Design* a 2 fattori è descritta nella seguente tabella.

Tabella 7: matrice sperimentale di un CCD circoscritto a due fattori con n uguale a 1.

Esperimento	X_1	X_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0

Dal punto di vista grafico, il *Circumscribed Central Composite Design* a 2 fattori può essere descritto come un *Factorial Design* a 2 fattori con un punto centrale, a cui si aggiungono i 4 punti assiali.

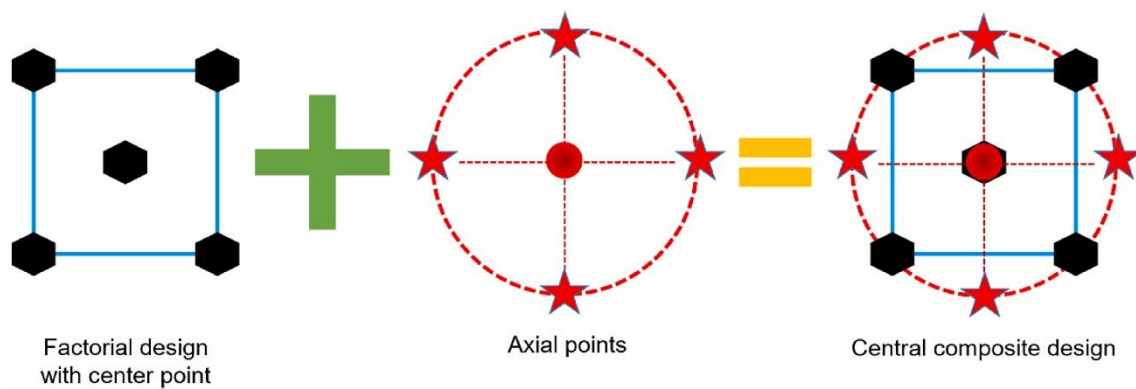


Figura 29: rappresentazione grafica del *Circumscribed Central Composite Design* a 2 fattori [42].

4. Risultati e discussione

4.1. Ottimizzazione dei metodi analitici

L'ottimizzazione dei metodi analitici rappresenta una fase fondamentale per garantire accuratezza, precisione e riproducibilità dei risultati sperimentali. Nel presente lavoro sono stati ottimizzati i parametri operativi delle tecniche ICP-AES, ICP-MS e XPS al fine di migliorare le prestazioni analitiche e l'affidabilità delle misure. Nei seguenti paragrafi verranno descritte e approfondite le ottimizzazioni eseguite durante il lavoro di tesi.

4.1.1. Metodo ICP-AES per gli elementi costituenti le perovskiti

La prima fase del lavoro sperimentale ha riguardato la progettazione e la messa a punto dei metodi analitici mediante spettrometria ICP-AES, al fine della determinazione quantitativa degli elementi costituenti le perovskiti oggetto di studio. Inizialmente è stata effettuata una selezione degli elementi di maggiore interesse chimico e strutturale, individuando quelli potenzialmente presenti nelle perovskiti da analizzare in seguito. Tale scelta è stata effettuata considerando sia la composizione tipica dei materiali studiati, sia la possibilità di sviluppare un metodo analitico affidabile e sufficientemente sensibile per ciascun elemento. La lista degli elementi scelti per questo lavoro comprende, in ordine alfabetico: alluminio, antimonio, argento, arsenico, bismuto, boro, cadmio, calcio, cesio, cobalto, ferro, gallio, indio, litio, magnesio, manganese, nichel, oro, piombo, rame, silicio, sodio, stagno, stronzio, tungsteno, zinco e zolfo.

Una volta definiti gli elementi di interesse, per ognuno di essi è stato sviluppato uno specifico metodo di analisi, impiegando il software dello strumento Thermo Scientific iCAP 6300 Duo. Questa fase ha richiesto un'attenta selezione delle lunghezze d'onda più idonee alla determinazione quantitativa dei diversi analiti. Quando possibile, sono state prese in considerazione almeno cinque differenti lunghezze d'onda per ciascun elemento; nei casi in cui il software mettesse a disposizione un numero inferiore di righe spettrali, sono state valutate tutte quelle disponibili.

Per ogni lunghezza d'onda selezionata è stato condotto uno studio con particolare attenzione alla linearità della risposta strumentale nell'intervallo di concentrazioni scelto. A tale scopo sono state costruite specifiche rette di calibrazione utilizzando standard

preparati a partire da una soluzione monoelementare di concentrazione pari a 1000 ppm. Mediante diluizioni successive sono stati ottenuti standard alle concentrazioni di 0, 0,1, 1, 10 e 50 ppm, scelti in modo da coprire un ampio intervallo di concentrazioni. L'emissione ad ognuna delle lunghezze d'onda è stata misurata sia in modalità assiale che in modalità radiale, utilizzando la configurazione *dual-view* dello strumento (vedi paragrafo 2.1.3.). In questo modo è stato possibile valutare entrambe le modalità di osservazione del plasma per ogni lunghezza d'onda.

Al fine della verifica della linearità della risposta, le rette ottenute sono state valutate attraverso l'analisi del coefficiente di determinazione r^2 , che riporta la percentuale di varianza spiegata dal modello di regressione ed è utilizzato come indicatore della correlazione tra l'intensità del segnale e la concentrazione dell'analita. Perciò, nella successiva costruzione dei metodi d'analisi, sono state preferite le lunghezze d'onda aventi valori di r^2 più elevati e una risposta lineare nell'intero intervallo di concentrazione considerato.

Un ulteriore aspetto fondamentale nella selezione delle righe analitiche è stato lo studio delle possibili interferenze spettrali. Per ciascuna lunghezza d'onda è stata infatti valutata la possibile sovrapposizione con segnali provenienti da altri elementi che avrebbero potuto essere presenti nei campioni di perovskite. Questo passaggio è risultato particolarmente importante per evitare contributi indesiderati al segnale analitico che avrebbero potuto compromettere l'accuratezza delle determinazioni quantitative. Sulla base di tali valutazioni, alcune lunghezze d'onda inizialmente considerate sono state escluse dai metodi finali.

Parallelamente alla costruzione delle rette di calibrazione, è stata inoltre effettuata la determinazione dei limiti di rivelabilità (LOD, *Limit of Detection*) e dei limiti di quantificazione (LOQ, *Limit of Quantification*) per ciascun elemento analizzato. Questi parametri rappresentano indicatori fondamentali delle prestazioni del metodo analitico, in quanto consentono di definire rispettivamente la minima concentrazione rivelabile e la minima concentrazione quantificabile con adeguata accuratezza e precisione. I LOD e i LOQ sono stati determinati mediante il metodo dell'incertezza sull'intercetta della retta di calibrazione. L'errore standard dell'intercetta (σ_q) è stato calcolato a partire dall'errore standard della regressione, dalla media delle concentrazioni degli standard e dalla sommatoria dei quadrati degli scarti rispetto alla media. I valori di LOD e LOQ sono stati quindi ottenuti applicando le relazioni $LOD = 3,3 \cdot \sigma_q/m$ e $LOQ = 10 \cdot \sigma_q/m$, in cui m rappresenta la pendenza della curva di calibrazione. La valutazione di LOD e LOQ ha quindi permesso di caratterizzare in modo completo la sensibilità dei metodi sviluppati, fornendo informazioni essenziali per la successiva analisi quantitativa dei campioni reali.

Per gli elementi analizzati, si è dimostrato che, utilizzando l'osservazione radiale del plasma, i LOD e i LOQ risultavano essere maggiori rispetto a quelli relativi alla visualizzazione assiale del plasma a causa di un minore cammino ottico. Per questo motivo, per le analisi successive, si è sempre scelto di utilizzare la visione assiale del plasma, in modo da garantire una maggiore sensibilità. A titolo d'esempio, in Tabella 8 sono riportati i dati relativi alla determinazione di bismuto, mentre i risultati per tutti gli elementi su cui è stato effettuato questo studio sono riportati in Appendice 1.

Tabella 8: parametri di calibrazione, LOD e LOQ per la determinazione ICP-AES del bismuto.

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Modalità	Pendenza (cps/ppm)	Intercetta (cps)	R²	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Bi	190,241	Assiale	137	0,7	0,9984	0,100	0,304
Bi	190,241	Radiale	0,1	0,06	0,5051	3,065	9,286
Bi	206,170	Assiale	37	5	0,9993	0,067	0,203
Bi	206,170	Radiale	-0,08	-0,1	-0,8331	--	--
Bi	222,825	Assiale	151	-1	0,9983	0,104	0,316
Bi	222,825	Radiale	-0,2	-0,05	-0,7199	--	--
Bi	223,061	Assiale	777	-26	0,9986	0,096	0,291
Bi	223,061	Radiale	0,1	0,09	0,7185	1,736	5,260
Bi	306,772	Assiale	1650	1925	0,9982	0,108	0,326
Bi	306,772	Radiale	2	11	0,9423	0,637	1,930

In Tabella 9 sono riportate le lunghezze d'onda scelte per le analisi dei campioni di perovskiti doppie, con i rispettivi parametri prestazionali.

Tabella 9: lunghezze d'onda selezionate per le analisi ICP-AES dei campioni di perovskiti doppie.

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Pendenza (cps/ppm)	Intercetta (cps)	R²	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Bi	223,061	777	-26	0,9986	0,096	0,291
Bi	306,772	1650	1926	0,9982	0,108	0,326
Cs	455,531	10	355	0,8054	1,320	4,000
Na	330,237	139	132	0,9996	0,052	0,158
Na	568,820	251	726	0,9985	0,097	0,293
Na	818,326	2251	17	1,0000	0,003	0,008
In	230,606	916	-6	1,0000	0,015	0,045

In	303,936	1610	-52	1,0000	0,017	0,053
In	325,609	1851	-21	1,0000	0,017	0,051
Ag	224,641	448	10	1,0000	0,004	0,012
Ag	328,068	30860	216	1,0000	0,000	0,001
Ag	338,289	19172	33	1,0000	0,001	0,004
Mn	260,569	28598	-41	1,0000	0,005	0,016
Mn	293,306	16388	-18	1,0000	0,001	0,003
Mn	294,920	34734	-9	1,0000	0,001	0,003

4.1.2. Metodo ICP-AES per il cloro

L'analisi del cloro mediante ICP-AES rappresenta una delle determinazioni più complesse per questa tecnica. A differenza della maggior parte degli elementi metallici comunemente determinati mediante ICP-AES, il cloro presenta elevate energie di eccitazione, e di conseguenza è molto difficile che gli stati elettronici eccitati dell'elemento si popolino in modo tale da garantire un'intensità di emissione distinguibile dal rumore strumentale [43]. Infatti, le righe di emissione più intense degli alogeni si trovano prevalentemente nella regione del lontano ultravioletto (VUV, *Vacuum Ultraviolet*), tra i 125 e i 180 nm, una zona spettrale caratterizzata da forte assorbimento da parte dell'ossigeno e del vapore acqueo presenti in atmosfera, e pertanto non accessibile dagli strumenti ICP-AES convenzionali [2]. Di conseguenza, la determinazione del cloro non è normalmente possibile nella maggior parte degli spettrometri standard, incluso il Thermo Scientific iCAP 6300 Duo, il cui software non rende disponibili le lunghezze d'onda analitiche per tale elemento.

La letteratura riporta che la determinazione del cloro mediante ICP-AES richiede generalmente configurazioni strumentali dedicate, che utilizzino un gas inerte oppure che operino in condizioni di vuoto, al fine di consentire la rivelazione delle emissioni nel VUV [2]. In alternativa, è possibile l'utilizzo di righe atomiche localizzate nella regione del visibile, comprese tra 700 e 800 nm. Sebbene tali transizioni presentino sensibilità inferiori rispetto alle righe nel VUV, esse permettono di valutare la risposta strumentale del cloro senza dover adottare particolari configurazioni ottiche [44].

Nel presente lavoro è stata quindi effettuata una valutazione preliminare della possibilità di determinare il cloro mediante ICP-AES utilizzando lo strumento Varian Vista PRO, che rende disponibili le linee analitiche del cloro nell'intervallo 700-800 nm. A tale scopo è stata preparata una soluzione standard di cloruro di sodio (NaCl,

EMSURE® ACS, ISO, Reag. Ph Eur, Supelco/Merck, Darmstadt, Germania) a concentrazione di 1000 ppm di cloro, dalla quale sono stati ottenuti gli altri standard di calibrazione alle concentrazioni di 0, 250 e 500 ppm di cloro per diluizioni successive. Le soluzioni sono state successivamente analizzate al fine di costruire la retta di calibrazione e valutare la risposta strumentale in funzione della concentrazione dell'analita.

I risultati ottenuti hanno consentito di verificare la presenza di una risposta strumentale misurabile e lineare nell'intervallo di concentrazioni scelto per questo elemento, con valori di r^2 delle rette di calibrazione prossimi a 1, nonostante le criticità spiegate precedentemente. Tuttavia, le limitazioni intrinseche associate alla bassa efficienza di eccitazione dell'elemento e alla ridotta intensità delle righe disponibili nel visibile comportano una sensibilità inferiore rispetto a quella normalmente osservata per gli elementi metallici, come si può osservare dagli alti valori di LOD determinati (Tabella 10).

Tabella 10: parametri di calibrazione e LOD per la determinazione ICP-AES del cloro.

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Pendenza (cps/ppm)	Intercetta (cps)	R ²	LOD (ppm)
Cl	771,758	0,1194	146	0,9952	131
Cl	774,497	0,1004	21	0,9758	299
Cl	741,412	0,0568	95	0,9083	616
Cl	782,136	0,0429	52	0,9714	327

Tali aspetti confermano quanto riportato in letteratura riguardo alle difficoltà analitiche legate alla determinazione dei non metalli mediante ICP-AES e giustificano il limitato impiego di questa tecnica per l'analisi del cloro rispetto ad altre metodologie specificamente sviluppate per la determinazione degli alogeni, motivo per il quale si è deciso di valutare la possibilità alternativa di determinazione del cloro mediante ICP-MS.

4.1.3. Metodo ICP-MS per il cloro

La determinazione del cloro mediante ICP-MS è particolarmente critica a causa del suo elevato potenziale di ionizzazione (~13 eV). Pertanto, è stata dapprima valutata

la fattibilità della sua determinazione in modalità di ionizzazione negativa, mediante una ricerca bibliografica sugli studi che hanno investigato la generazione e la rivelazione di anioni mediante ICP-MS. Dai lavori reperiti emerge che, per consentire l'analisi di elementi come Cl, Br e F, gli strumenti originariamente progettati per la misura di ioni positivi devono essere adattati principalmente a livello di sistema di rivelazione e di ottiche ioniche.

Nel lavoro di Chtaib e Schmitt (1988), condotto su uno spettrometro di massa SCIEX ELAN 250, non sono state apportate modifiche *hardware* sostanziali allo strumento: la modalità negativa è stata ottenuta invertendo le polarità delle ottiche ioniche e ottimizzando i potenziali applicati alle lenti elettrostatiche per massimizzare il segnale del cloro. Gli autori hanno inoltre modificato il *rod offset* del quadrupolo, ovvero una tensione applicata alle barre, al fine di limitare le interferenze dovute a ioni positivi molto abbondanti, in particolare Ar^+ e Na^+ , che, nonostante la presenza di potenziali ritardanti, riuscivano comunque a raggiungere il rivelatore causando un innalzamento del rumore di fondo. Viceversa, non sono stati modificati i parametri operativi del rivelatore, dell'interfaccia o del plasma. Lo studio ha evidenziato che la principale limitazione della modalità negativa era rappresentata proprio dall'elevato rumore associato alla presenza di elettroni secondari che raggiungevano il detector [45].

Nel lavoro più recente sviluppato sul NexIon 2000 di Raab et al. (2025), le modifiche introdotte risultano più estese: oltre all'inversione delle polarità delle ottiche ioniche e all'ottimizzazione dei potenziali di trasmissione, il detector originale è stato sostituito con un rivelatore a dinodo discreto e impulso singolo, assieme ad una modifica dell'alimentazione del rivelatore per consentire l'applicazione dei *bias* positivi necessari alla rivelazione degli ioni negativi. Sono stati inoltre sostituiti, ove possibile, le componenti contenenti PTFE con materiali a base di polietilene, comprese le guarnizioni e il lubrificante presenti nella regione di interfaccia. Nello studio sono stati impiegati coni standard in nichel e non sono state modificate le condizioni operative del plasma. Lo studio ha mostrato come tali modifiche consentano di migliorare significativamente la rivelazione degli alogeni in modalità negativa e ha evidenziato che la formazione degli anioni avviene principalmente nella regione di interfaccia e non nel plasma [46].

Sulla base delle modifiche e delle strategie descritte in questi lavori, è stato quindi definito un approccio sperimentale per valutare l'applicabilità della modalità negativa alla determinazione del cloro con lo spettrometro utilizzato nel presente studio. In una prima fase, sono stati modificati tutti i parametri operativi riportati nel lavoro di Raab et al. (2025), in particolare *nebulizer gas flow*, *auxiliary gas flow*, *plasma gas flow*, *ICP RF power*, CRO, QRO, *cell entrance/exit voltage* e i parametri relativi alle ottiche ioniche (QID), mantenendo però invariati i parametri del rivelatore (*analog stage pulse* e *pulse*

stage voltage) rispetto alle condizioni normalmente utilizzate per l'analisi in modalità positiva. In queste condizioni non è stato possibile osservare un segnale attribuibile al cloro, né per l'isotopo ^{35}Cl né per l'isotopo ^{37}Cl , in quanto il segnale ottenuto non risultava distinguibile dal fondo.

Successivamente, è stata effettuata una seconda serie di prove intervenendo direttamente sui potenziali del rivelatore. Tuttavia, a differenza dello studio condotto sul NexIon 2000, nel presente lavoro non è stato possibile replicare integralmente le condizioni descritte in letteratura, poiché ciò avrebbe richiesto la sostituzione del rivelatore originale e la modifica del relativo sistema di alimentazione ad alta tensione. Di conseguenza, i parametri del detector sono stati portati ai valori più positivi consentiti dallo strumento, impostando il parametro *analog stage pulse* a 0 V e il *pulse stage voltage* a +2500 V. Anche in queste condizioni, tuttavia, non è stato possibile ottenere un segnale del cloro chiaramente distinguibile dal fondo, evidenziando come le modifiche dei parametri strumentali da sole non siano sufficienti a consentire la rivelazione efficiente degli anioni senza intervenire sul sistema di rivelazione.

Perciò, si è deciso di passare all'analisi in modalità di ionizzazione positiva. Il cloro è stato monitorato a rapporto m/z 35, operando in modalità standard, ovvero senza gas di collisione o reazione (vedi paragrafo 3.3.3.).

