

**Scuola di Scienze  
Dipartimento di Fisica e Astronomia  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica**

# **Realizzazione di un impianto di magnetron sputtering per la deposizione di film sottili**

**Relatore:  
Prof. LUCA PASQUINI**

**Presentata da:  
MATTEO BISCHI**

Anno Accademico 2016/2017



- Che cosa si brucerà al posto del carbone?

- L'acqua

- L'acqua! L'acqua per scaldare i battelli a vapore e le locomotive?! L'acqua per scaldare ... l'acqua?!

- Sì, ma l'acqua decomposta nei suoi elementi costitutivi dall'elettricità, che sarà allora una forza potente e maneggevole. Sì; io sono convinto che un giorno l'idrogeno e l'ossigeno utilizzati simultaneamente o separatamente, forniranno una sorgente di calore e di luce inesauribile e d'una tale intensità quale il carbone non seppe mai dare. Un giorno, le stive dei battelli e i tender delle locomotive invece che di carbone saranno carichi di questi due gas compressi, che bruceranno nelle caldaie con un'enorme potenza calorifica. Niente paura, dunque; finché la terra sarà abitata, essa basterà ai bisogni dei suoi abitanti che non mancheranno mai né di luce né di calore così come non mancheranno dei prodotti dei tre regni della natura. Quando i giacimenti di carbone saranno finiti, si riscalderà e ci si riscalderà con l'acqua. L'acqua, ecco il carbone dell'avvenire.

- Mi piacerebbe vederlo – disse il marinaio.

- Sei nato troppo presto – gli fece Nab.

**Jules Verne – L'isola misteriosa – 1874 [1]**



# Indice:

<b>Abstract.....</b>	<b>7</b>
<b>Ringraziamenti.....</b>	<b>8</b>
<b>1. Introduzione.....</b>	<b>9</b>
1.1. Fonti energetiche fossili .....	9
1.2. Cambiamenti climatici.....	11
1.3. Fonti energetiche non fossili.....	13
<b>2. L'idrogeno e la cella fotoelettrochimica .....</b>	<b>15</b>
2.1. Economia dell'idrogeno .....	15
2.2. Cella fotoelettrochimica.....	17
2.3. Separazione di carica ed incurvamento delle bande .....	18
2.4. Giunzione semiconduttore/liquido in una PEC.....	20
2.5. PEC sotto illuminazione.....	23
2.6. Calcolo dell'efficienza di conversione .....	24
2.7. Scelta dei materiali per la realizzazione degli elettrodi .....	25
2.8. Dall'utilizzo di biossido di Titanio (TiO <sub>2</sub> ) alle eterostrutture .....	26
<b>3. Film sottili per la realizzazione di fotoelettrodi .....</b>	<b>30</b>
3.1. Evaporazione tramite cannone elettronico .....	31
3.2. Sputtering.....	32
<b>4. Apparato di sputtering realizzato in laboratorio.....</b>	<b>39</b>
4.1. Camera da vuoto.....	39
4.2. Pompe da vuoto: turbo molecolare, scroll, a membrana .....	40
4.3. Porta-substrato .....	43
4.4. Catodo e target .....	44
4.5. Sensori di pressione .....	46
4.5.1. Sensore Pirani/catodo freddo: Pfeiffer Compact Full Range Gauge .....	46
4.5.2. Sensore capacitivo: MKS absolute Baratron.....	47
4.6. Regolatore di flusso: MKS GE50A per Argon.....	48
4.7. Sistema di acquisizione .....	49
4.8. Ricostruzione della camera tramite il software SketchUp.....	52
<b>5. Setup sperimentali per le deposizioni di film sottili .....</b>	<b>55</b>
5.1. Depositioni mediante magnetron sputtering in RF .....	55
5.2. Deposizione mediante cannone elettronico.....	57

<b>6. Apparati e tecniche di misura</b> .....	<b>59</b>
6.1. Microscopio a scansione elettronica (SEM).....	59
6.2. Microscopio a forza atomica (AFM).....	62
6.3. Apparato per le misure fotoelettrochimiche.....	65
<b>7. Analisi dati</b> .....	<b>71</b>
7.1. Analisi degli spessori depositati mediante SEM.....	71
7.2. Analisi morfologica tramite AFM.....	74
7.3. Spettri di fotocorrente.....	75
7.4. Misure fotoelettrochimiche.....	77
7.5. Analisi della diffrazione di raggi X (XRD).....	81
<b>8. Conclusioni</b> .....	<b>85</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>87</b>

## Abstract

Questo lavoro di tesi è articolato in due parti. Lo scopo della prima è la realizzazione di un impianto di *magnetron sputtering*, partendo da una camera da vuoto ed assemblando vari componenti: pompe da vuoto, un porta-substrato, due catodi con i rispettivi *target* ed impianti di raffreddamento, due sensori di pressione, un regolatore di flusso di gas in ingresso, un sistema di acquisizione dati interfacciato al PC tramite un programma in ambiente *LabVIEW*. L'intero apparato è stato inoltre disegnato tramite software *SketchUp* per osservarlo in 3D e poterne misurare le caratteristiche interne. Lo scopo della seconda parte è di testare il funzionamento del macchinario depositando una serie di film sottili di biossido di titanio (con diversi spessori) su dei vetri già ricoperti da uno strato conduttivo di ITO (ossido di indio-stagno). Il biossido di titanio ( $TiO_2$ ) è un materiale noto in letteratura per la realizzazione di fotoanodi. Gli elettrodi prodotti in laboratorio tramite *sputtering* sono stati successivamente testati utilizzando una cella fotoelettrochimica, immergendo i fotoanodi in una soluzione elettrolitica ed illuminandoli tramite una lampada allo xenon per simulare l'esposizione alla luce solare. Altri elettrodi dello stesso materiale sono stati depositati tramite cannone elettronico per confrontarne le efficienze con quelli prodotti tramite *sputtering*. L'obiettivo è un buon assorbimento della luce incidente da parte degli elettrodi, la produzione di fotocorrente e la conseguente scissione delle molecole d'acqua della soluzione elettrolitica, al fine di produrre idrogeno evitando emissioni di anidride carbonica in atmosfera (a differenza dei metodi attualmente in uso).

# Ringraziamenti

Desidero ricordare coloro che mi hanno aiutato nella stesura della tesi con suggerimenti, critiche ed osservazioni:

Innanzitutto il prof. Luca Pasquini, relatore di questa tesi, per le conoscenze trasmesse, la disponibilità e la precisione dimostratemi durante tutto il periodo di sperimentazione e di stesura.

Un sentito ringraziamento al dottor Filippo Maria Giorgi per l'aiuto e le competenze che mi ha fornito per tutto ciò che riguarda le componenti elettroniche e di programmazione.

Un ringraziamento speciale va a Raffaele Berti che con pazienza e simpatia mi ha insegnato con entusiasmo "i trucchi del mestiere" tipici della fisica sperimentale.

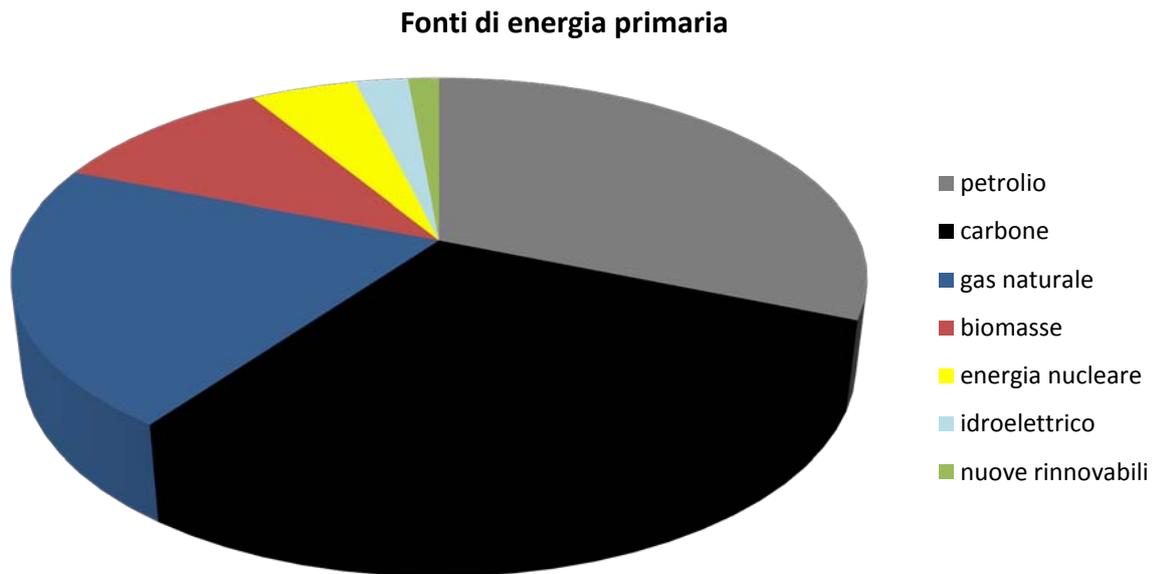
Inoltre vorrei esprimere la mia sincera gratitudine ad Alberto e Nicola che sono stati sempre disponibili a dirimere i miei dubbi durante la stesura di questo lavoro.

Resta inteso che è mia ogni responsabilità per quanto riguarda qualsiasi imprecisione presente nel testo e per le scelte di esposizione effettuate.

# 1. Introduzione

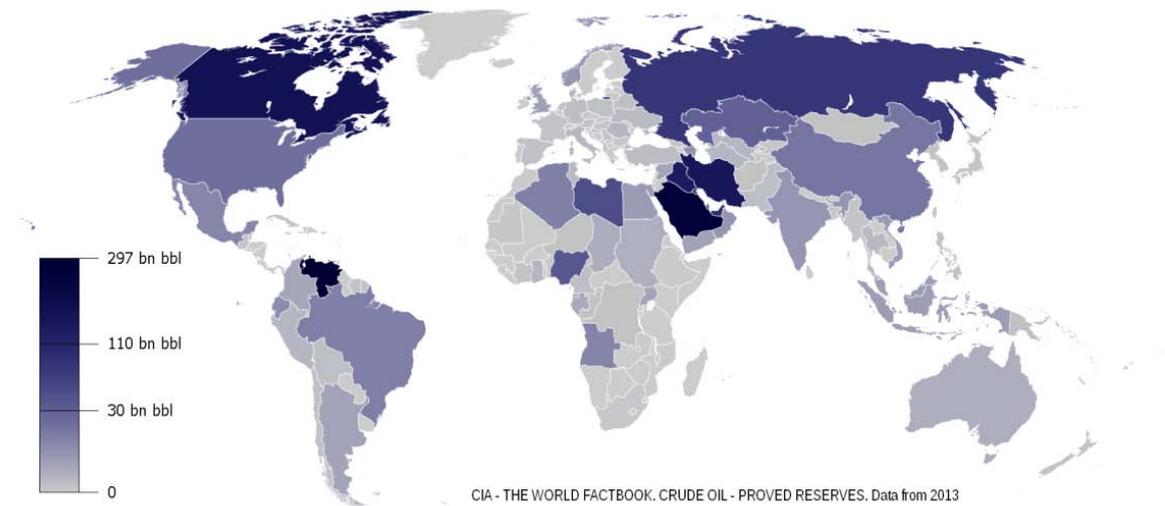
## 1.1. Fonti energetiche fossili

Attualmente oltre l'80% dell'energia utilizzata nel mondo proviene da combustibili fossili, che sono risorse limitate, non rinnovabili ed inquinanti. Come si può vedere in *Figura 1.1* le fonti di energia primaria utilizzate nel Mondo sono: petrolio (31,3%), carbone (28,6%), gas naturale (21,2%), biomasse (10,3%), energia nucleare (4,8%), idroelettrico (2,4%) e nuove rinnovabili (1,4%).



**Figura 1.1:** fonti di energia primaria nel mondo. Fonte IEA, 2016 [2].

**Il petrolio** è un liquido infiammabile e viscoso, composto da una miscela di vari idrocarburi (cioè di composti di carbonio con l'idrogeno). Il materiale biologico dal quale deriva il petrolio è costituito da organismi unicellulari marini vegetali e animali (fitoplancton e zooplancton) rimasti sepolti nel sottosuolo per centinaia di milioni di anni. Moltissimi giacimenti petroliferi si sono formati nel tardo Giurassico, oltre 150 milioni di anni fa. Le opinioni dei geologi sono spesso discordanti riguardo l'esatta quantità di petrolio ancora estraibile. Occorre fare una distinzione fra *riserve* e *risorse*. Le riserve considerano la quantità di petrolio conosciuta presente nei giacimenti ed estraibile con le tecnologie attuali, in tempi brevi e ad un costo ragionevole. Le risorse, invece, rappresentano la stima teorica della quantità totale di petrolio che potrebbe esistere in una determinata regione. Da almeno trent'anni non si sono più trovati grandi giacimenti convenzionali di buona qualità e facilmente accessibili e si è ricorsi allo sfruttamento di giacimenti non convenzionali come le sabbie bituminose. Come ogni fonte fossile, il petrolio è concentrato in alcune aree geografiche, mostrate in *Figura 1.2*. La distribuzione avviene tramite oleodotti o navi petroliere [3].



**Figura 1.2:** riserve di petrolio a livello mondiale espresse in miliardi di barili. Fonte: [4].

**Il carbone** è una roccia sedimentaria di colore scuro, composta principalmente da carbonio ed estratta da miniere sotterranee o a cielo aperto. La sua formazione risale a circa 345 milioni di anni fa (detto periodo carbonifero) ed è dovuta alla degradazione delle foreste paludose che popolavano la Terra. I resti vegetali sepolti, in assenza di ossigeno atmosferico e sottoposti all'azione di alte pressioni, temperature elevate e batteri, subiscono il processo di carbonizzazione, in cui la materia organica si trasforma progressivamente in carbone. È stato la prima fonte fossile utilizzata agli inizi della rivoluzione industriale, sostituito in seguito dal petrolio che ha un maggior contenuto energetico ed è più facilmente convogliabile in condotte. È il combustibile fossile più inquinante: genera la maggior quantità di gas serra per unità di energia prodotta. Nonostante ciò, l'attenzione generale sta tornando sull'utilizzo del carbone, le cui riserve sono stimate sufficienti al fabbisogno energetico per centinaia di anni [3].

**Il gas naturale**, costituito principalmente da metano ( $CH_4$ ), è un'alternativa fossile al petrolio, ma presenta costi di estrazione e distribuzione più alti ed ha una densità di energia molto più bassa del petrolio: a pressione e temperatura ambiente, un metro cubo di gas naturale ha un contenuto energetico mille volte più basso di un metro cubo di petrolio. La combustione di gas naturale genera gas serra, anche se in modo minore rispetto alle altre fonti fossili. La Russia è il Paese che possiede le maggiori riserve di gas naturale e la distribuzione avviene tramite gasdotti oppure liquefatto ad una temperatura di  $-162^{\circ}C$  e trasportato via nave (per poi essere rigassificato nel porto di arrivo) [3].

Un sistema economico che aumenta continuamente i propri consumi e che dipende per oltre l'80% da risorse energetiche limitate sarà sempre più spinto ad accaparrarsi le risorse residue con ogni mezzo, anche non pacifico. La concentrazione dei combustibili fossili in aree limitate e spesso politicamente instabili ha spesso alimentato tensioni a livello mondiale ed oscillazioni improvvise dei prezzi, che rendono difficili le previsioni sui costi energetici a medio e lungo termine dei Paesi importatori. In *Figura 1.3* è riportato l'andamento del prezzo del petrolio negli anni, evidenziando alcuni eventi storici di rilievo.

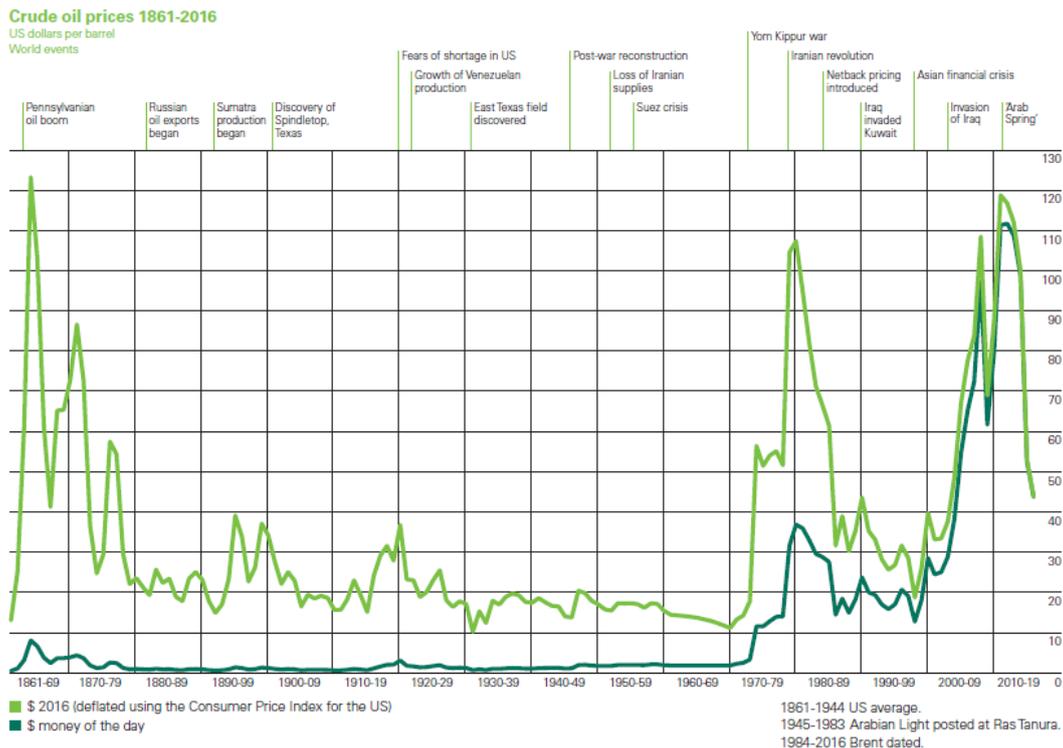
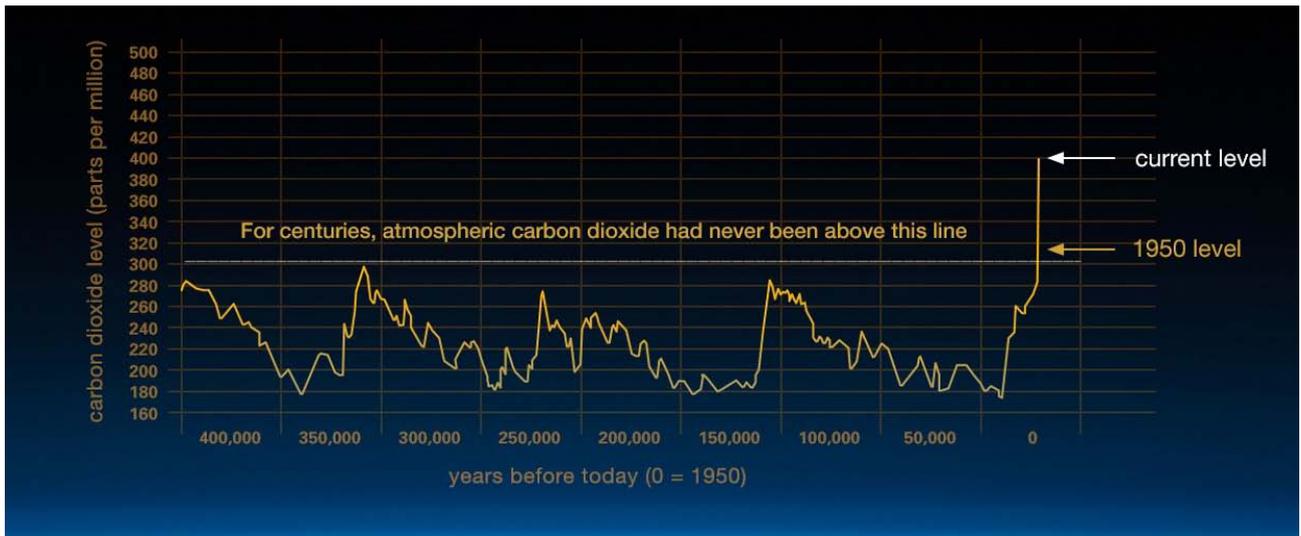


Figura 1.3: andamento del prezzo del petrolio. Fonte: BP Statistical Review of World Energy, 2017 [5].

Indipendentemente dalla reale entità delle riserve di combustibili fossili ancora estraibili, bisogna tenere conto che il loro utilizzo è ritenuto uno dei principali responsabili del surriscaldamento globale attualmente in atto. Inoltre le polveri sottili liberate durante la combustione con diametro compreso tra 10 e 2,5 micron ( $PM_{10}$ ) oppure con diametro minore di 2,5 micron ( $PM_{2,5}$ ) sono in correlazione con malattie dell'apparato respiratorio e cardiocircolatorio. Si stima che ogni anno le morti da  $PM_{2,5}$  a livello globale siano 3,2 milioni [3].

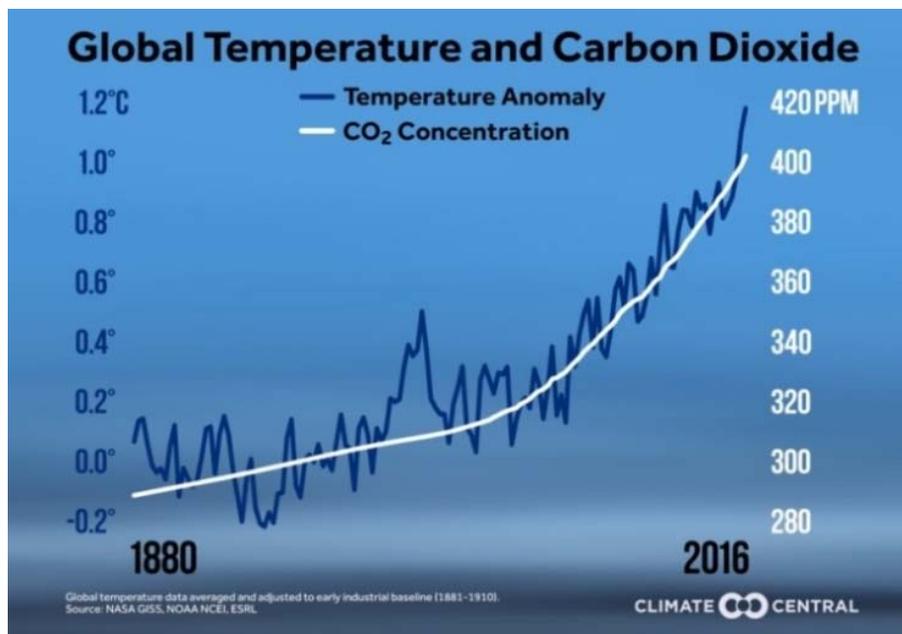
## 1.2. Cambiamenti climatici

L'uso dei combustibili fossili riversa in atmosfera quantità sempre maggiori di gas serra, in particolare  $CO_2$ . Infatti, bruciando queste sostanze composte da legami C-C e C-H, si libera sia energia che anidride carbonica e acqua. In particolare, 1 g di carbone libera una quantità di calore pari a 32,8 kJ e produce 3,66 g di anidride carbonica; 1 g di benzina sviluppa una quantità di calore pari a 47,8 kJ e produce 3,08 g di  $CO_2$ . Il metano sviluppa una quantità di calore pari a 55,6 kJ e produce 2,74 g di anidride carbonica. Attualmente l'uomo immette in atmosfera oltre 36 miliardi di tonnellate di  $CO_2$  ogni anno ed i maggiori responsabili sono Stati Uniti, Europa, Giappone e Cina. Dall'inizio della rivoluzione industriale, la concentrazione di anidride carbonica nell'atmosfera è passata da 275 ppm a 407 ppm (misurata a settembre 2017), con un andamento in costante crescita. Se non verranno prese delle contromisure, si potrebbero superare 800 ppm entro fine secolo [3]. Il livello attuale di anidride carbonica in atmosfera è il più elevato degli ultimi 420 000 anni, come mostrato in Figura 1.4, ed è riconducibile direttamente alle attività umane.



**Figura 1.4:** livello di anidride carbonica in atmosfera ottenuto dal confronto tra campioni di atmosfera contenuti nel ghiaccio [6] e misure dirette più recenti. Il grafico mostra l'incremento anomalo di CO<sub>2</sub> avvenuto a partire dalla rivoluzione industriale. Fonte: NASA Global Climate Change [7].

La maggioranza degli scienziati ritiene che l'aumento dei gas serra avvenuto nell'ultimo secolo sia responsabile dell'attuale aumento della temperatura media mondiale. In *Figura 1.5* sono riportati gli andamenti di concentrazione di anidride carbonica in atmosfera (ppm) e di incremento di temperatura (°C) rispetto alla temperatura media pre-industriale (calcolata tra il 1881 e il 1910). Un aumento di temperatura di questo tipo provoca un innalzamento del livello dei mari, una maggiore frequenza di fenomeni meteorologici estremi e mette in pericolo i delicati equilibri del pianeta e delle specie viventi.



**Figura 1.5:** andamenti di concentrazione di CO<sub>2</sub> in atmosfera (ppm) e incremento di temperatura (°C) rispetto alla media calcolata tra il 1881 e il 1910. Fonte: NASA Global Climate Change [7].

### 1.3. Fonti energetiche non fossili

Un'economia basata esclusivamente su fonti non fossili per produrre energia sarebbe un enorme passo in avanti dal punto di vista del surriscaldamento globale. L'obiettivo è individuare quali fonti possano essere estese rispetto all'utilizzo attuale, in modo da rimpiazzare petrolio, carbone e gas naturale, con il minimo impatto ambientale, costi ridotti, accessibilità per ogni Paese del mondo e garantendo energia per un periodo più esteso possibile [8].

**La fissione nucleare** può sembrare vantaggiosa, ma spesso non si considerano i costi di smantellamento, stimati tra i 100 e i 500 milioni di dollari per ciascuna centrale, dopo 30 o 40 anni di funzionamento. Inoltre lo stoccaggio delle scorie prodotte è tutt'ora un problema, dato che rimarranno radioattive per centinaia di migliaia di anni. Infine, se si producesse tutta l'energia mondiale tramite fissione nucleare, le riserve di uranio attualmente note sarebbero sufficienti solo per pochi anni [8].

**La fusione nucleare** prevede la fusione del deuterio e del trizio secondo la reazione:

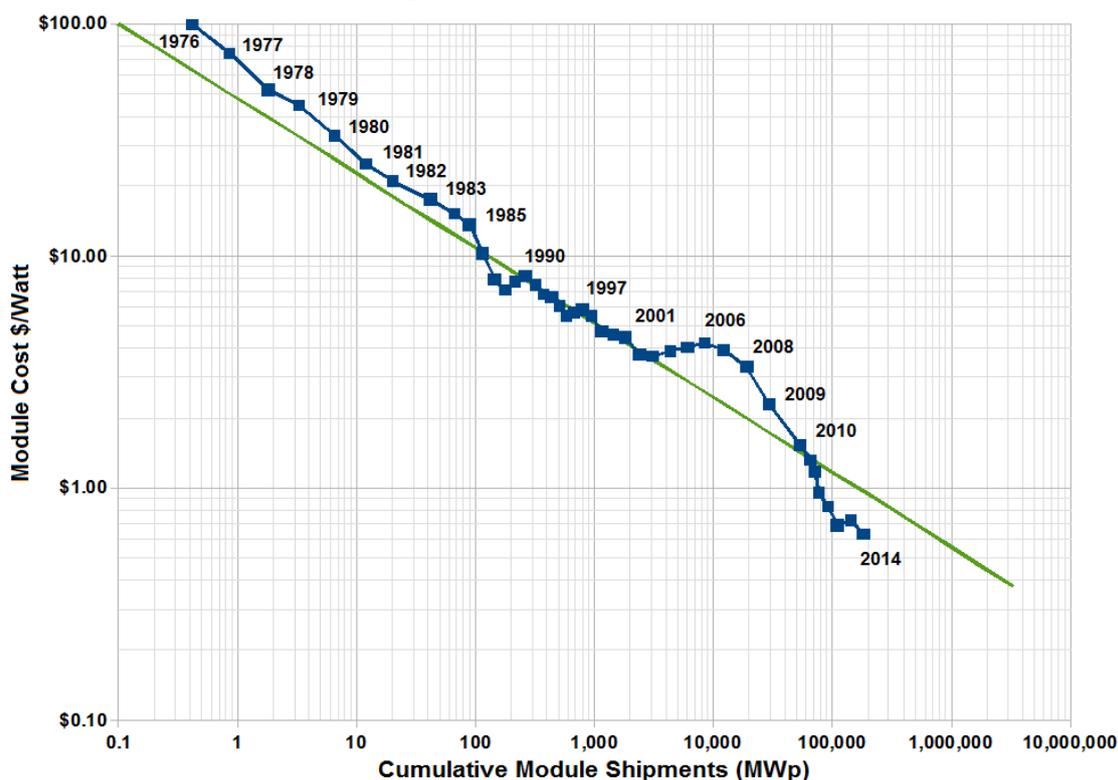
deuterio + trizio = elio<sup>4</sup> + neutrone + 17,6 MeV di energia [9]

Il deuterio è abbondante nell'acqua di mare (30 g/m<sup>3</sup>) mentre il trizio, isotopo radioattivo dell'idrogeno, non esiste in quantità apprezzabili in natura e deve essere prodotto. In un futuro reattore a fusione i neutroni, che trasportano l'80% dell'energia prodotta, saranno assorbiti in un mantello posto intorno al nocciolo del reattore stesso contenente litio. Alcuni scienziati sostengono che la fusione nucleare, anche se diventasse realtà, non sarebbe veramente pulita e sostenibile al 100%: il trizio è considerato pericoloso e le riserve di litio (necessario per assorbire i neutroni) non durerebbero altri 100 anni se questa tecnologia dovesse sopperire all'intero fabbisogno energetico [8].

**L'idroelettrico**, da solo, non potrebbe produrre l'energia necessaria all'Uomo a causa del numero limitato di fiumi utilizzabili. Inoltre le dighe, oltre ad essere molto costose da costruire, rendono non navigabili i fiumi utilizzati, possono aumentare i rischi geologici, avere effetti negativi sugli ecosistemi acquatici, sulla pesca e sul turismo [8].

**Il solare** è indubbiamente il leader delle sorgenti di energia alternative. In meno di un'ora la Terra riceve dal sole una quantità di energia pari all'intero consumo umano mondiale di un anno. Un primo utilizzo di questa fonte può essere la conversione di energia solare in calore a bassa temperatura, tramite i pannelli solari termici. Un secondo utilizzo può essere la trasformazione dell'energia luminosa del Sole in energia elettrica mediante celle fotovoltaiche. I pannelli hanno una durata di almeno 25-30 anni, con un'efficienza attorno al 20% (con un calo annuale minore dell'1%) e sono riciclabili al 95% [8]. A differenza del petrolio, che presenta oscillazioni imprevedibili dei prezzi (come mostrato in Figura 1.3), il prezzo di un modulo fotovoltaico si riduce del 20% per ogni raddoppio della quantità di pannelli installati, come prevede la *legge di Swanson* rappresentata dalla linea verde in *Figura 1.6*.

## Swanson's Law



**Figura 1.6:** la linea verde rappresenta la legge di Swanson, i dati in blu mostrano l'andamento del prezzo (in dollari per Watt) di un modulo di fotovoltaico al variare della quantità di pannelli installati (espressa in MW), dal 1976 al 2014. Fonte: ITRPV, 2015 [10].

Infine esiste il solare a concentrazione, che permette di produrre elettricità focalizzando la radiazione solare (tramite specchi curvi) per generare vapore da un liquido a temperature di centinaia di gradi e sfruttandone l'energia meccanica come in una centrale tradizionale. Non presenta pericoli, non crea danni ambientali e i materiali utilizzati sono riciclabili al 100%. Secondo una stima, nel peggiore dei casi, basterebbe installare centrali solari a concentrazione in un'area di  $1250 \text{ km}^2$  (l'8% dei deserti) per sopperire al fabbisogno energetico mondiale [8].

Nonostante ciò, lo sfruttamento di energia solare ha due limitazioni: ha un'intensità bassa ed è variabile su scala locale, cioè dipende dalle condizioni meteorologiche, dall'alternanza delle stagioni e tra il dì e la notte. La principale sfida scientifica e tecnologica consiste nell'immagazzinare il gigantesco, ma diluito, flusso di energia solare per poi utilizzarlo con l'intensità necessaria dove richiesto. La tecnologia attuale che prevede l'utilizzo di batterie al litio non è sostenibile su larga scala e per lunghi periodi di tempo a causa della scarsità di questo elemento in natura.

**L'energia eolica** prodotta tramite il vento è meno competitiva di quella prodotta tramite il sole, tranne in luoghi ad alte latitudini, con bassi livelli d'insolazione.

## 2. L'idrogeno e la cella fotoelettrochimica

### 2.1. Economia dell'idrogeno

Una forma di energia deve soddisfare tre requisiti fondamentali: [11]

- Essere concentrata
- Essere immagazzinabile
- Essere facilmente trasportabile

Le sostanze combustibili, in particolare quelle fossili, soddisfano questi tre requisiti. L'energia solare, per essere veramente utilizzata su larga scala e coprire il 100% del fabbisogno energetico, richiede un metodo di immagazzinamento efficiente e a sua volta sostenibile, affinché parte dell'energia prodotta durante il giorno sia accumulabile ed utilizzabile anche nelle ore notturne o nei periodi di minore produzione. L'idrogeno è il mezzo di stoccaggio ideale di energia per le seguenti ragioni: è l'elemento più abbondante sulla Terra, ha un'alta resa energetica, non produce gas serra durante la combustione, può essere immagazzinato e distribuito. La produzione di idrogeno tramite energia solare è uno dei metodi più studiati e promettenti. L'idea è quella di scindere le molecole d'acqua, grazie alla luce, in idrogeno (combustibile) ed ossigeno (comburente):



L'idrogeno molecolare prodotto (che non esiste isolato in natura) dovrà poi essere immagazzinato ed utilizzato come vettore energetico: nel momento di necessità, ricombinando idrogeno e ossigeno in un processo di combustione si producono esclusivamente energia ed acqua. L'obiettivo della ricerca è quello di rendere ciascuno di questi processi più efficiente, per diventare competitivo dal punto di vista economico rispetto alle fonti fossili e poter implementare questa tecnologia a livello mondiale.

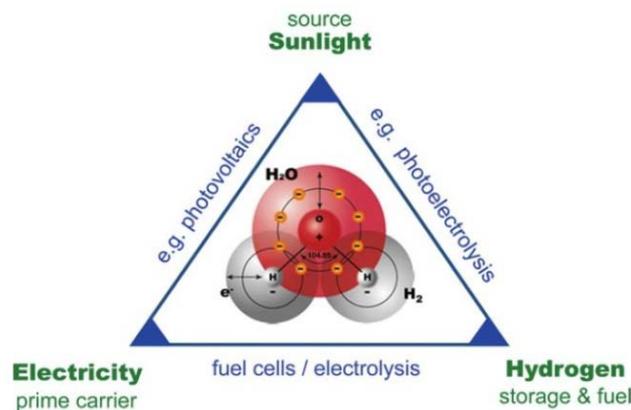
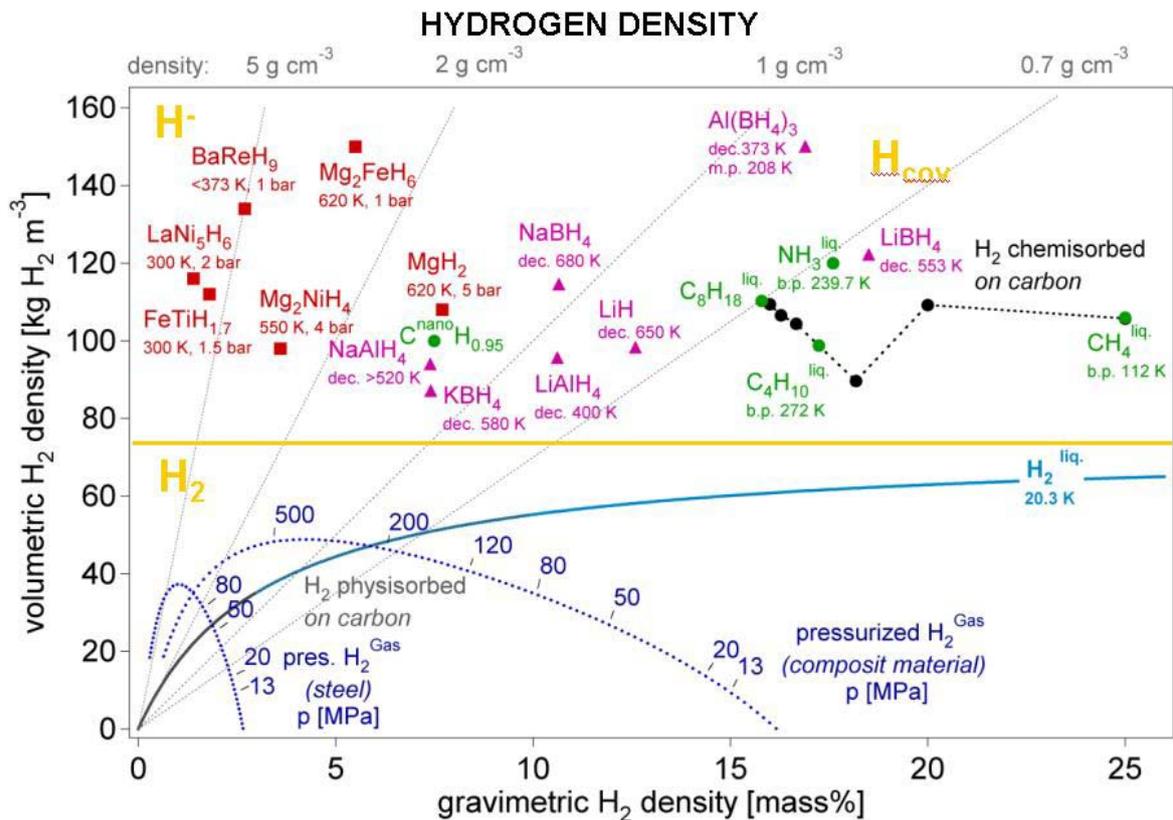


Figura 2.1: triangolo dell'energia in un'economia basata sull'idrogeno. Fonte:[12].

