

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze

Corso di Laurea in Fisica

**Caratterizzazione di fotoanodi di $Ti_{1-x}V_xO_2$ depositati tramite
magnetron sputtering (a radiofrequenza)**

Tesi di Laurea in Fisica

**Relatore:
Prof. Luca Pasquini**

**Presentata da:
Lorenzo Costantini**

Sessione II

Anno Accademico: 2017/2018

Abstract

Lo scopo di questa tesi è quello di studiare il comportamento fotocatalitico di fotoanodi di biossido di titanio e di biossido di titanio drogato vanadio attorno al 3%. La sintesi di questi campioni è stata realizzata con un apparato di magnetron sputtering: per la produzione dei campioni di materiali puri si è utilizzato semplicemente un target di TiO_2 , mentre per quelli drogati si è dovuto ricoprire il target con del vanadio. Sono stati realizzati per ogni tipologia di fotoanodo tre diversi campioni in cui variava il tempo di deposizione nell'apparato di sputtering (24, 48, 96 minuti). Per determinare la loro efficienza di conversione della luce in energia elettrica e la risposta spettrale sono stati inseriti in una cella fotoelettrochimica. Le misure mostrano per i campioni puri un picco di efficienza per il fotoanodo da 48 minuti (che arriva attorno al 70% a 300 nm) mentre gli altri due campioni sono molto simili e a 300 nm hanno una IPCE di circa 25%. Per i campioni drogati l'efficienza di conversione è drasticamente inferiore su tutti i fotoanodi, il più prestante è quello da 24 minuti che a 300 nm ha una IPCE del 7%. La presenza del vanadio, seppur in percentuali ridotte, induce la produzione di una bassa fotocorrente tra i 400 ed i 500 nm di lunghezza d'onda, rendendo così il campione parzialmente attivo anche nell'intervallo del visibile, fatto che per fotoanodi puri di TiO_2 non si verifica.

Indice generale

INTRODUZIONE.....	4
CAPITOLO 1: LA CELLA FOTOELETTRICITÀ.....	5
1.1 La cella fotoelettrolitica.....	5
1.2 Materiali semiconduttori per il fotoelettrodo.....	6
1.3 Portatori di carica e drogaggio.....	9
1.4 Carica spaziale e piegamento delle bande.....	10
1.5 Giunzione semiconduttore-liquido.....	15
1.5.1 Applicazione di un potenziale.....	18
1.5.2 Dipendenza della posizione delle bande dal pH.....	19
1.5.3 Il potenziale di flatband.....	20
1.6 PEC in condizioni di lavoro.....	21
1.6.1 Caratteristica fotocorrente-tensione.....	22
1.7 Efficienza di conversione.....	23
CAPITOLO 2: APPARATO SPERIMENTALE.....	25
2.1 Lampada, chopper, shutter.....	25
2.2 Monocromatore.....	26
2.3 Cella fotoelettrolitica.....	27
2.4 Elettrodi.....	29
2.4.1 Working electrode (WE).....	29
2.4.2 Elettrodo di riferimento (RE) e contro elettrodo (CE).....	29
2.4.3 L'elettrolita.....	29
2.5 Potenziostato.....	30
2.5.1 Frequency Response Analyzer (FRA).....	31
2.6 Amplificatore lock-in.....	32
CAPITOLO 3: APPARATO DI SPUTTERING.....	34
3.1 Sputtering.....	34
3.2 Apparato di sputtering usato in laboratorio.....	38
3.2.1 Setup sperimentale.....	40
3.3 Drogaggio della TiO ₂	41
3.3.1 TiO ₂ drogato V.....	43
CAPITOLO 4: RISULTATI.....	45
4.1 Relazione spessore-tempo di deposizione.....	45
4.2 Misura ciclovoltammetrica.....	46
4.3 Efficienza di conversione.....	47
4.4 Fotocorrente nel range del visibile.....	49
4.5 Diffrazione a raggi X (XRD).....	50
CONCLUSIONI.....	53
Bibliografia.....	54

INTRODUZIONE

Una delle principali sfide che interessa il genere umano è quella ottenere abbastanza energia per garantire alla popolazione mondiale gli standard di vita desiderati. Nel 2011 si è calcolato che la popolazione mondiale, al tempo di 7 miliardi, consumò 15 TW; si stima che per il 2050 la popolazione sarà circa di 9 miliardi di persone e il consumo di corrente arriverà a 30 TW. Fino a questo momento la fonte principale di energia sono stati i combustibili fossili (petrolio, carbone, gas naturale) ma questi sono destinati ad esaurirsi presto e si ha la necessità di trovare altri modi per produrre energia. Uno dei metodi più promettenti è quello di convertire l'energia solare in energia chimica: ciò è possibile grazie ad un particolare dispositivo chiamato cella fotoelettrochimica che permette di convertire l'energia luminosa in corrente elettrica e quest'ultima è usata per scindere la molecola d'acqua ed ottenere idrogeno. Un componente di rilievo nella cella fotoelettrochimica è il semiconduttore di cui è fatto il fotoelettrodo e che deve avere determinate caratteristiche come: un buon assorbimento della luce, alta stabilità chimica sia in situazioni di oscurità che di illuminazione, un bandgap che permetta la riduzione della molecola d'acqua, un efficiente trasporto di carica e un basso costo. Sfortunatamente in natura non esistono materiali che soddisfano a tutti questi requisiti, per cui bisogna sintetizzarli in laboratorio e spesso si cerca di mettere insieme materiali che singolarmente soddisfano alcune caratteristiche. Uno dei materiali a cui si presta particolare attenzione è il biossido di titanio che ha un ottimo trasporto di carica all'interno del semiconduttore, cosa che invece molti altri materiali ne sono carenti. Il problema è che ha un bandgap di 3.2 eV e questo impedisce l'assorbimento di gran parte della radiazione solare visibile. In questo lavoro si prova a vedere se drogando il TiO_2 con del vanadio a basse percentuali si ottiene un miglioramento nell'assorbimento della radiazione visibile e, quindi, un miglioramento delle prestazioni.