Per lo sviluppo del metodo analitico è stata effettuata un'ottimizzazione delle condizioni operative e dei principali parametri strumentali al fine di migliorare le prestazioni analitiche del sistema. In particolare, l'attenzione è stata rivolta all'incremento della risposta strumentale e del rapporto segnale/rumore (*signal-to-noise ratio*, SNR o S/N), un parametro direttamente correlato al limite di rivelabilità del metodo, con l'obiettivo di ottenere risultati analitici più sensibili e riproducibili.

Inizialmente, è stato investigato l'effetto del parametro QID (*Quadrupole Ion Deflector*) sul segnale del cloro, variandolo da -20 a 0 V con incrementi di 2 unità, impostando tutti gli altri parametri strumentali ai valori comunemente utilizzati per le analisi in modalità ioni positivi di altri elementi. La procedura di ottimizzazione è stata eseguita utilizzando due differenti soluzioni: un bianco e uno standard di cloro. Il bianco è stato preparato aggiungendo acido nitrico all'acqua ultrapura fino a ottenere una concentrazione finale di HNO_3 pari allo 0,1 % (v/v). Lo standard consisteva invece in una soluzione di cloro a 10 ppm, ottenuta per diluizione di una soluzione standard di cloro a 1000 ppm, anch'essa acidificata con HNO_3 allo 0,1 %. Per ciascun valore di QID, è stata prima analizzata la soluzione di bianco e successivamente lo standard di cloro. Per ogni misura sono stati registrati i valori di intensità relativi all'isotopo ^{35}Cl . Successivamente, è stato calcolato il rapporto S/N e il valore ottimale di QID è stato individuato

selezionando il valore caratterizzato dal massimo rapporto S/N, che è risultato essere -14 V, come illustrato nella Tabella 11.

Tabella 11: effetto del parametro QID sul rapporto S/N (in grassetto il valore ottimale).

QID (V)	S (cps)	N (cps)	S/N
-20	1793869	23020	78
-18	2673662	28959	92
-16	2241862	19151	117
-14	1142938	8896	128
-12	536219	4680	115
-10	374251	3481	108
-8	303811	2834	107
-6	240371	2270	106
-4	186117	1758	106
-2	131405	1230	107
0	79060	709	111

Successivamente, è stata effettuata un'ottimizzazione strumentale del flusso del gas di nebulizzazione (NG) e della potenza del plasma (P), impostando il QID al valore ottimale e i restanti parametri ai valori comunemente utilizzati per le analisi in modalità ioni positivi di altri elementi.

Per questa fase è stato adottato un approccio di *experimental design* (vedi paragrafo 3.5). In particolare, è stato applicato un *Central Composite Design* (CCD) circoscritto a due fattori, al fine di valutare simultaneamente gli effetti dei due parametri operativi e della loro eventuale interazione sulla risposta analitica. Il flusso del gas di nebulizzazione è stato investigato nell'intervallo compreso tra 0,8 e 1,2 L min⁻¹, mentre la potenza del plasma è stata studiata tra 1000 e 1600 W. Tali valori rappresentano quindi gli estremi del dominio sperimentale considerato. I valori codificati della matrice sperimentale sono stati convertiti nei rispettivi valori reali delle variabili per la costruzione del piano sperimentale previsto dal CCD. Il punto centrale è stato ripetuto per 3 volte, portando quindi a 11 il totale degli esperimenti. Per ciascun esperimento è stata effettuata la misura dell'intensità relativa all'isotopo ³⁵Cl analizzando un bianco e uno standard a 10 ppm; successivamente è stato calcolato il rapporto S/N, utilizzato come risposta del modello sperimentale.

Tabella 12: matrice sperimentale, piano sperimentale e risposte relative all'ottimizzazione del flusso del gas di nebulizzazione (NG) e della potenza del plasma (P).

Esperimento	X ₁	X ₂	NG (L min ⁻¹)	P (W)	S (cps)	N (cps)	S/N
1	-1	-1	0,86	1088	515636	10473	49
2	1	-1	1,14	1088	31693	26976	1
3	-1	1	0,86	1512	723369	8099	89
4	1	1	1,14	1512	117148	67903	2
5	-1,41	0	0,80	1300	474119	6904	69
6	1,41	0	1,20	1300	29789	26542	1
7	0	-1,41	1,00	1000	117093	19264	6
8	0	1,41	1,00	1600	1433411	12782	112
9	0	0	1,00	1300	808236	10490	77
10	0	0	1,00	1300	854375	10125	84
11	0	0	1,00	1300	892411	10694	83

L'elaborazione dei dati sperimentali (Tabella 12) mediante analisi di regressione lineare multipla con il software CAT (*Chemometric Agile Tool*) ha permesso di ottenere un modello quadratico in grado di descrivere la relazione del rapporto S/N relativo all'isotopo ³⁵Cl con il flusso del gas di nebulizzazione (X₁) e la potenza del plasma (X₂), valida nel dominio sperimentale investigato. I coefficienti e la loro significatività sono riportati in Tabella 13 e illustrati in Figura 30.

Tabella 13: stima dei coefficienti del modello relativo all'ottimizzazione del flusso del gas di nebulizzazione e della potenza del plasma e loro significatività.

	Coefficienti	Dev. Std.	Int. Conf.	p-value
b₀	81,67	11,52	29,62	0,00
X₁	-28,95	7,07	18,17	0,01
X₂	23,85	7,07	18,17	0,02
X₁*X₂	-9,88	9,98	25,65	0,37
X₁²	-26,40	8,43	21,68	0,03
X₂²	-14,22	8,43	21,68	0,15

L'analisi statistica dei coefficienti ha evidenziato che i termini lineari relativi al flusso del gas di nebulizzazione (X₁) e alla potenza del plasma (X₂) risultano statisticamente significativi. In particolare, il coefficiente negativo associato a X₁ indica

che un aumento del flusso del gas di nebulizzazione comporta una diminuzione del rapporto S/N, mentre il coefficiente positivo relativo a X_2 evidenzia un incremento della risposta analitica all'aumentare della potenza del plasma.

Anche il termine quadratico relativo al flusso del gas di nebulizzazione (X_1^2) è risultato statisticamente significativo, indicando la presenza di una curvatura della superficie di risposta lungo tale asse. Al contrario, il termine di interazione ($X_1 \cdot X_2$) e il termine quadratico associato alla potenza del plasma (X_2^2) non sono risultati statisticamente significativi, suggerendo che, nel dominio sperimentale studiato, l'interazione tra i due fattori non ha un effetto significativo sulla risposta e che l'effetto della potenza del plasma può essere descritto linearmente.

Il modello ha mostrato una percentuale di varianza spiegata pari al 77,58 %, indicando una buona capacità descrittiva della risposta analitica all'interno del dominio sperimentale considerato.

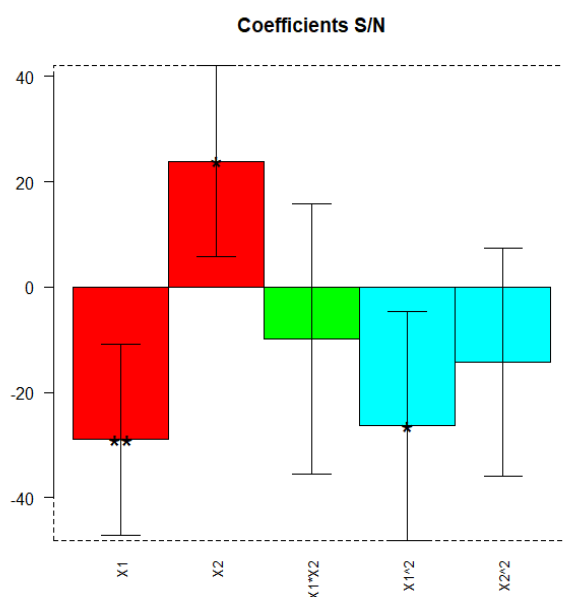


Figura 30: grafico a barre che rappresenta i coefficienti del modello relativo all'ottimizzazione del flusso del gas di nebulizzazione e della potenza del plasma. I valori maggiori della semi-ampiezza della barra di errore sono significativi, mentre il livello di significatività è indicato dagli asterischi (*, p -value < 0,05; **, p -value < 0,01; ***, p -value < 0,001).

Sulla base del modello ottenuto, è stata quindi costruita la superficie di risposta (Figura 31), utilizzata per individuare le condizioni operative in grado di massimizzare il rapporto S/N.

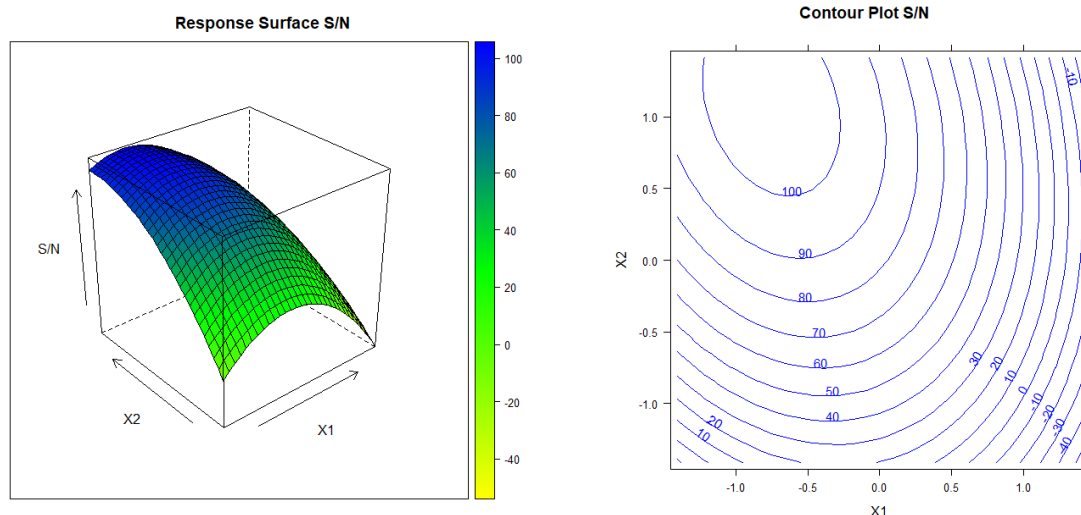


Figura 31: superficie di risposta e contour plot relativi all'ottimizzazione del flusso del gas di nebulizzazione e della potenza del plasma.

Al fine di verificare la capacità predittiva del modello ottenuto, è stata effettuata una validazione esterna utilizzando nuove condizioni sperimentali non incluse nella costruzione del modello, ma comprese all'interno del dominio sperimentale investigato.

Per ciascuna condizione di validazione sono stati acquisiti i valori sperimentali del rapporto S/N, successivamente confrontati con i corrispondenti valori predetti dal modello matematico mediante la funzione di *prediction* implementata nel software CAT. L'analisi ha evidenziato una buona concordanza tra i valori sperimentali e quelli predetti, come osservabile dal grafico *Predicted vs Experimental Values* (Figura 32), nel quale i punti risultano distribuiti in prossimità della bisettrice. Inoltre, i residui non hanno mostrato errori sistematici evidenti e sono risultati distribuiti attorno allo zero.

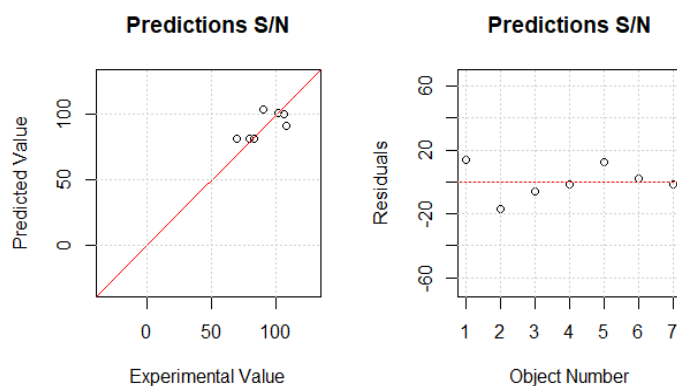


Figura 32: grafico dei valori sperimentali confrontati con quelli predetti dal modello (a sinistra) e grafico dei residui (a destra).

Questi risultati confermano la capacità del modello di descrivere adeguatamente l'andamento della risposta all'interno del dominio sperimentale investigato e di fornire una stima affidabile della risposta analitica per nuove combinazioni dei fattori studiati.

Alla fine di questa fase dell'ottimizzazione, si sono potuti individuare i valori ottimali per il gas di nebulizzazione, pari a $0,86 \text{ L min}^{-1}$; e per la potenza del plasma, pari a 1512 W.

Successivamente all'ottimizzazione del flusso del gas di nebulizzazione e della potenza del plasma, è stata effettuata un'ultima fase di ottimizzazione utilizzando un *Circumscribed Central Composite Design* (CCD) a tre fattori.

I parametri investigati sono stati il *Cell Rod Offset* (CRO), il *Quadrupole Rod Offset* (QRO) e il *Cell Pass Voltage* (CPV), indicati rispettivamente come (X_1), (X_2) e (X_3). I domini sperimentali considerati sono stati compresi tra -20 e 5 V per CRO e CPV, mentre per QRO l'intervallo investigato è stato compreso tra -20 e 0 V.

Dopo aver costruito la matrice sperimentale, costituita da un totale di 19 esperimenti (con cinque repliche del punto centrale), i valori codificati sono stati convertiti nei valori reali delle variabili. Analogamente alla precedente fase d'ottimizzazione, per ciascuna combinazione sperimentale sono stati acquisiti i segnali relativi del bianco e della soluzione standard di cloro a 10 ppm, e dai segnali misurati, relativi all'isotopo ^{35}Cl , si è ricavato il rapporto S/N (Tabella 14).

Tabella 14: matrice sperimentale, piano sperimentale e risposte relative all'ottimizzazione dei parametri CRO, QRO e CPV.

Esperimento	X_1	X_2	X_3	CRO (V)	QRO (V)	CPV (V)	S (cps)	N (cps)	S/N
1	-1	-1	-1	-14,7	-15,8	-14,7	1147423	17188	67
2	1	-1	-1	-0,3	-15,8	-14,7	1038595	21052	49
3	-1	1	-1	-14,7	-4,2	-14,7	1304233	16981	77
4	1	1	-1	-0,3	-4,2	-14,7	1311593	20362	64
5	-1	-1	1	-14,7	-15,8	-0,3	508730	6700	76
6	1	-1	1	-0,3	-15,8	-0,3	374485	5015	75
7	-1	1	1	-14,7	-4,2	-0,3	635897	8148	78
8	1	1	1	-0,3	-4,2	-0,3	452356	6387	71
9	-1,73	0	0	-20,0	-10,0	-7,5	1073685	14474	74
10	1,73	0	0	5,0	-10,0	-7,5	6634	171	39
11	0	-1,73	0	-7,5	-20,0	-7,5	970911	12872	75

12	0	1,73	0	-7,5	0,0	-7,5	953784	9258	103
13	0	0	-1,73	-7,5	-10,0	-20,0	1469579	22145	66
14	0	0	1,73	-7,5	-10,0	5,0	636	19	33
15	0	0	0	-7,5	-10,0	-7,5	897297	13428	67
16	0	0	0	-7,5	-10,0	-7,5	1008009	13269	76
17	0	0	0	-7,5	-10,0	-7,5	1044813	13227	79
18	0	0	0	-7,5	-10,0	-7,5	1026925	12534	82
19	0	0	0	-7,5	-10,0	-7,5	1026963	12435	83

I dati ottenuti sono stati quindi elaborati mediante il software CAT, ottenendo un modello quadratico in grado di descrivere la risposta analitica nel dominio sperimentale investigato. I coefficienti e la loro significatività sono riportati in Tabella 15 e illustrati in Figura 33.

Tabella 15: stima dei coefficienti del modello relativo all'ottimizzazione dei parametri CRO, QRO e CPV e della loro significatività.

	Coefficienti	Dev. Std.	Int. Conf.	p-value
b₀	77,25	5,17	11,69	≤ 0,01
X₁	-7,11	3,09	6,99	0,05
X₂	5,09	3,09	6,99	0,13
X₃	-1,12	3,09	6,99	0,72
X₁*X₂	-0,12	4,08	9,24	0,98
X₁*X₃	2,67	4,08	9,24	0,53
X₂*X₃	-3,36	4,08	9,24	0,43
X₁²	-6,07	3,00	6,79	0,07
X₂²	4,86	3,00	6,79	0,14
X₃²	-8,37	3,00	6,79	0,02

L'analisi statistica dei coefficienti ha evidenziato che il termine lineare associato a X₁ risulta statisticamente significativo, indicando un effetto rilevante del parametro CRO sulla risposta analitica. Inoltre, il termine quadratico relativo a X₃² è risultato significativo, suggerendo la presenza di una curvatura della superficie di risposta lungo l'asse associato al parametro CPV.

Al contrario, gli altri termini lineari, quadratici e di interazione non hanno mostrato significatività statistica ($p > 0,05$), indicando che, nel dominio sperimentale investigato, il loro contributo alla variabilità della risposta risulta limitato.

Il modello ha mostrato una varianza spiegata pari al 47,36 %, inferiore rispetto a quella osservata nel precedente CCD a due fattori. Tale risultato suggerisce una maggiore complessità del sistema investigato e una più elevata variabilità sperimentale associata ai parametri della cella, che influenzano la trasmissione ionica e la rimozione delle interferenze in modo più complesso rispetto ai parametri del plasma e del gas di nebulizzazione.

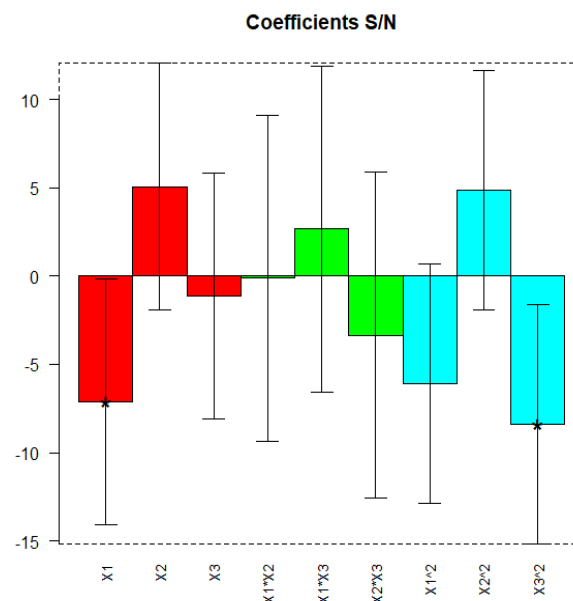
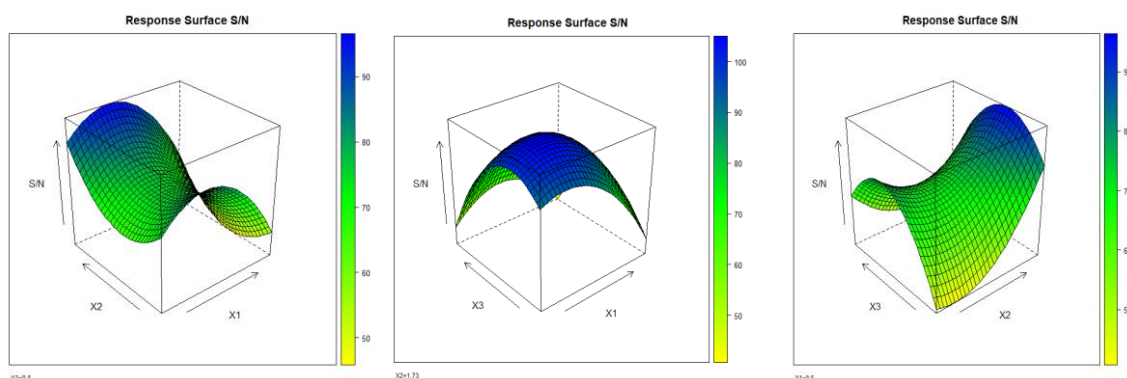


Figura 33: grafico a barre che rappresenta i coefficienti del modello relativo all'ottimizzazione dei parametri CRO, QRO e CPV. I valori maggiori della semi-ampiezza della barra di errore sono significativi, mentre il livello di significatività è indicato dagli asterischi (*, p -value < 0,05, **, p -value < 0,01; ***, p -value < 0,001).