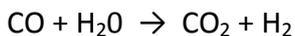
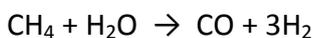
I metodi di immagazzinamento dell'idrogeno sperimentati finora sono molteplici: l'obiettivo è quello di massimizzare contemporaneamente la densità volumetrica (*kg* di idrogeno per metro cubo) e la densità gravimetrica (peso percentuale di idrogeno sul peso totale dell'intero serbatoio) in modo da raggiungere gli obiettivi posti dal *DOE* (dipartimento dell'energia degli Stati Uniti).

Come è possibile vedere nella *Figura 2.2* la densità volumetrica raggiunta con le tecniche convenzionali, come bombole contenenti gas ad alta pressione (linee blu tratteggiate) oppure con idrogeno liquido a temperature criogeniche (linea blu), risultano modeste. Sono attualmente sotto esame tecniche di immagazzinamento in idruri metallici (quadrati rossi), in idruri complessi (triangoli viola) oppure sfruttando l'assorbimento chimico del carbonio (in verde). Se si riportassero nel grafico in *Figura 2.2* anche le fonti fossili attualmente in uso, si troverebbero in alto a destra, al di fuori della scala.



**Figura 2.2:** densità volumetrica vs densità gravimetrica per alcune tecniche di immagazzinamento dell'idrogeno. Fonte: [13].

Attualmente l'idrogeno è prodotto principalmente dagli idrocarburi tramite *steam reforming*, un processo chimico che libera anidride carbonica in atmosfera:

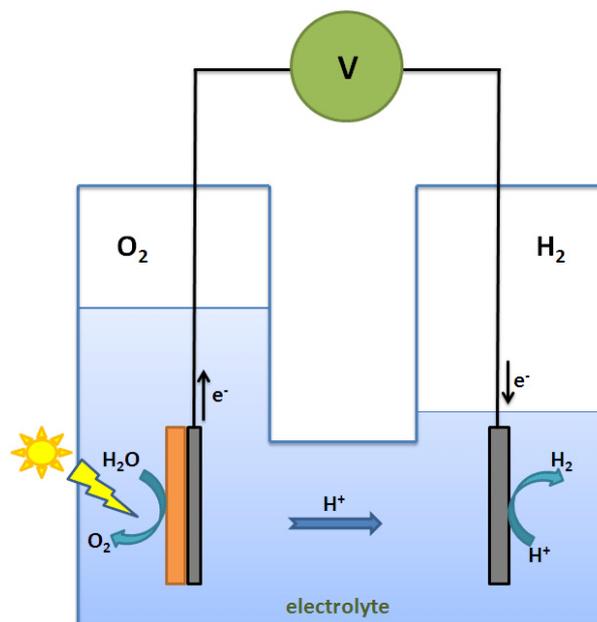


La scoperta e lo sviluppo di metodi meno costosi e con minor impatto ambientale per la produzione su vasta scala, accelererebbe lo sviluppo verso un'economia basata sull'idrogeno. Creare idrogeno dall'acqua tramite elettrolisi è uno dei metodi meno efficienti dal punto di vista energetico e potrebbe essere sostenibile solo se l'elettricità richiesta è prodotta da fonti rinnovabili. Un'alternativa sotto esame è quella di convertire direttamente l'energia solare in  $\text{H}_2$  come mostrato schematicamente in *Figura 2.3*. Anziché effettuare i due passaggi previsti in precedenza (conversione della radiazione solare in elettricità tramite celle fotovoltaiche, seguita dall'elettrolisi dell'acqua), si può creare una cella fotoelettrochimica (*PEC*) che realizzi il processo

in un unico passaggio, con efficienza maggiore e costi minori. Il fotone assorbito da un elettrodo crea una coppia elettrone-lacuna con energia sufficiente a scomporre una molecola d'acqua. La sfida tecnologica è di trovare un materiale semiconduttore resistente in ambiente acquoso, che assorba una porzione consistente dello spettro solare e che la sua struttura a bande interna soddisfi certi parametri.

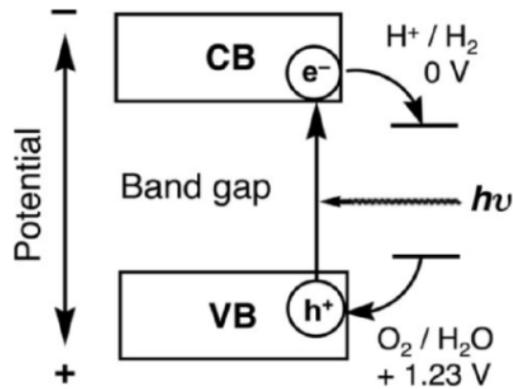
## 2.2. Cella fotoelettrochimica

In una cella fotoelettrochimica, come quella mostrata in *Figura 2.3*, il fotocatalizzatore è depositato come un film sottile su un substrato per formare un fotoanodo (o fotoelettrodo). È necessario un circuito esterno per condurre gli elettroni fotogenerati dal fotoanodo al catodo, dove viene separato l'idrogeno dall'acqua. Il funzionamento di tale cella è stato dimostrato per la prima volta da Fujishima e Honda nel 1972 [14]. Solitamente l'anodo è chiamato *working electrode (WE)*, il catodo è chiamato *counter electrode (CE)* ed è presente un *reference electrode (RE)* come riferimento per il potenziale. Questi elettrodi sono immersi in una soluzione elettrolitica, visto che l'acqua pura è poco conduttiva è necessaria la presenza di ioni aggiuntivi per ottenere un adeguato flusso di corrente.



**Figura 2.3:** principio di funzionamento di una cella foto-elettrochimica (PEC). Il processo consiste in 4 passaggi fondamentali: la generazione di una coppia elettrone-lacuna in seguito all'irradiazione del fotoanodo; ossidazione dell'acqua, grazie alla lacuna fotogenerata sulla superficie del fotoanodo, generando O<sub>2</sub> e H<sup>+</sup>; trasferimento dell'elettrone fotogenerato al catodo mediante un circuito esterno; riduzione di H<sup>+</sup>, mediante l'elettrone fotogenerato e trasferito sulla superficie del catodo, per dare H<sub>2</sub>. Fonte: [15].

Siccome l'ossidazione (produzione di O<sub>2</sub>) e la riduzione (produzione di H<sub>2</sub>) dell'acqua avvengono in siti diversi (rispettivamente anodo e catodo), ciò rende possibile la produzione e la separazione di ossigeno e idrogeno a temperatura ambiente. In questo modo si evita che i due gas si ricombinino a formare nuovamente acqua, rendendo il processo più efficiente e più sicuro.

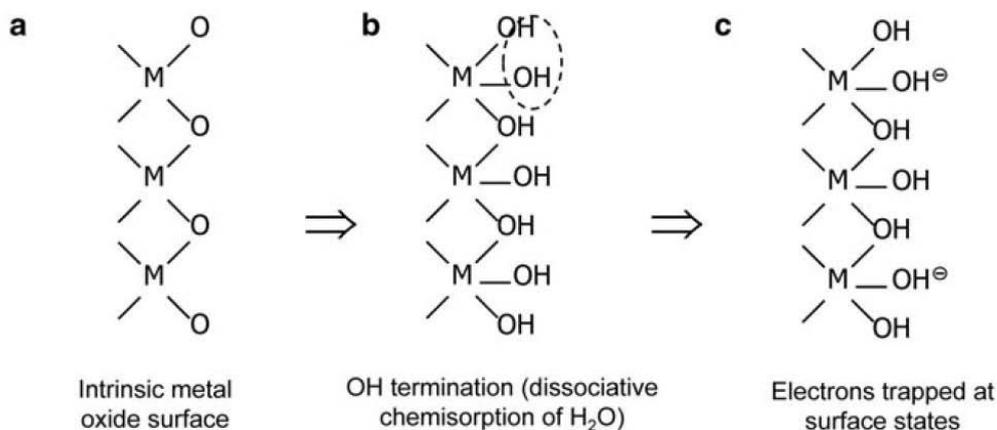


**Figura 2.4:** struttura a bande del semiconduttore utilizzato per il foto-anodo in relazione ai livelli energetici di ossidazione e riduzione di una molecola d'acqua. Il bandgap del material deve essere maggiore di 1,23 eV, la banda di valenza deve essere più positiva del potenziale di ossidazione e la banda di conduzione deve essere più negativa del potenziale di riduzione. Fonte: [15].

In condizioni standard, l'acqua può essere scomposta ad un potenziale di 1,23 V. Se il massimo potenziale generato dalla cella, in condizioni di *open circuit*, è minore di 1,23 V è possibile applicare una tensione esterna per rendere il trasferimento di elettroni energeticamente possibile.

### 2.3. Separazione di carica ed incurvamento delle bande

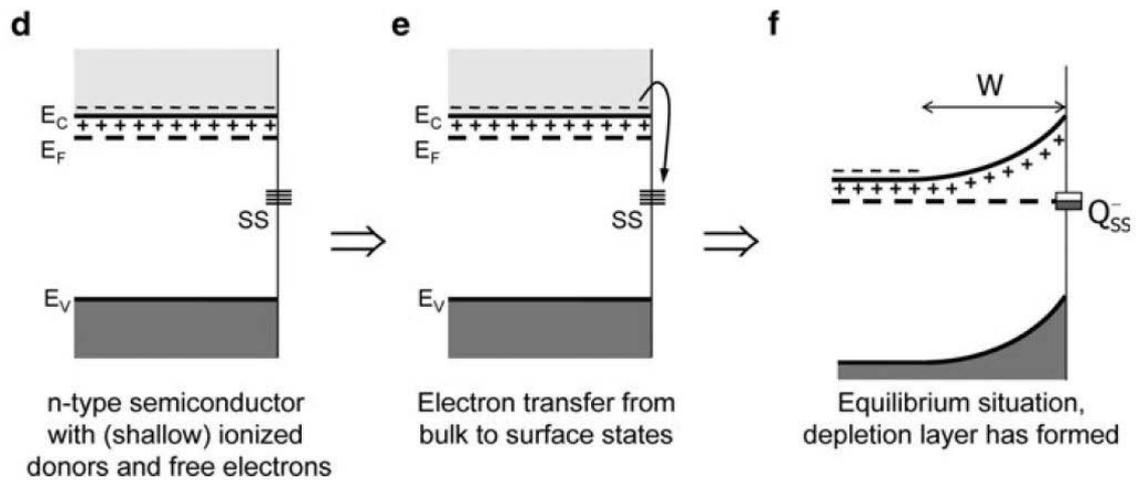
Uno degli aspetti fondamentali di un semiconduttore è la presenza di un campo elettrico interno (*built-in*), che è responsabile della separazione delle coppie elettrone-lacuna fotogenerate, prima che si ricombinino. Questo campo è presente vicino alla superficie (o all'interfaccia) del semiconduttore, ed è dovuto al trasferimento di carica che proviene dall'interno del semiconduttore (*bulk*) attraverso l'interfaccia. Questo fenomeno può avvenire quando due semiconduttori, con diversi livelli di Fermi, vengono messi in contatto: la carica viene trasferita tra i due materiali finché non si arriva ad un equilibrio. Quando un ossido metallico è esposto all'aria, le molecole d'acqua in essa presenti possono dissociarsi ed aderire alla superficie del materiale, ottenendo delle terminazioni -OH in superficie, come mostrato in *Figura 2.5*.



**Figura 2.5:** creazione di terminazioni -OH sulla superficie di un ossido metallico esposto ad aria umida. Fonte:[12].

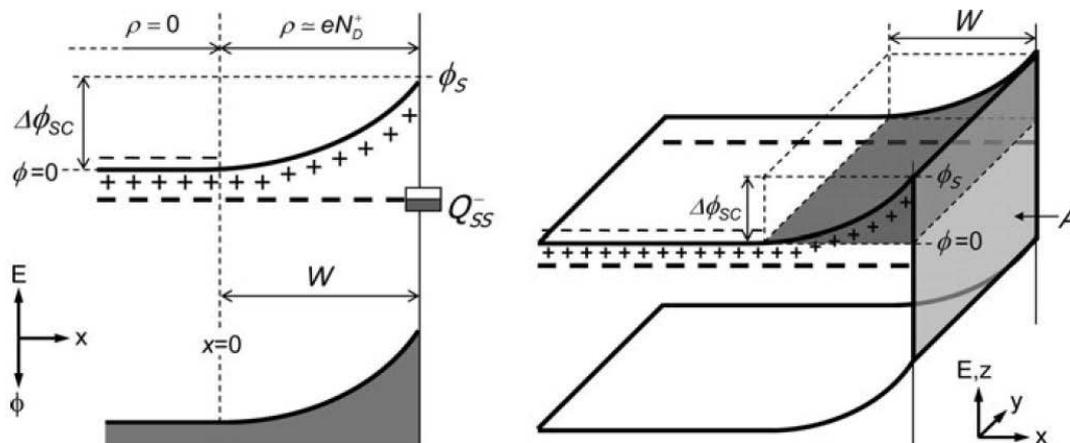
Questi gruppi -OH formano degli stati di superficie, il cui livello energetico è al di sotto del minimo della banda di conduzione dell'ossido e quindi gli elettroni di bulk del materiale andranno ad

occupare questi stati ad energia minore, creando una zona di svuotamento di carica, mentre i donori ionizzati (dai quali provengono gli elettroni) rimangono all'interno del materiale. In *Figura 2.6* sono rappresentate le strutture a bande del materiale prima e dopo il trasferimento di carica agli stati di superficie (SS) con il conseguente svuotamento di elettroni in una regione di ampiezza  $W$  e l'incurvamento delle bande. Con il simbolo "+" sono rappresentati i donori ionizzati al di sotto della banda di conduzione, mentre con il simbolo "-" sono rappresentati gli elettroni liberi al di sopra della banda di conduzione.



**Figura 2.6:** struttura a bande del materiale semiconduttore prima (d) e dopo (f) il trasferimento di elettroni dall'interno del materiale (bulk) agli stati di superficie (SS). Si crea una zona di svuotamento di elettroni vicino all'interfaccia di ampiezza  $W$ . Fonte: [12].

Così si forma un campo elettrico ed il trasferimento di carica dall'interno del materiale continuerà finché la barriera di potenziale che si forma ( $\Delta\phi_{SC} = \phi_s - \phi$ ) non diventa troppo alta per essere superata dagli elettroni. In *Figura 2.7* è riportata la *Figura 2.6f* con maggiori dettagli. Con  $x = 0$  viene delimitata la zona di materiale con densità di carica nulla ( $\rho=0$ ) cioè neutra, dalla zona con una densità di carica non nulla (la regione di svuotamento, in cui sono presenti solo  $N_D$  donori ionizzati).



**Figura 2.7:** piegamento delle bande alla superficie di un semiconduttore di tipo n, in condizione di svuotamento di carica. Il potenziale all'interno del materiale ( $\phi$ ) viene convenzionalmente posto pari a zero. Fonte: [12].

Si può dimostrare che nelle normali condizioni di utilizzo di una PEC, la carica totale accumulata tra la parte neutra del materiale (*bulk*) e l'interfaccia è data da:

$$Q_{SC} = \sqrt{2\varepsilon_0\varepsilon_r e N_D A^2 \left( \phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (2.1)$$

ed è legata allo spessore della zona di svuotamento da:

$$Q_{SC} = e N_D A W \quad (2.2)$$

Dalla (2.1) e dalla (2.2) si ottiene la formula che quantifica lo spessore della zona di svuotamento  $W$ :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{e N_D} \left( \phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (2.3)$$

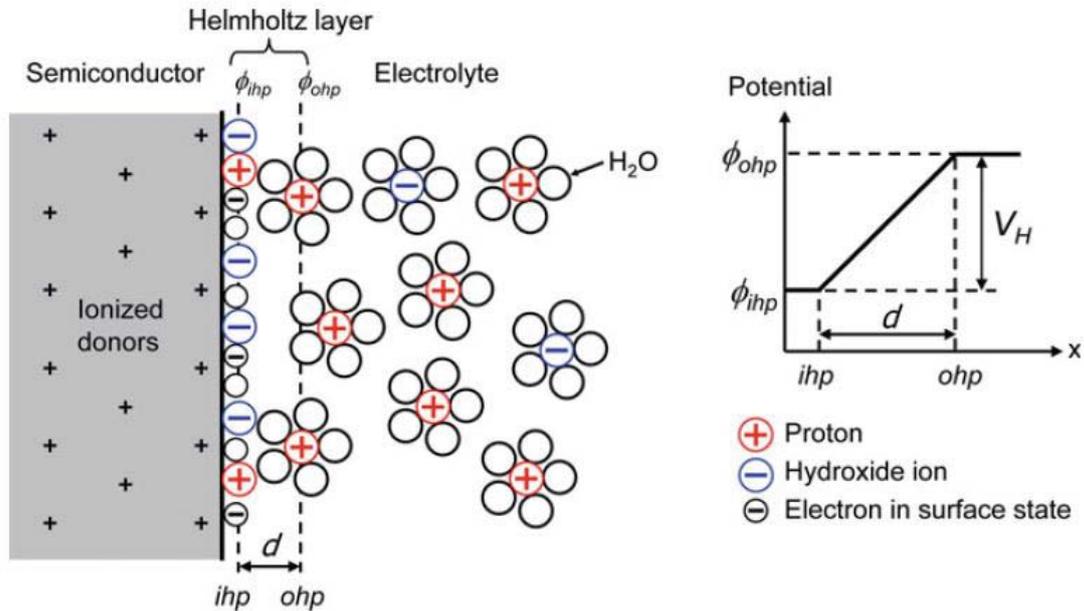
Valori tipici dello spessore  $W$  sono compresi in un *range* che spazia tra 5 nm e 500 nm [12]. La carica totale (positiva) accumulata nella zona di svuotamento deve essere compensata da uno strato di carica opposta (elettroni) sulla superficie del materiale. Si può ottenere la capacità ( $C_{SC}$ ) della zona di svuotamento (che può essere vista come un condensatore a facce piane parallele) derivando la (2.1) rispetto a  $\phi_{SC}$ .

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{dQ_{SC}}{d\phi_{SC}} \right)^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0\varepsilon_r e N_D A^2} \left( \phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.4)$$

Questa è chiamata equazione di "Mott-Schottky". Valori tipici della capacità  $C_{SC}$  sono dell'ordine di 10-1000 nF/cm<sup>2</sup> [12].

## 2.4. Giunzione semiconduttore/liquido in una PEC

Nella sezione 2.3 è stato analizzato il caso di un semiconduttore esposto ad aria umida. In questo paragrafo viene analizzato il caso in cui il semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa. A seconda del pH può variare la distribuzione di carica all'interfaccia semiconduttore/elettrolita e quindi la distribuzione del potenziale. Quando un semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa, gli ioni  $H^+$  e  $OH^-$  vengono continuamente assorbiti e rilasciati dalla superficie del materiale, instaurando un equilibrio dinamico che dipende dal pH della soluzione. In *Figura 2.8* è schematizzata la struttura di un'interfaccia semiconduttore/elettrolita. Nella soluzione gli ioni  $H^+$  e  $OH^-$  sono circondati da una nuvola di molecole d'acqua, che impedisce agli ioni di avvicinarsi alla superficie al di sotto di alcuni *Ångström*. La regione compresa tra gli ioni assorbiti dalla superficie e gli ioni in soluzione è della *Helmholtz layer*, il cui spessore è indicato in *Figura 2.8* dalla lettera  $d$ .



**Figura 2.8:** rappresentazione dell'interfaccia semiconduttore/elettrolita. Fonte: [12].

La caduta di potenziale attraverso l'*Helmholtz layer* è data da:

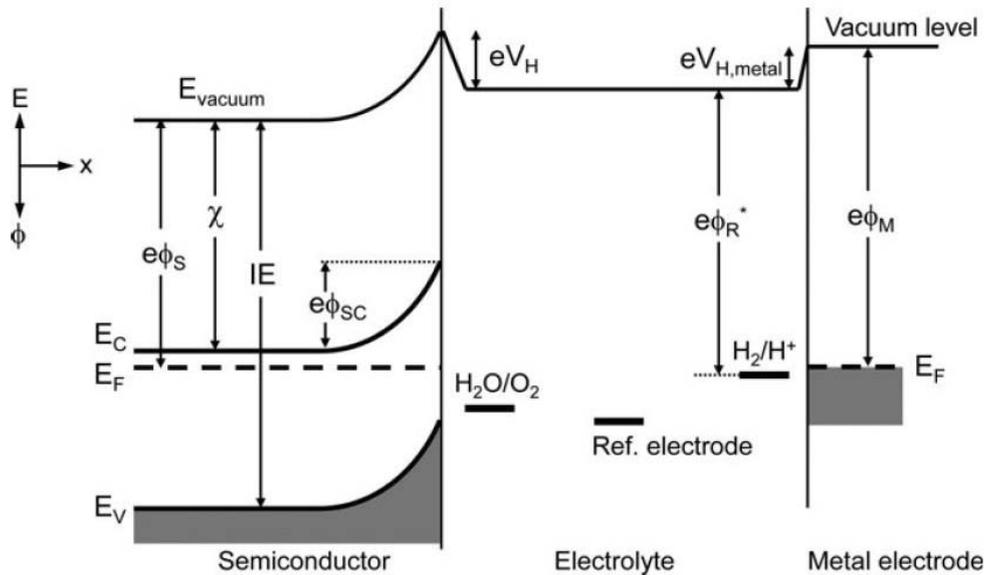
$$V_H = \frac{Q_S d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.5)$$

Dove  $Q_S$  è la carica accumulata sulla superficie,  $\epsilon_r$  è la costante dielettrica relativa dell'acqua ed è valutata pari a 6 (per questa scala così ridotta di distanze),  $d$  è lo spessore dell'*Helmholtz layer* ed ha un valore di circa 2 - 5 Å. La caduta di potenziale  $V_H$  è tipicamente dell'ordine di 0,1 - 0,5 V [12]. La capacità di questo strato di carica è indicata con  $C_H$  ed ha un valore di 10 - 20  $\mu F/cm^2$  [12]. La capacità totale dovuta ai due strati di carica si può calcolare utilizzando la formula per condensatori in serie:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (2.6)$$

nella quale cui  $C_H \gg C_{SC}$

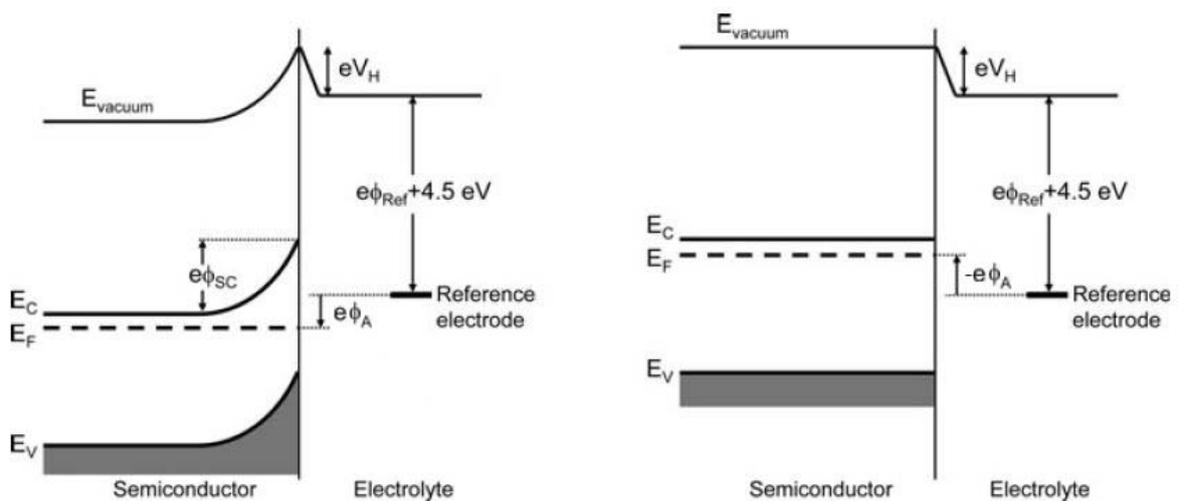
Nel caso di una *PEC*, oltre al semiconduttore depositato sul fotoanodo ed immerso in una soluzione elettrolitica, occorre aggiungere un ulteriore elettrodo metallico (catodo). In *Figura 2.9* è rappresentato il diagramma a bande di un'intera cella fotoelettrochimica. L'affinità elettronica ( $\chi$ ) e l'energia di ionizzazione ( $IE$ ) sono delle costanti del materiale, mentre la *work function* del semiconduttore ( $\phi_s$ ) dipende dalla distanza dall'interfaccia semiconduttore/elettrolita. L'*Helmholtz layer* è presente sia nell'interfaccia semiconduttore/elettrolita sia nell'interfaccia metallo/elettrolita (in entrambi i casi è presente una caduta di potenziale:  $V_H$  e  $V_{H,metal}$ )



**Figura 2.9:** diagramma a bande per una PEC, formata da un anodo semiconduttore di tipo n ed un catodo metallico. Fonte: [12].

Osservando il diagramma a bande è possibile stabilire se le reazioni di ossidazione e riduzione sono energeticamente possibili. Nel caso presente in *Figura 2.9* le lacune fotogenerate possono ossidare l'acqua, poiché il livello energetico  $H_2O/O_2$  è posizionato al di sopra del massimo della banda di valenza. Analogamente gli elettroni fotogenerati possono ridurre l'acqua poiché la banda di conduzione ha un'energia maggiore del livello  $H_2/H^+$ .

Inoltre, il funzionamento di una PEC può essere influenzato dall'applicazione di una tensione esterna ( $\phi_A$ ) al semiconduttore (rispetto all'elettrodo di riferimento). In questo modo è possibile modificare l'incurvamento delle bande all'interfaccia semiconduttore/elettrolita, come mostrato in *Figura 2.10*. Per un certo valore di tensione si può rendere l'incurvamento nullo (in questo caso  $\phi_A$  è detto *flatband potential* ed è indicato con  $\phi_{FB}$ ).



**Figura 2.10:** effetto dell'applicazione di una tensione esterna ( $\phi_A$ ). A sinistra è applicata una tensione  $V_A$  positiva, che aumenta l'incurvamento delle bande, mentre a destra è applicato il flatband potential  $\phi_A = \phi_{FB}$  (negativo), che annulla l'incurvamento.  $\phi_{FB}$  denota la posizione del livello di Fermi ( $E_F$ ) rispetto all'elettrodo di riferimento. Fonte: [12].

Esistono vari modi per determinare il *flatband potential*: il più utilizzato è l'analisi di *Mott-Schottky*, che prevede di graficare  $1/C_{SC}^2$  in funzione del potenziale applicato  $\phi_A$ .

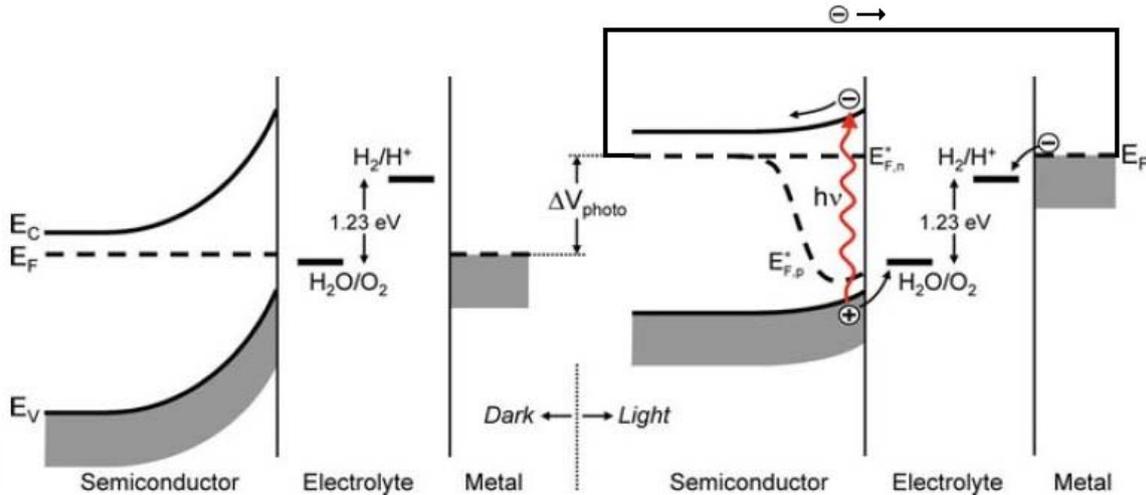
Sostituendo  $\phi_{SC} = \phi_A - \phi_{FB}$  nella (2.4) ottengo:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D A^2} \left( \phi_A - \phi_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.7)$$

In questo modo il valore di  $\phi_{FB}$  è ricavabile dall'intercetta sull'asse del potenziale.

## 2.5. PEC sotto illuminazione

Fino a questo punto è stato analizzato il comportamento di una giunzione semiconduttore/elettrolita al buio (condizione di equilibrio), senza considerare il contributo dovuto all'esposizione alla luce solare. In *Figura 2.11* sono rappresentati i diagrammi a bande di una cella fotoelettrochimica in condizioni di buio (a sinistra) e sotto illuminazione (a destra).



**Figura 2.11:** diagramma a bande di una PEC in condizione di equilibrio al buio (a sinistra) e sotto illuminazione (a destra). Adattata da: [12].

In presenza di luce, i fotoni incidenti sul fotoanodo con energia sufficiente produrranno una coppia elettrone-lacuna. Il sistema non è più all'equilibrio ed il *livello di Fermi* aumenta. In *Figura 2.11* sono rappresentati anche il circuito esterno che permette il trasferimento di elettroni dal fotoanodo al catodo e le reazioni di ossidazione e riduzione dell'acqua che avvengono in corrispondenza dei due elettrodi immersi nella soluzione. Esistono vari modelli teorici per descrivere la caratteristica *I-V* di un semiconduttore inserito in una soluzione elettrolitica ed esposto alla luce. Nel modello di *Gärtner* [16] viene utilizzata l'equazione (2.8) che non tiene conto dei meccanismi di ricombinazione nella zona di svuotamento di carica tra semiconduttore ed elettrolita:

$$j_G = j_0 + e\Phi \left( 1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (2.8)$$

dove  $\phi$  è il flusso di luce incidente,  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento,  $W$  è lo spessore della zona di svuotamento,  $L_p$  è la distanza di diffusione delle lacune e  $j_0$  è la densità di corrente di saturazione. Esistono anche modelli più evoluti, che tengono conto della ricombinazione nella zona di svuotamento (come il modello di *Reichman* [16]), ma per materiali con *band gap* maggiori di 1,8 eV (come la maggior parte degli ossidi), si ottengono risultati indistinguibili dalla (2.8).

## 2.6. Calcolo dell'efficienza di conversione

Assumendo che tutti gli elettroni e le lacune fotogenerati vengano usati per la scomposizione dell'acqua, l'efficienza di conversione da solare ad idrogeno (*STH*) è data da:

$$\eta_{STH} = \frac{P_{electrical}^{out} - P_{electrical}^{in}}{P_{light}} = \frac{j_{photo} (V_{redox} - V_{bias})}{P_{light}} \quad (2.9)$$

Dove  $V_{bias}$  è la differenza di potenziale applicata tra il *working electrode* ed il *counter electrode*. Questa espressione è anche chiamata ABPE (*Applied Bias Photon-to-Current Efficiency*). Questa efficienza di conversione per un singolo fotoanodo, nella quale è presente un potenziale esterno, deve essere intesa come un'estrapolazione da una cella tandem nella quale il potenziale  $V_{bias}$  richiesto è generato da una cella fotovoltaica inserita dietro il fotoanodo ed in grado di assorbire la parte di spettro solare non assorbita in precedenza.

Un metodo più diretto per determinare l'efficienza di conversione da solare ad idrogeno consiste nel misurare la quantità d'idrogeno prodotta (con uno spettrometro di massa o un gas cromatografo) ed utilizzare la seguente equazione:

$$\eta_{STH} = \frac{\phi_{H_2} G_{f,H_2}^0}{P_{light}} \quad (2.10)$$

Dove  $\phi_{H_2}$  è il *rate* di produzione di idrogeno per unità di area illuminata ( $mol/s/m^2$ ), mentre  $G_{f,H_2}^0$  è l'energia libera di Gibbs per la formazione di idrogeno, pari a 237 kJ/mol.

Un altro parametro utile da valutare è l'efficienza quantica del fotoelettrodo in funzione della lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della radiazione incidente. Per esempio tramite l'IPCE (*incident photon-to-current conversion efficiency*) è possibile valutare la frazione di fotoni incidenti che vengono convertiti in elettroni, al variare della lunghezza d'onda, tramite la formula:

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{e} \left( \frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad (2.11)$$

dove  $j_{photo}$  è la corrente fotogenerata al variare della lunghezza d'onda,  $P(\lambda)$  è la potenza della radiazione incidente al variare di  $\lambda$ . E' possibile anche utilizzare l'APEC (*absorbed photon-to-current conversion efficiency*) che a differenza dell'IPCE valuta solo i fotoni assorbiti, tralasciando quelli riflessi dalla superficie del materiale.

$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{A(\lambda)} = \frac{IPCE(\lambda)}{1 - R(\lambda) - T(\lambda)} \quad (2.12)$$

dove A, R e T sono rispettivamente i coefficienti di assorbimento, riflessione, trasmissione. L'APCE è il parametro più utile per valutare la ricombinazione all'interno del semiconduttore, mentre l'IPCE è utilizzato per valutare l'efficienza di conversione dell'intero elettrodo.

L'IPCE può risultare utile nella predizione della fotocorrente  $J_{solar}$  ( $A/m^2$ ) in condizioni operative di esposizione alla luce solare, tramite l'equazione:

$$J_{solar} = \int d\lambda (IPCE(\lambda) \times \Phi(\lambda) \times e) \quad (2.13)$$

dove  $\Phi(\lambda)$  è il flusso di fotoni solari ( $fotoni/m^2/s$ ).

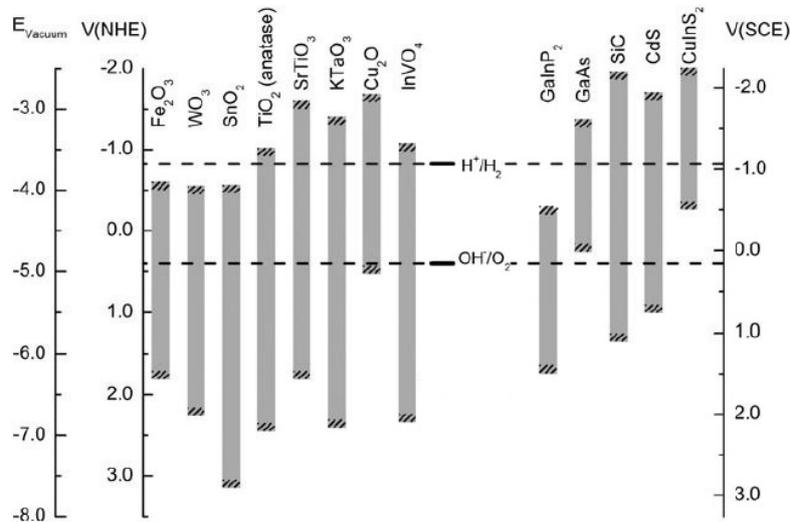
## 2.7. Scelta dei materiali per la realizzazione degli elettrodi

L'aspetto più critico per la realizzazione di una cella fotoelettrochimica è la scelta dei materiali con i quali realizzare il fotoanodo. Devono essere rispettati dei vincoli che spesso sembrano in conflitto tra loro e quindi sono necessari dei compromessi per la realizzazione degli elettrodi di una PEC. I requisiti che devono essere rispettati sono:

- Buona efficienza nell'assorbimento della luce visibile
- Alta stabilità chimica sia in condizioni di buio sia sotto illuminazione
- I livelli di ossidazione e riduzione dell'acqua devono essere compresi tra i bordi delle bande del materiale
- Il trasporto di carica deve essere efficiente all'interno del semiconduttore
- Deve essere richiesto un basso potenziale aggiuntivo per la riduzione/ossidazione dell'acqua
- Il semiconduttore deve poter essere prodotto ad un prezzo competitivo.

Il *bandgap* deve essere di almeno 1.23 eV affinché il terzo requisito sia soddisfatto. Se a questo valore si aggiungono le perdite termodinamiche (0,3 – 0,4 eV) e il potenziale aggiuntivo per rendere la reazione sufficientemente veloce (0,4 – 0,6 eV), occorre che il *bandgap* sia come minimo 1,9 eV. Questo implica che l'assorbimento di luce solare inizi a 650 nm, che è in conflitto con il primo requisito. Siccome la radiazione solare cala enormemente per lunghezze d'onda al di sotto dei 400 nm, ho che il limite superiore del valore del *bandgap* è di 3,1 eV. Per conciliare il primo ed il terzo requisito, il valore ottimale di *bandgap* è stato stimato pari a 2,03 eV, che potrebbe dar luogo ad una PEC con efficienza STH del 16,8% [17]. Il secondo requisito, che richiede la stabilità del materiale in ambiente acquoso, rende inutilizzabili molti materiali fotoattivi noti dalla ricerca nel campo dei pannelli fotovoltaici. Molti semiconduttori che non rientrano nella categoria degli ossidi, infatti, si dissolvono in acqua oppure formano uno strato sottile di ossido che non permette il trasferimento di carica all'interfaccia semiconduttore/elettrolita. I semiconduttori formati da ossidi, invece, risultano più stabili. In generale la stabilità del

semiconduttore in ambiente acquoso aumenta all'aumentare del *band gap*: anche in questo caso si è in contrasto con il primo requisito. Il terzo requisito è rispettato da pochi semiconduttori, come mostrato in *Figura 2.12*, ed alcuni di questi non rispettano i primi due.

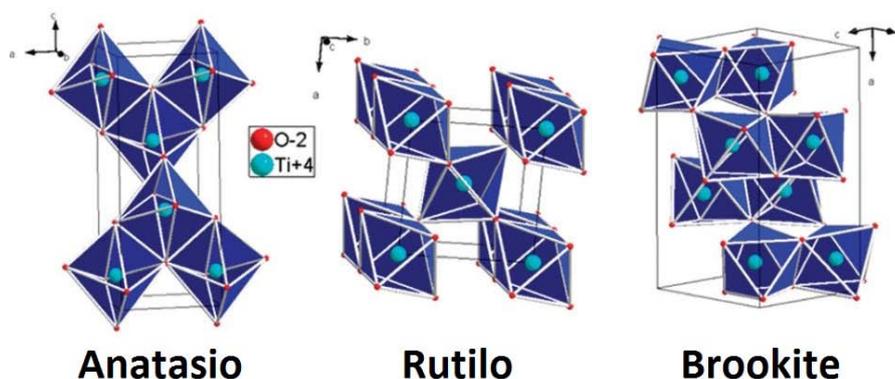


**Figura 2.12:** posizioni dei bordi delle bande di alcuni semiconduttori immersi in una soluzione elettrolitica (pH=14) in relazione ai potenziali di ossidazione e riduzione dell'acqua. Adattata da: [12].