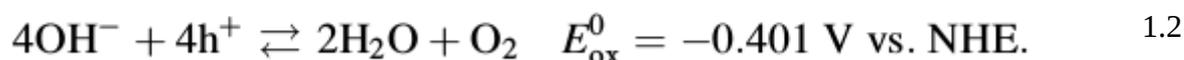
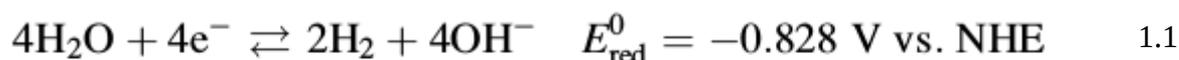
CAPITOLO 1: LA CELLA FOTOELETTRICITÀ

1.1 La cella fotoelettrolitica

La cella fotoelettrolitica è composta da un anodo, un catodo e un elettrolita che li separa.

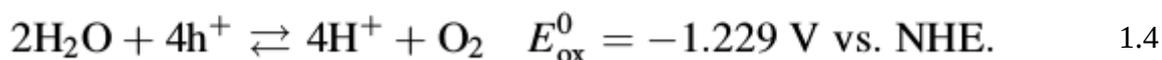
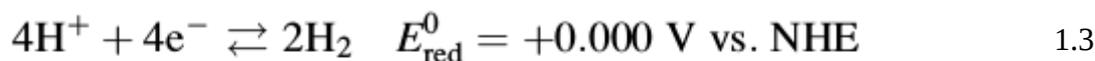
La componente principale di una cella fotoelettrolitica (PEC) è il semiconduttore, il quale costituisce o il catodo o l'anodo della cella e permette di convertire la luce incidente in coppie elettrone-lacuna. Gli elementi di questa coppia vengono separati tra loro dal campo elettrico presente all'interno del semiconduttore. Gli elettroni prodotti raggiungono il back-contact, che non è altro che lo strato conduttivo del fotoelettrodo, e vengono mandati all'elettrodo metallico attraverso un filo esterno; qui avviene la reazione di riduzione dell'acqua con la formazione di idrogeno. Le lacune fotogenerate si spostano lungo il semiconduttore, verso la faccia a contatto con l'acqua, e avviene la reazione di ossidazione con la produzione di ossigeno.

Per un elettrodo alcalino, ad esempio soluzioni acquose di NaOH o KOH, le reazioni di ossidoriduzione che avvengono sono:



Dove NHE sta per Normal Hydrogen Electrode, elettrodo di riferimento per le reazioni redox, ed E^0 è il potenziale standard di reazione.

Per un ambiente acido si possono ricavare le reazioni analoghe sommando o sottraendo le reazioni di dissociazione dell'acqua in protoni e ioni ossidrile:



L'energia libera di Gibbs per la reazione complessiva è data da: 1.5

$$\Delta G = -nF \Delta E$$

dove n è il numero di moli di elettroni, F la costante di Faraday (=96.485 C/mol) e ΔE è il potenziale elettrolitico.

Alla temperatura di 298 K, concentrazioni di 1 mol/L e pressione di 1 bar, il potenziale elettrolitico ΔE è di -1.229 V che corrisponde ad un'energia libera di Gibbs $\Delta G = +237 \text{ kJ/mol}$, di conseguenza la reazione di water-splitting risulta termicamente sfavorita.

Nella *Figura 1.1* viene rappresentata una cella fotoelettrochimica che ha un fotoanodo ed un catodo metallico, con il rispettivo diagramma energetico.

Quanto visto fin'ora è stata la PEC ideale. Nello studio della PEC reale bisogna considerare anche altri fattori quali la resistenza dei fili, la mobilità e la concentrazione degli ioni, la formazione di bolle sugli elettrodi, ecc..., di conseguenza bisogna applicare un potenziale maggiore rispetto ai 1.229 V detto sopra per ottenere la rottura della molecola d'acqua. Questo potenziale che bisogna aggiungere è detto "overpotential" e dipende dalle condizioni specifiche dell'esperimento che si conduce, di solito il potenziale da applicare è compreso tra gli 1.6-1.9 V.

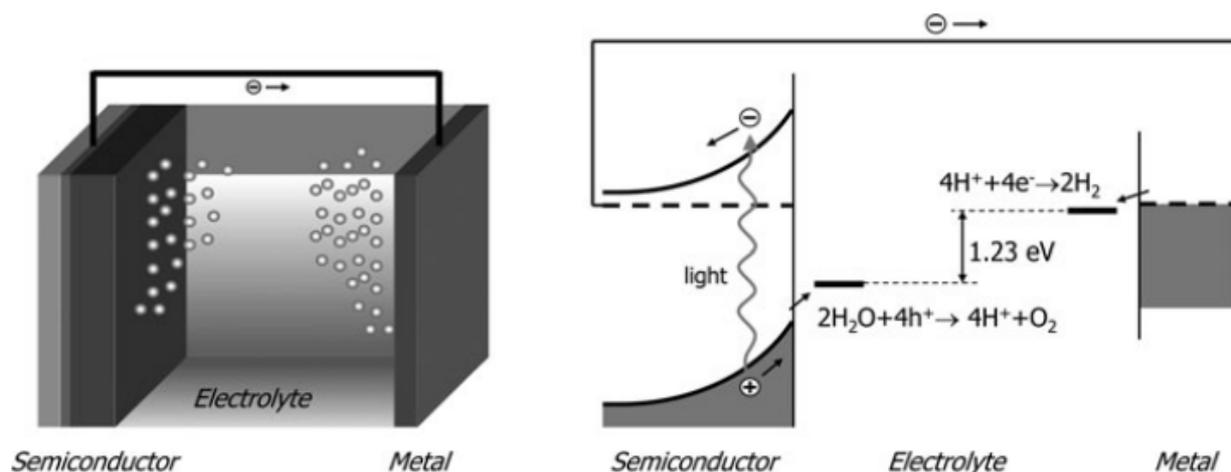


Figura 1.1: illustrazione di una PEC costituita da un fotoanodo composto da un semiconduttore e un catodo metallico (sinistra). Corrispondente diagramma energetico (destra).

1.2 Materiali semiconduttori per il fotoelettrodo

I requisiti fondamentali per un fotoelettrodo semiconduttore sono un buon trasporto di carica ed una buona efficienza nell'assorbire la luce visibile.