Sulla base del modello ottenuto sono state quindi costruite le superfici di risposta (Figura 34) al fine di individuare le combinazioni operative in grado di massimizzare il rapporto S/N.



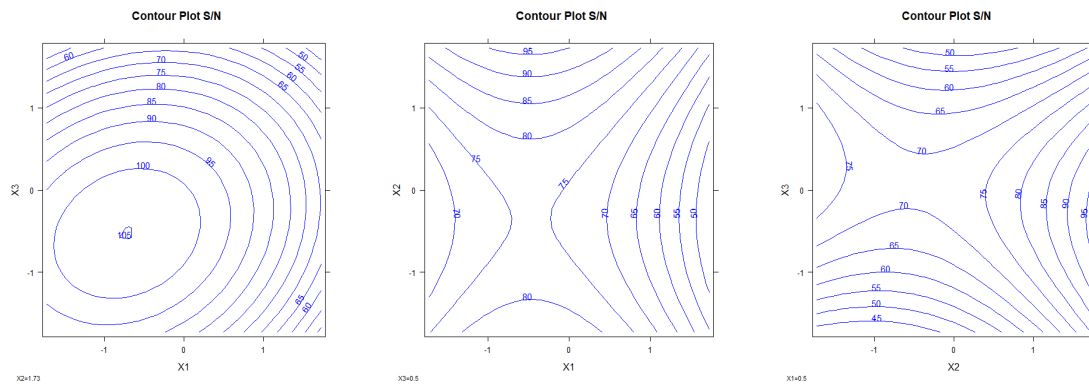


Figura 34: superfici di risposta e contour plots relativi all'ottimizzazione dei parametri CRO, QRO e CPV.

Al fine di valutare la capacità predittiva del modello ottenuto mediante il CCD a tre fattori, anche in questo caso è stata effettuata una validazione esterna utilizzando nuove combinazioni sperimentali non impiegate nella fase di costruzione del modello, ma comprese all'interno del dominio sperimentale investigato.

Per ciascuna condizione di validazione sono stati acquisiti i valori sperimentali del rapporto S/N, successivamente confrontati con i corrispondenti valori predetti dal modello mediante la funzione di *prediction* implementata nel software CAT.

L'analisi dei risultati ha evidenziato una concordanza complessivamente soddisfacente tra i valori sperimentali e quelli predetti, come osservabile dal grafico *Predicted vs Experimental Values* (Figura 35), nel quale i punti risultano distribuiti in prossimità della bisettrice. Inoltre, i residui ottenuti non hanno mostrato errori sistematici evidenti, risultando distribuiti attorno allo zero.

Tuttavia, rispetto al modello ottenuto nel precedente CCD a due fattori, sono state osservate deviazioni più marcate tra valori sperimentali e valori predetti per alcune condizioni operative. Tale comportamento risulta coerente con la minore percentuale di varianza spiegata dal modello e suggerisce una maggiore complessità del sistema associato ai parametri CRO, QRO e CPV, i quali quindi influenzano i processi di trasmissione ionica e rimozione delle interferenze attraverso meccanismi maggiormente soggetti a variabilità strumentale.

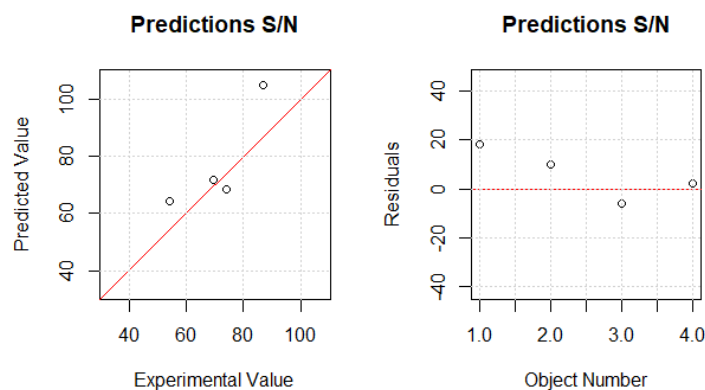


Figura 35: grafico dei valori sperimentali confrontati con quelli predetti dal modello relativo all'ottimizzazione dei parametri CRO, QRO e CPV (a sinistra) e grafico dei residui (a destra).

Nonostante ciò, il modello si è dimostrato comunque adeguato a descrivere le tendenze generali della risposta analitica all'interno del dominio sperimentale investigato e per individuare le regioni operative associate ai valori più elevati del rapporto S/N.

Al termine di quest'ultima fase di ottimizzazione, si sono potuti individuare i valori ottimali per i parametri CRO (pari a -11,1 V), QRO (pari a 0 V) e CPV (pari a -11,1 V).

4.1.4. Metodo XPS

Per l'analisi XPS delle perovskiti doppie non è stato necessario sviluppare una metodologia specifica, in quanto il metodo d'analisi impiegato è quello comunemente utilizzato per materiali analoghi. L'attività di ottimizzazione si è concentrata principalmente sui fattori che influiscono sul caricamento superficiale, come la preparazione dei campioni e le condizioni di neutralizzazione della carica, con l'obiettivo di garantire misure riproducibili e minimizzarne gli effetti, particolarmente rilevanti nel caso di campioni caratterizzati da una limitata conducibilità elettrica, quali materiali isolanti o semiconduttori. Infatti, in queste tipologie di materiali l'emissione fotoelettronica indotta dai raggi X determina un accumulo di carica positiva sulla superficie del campione nel corso dell'analisi, che può causare spostamenti delle energie cinetiche, con conseguente effetto sulle energie di legame, e l'allargamento e la distorsione dei picchi. Questi effetti indesiderati complicano l'analisi qualitativa e, nei casi di caricamento più elevato, possono compromettere anche l'analisi quantitativa. Per tale motivo, la preparazione del campione e l'efficienza della neutralizzazione della carica

rappresentano degli aspetti fondamentali per l'ottenimento di dati accurati e riproducibili [47].

Nella prima fase dell'ottimizzazione, sono state valutate due differenti modalità di preparazione dei campioni in polvere. La prima prevedeva la deposizione della polvere su foglietti di indio ad elevata purezza, seguita da una leggera pressatura del materiale al fine di ottenere una superficie compatta e omogenea. La seconda consisteva nella preparazione di pellet mediante compressione della polvere con una pressa. In entrambi i casi, l'obiettivo era quello di ottenere una superficie il più possibile piana e uniforme. Infatti, una superficie irregolare può determinare differenze locali delle condizioni di irraggiamento da parte della sorgente di raggi X e della compensazione della carica, che viene generalmente ottenuta mediante un flusso monoenergetico di elettroni a bassa energia (< 20 eV) [48]. Se tale neutralizzazione e l'irraggiamento non sono uniformi su tutta l'area analizzata, si possono verificare l'allargamento e la distorsione dei picchi. Per questo motivo, per la preparazione di campioni in polvere per le analisi XPS è necessario realizzare superfici compatte e piane mediante pressatura o l'utilizzo di supporti metallici malleabili [47].

La preparazione di pellet appariva inizialmente come la soluzione più promettente, in quanto consentiva di ottenere superfici particolarmente regolari. Tuttavia, è stato osservato che il comportamento dei pellet risultava fortemente dipendente dal loro spessore: nel caso di pellet ottenuti mediante compressione di quantità elevate di polvere, il maggiore spessore del campione rendeva meno efficace la dissipazione della carica accumulata durante l'emissione dei fotoelettroni. La preparazione di pellet più sottili consentiva di risolvere tali problematiche, producendo risultati soddisfacenti dal punto di vista analitico; tuttavia, questi campioni risultavano meccanicamente fragili e difficili da manipolare durante le operazioni di trasporto e montaggio sul portacampione, aumentando il rischio di compromettere il campione prima dell'analisi. Alla luce di tali considerazioni, è stata infine adottata la preparazione mediante la deposizione della polvere su foglietti di indio. Questa procedura è spesso utilizzata per i campioni in polvere, in virtù della malleabilità dell'indio e della possibilità di ottenere una buona adesione tra il campione e il supporto. Siccome l'indio era presente nella composizione di molti dei campioni analizzati, è stato verificato, sui campioni privi di tale elemento, che il contributo del supporto risultava trascurabile e perciò non influenzava la quantificazione del campione. Inoltre, l'utilizzo di foglietti di indio rappresenta la metodologia di preparazione più frequentemente utilizzata nelle precedenti attività sperimentali condotte sullo stesso strumento. Per tali ragioni, essa è stata selezionata come procedura standard per tutte le successive misure XPS.

Una seconda fase di ottimizzazione ha riguardato la definizione delle condizioni di neutralizzazione della carica superficiale durante l'acquisizione degli spettri. L'ottimizzazione è stata effettuata nella fase preliminare di messa a punto del sistema di compensazione della carica (*charge compensation optimization*), mediante la regolazione dei parametri del neutralizzatore (*filament current*, *charge balance voltage* e *filament bias voltage*). Lo scopo era quello di individuare le condizioni operative in grado di minimizzare sia lo spostamento energetico dei segnali sia gli effetti di caricamento differenziale (*differential charging*), responsabili dell'allargamento dei picchi. Per valutare l'efficacia della neutralizzazione è stato utilizzato come riferimento il segnale del cloro, presente in tutti i campioni oggetto di studio. In particolare, è stato monitorato il doppietto Cl 2p, che nei cloruri è atteso nell'intervallo di circa 197-200 eV di energia di legame [49]. In una prima fase veniva acquisito uno spettro preliminare senza l'impiego del neutralizzatore, verificando la posizione e la forma del segnale: nel caso in cui si fossero osservati spostamenti energetici significativi o un eccessivo allargamento del doppietto, il sistema di neutralizzazione veniva attivato e progressivamente ottimizzato fino a ottenere un segnale caratterizzato da una posizione energetica coerente con i valori attesi e da una larghezza del picco compatibile con la risoluzione strumentale. Le condizioni di neutralizzazione scelte per un campione non risultavano essere ottimali anche per tutti gli altri campioni, siccome queste dipendono dalle proprietà elettriche e dalla preparazione del singolo campione. Di conseguenza, i parametri del neutralizzatore sono stati adattati caso per caso, al fine di garantire la migliore compensazione possibile della carica superficiale [50].

Per alcuni campioni particolarmente poco conduttivi, come i sali analizzati nel corso dello studio, è stata inoltre valutata l'aggiunta di una materiale che ne aumentasse la conducibilità elettrica, ovvero la polvere di carbonio conduttivo Vulcan® XC-72.

4.2. Applicazioni ai campioni di perovskiti doppie

Nei seguenti paragrafi verranno presentate le applicazioni dei metodi sviluppati a campioni reali. In particolare, le analisi sono state condotte dapprima su sali commerciali, utilizzati come sistemi di riferimento per la valutazione del metodo, per poi estendersi ai campioni di perovskiti doppie. Questi ultimi sono stati studiati principalmente sotto forma di polveri microcristalline (*single crystals*), ma è stato analizzato anche un campione in forma nano (*nanocubes*), con l'obiettivo di valutare le

potenzialità dei metodi analitici sviluppati anche nell'analisi di campioni di forma nanostrutturata.

4.2.1. Prove preliminari su sali commerciali

Al fine di valutare il metodo analitico prima dell'applicazione ai campioni reali di perovskiti doppie, è stata condotta una fase preliminare di studio utilizzando sali commerciali. L'obiettivo di questa prima fase è stato quello di verificare l'accuratezza della determinazione dei rapporti elementari mediante ICP-AES, ICP-MS e XPS, utilizzando materiali la cui stechiometria è certa. A tal fine sono stati selezionati tre sali commerciali: cloruro di cesio (CsCl), cloruro di sodio (NaCl) e cloruro di indio (InCl₃). Questa fase risulta particolarmente importante poiché consente di poter distinguere, in una fase successiva, le eventuali deviazioni stechiometriche realmente presenti nei campioni da quelle attribuibili all'incertezza del metodo analitico.

Per quanto riguarda le analisi mediante in ICP-AES, per ciascun composto sono stati pesati 100 mg di campione su bilancia analitica e successivamente solubilizzati e portati a volume in provette Falcon da 50 mL, ottenendo così le rispettive soluzioni *stock*. A partire da queste soluzioni è stata inoltre preparata una soluzione mista, finalizzata a riprodurre la composizione teorica della doppia perovskite Cs₂NaBiCl₆, successivamente analizzata. Per ottenere i rapporti stechiometrici desiderati sono stati prelevati 5,182 mL della soluzione di CsCl, 0,939 mL della soluzione di NaCl e 3,879 mL della soluzione di InCl₃, portando il volume finale a 10 mL. I risultati delle analisi delle soluzioni dei sali e della soluzione mista sono illustrati in Tabella 16.

Tabella 16: analisi ICP-AES dei sali commerciali.

	CsCl		NaCl		InCl ₃	
Concentrazione (mg/g)	Cs	Cl	Na	Cl	In	Cl
Media	708	297	328	583	369	341
SD	10	79	39	23	17	187
RSD %	1	27	12	4	4	55
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Cl	Na	Cl	In	Cl
Media	5,3	8,4	14,3	16,4	3,2	9,6
SD	0,1	2,2	1,7	0,6	0,1	5,3

Rapporto	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/In
Misurato	1,57	1,15	3,00
SD	0,4	0,1	1,6
Teorico	1	1	3

Soluzione mista (CsCl + NaCl + InCl₃)				
Concentrazione (mg/g)	Cs	In	Na	Cl
Media	786	253	51	690
SD	79	11	1	212
RSD %	10	4	2	31

Concentrazione (mmoli/g)	Cs	In	Na	Cl
Media	5,9	2,2	2,2	19,5
SD	0,6	0,1	0,1	6,0

Rapporto	Cs/In	Cs/Na	In/Na	Cl/Cs	Cl/In	Cl/Na
Misurato	2,7	2,7	1,0	3,3	8,8	8,8
SD	0,3	0,3	0,1	1,1	2,7	2,7
Teorico	2	2	1	3	6	6

Nel caso del cloruro di cesio, il valore misurato del rapporto molare Cl/Cs è risultato sovrastimato rispetto a quello teorico, probabilmente a causa dell'elevata incertezza legata alla determinazione del cloro mediante ICP-AES. Per il cloruro di sodio, il rapporto Cl/Na è solo leggermente sovrastimato e le precisioni sono risultate migliori. Infine, per il cloruro di indio, il valore misurato coincide con quello teorico, nonostante l'elevata variabilità della determinazione del cloro. Per quanto riguarda la soluzione preparata per simulare la composizione della doppia perovskite Cs₂NaBiCl₆, l'analisi ha mostrato un perfetto accordo per il rapporto In/Na, e una sovrastima dei rapporti Cs/In e Cs/Na. Analogamente, i rapporti che coinvolgono il cloro sono in genere sovrastimati, anche se le incertezze sono elevate, sempre a causa della determinazione del cloro con ICP-AES.

Nel complesso, i risultati ottenuti indicano che il metodo ICP-AES consente una determinazione soddisfacente del rapporto In/Na, mentre mostra maggiori criticità nella determinazione del cloro e, in misura minore, del cesio. Il cloro risulta infatti l'elemento caratterizzato dalle maggiori deviazioni rispetto ai valori teorici e dalle più elevate dispersioni sperimentali. Pertanto, questa fase preliminare evidenzia come eventuali deviazioni stechiometriche osservate nei successivi campioni reali di perovskite doppia

debbano essere interpretate considerando l'incertezza sperimentale messa in evidenza dall'analisi dei sali di riferimento. In particolare, le variazioni che coinvolgono il cloro e il cesio dovranno essere valutate con maggiore cautela, mentre i rapporti tra i due cationi di tipo B sembrano essere determinati con maggiore accuratezza e precisione dal metodo utilizzato.

Tabella 17: analisi ICP-AES (Cs, Na, In) e ICP-MS (Cl) dei sali commerciali.

	CsCl		NaCl		InCl ₃	
Concentrazione (mg/g)	Cs	Cl	Na	Cl	In	Cl
Media	708	189	328	579	369	330
SD	10	--	39	--	17	--
RSD %	1	--	12	--	4	--
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Cl	Na	Cl	In	Cl
Media	5,3	5,3	14,3	16,3	3,2	9,3
SD	0,1	--	1,7	--	0,1	--
Rapporto	Cl/Cs		Cl/Na		Cl/In	
Misurato	1,00		1,15		2,90	
SD	--		--		--	
Teorico	1		1		3	
Soluzione mista (CsCl + NaCl + InCl ₃)						
Concentrazione (mg/g)	Cs	In	Na	Cl		
Media	786	253	51	542		
SD	79	11	1	--		
RSD %	10	4	2	--		
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	In	Na	Cl		
Media	5,9	2,2	2,2	15,3		
SD	0,6	0,1	0,1	--		
Rapporto	Cs/In	Cs/Na	In/Na	Cl/Cs	Cl/In	Cl/Na
Misurato	2,7	2,7	1,0	2,6	6,9	6,9
SD	0,3	0,3	0,1	--	--	--
Teorico	2	2	1	3	6	6

Considerate le problematiche nella quantificazione del cloro in ICP-AES, si è deciso di analizzare nuovamente tale elemento, utilizzando il metodo ICP-MS ottimizzato. I rapporti nei sali sono stati quindi calcolati utilizzando le misure ICP-MS del cloro e le misure ICP-AES degli altri elementi. I risultati ottenuti, illustrati in Tabella 17, mostrano un miglior accordo con la composizione teorica. In particolare, per il cloruro di cesio, il rapporto Cl/Cs è risultato coincidente con il valore teorico, mentre per il cloruro di indio il rapporto Cl/In è risultato molto vicino ad esso. Anche nel caso del cloruro di sodio si osserva una lieve deviazione, che però è coerente con il risultato ottenuto con ICP-AES. Anche l'analisi della soluzione mista evidenzia scostamenti dai valori teorici di entità minore rispetto alla determinazione mediante ICP-AES. Nel complesso, questi risultati indicano che la determinazione ICP-MS del cloro fornisce valori più vicini alla stechiometria teorica nei sali analizzati rispetto alla determinazione in ICP-AES.