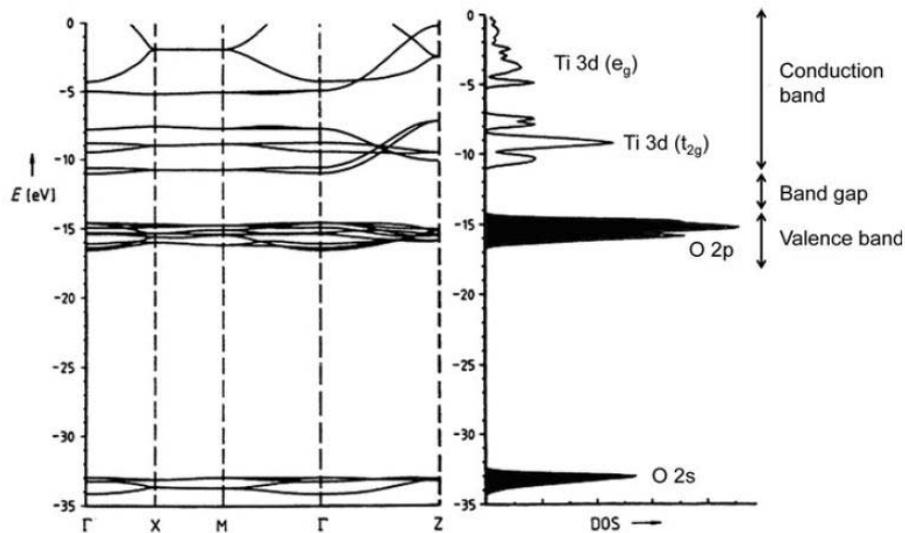
Attualmente non è stato ancora individuato alcun materiale che soddisfi tutti i requisiti elencati in precedenza.

## 2.8. Dall'utilizzo di biossido di Titanio (TiO<sub>2</sub>) alle eterostrutture

Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>) è stato ampiamente studiato ed utilizzato per ricoprire il foto-anodo perché è stabile, resistente alla corrosione in ambiente acquoso, ecologico, abbondante ed economico. La sua banda di conduzione (CB) è più negativa del livello energetico di riduzione dell'acqua (0 V), mentre la sua banda di valenza (VB) è più positiva del livello energetico di ossidazione dell'acqua (1,23 V) ed è quindi adeguato per l'impiego in applicazioni fotocatalitiche. In natura la TiO<sub>2</sub> cristallizza in varie forme, tra le quali il *rutilo* (struttura tetragonale e più stabile), l'*anatasio* (struttura tetragonale, ma con diversa orientazione rispetto al rutilo) e la *brookite* (struttura ortorombica) caratterizzate da diverse densità, diverse strutture a bande ed *energy gap*. Il *rutilo* e l'*anatasio* sono le forme più studiate per applicazioni fotocatalitiche. Queste strutture cristalline sono rappresentate in *Figura 2.13*.



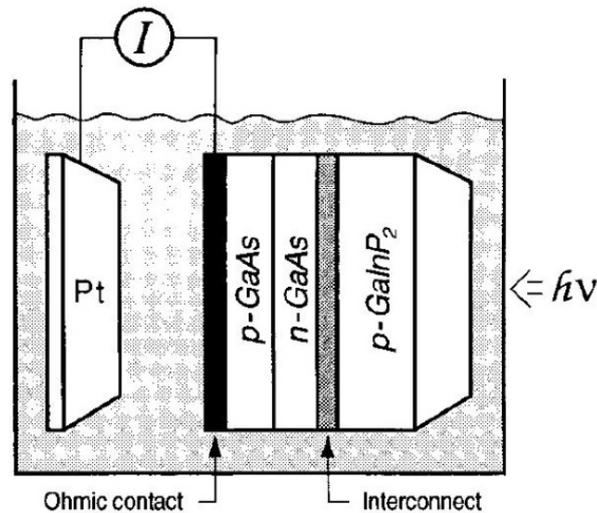
**Figura 2.13:** rappresentazione delle strutture Anatasio, Rutilo e Brookite del biossido di Titanio. Fonte: [18].



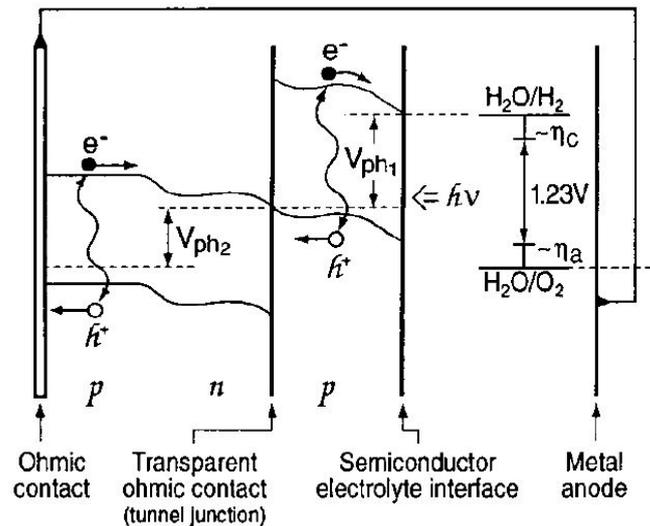
**Figura 2.14:** struttura elettronica a bande e la rispettiva densità degli stati (DOS) di  $\text{TiO}_2$  in forma di rutile. Le parti nere della DOS mostrano le bande completamente piene. Fonte: adattato da [19].

Nonostante questi vantaggi, l'efficienza dell'ossido di titanio nello scomporre l'acqua, tramite assorbimento di luce solare, è ancora bassa. In parte è dovuto alla veloce ricombinazione di elettroni e lacune con il conseguente rilascio di calore o fotoni, in parte è dovuto alla rapida reazione inversa di idrogeno e ossigeno per riformare una molecola d'acqua, in parte è dovuto al grande *band gap* del materiale (3,2 eV per l'anatasio e 3,02 eV per il rutile) che permette l'assorbimento di una piccola porzione dello spettro solare: la parte ultravioletta, che costituisce circa il 4% dell'energia solare. Per assorbire una porzione più ampia dello spettro solare, il *band gap* del materiale dovrebbe essere di circa 2,0 eV e possibilmente *diretto* (il punto più alto della banda di valenza coincide, nello spazio  $k$ , con il punto più basso della banda di conduzione). Il coefficiente di assorbimento di un materiale a *band gap* indiretto è infatti uno o due ordini di grandezza inferiore a quello di un materiale a *band gap* diretto. Un problema risiede nel fatto che la maggior parte dei semiconduttori stabili in ambiente acquoso e con una struttura a bande adeguata sono ossidi, che presentano un valore di *band gap* troppo elevato per assorbire la luce efficientemente. Una possibile soluzione è l'inserimento di droganti nel materiale con lo scopo di creare sottolivelli nel gap energetico che permettano l'assorbimento di fotoni con energie minori rispetto a quelli del materiale puro.

Un'alternativa è l'utilizzo di una combinazione di due o più semiconduttori: il primo materiale lavora come un fotoanodo, mentre il secondo funge da cella fotovoltaica per produrre la differenza di potenziale necessaria al raggiungimento della soglia minima per la scomposizione dell'acqua. Questa idea venne proposta e sperimentata per la prima volta da *Khaselev* e *Turner* nel 1998 [20]: il sistema è schematizzato in *Figura 2.15* e prevede l'utilizzo di una cella tandem ( $\text{GaInP}_2/\text{GaAs } p/n$ ) come fotoanodo. La prima giunzione  $p/n$  ( $p\text{-GaInP}_2$ ) su cui incide la luce ha un *band gap* di 1,83 eV e può assorbire la porzione visibile dello spettro solare. La seconda giunzione  $p/n$  ( $\text{GaAs}$ ) invece ha un *band gap* di 1,42 eV ed assorbe la parte del vicino-infrarosso che non è stata assorbita dalla prima giunzione.



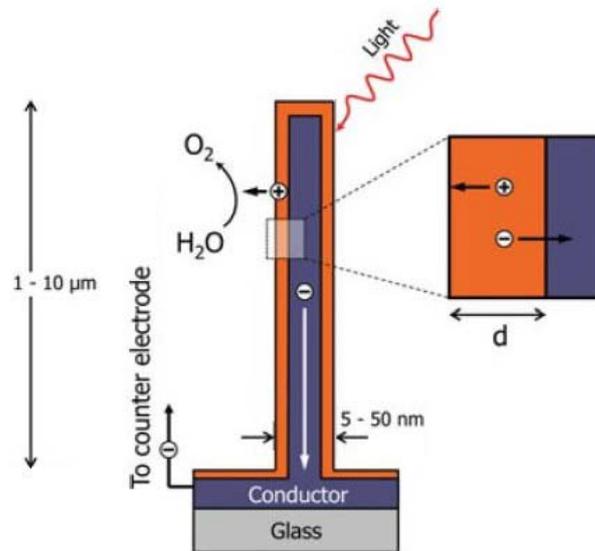
**Figura 2.15:** rappresentazione di una PEC. Il fotoanodo è formato da una eterostruttura con lo stesso principio di funzionamento di una cella tandem. Fonte: [20].



**Figura 2.16:** diagramma dei livelli energetici della cella PEC. Fonte: [20].

Teoricamente, questa combinazione di materiali, potrebbe portare l'efficienza di conversione energia solare/elettricità al 34% e non richiede un voltaggio aggiuntivo per scomporre molecole d'acqua. Come mostrato in *Figura 2.16*, la luce che incide sulla PEC attraversa il primo strato a *band gap* più ampio, che assorbe i fotoni più energetici e generando coppie elettrone/lacuna e un foto voltaggio  $V_{ph1}$ . I fotoni meno energetici vengono trasmessi dal primo strato e assorbiti dalla giunzione p/n GaAs, generando un'altra coppia elettrone/lacuna ed un foto voltaggio  $V_{ph2}$ . Se il potenziale totale  $V_{ph} = V_{ph1} + V_{ph2}$  è più grande di quello richiesto dalla fotoelettrolisi (1,23 V), le reazioni di ossidazione e riduzione dell'acqua possono avere luogo. Due fotoni sono quindi richiesti per creare una coppia elettrone/lacuna utilizzabile per il processo desiderato. Quattro fotoni saranno quindi necessari per creare una molecola di  $H_2$ . L'efficienza di produzione di idrogeno ottenuta con questa configurazione di materiali risulta del 12,4%, ma non è stata utilizzata per scopi pratici a causa degli alti costi di produzione e della rapida corrosione dei materiali coinvolti.

Un'ulteriore possibilità è di creare elettrodi nanostrutturati. Un primo vantaggio è di aumentare sia la superficie di materiale in grado di assorbire luce solare sia la superficie d'interfaccia semiconduttore/elettrolita. Un secondo vantaggio è di accorciare notevolmente la distanza di diffusione che le cariche fotogenerate devono percorrere (riducendo la probabilità di ricombinazione). Si potrebbe creare una disposizione ordinata di nanofili conduttivi, ricoperti da un film sottile di semiconduttore, come mostrato in *Figura 2.17*.



**Figura 2.17:** nano-filo conduttivo ricoperto da un film sottile che agisce da foto-anodo. Adattata da: [12].

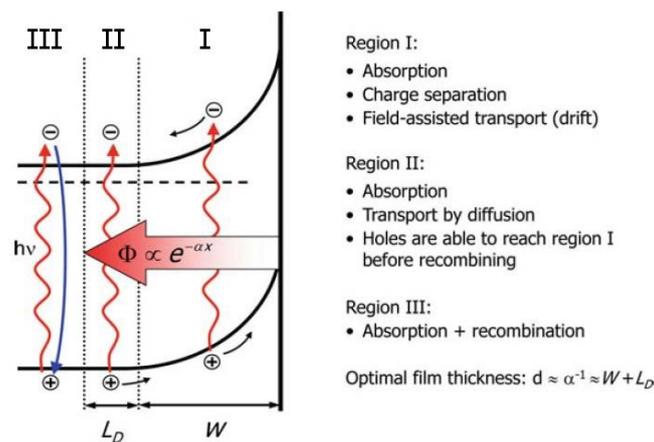
In questo modo sia gli elettroni che le lacune devono percorrere una distanza minore di  $d$  prima di raggiungere rispettivamente la parte interna conduttiva o la soluzione elettrolitica.

### 3. Film sottili per la realizzazione di fotoelettrodi

L'intensità della radiazione solare  $I$  decresce esponenzialmente con la distanza di penetrazione  $x$  all'interno del materiale, secondo la legge di *Lambert-Beer* (3.1), nella quale  $\alpha$  dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente.

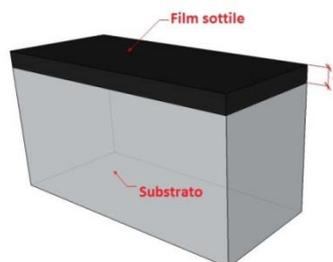
$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.1)$$

In *Figura 3.1* è rappresentata la regione di assorbimento di un fotoanodo semiconduttore. Nella *regione I*, di ampiezza  $W$ , avviene l'assorbimento di una porzione di fotoni incidenti, la separazione delle cariche fotogenerate ed il trasporto dovuto al campo elettrico generato nella zona di svuotamento. Nella *regione II*, di ampiezza  $L_D$ , viene assorbita una porzione dei restanti fotoni incidenti ed il trasporto delle lacune fotogenerate nella *regione I* avviene per diffusione. Nella *regione III*, a distanza maggiore di  $W + L_D$  tutte le cariche generate ricombinano prima di raggiungere la superficie.



**Figura 3.1:** regione di assorbimento di un fotoanodo semiconduttore. L'intensità della radiazione  $\phi$  decresce esponenzialmente all'aumentare della distanza dalla superficie. Fonte: [12].

Per questo motivo lo spessore ottimale del materiale semiconduttore che ricopre la superficie dell'elettrodo è stimato  $d = W + L_D$ , che corrisponde ad un *film sottile* dell'ordine del decimo di micron. Con il termine *film sottile*, in scienza dei materiali, si indica una pellicola di una sostanza (con spessori che possono variare dall'ordine degli Ångström a quello dei millimetri) che può ricoprire la superficie di un *substrato*.

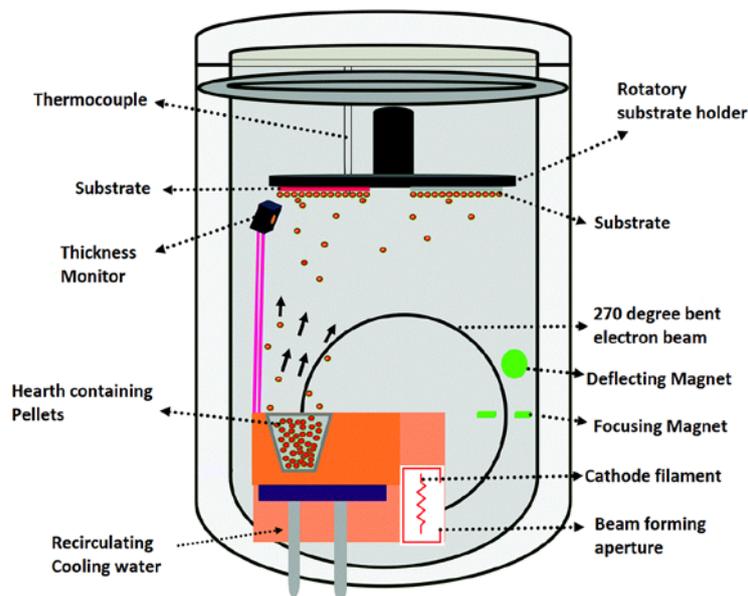


**Figura 3.2:** schema di un substrato ricoperto da un film sottile di spessore "d".

L'applicazione di più strati di *film sottile*, di materiali diversi, prende il nome di *multilayer*. Il processo di sintesi controllata di questi strati sottili di materiale viene denominato *deposizione*. Esistono vari metodi di deposizione di *film sottili*, suddivisi in due classi: *chemical vapor deposition (CVD)* e *physical vapor deposition (PVD)*. Queste tecniche hanno importanti applicazioni pratiche in campo industriale (dispositivi elettronici, lenti ottiche, pannelli solari, batterie, ...) e permettono lo sviluppo di nuovi materiali con proprietà innovative. In seguito verranno approfonditi due metodi appartenenti alla *PVD*: l'evaporazione tramite cannone elettronico e lo *sputtering*. L'obiettivo del processo di deposizione è di trasferire atomi in maniera controllata da una sorgente ad un substrato, dove la formazione e la crescita del film procedono atomo per atomo.

### 3.1. Evaporazione tramite cannone elettronico

Un fascio di elettroni viene focalizzato sul materiale (*target*) che si vuole far evaporare e depositare all'interno di una camera ad alto vuoto. Questo metodo, a differenza di altre tecniche evaporative (per esempio scaldando il materiale per effetto *Joule* tramite correnti elettriche elevate) permette di preparare film altamente puri e di far evaporare qualsiasi materiale (anche con elevati punti di fusione) ad un *rate* elevato. In *Figura 3.3* è presente uno schema di un apparato di deposizione che impiega un cannone elettronico.



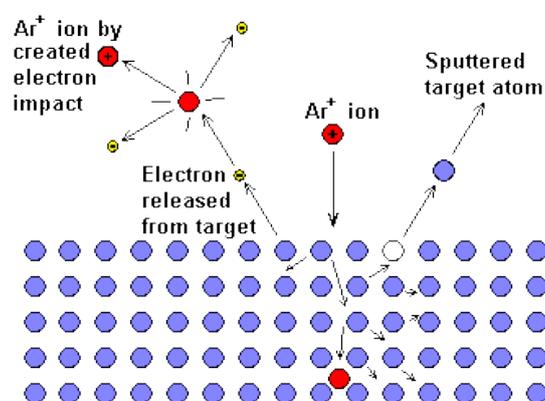
**Figura 3.3:** schema di una camera da vuoto per evaporazione tramite cannone elettronico. Adattata da: [21].

Gli elettroni fuoriescono da un filamento riscaldato (solitamente di tungsteno) per emissione termoionica oppure vengono emessi per effetto campo. Siccome ogni materiale riscaldato può emettere atomi, occorre evitare che il filamento possa contaminare il substrato, utilizzando la configurazione mostrata in *Figura 3.3*. Gli elettroni emessi dal filamento attraverso l'apertura vengono accelerati da un campo elettrico, focalizzati e deflessi (di un angolo pari a 270°) tramite dei magneti, in modo da giungere sul *target* contenuto nel crogiolo. Gli elettroni incidenti dissipano la loro energia cinetica nel *target*, provocandone il riscaldamento e la successiva

evaporazione. In seguito, gli atomi in forma gassosa precipitano in forma solida ricoprendo con un *film sottile* qualsiasi cosa all'interno della camera, in particolare i substrati presenti in alto. Gli atomi emessi dal filamento, invece, non vengono deflessi dal campo magnetico e non contaminano né il substrato né il materiale evaporante. Il crogiolo (di grafite oppure di tantalio) è inserito in un dissipatore di calore di rame, a sua volta raffreddato mediante la circolazione di acqua in modo da impedire un eccessivo surriscaldamento dei materiali che non devono evaporare. È possibile inoltre scaldare i substrati in modo da favorire il processo di cristallizzazione degli atomi provenienti dal *target*, ottenendo strutture cristalline più ordinate. È anche presente un sensore (solitamente una microbilancia al quarzo) per monitorare il *rate* di deposizione di atomi del *target* sui substrati e valutare lo spessore del *film* depositato. Il processo può avvenire in alto vuoto oppure è possibile introdurre ossigeno all'interno della camera (tramite una valvola micrometrica) ed eseguire l'evaporazione in atmosfera controllata: in questo modo è favorita la reazione tra gli atomi del *target* che stanno evaporando e l'ossigeno presente nella camera, con la conseguente produzione di ossidi.

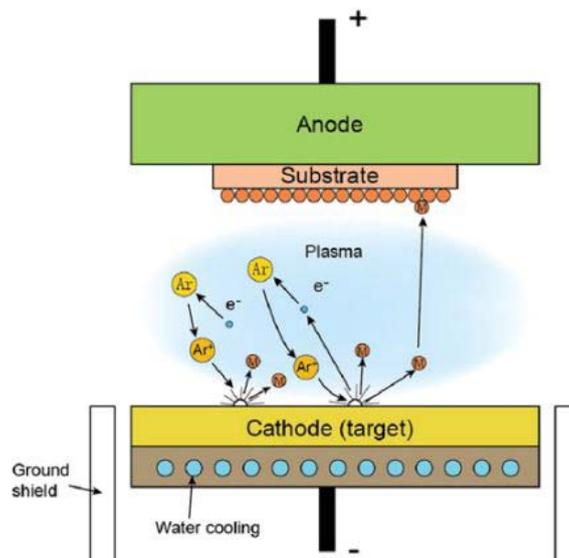
### 3.2. Sputtering

Lo *sputtering* è un processo nel quale gli atomi del materiale *target* (solido) vengono emessi a causa dell'impulso ad essi trasferito tramite collisioni di particelle energetiche (solitamente ioni). All'interno della camera è presente un gas inerte rarefatto (per esempio argon) ed un intenso campo elettrico originato da una differenza di potenziale tra il catodo (sul quale è presente il *target*) e l'anodo (il substrato). Per innescare il plasma sono sufficienti le ionizzazioni date dai raggi cosmici, sommate al campo elettrico che accelera gli elettroni liberi e permette la ionizzazione di altri atomi di argon in un processo a valanga. Gli ioni positivi generati vengono invece accelerati verso il catodo e, urtando la superficie del *target*, possono produrre elettroni secondari, come illustrato in *Figura 3.4* in modo che il plasma possa autosostenersi. Oltre agli elettroni secondari, l'impatto dello ione sul *target* produce una serie di urti e rinculi (tra atomi del *target* stesso) e la fuoriuscita di un atomo (*sputtered*) nel caso in cui il rinculo abbia energia superiore a quella di legame.



**Figura 3.4:** principio di funzionamento dello sputtering. Gli ioni di argon (rappresentati in rosso), generati inizialmente da raggi cosmici, impattano sulla superficie del target provocando l'emissione di atomi (in blu) e di elettroni secondari (in giallo) che a loro volta possono ionizzare altri atomi di argon. Fonte: [22].

Gli atomi emessi dal *target* hanno un'ampia distribuzione di energie e solo una minima frazione è ionizzata: viaggiano quindi in linea retta se la pressione di Argon è sufficientemente bassa e condensano sul substrato o sulle pareti della camera. Se si opera ad alte pressioni di Argon gli atomi emessi dal *target* collidono con gli atomi del gas e raggiungeranno il substrato o le pareti della camera eseguendo un *random walk* e perdendo progressivamente energia. In questo modo, variando la pressione del gas inerte contenuto nella camera, si può passare da impatti ad alta energia ad impatti a bassa energia tra gli atomi emessi dal *target* ed il substrato. Questa tecnica (a differenza delle tecniche evaporative) permette la creazione di film con composizione molto simile a quella del *target* e con una migliore adesione al substrato.



**Figura 3.5:** schema di funzionamento di un impianto di sputtering. Fonte: [23].

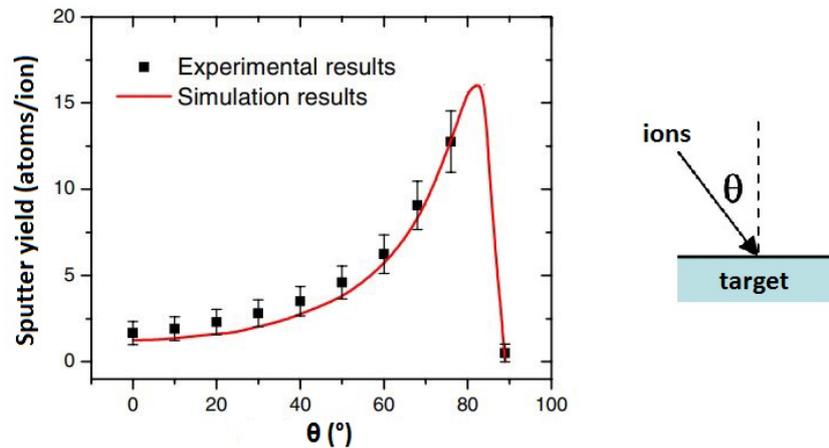
Lo *sputter yield* ( $Y$ ) (o *resa dello sputtering*) è definito come il numero medio di atomi emessi dal *target* per ione incidente e può essere inteso come una misura dell'efficienza del processo. Dipende dalla massa degli atomi del *target* ( $M_t$ ), dalla loro energia di legame ( $E_b$ ) e dalla loro densità, dalla pressione ( $P$ ) di gas inerte all'interno della camera, dall'angolo di incidenza degli ioni ( $\theta$ ) e dalla loro massa ( $M_I$ ) ed energia ( $E_I$ ), dalla sezione d'urto del processo ( $\sigma_0$ ). Secondo la teoria attualmente accettata, sviluppata da *Sigmund* [24], si ottengono: la formula (3.2) valida per energie  $E_I$  degli ioni incidenti minori di 1 keV e la formula (3.3) valida per energie  $E_I$  superiori ad 1 keV.

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_I M_t}{(M_I + M_t)^2} \frac{E_I}{E_b} \quad (3.2)$$

$$Y = 3,56\alpha \frac{Z_I Z_t}{Z_I^{2/3} + Z_t^{2/3}} \left( \frac{M_I}{M_I + M_t} \right) \frac{S_n(E)}{E_b} \quad (3.3)$$

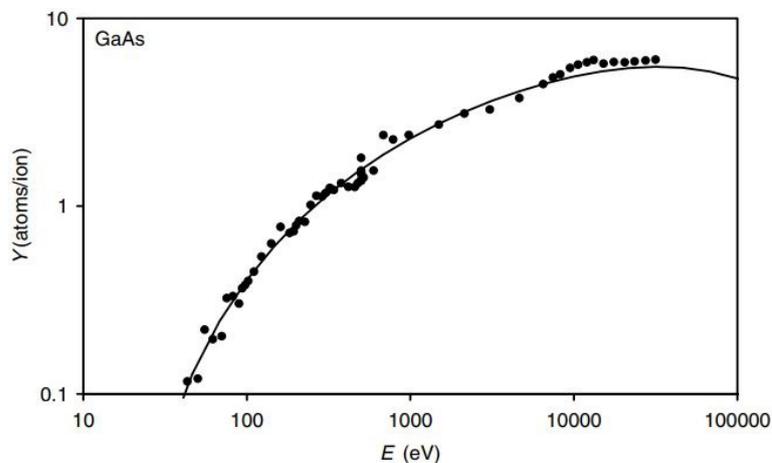
dove  $\alpha$  è un parametro che misura l'efficienza del trasferimento di momento nelle collisioni (e quindi dipende da  $P$ ,  $\theta$  e da  $\sigma_0$ ) e aumenta in modo monotono da 0,17 a 1,4 quando il rapporto tra le masse  $M_I/M_t$  varia da 0,1 a 10.  $Z_I$  e  $Z_t$  sono i numeri atomici rispettivamente degli ioni e degli atomi del *target*.  $S_n(E)$  è un parametro che misura la perdita di energia per unità di lunghezza

dovuta alle collisioni degli ioni con i nuclei del *target*. Ad alte energie  $S_n(E)$  tende ad essere indipendente dall'energia, e quindi anche  $Y$  (in funzione dell'energia) tende ad un asintoto orizzontale, come mostrato in *Figura 3.7*. Valori tipici dello *sputter yield* vanno da 0,01 a 4. In base a considerazioni geometriche, osservando la *Figura 3.4*, è chiaro che l'incidenza obliqua degli ioni aumenta la resa del processo di *sputtering* rispetto ad un'incidenza perpendicolare alla superficie. La dipendenza dello *sputter yield* dall'angolo di incidenza degli ioni è visibile in *Figura 3.6*.



**Figura 3.6:** sputter yield in funzione dell'angolo di incidenza degli ioni misurato rispetto alla verticale ( $0^\circ$ ). Fonte: [25].

La curva della resa dello *sputtering* ( $Y$ ) in funzione dell'energia degli ioni incidenti è rappresentata in *Figura 3.7* ed è approssimabile come lineare solo in un certo *range*.



**Figura 3.7:** sputter Yield ( $Y$ ) in funzione dell'energia ( $E$ ) espressa in eV. Fonte: [26].

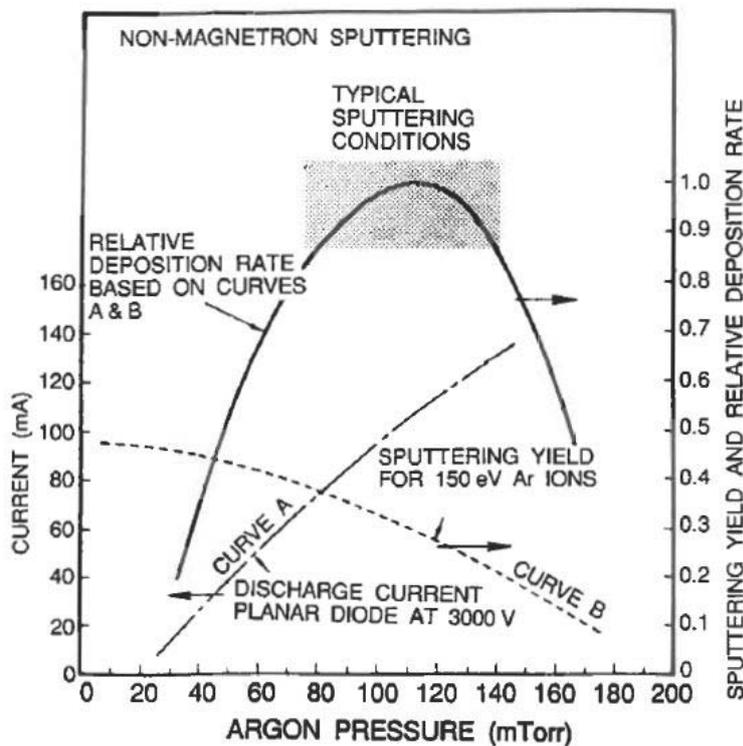
Sono individuabili tre zone nella *Figura 3.7*:

1. Zona di *Bounce Back* (rimbalzo): a bassa energia (minore di 50 eV) lo ione incidente torna indietro e non causa l'emissione di alcun atomo da parte del *target*. Il processo di *sputtering* ha efficienza nulla.
2. Zona di *Embedded*: ad alta energia (oltre 10 kV) lo ione incidente entra in profondità nel *target* causando la cosiddetta *impiantazione ionica*. Il processo di *sputtering* non migliora in efficienza, ma cala o raggiunge un asintoto orizzontale.

3. Per energie intermedie (da 50 eV a 10 keV) si nota un andamento pressoché lineare dello *sputter yield* in funzione dell'energia degli ioni incidenti. Durante il processo di *sputtering* si opera in questo *range* di energie.

Inoltre, solo una parte dell'energia trasferita dallo ione incidente è utilizzata per lo *sputtering*; la parte restante viene dissipata nello spostamento a catena degli atomi all'interno del *target*, con il conseguente riscaldamento del materiale. Per questo motivo se i *target* non venissero raffreddati durante il processo (per esempio tramite un impianto ad acqua), l'aumento di temperatura potrebbe causare la fusione del *target* e dell'intero apparato.

La dipendenza dello *sputter yield* dalla pressione del gas inerte presente in camera è visibile in *Figura 3.8*. A bassi valori di pressione l'efficienza di ionizzazione si riduce e il plasma non viene alimentato. A valori di pressione troppo alti, gli atomi emessi dal *target* collidano con gli atomi di gas inerte e non vengono depositati efficientemente sul substrato.



**Figura 3.8:** *sputter yield* in funzione della pressione di Argon presente in camera (espressa in mTorr). Fonte: [27].

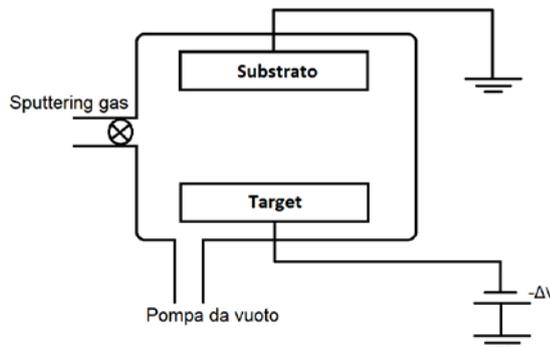
Lo *sputtering rate* ( $R$ ) è il parametro che indica la velocità di ricoprimento del substrato e si misura in  $\text{\AA}/\text{min}$ . L'equazione (3.4) lega lo *sputtering rate* ( $R$ ) ad altre variabili di processo:

$$R = 62,3 \frac{JY M_t}{\rho} \quad (3.4)$$

dove  $J$  è la densità di corrente di ioni (espressa in  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ),  $Y$  è lo *sputter yield* (espresso in *atomi/ione*),  $M_t$  è la massa degli atomi del *target* (espressa in kg),  $\rho$  è la densità del materiale (in  $\text{kg}/\text{cm}^3$ ).

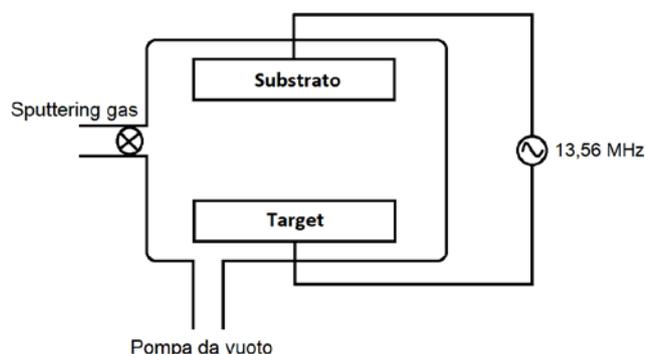
Il processo di *sputtering* può essere suddiviso in tre categorie:

- **DC sputtering:** in cui un'alta tensione continua (*Direct Current*) viene applicata al *target* (di materiale esclusivamente metallico), come mostrato in *Figura 3.9*. I materiali isolanti tendono ad accumulare carica positiva sulla superficie e di conseguenza non attraggono più gli ioni, ponendo fine al processo.



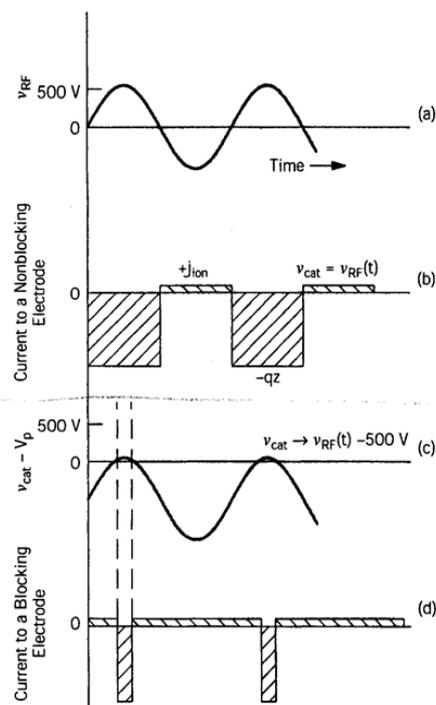
**Figura 3.9:** schema di un apparato di DC sputtering. Il substrato può essere collegato a terra (come in questo caso) oppure ad una differenza di potenziale ( $\Delta V$ ). Può essere inoltre raffreddato o riscaldato.

- **RF sputtering:** in cui la tensione tra il *target* ed il substrato è alternata, nel range delle radiofrequenze (*Radio Frequency*) ed è convenzionalmente scelta pari a 13,56 MHz per non interferire con le telecomunicazioni. Questa tecnica permette di utilizzare *target* di materiali isolanti, disperdendo le cariche accumulate sulla superficie durante la fase positiva della tensione alternata.



**Figura 3.10:** schema di un apparato di RF sputtering.

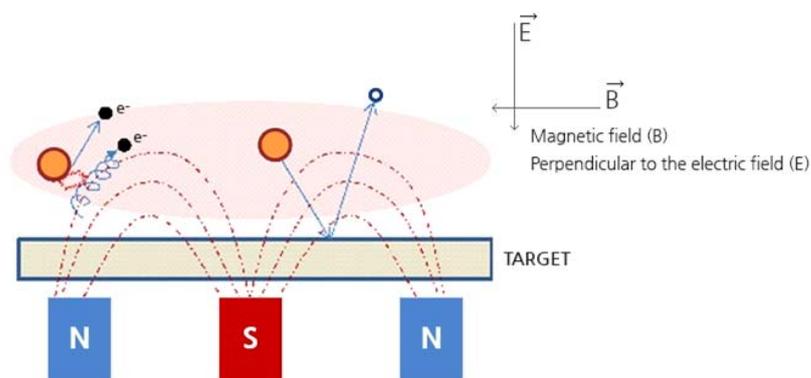
L'applicazione di una tensione sinusoidale sembrerebbe rendere il processo di *sputtering* efficace solo per metà ciclo (il semiciclo nel quale il target è caricato negativamente). In realtà durante lo *sputtering* in RF si genera sul target una tensione continua, denominata *DC voltage offset*, dovuta alla maggiore mobilità degli elettroni, che possono oscillare molto più velocemente rispetto agli ioni se sottoposti ad una radio frequenza. In questo modo gli elettroni colpiscono la superficie del target molto più frequentemente degli ioni, caricandone negativamente la superficie. Questo effetto è mostrato in *Figura 3.11*, nella quale è possibile vedere come un'onda sinusoidale (RF) con offset nullo (a) determina uno scompenso di carica (b) dovuto alla differenza di mobilità tra elettroni e ioni. In seguito alla formazione dell'offset di tensione continua, che si somma all'onda sinusoidale (c), si ottiene un equilibrio tra carica positiva e negativa (d).