Nei semiconduttori più convenzionali, come il Si ed il Ge, domina il legame covalente e gli orbitali sp^3 vicini l'uno all'altro interagiscono tra loro e formano le combinazioni di legame e antilegame che poi si traducono, man mano che aumenta il numero di atomi, nella banda di valenza (legame) e di conduzione (antilegame).

La struttura del legame nei semiconduttori formati da metalli ossidati è molto differente: poiché l'ossigeno ha una elettronegatività molto maggiore di ogni metallo gli elettroni di valenza sono totalmente o parzialmente trasferiti dall'ossigeno allo ione metallico, pertanto il carattere del legame per gli ossidi metallici è fortemente polare o anche ionico. Prendendo come esempio il biossido di titanio si ha che la banda di valenza è composta dagli orbitali 2p dell'ossigeno, che a

causa della sua elevata elettronegatività attira nei suoi orbitali anche gli elettroni che il titanio condivide nel legame, riempiendo così la banda. La banda di conduzione, invece, è formata dagli orbitali 3d del titanio, ed è vuota.

Questa vista “locale” è del tutto inappropriata per i semiconduttori simili al Si, dove gli elettroni sono completamente delocalizzati su tutto il materiale.

La struttura elettronica a bande può condurre ad importanti approfondimenti sui materiali usati per i fotoelettrodi.

Il primo è la natura ottica delle transizioni ottiche: si ha una transizione diretta se il punto più alto della banda di valenza è situato allo stesso vettore k del punto più basso della banda di conduzione, questa transizione non richiede un cambio nel momento cristallino. Si ha una transizione indiretta quando la transizione necessita di un cambiamento nel momento cristallino. Dato che il fonone porta un momento molto piccolo, le transizioni indirette richiedono l'emissione o l'assorbimento di un fonone e avvengono con probabilità molto minori rispetto alle dirette. La *Figura 1.2* rappresenta graficamente questi concetti. La differenza tra i coefficienti di assorbimento delle transizioni dirette e quelle indirette è di due ordini di grandezza, questo spiega perché i semiconduttori diretti, come il Si amorfo, possono assorbire tutta la luce incidente in pochi micrometri, al contrario la forma cristallina del Si, che è indiretta, per essere usata nelle celle solari deve avere uno spessore di 300 μm .

Il bandgap di un materiale può essere determinato dalla misura del coefficiente di assorbimento rispetto alla lunghezza d'onda. Assumendo che la parte inferiore della banda di conduzione e quella superiore della banda di valenza abbiano forma parabolica il coefficiente di assorbimento è dato da:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad 1.6$$

dove A è una costante, E_g è l'energia di gap ed m dipende dal tipo di transizione: $m=1/2$ per bandgap diretti e $m=2$ per bandgap indiretti. L'energia di gap è ottenuta per estrapolazione.

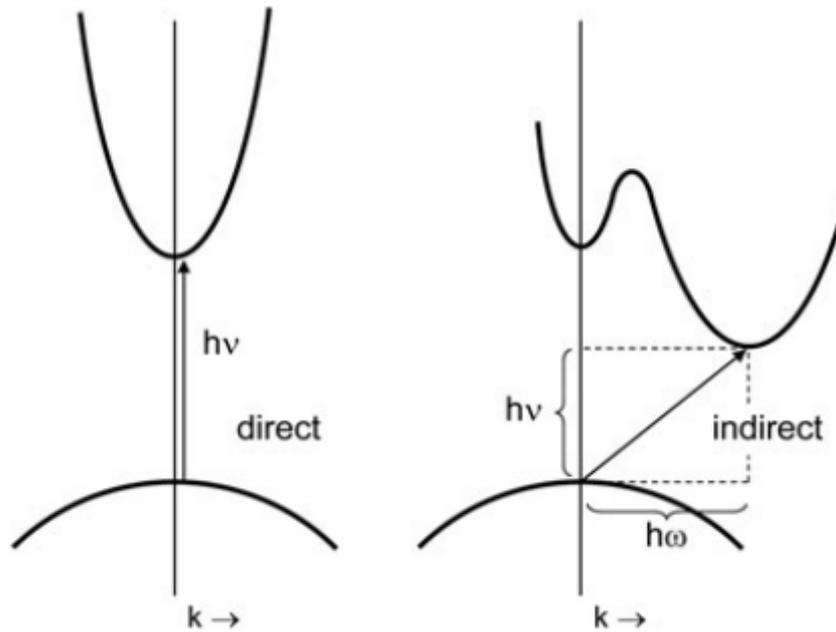


Figura 1.2: transizioni ottiche in un semiconduttore con un bandgap diretto (sinistra) e indiretto (destra). La transizione indiretta richiede l'assistenza di un fonone con energia $h\omega$.

Il secondo approfondimento che si può ottenere dalla struttura elettronica a bande è la mobilità delle cariche che è legata alla larghezza delle bande di conduzione e valenza. Questo può essere quantificato attraverso la curvatura delle singole bande che è direttamente correlata alla massa effettiva e alla mobilità delle cariche:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)} \quad 1.7$$

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad 1.8$$

Bande larghe e molto curve hanno una alta mobilità delle cariche, questa caratteristica è richiesta in fotoelettrodi con bandgap indiretti, e questo è il motivo per cui il loro spessore deve essere rilevante.

Il terzo approfondimento riguarda la densità degli stati (DOS) che è il numero di stati elettronici permessi per unità di energia. La DOS maggiore si presenta dove la curva nel grafico E-k è orizzontale. La rappresentazione grafica della DOS non permette solo di identificare in maniera

facile e veloce le varie bande coi loro spessori, ma dà anche una chiara idea delle transizioni ottiche permesse. Questo fatto è descritto dalla regola aurea di Fermi:

$$\lambda_{if} = \frac{2\pi}{h} |M_{if}|^2 g_f. \quad 1.9$$

dove si nota la dipendenza lineare dalla DOS allo stato eccitato (finale), g_f .