Infine, i tre sali commerciali sono stati analizzati mediante XPS al fine di verificare l'accuratezza della procedura analitica e valutare eventuali criticità associate alla quantificazione degli elementi presenti.

Preliminarmente alle analisi dei tre sali in XPS, è stato condotto uno studio su cloruro d'argento commerciale (AgCl), al fine di valutare eventuali effetti sul campione indotti dall'irraggiamento durante le misure. La quantificazione iniziale ottenuta dallo spettro *wide scan* ha fornito percentuali atomiche pari a 44,87 % per l'argento e 55,13 % per il cloro (come illustrato in Figura 36), evidenziando quindi una composizione prossima a quella stechiometrica attesa.

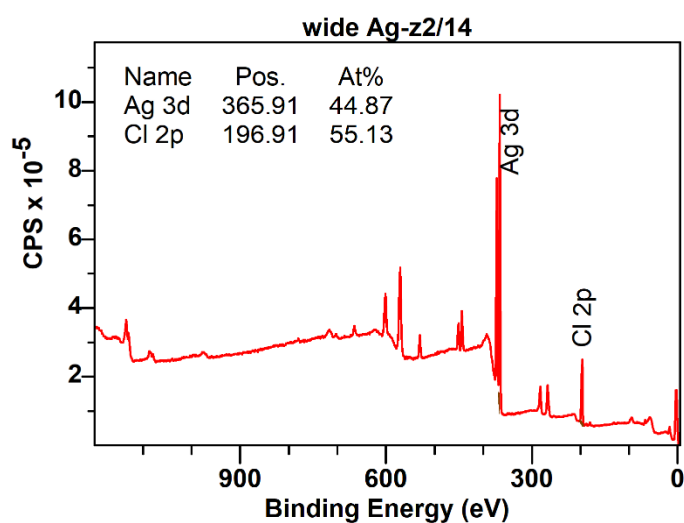


Figura 36: spettro XPS "wide scan" del campione AgCl.

Tabella 18: risultati delle acquisizioni successive della regione del Cl 2p e dell'Ag 3d ad alta risoluzione ed evoluzione del rapporto Ag 3d/Cl 2p.

Acquisizione	Ag 3d (cps)	Cl 2p (cps)	Ag 3d %	Cl 2p %	Ag 3d/Cl 2p
AgCl - 1	50034	48392	50,83	49,17	1,03
AgCl - 2	65435	36737	64,04	35,96	1,78
AgCl - 3	71357	29648	70,65	29,35	2,41
AgCl - 4	74329	26046	74,05	25,95	2,85
AgCl - 5	76557	23604	76,43	23,57	3,24

Tuttavia, l'acquisizione in successione di spettri ad alta risoluzione nella regione Cl 2p e Ag 3d ha evidenziato una progressiva diminuzione dell'intensità del segnale del cloro al crescere del tempo di esposizione ai raggi X, accompagnata da un aumento dell'intensità del segnale dell'argento, come illustrato in Tabella 18 e nelle Figure 37 e 38. Poiché la forma e la posizione del doppietto Cl 2p rimangono sostanzialmente invariate, la diminuzione osservata non può essere attribuita a fenomeni di caricamento superficiale, ma suggerisce una reale riduzione della concentrazione superficiale di cloro nella regione analizzata. Tale comportamento è riconducibile a processi di degradazione fotoindotta, in particolare alla riduzione del cloruro d'argento, che avviene a seguito della perdita di specie contenenti cloro dalla superficie e comporta la formazione di argento metallico in superficie [51]. Tale interpretazione dei risultati è supportata da studi su sistemi Ag/AgCl, nei quali sono state osservate contemporaneamente componenti attribuibili ad Ag^+ e Ag^0 , confermando la possibilità di una trasformazione parziale del cloruro d'argento in argento metallico sotto irraggiamento [52]. Questo risultato evidenzia come l'esposizione prolungata ai raggi X possa modificare la composizione superficiale dei campioni contenenti cloro, introducendo una sottostima sistematica del contenuto di tale elemento. Di conseguenza, particolare attenzione è stata posta nell'interpretazione dei rapporti atomici del cloro con gli altri elementi ottenuti per gli altri campioni analizzati nel presente lavoro.

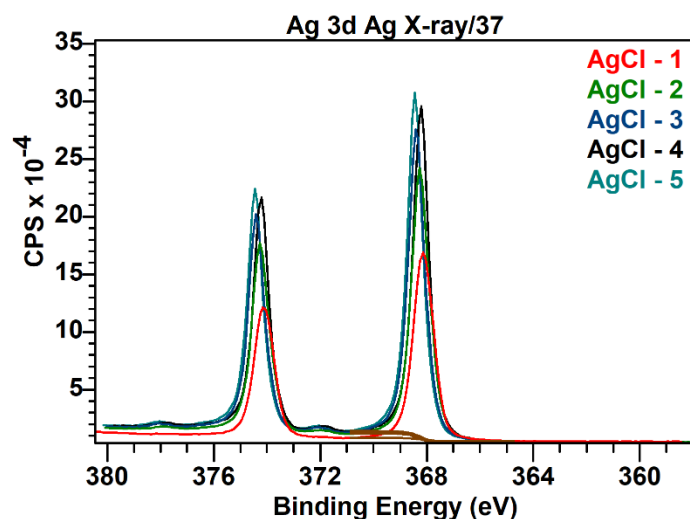


Figura 37: spettri XPS ad alta risoluzione della regione del Cl 2p del campione AgCl acquisiti progressivamente nel tempo, che ne dimostrano la progressiva diminuzione all'aumentare del tempo d'esposizione del campione ai raggi X.

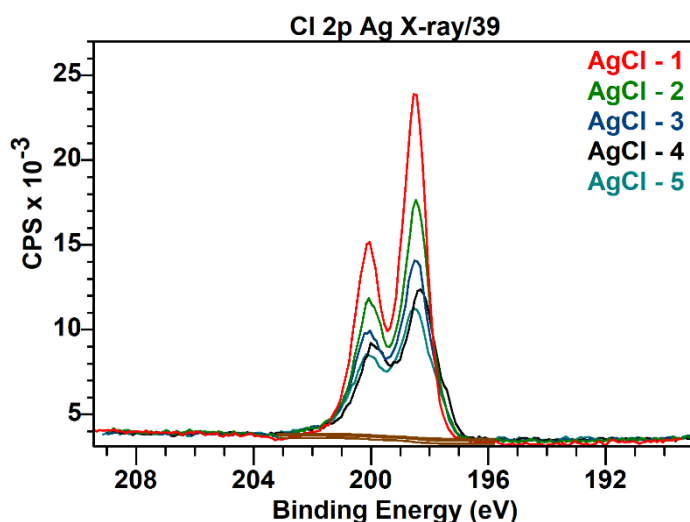


Figura 38: spettri XPS ad alta risoluzione della regione dell'Ag 3d del campione AgCl acquisiti progressivamente nel tempo, che ne dimostrano il progressivo aumento all'aumentare del tempo d'esposizione del campione ai raggi X.

Per il campione di NaCl sono state eseguite tre diverse preparazioni: deposizione del sale su foglietto di indio (replica NaCl - 1), preparazione di una pellet mediante pressa (replica NaCl - 2), e nuovamente deposizione del sale su foglietto di indio, ma con aggiunta di polvere di carbonio conduttivo Vulcan® XC-72 (replica NaCl - 3). I risultati sono illustrati in Tabella 19.

Tabella 19: risultati dell'analisi del campione di NaCl preparato nelle tre modalità sopracitate.

Campione	Cl 2p (cps)	Na 1s (cps)	Na 2s (cps)	Cl 2p %	Na 1s %	Na 2s %	Cl 2p/Na 1s	Cl 2p/Na 2s
NaCl - 1	41073	33301	41906	35,32	28,64	36,04	1,23	0,98
NaCl - 2	55753	45547	71506	32,26	26,36	41,38	1,22	0,78
NaCl - 3	25203	25158	29178	31,69	31,63	36,68	1,00	0,86

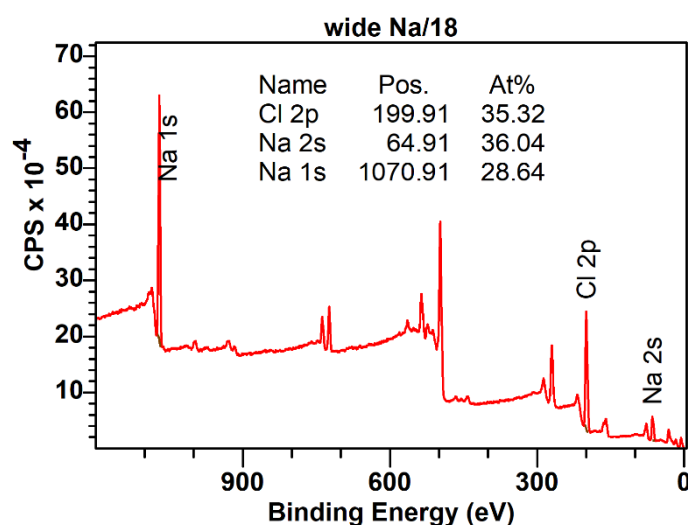


Figura 39: spettro XPS “wide scan” del campione NaCl - 1.

Gli spettri *wide scan* mostrano in tutti i casi i segnali caratteristici di NaCl: Cl 2p a 199,91 eV, Na 2s a 64,91 eV e Na 1s a 1070,91 eV. Sebbene ci siano leggere differenze tra le varie preparazioni, le percentuali atomiche ottenute dei 3 spettri sono tra loro confrontabili, indicando che la preparazione del campione non influenza in modo determinante la misura della composizione superficiale. Dai risultati invece emerge che la scelta del picco da utilizzare per la quantificazione del sodio è più rilevante, in quanto questa ha un'influenza sul rapporto con il picco Cl 2p, il segnale più intenso e adatto all'analisi quantitativa per quanto riguarda il cloro. Per il sodio, il picco Na 1s potrebbe apparire inizialmente il più indicato, essendo il picco principale; tuttavia, per l'analisi quantitativa è stato scelto il picco Na 2s. Infatti, l'intensità di un segnale XPS dipende dalla probabilità che il fotoelettrone generato all'interno del materiale raggiunga la superficie senza subire processi di scattering anelastico. Tale probabilità è descritta da una legge esponenziale analoga alla legge di Beer:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right)$$

dove I_0 è l'intensità iniziale, d la profondità di generazione del fotoelettrone, λ l'*inelastic mean free path* (IMFP), definita come la distanza media percorsa da un elettrone prima di subire un urto anelastico, e θ l'angolo di emissione rispetto alla normale alla superficie. Da questa equazione emerge che la diminuzione dell'intensità del segnale in XPS può essere causata da due fattori strettamente legati al campione, ovvero l'aumento dello spessore attraversato (d) e la riduzione del valore di IMFP (λ). Nel primo caso, l'attenuazione può essere dovuta alla presenza di uno strato superficiale di contaminazione. Nel caso del NaCl, come per molti materiali esposti all'atmosfera, la superficie viene inevitabilmente ricoperta da sottili strati di contaminanti costituiti principalmente da carbonio avventizio, acqua adsorbita e altre specie organiche. Questo strato agisce come un mezzo assorbente che i fotoelettroni devono attraversare prima di raggiungere il rivelatore. Un aumento dello spessore di tale strato comporta una riduzione esponenziale dell'intensità misurata: anche uno strato organico spesso pochi nanometri può attenuare significativamente il segnale proveniente dal materiale sottostante. Nel secondo caso, si osserva che, a parità di spessore attraversato, un valore inferiore di IMFP produce un'attenuazione più marcata del segnale, in quanto aumenta la probabilità che i fotoelettroni perdano energia prima di emergere dalla superficie, non contribuendo quindi al picco fotoelettronico, bensì al rumore di fondo [48]. L'IMFP dipende fortemente dall'energia cinetica del fotoelettrone: infatti, come mostrato in Figura 38, esso presenta un minimo per energie cinetiche comprese approssimativamente tra 50 e 100 eV e aumenta sia per energie inferiori sia, soprattutto, per energie superiori, che rappresentano l'intervallo di energie cinetiche d'interesse in XPS. Di conseguenza, i fotoelettroni con energia cinetica elevata possono attraversare distanze maggiori all'interno del materiale prima di subire scattering anelastico rispetto a quelli con energia cinetica inferiore, risultando quindi meno sensibili all'attenuazione [53].

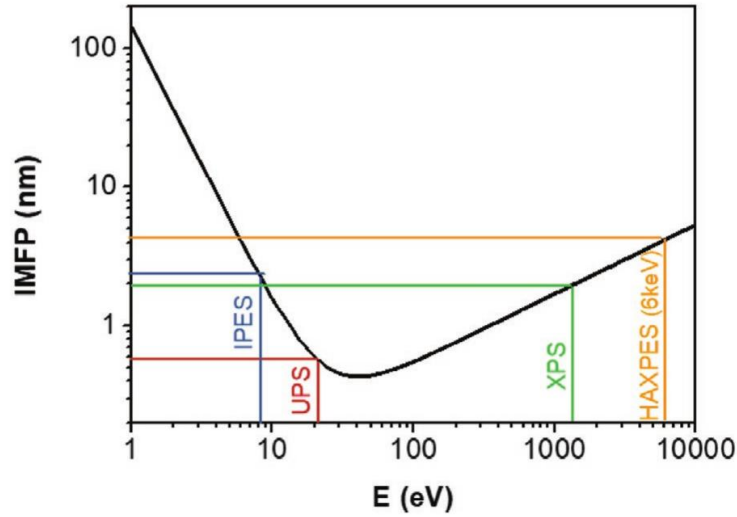


Figura 40: andamento dell'inelastic mean free path degli elettroni fotoemessi in funzione della loro energia cinetica. I valori tipici delle energie cinetiche nelle varie tecniche spettroscopiche riportate in figura sono indicati dai riquadri colorati [53].

Nel caso delle misure effettuate sul NaCl mediante sorgente Al K_{α} , si ottengono, approssimativamente, i seguenti valori di energie cinetiche (E_K) per gli elettroni dei picchi considerati:

$$E_{K(Na\ 1s)} \approx 1486,6 - 1071 \approx 415\ eV$$

$$E_{K(Cl\ 2p)} \approx 1486,6 - 200 \approx 1287\ eV$$

$$E_{K(Na\ 2s)} \approx 1486,6 - 65 \approx 1422\ eV$$

da cui si deduce che il picco Na 1s genera fotoelettroni con energia cinetica molto inferiore rispetto a quelli associati a Cl 2p e Na 2s. Per valutare quantitativamente l'effetto di attenuazione, sono stati calcolati mediante il software QUASES-IMFP-TPP2M i valori di IMFP per i tre livelli considerati, ottenendo 14,38 Å per Na 1s, 27,43 Å per Na 2s e 34,52 Å per Cl 2p in presenza di uno strato superficiale organico di composizione $C_{18}H_{34}O_2$. Assumendo uno spessore di tale strato pari a 1 nm e un angolo di emissione rispetto alla normale alla superficie pari a zero, la legge di Beer può essere semplificata:

$$I/I_0 = \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right)$$

da cui, sostituendo i valori di IMFP ottenuti dal software e convertiti in nanometri, si può osservare che il segnale Na 1s viene ridotto a circa il 50 % dell'intensità iniziale, mentre il Cl 2p mantiene circa il 75 % del segnale e il Na 2s circa il 70 %. Questo semplice esempio evidenzia come la presenza di un sottile strato organico possa determinare un'attenuazione differente dei segnali XPS, influenzando il rapporto atomico misurato. Il segnale Na 1s risulta significativamente più attenuato rispetto al Cl 2p, mentre il segnale Na 2s, essendo caratterizzato da un valore di IMFP più prossimo a quello del Cl 2p, risente in misura simile al Cl 2p di tale effetto. Per questo motivo, il rapporto ottenuto utilizzando Na 2s e Cl 2p è da considerarsi più rappresentativo della reale composizione del materiale rispetto a quello ottenuto utilizzando Na 1s e Cl 2p.

Le stesse considerazioni sono valse anche per il campione CsCl: il picco principale è quello degli elettroni provenienti dagli orbitali 3d (a circa 725 eV di energia di legame), ma per la determinazione della stechiometria è stato scelto il picco 4d (a circa 77 eV di energia di legame), più vicino nello spettro al picco del Cl 2p. Per il campione InCl₃ si sarebbe potuto utilizzare il picco In 4p (a circa 100 eV di energia di legame), ma dalle analisi non si è potuto distinguere un picco ben distinguibile dal fondo. Perciò, è stato scelto di utilizzare il picco In 3d (a circa 450 eV di energia di legame), che risulta anche essere più vicino al picco Cl 2p rispetto ai picchi principali di sodio e cesio. I risultati definitivi delle analisi sono riportati in Tabella 20. Per ogni campione, sono stati calcolati i rapporti fra elementi per ogni replica e, dopodiché, sono state calcolate le medie per ottenere i dati finali. Le tre repliche per i campioni CsCl e InCl₃ sono state preparate nelle stesse modalità del campione NaCl.

Tabella 20: analisi XPS dei sali commerciali.