**Figura 3.11:** formazione del voltage offset DC durante l'utilizzo dell'RF sputtering. Fonte: [28].

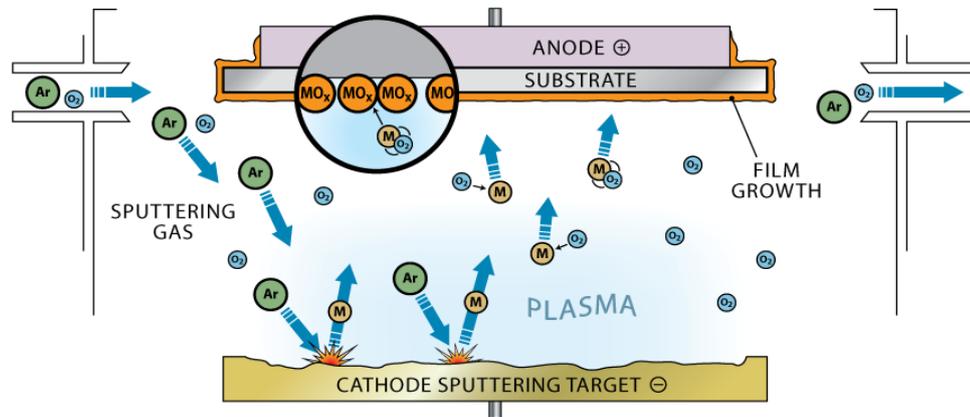
Il potenziale risulta positivo solo per una frazione breve in ogni ciclo e così il bombardamento ionico è pressoché continuo.

- Magnetron sputtering:** in cui si utilizzano magneti, posti sotto il target, con lo scopo di confinare maggiormente le particelle cariche (elettroni e ioni) in prossimità della superficie del materiale. Come mostrato in *Figura 3.12*, gli elettroni emessi dal *target* seguono un percorso più lungo, dettato dalle linee di campo del campo magnetico, incrementando notevolmente la possibilità ionizzare gli atomi di Argon. È quindi possibile operare ad una minore pressione all'interno della camera, con un *rate* di deposizione molto più elevato e con un minor spreco del materiale emesso dal target. Uno svantaggio di questa tecnica può essere la disomogeneità di erosione del target, a causa del confinamento del plasma lungo le linee di campo magnetico.



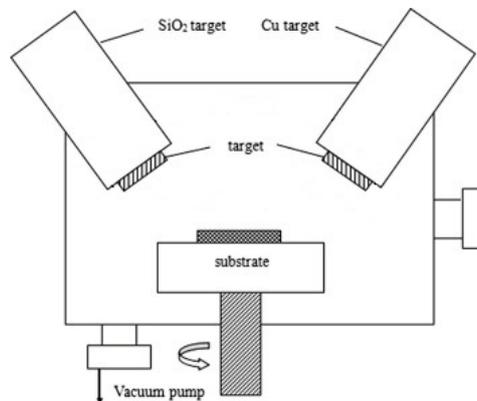
**Figura 3.12:** principio di funzionamento del magnetron sputtering. Gli elettroni seguono un percorso spiraleggiante (imposto dai magneti) e ionizzano atomi di Argon in prossimità della superficie del target. Fonte: [29].

- **Sputtering reattivo:** in cui è presente un gas reattivo nella camera in aggiunta al gas inerte. In questo modo il materiale emesso dal *target* reagisce chimicamente con il gas prima di raggiungere il substrato, permettendo la deposizione di composti. I più comuni sono: ossidi (inserendo ossigeno in camera), nitruri (con azoto o ammoniaca), carburi (con propano, metano o acetilene), solfuri (con l'aggiunta di idrogeno solforato) [30].

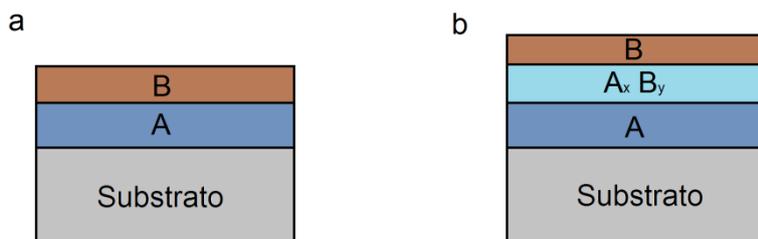


**Figura 3.13:** rappresentazione di un processo di sputtering reattivo. In questo caso il gas reattivo è l'ossigeno rappresentato in azzurro. Fonte: [31].

È inoltre possibile utilizzare più di un target (e di conseguenza più di un catodo) come mostrato in *Figura 3.14* per la realizzazione di *layer* multifase (*Figura 3.15 b*) oppure di molti *layers* monofase (*Figura 3.15 a*).



**Figura 3.14:** apparato di sputtering con due target. Adattato da: [32].

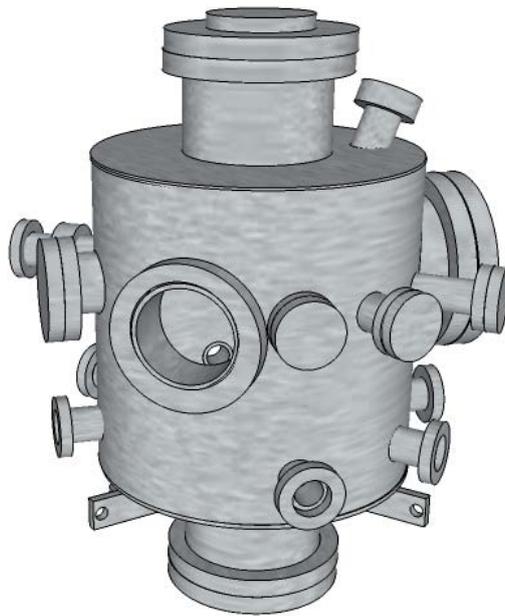


**Figura 3.15:** rappresentazione di due *layers* monofase di materiali A e B depositati separatamente (a) e di una serie di *layers* nei quali i materiali A e B possono mescolarsi con percentuali diverse (b) da 100% materiale A a 100% materiale B, passando per composizioni intermedie.

## 4. Apparato di sputtering realizzato in laboratorio

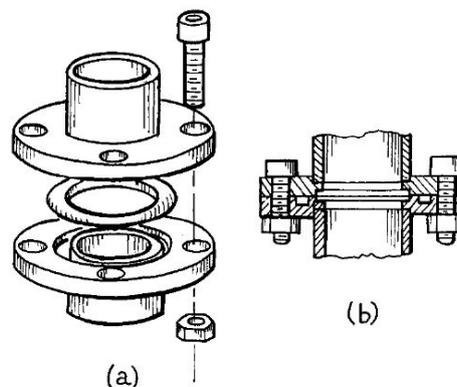
### 4.1. Camera da vuoto

Una camera da vuoto è uno strumento, solitamente realizzato in acciaio inossidabile, dal quale viene estratta l'aria, tramite una o più pompe da vuoto, creando un ambiente a bassa pressione adatto a condurre l'esperimento. Prima di introdurre argon ed iniziare il processo di *sputtering* occorre infatti svuotare la camera dall'aria in essa contenuta, in modo da evitare contaminazioni indesiderate.



**Figura 4.1:** ricostruzione in 3D della camera da vuoto utilizzata in laboratorio, realizzata con il software SketchUp.

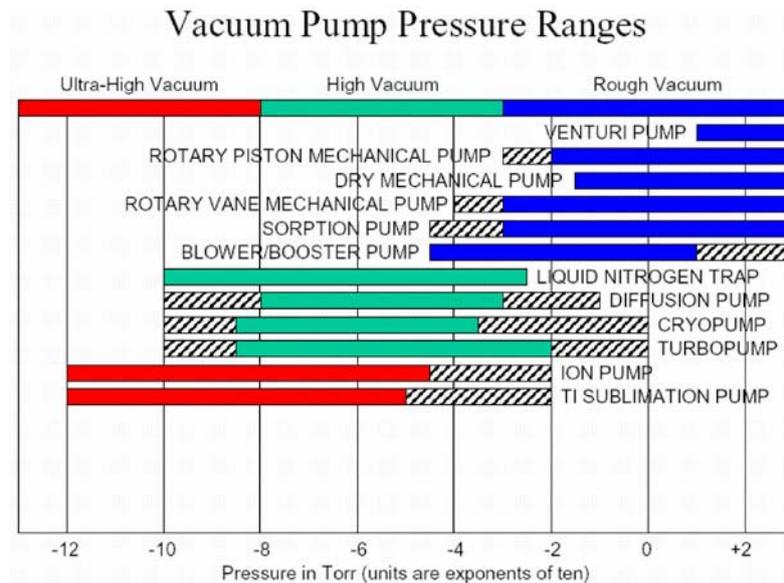
Una camera da vuoto presenta alcune porte con una flangia all'estremità, in modo da poter collegare gli strumenti necessari per l'esperimento in atto e delle finestre per osservarne l'interno. Per ciascuna flangia viene utilizzato un *O-ring* di rame (o eventualmente di gomma) in modo da evitare l'ingresso di aria dalle giunzioni, come mostrato in *Figura 4.2*.



**Figura 4.2:** schema di montaggio di un componente esterno alla camera mediante un *O-ring* che viene inserito nella giunzione (a). Dopo aver stretto le viti, l'anello di rame (o gomma) rimane schiacciato nella sua sede ed evita (quanto più possibile) l'ingresso di aria nella camera (b). Fonte: [33].

## 4.2. Pompe da vuoto: turbo molecolare, scroll, a membrana

Una pompa da vuoto è un dispositivo meccanico utilizzato per creare e mantenere il vuoto, asportando il gas contenuto nella camera alla quale è collegata attraverso delle condutture. Ogni pompa opera in un *range* limitato di pressioni ed è quindi necessario collegarne due o più in serie per raggiungere pressioni molto basse. Inoltre alcune pompe sono più efficienti per rimuovere certi gas e meno efficienti per altri: in questo caso per raggiungere vuoti molto alti si usano più pompe con caratteristiche complementari in parallelo. A seconda della differenza di pressioni tra ingresso ed uscita è possibile fare una distinzione tra pompe primarie e pompe secondarie. In *Figura 4.3* sono elencate le principali tipologie di pompe da vuoto, ciascuna con associato il *range* di pressione (in Torr) entro il quale operano. Le pompe primarie sono rappresentate in blu ed operano tra la pressione atmosferica e  $10^{-2} - 10^{-3}$  Torr, permettendo di ottenere un vuoto preliminare. Le pompe per l'alto vuoto, rappresentate in verde, operano a partire da  $10^{-2} - 10^{-3}$  Torr ed arrivano fino  $10^{-8} - 10^{-10}$  Torr come pressione finale (detta anche pressione limite). È quindi necessario collegare una pompa primaria all'uscita della pompa secondaria (in serie), che a sua volta è collegata alla camera da vuoto. Inoltre, prima di accendere una pompa secondaria è necessario che la pressione della camera si trovi al di sotto di un certo valore critico (che varia a seconda delle caratteristiche della pompa secondaria). Questo valore critico di pressione viene raggiunto mediante l'accensione della pompa primaria alcuni minuti prima della secondaria.

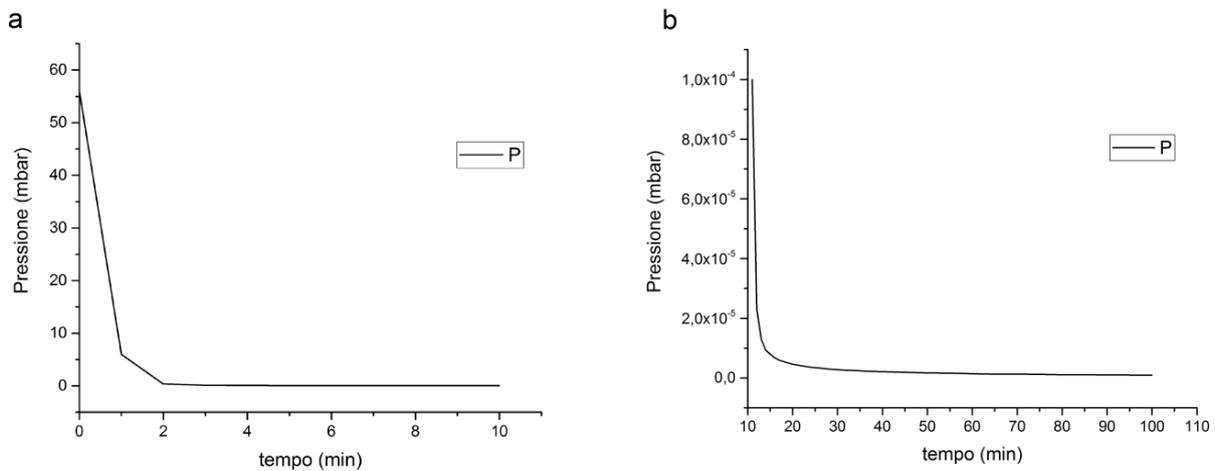


**Figura 4.3:** range di pressioni (espresse in Torr) a cui operano le principali tipologie di pompe da vuoto. Fonte: [34].

La pressione  $p$  raggiunta dopo un tempo  $t$ , svuotando una camera con pressione iniziale  $p_i$  e volume  $V$ , avendo a disposizione una pompa con portata  $S_p$  (definita come il volume di gas rimosso per unità di tempo) è data dalla (4.1). Questa formula rimane valida fintanto che sia  $p_i$  che  $p$  sono molto maggiori della pressione limite  $p_0$  raggiungibile con la pompa utilizzata.

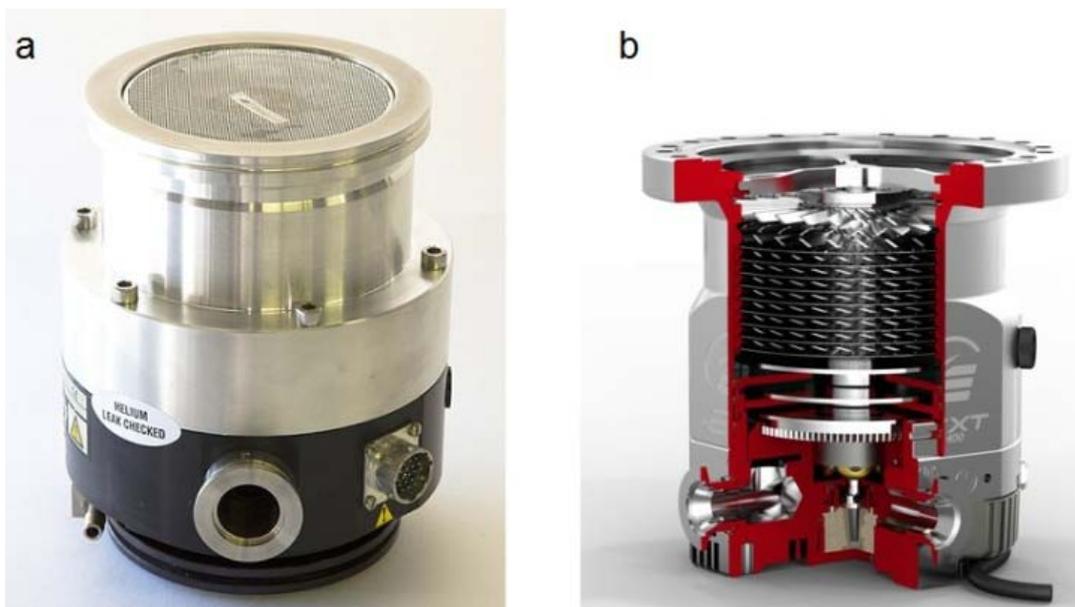
$$p = p_i e^{-\frac{S_p t}{V}} \quad (4.1)$$

Quando la pressione nella camera non è più molto maggiore della pressione limite della pompa, l'andamento in funzione del tempo non è più esponenziale decrescente ma tende asintoticamente a  $p_0$ , come mostrato in *Figura 4.4*.

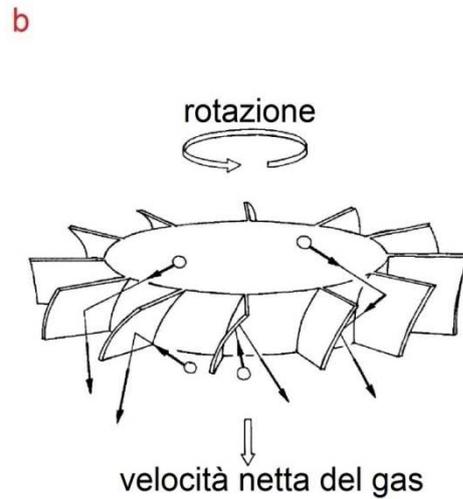


**Figura 4.4:** andamento della pressione in funzione del tempo. In (a) è in funzione solamente la pompa scroll, in (b) sono operano contemporaneamente le due pompe turbo molecolari, la pompa scroll e la pompa a membrana.

Nell'impianto di *sputtering* realizzato in laboratorio sono state collegate due pompe turbo molecolari mostrate in *Figura 4.5* e in *Figura 4.6*. Il principio di funzionamento consiste nell'impulso trasferito alle particelle di gas tramite le lamine rotanti ed inclinate visibili in sezione nella *Figura 4.5 b* che permettono di intrappolare tali particelle e trascinarle verso lo scarico in uscita, come schematizzato (per un singolo rotore) nella *Figura 4.6 b*. A causa dell'elevata velocità di rotazione e dell'impatto di particelle di gas le pompe turbo molecolari necessitano di essere raffreddate costantemente durante l'utilizzo.

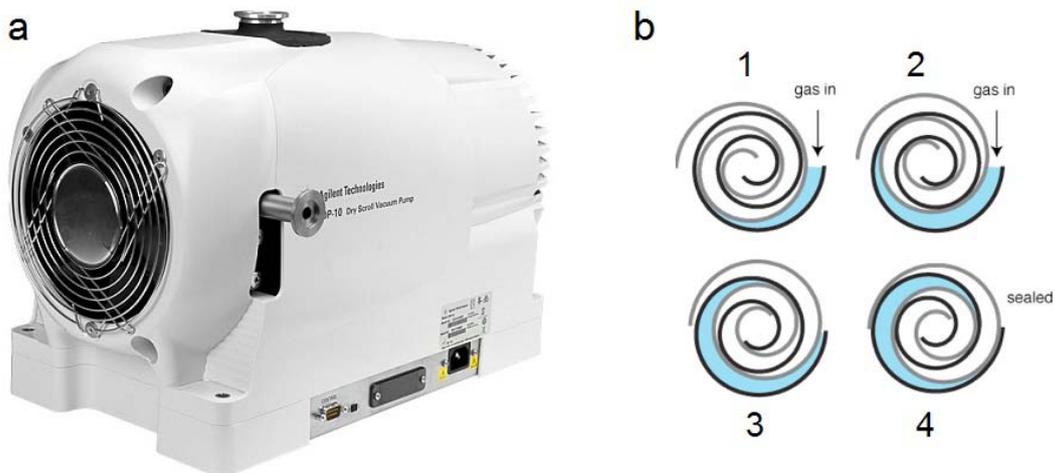


**Figura 4.5:** a sinistra (a) la pompa turbo molecolare Edwards EXT 250 montata nella parte inferiore della camera da vuoto. La velocità dei rotori a regime di 75000 giri/min. È collegata all'impianto di raffreddamento ad acqua. Fonte: [35]. A destra (b) è visibile l'interno in sezione. Fonte: [36].



**Figura 4.6:** a sinistra (a) la pompa turbo molecolare Pfeiffer D-35614 asslar montata lateralmente alla camera da vuoto. La velocità dei rotori a regime di 1500 giri/min. E' raffreddata tramite una ventola ed è presente una valvola, che separa la pompa dalla camera, regolabile tramite la manopola nera in alto. A destra (b) è rappresentato il principio di funzionamento di un singolo rotore della pompa: le particelle di gas che urtano contro le lamine vengono intrappolate e spinte verso lo scarico. Fonte: [33].

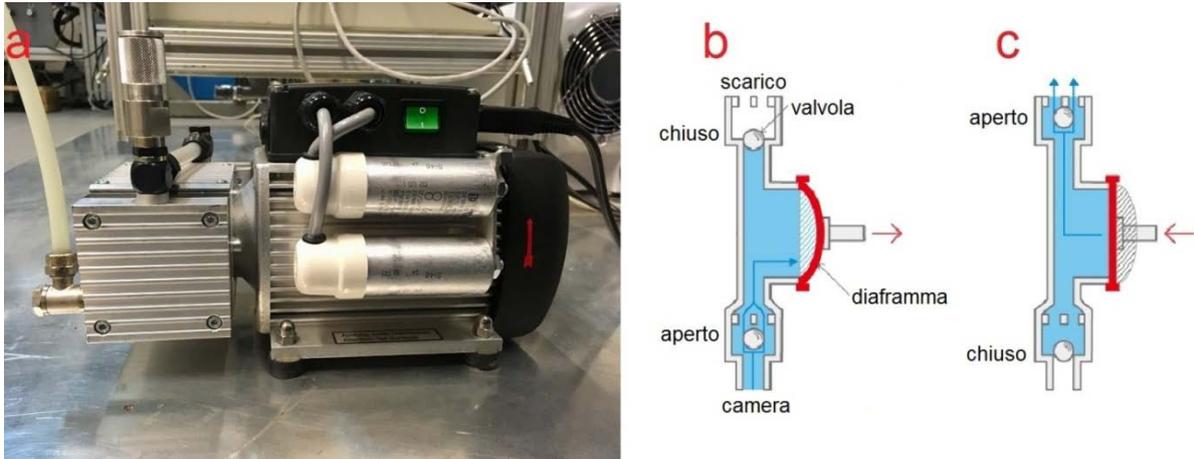
Queste pompe rientrano nella categoria delle pompe secondarie e quindi sono entrambe collegate alle rispettive pompe primarie per la creazione del pre-vuoto. La pompa turbo molecolare *Edwards EXT 250* è collegata alla pompa scroll in *Figura 4.7 a*, che presenta internamente due spirali come mostrato in *Figura 4.7 b*: una fissa (nera) e una rotante (grigia). Il gas entra nell'apertura tra le due spirali, poi viene intrappolato e trasportato a causa della rotazione di una di esse, come visibile nella sequenza 1-4 della *Figura 4.7 b*. Questa pompa non richiede l'utilizzo di olio lubrificante per il funzionamento, evitando quindi di contaminare la camera da vuoto con eventuali residui.



**Figura 4.7:** a sinistra (a) la pompa scroll Agilent IDP-10 collegata all'uscita della pompa turbo molecolare Edwards EXT 250 per creare il vuoto preliminare. Fonte:[37] A destra (b) è rappresentato il principio di funzionamento. Fonte: [38].

La pompa turbo molecolare *Pfeiffer D-35614 asslar* è collegata alla pompa a membrana in *Figura 4.8 a*. In questo caso una membrana oscilla all'interno del dispositivo permettendo in un primo momento di aspirare aria, aprendo la valvola in ingresso e chiudendo quella in uscita (*Figura 4.8 b*)

e in seguito espellere l'aria chiudendo la valvola in ingresso ad aprendo quella allo scarico (Figura 4.8 c). Anche questa pompa non necessita di olio lubrificante.



**Figura 4.8:** a sinistra (a) la pompa a membrana collegata all'uscita della pompa turbo molecolare Pfeiffer D-35614 asslar per creare il vuoto preliminare, a destra (b, c) il principio di funzionamento. Fonte: [39].

### 4.3. Porta-substrato

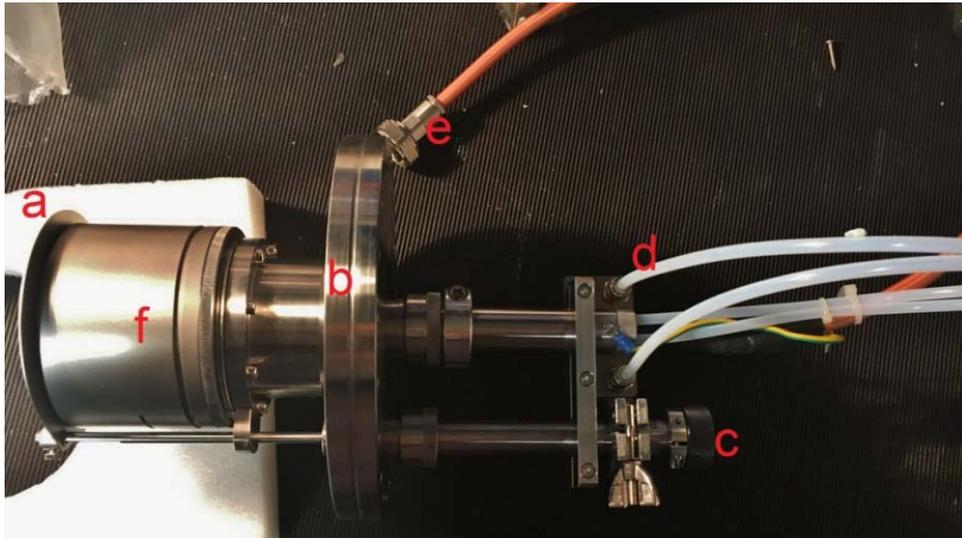
I substrati devono essere posti all'interno della camera vicino ai catodi, con la possibilità di poterli ruotare attorno all'asse z oppure muovere delle direzioni  $x, y, z$ . Il porta-substrato disegnato in Figura 4.9 presenta una placca metallica rettangolare (a), posta all'estremità di una barra verticale, sulla quale è possibile fissare gli elettrodi (vetrini conduttivi) da ricoprire con il materiale proveniente dal target. Tramite le manopole (b) poste sulla sommità del porta-substrato è possibile spostare (entro un certo intervallo) la barra verticale, e di conseguenza i substrati, nelle direzioni  $x, y, z$ .



**Figura 4.9:** a sinistra: ricostruzione 3D del porta-substrato. Nella placca rettangolare (a), fissata all'estremità del braccio, è possibile fissare i vetrini di ITO sui quali far depositare il materiale proveniente dal target. Tramite le manopole in alto (b) è possibile spostare il braccio (a). A destra: fotografia delle manopole (b) indicate nel disegno 3D, necessarie per i movimenti lungo le direzioni  $x, y, z$  e far ruotare il substrato lungo la verticale.

#### 4.4. Catodo e target

In *Figura 4.10* è presente una fotografia del catodo magnetron *KENOS-2* non ancora montato sulla camera da vuoto. È possibile vedere lo *shutter* (a) che può essere chiuso oppure aperto tramite la manopola (c) in modo da esporre oppure proteggere il target contenuto all'interno della parte (f). In (b) è evidenziata la flangia da 8 pollici che verrà in seguito collegata alla camera da vuoto. I due tubi trasparenti (d) con diametro esterno di 6 mm permettono l'ingresso e l'uscita del liquido di raffreddamento, essenziale per il funzionamento del catodo durante il processo di *sputtering*. Il cavo di alimentazione per l'alta tensione è visibile in alto (e).



**Figura 4.10:** catodo magnetron *KENOS-2*.

In *Figura 4.11* è visibile la testa del catodo (f) della *Figura 4.10* smontata in modo da poterne osservare ogni componente interna. Il *target* deve essere circolare, con diametro di 50,8 mm (con tolleranza 0,5 mm) e spessore variabile da 0,5 a 6 mm, in modo da poter essere inserito tra il *backing plate* ed l'anello *clamp*. La distanza tra l'anello *clamp* ed il *target* è regolabile tramite delle viti e deve essere variata a seconda del materiale di cui è composto il *target*.



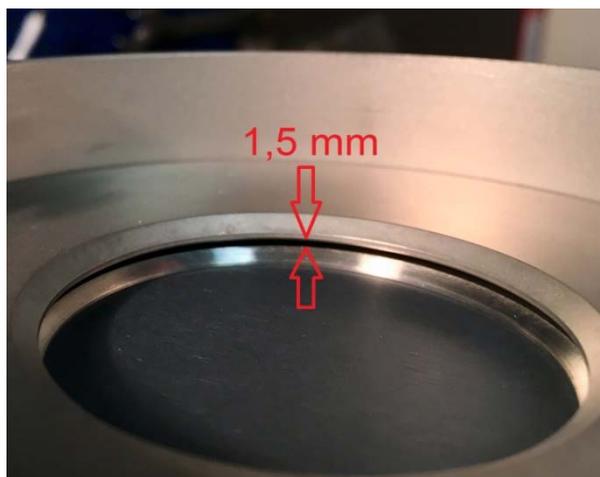
**Figura 4.11:** componenti della testa del catodo da smontare al momento dell'inserimento del target. Fonte: manuale catodo Kenosistec.

Il target si presenta di un colore grigio-nero ed è visibile in *Figura 4.12*. È composto da biossido di titanio ( $TiO_2$ ) puro al 99,9%, con un diametro di 2 pollici (50,8 mm) ed uno spessore di 0,125 pollici (3,175 mm). Il target è collegato ad un *backing plate* di rame tramite un sottile strato di indio. In *Figura 4.12* è possibile osservare i tre strati: il biossido di titanio (parte superiore), il rame (parte inferiore), l'indio (sottile strato grigio metallico nella parte centrale). Il *backing plate* di rame ha lo stesso diametro e lo stesso spessore del *target* di biossido di titanio e deve aderire al *backing plate* del catodo indicato in *Figura 4.11* in modo da poter dissipare efficientemente il calore prodotto dal processo di *sputtering*. Lo strato di indio è necessario quando il *target* si espande (al variare della temperatura) con una velocità diversa dal materiale di cui è costituito il *backing plate* (in questo caso rame). La differenza nel coefficiente di espansione termica tra biossido di titanio e rame può causare il *cracking* (cioè la frattura) del *target* e per questo è preferibile inserire uno strato di indio, che presenta un coefficiente di espansione termica con un valore intermedio rispetto agli altri due materiali. Una limitazione è costituita dal fatto che l'indio fonde a 156,6°C, (mentre il biossido di titanio fonde ad una temperatura molto maggiore, pari a 1830°C): è necessario quindi assicurarsi che l'impianto di raffreddamento ad acqua mantenga la temperatura di sotto dei 150°C.



**Figura 4.12:** target di biossido di titanio collegato al *backing plate* di rame tramite uno strato di indio. È stato acquistato da: Kurt J. Lesker Company.

Il target di biossido di titanio è stato montato nel catodo *KENOS-2*. Per ottenere il corretto valore di campo elettrico è stata lasciata una fessura tra l'*anello di clamp* ed il *Dark Space Shield* pari a 1,5 mm, osservabile in *Figura 4.13*.



**Figura 4.13:** distanza tra l'anello di clamp ed il Dark Space Shield.

## 4.5. Sensori di pressione

### 4.5.1. Sensore Pirani/catodo freddo: Pfeiffer Compact Full Range Gauge

Questo sensore racchiude al suo interno un sensore *Pirani* ed un sensore a ionizzazione a catodo freddo, che si alternano automaticamente a seconda del *range* di pressione in cui sta operando. In questo modo, tramite un solo dispositivo, si riescono a misurare pressioni in un intervallo che va da 1000 *mbar* a  $10^{-9}$  *mbar*.



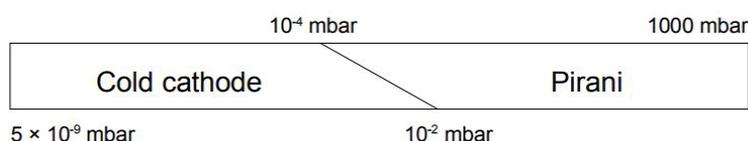
**Figura 4.14:** sensore di pressione Pfeiffer Compact Full Range Gauge PKR 251. Fonte: [40].

I *Pirani* sono sensori di pressione a conducibilità termica, nei quali è presente un filamento metallico riscaldato tramite una corrente elettrica nota. Il filamento, cedendo calore al gas, può raffreddarsi e di conseguenza variare la propria resistenza. Al diminuire della pressione all'interno della camera, il filamento cede calore più lentamente alle molecole di gas (presenti in minor numero): la sua temperatura e di conseguenza la sua resistenza aumentano. Questo sensore misura valori di pressione nel *range* del basso vuoto, cioè dalla pressione atmosferica fino a  $10^{-4}$  *mbar*, che corrispondono alla parte blu del grafico in *Figura 4.3*.

I sensori di pressione a ionizzazione permettono di misurare pressioni da  $10^{-2}$  a  $10^{-10}$  *mbar*. La pressione viene ottenuta in modo indiretto, misurando il numero di ioni prodotti da un

fascio di elettroni che attraversa il gas: meno ioni vengono rivelati, più bassa è la pressione del gas contenuto nella camera. Uno svantaggio di questo tipo di sensori risiede nel fatto che la misura indiretta di pressione dipende anche dalla composizione chimica del gas che si sta misurando (non sempre nota). I sensori di pressione a ionizzazione possono essere suddivisi in due categorie: a catodo caldo (nei quali il flusso di elettroni è generato da un filamento incandescente per effetto termoionico) o a catodo freddo (nei quali il flusso di elettroni è generato tra due elettrodi di materiale a basso potenziale di estrazione, alimentati con una differenza di potenziale di alcune migliaia di Volt). Il sensore di pressione a catodo freddo si attiva per la misura di pressioni al di sotto di  $10^{-2}$  mbar (arrivando fino a  $10^{-9}$  mbar).

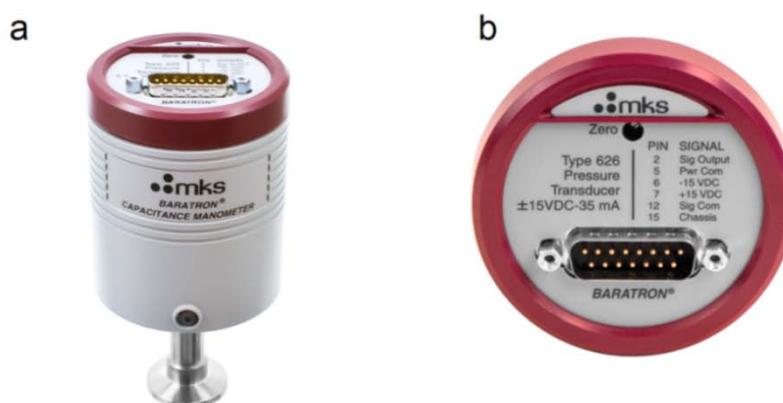
In *Figura 4.15* è rappresentato il *range* in cui opera questo sensore, suddiviso negli intervalli nei quali può entrare in funzione il sensore *Pirani* da solo, il sensore a ionizzazione a catodo freddo assieme al *Pirani*, oppure il sensore a catodo freddo da solo.



**Figura 4.15:** range di funzionamento del sensore di pressione Pfeiffer Compact Full Range Gauge PKR 251. Fonte: [41].

#### 4.5.2. Sensore capacitivo: MKS absolute Baratron

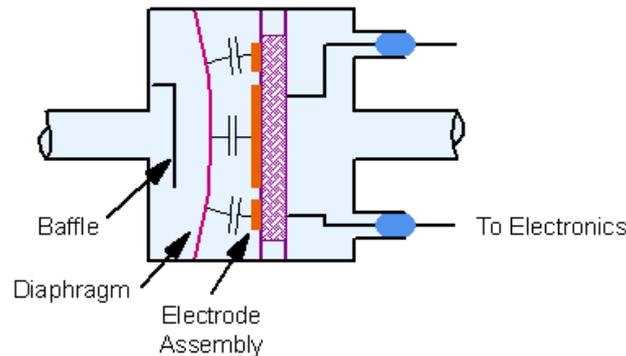
Questo sensore di pressione richiede una tensione di alimentazione tra  $\pm 15$  V e trasmette come output un segnale tra 0 V e 10 V direttamente proporzionale alla pressione misurata. Il segnale in *output* viene inviato tramite il secondo *pin*, come mostrato in *Figura 4.16* b. L'*MKS absolute Baratrons*, a differenza di altri sensori, misura la vera pressione all'interno della camera (definita come forza per unità di superficie) ed è quindi indipendente dal tipo di gas presente. È in grado di misurare valori di pressione compresi tra  $10^{-1}$  Torr e  $10^{-4}$  Torr con un'accuratezza dello 0,50%.



**Figura 4.16:** sensore di pressione MKS baratron capacitance monometer 626C. In (b) è visibile il pinout. Fonte: [42].

Il principio di funzionamento di un sensore di pressione capacitivo è schematizzato in *Figura 4.17*. All'interno del sensore sono presenti dei condensatori a facce piane parallele

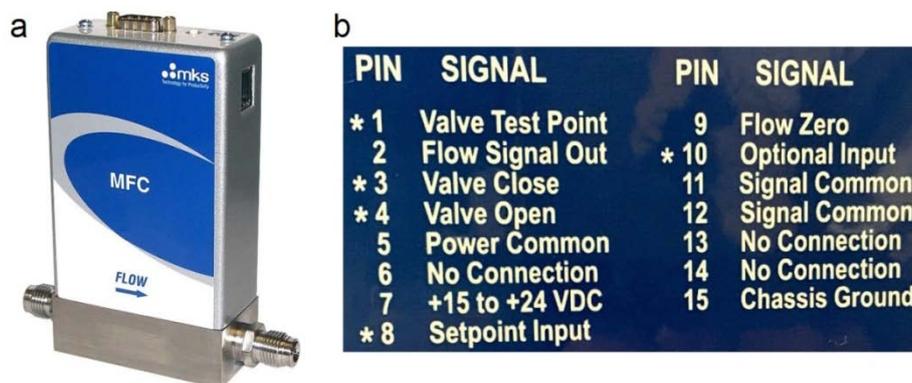
che presentano un'armatura fissa e una mobile (collegata ad un diaframma). Ogni variazione di pressione determina una diversa deformazione del diaframma, che a sua volta determina una variazione della distanza delle facce dei condensatori e quindi una variazione della loro capacità. Il segnale di tensione in output sarà quindi direttamente proporzionale alla variazione di capacità del condensatore che a sua volta è direttamente proporzionale alla deformazione del diaframma. Questo rende il sensore capacitivo estremamente sensibile, con una ridotta isteresi, una buona risposta in frequenza ed un'elevata linearità (tra tensione in *output* e pressione misurata).



**Figura 4.17:** principio di funzionamento di un sensore di pressione capacitivo. Fonte: [43].

#### 4.6. Regolatore di flusso: MKS GE50A per Argon

Il regolatore di flusso *MKS GE50A* richiede una tensione di alimentazione tra 0 V e 15 V e trasmette come output un segnale tra 0 V e 10 V proporzionale al flusso di gas in ingresso, che può variare da 5 a 50000 *standard cubic centimeters per minute (sccm)*, con un'accuratezza dello 0,2% del fondo scala (operando tra il 2% ed il 20% del fondo scala) oppure dell'1% del valore di *setpoint* (operando oltre il 20% del fondo scala). È possibile inserire digitalmente un valore di *setpoint* e, tramite un algoritmo ideato dalla MKS, il dispositivo raggiunge velocemente il valore di flusso desiderato. Valori tipici di risposta sono dell'ordine dei 500 *milliseconds*. L'obiettivo è di stabilizzare la pressione di argon nella camera attorno al valore desiderato, ottenendo un equilibrio dinamico tra il gas in ingresso ed il gas aspirato dalle pompe turbomolecolari.