1.3 Portatori di carica e drogaggio

In condizioni di equilibrio (no illuminazione) la concentrazione di elettroni liberi nella banda di conduzione e lacune libere in quella di valenza è data:

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad \text{con} \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 1.10$$

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad \text{con} \quad N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 1.11$$

che sono valide sia per semiconduttori drogati o meno. Queste, tuttavia, non sono più consistenti quando il livello di Fermi è ad una distanza energetica inferiore di circa $3kT$ da uno dei bordi della banda; in queste condizioni il semiconduttore è detto degenerare e ha un comportamento molto simile ad un metallo.

Nelle applicazioni pratiche i semiconduttori utilizzati vengono drogati con lo scopo di migliorarne la conducibilità. Negli elettrodi formati da ossidi metallici, i donatori e accettori superficiali sono quasi sempre necessari a causa della bassa mobilità dei portatori di carica intrinseci. La conducibilità di un materiale è data da:

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad 1.12$$

quindi aumentando le concentrazioni (n e p) si può compensare un po' la ridotta mobilità (μ_e e μ_h).

Nel drogaggio con un atomo donore si ha un elettrone nella shell di valenza che non partecipa al legame, questo elettrone occupa un livello energetico, definito donatore, che può essere facilmente eccitato fino alla banda di conduzione del semiconduttore, in questo modo contribuisce alla conducibilità del materiale. Se si usano atomi accettori, la transizione della lacuna può essere immaginata come il processo di eccitazione di un elettrone dalla banda di valenza al livello energetico accettore. Solitamente gli atomi accettori appartengono al terzo gruppo della tavola periodica, mentre quelli donatori al quinto.

Se il livello energetico dell'atomo drogante è in prossimità di E_c o di E_v , esso sarà quasi tutto ionizzato alla temperatura ambiente per i droganti superficiali. Per i donatori o accettori situati in profondità il grado di ionizzazione può essere calcolato tramite le equazioni:

$$\frac{N_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + g_D e^{(E_F - E_D)/kT}} \quad e \quad \frac{N_A^-}{N_A} = \frac{1}{1 + g_A e^{(E_A - E_F)/kT}} \quad 1.13$$

nelle quali E_D ed E_A sono le energie dei donatori e degli accettori, g_D e g_A sono i fattori di degenerazione, N_D^+ e N_A^- sono le concentrazioni dei donatori e accettori ionizzati e N_D e N_A sono le concentrazioni totali di donatori ed accettori.

Facendo l'ipotesi $n=N_D^+$, cioè che tutti i donori siano ionizzati si ottiene:

$$n = \frac{N_\zeta}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4N_D}{N_\zeta}} - 1 \right) \quad N_\zeta = \left(\frac{N_c}{g_D} \right) e^{-(E_c - E_D)/kT} \quad 1.14$$

Questa espressione collega in modo diretto la concentrazione di elettroni liberi alla posizione del livello energetico dei donori all'interno del bandgap. Si può avere una espressione simile per gli accettori.

Il drogaggio con atomi che hanno livelli energetici profondi è usato con gli ossidi metallici per aumentare l'assorbimento della radiazione ottica ed incrementare l'attività catalitica. Un esempio di questo fatto è l'uso di Cr e Fe per drogare la TiO_2 . Gli elettroni situati in questi livelli profondi devono assorbire meno energia rispetto a quelli del semiconduttore non drogato per passare nella banda di conduzione. In questo modo si sposta il range di assorbimento della radiazione elettromagnetica nell'intervallo delle lunghezze d'onda del visibile (400-800 nm). Vi è, tuttavia, un problema: il trasporto delle lacune verso l'interfaccia è rallentato poiché è permesso solo il salto da un livello a quello più vicino, inoltre la sezione d'urto di assorbimento ottico di questi difetti è piccola e ciò porta ad avere un materiale abbastanza spesso ed in questo modo aumenta il cammino di diffusione; di conseguenza la maggior parte delle lacune fotoprodotte si ricombinano prima di arrivare all'interfaccia. Si ha quindi una riduzione di fotocorrente. Una soluzione può essere quella di depositare sulla superficie del semiconduttore un film sottile (ordine del nm) di un altro materiale per ridurre la probabilità di ricombinazione sull'interfaccia semiconduttore-elettrolita e per permettere alle lacune di passare dal materiale alla soluzione elettrolitica.

1.4 Carica spaziale e piegamento delle bande

Una delle caratteristiche fondamentali del semiconduttore usato nella PEC è la presenza di un campo elettrico interno che è responsabile della separazione delle cariche fotogenerate,

impedendone così la istantanea ricombinazione. Questo campo è detto di built-in o anche carica spaziale (SCR).

Di solito l'origine di questo campo elettrico si spiega mettendo a contatto due semiconduttori diversi, oppure creando una giunzione metallo-semiconduttore. Se i due materiali coinvolti hanno un diverso livello di Fermi allora si ha trasferimento di carica tra questi finché non si raggiunge l'equilibrio.

Negli ossidi metallici il campo di built-in può essere formato senza porli in contatto con altri materiali allo stato solido: quando vengono esposti all'aria le molecole d'acqua in essa contenute possono dissociarsi ed essere assorbite dalla superficie dell'ossido metallico, creando delle terminazioni -OH; in questo modo viene rotta la simmetria del reticolo sulla superficie. I livelli energetici dello stato presente in superficie è al di sotto del minimo della banda di conduzione, così gli elettroni provenienti dall'interno del materiale possono occupare questi livelli. Questo trasferimento di carica dal bulk del materiale alla sua superficie continuerà finché la barriera di potenziale non diventerà troppo alta e non potrà più essere superata dagli elettroni del bulk. Questo processo è mostrato in *Figura 1.3*.