Campione	Cl 2p (cps)	Na 2s (cps)	Cl 2p %	SD %	Na 2s %	SD %	Cl2p/Na2s
NaCl - 1	41073	41906	49,50	0,43	50,50	0,43	0,98
NaCl - 2	55753	71506	43,81	0,30	56,19	0,30	0,78
NaCl - 3	25203	29178	46,35	0,44	53,65	0,44	0,86
Media			46,55	0,40	53,45	0,40	0,87

Campione	Cl 2p (cps)	In 3d (cps)	Cl 2p %	SD %	In 3d %	SD %	Cl2p/In3d
InCl ₃ - 1	28091	8671	76,41	0,56	23,59	0,56	3,24
InCl ₃ - 2	23287	8323	73,67	0,23	26,33	0,23	2,80
InCl ₃ - 3	46707	15827	74,69	0,36	25,31	0,36	2,95
Media			74,93	0,36	25,07	0,36	3,00

Campione	Cl 2p (cps)	Cs 4d (cps)	Cl 2p %	SD %	Cs 4d %	SD %	Cl2p/Cs 4d
CsCl - 1	18433	21358	46,32	0,31	53,68	0,31	0,86
CsCl - 2	23880	26324	47,57	0,26	52,43	0,26	0,91
CsCl - 3	17369	21020	45,24	0,33	54,76	0,33	0,83
Media			46,38	0,30	53,62	0,30	0,87

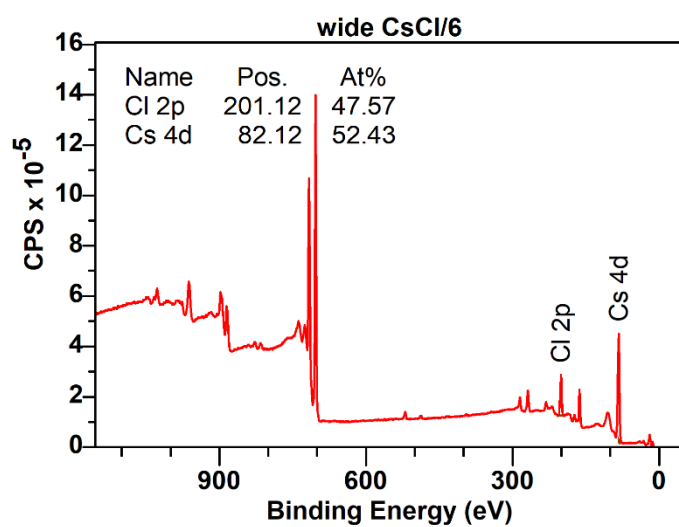


Figura 41: spettro XPS “wide scan” del campione CsCl - 2.

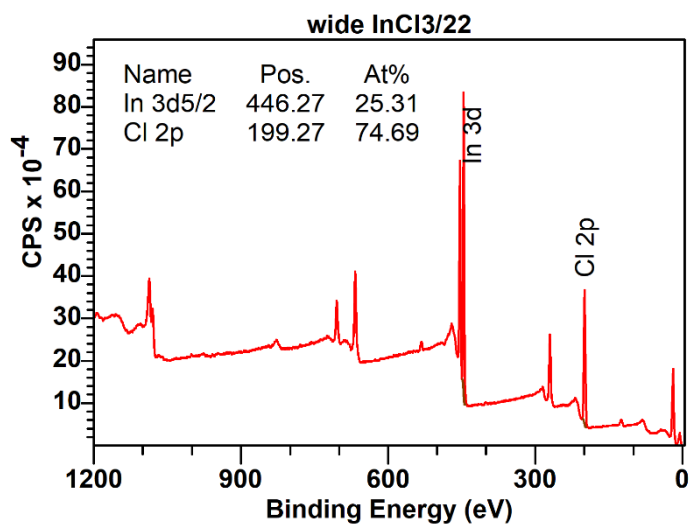


Figura 42: spettro XPS “wide scan” del campione InCl₃ - 3.

I risultati ottenuti mediante XPS per i campioni di NaCl, CsCl e InCl₃ mostrano nel complesso un buon accordo con le rispettive stechiometrie nominali e un'ottima riproducibilità tra le diverse repliche analizzate. In particolare, le misure effettuate sul NaCl e CsCl evidenziano rapporti Cl/M pari a circa 0,87, leggermente inferiori al valore teorico, mentre per InCl₃ il rapporto Cl/In risulta pari a 3,00, in perfetto accordo con la composizione attesa. Tali risultati sono coerenti con quanto osservato in precedenza nell'analisi dell'AgCl, dove era emersa una sottostima del contenuto di cloro rispetto all'altro elemento costituente il composto. La presenza di questo comportamento sia nel NaCl sia nel CsCl suggerisce che in questi campioni si verifica un processo di riduzione del metallo durante l'analisi a seguito della perdita di cloro, mentre nel caso dell'InCl₃ è stato comunque possibile ottenere una quantificazione sostanzialmente coincidente con il valore stechiometrico teorico.

Come già accennato in precedenza, un aspetto particolarmente significativo è dato dal fatto che le diverse repliche, ottenute con le differenti modalità di preparazione del campione, hanno fornito risultati tra loro molto simili, indicando che l'incertezza associata alla preparazione del campione risulta relativamente contenuta. Di conseguenza, eventuali deviazioni dai rapporti stechiometrici teorici che potrebbero verificarsi nelle successive analisi su campioni di perovskiti doppie potranno essere attribuite con maggior sicurezza a fenomeni reali, quali processi di degradazione o una composizione superficiale differente rispetto a quella nominale o a quella del *bulk*, piuttosto che all'incertezza strumentale o associata alla preparazione del campione.

Il confronto con i risultati ottenuti mediante ICP-AES evidenzia inoltre come la tecnica XPS fornisca generalmente valori più vicini alla composizione teorica e una dispersione inferiore tra le misure, risultando pertanto più accurata e precisa per la determinazione della stechiometria, sebbene relativa esclusivamente alla superficie del campione. L'ottima riproducibilità dei dati XPS ottenuti sui composti di riferimento conferma l'affidabilità della tecnica per lo studio della composizione superficiale e fornisce una solida base per l'interpretazione dei risultati ottenuti sui campioni di perovskiti doppie.

4.2.2. Analisi ICP-AES e ICP-MS di campioni di perovskiti doppie (*single crystals*)

La prima applicazione a campioni reali di perovskiti doppie del metodo ICP-AES sviluppato è stata effettuata considerando campioni di polveri microcristalline (di seguito

indicate come *single crystals*, in accordo con la nomenclatura adottata nel presente lavoro). In particolare, sono state investigate quattro diverse composizioni: $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6\text{:Mn}$ (drogato Mn) $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ e $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$.

L'obiettivo di questa fase è stato quello di valutare l'applicabilità del metodo ICP-AES alla determinazione quantitativa degli elementi costituenti le diverse perovskiti e di verificare la corrispondenza tra la i rapporti elementari sperimentali e quelli teorici.

Le analisi si sono focalizzate esclusivamente sulla quantificazione degli elementi metallici presenti nei campioni di perovskiti doppie (Cs, Na, Ag, Bi, In e Mn). Fa eccezione il campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, per il quale è stato determinato anche il cloro mediante ICP-AES. I risultati ottenuti per ciascun campione sono riportati nelle seguenti tabelle, dove vengono presentate le concentrazioni misurate degli elementi e i rapporti stechiometrici calcolati a partire dai dati sperimentali.

Tabella 21: analisi ICP-AES del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$.

$\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$			
Concentrazione (mg/g)	Bi	Cs	Na
Media	286	275	27
SD	7	12	1
RSD %	2	4	3
Concentrazione (mmoli/g)	Bi	Cs	Na
Media	1,37	2,07	1,17
SD	0,03	0,09	0,04
Rapporti	Cs/Bi	Cs/Na	Na/Bi
Misurato	1,51	1,77	0,85
SD	0,08	0,10	0,03
Teorico	2	2	1

Tabella 22: analisi ICP-AES del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6\text{:Mn}$.

$\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6\text{:Mn}$			
Concentrazione (mg/g)	Bi	Cs	Na
Media	290	312	27
SD	3	11	0,2
RSD %	1	4	< 1

Concentrazione (mmoli/g)	Bi	Cs	Na
Media	1,39	2,35	1,19
SD	0,01	0,09	0,01
Rapporti	Cs/Bi	Cs/Na	Bi/Na
Misurato	1,69	1,97	1,16
SD	0,06	0,07	0,01
Teorico	2	2	1

Tabella 23: analisi ICP-AES del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

Cs ₂ NaInCl ₆						
Concentrazione (mg/g)	Cs	In	Na	Cl		
Media	378	184	32	289		
SD	3	0,4	0,5	75		
RSD %	< 1	< 1	2	26		
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	In	Na	Cl		
Media	2,85	1,60	1,40	8,16		
SD	0,02	0,01	0,02	2,12		
Rapporti	Cs/In	Cs/Na	In/Na	Cl/Cs	Cl/In	Cl/Na
Misurato	1,78	2,04	1,15	2,9	5,1	5,9
SD	0,02	0,04	0,02	0,7	1,3	1,5
Teorico	2	2	1	3	6	6

Tabella 24: analisi ICP-AES del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$.

$\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$			
Concentrazione (mg/g)	Ag	Cs	In
Media	23	330	166
SD	4	8	1
RSD %	17	3	< 1
Concentrazione (mmoli/g)	Ag	Cs	In

Media	0,21	2,48	1,44
SD	0,04	0,06	0,01
Rapporti	Cs/Ag	Cs/In	In/Ag
Misurato	11,7	1,72	6,81
SD	2,0	0,04	1,13
Teorico	2	2	1

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, i valori di deviazione standard relativa (RSD %) sono risultati inferiori al 5 % per tutti gli elementi analizzati. Il confronto tra i rapporti molari sperimentali e quelli teorici per questa composizione evidenzia, in generale, un buon accordo con la stechiometria nominale della perovskite. Tuttavia, i rapporti Cs/Bi, Cs/Na e Na/Bi sono risultati lievemente inferiori ai rispettivi valori teorici.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6\text{:Mn}$, la precisione è risultata nuovamente soddisfacente, con valori di RSD inferiori al 5 % per tutti gli elementi analizzati. Inoltre, i dati ottenuti indicano un'accurata determinazione del rapporto Cs/Na e lievi scostamenti per i rapporti Cs/Bi e Bi/Na. Rispetto al campione precedente, si osserva un miglior accordo dei rapporti molari con i valori teorici, in particolare per il rapporto Cs/Na.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, la precisione della determinazione di Cs, Na e In è risultata elevata, con valori di RSD inferiori al 2 %, mentre la determinazione del cloro è caratterizzata da una precisione decisamente peggiore. Tale risultato è attribuibile alle già citate criticità legate alla determinazione del cloro mediante ICP-AES, tra cui la minore sensibilità delle linee di emissione disponibili e gli alti valori del bianco. Il confronto tra i rapporti molari sperimentali e quelli teorici per questa composizione mostra un buon accordo per Cs/Na e lievi scostamenti per Cs/In e In/Na. Per quanto riguarda la determinazione del cloro, i rapporti stechiometrici Cl/Cs, Cl/In e Cl/Na sono risultati in buon accordo con i valori teorici, sebbene l'incertezza associata al rapporto sia molto elevata in confronto a quelle dei rapporti tra gli altri elementi. Nel complesso, questi risultati ottenuti confermano che il metodo sviluppato, nonostante tutte le problematiche associate alla determinazione del cloro, consente la determinazione dei rapporti del cloro nella campione di perovskite doppia, fornendo valori coerenti con la stechiometria attesa del materiale, ma con un'elevata variabilità sperimentale, come osservato anche nelle analisi preliminari sulle soluzioni dei sali commerciali.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, la precisione è risultata soddisfacente per Cs e In, ma non per Ag. Il rapporto Cs/In determinato sperimentalmente è risultato vicino al valore teorico, mentre i rapporti relativi all'argento mostrano deviazioni molto marcate rispetto ai valori attesi. Questi risultati evidenziano una significativa sottostima della

concentrazione di argento rispetto alla composizione nominale prevista per la struttura $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$, che può essere attribuita alla procedura di preparazione del campione. Infatti, la dissoluzione con acqua regia porta alla precipitazione di AgCl ($K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C), con conseguente sottostima analitica. Per questo motivo è stata effettuata una ricerca bibliografica finalizzata all'individuazione di una procedura alternativa di preparazione per i campioni contenenti argento. Le procedure individuate prevedevano l'eliminazione dell'acido cloridrico dalla miscela di digestione e l'utilizzo di una combinazione di acido nitrico e perossido di idrogeno. Sulla base di tali indicazioni è stata sviluppata una procedura basata sull'impiego di HNO_3 e H_2O_2 , seguita dall'aggiunta di ammoniaca per aumentare la solubilità dell'argento mediante la formazione di complessi amminici solubili. Tuttavia, anche in queste condizioni è stata osservata la persistenza di una sospensione finemente dispersa all'interno del campione, che non ha consentito l'ottenimento di una soluzione completamente limpida e quindi idonea all'analisi ICP-AES. Analogamente, le successive prove di solubilizzazione effettuate mediante semplice dispersione del campione in acqua non hanno permesso di ottenere una soluzione limpida analizzabile. Pertanto, non è stato possibile sviluppare una procedura alternativa sufficientemente efficace per la quantificazione dell'argento nel campione $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$.

Al fine di effettuare il confronto tra le informazioni sulla stechiometria ottenute mediante ICP-AES e quelle ricavate dalle analisi XPS, nonché di valutare eventuali differenze rispetto ai corrispondenti campioni nanostrutturati, sono state selezionate due delle composizioni precedentemente investigate: $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ e $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$. La scelta di queste composizioni è stata dettata dalla buona riproducibilità delle analisi ICP-AES, commentate in precedenza, e dall'assenza delle problematiche di preparazione del campione riscontrate per le perovskiti contenenti argento. Sono stati quindi sintetizzati dei nuovi campioni *single crystals* delle due composizioni e sono stati quindi sottoposti a una nuova serie di determinazioni ICP-AES, andando a quantificare sia gli elementi metallici, sia il cloro per entrambe le stechiometrie. I risultati sono riportati in Tabella 25 e 26.

Tabella 25: analisi ICP-AES del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$				
Concentrazione (mg/g)	Cs	Na	In	Cl
Media	335	30	191	670
SD	102	2	4	149
RSD %	30	8	1,9	22

Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Na	In	Cl		
Media	2,5	1,3	1,7	18,9		
SD	0,8	0,1	0,1	4,2		
Rapporto	Cs/Na	Cs/In	In/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/In
Misurato	1,9	1,5	1,2	7,5	14,3	11,4
SD	0,6	0,5	0,1	2,8	3,4	2,5
Teorico	2	2	1	3	6	6

Tabella 26: analisi ICP-AES del campione di perovskite doppia di composizione $Cs_2NaBiCl_6$.

Cs ₂ NaBiCl ₆						
Concentrazione (mg/g)	Cs	Na	Bi	Cl		
Media	334	26	217	414		
SD	114	2	81	137		
RSD %	34	8	37	33		
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Na	Bi	Cl		
Media	2,52	1,15	1,04	11,7		
SD	0,86	0,10	0,39	3,9		
Rapporto	Cs/Na	Cs/Bi	Bi/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/Bi
Misurato	2,2	2,4	0,9	4,6	10,2	11,2
SD	0,8	1,2	0,3	2,2	3,5	5,6
Teorico	2	2	1	3	6	6

Per il campione $Cs_2NaInCl_6$, la precisione è risultata inferiore rispetto a quanto osservato nelle precedenti analisi, con una maggiore variabilità sperimentale, in particolare per gli elementi alcalini, mentre l'indio ha mantenuto una precisione analitica più elevata. Il confronto tra i rapporti molari sperimentali e quelli teorici evidenzia un buon accordo per il rapporto Cs/Na, mentre i rapporti che coinvolgono mostrano una moderata deviazione rispetto alla stechiometria nominale. Per quanto riguarda il cloro, i rapporti stechiometrici presentano una variabilità elevata e, pur mostrando uno scostamento rispetto ai valori teorici, tale differenza deve essere interpretata tenendo conto dell'incertezza sperimentale associata alla sua determinazione.

Per il campione $Cs_2NaBiCl_6$, la precisione è risultata inferiore rispetto a quella ottenuta nelle precedenti analisi ICP-AES, evidenziando una maggiore dispersione sperimentale per gli elementi analizzati. Il confronto tra i rapporti molari sperimentali e

quelli teorici mostra un buon accordo complessivo con la stechiometria nominale del materiale: i rapporti che coinvolgono il cesio risultano solo lievemente superiori ai valori teorici, mentre il rapporto Bi/Na è sostanzialmente in accordo con il valore atteso. Il rapporto Cl/Cs appare moderatamente superiore al valore teorico, mentre i rapporti Cl/Na e Cl/Bi risultano maggiori rispetto ai valori attesi. Tuttavia, anche in questo caso le ampie deviazioni standard associate a tali rapporti indicano una significativa dispersione sperimentale, che limita la rilevanza delle differenze osservate rispetto ai valori teorici.

Per questi motivi, come fatto in precedenza per le soluzioni saline, anche su questi campioni è stato applicato il metodo ICP-MS per l'analisi del cloro. I risultati ottenuti, riportati nelle Tabelle 27 e 28, sono stati quindi rapportati a quelli derivanti dalle precedenti determinazioni ICP-AES per gli elementi metallici, al fine di valutare l'effetto della diversa metodologia analitica sulla stechiometria calcolata.

Tabella 27: analisi ICP-AES (Cs, Na, In) e ICP-MS (Cl) del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$						
Concentrazione (mg/g)	Cs	Na	In	Cl		
Media	335	30	191	676		
SD	102	2	4	96		
RSD %	30	8	1,9	14		
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Na	In	Cl		
Media	2,5	1,3	1,7	19,1		
SD	0,8	0,1	0,1	2,7		
Rapporto	Cs/Na	Cs/In	In/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/In
Misurato	1,90	1,52	1,25	7,6	14,4	11,5
SD	0,6	0,5	0,1	2,5	2,4	1,6
Teorico	2	2	1	3	6	6

Tabella 28: analisi ICP-AES (Cs, Na, In) e ICP-MS (Cl) del campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$.

$\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$				
Concentrazione (mg/g)	Cs	Na	Bi	Cl
Media	334	26	217	414
SD	114	2	81	212
RSD %	34	8	37	48

Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Na	Bi	Cl		
Media	2,52	1,15	1,04	12,5		
SD	0,86	0,10	0,39	6,0		
Rapporto	Cs/Na	Cs/Bi	Bi/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/Bi
Misurato	2,19	2,42	0,91	5,0	10,91	12,03
SD	0,8	1,2	0,3	2,9	5,3	7,3
Teorico	2	2	1	3	6	6

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, il confronto tra i risultati ottenuti mediante ICP-AES e ICP-MS evidenzia un buon accordo nella determinazione del contenuto di cloro, con concentrazioni medie sostanzialmente coincidenti. L'analisi mediante ICP-MS ha inoltre fornito una minore incertezza associata alla misura. I rapporti molari che coinvolgono il cloro risultano coerenti con quelli ottenuti mediante ICP-AES e confermano una sovrastima del contenuto di cloro rispetto ai valori teorici attesi dalla stechiometria nominale della perovskite.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, il confronto tra le due tecniche mostra risultati sostanzialmente concordi per la determinazione del contenuto di cloro. Sebbene l'analisi mediante ICP-MS evidenzi una lieve differenza nel valore medio determinato, essa è accompagnata da una maggiore variabilità sperimentale rispetto all'ICP-AES. Analogamente, i rapporti molari che coinvolgono il cloro risultano in buon accordo con quelli ottenuti mediante ICP-AES e confermano una sovrastima del contenuto di cloro rispetto ai valori teorici. Tuttavia, l'elevata incertezza associata alle misure limita la significatività delle differenze osservate tra le due tecniche analitiche.