**Figura 4.18:** in (a) il controllore di flusso MKS GE50A per l'inserimento controllato di argon all'interno della camera. In (b) è visibile il pinout del dispositivo. Fonte: [44].

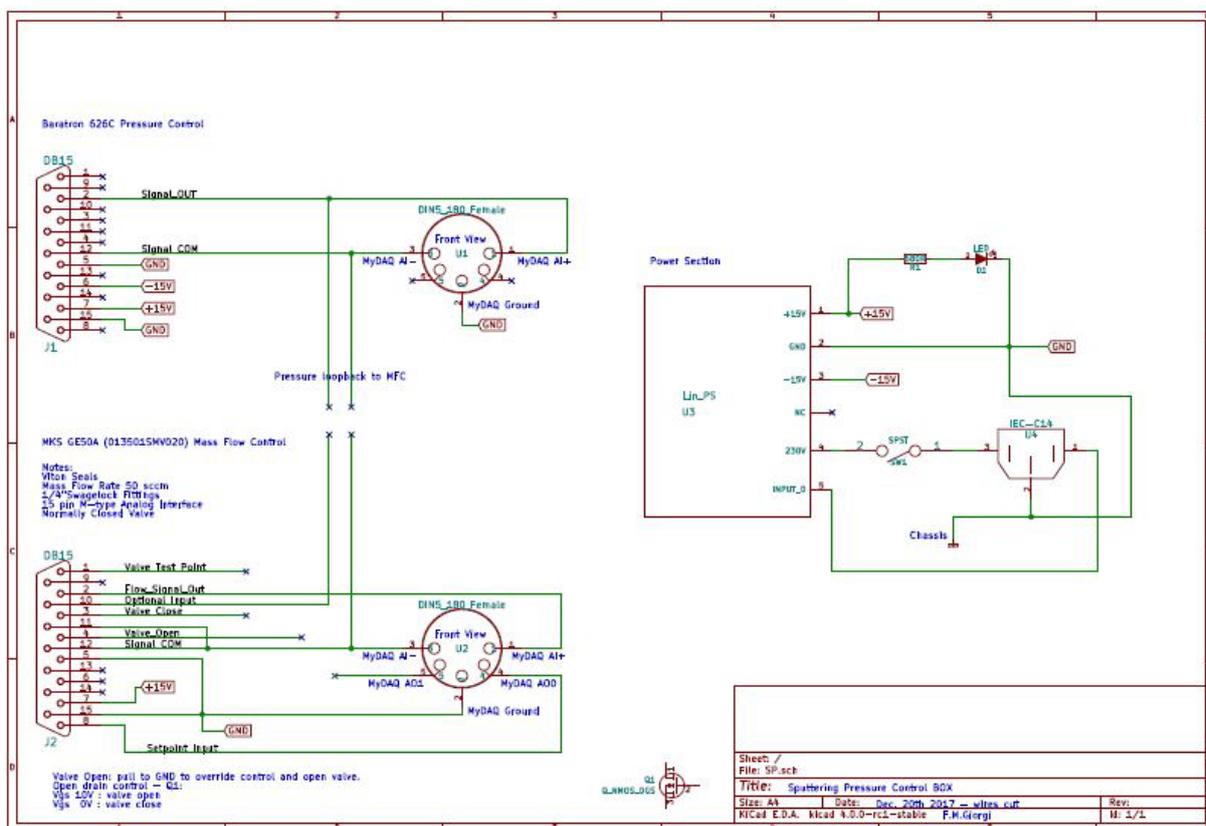
## 4.7. Sistema di acquisizione

È stata creata una scatola di acquisizione ed alimentazione, alla quale sono collegati il controllore di flusso *MKS G150A* e il sensore di pressione *MKS Baratron 626C*, seguendo le indicazioni del *pinout* di ciascun dispositivo riportate sui rispettivi manuali.



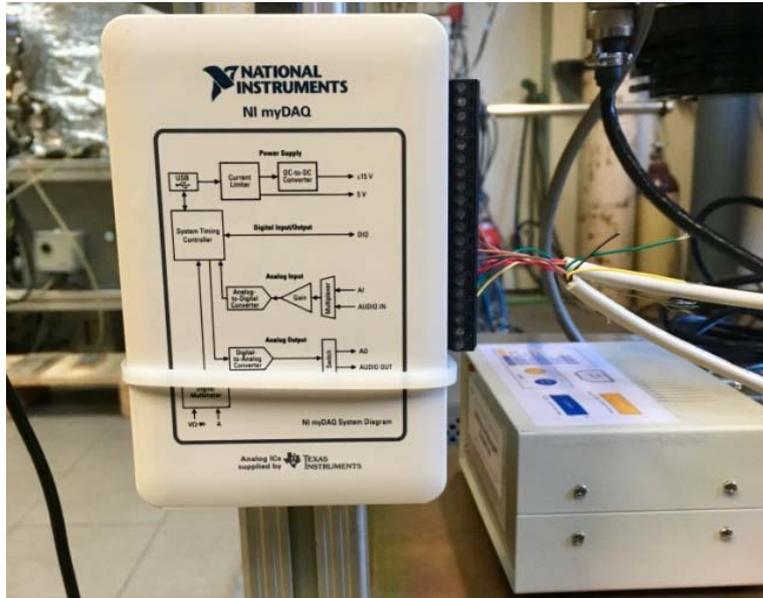
**Figura 4.19:** scatola di acquisizione ed alimentazione. In (b) sono indicati i collegamenti dei pin per il sensore di pressione (arancione) ed il controllore di flusso (blu).

In *Figura 4.20* è possibile vedere lo schema con i collegamenti circuitali realizzati all'interno della scatola di acquisizione. In questo modo, collegando adeguatamente i *PIN* numerati da 1 a 15, è possibile alimentare i sensori e ricevere (o inviare) ad essi segnali di tensione. Tramite i connettori rotondi con 5 *PIN* è possibile interfacciare i segnali di tensione ad un PC tramite la scheda *myDAQ*.



**Figura 4.20:** schema dei collegamenti elettrici tra i sensori e la scheda di acquisizione.

La scheda *myDAQ*, prodotta dalla *National Instrument*, permette di acquisire (o inviare) segnali di tensione dai (ai) due sensori tramite *PC* grazie ad un programma scritto in ambiente *LabVIEW*



**Figura 4.21:** la scheda *myDAQ* può ricevere (o generare) dei segnali di tensione come input (o come output) da (o per) uno o più sensori e permette di interfacciarsi con il *PC*.

È stato creato un programma in ambiente *LabVIEW* (linguaggio di programmazione grafica di *National Instruments*). Il linguaggio di programmazione utilizzato si distingue dai linguaggi tradizionali in quanto la sua sintassi non è scritta, ma grafica ed è spesso denominato *G-Language*. Un programma o sottoprogramma è chiamato *VI* (*Virtual Instrument*) e la definizione di strutture dati ed algoritmi avviene tramite icone ed altri oggetti grafici, ognuno dei quali incapsula funzioni diverse, uniti da fili di collegamento (*wires*) in modo da formare una sorta di diagramma di flusso. La sequenza di esecuzione è definita e rappresentata dal flusso dei dati attraverso i fili monodirezionali che collegano i vari blocchi funzionali. I *VI* sono composti da due parti principali:

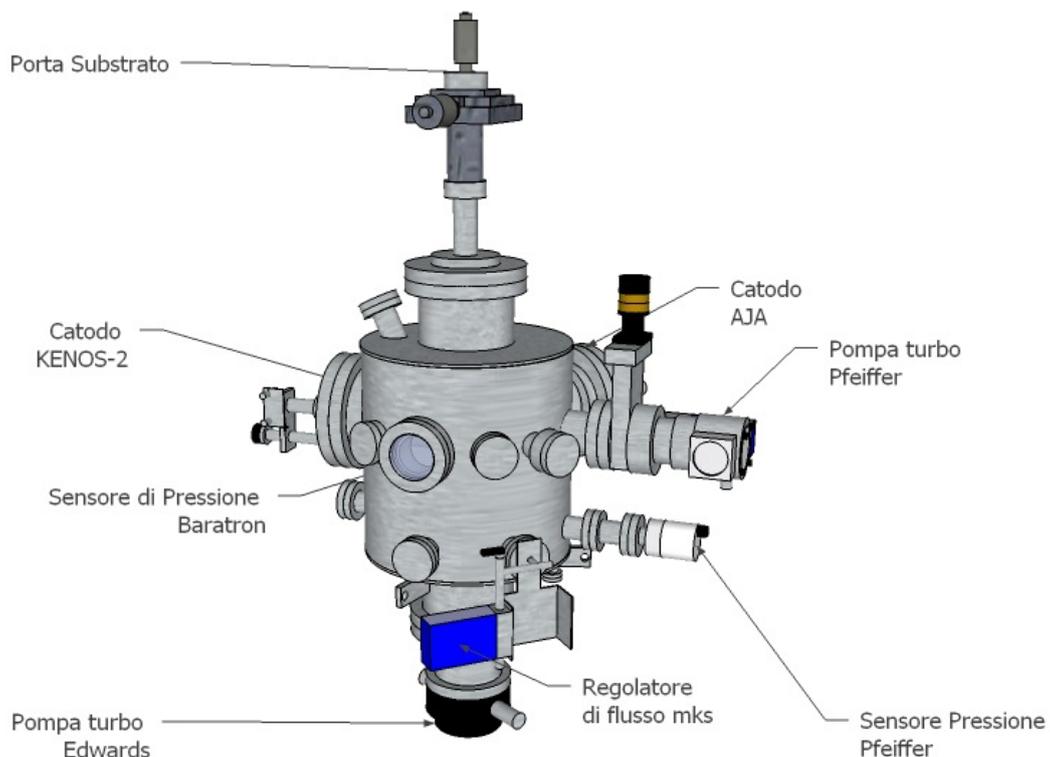
- il pannello frontale: è l'interfaccia utente del *VI*. È formato da controlli ed indicatori, che costituiscono rispettivamente i terminali interattivi d'ingresso e d'uscita. L'utente può per esempio inserire dati durante l'esecuzione del programma, visualizzarne altri tramite indicatori e grafici oppure può utilizzare bottoni booleani per determinate azioni (salvataggio su file, interruzione del programma, azzerare i grafici, ...). L'obiettivo è rendere il pannello frontale intuitivo all'utilizzo e visualizzare in modo chiaro tutti i dati da monitorare durante l'esperimento.
- il diagramma a blocchi: è il diagramma di flusso che rappresenta il codice sorgente, in formato grafico. Tutti gli oggetti inseriti nel pannello frontale appaiono anche nel diagramma a blocchi come terminali di ingresso o uscita. Inoltre sono presenti funzioni, costanti, strutture (cicli), *subVI* (cioè delle chiamate ad altri *VI*), fili di collegamento (di diverso colore e spessore a seconda del dato trasmesso).



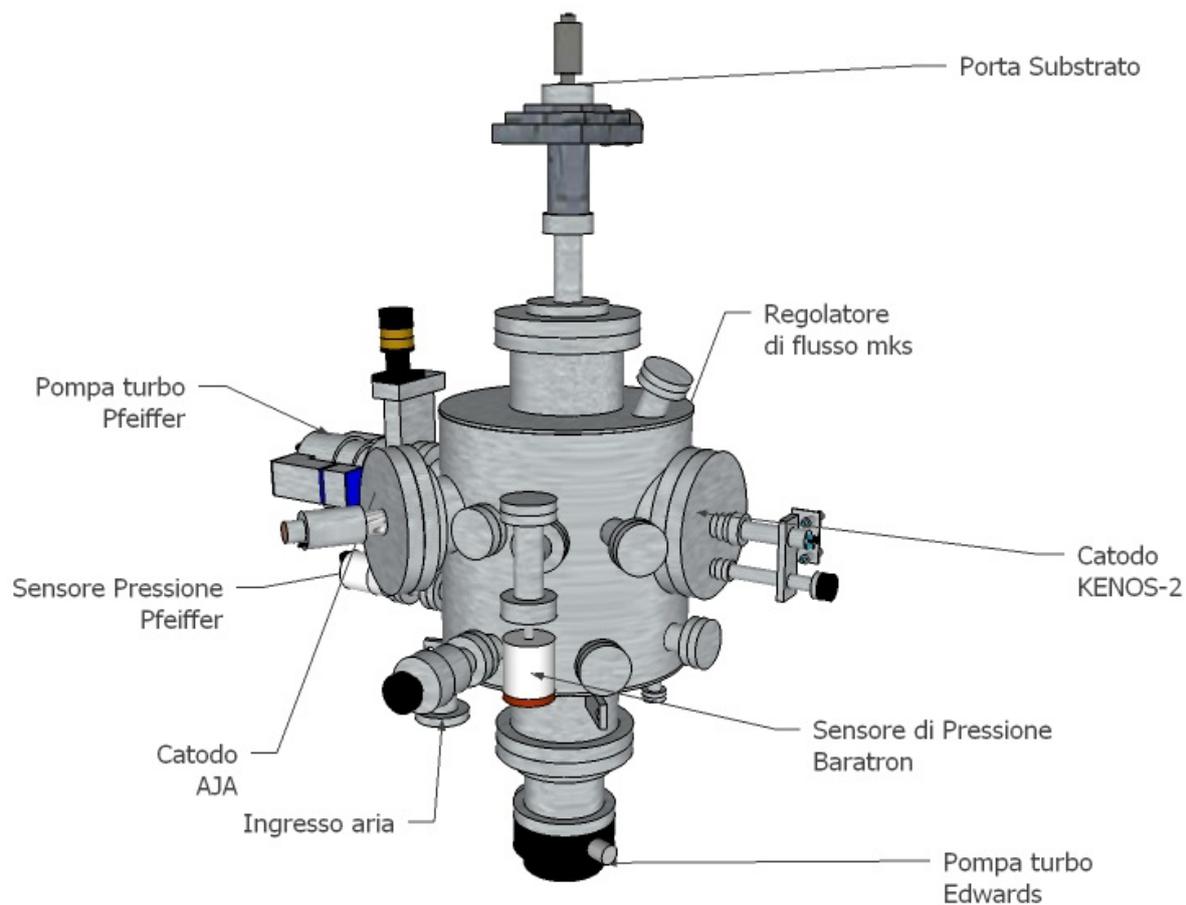
del tempo. Il tasto *Clear* permette di azzerare i dati presenti nel grafico. Il tasto *Save* permette di salvare i dati di pressione e flusso acquisiti su di un file di testo. Un ulteriore *DAQ Assistant* permette invece di regolare il flusso di argon entrante nella camera inviando un segnale di tensione al *mass flow controller*: a questo scopo sono presenti nel *front panel* un controllore numerico (con la rispettiva barra graduata da 0 a 50 *sccm*) ed un tasto di conferma (denominato *SET*). È inoltre presente nel *front panel* una barra verticale (sul lato sinistro dello schermo) che indica l'errore percentuale tra il flusso di argon richiesto dall'utente ed il flusso di gas effettivamente erogato dal *mass flow controller*. Questa barra di errore deve rimanere ad un livello basso (sotto il 10%) per tutta la durata del processo di *sputtering*, altrimenti può essere indice dell'esaurimento della bombola di argon, di una perdita nell'impianto o di una valvola di sicurezza rimasta chiusa. Un problema ulteriore che si riscontra nel caso di una discrepanza consistente tra il flusso di gas richiesto e quello erogato è che il *mass flow controller* inizia ad assorbire una maggiore potenza dal trasformatore presente nella scatola di acquisizione (cercando di erogare il flusso richiesto) e questo provoca un errore di lettura nel sensore di pressione, che a questo punto non riceve un'alimentazione sufficiente dal trasformatore.

#### 4.8. Ricostruzione della camera tramite il software SketchUp

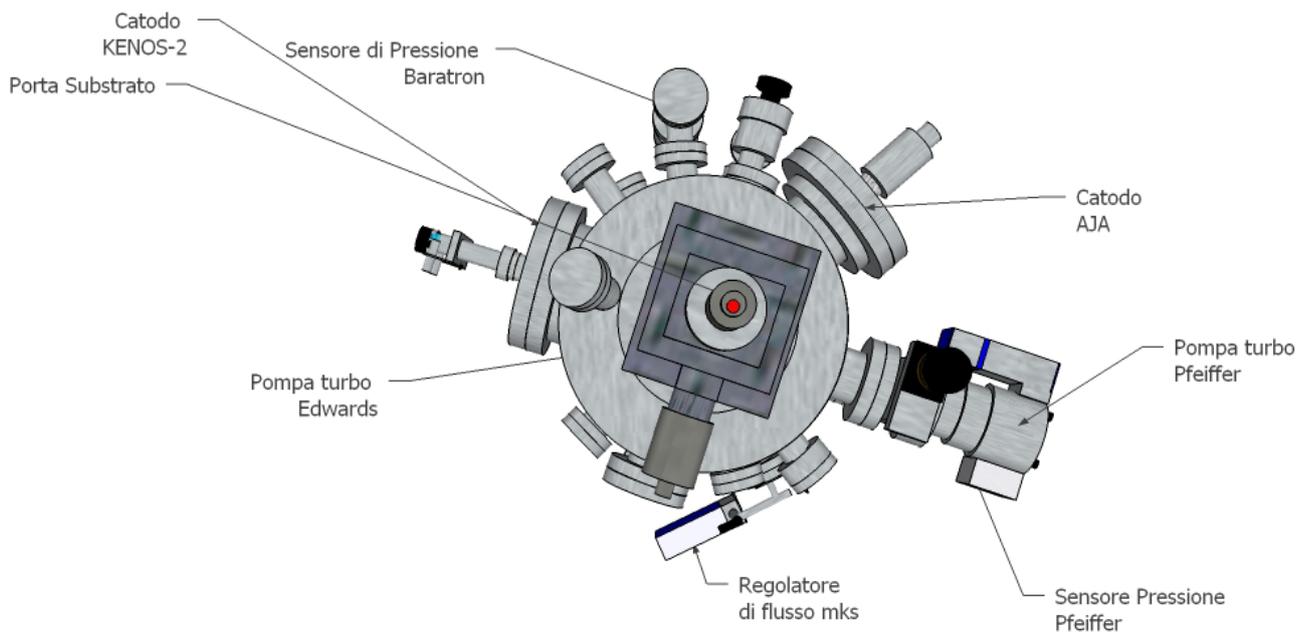
*SketchUp* è un software di computer grafica per la modellazione 3D appartenente alla *Trimble Navigation* ed è orientato alla progettazione architettonica, all'urbanistica, all'ingegneria civile, allo sviluppo di videogiochi. In questo caso è stato utilizzato per disegnare l'impianto di *sputtering* e poter osservare la disposizione dei dispositivi esterni ed alcuni dettagli interni alla camera.



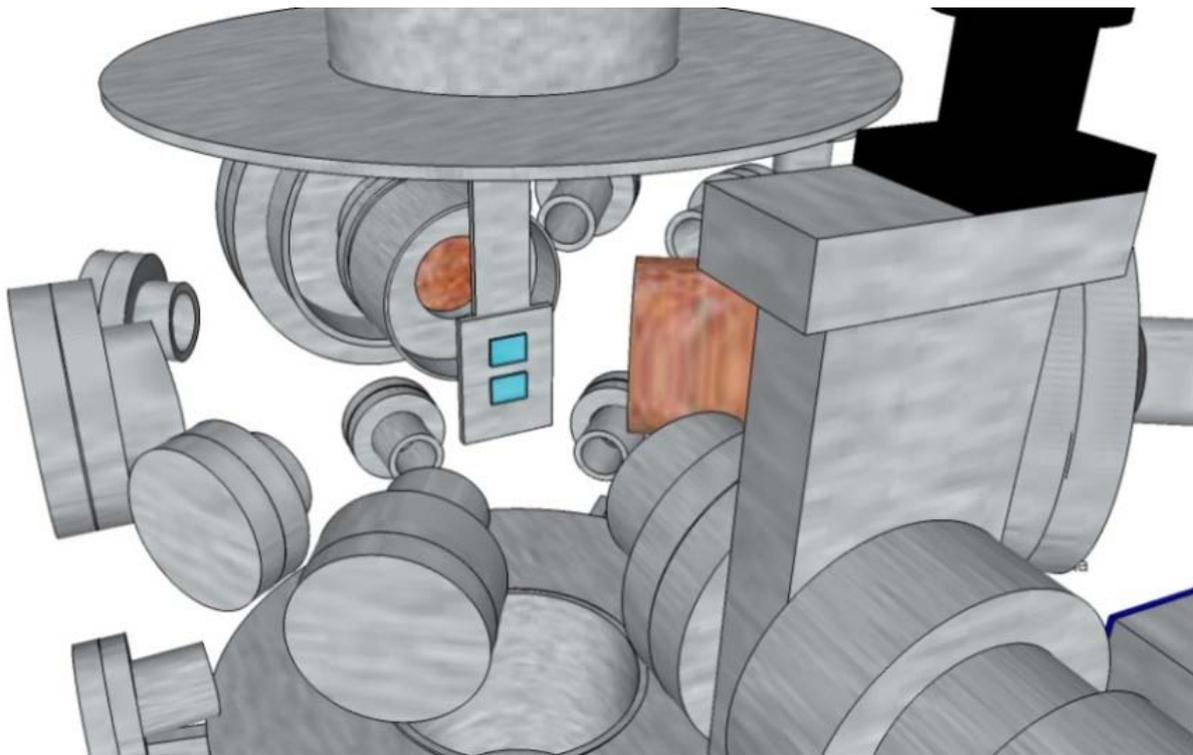
**Figura 4.24:** visione laterale della camera da vuoto. Figura realizzata tramite il software SketchUp.



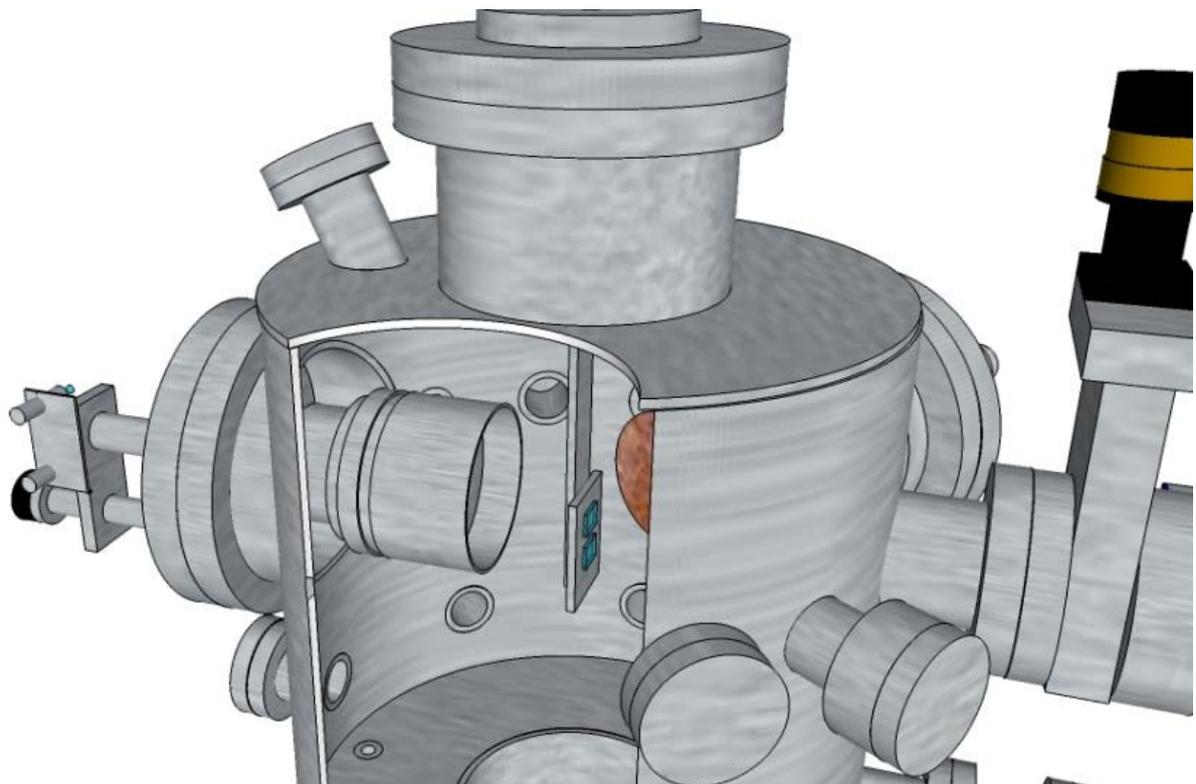
**Figura 4.25:** visione laterale della camera da vuoto. Figura realizzata tramite il software SketchUp.



**Figura 4.26:** visione dall'alto della camera da vuoto. Figura realizzata tramite il software SketchUp.



**Figura 4.27:** visione dell'interno della camera, ottenuta rimuovendo la parete laterale della camera da vuoto. Figura realizzata tramite il software SketchUp.

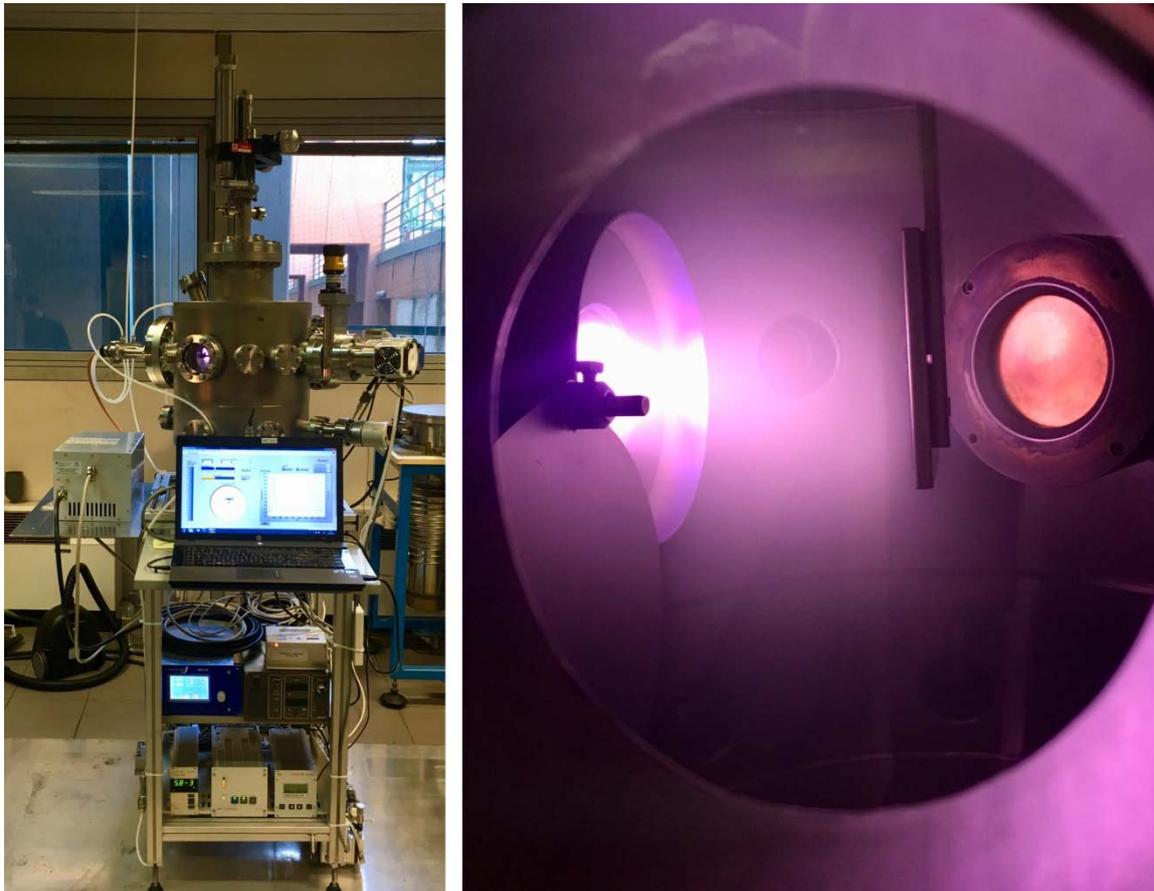


**Figura 4.28:** visione dell'interno della camera, ottenuta tagliando una porzione della parete laterale della camera. Figura realizzata tramite il software SketchUp.

## 5. Setup sperimentali per le deposizioni di film sottili

### 5.1. Deposizioni mediante magnetron sputtering in RF

La camera viene inizialmente svuotata azionando sia la pompa scroll che la turbomolecolare (o eventualmente entrambe le pompe turbo molecolari) fino a raggiungere un vuoto nel *range* di  $10^{-7}$  *mbar*. In seguito la pompa tubo molecolare viene spenta, lasciando in azione solo la pompa scroll e viene gradualmente immesso in camera l'argon fino a raggiungere una pressione di circa  $4 \cdot 10^{-2}$  *mbar*. In queste condizioni è possibile accendere il plasma, azionando il generatore di radio frequenza collegato al catodo e scoprendo una sottile porzione della superficie del catodo grazie allo *shutter*. Una volta acceso il plasma, si aziona nuovamente la pompa turbo molecolare a metà potenza e si immettono circa 20,1 *sccm* di argon in camera in modo da ottenere un equilibrio dinamico (tra gas in ingresso e gas aspirato) che si attesti attorno a  $8 \cdot 10^{-3}$  *mbar*. La potenza erogata dal generatore viene aumentata gradualmente da 20 *W* a 75 *W*. Dopo alcuni minuti di attesa (necessari affinché il catodo di  $\text{TiO}_2$  si auto-pulisca tramite *sputtering*) lo *shutter* viene completamente aperto e il substrato di ITO viene ruotato (con l'apposita manopola presente sul porta-substrato) in modo da esporlo parallelamente al catodo e ricoprirlo uniformemente con un film sottile. In *Figura 5.1* sono visibili il macchinario (a sinistra) e l'interno della camera da vuoto (a destra) nel momento in cui il plasma è acceso e sta avvenendo la deposizione.



**Figura 5.1:** a sinistra l'apparato durante una deposizione di un film sottile di biossido di titanio, a destra è visibile il plasma all'interno della camera fotografato dalla finestra laterale.

Sono stati depositati una serie di film sottili di biossido di titanio su un vetrino conduttivo (ricoperto da uno strato di 100 nm di ITO) con diversi tempi di esposizione e quindi diversi spessori. Il catodo è stato alimentato nella modalità RF (utilizzando la frequenza standard di 13,56 MHz).

Due vetrini di ITO sono stati esposti per 48 minuti, utilizzando le seguenti regolazioni (alcune delle quali settate automaticamente dal generatore):

<b>Forward Power</b>	75 W
<b>Reverse Power</b>	0 W
<b>Tune</b>	76,6%
<b>Load</b>	43,8%
<b>DC Voltage</b>	424 V

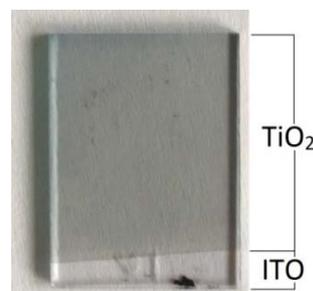
Due vetrini di ITO sono stati esposti per 96 minuti, utilizzando le seguenti regolazioni:

<b>Forward Power</b>	75 W
<b>Reverse Power</b>	0 W
<b>Tune</b>	76,6%
<b>Load</b>	43,8%
<b>DC Voltage</b>	424 V

Infine due vetrini di ITO sono stati esposti per 192 minuti, utilizzando le seguenti regolazioni:

<b>Forward Power</b>	75 W
<b>Reverse Power</b>	0 W
<b>Tune</b>	79,5%
<b>Load</b>	38,2%
<b>DC Voltage</b>	417 V

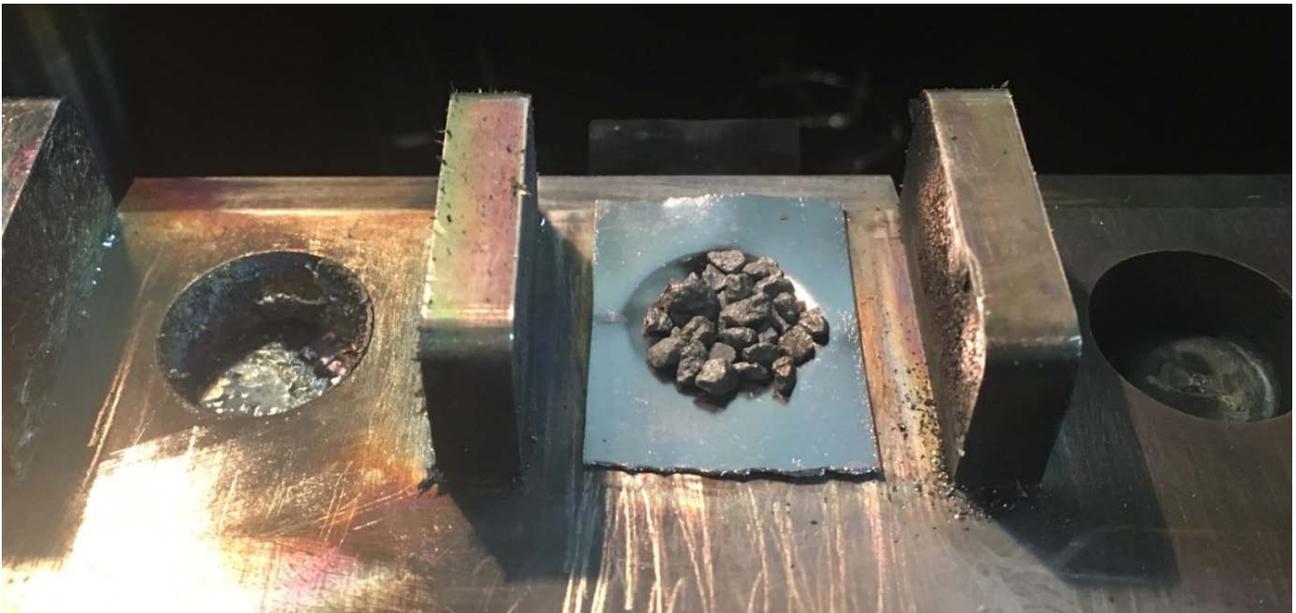
All'interno della camera la pressione è stata mantenuta attorno  $8,00 \cdot 10^{-3}$  mbar. La distanza tra la faccia frontale del porta-campioni ed il catodo è stata fissata a  $80 \pm 5$  mm. In *Figura 5.2* è possibile vedere un vetrino di ITO ricoperto da un film sottile di  $TiO_2$  appena estratto dalla camera da vuoto.



**Figura 5.2:** foto di un vetrino di ITO ricoperto da  $TiO_2$  in seguito ad un'esposizione di 96 minuti. Nella parte inferiore è stata lasciata una porzione di ITO non ricoperta da biossido di titanio sulla quale effettuare in seguito i collegamenti elettrici per le misure di foto-corrente.

## 5.2. Deposizione mediante cannone elettronico

Per la deposizione mediante cannone elettronico è stato utilizzato l'impianto *Varian VT-102* visibile in *Figura 5.4 a* al cui interno è presente il cannone elettronico (*Thermionics Tri-position Egun™*, model: 100-0030). All'interno della camera è presente un filamento di tungsteno che emette un fascio di elettroni per emissione termoionica ed è collegato all'alimentatore *Varian VT 922-0020*. All'interno della camera viene posizionato un crogiolo di tantalio riempito con 0,88 g di frammenti di biossido di titanio puri al 99,9% con dimensioni che variano tra 1 e 4 millimetri come si può vedere in *Figura 5.3*. In seguito la camera viene svuotata azionando la pompa scroll, la pompa turbo molecolare ed infine la pompa ionica fino a raggiungere un vuoto nel range di  $10^{-7}$  mbar. Prima dell'accensione del cannone elettronico viene spenta la pompa ionica, vengono lasciate in funzione quella turbo-molecolare e la scroll e si inserisce ossigeno in camera grazie ad una valvola a spillo fino a raggiungere una pressione di equilibrio pari a  $P_{iniziale} = 1,8 \cdot 10^{-4}$  mbar. Nel frattempo viene acceso un riscaldatore (a contatto con il porta-campioni) che raggiunge una temperatura di  $(360 \pm 1)$  °C che viene mantenuta costante per tutta la durata della deposizione.



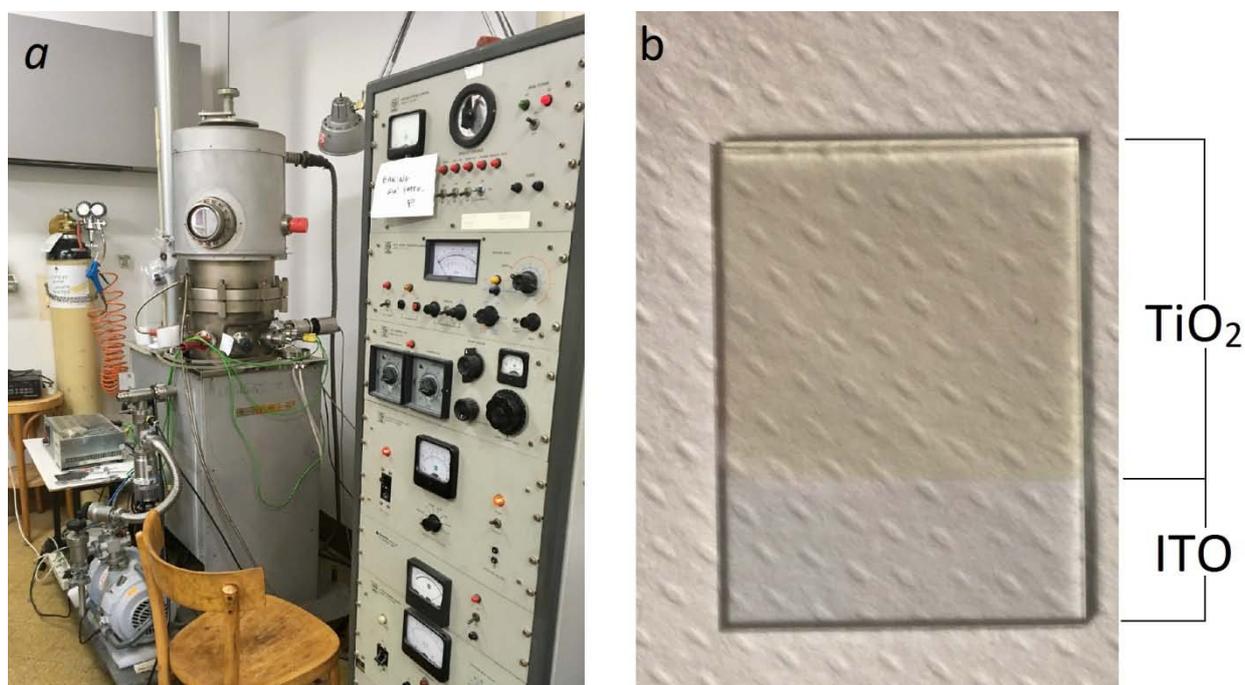
**Figura 5.3:** frammenti di biossido di titanio posti su un crogiolo di tantalio.