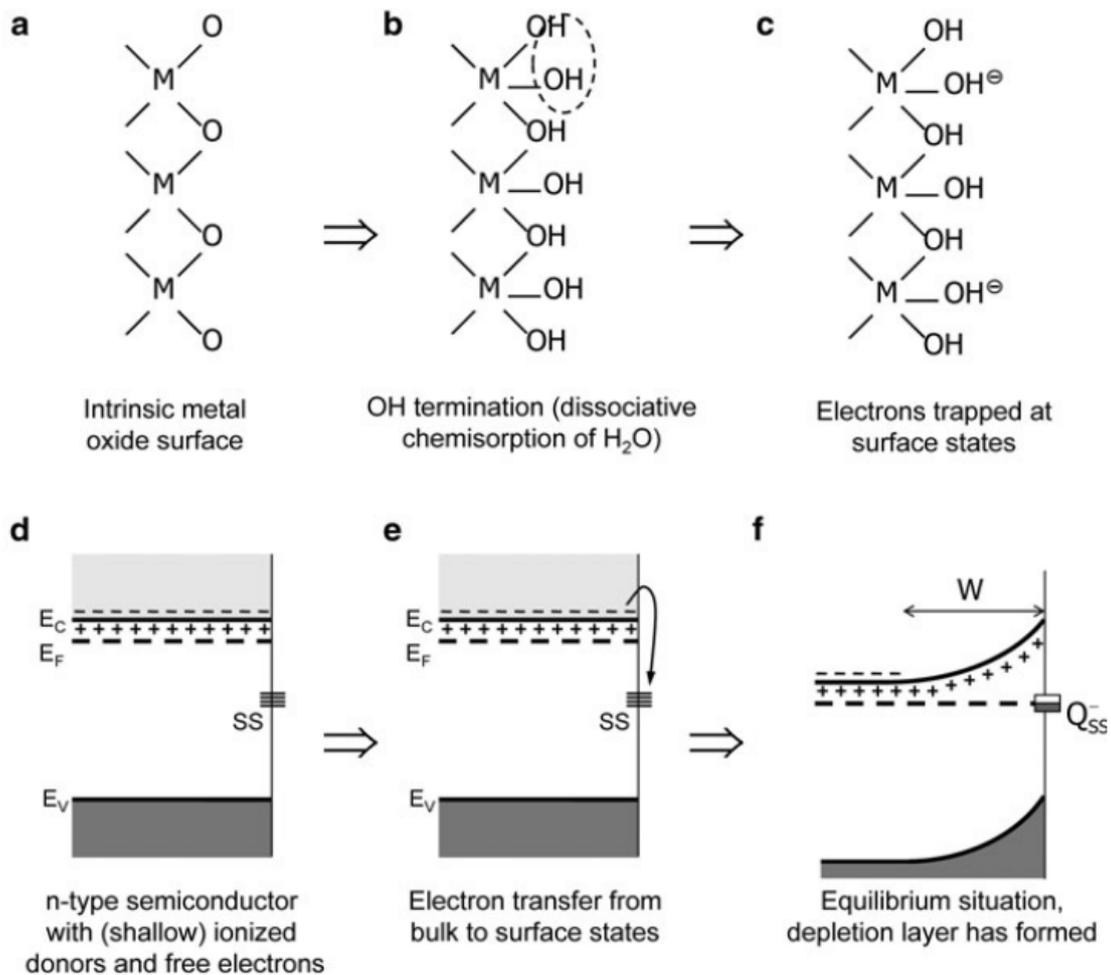


Figura 1.3: rappresentazione semplificata della formazione della regione di carica spaziale in un ossido metallico quando è esposto ad aria umida.

Per capire appieno il funzionamento della PEC è necessario comprendere l'andamento della distribuzione del potenziale e della regione di carica spaziale nel semiconduttore. La geometria del problema è rappresentata in *Figura 1.4*. Il punto di partenza per derivare le relazioni a cui siamo interessati è la legge di Poisson:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad 1.15$$

con ξ campo elettrico, che lega il potenziale alla quantità di carica. La densità di carica totale nella regione di svuotamento è data da:

$$\rho(x) = e(N_D^+ - n) \quad 1.16$$

in cui n è la concentrazione di elettroni liberi e N_D^+ è la concentrazione di donori ionizzati.

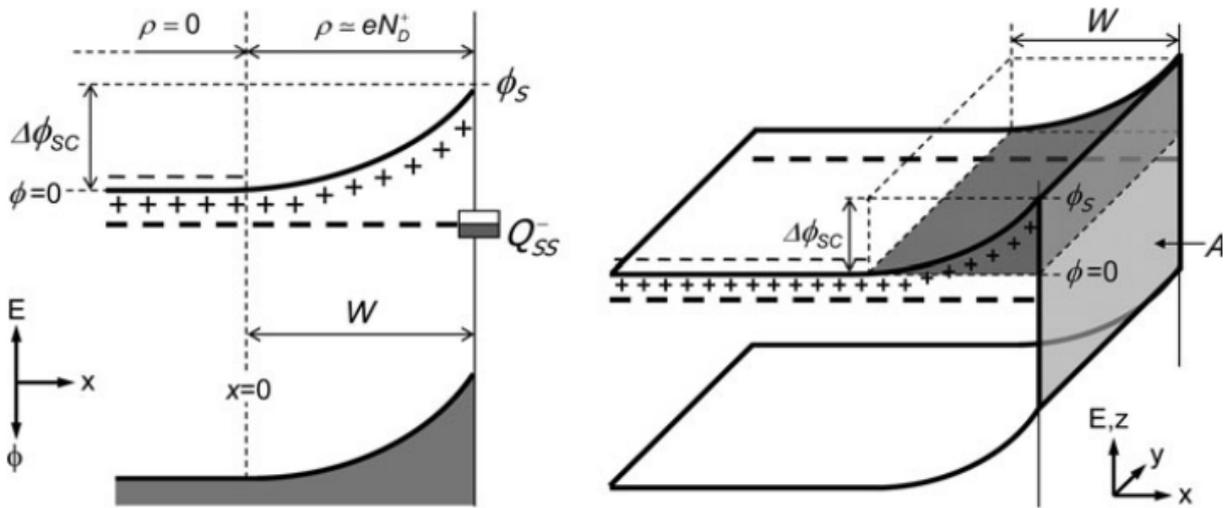


Figura 1.4: rappresentazione del piegamento delle bande per un semiconduttore di tipo n. Il segno "+" rappresenta appena sotto la banda di conduzione ed indica le specie donatrici ionizzate; il segno "-" indica appena sopra la banda di conduzione ed individua gli elettroni liberi. Il potenziale interno del semiconduttore è posto a zero.