Nel complesso, il confronto tra le due tecniche evidenzia una buona concordanza nei valori medi di concentrazione del cloro per entrambe le composizioni investigate. L'utilizzo dell'ICP-MS non modifica in maniera sostanziale la stechiometria calcolata, ma fornisce una determinazione alternativa del cloro che conferma le tendenze osservate mediante ICP-AES e costituisce il riferimento utilizzato per il successivo confronto con i risultati ottenuti dalle analisi XPS.

4.2.3. Confronto fra XPS, ICP-AES e ICP-MS (*single crystals*)

Le perovskiti doppie *single crystals* selezionate in precedenza per questo studio, ovvero $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ e $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, sono state analizzate mediante XPS al fine di

determinarne la composizione superficiale e quindi consentire il confronto con le misure ICP-AES e ICP-MS. Per ciascun campione sono state acquisite le regioni *wide scan* e *high resolution* relative agli elementi costituenti il materiale: per la quantificazione, sono stati selezionati i livelli fotoelettronici ritenuti più appropriati sulla base delle considerazioni discusse in precedenza riguardanti l'attenuazione del segnale.

In particolare, per il campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ sono stati utilizzati i segnali Cl 2p, In 3d, Na 2s e Cs 4d. Il picco Cl 2p è stato scelto in quanto principale segnale del cloro, mentre per l'indio è stato utilizzato il livello In 3d, in quanto è il picco principale e poiché presenta un'energia cinetica dei fotoelettroni maggiormente confrontabile con quella del Cl 2p. Analogamente, per il cesio è stato preferito il livello Cs 4d al livello Cs 3d e per il sodio è stato preferito il livello Na 2s al livello Na 1s. L'analisi della regione spettrale contenente il Cs 4d ha evidenziato una parziale sovrapposizione con il segnale In 4p. Per evitare errori nella quantificazione, è stato pertanto eseguito un *fitting* della regione ad alta risoluzione (illustrato in Figura 43), che consiste nel separare il segnale nelle diverse componenti. Siccome il segnale Cs 4d è costituito da un doppietto formato dalle componenti $4d_{5/2}$ e $4d_{3/2}$, originate dallo *splitting* energetico del livello 4d dovuto all'accoppiamento spin-orbita., il segnale Cs 4d è stato descritto mediante due componenti, mentre sono state introdotte componenti aggiuntive per descrivere i contributi di Na 2s, che cade nella regione del Cs 4d, e In 4p. La procedura di ottimizzazione del *fit* è stata effettuata mediante l'algoritmo Monte Carlo, implementato nel software CasaXPS. In questo modo è stato possibile separare quantitativamente i contributi dei diversi livelli elettronici e determinare l'area effettivamente attribuibile al Cs 4d senza interferenze dovute alla presenza del picco In 4p. Le componenti sono state successivamente utilizzate per il calcolo delle concentrazioni atomiche. Per gli altri elementi non sono state riscontrate sovrapposizioni significative e la quantificazione è stata eseguita direttamente a partire dalle rispettive regioni ad alta risoluzione.

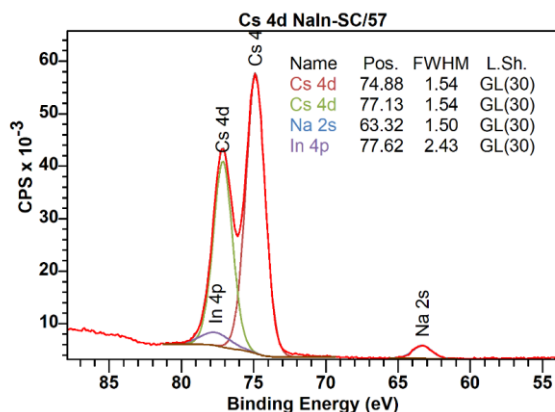


Figura 43: spettro XPS ad alta risoluzione della regione Cs 4d e Na 2s del campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ che mostra la risoluzione dell'interferenza dell'indio sul segnale del cesio.

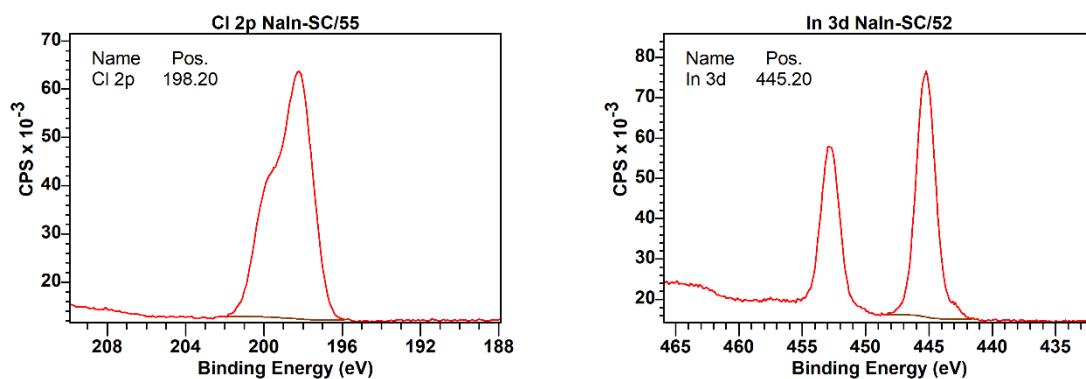


Figura 44: spettri XPS ad alta risoluzione delle regioni Cl 2p e In 3d del campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

Nel caso dei campioni $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, sono stati utilizzati i segnali Cl 2p, Na 2s, Cs 4d e Bi 4d, consentendo una quantificazione affidabile senza la necessità di procedure di *fitting*. I risultati di entrambe le analisi XPS sono illustrati in Tabella 29 e 30.

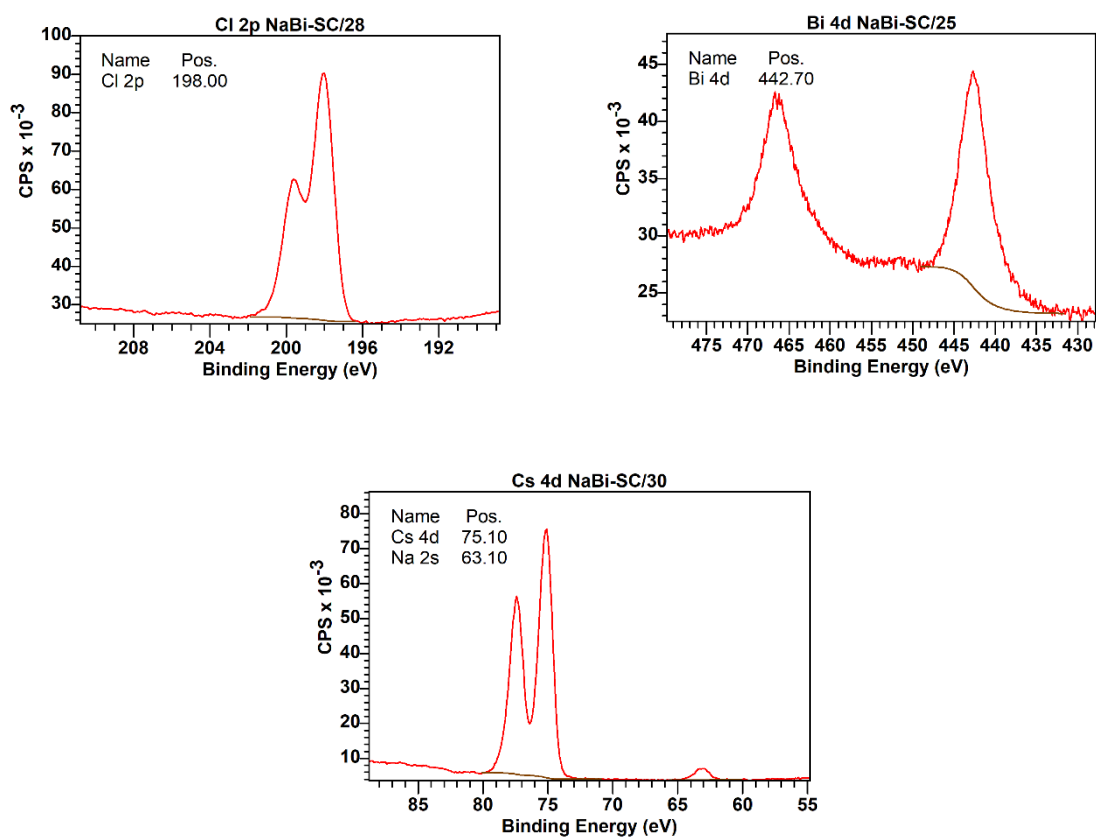


Figura 45: spettri XPS ad alta risoluzione delle regioni Cl 2p, Bi 4d, Cs 4d e Na 2s del campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$.

Tabella 29: risultati delle analisi XPS sul campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

Cs ₂ NaInCl ₆						
	Cl 2p	Cs 4d	In 3d	Na 2s		
Intensità (cps)	48122	19910	8669	8064		
	Cl 2p %	Cs 4d %	In 3d %	Na 2s %		
Percentuali atomiche superficiali	56,77	23,49	10,23	9,51		
SD %	0,057	0,91	0,057	1,35		
Rapporti	Cs/In	Cs/Na	In/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/In
Misurato	2,30	2,47	1,07	2,42	5,97	5,55
Teorico	2	2	1	3	6	6

Tabella 30: risultati delle analisi XPS sul campione di perovskite doppia di composizione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$.

Cs ₂ NaBiCl ₆						
	Bi 4d	Cl 2p	Cs 4d	Na 2s		
Intensità (cps)	11101	49514	22083	10098		
	Bi 4d %	Cl 2p %	Cs 4d %	Na 2s %		
Percentuali atomiche superficiali	11,96	53,36	23,80	10,88		
SD %	0,192	0,221	0,108	0,288		
Rapporti	Cs/Bi	Cs/Na	Bi/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/Bi
Misurato	1,99	2,19	1,10	2,24	4,90	4,46
Teorico	2	2	1	3	6	6

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, i rapporti tra i cationi sono quindi molto vicini a quelli teorici previsti dalla formula, che richiede un rapporto Cs:Na:Bi pari a 2:1:1. In particolare, il rapporto Cs/Bi coincide praticamente con il valore teorico, mentre i rapporti Cs/Na e Bi/Na mostrano soltanto modeste deviazioni. Anche il contenuto di cloro risulta sostanzialmente coerente con la composizione attesa, sebbene i rapporti sperimentali risultino leggermente inferiori ai valori teorici. Tale comportamento è in linea con quanto osservato in precedenza nei composti di riferimento contenenti cloro, nei quali era emersa una lieve sottostima sistematica del contenuto di questo elemento nelle misure XPS.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, anche in questo caso il rapporto In/Na è molto vicino al valore teorico unitario previsto dalla stechiometria del composto, mentre i rapporti Cs/In e Cs/Na risultano leggermente superiore al valore atteso. Il contenuto di cloro appare nuovamente inferiore a quello teorico, sebbene lo scostamento sia relativamente contenuto in confronto all'altro campione. In particolare, il rapporto Cl/Na risulta in accordo con il valore teorico, suggerendo che l'eventuale sottostima di cloro sia maggiormente limitata in questo campione.

Nel complesso, entrambi i campioni mostrano in generale una buona corrispondenza con la stechiometria nominale e non evidenziano deviazioni tali da suggerire significative segregazioni superficiali o importanti fenomeni di decomposizione. Le leggere discrepanze osservate riguardano principalmente il contenuto di cloro, che risultano coerenti con il comportamento già osservato nei composti di riferimento, e dei rapporti del cesio con gli altri cationi nel campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$. Nel caso del cloro, tali differenze possono però essere ragionevolmente attribuite agli effetti del bombardamento con raggi X del campione per un tempo prolungato, mentre per il cesio questi discostamenti dal valore teorico sembrano suggerire una limitata alterazione della superficie del materiale. Nel complesso, i risultati indicano che la composizione superficiale delle due perovskiti è sostanzialmente conservata e vicina a quella prevista dalle rispettive formule nominali.

I risultati ottenuti tramite XPS sono stati confrontati con quelli ricavati dalle analisi ICP-AES e ICP-MS. Il confronto tra i dati consente di verificare l'eventuale presenza di differenze composizionali tra *bulk* e superficie.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, il confronto tra i rapporti atomici degli elementi metallici ottenuti mediante XPS e ICP evidenzia una sostanziale concordanza riguardo alla stechiometria complessiva del sistema, pur mostrando alcune differenze nella distribuzione relativa degli elementi metallici. I dati XPS forniscono valori di $\text{Cs/In} = 2,30$, $\text{Cs/Na} = 2,47$ e $\text{In/Na} = 1,07$, indicando una lieve sovrastima del contenuto superficiale di cesio rispetto ai valori teorici, che potrebbe essere dovuto ad un eccesso reale di cesio sulla superficie; il rapporto tra indio e sodio, invece, risulta sostanzialmente corretto. Al contrario, i risultati ICP mostrano una leggera sottostima del cesio rispetto agli altri metalli, come evidenziato dai rapporti $\text{Cs/In} = 1,52$ e $\text{Cs/Na} = 1,90$, mentre il rapporto $\text{In/Na} = 1,25$ risulta moderatamente superiore al valore teorico ma comunque compatibile, entro l'incertezza sperimentale, sia con la composizione nominale sia con quanto osservato mediante XPS. Nel complesso, entrambe le tecniche confermano una buona corrispondenza con la stechiometria attesa della perovskite. I rapporti che coinvolgono il cloro mostrano un accordo soddisfacente: i valori XPS di $\text{Cl/Cs} = 2,42$, $\text{Cl/Na} = 5,97$ e $\text{Cl/In} = 5,55$ risultano infatti molto più vicini ai valori teorici (3, 6 e 6)

rispetto a quelli ricavati dalle analisi ICP, nelle quali era stata osservata una marcata sovrastima del contenuto di cloro (Tabella 25 e 27). I risultati XPS, pertanto, sembrano suggerire che la superficie del campione presenti una composizione più prossima a quella nominale rispetto a quanto indicato dalla determinazione del cloro effettuate mediante ICP-MS.

Per il campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$, i rapporti metallici ottenuti mediante XPS ($\text{Cs/Bi} = 1,99$, $\text{Cs/Na} = 2,19$ e $\text{Bi/Na} = 1,10$) confermano anch'essi una composizione molto vicina a quella teorica e abbastanza in accordo con i risultati ICP. Diversamente da quanto osservato per il campione contenente indio, i rapporti relativi al cloro risultano inferiori sia ai valori teorici sia a quelli ottenuti mediante ICP. In particolare, i valori XPS di $\text{Cl/Cs} = 2,24$, $\text{Cl/Na} = 4,90$ e $\text{Cl/Bi} = 4,46$ indicano una lieve carenza superficiale di cloro, mentre le analisi ICP avevano evidenziato una sovrastima del contenuto di questo elemento ($\text{Cl/Cs} = 4,97$, $\text{Cl/Na} = 10,91$ e $\text{Cl/Bi} = 12,03$). Tale differenza sembra suggerire che la distribuzione del cloro non sia omogenea tra superficie e *bulk*.

Nel complesso, il confronto tra XPS e le tecniche ICP mostra una discreta concordanza per quanto riguarda i rapporti tra gli elementi metallici in entrambi i campioni, confermando la corretta stechiometria delle doppie perovskiti sintetizzate. Le principali differenze riguardano invece il cloro: le analisi ICP tendono a fornire valori superiori a quelli teorici, mentre i risultati XPS evidenziano una composizione superficiale più vicina alla stechiometria nominale nel caso del campione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ e una moderata sottostima superficiale di cloro nel caso del campione $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$. Queste osservazioni indicano che la valutazione della composizione del cloro dipende significativamente dalla tecnica utilizzata e dalla relativa incertezza associata, più che dalle reali variazioni nella composizione superficiale.

4.2.4. Analisi ICP-AES di un campione di nanocristalli di perovskite doppia (*nanocubes*)

Siccome per la stechiometria $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ la sintesi di un composto nanostrutturato, dopo varie prove, non è stata ottenuta, è stato analizzato un solo campione in forma nano (*nanocubes*) di stechiometria $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

Per i nanocubi di composizione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ sono state effettuate misure ICP-AES al fine di valutarne la composizione elementare e confrontarla con quella del corrispondente campione *single crystals*. I dati ottenuti evidenziano una dispersione

sperimentale elevatissima tra le repliche analizzate, che si riflette nei rapporti sperimentali, come illustrato in Tabella 31.

Tabella 31: analisi ICP-AES dei campioni di nanocubi di composizione $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$			
Concentrazione (mg/g)	Cs	Na	In
Media	50	3	77
SD	50	2	36
RSD %	101	79	47
Concentrazione (mmoli/g)	Cs	Na	In
Media	0,38	0,14	0,67
SD	0,38	0,11	0,31
Rapporto	Cs/Na	Cs/In	In/Na
Misurato	2,74	0,56	4,88
SD	3,5	0,6	4,5
Teorico	2	2	1

Le significative deviazioni dalla stechiometria nominale osservate nei nanocubi e gli elevati valori delle deviazioni standard non sono attribuibili esclusivamente alla misura ICP-AES, ma devono essere interpretate alla luce delle criticità associate alla preparazione del campione. A differenza dei campioni di polveri microcristalline, i nanocubi erano inizialmente dispersi in sospensione colloidale e il materiale destinato all'analisi è stato recuperato mediante evaporazione del solvente e successiva risospensione del residuo nella miscela di digestione. Tale procedura non ha permesso un trasferimento quantitativo del campione, poiché la maggior parte del materiale rimane fortemente aderente alle pareti del *vial* anche dopo l'essiccamento, e di conseguenza la massa di campione analizzata è stata minore rispetto alle altre analisi. Si può ipotizzare che questo comportamento sia correlato alla presenza dei ligandi organici impiegati durante la sintesi dei nanocristalli. In letteratura è riportato che la chimica superficiale delle perovskiti nanocristalline è altamente dinamica e soggetta a continui processi di adsorbimento, desorbimento e riorganizzazione dei ligandi superficiali. Di conseguenza, operazioni quali lavaggio, evaporazione del solvente, essiccamento e successiva risospensione possono modificare la quantità di materiale effettivamente recuperato e favorire fenomeni di aggregazione delle nanoparticelle [54]. Nel caso specifico dei campioni analizzati, non si può pertanto escludere che il recupero del materiale dopo

evaporazione del solvente sia avvenuto in modo anche parzialmente selettivo relativamente ai vari elementi.

4.2.5. Analisi XPS di un campione di nanocristalli di perovskite doppia (*nanocubes*)

I risultati XPS ottenuti per il campione di nanocubi $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$ (illustrati in Tabella 32) mostrano una composizione superficiale complessivamente compatibile con quella teoricamente attesa. In particolare, il confronto tra i rapporti molari sperimentali e quelli teorici mostra un buon accordo con la stechiometria nominale della perovskite, sebbene si osservi una lieve sovrastima del contenuto di cesio rispetto agli altri cationi.