Al momento dell'accensione del cannone elettronico la pressione all'interno della camera aumenta a causa della fuoriuscita di ossigeno contenuto nei frammenti di biossido di titanio in fase di riscaldamento. Dopo circa 30 minuti dall'accensione graduale del filamento i frammenti di  $TiO_2$  sono completamente fusi ed inizia la fase di evaporazione. La pressione cala a causa della costante cattura di atomi di ossigeno da parte del titanio in modo da formare l'ossido. A questo punto la corrente del filamento viene mantenuta il più possibile costante attorno a 50 mA, la pressione di ossigeno in camera viene regolata manualmente tramite la valvola in modo che rimanga in un range compreso tra  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mbar e  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mbar e lo shutter viene aperto esponendo i due vetrini di ITO. Il rate di deposizione e lo spessore depositato vengono visualizzati sul monitor della bilancia *Maxtek thickness monitor TM-350* posta in prossimità del porta campioni. La pressione viene misurata tramite un sensore Penning a catodo freddo (*Edwards active gauge*).

I dati relativi alla deposizione mediante cannone elettronico sono riassunti nella seguente tabella:

<b>Corrente del filamento (mA)</b>	$50 \pm 5$
<b>Pressione (mbar)</b>	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
<b>Rate di deposizione (<math>\text{\AA}/\text{s}</math>)</b>	$0,8 \pm 0,2$
<b>Spessore nominale (<math>\text{\AA}</math>)</b>	2000

In *Figura 5.4* è possibile vedere l'impianto utilizzato per la deposizione (a) ed un vetrino di ITO ricoperto da un film sottile di  $\text{TiO}_2$  appena estratto dalla camera da vuoto (b).



**Figura 5.4:** a sinistra il macchinario durante una deposizione di un film sottile di biossido di titanio, a destra la foto di un vetrino di ITO ricoperto da  $\text{TiO}_2$  in seguito ad una deposizione mediante cannone elettronico.

Nell'analisi dati presente nel *capitolo 7* i campioni sono indicati tramite le sigle:

$\text{TiO}_2$  Sp 48 min

$\text{TiO}_2$  Sp 96 min

$\text{TiO}_2$  Sp 192 min

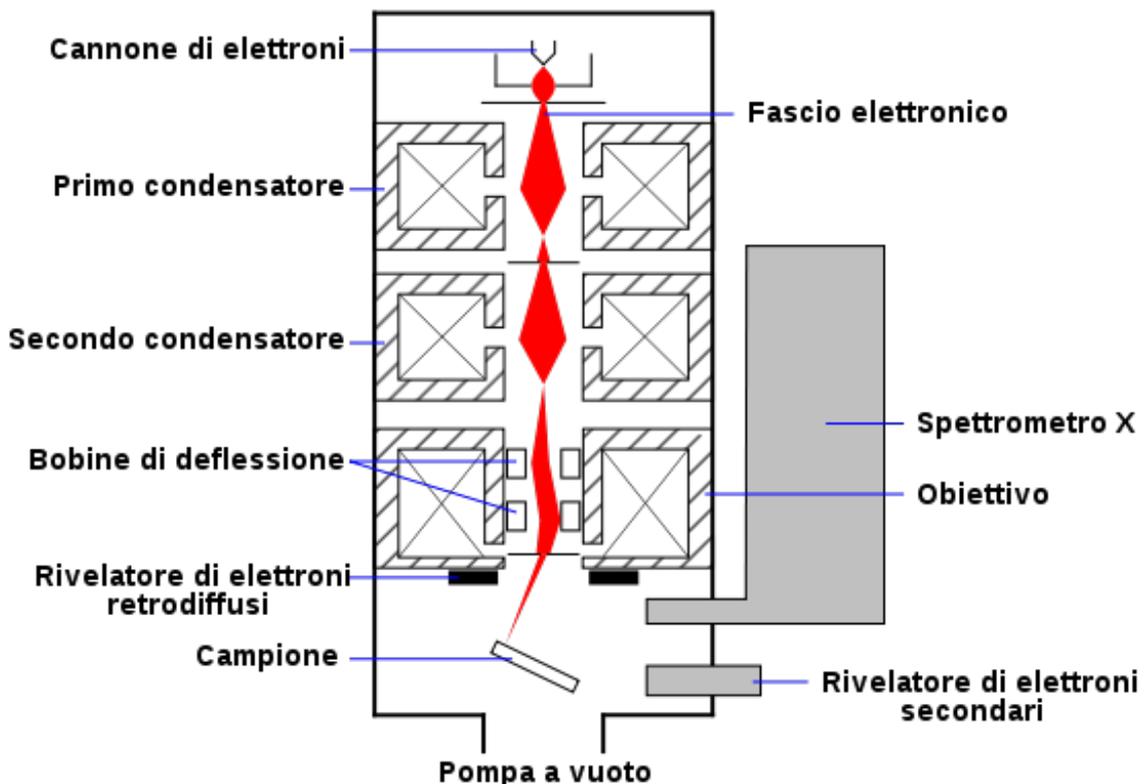
$\text{TiO}_2$  e-gun.

In questo modo vengono distinti i 3 campioni ottenuti tramite *sputtering* (ciascuno con il proprio tempo di esposizione, a parità di potenza di alimentazione del catodo) e il campione depositato tramite cannone elettronico.

## 6. Apparat e tecniche di misura

### 6.1. Microscopio a scansione elettronica (SEM)

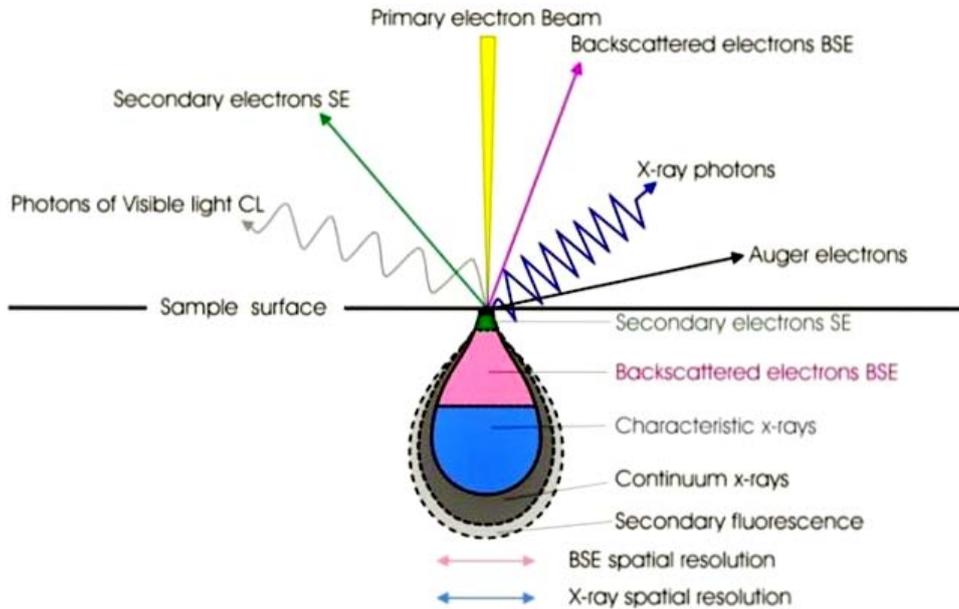
Il microscopio elettronico utilizza gli elettroni per “illuminare” l’oggetto da osservare. Gli elettroni (detti *primari*) sono focalizzati mediante lenti elettromagnetiche ed il fascio viene fatto passare su una regione rettangolare del campione in modo da scansionarne una porzione riga per riga. La lunghezza d’onda degli elettroni è minore rispetto a quella dei fotoni che costituiscono la luce visibile e dato che il potere risolutivo di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d’onda della radiazione utilizzata, l’utilizzo di un fascio di elettroni permette di raggiungere una risoluzione di molti ordini di grandezza superiore a quella di un microscopio ottico. In un SEM ad emissione termoionica il fascio di elettroni primari è generato da un filamento di tungsteno (con energie comprese tra 0,2 keV e 40 keV) ed il potere risolutivo si aggira attorno ai 5 nm. L’ingrandimento può variare in un intervallo di sei ordini di grandezza: da 10 a 500 000 volte.



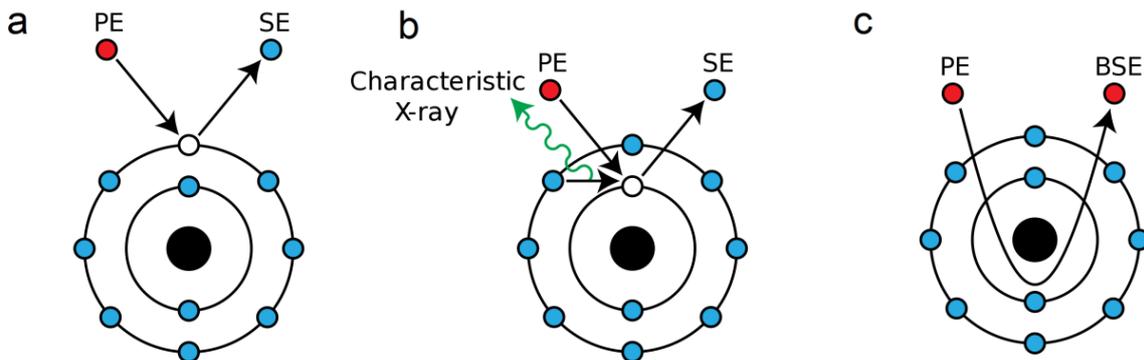
**Figura 6.1:** schema di funzionamento di un SEM. Il fascio di elettroni primari è rappresentato in rosso. Fonte: [45].

Come mostrato in *Figura 6.1* il fascio di elettroni (rappresentato in rosso) è focalizzato da uno o più condensatori affinché incida sul campione con un diametro compreso tra i 5 nm e 0,4 nm. Inoltre sono presenti delle bobine di deflessione che deviano il fascio di elettroni lungo gli assi x e y in modo tale che sia possibile scansionare una regione rettangolare della superficie del campione. Durante l’interazione tra gli elettroni primari e gli atomi che costituiscono il campione vengono emessi numerosi segnali, che contengono informazioni riguardo la topografia e la composizione del materiale. Di particolare interesse sono gli elettroni emessi dal campione durante l’interazione

(detti *secondari*) che permettono la formazione dell'immagine sul monitor dopo essere stati acquisiti da un apposito rivelatore. Altri tipi di segnali rivelabili possono essere: elettroni riflessi o *back-scattered*, elettroni *Auger*, raggi X, catodoluminescenza, corrente di elettroni assorbita o trasmessa. Tutti i SEM hanno in dotazione un rivelatore di elettroni secondari, ma raramente hanno tutti gli altri rivelatori per ogni possibile segnale misurabile. In *Figura 6.2* sono rappresentati i segnali rivelabili da un SEM e la rispettiva regione del materiale nella quale vengono originati.



**Figura 6.2:** elenco dei segnali rilevabili da tramite un SEM con la rispettiva provenienza rispetto alla superficie del campione. Fonte: [46].



**Figura 6.3:** principio di generazione di elettroni secondari (SE), raggi X caratteristici e elettroni back-scattered (BSE) in seguito all'interazione con elettroni primari (PE). Fonte: [47].

La modalità di utilizzo più comune di un SEM è la rivelazione di elettroni secondari, con energie inferiori a 50 eV. Questi elettroni, come mostrato in *Figura 6.3a*, sono emessi dalla *shell* più esterna dell'atomo a causa di un urto inelastico con il fascio di elettroni primari. Questi elettroni, a causa della loro bassa energia, provengono solo dai primi nanometri di spessore di materiale, come si può notare dalla regione evidenziata in verde della *Figura 6.2*. La brillantezza del segnale ottenuto sul monitor dipende dal numero di elettroni secondari che giungono al detector. Il

materiale da analizzare è mantenuto sotto alto vuoto e deve essere conduttivo, in modo da non produrre cariche elettrostatiche che possono disturbare la rivelazione degli elettroni secondari. Un'altra modalità di utilizzo è la microanalisi eseguita mediante raggi X. La radiazione X viene emessa in seguito alla fuoriuscita di un elettrone appartenente ad una *shell* interna, che viene poi rimpiazzato da un elettrone di una *shell* più esterna con la conseguente emissione di energia sotto forma di radiazione, come rappresentato in *Figura 6.3 b*. L'analisi del segnale di raggi X viene utilizzata per stimare l'abbondanza di elementi chimici contenuti nel campione.

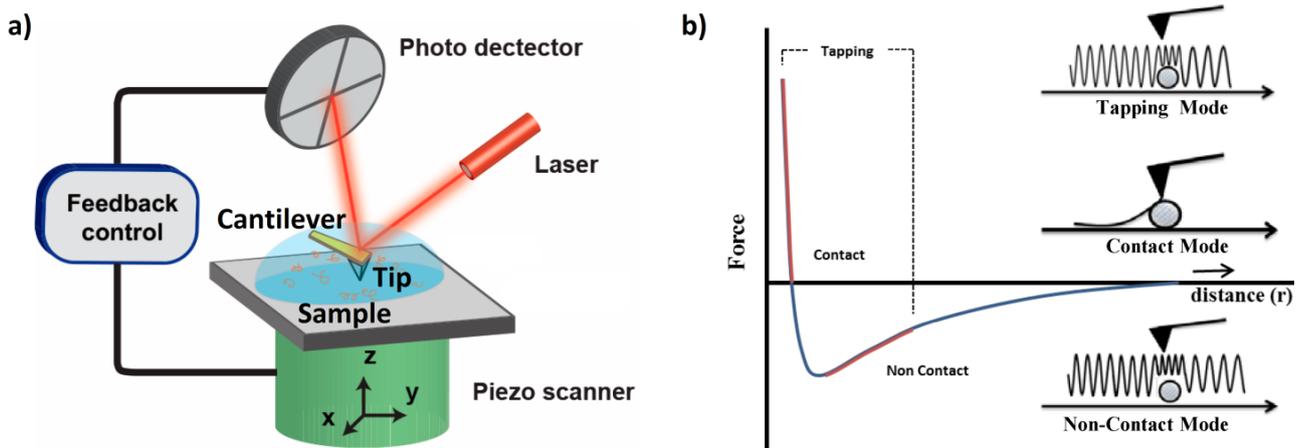
In *Figura 6.4* è visibile il microscopio elettronico utilizzato per questo lavoro di tesi (*Cambridge Stereoscan 360* ad emissione termoionica), che ci ha permesso di stimare lo spessore dei film sottili depositati.



**Figura 6.4:** fotografia del microscopio elettronico ad emissione termoionica Cambridge Stereoscan 360 utilizzato per stimare lo spessore dei film sottili.

## 6.2. Microscopio a forza atomica (AFM)

La microscopia a scansione di sonda (SPM) è una tecnica che permette di studiare la morfologia e le proprietà locali dei corpi solidi con alta risoluzione spaziale utilizzando una sonda fisica che esegue una scansione di una porzione del campione. Il microscopio a forza atomica (AFM) rientra nella categoria dei microscopi a scansione di sonda: utilizza una leva (*cantilever*), con costante elastica nota, alla cui estremità è presente una punta (*tip*) con un apice di circa  $10\text{ nm}$ . Quando la punta si trova in prossimità della superficie del campione, la leva si flette a causa della forza di *van der Waals*.



**Figura 6.5:** principio di funzionamento di un AFM e della retroazione tramite fascio laser (a), forza di van der Waals al variare della distanza secondo il modello di Lennard-Jones (b): sono evidenziate le zone di lavoro in contact mode, non-contact mode e tapping-mode. Fonti: [48], [49].

È possibile descrivere l'interazione punta-campione tramite un parametro  $P(z)$  che dipende in maniera univoca dalla distanza  $z$  tra i due oggetti. In questo modo il parametro  $P(z)$  può essere utilizzato per creare un sistema di retroazione in grado di controllare la distanza tra punta e campione. Se per esempio si desidera mantenere costante la distanza tra la punta e la superficie, occorre impostare un valore  $P = P_0$  del parametro: in questo modo ogni variazione della distanza punta-campione genera un segnale  $\Delta P = P - P_0$  che il sistema di retroazione cerca di ridurre nel minor tempo possibile spostando verticalmente la punta. È conveniente scegliere la flessione della leva come parametro  $P(z)$  che dipende in modo univoco dalla distanza punta-campione. È possibile misurare tale flessione mediante una tecnica denominata *beam-bounce* che prevede l'utilizzo di un raggio laser che, una volta riflesso dalla leva, incide su un rivelatore (*fotodiodo*) suddiviso in quattro settori come rappresentato in *Figura 6.5 a*. Una volta fissato un valore della distanza punta-campione (e conseguentemente una flessione della leva) il fascio laser riflesso dalla leva incide sul centro del fotodiodo e i segnali di fotocorrente prodotti dai quattro settori sono presi come riferimento. In seguito, durante la scansione della superficie del campione, ogni volta che il fascio laser non incide sul centro del fotodiodo significa che la distanza punta-campione non è più pari al valore prefissato e il sistema di retroazione utilizza i valori  $\Delta I$  di variazione di foto-correnti nei quattro settori del fotodiodo per riportare la flessione della leva al valore desiderato, spostando la punta. Gli spostamenti lungo gli assi  $x, y, z$  della punta possono avvenire con estrema

precisione (a livello di frazioni di *Ångström*) mediante l'uso di trasduttori piezoelettrici: i materiali piezoelettrici hanno infatti la particolarità di cambiare dimensioni quando sono sottoposti ad un campo elettrico.

Un parametro importante nell'uso dell'AFM è la frequenza di risonanza della leva (che in molte applicazioni viene mantenuta in oscillazione in prossimità della superficie del campione):

$$\omega_0 = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} \quad (6.1)$$

dove  $l$  è la lunghezza della leva,  $E$  il modulo di Young,  $J$  il momento di inerzia della sezione trasversale della leva,  $\rho$  la densità,  $S$  la sezione,  $\lambda_i$  un coefficiente numerico (compreso tra 1 e 100) che dipende dal modo di oscillazione. Le frequenze di risonanza rientrano solitamente tra 10 e 1000 kHz.

Esistono più modalità operative per l'AFM, rappresentate in *Figura 6.5 b*:

- **contact mode**: in questa modalità la punta resta in contatto diretto con la superficie del campione, percependo una forza repulsiva (operando ad una distanza  $r < r_0$ ). Le leve utilizzate in *contact-mode* hanno costante elastica relativamente piccola affinché si abbia maggiore sensibilità e minor rischio di interazione eccessiva tra punta e campione. Lo svantaggio di questa modalità di acquisizione è che durante il contatto meccanico tra punta e superficie si rischia il danneggiamento della punta o anche del campione qualora si utilizzino materiali soffici (organici o biologici).
- **non-contact mode**: in questa modalità la punta viene fatta oscillare dal piezoelettrico con un'ampiezza  $u_0$ , con una frequenza  $\omega$ . Avvicinando la leva e la punta al campione (da 10 a 100 nm) esse costituiscono un oscillatore armonico forzato e smorzato. La punta è mantenuta in oscillazione forzata alla frequenza  $\omega$  iniziale, ma con un'ampiezza  $A$  (diversa da  $u_0$ ) smorzata dall'interazione con la superficie del campione. L'ampiezza di oscillazione e la fase (in funzione della frequenza) sono date da:

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}\right) + \frac{\omega_0^2 \omega^2}{Q^2}}} \quad (6.2)$$

$$\phi(\omega) = \arctan \left[ \frac{\omega \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}} \right] \quad (6.3)$$

dove  $\omega_0$  è la frequenza di risonanza,  $u_0$  è l'ampiezza della forzante,  $m$  è la massa della punta,  $Q$  è denominato fattore di qualità,  $\frac{\partial F}{\partial z}$  è il gradiente della forza d'interazione tra punta e campione. Durante la scansione viene mantenuta costante la forza d'interazione e di conseguenza l'ampiezza di oscillazione. Ogni volta che l'ampiezza di oscillazione varia, la punta si muove lungo l'asse  $z$  affinché percepisca nuovamente la stessa forza d'interazione. In questo modo la punta segue la morfologia dell'oggetto scansionato istante per istante. Si ottiene una matrice  $N \times N$  di dati relativi al movimento lungo l'asse  $z$ , che permette di ottenere immagini computerizzate della morfologia dell'oggetto scansionato. In questa modalità si possono analizzare meglio i campioni soffici rispetto alla modalità *contact*, poiché si riduce enormemente la forza d'interazione tra punta e campione e di conseguenza la probabilità di danneggiamento. Operando ad una maggiore distanza dalla superficie rispetto alla modalità *non-contact* si riduce la sensibilità e la risoluzione laterale dell'AFM.

- ***semi-contact mode (o tapping mode)***: in questa modalità le oscillazioni forzate della leva avvengono ad una frequenza  $\omega$  prossima a quella di risonanza con grande ampiezza  $u_0$ . La leva durante la semioscillazione inferiore entra nella regione delle forze repulsive, durante la semioscillazione superiore entra nella regione delle forze attrattive, come riportato in *Figura 6.5 b*. In questo caso l'operatore imposta un valore di ampiezza  $A < u_0$  che viene mantenuto costante tramite la retroazione.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un AFM *Park System NX10* con risoluzione di  $0,015 \text{ nm}$  lungo l'asse  $z$  e di  $0,05 \text{ nm}$  sul piano  $xy$ .

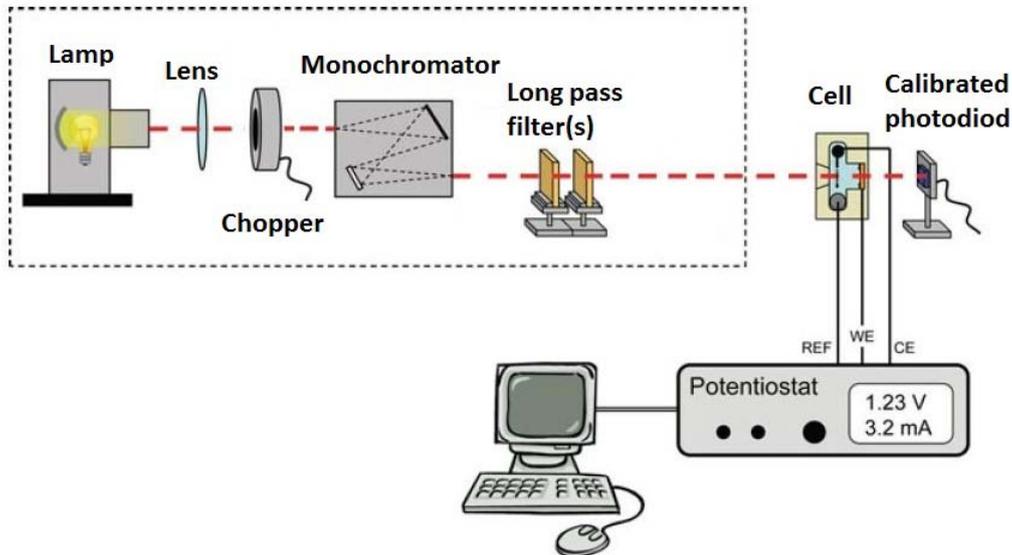
Il software associato all'AFM ci fornisce il valore della *roughness* della superficie del materiale, definita come la *root-mean-square* delle deviazioni dall'altezza media, secondo la seguente formula:

$$Roughness = \sqrt{\frac{Z_1^2 + Z_2^2 + \dots + Z_N^2}{N}} \quad (6.4)$$

dove  $N$  sono i punti del campione analizzati,  $Z_N$  è la differenza fra altezza del punto  $N$  e l'altezza media della superficie del campione.

### 6.3. Apparato per le misure fotoelettrochimiche

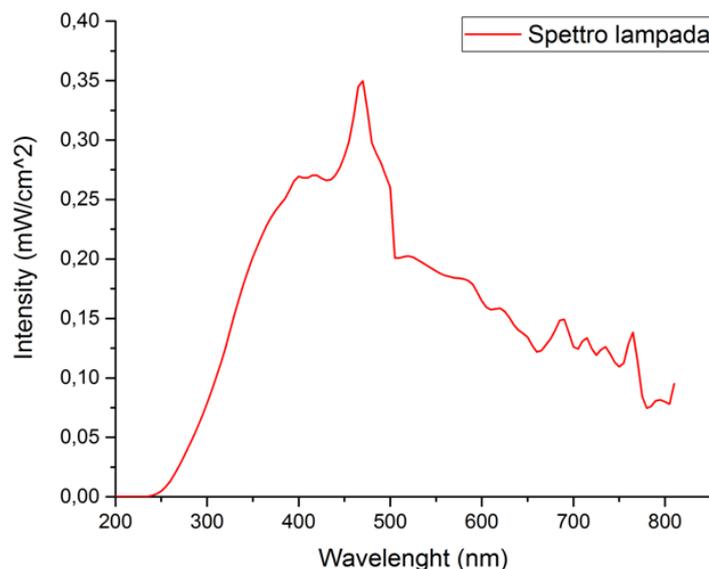
Le misure di fotocorrente sono lo strumento principale per studiare le proprietà e l'efficienza dei fotoelettrodi. L'apparato dedicato a questo tipo di misure è molto simile a quello rappresentato in *Figura 6.6*. All'occorrenza è collegato anche un amplificatore *lock-in*.



*Figura 6.6:* setup sperimentale per le misure fotoelettrochimiche. Adattata da: [12].

I principali componenti dell'apparato sono i seguenti:

- **Simulatore solare:** è stata utilizzata una lampada allo xenon con potenza di 150 W per simulare la luce solare incidente sui campioni. Un circuito di raffreddamento ad acqua permette il corretto funzionamento della lampada. Lo spettro della lampada è mostrato in *Figura 6.7* ed è successivamente utilizzato per l'analisi dei dati (in particolare per calcolare l'IPCE).

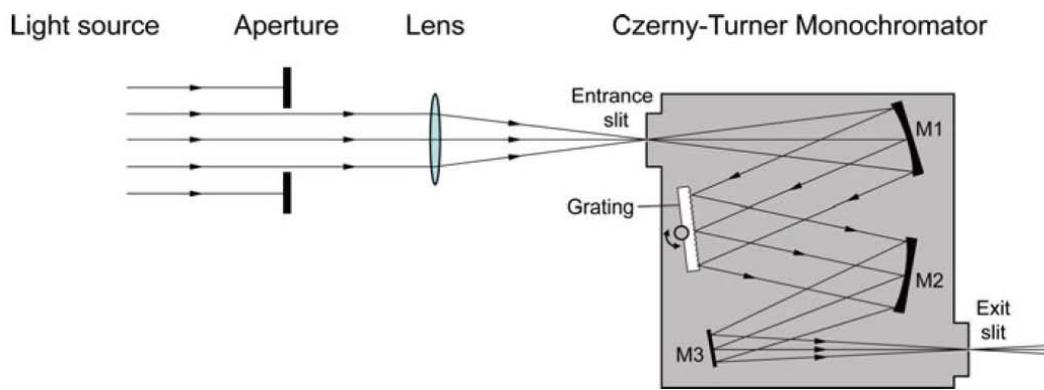


*Figura 6.7:* spettro della lampada allo xenon utilizzata come simulatore solare.

- **Monocromatore:** permette di scomporre la luce bianca proveniente dalla lampada (grazie ad un reticolo di diffrazione rotante) ed ottenere luce pressoché monocromatica in uscita (nel nostro caso entro un margine di  $5\text{ nm}$ ): in questo modo è possibile studiare la risposta del campione in funzione della lunghezza d'onda incidente. La *dispersione lineare* (espressa in  $\text{nm su mm}$ ) è una grandezza d'interesse del monocromatore ed esprime il *range* di lunghezze d'onda in uscita dalla fenditura di ampiezza  $dx$ . È calcolabile tramite la formula:

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{10^6 \cos\beta}{Nkf} \quad (6.5)$$

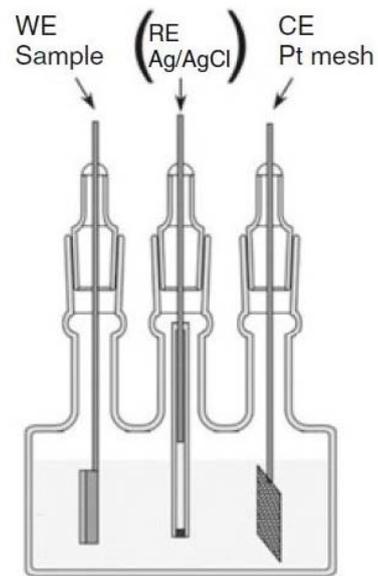
dove  $\beta$  è l'angolo formato tra la luce incidente e la normale alla superficie del reticolo,  $N$  è il numero di *linee/mm* del reticolo,  $k$  è l'ordine di diffrazione e  $f$  è la distanza focale in  $\text{mm}$ .



**Figura 6.8:** principio di funzionamento di un monocromatore. Fonte: [12].

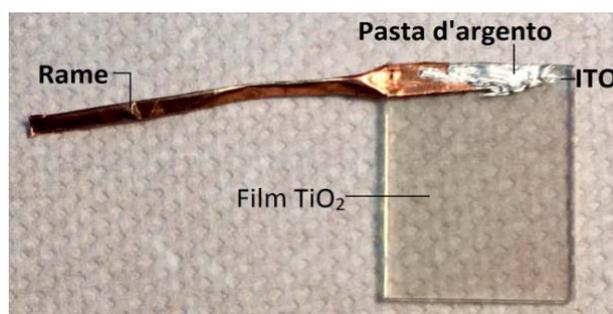
Il reticolo di diffrazione, oltre alla lunghezza d'onda fondamentale che si desidera utilizzare, emette anche armoniche di ordini superiori. Per questo motivo è spesso utilizzato un filtro passa alto per eliminare tali armoniche. Il monocromatore utilizzato è un *Cornerstone 260* della *Oriel Instruments*.

- **Filtro passa alto (long pass filter):** trasmette solo la luce oltre una certa lunghezza d'onda (in questo caso sopra  $400\text{ nm}$ ). È utilizzato per rimuovere le armoniche di ordine superiore che si originano in uscita dal monocromatore.
- **Piroelettrico di calibrazione:** utilizzato per misurare lo spettro della lampada (intensità in funzione della lunghezza d'onda) come riportato in *Figura 6.7*.
- **Cella fotoelettrochimica:**  
La cella fotoelettrochimica utilizzata durante gli esperimenti è visibile in *Figura 6.9*. La parte esterna in plastica presenta un foro centrale con diametro di  $0,5\text{ cm}$  in corrispondenza del *working electrode* (indicato in rosso). Inoltre sono presenti il *counter electrode* di platino (indicato in nero) ed il *reference electrode* (indicato in blu). I tre elettrodi sono immersi nella soluzione elettrolitica ( $0,1\text{ M}$  di  $\text{KOH}$ ) presente all'interno della cella e sono collegati al potenziostato.



**Figura 6.9:** a sinistra una foto della cella fotoelettrochimica durante l'utilizzo, con indicati i tre elettrodi (CE, RE, WE). A destra una rappresentazione dell'interno della cella. Fonte: [12].

All'interno della cella viene posizionato il WE che in questo caso è il fotoanodo creato tramite *sputtering* o cannone elettronico. Il WE deve essere immerso nella soluzione elettrolitica, deve essere illuminato dalla luce proveniente dalla lampada allo xenon (attraverso una finestra con diametro di 1 cm) e collegato al morsetto corrispondente (rosso). Il collegamento elettrico tra il fotoanodo e il filo di rame che fuoriesce dalla cella è stato effettuato tramite pasta d'argento, sfruttando la porzione di ITO non ricoperta durante la deposizione, come si può vedere in *Figura 6.10*.

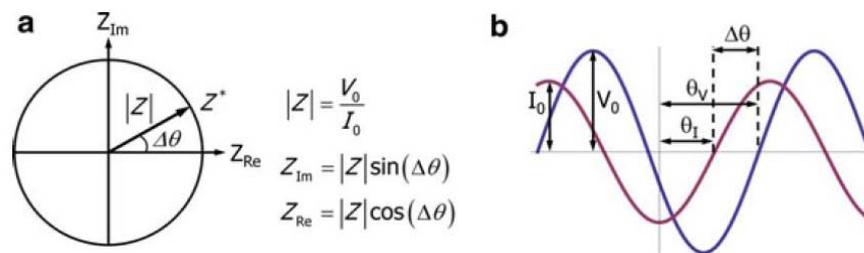


**Figura 6.10:** preparazione del *working electrode*.

In seguito è stato posto sopra il film di biossido di titanio un *o-ring* di PDMS (*polidimetilsilossano*). In questo modo l'area del campione bagnata dalla soluzione elettrolitica coincide con quella illuminata e si evita il contatto diretto tra la soluzione e lo strato di ITO conduttivo.

La luce entra ed esce dalla cella attraverso due finestre di quarzo ( $SiO_2$ ) che risultano trasparenti alla radiazione UV al vicino-infrarosso, con una trasmissione superiore al 90% tra i 200 nm e i 2,2  $\mu m$ .

- **Potenzio stato:** il suo compito è quello di misurare la differenza di potenziale tra il *working electrode* ed il *reference electrode* ed assicurarsi che tale valore rimanga pari a quello desiderato, regolando il potenziale del *counter electrode* (con un meccanismo di *feedback*). Misura inoltre il passaggio di corrente tra il CE ed il WE. All'interno del potenziostato è integrato anche il *Frequency Response Analyser* (FRA), che permette di misurare la parte reale ed immaginaria dell'impedenza di un campione. Questo dispositivo genera una tensione sinusoidale, con frequenza nota e piccola ampiezza, in modo da perturbare il campione. Il campione, perturbato, risponde con una corrente che avrà la stessa frequenza del potenziale applicato, ma diversa ampiezza e fase come mostrato in *Figura 6.11 b*.



**Figura 6.11:** in (a) la rappresentazione dell'impedenza in campo complesso, in (b) i segnali di tensione (in blu) e corrente (in rosso) in funzione del tempo, dai quali è possibile calcolare l'impedenza. Fonte: [12].

Il potenziostato utilizzato è un PGSTAT-204 della Metrohm Autolab, mentre il *Frequency Response Analyser* è un FRA32M.

- **Amplificatore lock-in:** viene utilizzato quando il segnale di fotocorrente è basso e deve quindi essere filtrato ed amplificato per emergere dal rumore di fondo. Affinché l'amplificatore operi nel modo corretto, deve ricevere in ingresso un segnale alternato con una frequenza nota. Per questo motivo è presente un chopper (*Figura 6.6*) che ruotando con una frequenza impostata dall'utente genera un segnale di luce/buio che provoca una fotocorrente oscillante (simile ad un'onda quadra) in uscita dalla cella. L'amplificatore *lock-in* riceve in *input* un segnale di tensione alternata proveniente dal potenziostato ( $V_{pot}$ ) e genera in *output* una tensione continua ( $V_{out}$ ) data da:

$$V_{out} = 10 \frac{V_{pp}}{2\sqrt{2}} \frac{Expand}{Sensitivity} \quad (6.6)$$

dove la *Sensitivity* è un fattore di amplificazione regolabile nel *lock-in*, *Expand* è un altro fattore di amplificazione (che durante le nostre misure viene mantenuto pari ad 1), mentre  $V_{pp}$  è la differenza picco-picco del segnale alternato  $V_{pot}$ . Così, tramite la formula (6.7), è possibile calcolare la differenza tra la corrente generata dall'anodo in condizione di luce e quella generata in condizioni di buio.

$$I_i = 2\sqrt{2}I_{CR}Sens \frac{V_{out}}{10} \quad (6.7)$$

Grazie a questo apparato sono state effettuate le seguenti misure:

- **Misure ciclovoltammetriche:** sono misure di corrente in funzione della tensione applicata. Il potenziostato genera una rampa di tensioni (nel nostro caso da -0,8 V a + 0,8 V con gradini di 0,005 V) e misura in ogni intervallo la corrente che fluisce tra il WE ed il CE. Questo tipo di misure viene ripetuto 3 volte: in condizioni d'illuminazione del WE, in condizioni di buio e con luce alternata dal chopper. Da queste misure è possibile fare dei confronti tra le fotocorrenti prodotte in condizioni di luce dei campioni in esame.
- **Spettroscopia d'impedenza:** permette di modellizzare la cella tramite un circuito equivalente. Effetti capacitivi possono originarsi per la separazione di carica nel film sottile ( $C_{SC}$ ) oppure possono essere dovuti all'*Helmholtz layer* ( $C_H$ ) o ad altri effetti. Effetti resistivi possono originarsi dal semiconduttore (bulk), dall'elettrolita, dai contatti elettrici, ecc... Nel caso più semplice è possibile utilizzare un circuito equivalente che presenta una resistenza (nella quale sono inglobati tutti i possibili contributi resistivi) ed un condensatore (la cui capacità è pari a quella dovuta alla separazione di carica nel materiale e trascura quella di *Helmholtz*) collegati in serie come mostrato in *Figura 6.11*.



**Figura 6.12:** circuito equivalente più semplice, che presenta una resistenza e un condensatore collegati in serie.

Per questo circuito l'impedenza è data da:

$$Z^* = R - j \frac{1}{\omega C_{SC}} \quad (6.8)$$

dove  $\omega$  è la frequenza angolare alla quale è stata misurata l'impedenza e  $j$  è l'unità immaginaria. La parte reale dell'impedenza  $Z_{Re}$  corrisponde alla resistenza  $R$  e non dipende dalla frequenza, mentre la parte immaginaria  $Z_{Im}$  è uguale a  $-1/\omega C_{SC}$ . In questo modo, dalla parte immaginaria è possibile ricavare la capacità  $C_{SC}$  che è di fondamentale importanza per ottenere le curve di *Mott-Schottky*. Le spettroscopie d'impedenza vengono effettuate tramite il *Frequency Response Analyser* sia in condizioni di buio che sotto illuminazione, facendo variare la frequenza  $\omega$  tramite il potenziostato.