La concentrazione di elettroni liberi è data dalla distanza tra il minimo della banda di conduzione e il livello di Fermi. All'interno della SCR questa distanza è modificata dal curvamento della banda $\Phi(x)$. L'espressione che descrive questa grandezza è:

$$n(x) = N_C e^{-(E_C - E_F - e\phi(x))/kT} = n_b e^{e\phi(x)/kT} \quad 1.17$$

Assumendo $N_D^+ = N_D = n_b$, combinando le formule 1.16 e 1.17 si ottiene:

$$\rho(x) = eN_D(1 - e^{e\phi(x)/kT}) \quad 1.18$$

Sostituendo questo risultato nella legge di Poisson (1.15) si ottiene una equazione non risolvibile a causa della dipendenza da $\Phi(x)$. Questa difficoltà può essere superata nella seguente maniera:

$$\frac{d(\xi^2)}{dx} = 2\xi \frac{d\xi}{dx} = 2\xi \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = -2 \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{d\phi}{dx} \quad 1.19$$

Da quest'ultima si ha una corrispondenza uno a uno tra Φ ed x , per cui è possibile scrivere:

$$\xi^2 = \int_0^{\phi(x)} -2 \frac{\rho(\phi)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} d\phi. \quad 1.20$$

La carica totale Q compresa tra la regione interna del semiconduttore, che è neutra, ed il campo elettrico al punto x della SCR sono collegate dalla legge di Gauss:

$$\xi = \frac{Q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}. \quad 1.21$$

nella quale A rappresenta la superficie del semiconduttore.

Combinando la 1.20 e la 1.21 si ha:

$$Q = \sqrt{-2\varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 \int_0^{\phi(x)} \rho(\phi) d\phi} \quad 1.22$$

Partendo dall'equazione 1.18, combinandola con la 1.22 si può calcolare la carica totale presente nella SCR attraverso l'integrazione tra $\Phi = 0$ e $\Phi = \Phi_s = -\Phi_{sc}$:

$$\begin{aligned} Q_{sc} &= \sqrt{-2\varepsilon_0 \varepsilon_r A^2 \int_0^{-\phi_{sc}} eN_D(1 - e^{e\phi/kT}) d\phi} \\ &= \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_r eN_D A^2 \left(\phi_{sc} + \frac{kT}{e} e^{-e\phi_{sc}/kT} - \frac{kT}{e} \right)} \end{aligned} \quad 1.23$$

In condizioni di lavoro standard per la PEC, la caduta di potenziale nella regione di carica spaziale è di circa 0.1 V, di conseguenza possiamo approssimare l'equazione precedente a:

$$Q_{sc} = \sqrt{2\varepsilon_0 \varepsilon_r eN_D A^2 \left(\phi_{sc} - \frac{kT}{e} \right)} \quad 1.24$$

La quantità di carica totale è anche legata allo spessore della regione di svuotamento dalla relazione:

$$Q_{sc} = eN_D A W \quad 1.25$$

Combinando le equazioni 1.24 e 1.25 si può ricavare la larghezza della zona di svuotamento W :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{eN_D} \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)} \quad 1.26$$

Si è ottenuto questo risultato studiando un semiconduttore drogato n, tuttavia rimane valido anche per un semiconduttore drogato p purché si sostituisca N_D con N_A . La larghezza W di solito prende valori compresi tra i 5 ed i 500 nm.

La densità dei donori e lo spessore della regione di svuotamento possono essere determinati attraverso misure di impedenza. In determinate condizioni si può ricavare la capacità differenziale C_{SC} della regione di carica spaziale dalla impedenza totale del sistema. C_{SC} si ottiene dalla equazione di "Mott-Schottky":

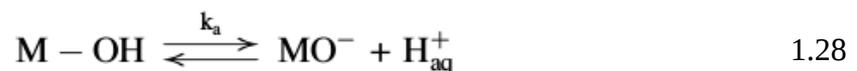
$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{dQ_{SC}}{d\phi_{SC}} \right)^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0\varepsilon_r e N_D A^2} \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right) \quad 1.27$$

I valori tipici di C_{SC} sono compresi tra i 10 ed i 1000 nF/cm². Costruendo un grafico di $1/C_{SC}$ in funzione del potenziale applicato è possibile ottenere la densità di donori N_D come pendenza della retta che si ottiene.

1.5 Giunzione semiconduttore-liquido

All'inizio del paragrafo 1.4 è stato esposto il comportamento di un ossido metallico semiconduttore quando viene esposto all'aria umida. Una situazione più complicata si presenta quando lo stesso materiale è immerso in una soluzione acquosa: a seconda del pH della soluzione l'adsorbimento specifico di protoni e/o di gruppi -OH influisce sulla distribuzione di carica sulla superficie del semiconduttore e, di conseguenza, anche sulla distribuzione di potenziale.

Quando un semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa, gli ioni H⁺ e OH⁻ contenuti in questa vengono continuamente adsorbiti e desorbiti dalla soluzione a livello della superficie del materiale. Si stabilisce quindi un equilibrio dinamico descritto dalle reazioni:



La carica totale adsorbita dalla superficie può essere positiva, negativa o nulla. Il pH al quale la carica adsorbita è pari a zero è chiamato “punto di carica zero” (PZC) del semiconduttore.

Le cariche sulla superficie sono composte sostanzialmente da elettroni o lacune situati negli stati in superficie più gli ioni adsorbiti, come descritto dalle 1.28 e 1.29. A causa del grande momento di dipolo dell’acqua, tutti gli ioni presenti nella soluzione sono circondati da molecole di solvente (acqua). Queste “nuvole” impediscono agli ioni di avvicinarsi alla superficie del semiconduttore a più di qualche Ångströms. Questa situazione è descritta in *Figura 1.5*.