Anche i rapporti molari che coinvolgono il cloro risultano complessivamente coerenti con i valori teorici. In particolare, i rapporti rispetto a sodio e indio mostrano un buon accordo con la stechiometria nominale, mentre il rapporto Cl/Cs risulta leggermente inferiore al valore atteso, in accordo con la lieve sovrastima del cesio già evidenziata dai rapporti tra i cationi. Nel complesso, i risultati XPS confermano che la composizione superficiale del materiale è sostanzialmente compatibile con quella nominale.

Nel complesso, quindi, l'analisi XPS suggerisce che il campione presenti una composizione superficiale prossima a quella teorica del composto, confermando una buona corrispondenza stechiometrica, almeno entro i limiti della tecnica e considerando la natura superficiale della misura.

Non è stato invece presentato il confronto con la tecnica ICP-AES né con i valori di cloro ottenuti tramite analisi ICP-MS, poiché per tali misure sono state riscontrate incertezze troppo elevate. Di conseguenza, un confronto quantitativo diretto sarebbe risultato poco significativo. In questo caso, l'XPS ha invece mostrato la possibilità di ottenere rapporti stechiometrici vicini alla composizione teorica, risultando quindi una tecnica utile per valutare la composizione del campione.

Tabella 32: analisi XPS del campione di nanocubi $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$.

	$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$			
	Cl 2p	Cs 4d	In 3d	Na 2s
Intensità (cps)	30604	11620	4652	4794

	Cl 2p %	Cs 4d %	In 3d %	Na 2s %		
Percentuali atomiche superficiali	59,23	22,49	9,00	9,28		
SD %	0,074	0,88	0,074	1,63		
Rapporti	Cs/In	Cs/Na	In/Na	Cl/Cs	Cl/Na	Cl/In
Misurato	2,50	2,42	0,97	2,63	6,38	6,58
Teorico	2	2	1	3	6	6

Conclusioni

Il presente lavoro di tesi è stato svolto con l'obiettivo di sviluppare e ottimizzare metodologie analitiche basate sulle tecniche ICP-AES, ICP-MS e XPS per la determinazione della composizione elementare e della stechiometria di perovskiti doppie a base alogenuro. In una fase iniziale, l'attività era stata concepita principalmente per l'analisi di nanocristalli perovskitici, con l'intento di sviluppare procedure applicabili a questa particolare classe di materiali. Tuttavia, a causa delle difficoltà sperimentali riscontrate e dei limiti legati alla preparazione e alla disponibilità dei campioni, non è stato possibile applicare le metodologie sviluppate ai nanocristalli. Di conseguenza, il lavoro si è concentrato prevalentemente sui campioni in forma di polveri microcristalline, alle quali sono stati applicati i metodi analitici sviluppati.

I risultati ottenuti hanno evidenziato sia le potenzialità, sia i limiti delle tecniche analitiche impiegate. L'ICP-AES ha permesso la determinazione complessivamente soddisfacente della maggior parte degli elementi costituenti le perovskiti, confermandosi una tecnica versatile e adatta all'analisi multielementare. La determinazione del cloro si è confermata problematica, sia utilizzando ICP-AES che ICP-MS, anche se quest'ultima ha fornito risultati incoraggianti sui sali commerciali.

Tra le tecniche studiate, l'XPS ha fornito nel complesso i risultati più coerenti ai valori teorici dei rapporti elementari nei campioni. Tuttavia, occorre ricordare che tale tecnica fornisce informazioni esclusivamente sulla composizione superficiale del materiale, che non necessariamente coincide con quella del *bulk*. Per questo motivo, i dati ottenuti mediante XPS devono essere considerati come complementari a quelli derivanti dalle tecniche ICP, piuttosto che come una loro diretta sostituzione.

Nel complesso, pur non avendo raggiunto completamente tutti gli obiettivi inizialmente prefissati, il lavoro ha consentito di sviluppare procedure analitiche applicabili allo studio delle perovskiti doppie a base alogenuro e di evidenziare le principali problematiche associate alla determinazione della loro stechiometria, in particolare per quanto riguarda il contenuto di cloro. I risultati ottenuti costituiscono pertanto una base utile per eventuali sviluppi futuri, orientati al miglioramento dei metodi analitici e all'estensione delle stesse ai campioni nanocristallini.

Bibliografia

- [1] I. Allegretta, R. Giannelli, R. Grisorio, G. P. Suranna, e R. Terzano, «Chemical analysis of cesium lead-halide perovskite nanocrystals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy», *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 164, p. 105750, feb. 2020, doi: 10.1016/j.sab.2019.105750.
- [2] G. I. Bebeshko e Yu. A. Karpov, «Current methods of determination of chlorine in inorganic substances (Overview)», *Inorg. Mater.*, vol. 48, fasc. 15, pp. 1341–1348, dic. 2012, doi: 10.1134/S002016851214004X.
- [3] P. C. Gillemot, A. Kretschmer, R. Grimmig, U. E. A. Fittschen, e S. Witzleben, «Assessing the hyphenation of ion chromatography with optical emission spectrometry for trace analysis of oxyhalide bromine and chlorine species», *Anal. Chim. Acta*, vol. 1362, p. 344185, ago. 2025, doi: 10.1016/j.aca.2025.344185.
- [4] Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università degli Studi di Genova, «Chimica Analitica degli Elementi in Tracce», chimica.unige.it. Consultato: 30 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://chimica.unige.it/en/ricerca/gruppi-ricerca/CAET>
- [5] Istituto Italiano di Tecnologia, «Storia», iit.it. Consultato: 30 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.iit.it/it/la-nostra-ricerca>
- [6] Istituto Italiano di Tecnologia, «CCT-Morego», iit.it. Consultato: 30 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.iit.it/it/cct-morego>
- [7] Istituto Italiano di Tecnologia, «La nostra ricerca», iit.it. Consultato: 30 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://www.iit.it/it/la-nostra-ricerca>
- [8] Istituto Italiano di Tecnologia, «Materials Characterization Facility», mcf.iit.it. Consultato: 30 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://mcf.iit.it/>
- [9] Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università degli Studi di Genova, «Chimica Fisica dei Materiali e dei Processi», chimica.unige.it. Consultato: 30 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://chimica.unige.it/ricerca/gruppi-ricerca/materiali-modellazioni-applicazioni-energetiche-ambientali-diagnostica>
- [10] F. Tayari, S. S. Teixeira, M. P. F. Graca, e K. I. Nassar, «A Comprehensive Review of Recent Advances in Perovskite Materials: Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties», *Inorganics*, vol. 13, fasc. 3, p. 67, feb. 2025, doi: 10.3390/inorganics13030067.
- [11] E. K. Mahmoud, A. A. Farghali, S. I. El-dek, e M. Taha, «Structural stabilities, mechanical and thermodynamic properties of chalcogenide perovskite ABS3

- (A = Li, Na, K, Rb, Cs; B = Si, Ge, Sn) from first-principles study», *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 137, fasc. 9, p. 1006, set. 2022, doi: 10.1140/epjp/s13360-022-03211-7.
- [12] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, e K. Zhu, «Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys», *Chem. Mater.*, vol. 28, fasc. 1, pp. 284–292, gen. 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [13] S. D. Stranks e H. J. Snaith, «Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices», *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, fasc. 5, pp. 391–402, mag. 2015, doi: 10.1038/nnano.2015.90.
- [14] Q. A. Akkerman *et al.*, «Tuning the Optical Properties of Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals by Anion Exchange Reactions», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, fasc. 32, pp. 10276–10281, ago. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b05602.
- [15] M. Green, A. Ho-Baillie, e H. Snaith, «The emergence of perovskite solar cells», *Nat. Photonics*, vol. 8, lug. 2014, doi: 10.1038/NPHOTON.2014.134.
- [16] S. Aftab, G. Koyyada, M. A. Assiri, N. Rubab, e J. H. Kim, «Perovskite nanocrystals: Synthesis, stability, and technological applications», *J. Alloys Compd.*, vol. 1024, p. 180302, apr. 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2025.180302.
- [17] M. Grätzel, «The light and shade of perovskite solar cells», *Nat. Mater.*, vol. 13, fasc. 9, pp. 838–842, set. 2014, doi: 10.1038/nmat4065.
- [18] A. Walsh, D. O. Scanlon, S. Chen, X. G. Gong, e S.-H. Wei, «Self-Regulation Mechanism for Charged Point Defects in Hybrid Halide Perovskites», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, fasc. 6, pp. 1791–1794, 2015, doi: 10.1002/anie.201409740.
- [19] G. Niu, X. Guo, e L. Wang, «Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells», *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, fasc. 17, pp. 8970–8980, apr. 2015, doi: 10.1039/C4TA04994B.
- [20] W. Li, T. Mi, T. Tian, M. Yang, e H. Pang, «Mitigating Lead Toxicity in Halide Perovskite Solar Cells: Strategies for Sustainable Development», *Inorganics*, vol. 13, fasc. 4, p. 123, apr. 2025, doi: 10.3390/inorganics13040123.
- [21] S. Ghosh, H. Shankar, e P. Kar, «Recent developments of lead-free halide double perovskites: a new superstar in the optoelectronic field», *Mater. Adv.*, vol. 3, fasc. 9, pp. 3742–3765, mag. 2022, doi: 10.1039/D2MA00071G.
- [22] D. O. Obada *et al.*, «Lead-Free Double Perovskites: A Review of the Structural, Optoelectronic, Mechanical, and Thermoelectric Properties Derived from First-Principles Calculations, and Materials Design Applicable for Pedagogical Purposes», *Crystals*, vol. 14, fasc. 1, p. 86, gen. 2024, doi: 10.3390/cryst14010086.

- [23] E. Meyer, D. Mutukwa, N. Zingwe, e R. Taziwa, «Lead-Free Halide Double Perovskites: A Review of the Structural, Optical, and Stability Properties as Well as Their Viability to Replace Lead Halide Perovskites», *Metals*, vol. 8, fasc. 9, p. 667, set. 2018, doi: 10.3390/met8090667.
- [24] R. Jindal, A. Tripathi, C. Mohan, A. Garg, e R. S. Varma, «Lead-free halide double perovskites for sustainable environmental applications», *Chem. Phys. Impact*, vol. 9, p. 100770, dic. 2024, doi: 10.1016/j.chphi.2024.100770.
- [25] A. Dey *et al.*, «State of the Art and Prospects for Halide Perovskite Nanocrystals», *ACS Nano*, vol. 15, fasc. 7, pp. 10775–10981, lug. 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c08903.
- [26] M. Ibáñez *et al.*, «Prospects of Nanoscience with Nanocrystals: 2025 Edition», *ACS Nano*, vol. 19, fasc. 36, pp. 31969–32051, set. 2025, doi: 10.1021/acsnano.5c07838.
- [27] J. Shamsi, A. S. Urban, M. Imran, L. De Trizio, e L. Manna, «Metal Halide Perovskite Nanocrystals: Synthesis, Post-Synthesis Modifications, and Their Optical Properties», *Chem. Rev.*, vol. 119, fasc. 5, pp. 3296–3348, mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00644.
- [28] L. Protesescu *et al.*, «Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites (CsPbX_3 , X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut», *Nano Lett.*, vol. 15, fasc. 6, pp. 3692–3696, giu. 2015, doi: 10.1021/nl5048779.
- [29] S. C. Wilschefske e M. R. Baxter, «Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects», *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 40, fasc. 3, pp. 115–133, ago. 2019, doi: 10.33176/AACB-19-00024.
- [30] F. Locardi *et al.*, «Colloidal Synthesis of Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ and Mn-Doped $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ Nanocrystals», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, fasc. 40, pp. 12989–12995, ott. 2018, doi: 10.1021/jacs.8b07983.
- [31] A. G. Shard, «Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS», *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, fasc. 4, p. 041201, lug. 2020, doi: 10.1116/1.5141395.
- [32] M. Grotti, *Metodi spettroscopici per l'analisi elementare*. EdiSES Edizioni S.r.l., 2022.
- [33] J. F. Watts e J. Wolstenholme, «Electron Spectroscopy», in *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, pp. 1–18. doi: 10.1002/9781119417651.ch1.

- [34] J. F. Watts e J. Wolstenholme, «The Electron Spectrum», in *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, pp. 69–96. doi: 10.1002/9781119417651.ch3.
- [35] J. F. Watts e J. Wolstenholme, «Electron Spectrometer Design», in *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, 2019, pp. 19–67. doi: 10.1002/9781119417651.ch2.
- [36] W. Yi *et al.*, «Characteristic features of new electron-multiplying channels in a field emission display», *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 19, fasc. 6, pp. 2247–2251, nov. 2001, doi: 10.1116/1.1420206.
- [37] Q. Fan *et al.*, «Lead-Free Halide Perovskite Nanocrystals: Crystal Structures, Synthesis, Stabilities, and Optical Properties», *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, fasc. 3, pp. 1030–1046, gen. 2020, doi: 10.1002/anie.201904862.
- [38] «MARS 6 - Microwave Digestion System», cem.com. Consultato: 17 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://cem.com/mars-6>
- [39] «Microwave Digestion System Vessels», cem.com. Consultato: 17 aprile 2026. [Online]. Disponibile su: <https://cem.com/mars-6-vessels>
- [40] B. Benedetti, V. Caponigro, e F. Ardini, «Experimental Design Step by Step: A Practical Guide for Beginners», *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 52, fasc. 5, pp. 1015–1028, lug. 2022, doi: 10.1080/10408347.2020.1848517.
- [41] R. Leardi, «Experimental design in chemistry: A tutorial», *Anal. Chim. Acta*, vol. 652, fasc. 1–2, pp. 161–172, ott. 2009, doi: 10.1016/j.aca.2009.06.015.
- [42] I. Veza, M. Spraggon, I. M. R. Fattah, e M. Idris, «Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition», *Results Eng.*, vol. 18, p. 101213, giu. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2023.101213.
- [43] P. Wu, X. Wu, X. Hou, C. Young, e B. Jones, «Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet Region», *Appl. Spectrosc. Rev. - APPL SPECTROSC REV*, vol. 44, pp. 507–533, nov. 2009, doi: 10.1080/05704920903069398.
- [44] T. Jacksier e R. Barnes, «Atomic Emission of Chlorine: Spectra from 200 to 900 nm by Sealed Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy», *Appl. Spectrosc. - APPL SPECTROSC*, vol. 48, pp. 382–386, mar. 1994, doi: 10.1366/0003702944028164.
- [45] M. Chtaib e J.-P. Schmit, «Negative-ion mode in inductively coupled plasma mass spectrometry», *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 3, fasc. 2, p. 315, 1988, doi: 10.1039/ja9880300315.

- [46] A. Raab, H. Badiei, e J. Feldmann, «How are negative ions in an ICPMS formed?», *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 40, fasc. 7, pp. 1689–1699, 2025, doi: 10.1039/D4JA00433G.
- [47] B. Vincent Crist, «XPS guide for insulators: Electron flood gun operation and optimization, surface charging, controlled charging, differential charging, useful FWHMs, problems and solutions, and advice», *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 42, fasc. 3, p. 032803, apr. 2024, doi: 10.1116/6.0003439.
- [48] I. S. Gilmore e J. C. Vickerman, A c. di, *Surface analysis: the principal techniques*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009. doi: 10.1002/9780470721582.
- [49] «NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database». Consultato: 20 giugno 2026. [Online]. Disponibile su: <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Cl/PE>
- [50] D. R. Baer *et al.*, «XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples», *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, fasc. 3, p. 031204, mag. 2020, doi: 10.1116/6.0000057.
- [51] Ş. Süzer, «XPS Investigation of X-Ray-Induced Reduction of Metal Ions», *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, fasc. 11, pp. 1716–1718, nov. 2000, doi: 10.1366/0003702001948772.
- [52] N. Zhao, X. Fei, X. Cheng, e J. Yang, «Synthesis of silver/silver chloride/graphene oxide composite and its surface-enhanced Raman scattering activity and self-cleaning property», *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 242, p. 012002, set. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/242/1/012002.
- [53] S. Béchu, M. Ralaarisoa, A. Etcheberry, e P. Schulz, «Photoemission Spectroscopy Characterization of Halide Perovskites», *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, fasc. 26, p. 1904007, lug. 2020, doi: 10.1002/aenm.201904007.
- [54] F. Haydous, J. M. Gardner, e U. B. Cappel, «The impact of ligands on the synthesis and application of metal halide perovskite nanocrystals», *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, fasc. 41, pp. 23419–23443, ott. 2021, doi: 10.1039/D1TA05242J.