- **Curve di Mott-Schottky:** permettono di ricavare la densità di donori  $N_D$  ed il *flatband potential*  $\phi_{FB}$  rispettivamente tramite la pendenza e l'intercetta della curva  $1/C_{SC}^2$  in funzione del potenziale applicato  $\phi_A$ , come riportato nell'equazione di *Mott-Schottky* (2.7). Questo tipo di misure avviene in condizioni di buio, applicando un potenziale  $\phi_A$  composto da una componente continua (che varia da un valore iniziale ad un valore finale seguendo una funzione a gradino) a cui si sovrappone un segnale alternato per eseguire la spettroscopia d'impedenza e ricavare il valore di  $C_{SC}$  corrispondente ad un determinato valore di  $\phi_A$  mantenuto costante per un certo intervallo temporale.
- **Spettro di fotocorrente:** in questo tipo di misure la fotocorrente viene misurata in funzione della lunghezza d'onda della luce incidente, mentre il potenziale applicato  $\phi_A$  viene mantenuto costante. Idealmente non si dovrebbe applicare alcuna tensione tra gli elettrodi ma, a causa del modesto valore della fotocorrente prodotta, viene applicata una tensione in modo da ottenere valori più elevati. In questo caso viene utilizzato il monocromatore per variare la lunghezza d'onda della luce incidente sul campione. L'intensità risulta molto minore rispetto alle precedenti misure effettuate con luce bianca. Di conseguenza anche le fotocorrenti prodotte in condizioni di illuminazione risultano molto minori ed è quindi necessario utilizzare l'amplificatore *lock-in* che fornisce in output il valore di corrente dato dalla (6.7). Gli spettri di fotocorrente sono acquisiti in due parti: la prima (lunghezze d'onda maggiori) applicando il filtro passa-alto, la seconda (lunghezze d'onda minori) senza filtro. Da queste misure è possibile calcolare l'IPCE tramite la formula (2.11).

Per tutte le misure degli spettri di fotocorrente sono stati utilizzati i seguenti parametri di acquisizione:

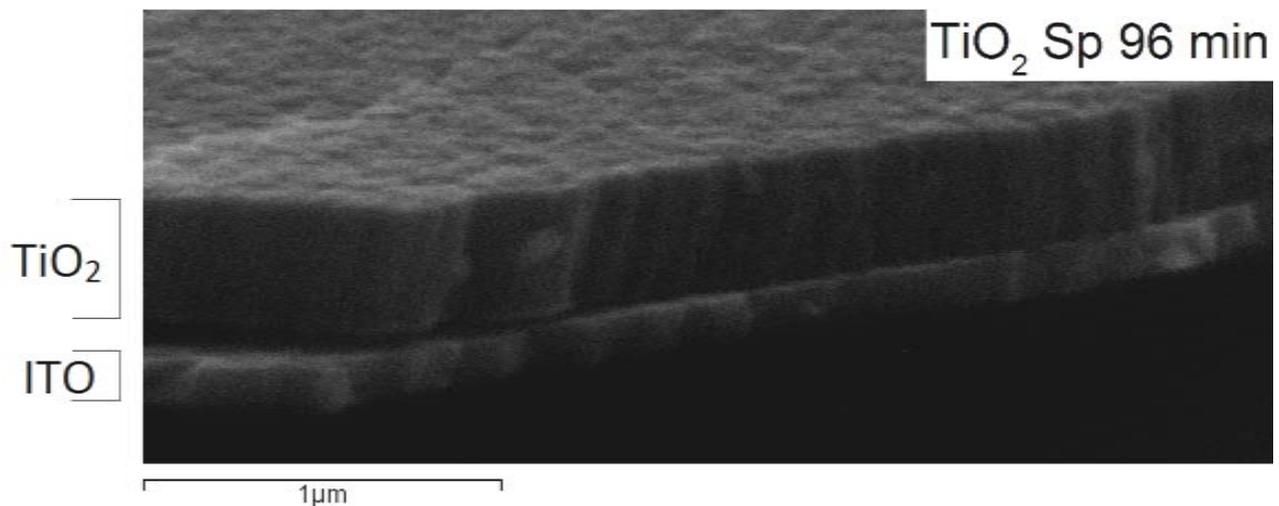
<b>Lock-in</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensitivity = 200 – 500 mV/nA</li> <li>• Expand = 1</li> <li>• Time constant = 3 s</li> <li>• Low pass filter slope = 12 dB/oct</li> <li>• Frequenza Chopper = 2 Hz</li> </ul>
<b>Cella</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\phi_A = 600</math> mV</li> <li>• Current range = 1 – 10 – 100 <math>\mu</math>A</li> </ul>

**Tabella 6.1:** parametri di acquisizione per gli spettri di fotocorrente.

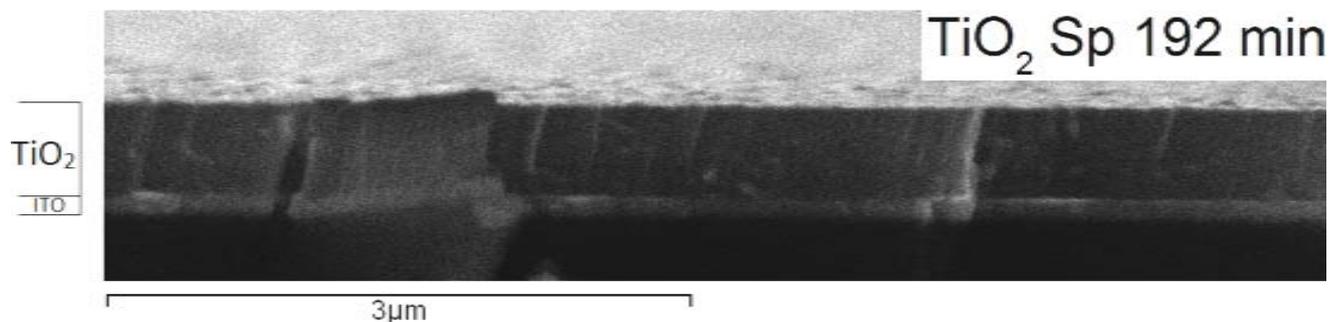
## 7. Analisi dati

### 7.1. Analisi degli spessori depositati mediante SEM

Spezzando un elettrodo prodotto durante ciascuna deposizione ed osservandolo di taglio al microscopio a scansione elettronica è stato possibile misurare lo spessore del film sottile di biossido di titanio depositato sopra lo strato di ITO, come mostrato in *Figura 7.1* ed in *Figura 7.2*.



**Figura 7.1:** visione di taglio dell'elettrodo ( $\text{TiO}_2$  Sp 96 min) ottenuta tramite il microscopio a scansione elettronica. Sono visibili sia lo strato di ITO (più chiaro sopra il vetro) sia lo strato di  $\text{TiO}_2$  sovrastante.



**Figura 7.2:** visione di taglio dell'elettrodo ( $\text{TiO}_2$  Sp 192 min) ottenuta tramite il microscopio a scansione elettronica. Sono visibili sia lo strato di ITO (più chiaro sopra il vetro) sia lo strato di  $\text{TiO}_2$  sovrastante.

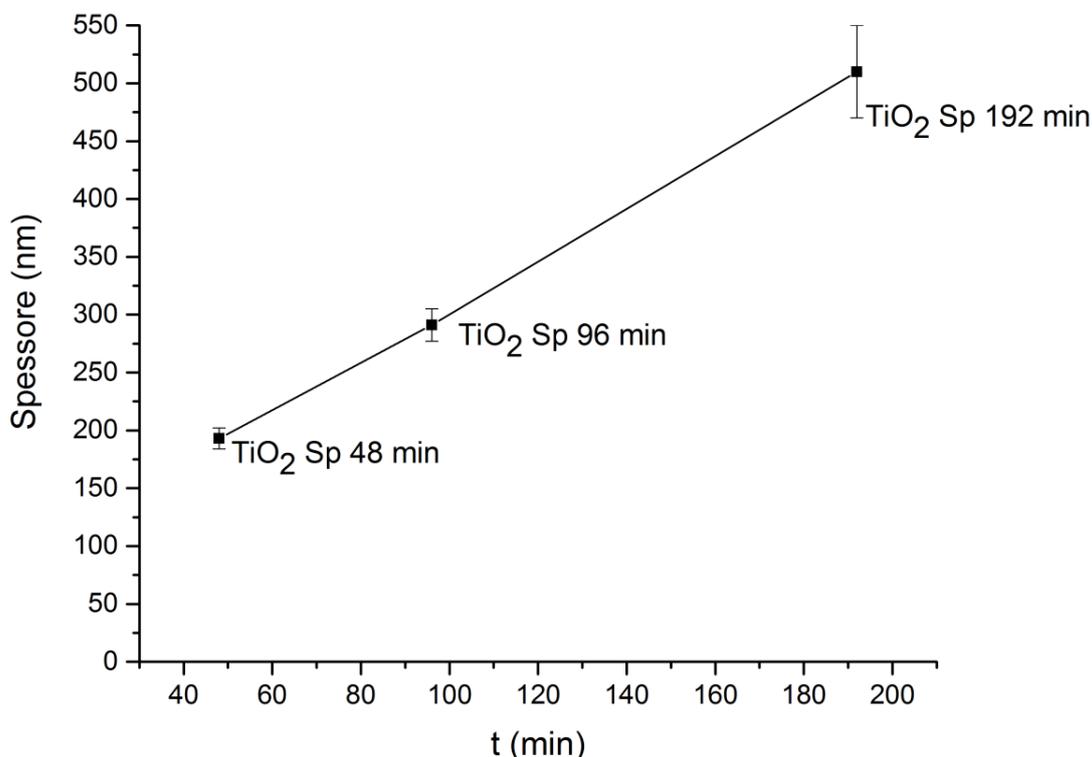
Anche uno dei due elettrodi ( $\text{TiO}_2$  e-gun) è stato spezzato ed osservato di taglio al SEM, nonostante la presenza della bilancia all'interno della camera da vuoto. La bilancia infatti fornisce una misura approssimativa (utile al momento della deposizione del film) poiché è posta in prossimità (a lato) del porta-campioni come si può notare in *Figura 3.3*. In questo modo è possibile determinare il cosiddetto *tooling factor*, che permette di stabilire una corrispondenza fra la misura fornita dalla bilancia e lo spessore reale del film (utile per le successive evaporazioni).

Le misure degli spessori mediante SEM possono contenere errori sistematici di difficile valutazione. Come si vede dalle immagini, spesso la demarcazione tra lo strato di ITO e lo strato di  $TiO_2$  non è netta e questa linea può apparire più o meno marcata a seconda dell'angolo a cui viene inclinato il campione all'interno del microscopio elettronico. Inoltre, spezzando l'elettrodo (incidendolo sul retro con una punta di diamante), si può compromettere l'integrità del film sottile o l'adesione con l'ITO sottostante. L'utilizzo di un profilometro potrebbe permettere misure di spessori di film sottili più accurate e ripetibili (fino all'ordine di 1 nm).

In *Tabella 7.1* sono riassunti gli spessori degli strati di biossido di titanio depositati su ciascun elettrodo.

Elettrodo	Spessore (nm)
$TiO_2$ Sp 48 min	$193 \pm 9$
$TiO_2$ Sp 96 min	$291 \pm 14$
$TiO_2$ Sp 192 min	$510 \pm 40$
$TiO_2$ e-gun	$310 \pm 30$

**Tabella 7.1:** stima degli spessori di  $TiO_2$  depositati su ciascun elettrodo, eseguita mediante SEM.

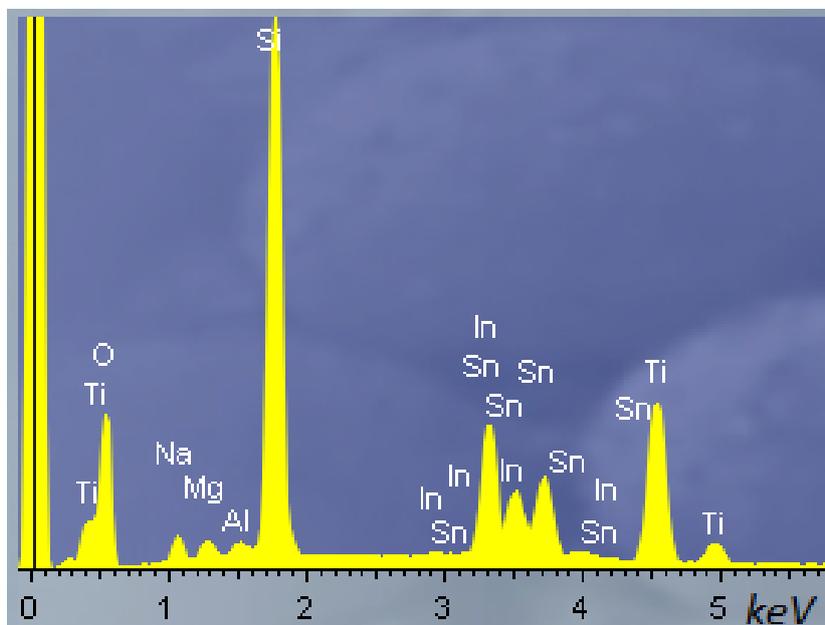


**Figura 7.3:** andamento dello spessore dei film sottili ottenuti tramite sputtering con il tempo di deposizione. I dati utilizzati sono riportati nella *Tabella 7.1*.

Una questione ancora da chiarire è per quale motivo la crescita dei film sottili sembra non raddoppiare al raddoppiare dei tempi di deposizione. Ciò può essere dovuto ad errori

sperimentali, oppure alle misure eseguite tramite SEM che non consentono un adeguato grado di accuratezza nel determinare gli spessori depositati. Un'ultima ipotesi è che il porta-substrato, non avendo un *bias*, possa accumulare cariche parassite durante la deposizione che possono generare effetti di *re-sputtering* (ovvero scalzare una parte degli atomi già depositati).

Del campione ( $TiO_2$  e-gun) è stata eseguita anche una microanalisi mediante SEM per verificare la composizione chimica e l'assenza di tantalio nel film depositato. Il tantalio, di cui è costituito il crogiolo all'interno della camera come riportato nel *paragrafo 5.2*, può evaporare assieme al biossido di titanio se vengono utilizzate correnti troppo elevate nel filamento del cannone elettronico. Come era prevedibile sono presenti titanio (*Ti*) ed ossigeno (*O*). L'indio (*In*) e lo stagno (*Sn*) compongono lo strato di ITO (*ossido di indio-stagno*). Il silicio (*Si*), il sodio (*Na*) ed il magnesio (*Mg*) appartengono al vetro sottostante. Come riportato nella *Figura 6.2* il segnale di raggi X caratteristici proviene non solo dalla superficie, ma anche dalle zone sottostanti, che nel nostro caso sono composte da ITO e vetro. Non sono state rilevate tracce di tantalio (*Ta*).

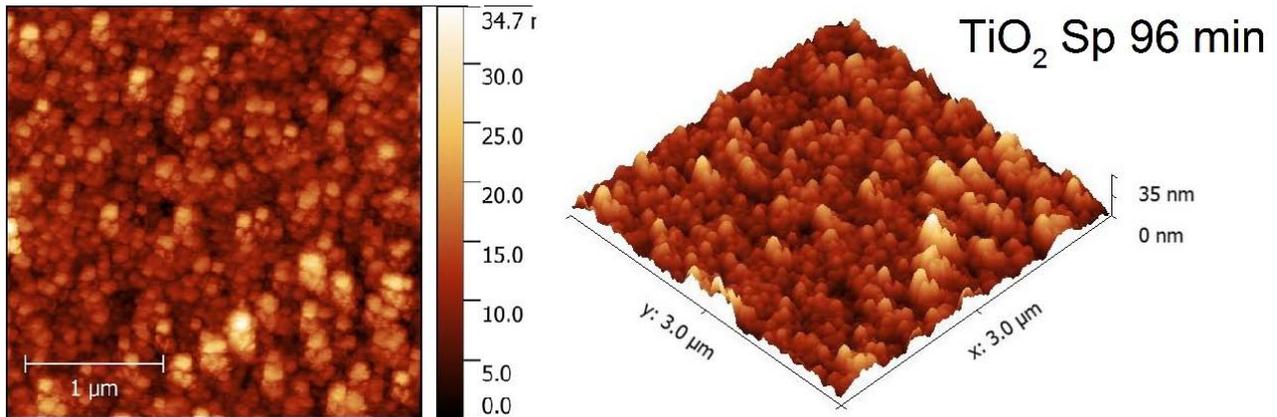


**Figura 7.4:** microanalisi del campione ( $TiO_2$  e-gun) eseguita tramite SEM. Sopra i picchi principali sono indicati gli elementi chimici che li hanno generati.

## 7.2. Analisi morfologica tramite AFM

Dei campioni ( $TiO_2$  Sp 96 min) e ( $TiO_2$  e-gun) è stata analizzata la morfologia tramite AFM in modalità *non-contact*.

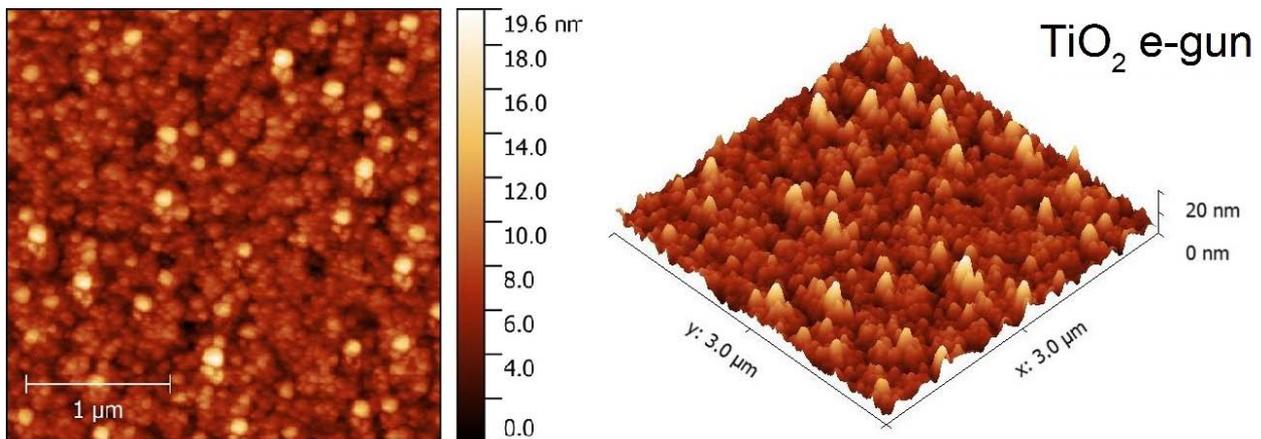
Nel caso del campione ( $TiO_2$  Sp 96 min) la frequenza e l'ampiezza di oscillazione libera della leva risultano rispettivamente 315,6 kHz e 15,0 nm. Al momento dell'interazione con la superficie del campione l'ampiezza di oscillazione viene mantenuta pari a 14,5 nm. In Figura 7.5 è visibile la morfologia superficiale di una porzione 3  $\mu$ m x 3  $\mu$ m in 2D ed in 3D.



**Figura 7.5:** misura morfologica effettuata tramite AFM sul campione  $TiO_2$  Sp 96 min.

La *roughness* del campione ( $TiO_2$  Sp 96 min) risulta:  $(4,0 \pm 0,7)$  nm.

Nel caso del campione ( $TiO_2$  e-gun) la frequenza e l'ampiezza di oscillazione libera della leva risultano rispettivamente 315,6 kHz e 15,0 nm. Al momento dell'interazione con la superficie del campione l'ampiezza di oscillazione viene mantenuta pari a 14,2 nm. In Figura 7.6 è visibile la morfologia superficiale di una porzione 3  $\mu$ m x 3  $\mu$ m in 2D ed in 3D.



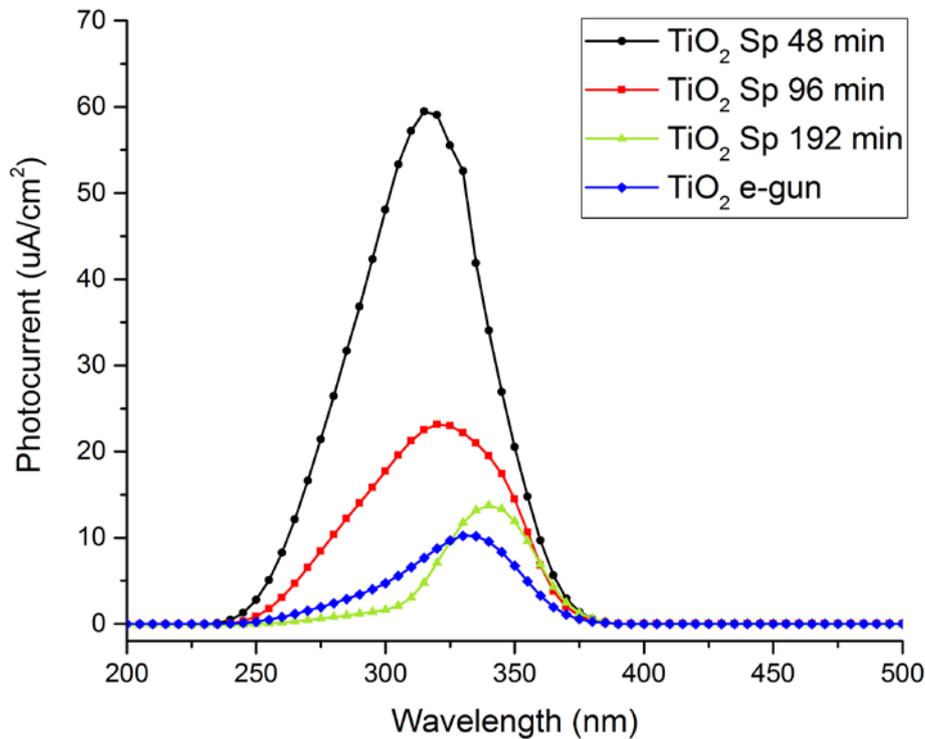
**Figura 7.6:** misura morfologica effettuata tramite AFM sul campione  $TiO_2$  e-gun.

La *roughness* del campione ( $TiO_2$  e-gun) risulta:  $(2,2 \pm 0,3)$  nm.

In seguito tutti i campioni sono stati trattati termicamente inserendoli in un forno ad una temperatura di 400 °C per 17 ore al fine di permettere una completa ossidazione e cristallizzazione del film sottile (passaggio da film amorfi a strutture anatasio policristalline).

### 7.3. Spettri di fotocorrente

In *Figura 7.7* sono riportati gli spettri di fotocorrente di ciascun elettrodo in modo da facilitarne un confronto.

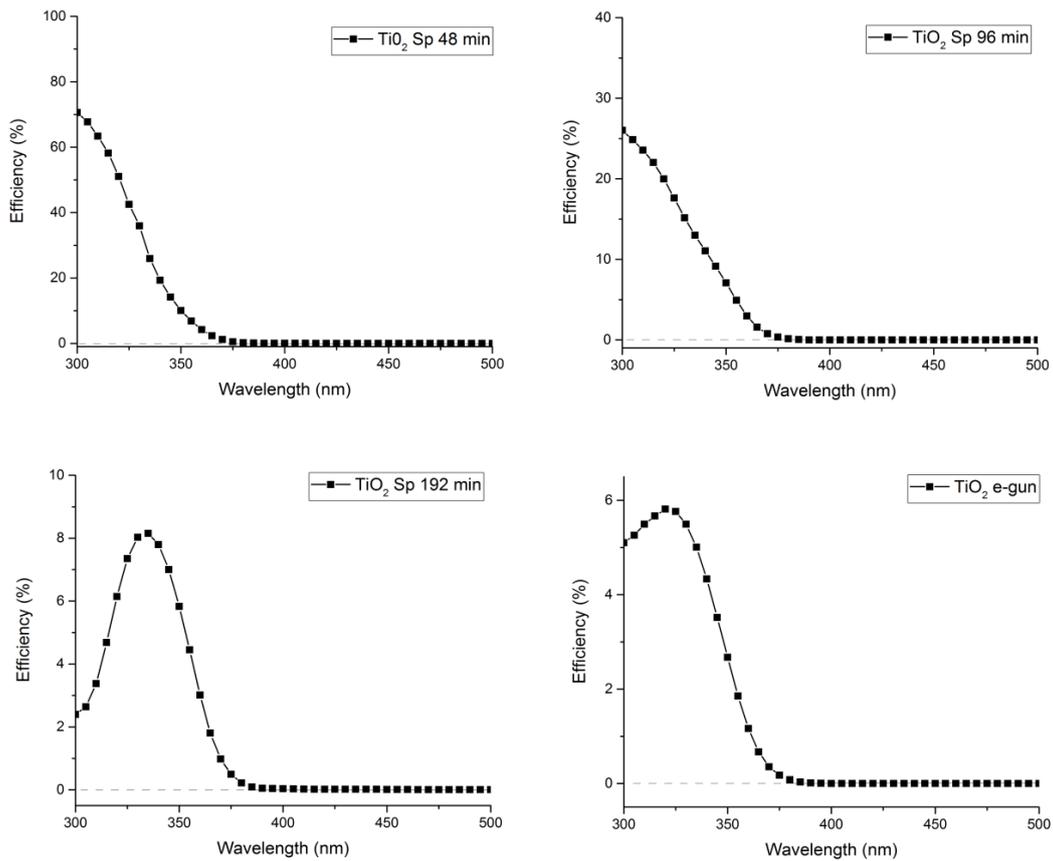


**Figura 7.7:** spettri di fotocorrente degli elettrodi ai quali è stato applicato un potenziale di 600 mV.

In *Figura 7.8* sono riportati gli spettri di fotocorrente di ciascun elettrodo, normalizzati per lo spettro della lampada, in modo da ottenere l'efficienza IPCE (*incident photon-to-current conversion efficiency*) secondo la formula (2.11). In questo modo è possibile valutare la frazione di fotoni incidenti che vengono convertiti in elettroni, al variare della lunghezza d'onda. Le lunghezze d'onda prese in esame si estendono tra 300 nm e 500 nm per includere i fotoni provenienti dalla lampada allo xenon con energie prossime al valore dell'*energy gap* del biossido di titanio, che si attesta attorno 3,2 eV :

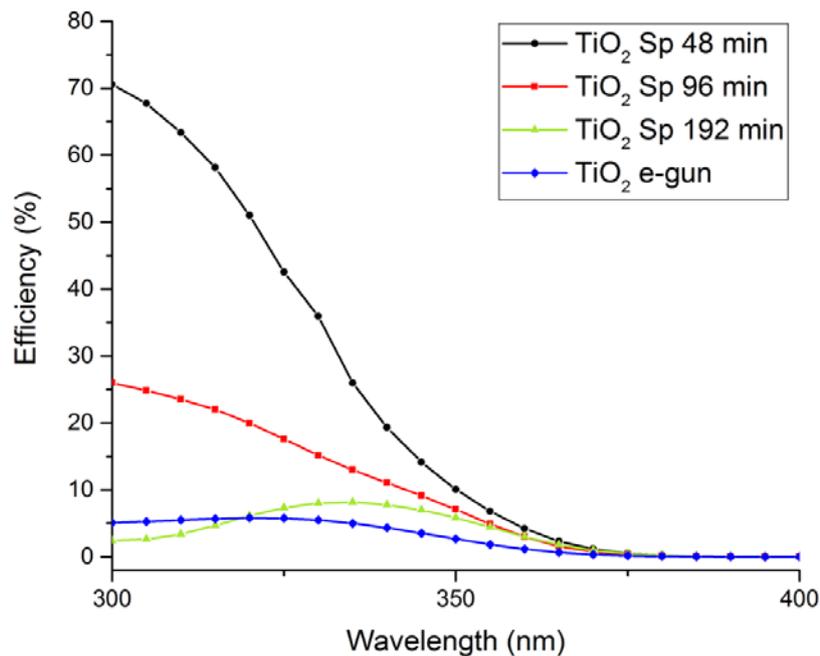
$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{1240eV \cdot nm}{3,2eV} = 387,5nm \quad (7.1)$$

In prossimità di questo valore di lunghezza d'onda si nota un aumento dell'efficienza di produzione di fotocorrente degli elettrodi (e di conseguenza di produzione di idrogeno) che si estende nella zona con  $\lambda$  minori.



**Figura 7.8:** spettri di efficienza (IPCE) di ciascun elettrodo ai quali è stato applicata un potenziale di 600 mV.

In *Figura 7.9* sono riportati tutti gli spettri di efficienza (presenti nella figura precedente) in un unico grafico per facilitarne un confronto. È evidente che gli elettrodi prodotti tramite *sputtering* hanno una maggiore efficienza rispetto a quello prodotto mediante il cannone elettronico (blu). Inoltre, all'aumentare dello spessore dei film sottili l'efficienza cala progressivamente.



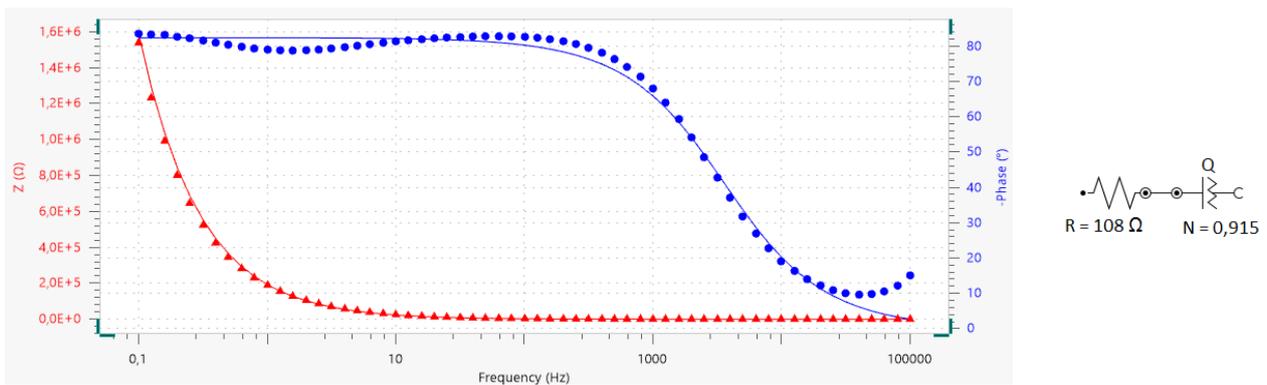
**Figura 7.9:** spettri di efficienza (IPCE) degli elettrodi ai quali è stato applicato un potenziale di 600 mV.

## 7.4. Misure fotoelettrochimiche

Nelle misure d'impedenza effettuate in condizioni di buio, tutti i campioni prodotti mediante *sputtering* sono stati modellizzati da un circuito composto da una resistenza ( $R$ ) in serie con un *constant phase element* ( $Q$ ). Il *constant phase element* serve a modellizzare un condensatore non ideale ed è caratterizzato da una costante empirica  $N$  compresa tra zero ed uno: se  $N$  tende ad uno l'elemento si comporta come se fosse un condensatore ideale, se  $N$  tende a zero si comporta come se fosse una resistenza pura, come si può notare dalla formula (7.2):

$$Z_Q = \frac{1}{Q_0(i\omega)^N} \quad (7.2)$$

$Z_Q$  è l'impedenza del *constant phase element*,  $i$  è l'unità immaginaria,  $\omega$  è la frequenza,  $Q_0$  è l'ammettenza di un condensatore ideale. In Figura 7.10 sono riportati il modulo dell'impedenza e la fase in funzione della frequenza relativi all'elettrodo ( $TiO_2$  Sp 48 min) in condizioni di buio. Il fit è stato eseguito utilizzando il circuito visibile a destra.



**Figura 7.10:** a sinistra il diagramma di Nyquist dell'elettrodo ( $TiO_2$  Sp 48 min) in condizioni di buio. A destra il circuito equivalente che meglio approssima il comportamento dell'elettrodo, come si nota dal fit riportato a sinistra.

Nella *Tabella 7.2* sono riassunti i valori della resistenza  $R$  e del coefficiente d'idealità  $N$  dell'elemento capacitivo presenti nei circuiti equivalenti associati a ciascun elettrodo.

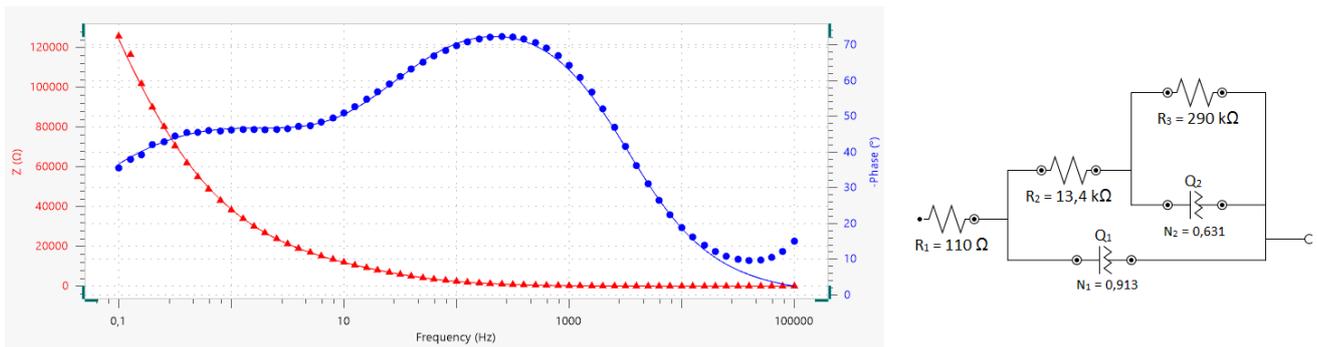
Elettrodo	$R(\Omega)$	$N$
$TiO_2$ Sp 48 min	108	0,915
$TiO_2$ Sp 96 min	55,8	0,959
$TiO_2$ Sp 192 min	130	0,949
$TiO_2$ e-gun	113	0,924

**Tabella 7.2:** valori di  $R$  ed  $N$  per ciascun elettrodo in condizioni di buio.

Come riportato nel *paragrafo 2.3*, all'interfaccia semiconduttore/elettrolita si crea una zona di svuotamento di carica di ampiezza  $W$  ed una porzione di elettroni migra su stati di superficie. Il

circuito equivalente riportato in Figura 7.10 può essere interpretato nel modo seguente:  $Q$  rappresenta l'effetto capacitivo della zona di svuotamento di carica, che può essere approssimata come un condensatore quasi ideale, come riscontrato dai valori prossimi all'unità del parametro  $N$ ;  $R$  rappresenta la resistenza complessiva del sistema al passaggio di corrente.

Per quanto riguarda le misure d'impedenza effettuate in condizioni di luce, tutti i campioni sono modellizzabili da un circuito più complesso, composto da più resistenze e condensatori non ideali. In Figura 7.11 sono riportati il modulo dell'impedenza e la fase in funzione della frequenza dell'elettrodo ( $TiO_2$  Sp 48 min) in condizioni di luce. Il fit è stato eseguito utilizzando il circuito visibile a destra.



**Figura 7.11:** a sinistra il diagramma di Nyquist dell'elettrodo ( $TiO_2$  Sp 48 min) in condizioni di luce. A destra il circuito equivalente che meglio approssima il comportamento dell'elettrodo, come si nota dal fit riportato nel diagramma di Nyquist.

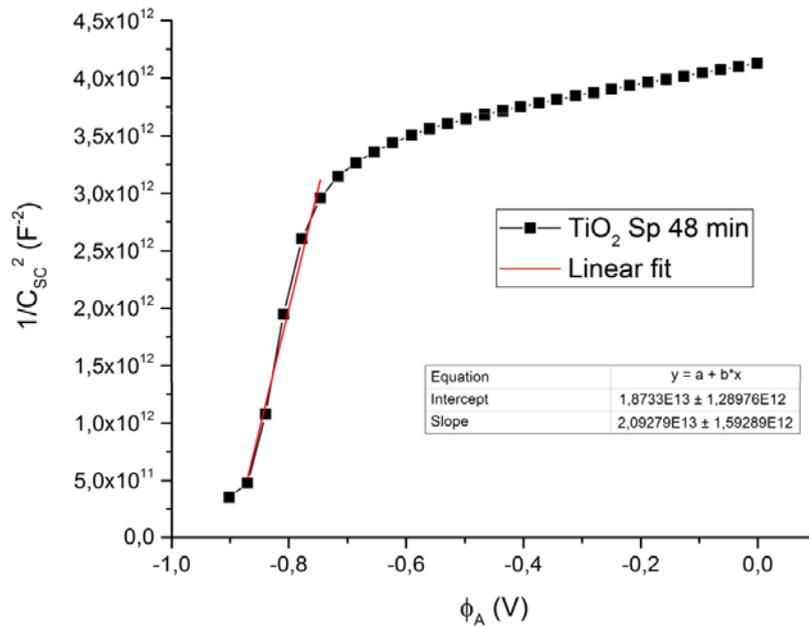
Nella Tabella 7.3 sono riassunti i valori delle resistenze e dei coefficienti d'idealità degli elementi capacitivi presenti nei circuiti equivalenti associati a ciascun elettrodo.

Elettrodo	$R_1$ ( $\Omega$ )	$R_2$ ( $k\Omega$ )	$R_3$ ( $k\Omega$ )	$N_1$	$N_2$
$TiO_2$ Sp 48 min	110	13,4	290	0,913	0,631
$TiO_2$ Sp 96 min	55,8	181	941	0,976	0,794
$TiO_2$ Sp 192 min	130	33,3	214	0,921	0,877
$TiO_2$ e-gun	113	278	378	0,899	0,900

**Tabella 7.3:** valori di  $R$  ed  $N$  per ciascun elettrodo in condizioni di luce.

Il circuito equivalente riportato in Figura 7.11 può essere interpretato nel modo seguente:  $R_1$  rappresenta resistenza complessiva della soluzione elettrolitica, contatti elettrici ed ITO;  $R_2$  e  $Q_1$  rappresentano rispettivamente la resistenza ed il comportamento capacitivo della zona di svuotamento di carica presente all'interno del materiale.  $R_3$  e  $Q_2$  rappresentano la resistenza e l'effetto capacitivo dell'*Helmholtz layer*, che differisce significativamente da un condensatore ideale, in quanto i valori  $N_2$  ad esso associati si discostano più marcatamente da uno.