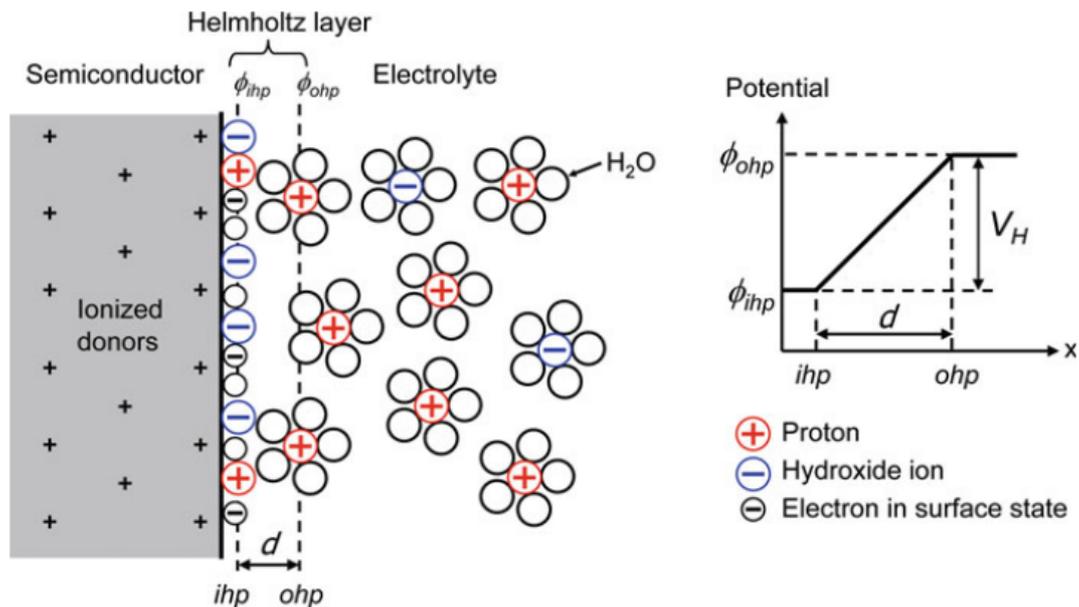


Figura 1.5: Schema di un'interfaccia semiconduttore/elettrolita e dello strato di Helmholtz. Il piano interno di Helmholtz (ihp) consiste di ioni H^+ e OH^- adsorbiti dalla superficie del semiconduttore. Lo strato esterno (ohp) stabilisce la distanza minima a cui gli ioni ancora disciolti nella soluzione possono arrivare vicino alla superficie del semiconduttore.

La regione tra la la superficie del materiale, in cui avviene l’adsorbimento di protoni e del gruppo OH^- , e lo ione ancora in soluzione più vicino si chiama “Strato di Helmholtz”. Il potenziale presente in questo strato è dato dalla formula:

$$V_H = \xi d = \frac{Q_s d}{\epsilon_0 \epsilon_T} \quad 1.30$$

Lo spessore dello strato di Helmholtz è di circa 2-5 Å; a scale di lunghezza così ridotte la costante dielettrica dell’acqua vale più o meno 6. Per una carica superficiale Q_s pari a 10^{13} cm^{-2} , la caduta di potenziale tipica nello strato di Helmholtz è compresa tra 0.1-0.5 V ed i valori tipici di capacità sono tra i 10-20 $\mu\text{F}/\text{cm}^{-2}$.

Dal bilancio delle cariche adsorbite e desorbite sulla superficie del semiconduttore si può ottenere un importante risultato che consiste nella dipendenza del potenziale di Helmholtz V_H dal pH della soluzione secondo la relazione:

$$V_H = \frac{2.3kT}{e} (\text{PZC} - \text{pH}) \quad 1.31$$

Dalla 1.31 è possibile dimostrare che V_H varia di -59 mV per unità di pH a 25°C.

Ora possiamo disegnare un diagramma dettagliato della struttura a bande della PEC. Riportiamo in *Figura 1.6* un esempio di una cella con un anodo composto da un semiconduttore di tipo n e un controlettrodo metallico.

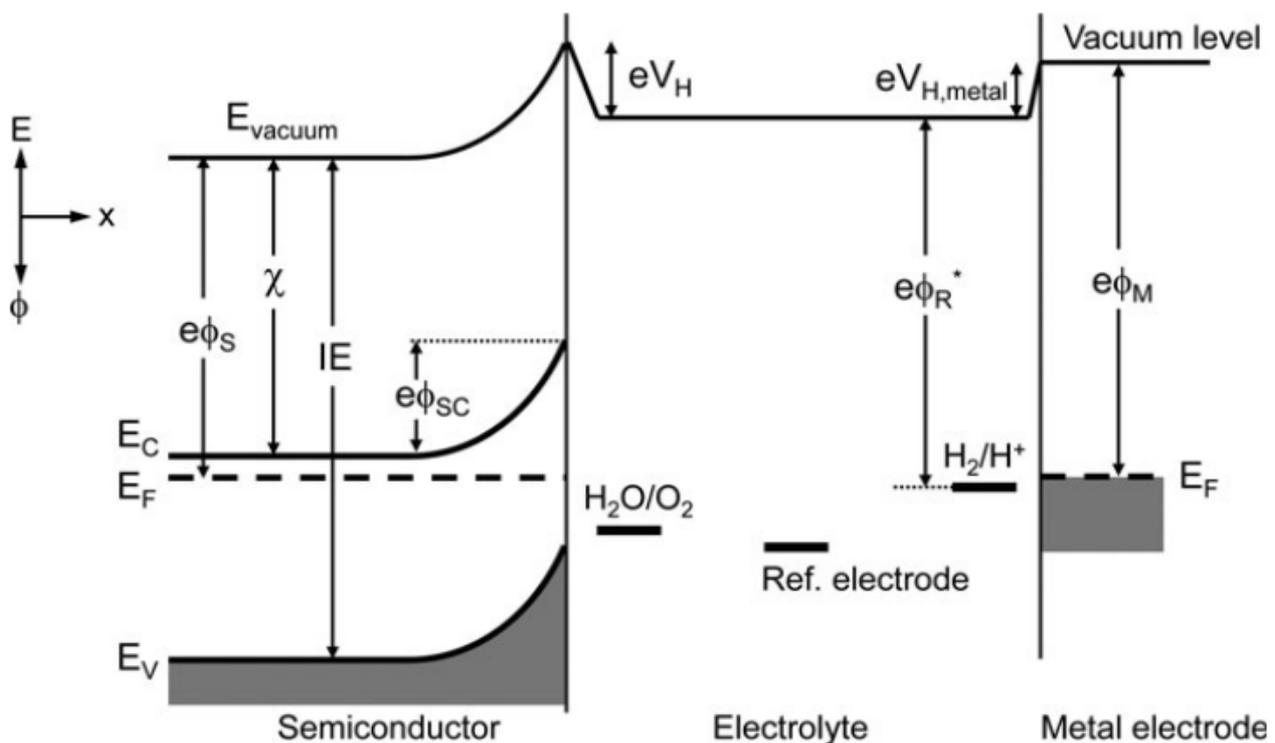


Figura 1.6: diagramma energetico di una PEC con un fotoanodo composto da un semiconduttore di tipo n ed un controlettrodo metallico.