Appendici

Appendice 1

Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	Modalità	Pendenza (cps/ppm)	Intercetta (cps)	R ²	LOD (ppm)	LOQ (ppm)
Fe	234,349	Assiale	5341,41	-7,20	1,0000	0,015	0,045
Fe	234,349	Radiale	4,43	-0,18	0,9998	0,041	0,125
Fe	238,204	Assiale	14369,92	-44,78	1,0000	0,011	0,034
Fe	238,204	Radiale	13,17	-0,09	0,9999	0,023	0,070
Fe	239,562	Assiale	14976,87	-60,75	1,0000	0,013	0,039
Fe	239,562	Radiale	14,55	-0,53	1,0000	0,011	0,032
Fe	240,488	Assiale	5876,16	-12,65	1,0000	0,012	0,036
Fe	240,488	Radiale	5,55	0,71	0,9949	0,193	0,586
Fe	259,940	Assiale	19664,49	-47,37	1,0000	0,012	0,035
Fe	259,940	Radiale	23,82	0,95	0,9999	0,023	0,069
Mg	279,553	Assiale	836662,69	2359,71	1,0000	0,006	0,020
Mg	279,553	Radiale	1472,66	0,88	1,0000	0,001	0,003
Mg	280,270	Assiale	396132,13	184,32	1,0000	0,002	0,006
Mg	280,270	Radiale	683,56	1,37	1,0000	0,000	0,001
Mg	285,213	Assiale	70678,39	118,90	1,0000	0,002	0,008
Mg	285,213	Radiale	77,60	-0,25	1,0000	0,001	0,002
Mg	293,654	Assiale	2057,85	-24,58	1,0000	0,002	0,006
Mg	293,654	Radiale	3,10	-0,75	0,9809	0,380	1,151
Mg	383,829	Assiale	11500,31	-120,28	1,0000	0,000	0,000
Mg	383,829	Radiale	21,58	-5,65	0,9991	0,083	0,252
Co	228,616	Assiale	6033,42	0,35	1,0000	0,001	0,003
Co	228,616	Radiale	4,95	-0,03	0,9997	0,041	0,124
Co	230,786	Assiale	9545,10	3,65	1,0000	0,000	0,001
Co	230,786	Radiale	8,65	-0,07	0,9999	0,026	0,078
Co	231,160	Assiale	8355,10	0,50	1,0000	0,001	0,005
Co	231,160	Radiale	7,45	0,09	0,9998	0,035	0,105
Co	237,862	Assiale	6384,92	-7,84	1,0000	0,002	0,005
Co	237,862	Radiale	5,65	0,51	0,9999	0,026	0,077
Co	238,892	Assiale	9714,85	1,66	1,0000	0,001	0,003
Co	238,892	Radiale	8,99	-0,21	0,9991	0,077	0,234
Zn	202,548	Assiale	15582,85	104,57	1,0000	0,011	0,033
Zn	202,548	Radiale	4,41	0,25	0,9997	0,042	0,127
Zn	206,200	Assiale	8391,33	54,06	1,0000	0,010	0,029
Zn	206,200	Radiale	2,95	0,16	0,9998	0,035	0,105
Zn	213,856	Assiale	22593,63	147,92	1,0000	0,010	0,031
Zn	213,856	Radiale	10,64	-0,06	0,9998	0,040	0,121
Zn	334,502	Assiale	1736,68	58,17	1,0000	0,012	0,035
Zn	334,502	Radiale	3,72	1,10	0,9555	0,554	1,678
Zn	481,053	Assiale	3355,89	112,87	1,0000	0,007	0,021
Zn	481,053	Radiale	15,27	2,71	1,0000	0,009	0,029
Au	197,819	Assiale	3,65	-6,36	1,0000	0,013	0,041
Au	197,819	Radiale	-0,095	-0,02	-0,9927	--	--
Au	201,200	Assiale	418,47	0,86	1,0000	0,002	0,007
Au	201,200	Radiale	0,14	-0,12	0,9992	0,071	0,214
Au	208,209	Assiale	1201,67	-1,62	1,0000	0,004	0,012
Au	208,209	Radiale	0,53	0,02	0,9992	0,073	0,222
Au	242,795	Assiale	4304,62	-6,43	1,0000	0,003	0,009

Au	242,795	Radiale	4,25	-0,70	0,9999	0,019	0,058
Au	267,595	Assiale	3969,96	-11,73	1,0000	0,003	0,009
Au	267,595	Radiale	4,65	-0,07	0,9902	0,253	0,766
Pb	182,205	Assiale	344,22	0,64	1,0000	0,002	0,006
Pb	182,205	Radiale	-0,02065	-0,02993	-0,9880	--	--
Pb	216,999	Assiale	299,03	1,42	1,0000	0,001	0,002
Pb	216,999	Radiale	0,01	0,27	0,0942	18,964	57,468
Pb	220,353	Assiale	2262,95	-1,61	1,0000	0,004	0,011
Pb	220,353	Radiale	0,89	0,01	0,9993	0,067	0,204
Pb	261,418	Assiale	840,16	28,80	1,0000	0,002	0,007
Pb	261,418	Radiale	0,22	0,22	0,8993	0,872	2,642
Pb	283,306	Assiale	1182,93	33,86	1,0000	0,000	0,001
Pb	283,306	Radiale	0,93	0,44	0,9926	0,220	0,667
Sn	189,989	Assiale	788,56	-3,90	1,0000	0,016	0,048
Sn	189,989	Radiale	0,06	0,04	0,9698	0,451	1,368
Sn	226,891	Assiale	274,34	-5,38	0,9999	0,024	0,073
Sn	226,891	Radiale	0,19	0,12	0,9858	0,305	0,926
Sn	235,484	Assiale	332,77	0,35	1,0000	0,012	0,036
Sn	235,484	Radiale	0,10	0,70	0,4493	3,567	10,808
Sn	242,949	Assiale	543,74	-12,13	1,0000	0,008	0,024
Sn	242,949	Radiale	0,01	-0,80	0,0293	61,093	185,132
Sn	283,999	Assiale	1542,81	-4,57	1,0000	0,015	0,046
Sn	283,999	Radiale	0,96	-0,04	0,9433	0,631	1,913
Ag	224,641	Assiale	447,92	9,87	1,0000	0,004	0,012
Ag	224,641	Radiale	0,27	0,09	0,9883	0,277	0,840
Ag	243,779	Assiale	216,48	24,71	1,0000	0,007	0,021
Ag	243,779	Radiale	-0,20	0,74	-0,9525	--	--
Ag	328,068	Assiale	30860,39	215,93	1,0000	0,000	0,001
Ag	328,068	Radiale	46,89	5,24	0,9998	0,033	0,101
Ag	338,289	Assiale	19171,70	33,07	1,0000	0,001	0,004
Ag	338,289	Radiale	31,23	0,29	0,9997	0,045	0,138
Bi	190,241	Assiale	136,54	0,73	0,9984	0,100	0,304
Bi	190,241	Radiale	0,12	0,06	0,5051	3,065	9,286
Bi	206,170	Assiale	37,05	4,96	0,9993	0,067	0,203
Bi	206,170	Radiale	-0,08	-0,12	-0,8331	--	--
Bi	222,825	Assiale	150,70	-1,28	0,9983	0,104	0,316
Bi	222,825	Radiale	-0,16	-0,05	-0,7199	--	--
Bi	223,061	Assiale	777,38	-26,41	0,9986	0,096	0,291
Bi	223,061	Radiale	0,12	0,09	0,7185	1,736	5,260
Bi	306,772	Assiale	1650,34	1925,74	0,9982	0,108	0,326
Bi	306,772	Radiale	2,31	11,45	0,9423	0,637	1,930
Cs	455,531	Assiale	9,73	355,04	0,8054	1,320	4,000
Cs	455,531	Radiale	-2,25	15,25	-0,9603	--	--
Cs	460,379	Assiale	5,00	668,51	0,3352	5,040	15,274
Cs	460,379	Radiale	-2,607	31,11	-0,9064	--	--
Cs	672,328	Assiale	53,05	3615,21	0,9998	0,040	0,121
Cs	672,328	Radiale	-1,37	164,67	-0,1897	--	--
In	230,606	Assiale	916,16	-6,11	1,0000	0,015	0,045
In	230,606	Radiale	0,40	-0,07	0,9919	0,229	0,694
In	303,936	Assiale	1610,16	-52,26	1,0000	0,017	0,053
In	303,936	Radiale	1,11	-1,18	0,9596	0,526	1,593
In	325,609	Assiale	1851,35	-20,54	1,0000	0,017	0,051
In	325,609	Radiale	3,93	-2,70	0,9608	0,518	1,568
In	451,131	Assiale	--	--	--	--	--
In	451,131	Radiale	15,50	-997,68	0,9845	0,319	0,968
Li	323,263	Assiale	123,13	15,68	0,9987	0,093	0,281
Li	323,263	Radiale	0,11	0,45	0,1051	16,970	51,425
Li	460,286	Assiale	371,15	264,49	1,0000	0,002	0,005

Li	460,286	Radiale	1,48	9,40	0,9301	0,708	2,146
Li	610,362	Assiale	26269,72	-3228,46	1,0000	0,006	0,017
Li	610,362	Radiale	54,60	-129,07	0,9999	0,023	0,071
Li	670,784	Assiale	703739,86	-2076,78	1,0000	0,010	0,032
Li	670,784	Radiale	677,85	-0,85	1,0000	0,005	0,014
Na	330,237	Assiale	139,16	132,36	0,9996	0,052	0,158
Na	330,237	Radiale	2,26	1,44	0,6301	2,210	6,697
Na	568,820	Assiale	251,28	725,58	0,9985	0,097	0,293
Na	568,820	Radiale	-2,97	51,72	-0,6372	--	--
Na	588,995	Assiale	337375,56	-18935,56	1,0000	--	--
Na	588,995	Radiale	398,96	-525,55	1,0000	0,001	0,002
Na	589,592	Assiale	185683,83	-39,70	1,0000	0,006	0,018
Na	589,592	Radiale	208,89	-2,35	1,0000	0,015	0,045
Na	818,326	Assiale	2250,79	16,61	1,0000	0,003	0,008
Na	818,326	Radiale	11,06	-11,33	0,7771	1,453	4,402
Ni	216,556	Assiale	2519,17	-7,06	1,0000	0,001	0,004
Ni	216,556	Radiale	0,90	-0,04	0,9838	0,327	0,991
Ni	221,647	Assiale	7050,59	-17,88	1,0000	0,001	0,004
Ni	221,647	Radiale	3,49	0,08	0,9991	0,077	0,234
Ni	230,300	Assiale	2161,73	9,16	1,0000	0,001	0,004
Ni	230,300	Radiale	1,41	0,13	0,9992	0,071	0,216
Ni	231,604	Assiale	6402,19	-8,54	1,0000	0,002	0,007
Ni	231,604	Radiale	4,91	1,09	1,0000	0,013	0,039
Ni	341,476	Assiale	4895,58	143,19	1,0000	0,001	0,003
Ni	341,476	Radiale	7,88	2,35	0,9883	0,277	0,839
As	189,042	Assiale	497,71	-1,18	1,0000	0,011	0,034
As	189,042	Radiale	0,12	0,05	0,9925	0,220	0,668
As	193,759	Assiale	595,87	-1,81	1,0000	0,005	0,016
As	193,759	Radiale	0,05	0,09	0,1567	11,302	34,249
As	197,262	Assiale	418,02	-1,08	1,0000	0,009	0,028
As	197,262	Radiale	0,09	0,09	0,8908	0,915	2,772
As	228,812	Assiale	484,95	6,31	1,0000	0,008	0,023
As	228,812	Radiale	0,54	0,07	0,9779	0,384	1,162
As	449,423	Assiale	5,99	188,66	0,8701	1,016	3,078
As	449,423	Radiale	-1,95	8,62	-0,9893	--	--
Cu	213,598	Assiale	6982,01	3,64	1,0000	0,001	0,002
Cu	213,598	Radiale	3,18	0,06	1,0000	0,004	0,012
Cu	219,958	Assiale	841,12	-7,58	1,0000	0,002	0,007
Cu	219,958	Radiale	0,35	0,00	0,8897	0,920	2,789
Cu	224,700	Assiale	5312,70	1,93	1,0000	0,001	0,003
Cu	224,700	Radiale	3,54	0,14	0,9994	0,063	0,191
Cu	324,754	Assiale	51154,79	110,20	1,0000	0,001	0,002
Cu	324,754	Radiale	80,39	1,28	1,0000	0,002	0,006
Cu	327,396	Assiale	17235,80	-26,14	1,0000	0,001	0,002
Cu	327,396	Radiale	26,32	-0,66	0,9990	0,080	0,243
Ga	287,424	Assiale	1659,03	-32,69	1,0000	0,003	0,008
Ga	287,424	Radiale	2,20	-1,91	0,9723	0,431	1,306
Ga	294,364	Assiale	3241,63	37,75	1,0000	0,004	0,012
Ga	294,364	Radiale	3,57	1,13	0,9985	0,099	0,301
Ga	403,298	Assiale	5210,36	1525,87	1,0000	0,002	0,007
Ga	403,298	Radiale	9,87	48,48	0,9798	0,366	1,108
Ga	417,206	Assiale	15396,56	-95,31	1,0000	0,002	0,005
Ga	417,206	Radiale	21,55	-4,30	1,0000	0,016	0,048
Mn	257,610	Assiale	159953,28	-84,93	1,0000	0,002	0,007
Mn	257,610	Radiale	158,84	-0,14	1,0000	0,005	0,014
Mn	259,373	Assiale	107430,69	-79,45	1,0000	0,003	0,008
Mn	259,373	Radiale	108,33	-0,49	1,0000	0,005	0,015
Mn	260,569	Assiale	28598,17	-40,92	1,0000	0,005	0,016

Mn	260,569	Radiale	29,75	-0,26	0,9997	0,044	0,133
Mn	293,306	Assiale	16387,84	-18,38	1,0000	0,001	0,003
Mn	293,306	Radiale	23,25	-0,05	1,0000	0,017	0,053
Mn	294,920	Assiale	34733,80	-9,03	1,0000	0,001	0,003
Mn	294,920	Radiale	50,25	0,19	1,0000	0,003	0,009
Sb	206,833	Assiale	814,27	-13,99	0,9994	0,060	0,181
Sb	206,833	Radiale	0,20	0,11	0,9327	0,694	2,102
Sb	217,581	Assiale	1104,07	-20,00	0,9994	0,061	0,185
Sb	217,581	Radiale	0,40	0,03	0,9937	0,202	0,612
Sb	231,147	Assiale	976,50	-26,34	0,9994	0,063	0,191
Sb	231,147	Radiale	0,54	-0,16	0,9999	0,022	0,067
Sb	252,852	Assiale	318,38	-0,91	0,9992	0,073	0,221
Sb	252,852	Radiale	1,20	-0,61	0,9424	0,636	1,928
Sb	259,805	Assiale	579,59	-1,78	0,9995	0,056	0,171
Sb	259,805	Radiale	0,78	-0,14	0,7791	1,443	4,373
Si	212,412	Assiale	1594,22	9,99	1,0000	0,000	0,001
Si	212,412	Radiale	0,71	-0,01	0,9866	0,297	0,899
Si	250,690	Assiale	926,19	13,21	1,0000	0,010	0,029
Si	250,690	Radiale	0,37	-0,48	0,6957	1,852	5,612
Si	251,611	Assiale	6307,77	8,56	1,0000	0,001	0,004
Si	251,611	Radiale	6,98	-0,15	0,9923	0,224	0,680
Si	252,851	Assiale	1525,39	6,13	1,0000	0,002	0,005
Si	252,851	Radiale	1,95	-0,16	0,9950	0,179	0,544
Si	288,158	Assiale	4013,50	130,88	1,0000	0,003	0,010
Si	288,158	Radiale	6,59	0,76	0,9915	0,236	0,714
Sr	215,284	Assiale	5889,81	2,84	1,0000	0,001	0,002
Sr	215,284	Radiale	1,87	-0,02	0,9966	0,149	0,450
Sr	216,596	Assiale	8550,54	1,71	1,0000	0,000	0,001
Sr	216,596	Radiale	2,99	-0,16	1,0000	0,011	0,035
Sr	346,446	Assiale	19791,09	46,74	1,0000	0,000	0,001
Sr	346,446	Radiale	33,00	0,80	0,9999	0,030	0,090
Sr	407,771	Assiale	2052672,93	5749,40	1,0000	0,009	0,029
Sr	407,771	Radiale	3831,68	4,72	1,0000	0,002	0,005
Sr	421,552	Assiale	1435289,92	1915,62	1,0000	0,004	0,013
Sr	421,552	Radiale	2719,89	3,34	1,0000	0,000	0,001
Al	167,079	Assiale	51,15	0,83	1,0000	0,002	0,007
Al	167,079	Radiale	0,027	0,40	0,2832	6,073	18,404
Al	236,705	Assiale	271,18	2,16	0,9999	0,028	0,086
Al	236,705	Radiale	-0,01	0,00	-0,0189	--	--
Al	237,312	Assiale	695,84	11,47	0,9999	0,028	0,086
Al	237,312	Radiale	-0,27	0,19	-0,5178	--	--
Al	308,215	Assiale	4700,06	116,00	0,9999	0,026	0,077
Al	308,215	Radiale	6,11	-1,23	0,9986	0,096	0,291
Al	394,401	Assiale	9036,72	83,79	0,9999	0,026	0,078
Al	394,401	Radiale	11,76	-1,00	0,9970	0,139	0,422
B	182,591	Assiale	1323,98	1,77	1,0000	0,001	0,004
B	182,591	Radiale	-0,11	0,40	-0,9953	--	--
B	208,893	Assiale	665,28	0,66	1,0000	0,001	0,004
B	208,893	Radiale	0,35	-0,04	0,9979	0,117	0,353
B	208,959	Assiale	2614,99	5,40	1,0000	0,000	0,000
B	208,959	Radiale	1,49	0,04	0,9986	0,095	0,288
B	249,678	Assiale	7987,27	22,00	1,0000	0,001	0,004
B	249,678	Radiale	14,28	0,56	1,0000	0,014	0,042
B	249,773	Assiale	16828,87	15,94	1,0000	0,002	0,007
B	249,773	Radiale	29,77	-0,08	1,0000	0,005	0,015
Ca	315,887	Assiale	20549,07	450,20	1,0000	0,014	0,042
Ca	315,887	Radiale	32,02	-1,64	0,9999	0,018	0,055
Ca	317,933	Assiale	32431,67	1568,32	1,0000	0,010	0,029

Ca	317,933	Radiale	49,36	1,42	1,0000	0,004	0,011
Ca	370,603	Assiale	9316,53	430,76	1,0000	0,013	0,039
Ca	370,603	Radiale	19,05	0,26	0,9994	0,063	0,192
Ca	373,690	Assiale	15715,45	832,34	1,0000	0,011	0,035
Ca	373,690	Radiale	30,81	7,41	0,9996	0,051	0,155
Ca	393,366	Assiale	3155270,33	184480,88	0,9999	0,025	0,076
Ca	393,366	Radiale	6248,07	326,46	1,0000	0,016	0,047
Cd	214,438	Assiale	34639,13	21,34	1,0000	0,002	0,007
Cd	214,438	Radiale	14,36	0,00	1,0000	0,007	0,020
Cd	226,502	Assiale	33985,60	-1,88	1,0000	0,000	0,001
Cd	226,502	Radiale	23,38	0,06	1,0000	0,007	0,023
Cd	228,802	Assiale	13278,95	13,69	1,0000	0,001	0,005
Cd	228,802	Radiale	8,80	0,05	1,0000	0,011	0,032
Cd	326,106	Assiale	291,36	15,30	1,0000	0,002	0,006
Cd	326,106	Radiale	0,28	-0,01	0,5950	2,423	7,341
Cd	361,051	Assiale	1117,30	17,37	1,0000	0,013	0,040
Cd	361,051	Radiale	2,31	0,13	0,8611	1,059	3,209
S	180,731	Assiale	372,46	5,92	1,0000	0,005	0,016
S	180,731	Radiale	0,04	0,74	0,9318	0,698	2,116
S	182,034	Assiale	252,62	4,08	1,0000	0,007	0,022
S	182,034	Radiale	0,00	0,47	-0,0175	--	--
S	182,624	Assiale	107,28	-1,06	1,0000	0,010	0,030
S	182,624	Radiale	-0,095	-0,06	-0,9914	--	--
W	207,911	Assiale	2106,79	-46,46	0,9991	0,078	0,235
W	207,911	Radiale	0,50	0,16	0,9976	0,125	0,377
W	209,475	Assiale	1385,00	-35,49	0,9990	0,078	0,238
W	209,475	Radiale	0,44	-0,15	0,9991	0,075	0,227
W	209,860	Assiale	735,05	-17,21	0,9991	0,076	0,231
W	209,860	Radiale	0,07	-0,02	0,4705	3,364	10,193
W	224,875	Assiale	1983,42	-38,78	0,9991	0,078	0,235
W	224,875	Radiale	0,89	0,09	0,9900	0,255	0,773
W	239,709	Assiale	2220,87	-35,85	0,9990	0,081	0,245
W	239,709	Radiale	1,09	0,71	0,9512	0,582	1,764