In *Figura 7.12* è riportato un esempio di misura di *Mott-Schottky* con il relativo *fit* lineare. Tramite la formula (2.7) è stato possibile ricavare i valori della densità di donori  $N_D$  e del *flatband potential*  $\phi_{FB}$  rispettivamente dalla pendenza e dall'intercetta del *fit* lineare. Nei calcoli è stata utilizzata la costante dielettrica dell'anatasio policristallino ( $\epsilon_r = 55$ ) [50]. Nella *Tabella 7.4* sono riassunti i valori ottenuti per ciascun elettrodo.



**Figura 7.12:** grafico di *Mott-Schottky* con relativo *fit* nella zona d'interesse per l'elettrodo  $TiO_2$  Sp 48 min.

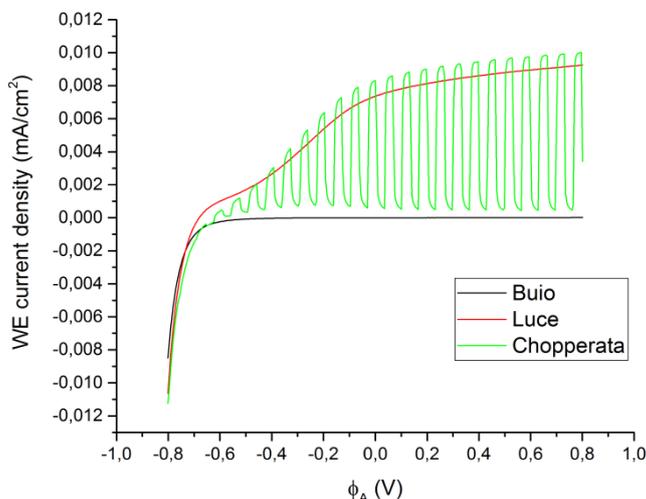
Nella curva visibile in *Figura 7.12* sono distinguibili due zone con andamento lineare: la prima da  $-0,9$  V a  $-0,7$  V (della quale è stato eseguito il *fit lineare* ed i risultati ottenuti sono riportati in *Tabella 7.4*) è attribuibile al biossido di titanio, la seconda da  $-0,6$  V a  $0$  V è associata al substrato di ITO. Per tensioni applicate comprese in quest'ultimo intervallo, la zona di svuotamento di carica si estende oltre lo strato di  $TiO_2$  entrando nell'ITO: in questo caso è dimostrabile che la pendenza della retta (e di conseguenza  $N_D$ ) è riferita all'ITO e non viene influenzata dallo strato di  $TiO_2$  [50].

Elettrodo	$\phi_{FB}$ (V)	$N_D$ ( $cm^{-3}$ )
$TiO_2$ Sp 48 min	-0,895	$1,99 \cdot 10^{17}$
$TiO_2$ Sp 96 min	-0,839	$4,11 \cdot 10^{19}$
$TiO_2$ Sp 192 min	-0,932	$1,89 \cdot 10^{19}$
$TiO_2$ e-gun	-1,01	$1,42 \cdot 10^{18}$

**Tabella 7.4:** valori di  $\phi_{FB}$  e  $N_D$  per ciascun elettrodo ottenuti dal *fit lineare*.

Come si può notare i valori del *flatband potential* sono simili tra loro e in accordo con i valori noti in letteratura [12], mentre i valori della densità dei donori differiscono fino a due ordini di grandezza. Il valore di  $N_D$  dell'elettrodo ( $TiO_2$  Sp 48 min) rientra nell'intervallo atteso per film sottili di biossido di titanio [50]. Valori di  $N_D$  fino due ordini di grandezza maggiori possono essere dovuti ad un grande numero di difetti reticolari presenti nei campioni più spessi, in particolare una grande concentrazione di vacanze di ioni di ossigeno, come riportato in [50].

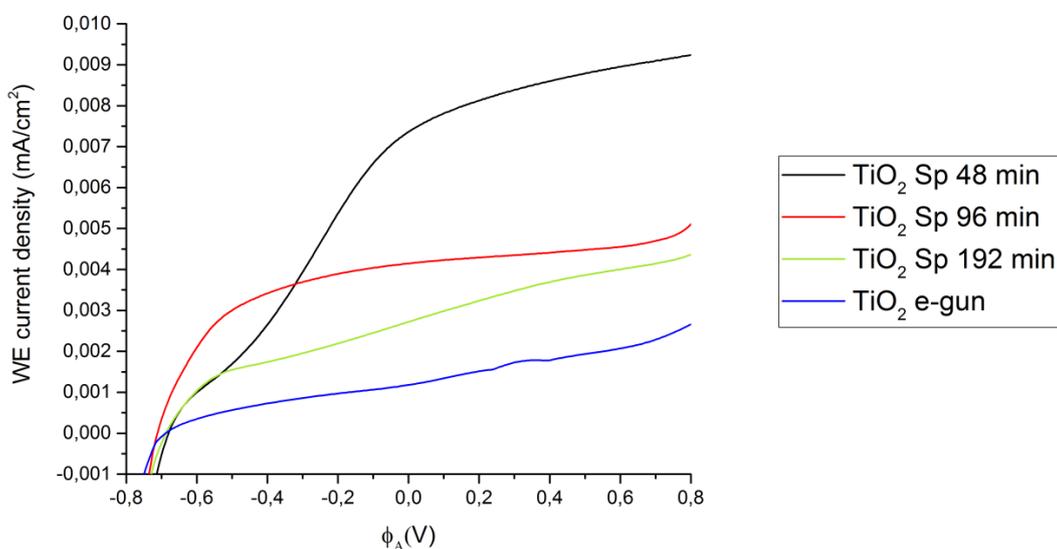
Nella *Figura 7.13* è riportato un esempio di misure ciclovoltammetriche relative al campione ( $TiO_2$  Sp 48 min) in condizioni di buio (linea nera), di luce (linea rossa) e alternando luce/buio tramite il *chopper* ad una frequenza di 2 Hz (linea verde). Le misure in condizioni di luce e di buio sono state eseguite variando la tensione applicata tra -0,8 V e +0,8 V con *step* di 0,005 V ed una velocità (*scan rate*) pari a 0,01 V/s. La misura "chopperata" è stata eseguita con un *scan rate* di 0,1 V/s.



**Figura 7.13:** misure ciclovoltammetriche in condizioni di buio (linea nera), luce (linea rossa) e chopperata (linea verde).

Come atteso, la corrente prodotta in condizioni di luce è sempre superiore a quella prodotta in condizioni di buio a parità di tensione applicata  $\phi_A$ . La corrente misurata *chopperando* la luce in ingresso oscilla tra i valori di luce e buio (con un piccolo *offset*).

Nella *Figura 7.14* sono visibili le misure ciclovoltammetriche in condizione di luce per ciascun elettrodo, in modo da poter comparare la corrente prodotta da ciascun WE in funzione della tensione applicata. Confrontando la *Figura 7.9* con la *Figura 7.14* si nota che i campioni con efficienze ICPE maggiori presentano anche valori di corrente più elevati nelle misure ciclovoltammetriche, come atteso.



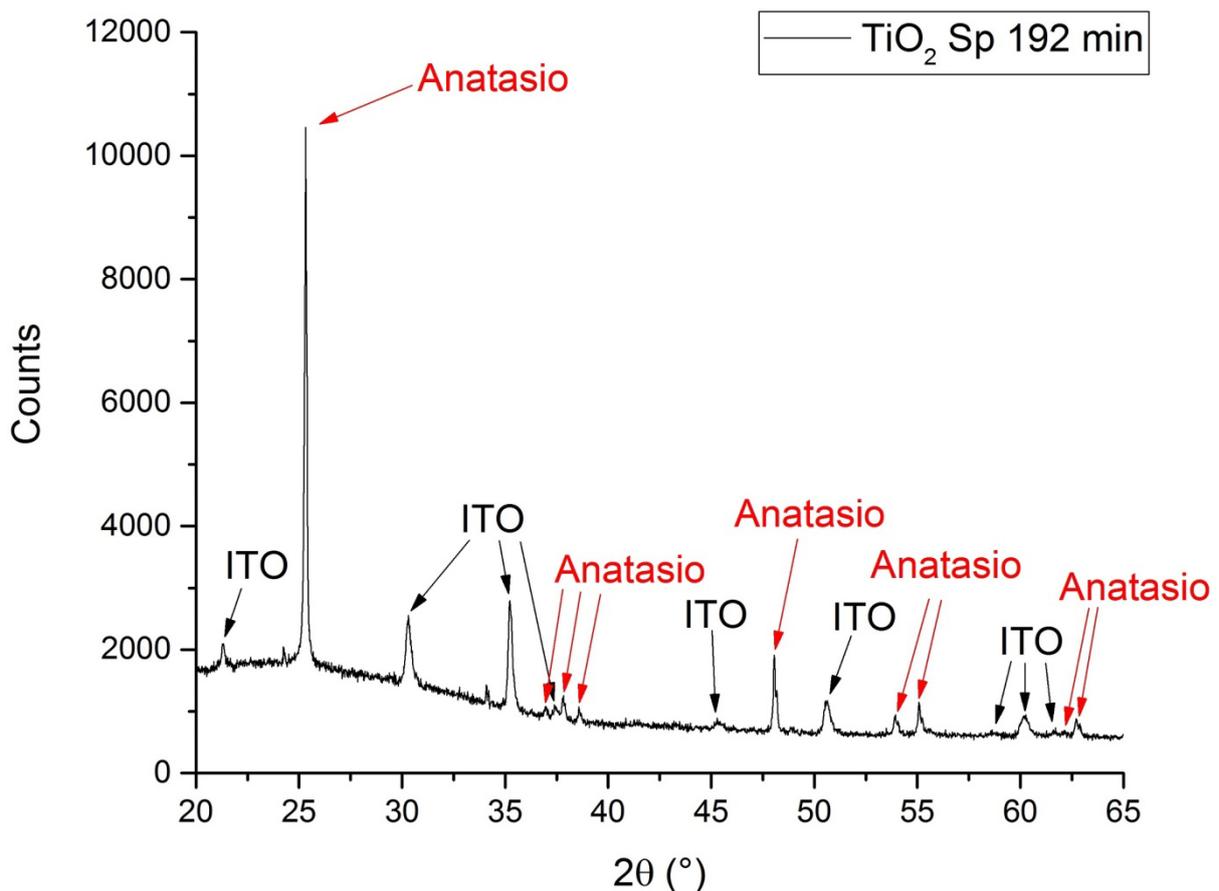
**Figura 7.14:** misure ciclovoltammetriche degli elettrodi illuminati da luce bianca proveniente dalla lampada allo xenon.

## 7.5. Analisi della diffrazione di raggi X (XRD)

Il biossido di titanio può cristallizzare in forme diverse come già accennato nella *sezione 2.8*. Un metodo per indagare la struttura cristallina dei film depositati è la diffrazione di raggi X (XRD). Il diffrattometro utilizzato per questo tipo di misure è un *X'celerator PANalytical X'Pert Pro*, che utilizza un anodo di rame come sorgente di radiazione X, che emette una lunghezza d'onda:

$$\lambda_{k\alpha}(Cu) = 1,54 \text{ \AA}$$

In questo modo la struttura atomica del biossido di titanio può essere dedotta confrontando la distribuzione angolare e l'intensità relativa dei picchi di diffrazione con quelli presenti su un *database*. Per prima cosa sono state eseguite misure di diffrazione sui vari film sottili di  $TiO_2$ , poi è stata ripetuta tale misura su di un vetrino ricoperto solamente da ITO, in modo da individuare i picchi di diffrazione dovuti a questo strato di materiale. In *Figura 7.15* è riportato un esempio di diffrazione eseguito sul campione ( $TiO_2$  Sp 192 min). Un confronto con i dati riportati in *Tabella 7.5* permette di identificare i picchi incogniti (non presenti anche nella misura dell'ITO) come picchi corrispondenti al biossido di titanio sotto forma di anatasio.

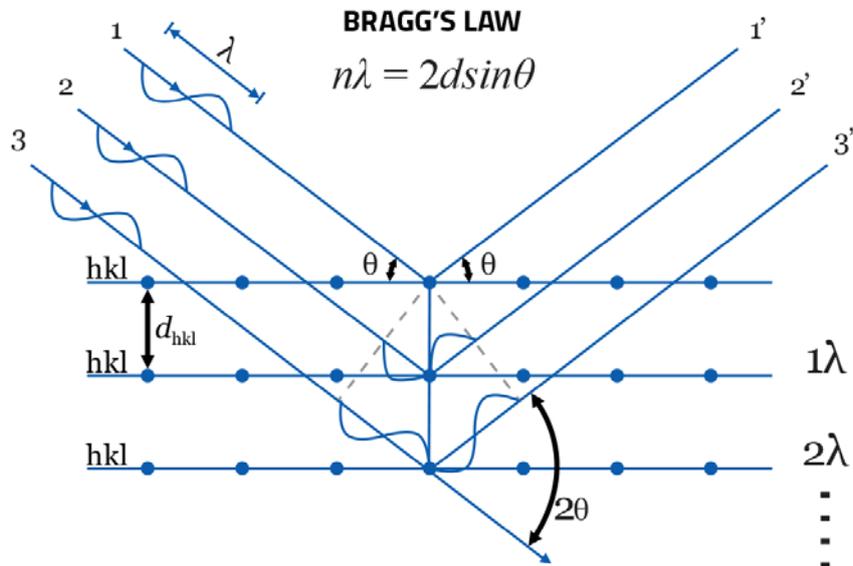


**Figura 7.15:** diffrazione del campione  $TiO_2$  Sp 192 min trattato a 400°C per 17 ore. Sono indicati in rosso i picchi dovuti allo strato di biossido di titanio corrispondenti alla struttura cristallina dell'anatasio, in nero i picchi dovuti allo strato sottostante di ITO.

I picchi di diffrazione vengono generati ogni volta che è soddisfatta la relazione di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

dove  $d_{hkl}$  è la distanza tra i piani reticolari,  $\lambda$  e  $\theta$  sono rispettivamente la lunghezza d'onda e l'angolo d'incidenza della radiazione X,  $n$  è un numero intero, come rappresentato in *Figura 7.16*.



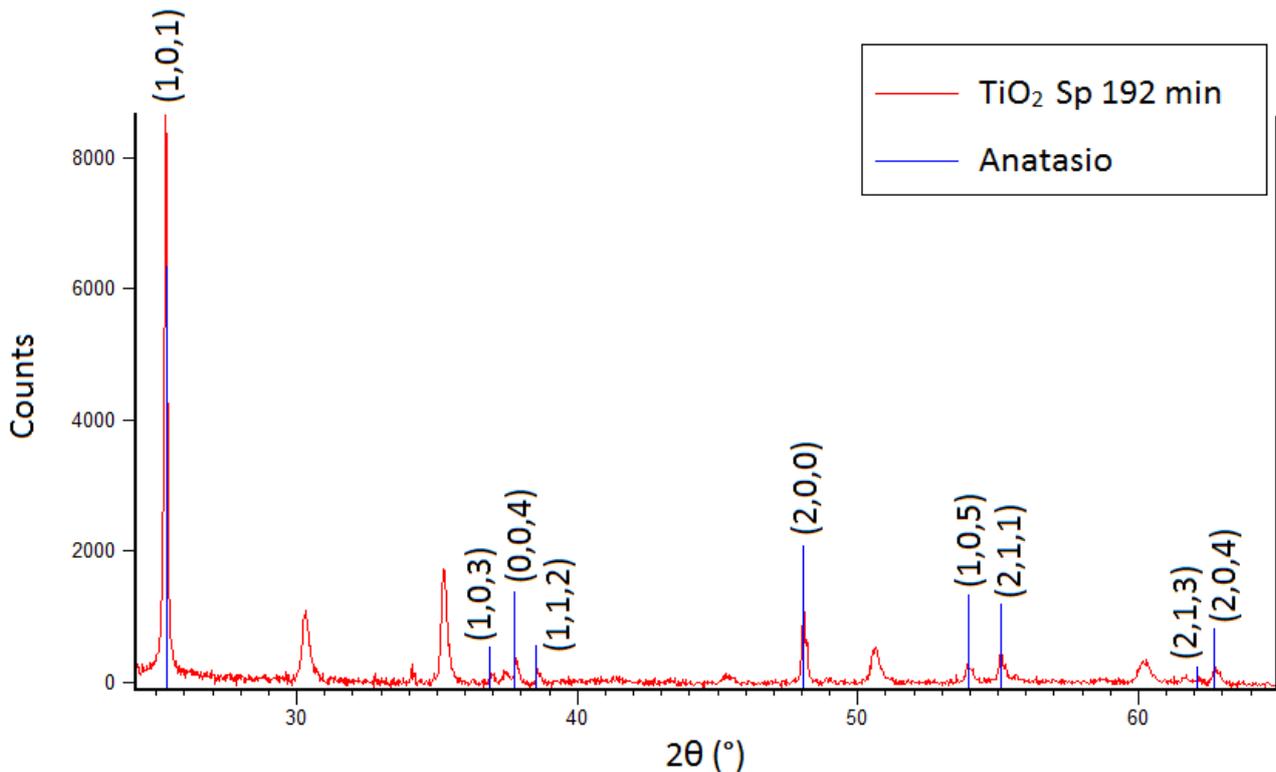
**Figura 7.16:** schematizzazione di un reticolo cristallino su cui incide una radiazione con lunghezza d'onda  $\lambda$  con un angolo d'incidenza  $\theta$  rispetto l'orizzontale. Da tale figura è possibile ricavare la relazione di Bragg. Fonte: [51].

Ad ogni picco, individuato ad un angolo  $\theta$ , corrisponde una famiglia di piani reticolari separati da una distanza  $d$  ed identificata dagli *indici di Miller*  $h, k, l$ .

$2\theta$	Intensità	$d$ (Å)	$h$	$k$	$l$
25,354	100	3,51000	1	0	1
36,884	9	2,43500	1	0	3
37,785	22	2,37900	0	0	4
38,507	9	2,33600	1	1	2
48,077	33	1,89100	2	0	0
53,922	21	1,69900	1	0	5
55,116	19	1,66500	2	1	1
62,075	4	1,49400	2	1	3
62,728	13	1,48000	2	0	4

Sistema cristallino	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	densità ( $g/cm^3$ )
tetragonale	3,7830	3,7830	9,5100	90,0000	90,0000	90,0000	3,90

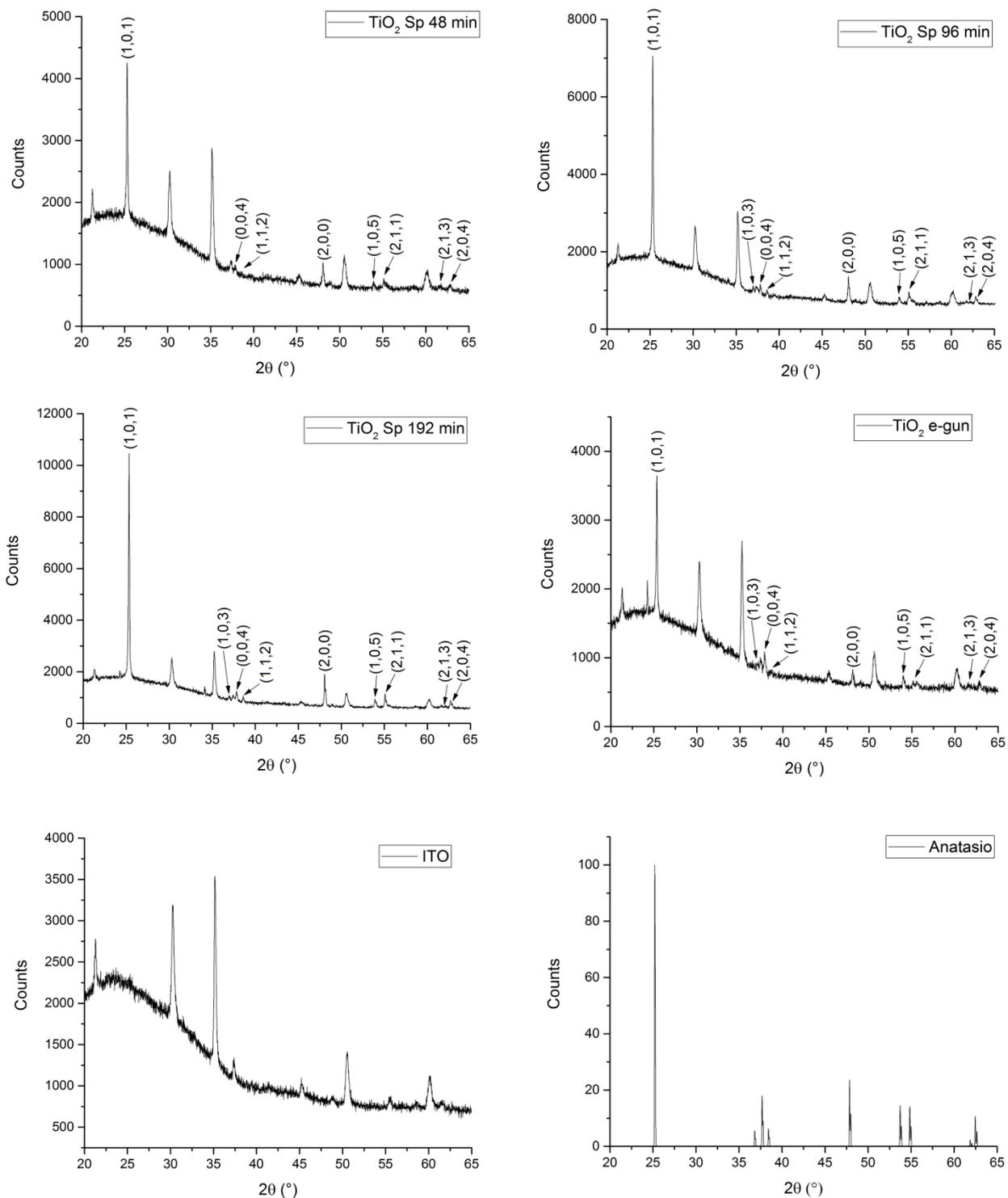
**Tabella 7.5:** dati di diffrazione dell'anatasio ottenuti dal database del software X'Pert Pro della Panalytical. Le posizioni angolari dei picchi sono in ottimo accordo con i risultati sperimentali.



**Figura 7.17:** diffrazione del campione  $TiO_2$  Sp 192 min trattato a  $400^\circ C$  per 17 ore. In blu sono visibili i picchi del biossido di titanio con struttura cristallina dell'anatasio. Su ogni picco sono riportati gli indici di Miller corrispondenti, riassunti nella Tabella 7.5. Gli altri picchi presenti sono dovuti allo strato di ITO sottostante al film sottile. Questa analisi è stata eseguita tramite il software X'Pert Pro che consente di sottrarre il background dovuto al vetro ed inserire i picchi dell'anatasio contenuti nel proprio database.

Anche gli altri elettrodi esaminati presentano dei picchi di diffrazione analoghi a quelli riportati nelle figure precedenti ed in ottimo accordo con quelli contenuti nel *database*. Il film sottile di  $TiO_2$  si è quindi cristallizzato solamente nella forma di anatase e non presenta picchi corrispondenti a rutilo o brookite. Inoltre, osservando le altezze relative del primo e quinto picco dovuti all'anatasio (rispettivamente a  $25,354^\circ$  e  $48,077^\circ$ ), si nota che il loro rapporto è di circa 7:1, mentre i valori d'intensità attesi, riportati in *Tabella 7.5*, prevedono un rapporto tra le altezze di questi picchi di 3:1. Questa sproporzione tra i picchi è osservabile anche in tutti gli altri elettrodi. Sembrerebbe quindi che durante il trattamento a  $400^\circ C$  l'anatasio si sia cristallizzato seguendo una tessitura nella quale l'orientazione preferenziale dei piani (1,0,1) è parallela al substrato.

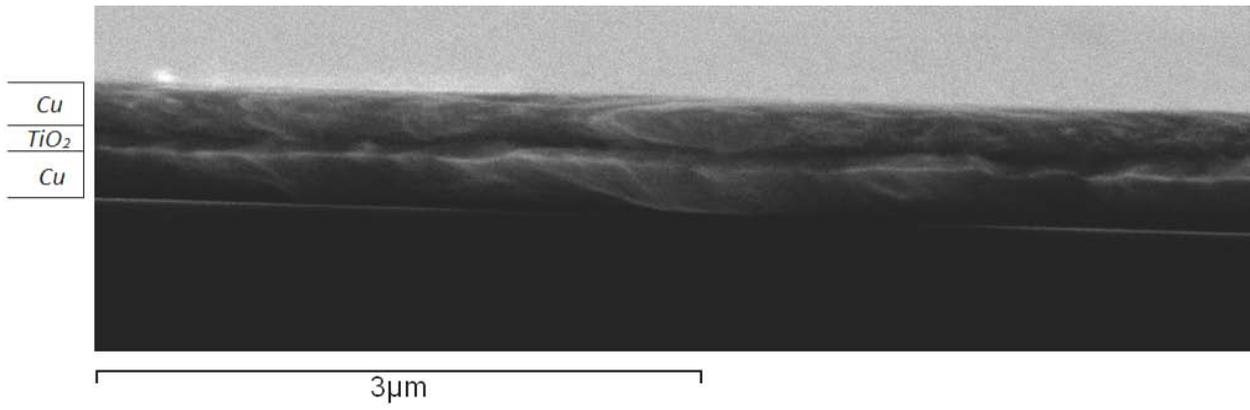
In *Figura 7.18* sono riportate le XRD dei quattro elettrodi in esame. In basso a sinistra è presente l'XRD dell'ITO (non ricoperto da  $TiO_2$ ) mentre in basso a destra si possono osservare i picchi di diffrazione dell'anatasio.



**Figura 7.18:** XRD di ciascun elettrodo dopo il trattamento a 400°C per 17 ore. Per ogni campione sono indicati anche gli indici di Miller corrispondenti ai picchi visibili, riassunti nella Tabella 7.5. Negli ultimi due grafici in basso sono riportate le XRD dell'ITO (a sinistra) o dell'anatase (a destra).

## 8. Conclusioni

La realizzazione dell'impianto di *magnetron sputtering* è avvenuta con successo: questo ci ha permesso di depositare una serie di film sottili di biossido di titanio con ottima qualità, purezza ed aderenza allo strato di ITO sottostante. Il *software* realizzato in ambiente *LabVIEW*, anche se ampiamente migliorabile, permette di monitorare i dati di interesse e regolare il flusso di argon in ingresso consentendo l'accensione del plasma in pochi minuti. La deposizione di film sottili di  $TiO_2$  tramite cannone elettronico ha richiesto molto più lavoro del previsto: nei primi tentativi il titanio cristallizzava senza legarsi all'ossigeno generando film metallici (non trasparenti), con scarsa aderenza al substrato di ITO e contenenti contaminazioni di tantalio dovute ad un eccessivo surriscaldamento del crogiolo. Questi problemi sono stati superati rispettivamente con l'introduzione controllata di ossigeno in camera tramite una valvola a spillo (appositamente adattata all'esigenza) ed abbassando la corrente del filamento del cannone elettronico nelle prime fasi dell'evaporazione. In questo modo i film depositati tramite *sputtering* o tramite cannone elettronico risultano indistinguibili osservandoli ad occhio nudo, mentre un confronto tra gli spettri di fotocorrente riassunti in *Figura 7.7* mostra che gli elettrodi prodotti mediante *sputtering* hanno una resa maggiore, probabilmente a causa di una migliore qualità cristallina. Si nota che tutte le curve iniziano a salire in corrispondenza di una lunghezza d'onda pari a  $365\text{ nm}$ , corrispondente ad un'energia di circa  $3,4\text{ eV}$ , compatibile con la struttura *anatasio* del biossido di titanio. Le misure di XRD confermano che il film sottile di  $TiO_2$ , dopo il trattamento a  $400^\circ\text{C}$ , ha assunto solamente la struttura cristallina dell'anatasio, senza presentare tracce di rutilo e brookite. Un confronto tra i campioni prodotti tramite *sputtering* mostra che, per film sottili superiori ai  $200\text{ nm}$ , l'efficienza diminuisce all'aumentare dello spessore. Questo può essere spiegato tramite la compensazione di due effetti: un maggiore spessore comporta la possibilità di assorbire un più alto numero di fotoni ma anche una maggiore probabilità di ricombinazione delle coppie elettrone/lacuna fotogenerate prima che raggiungano lo strato conduttivo di ITO. Deve esistere quindi uno spessore ideale del film sottile al di sotto del quale non si ha sufficiente assorbimento di fotoni, ma al di sopra del quale le perdite per ricombinazione diventano predominanti. Sarebbe interessante indagare l'efficienza di film sottili di biossido di titanio con spessori simili al campione ( $TiO_2\text{ Sp }48\text{ min}$ ) ed individuare lo spessore che massimizza la fotocorrente prodotta, inoltre si potrebbe incrementare l'intervallo di lunghezze d'onda assorbite aggiungendo dei droganti. Infine, sfruttando i due catodi presenti nell'impianto di *sputtering*, si potrebbero produrre dei *multi-layers* come accennato alla fine del *paragrafo 3.2*. Un tentativo è stato eseguito utilizzando sia il target di rame che quello di  $TiO_2$ , depositando tre *layers* su un substrato di silicio, come si può vedere in *Figura 8.1*.



**Figura 8.1:** tri-layer di rame e biossido di titanio su di un substrato di silicio, realizzato tramite sputtering a puro scopo dimostrativo.

# Bibliografia

1. Verne, J. *L'isola misteriosa*; 1874;
2. Energy Agency, I. World Energy Outlook 2016 Available online: [www.iea.org/t&c](http://www.iea.org/t&c) (accessed on Nov 8, 2017).
3. Armaroli, N.; Balzani, V. *Energia per l'astronave Terra. L'era delle rinnovabili*; Zanichelli, 2017; ISBN 8808520870.
4. The World Factbook — Central Intelligence Agency Available online: <https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2244rank.html> (accessed on Nov 8, 2017).
5. British Petroleum BP Statistical Review of World Energy 2017.
6. Petit, J. R.; Jouzel, J.; Raynaud, D.; Barkov, N. I.; Barnola, J.-M.; Basile, I.; Bender, M.; Chappellaz, J.; Davisk, M.; Delaygue, G.; Delmotte, M.; Kotlyakov, V. M.; Legrand, M.; Lipenkov, V. Y.; Lorius, C.; Pé Pin, L.; Ritz, C.; Saltzman, E.; Stievenard, M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nat. www.nature.com* **1999**, 399.
7. NASA: Climate Change and Global Warming Available online: <https://climate.nasa.gov/> (accessed on Nov 8, 2017).
8. Zyga, L. How a Solar-Hydrogen Economy Could Supply the World's Energy Needs. **2009**.
9. ENEA ENEA-Fusione: Cos'è la Fusione? Available online: <http://www.fusione.enea.it/WHAT/index.html.it> (accessed on Nov 8, 2017).
10. ITRPV International Technology Roadmap for Photovoltaic Available online: <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/2015/>.
11. Rifkin, J.; Mondadori, C. *Economia all'idrogeno : la creazione del Worldwide Energy Web e la redistribuzione del potere sulla terra*; Mondadori, 2003; ISBN 8804521228.
12. Krol, R. van de.; Grätzel M. *Photoelectrochemical hydrogen production*; Springer, 2012; ISBN 9781461413790.
13. Züttel, A. Materials for hydrogen storage. *Mater. Today* **2003**, 6, 24–33, doi:10.1016/S1369-7021(03)00922-2.
14. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238, 37–38, doi:10.1038/238037a0.
15. Liao, C.-H.; Huang, C.-W.; Wu, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts* **2012**, 2, 490–516, doi:10.3390/catal2040490.
16. Reichman, J. The current-voltage characteristics of semiconductor-electrolyte junction photovoltaic cells. *Cit. Appl. Phys. Lett. Junction Sol. Cells J. Appl. Phys. J. Appl. Phys.* **1980**, 36, 574–3480, doi:10.1063/1.2356795.
17. Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, 31, 1999–2017, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2006.01.014.
18. Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Tailored Preparation Methods of TiO<sub>2</sub> Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chem. Mater* **2010**, 22, 1173–1179, doi:10.1021/cm902613h.
19. Hoffman, R. *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures* 1988.

20. Khaselev, O.; Turner, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G. A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting. *Science* **1998**, *280*, 425–7, doi:10.1126/science.280.5362.425.
21. Vijayalakshmi, K.; Sivaraj, D. Substrate effect on the properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes grown by e-beam evaporation for high performance H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> detection. *Analyst* **2016**, *141*, 6149–6159, doi:10.1039/C6AN00922K.
22. Oxford Vacuum Science Ltd Sputter deposition Available online: [http://www.oxford-vacuum.com/background/thin\\_film/sputtering.htm](http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm) (accessed on Nov 16, 2017).
23. DirectVacuum.com - Providing quality and affordable tools to facilitate cutting edge nanotechnology. Available online: <http://www.directvacuum.com/sputter.asp> (accessed on Nov 21, 2017).
24. Sigmund, P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Phys. Rev.* **1969**, *184*, 383–416, doi:10.1103/PhysRev.184.383.
25. Sun, J.; Luo, X.; Chang, W.; Ritchie, J. M.; Chien, J.; Lee, A. Fabrication of periodic nanostructures by single-point diamond turning with focused ion beam built tool tips. *J. Micromech. Microeng* **2012**, *22*, 115014–11, doi:10.1088/0960-1317/22/11/115014.
26. Seah, M. P.; Nunney, T. S. Sputtering yields of compounds using argon ions. *J. Phys. D Appl. Phys. J. Phys. D Appl. Phys. J. Phys. D Appl. Phys.* **2530**, *43*, 253001–13, doi:10.1088/0022-3727/43/25/253001.
27. Vossen, J. L.; Kern, W. *Thin film processes II*; Academic Press, 1991; ISBN 0080524214.
28. Mahan, J. E. *Physical vapor deposition of thin films*; Wiley, 2000; ISBN 0471330019.
29. SPUTTERING THEORY | CNI Technology Available online: <http://www.core-int.co.kr/en/m33.php> (accessed on Nov 21, 2017).
30. Ohring, M. *Materials Science of Thin Films*; Academic Press, 2001; ISBN 9780125249751.
31. New technology: Metal Oxide Deposition | Clear Metals Inc. Available online: <http://clearmetalsinc.com/technology/> (accessed on Nov 21, 2017).
32. Zhiming Z, Shaomin X, Jian S, Guojun Z, L. B. The study of structure and optical properties of Nanoparticles(NPs)-Cu/SiO<sub>2</sub> multilayer films deposited alternately by magnetron sputtering technique. *J. Alloys Compd.* **2015**, *634*, 281–287, doi:10.1016/J.JALLCOM.2015.01.166.
33. Moore, J. H.; Davis, C. C.; Coplan, M. A.; Greer, S. C. *Building scientific apparatus*; Cambridge University Press, 2009; ISBN 0521878586.
34. Vacuum Pump Pressure Ranges Available online: <http://www.globalsino.com/micro/1/1micro9794.html> (accessed on Nov 28, 2017).
35. Edwards | DUNIWAY Available online: <https://www.duniway.com/catalog/turbo-pumps/edwards> (accessed on Nov 27, 2017).
36. NI LabVIEW Helps Balance the nEXT Generation of Turbomolecular Pumps - Solutions - National Instruments Available online: <http://sine.ni.com/cs/app/doc/p/id/cs-14907> (accessed on Nov 27, 2017).
37. Agilent IDP-10 IDP10, IDP-10 Dry Scroll Vacuum Pump, Inlet Isolation Valve, 115-230VAC. PN: X3810-64010, Agilent IDP10, IDP-10, IDP 10, Agilent Technologies, Hermetically Sealed, Hermetic, PN: X3810-64010, Available online: <http://www.pchemlabs.com/product.asp?pid=7985> (accessed on Nov 27, 2017).
38. Scroll Pump - Ultrahighvauum Available online: [http://philiphofmann.net/ultrahighvacuum/ind\\_scrollpump.html](http://philiphofmann.net/ultrahighvacuum/ind_scrollpump.html) (accessed on Nov 28, 2017).
39. Diaphragm Pump: What Is a Diaphragm Pump? | Basics | Learn | TACMINA CORPORATION Available online: <https://www.tacmina.com/learn/basics/01.html> (accessed on Nov 28, 2017).

40. Pfeiffer Compact FullRange™ Gauge PKR 251 Active Pirani Cold Cathode Transmitter CF 2.75, PT R26 002 PTR26002 Available online: <http://www.pchemlabs.com/product.asp?pid=3215> (accessed on Nov 27, 2017).
41. Compact FullRange™ Gauge. **2008**.
42. NEW MKS 626C 10 Torr Baratron Absolute Capacitance Manometer PN 626C11TBE Available online: <http://www.pchemlabs.com/product.asp?pid=8076> (accessed on Nov 27, 2017).
43. Baratron Capacitance Manometers Available online: <https://www.mksinst.com/docs/ur/barainfo1.aspx> (accessed on Dec 4, 2017).
44. MKS Instruments - GE50A General Purpose Multi-gas, Multi-range, Elastomer-sealed Mass Flow Controller for Flow Rates up to 50 slm Available online: <https://www.mksinst.com/product/product.aspx?ProductID=1362> (accessed on Dec 14, 2017).
45. Schema SEM - Wikimedia Commons Available online: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema\\_MEB\\_\(it\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_MEB_(it).svg) (accessed on Jan 15, 2018).
46. University of Glasgow - Schools - School of Geographical & Earth Sciences - Research and Impact - Research Facilities - ISAAC : Imaging Spectroscopy and Analysis Centre - Services - Scanning Electron Microscopy Available online: <https://www.gla.ac.uk/schools/ges/researchandimpact/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/> (accessed on Jan 15, 2018).
47. Electron emission mechanisms.svg - Wikimedia Commons Available online: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron\\_emission\\_mechanisms.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electron_emission_mechanisms.svg) (accessed on Jan 15, 2018).
48. Marrese, M.; Guarino, V.; Ambrosio, L. Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool to Address Scaffold Design in Tissue Engineering. *J. Funct. Biomater.* **2017**, *8*, 7, doi:10.3390/jfb8010007.
49. Zeng, C.; Vitale-Sullivan, C.; Ma, X. In Situ Atomic Force Microscopy Studies on Nucleation and Self-Assembly of Biogenic and Bio-Inspired Materials. *Minerals* **2017**, *7*, 158, doi:10.3390/min7090158.
50. van de Krol, R.; Goossens, A.; Schoonman, J. Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 1723, doi:10.1149/1.1837668.
51. X-Ray Diffraction | VEQTER | Residual Stress Experts Available online: <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction> (accessed on Feb 20, 2018).