Prendiamo come energia di riferimento l'energia di un elettrone posto nel vuoto a distanza infinita. E' importante notare che il livello energetico del vuoto subisce delle variazioni quando si è in presenza di un campo elettrico: questo segue il gradiente del potenziale presente nella PEC. Questa è una conseguenza della convenzione che il potenziale chimico (o energia di Fermi) di un elettrone deve essere costante quando il sistema è all'equilibrio.

Fissiamo ora l'attenzione sulla parte riguardante l'elettrolita: l'energia di una coppia redox ($e\phi_R^*$) non è conosciuta con precisione. Si può stimare che la reazione H_2/H^+ abbia un'energia compresa tra

4.3 e 4.85 eV al di sotto di E_{vacuum} , di solito si considera un valore di 4.5 eV. Il livello di vuoto è rappresentato attraverso una linea orizzontale nell'elettrolita poiché si assume che all'interno di questo non vi è campo elettrico, questa assunzione è realistica per la maggior parte delle applicazioni relative alla scissione della molecola d'acqua.

Per il semiconduttore i parametri fondamentali sono: la posizione delle bande, quanto queste sono piegate e la differenza tra E_C ed E_F . Quest'ultima dipende dalla concentrazione di elettroni liberi nel bulk e può essere calcolata attraverso la 1.10. Il diagramma mostra se una data reazione di ossidazione o riduzione è termicamente possibile sulla superficie del semiconduttore. Nell'esempio riportato in *Figura 6*, le lacune fotogenerate sono in grado di ossidare l'acqua se l'energia della reazione redox $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ è al di sopra della banda di valenza; allo stesso modo, solo gli elettroni con un'energia al di sopra dell'energia di reazione possono ridurre le specie contenute nell'elettrolita.

Il vantaggio di usare un elettrodo di riferimento nello svolgimento delle misure risiede nel fatto che la differenza di potenziale non dipende dalla quantità di corrente che scorre nella cella. Al contrario, però, la differenza di potenziale tra il semiconduttore e l'elettrodo metallico dipende da V_H e questo dipende dalla corrente con una relazione sconosciuta.

1.5.1 Applicazione di un potenziale

Il funzionamento di una PEC può essere influenzato dall'applicazione di un potenziale al semiconduttore. Quando questo potenziale viene applicato rispetto all'elettrodo di riferimento, questo viene distribuito sulla regione di carica spaziale e sullo strato di Helmholtz. Queste due regioni possono essere schematizzate come due capacitori in serie e si ottiene la relazione:

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_{\text{SC}}} + \frac{1}{C_{\text{H}}} \quad 1.32$$

Entrambi gli strati hanno la stessa carica associata Q (carica nello strato di Helmholtz interno), dato che $C = Q/V$ la distribuzione di potenziale è data da:

$$\frac{\Delta V_{\text{SC}}}{\Delta V_{\text{H}}} = \frac{C_{\text{H}}}{C_{\text{SC}}} \quad 1.33$$

Poiché $C_{\text{H}} \gg C_{\text{SC}}$ ogni cambiamento del potenziale applicato cade nella regione di svuotamento del semiconduttore. Questa situazione è rappresentata in *Figura 1.7*.

Applicando un potenziale esterno positivo ad un semiconduttore di tipo n si ha un aumento della regione di svuotamento, in caso di un semiconduttore di tipo p per avere lo stesso effetto bisogna applicare un potenziale negativo.

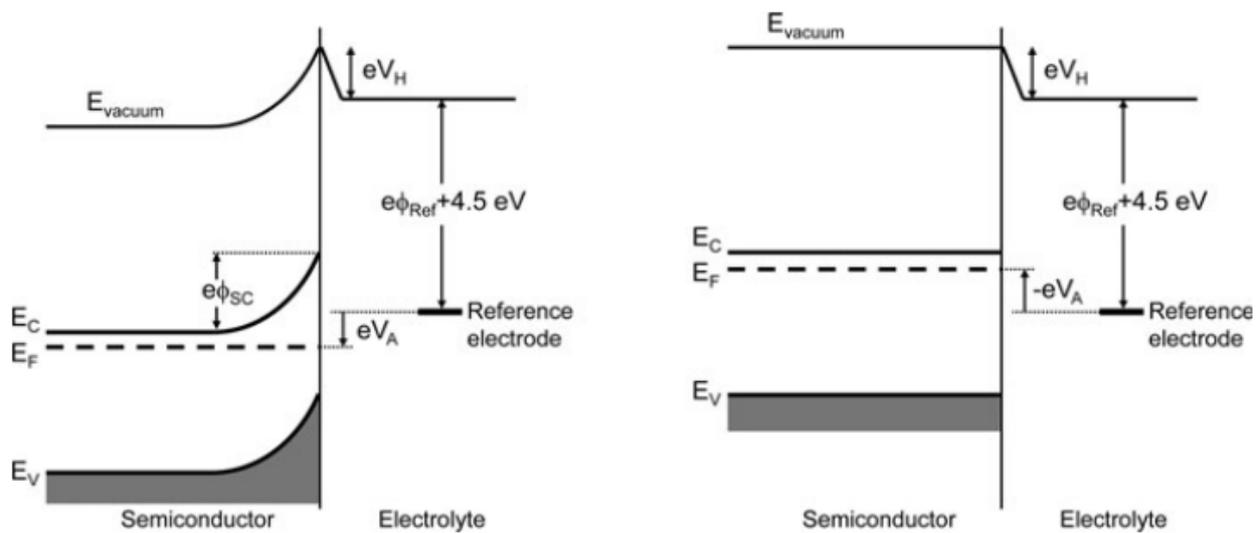


Figura 1.7: schema che mostra l'effetto dell'applicazione di un potenziale esterno (V_A) ad un elettrodo composto da un semiconduttore di tipo n.

1.5.2 Dipendenza della posizione delle bande dal pH

Dalla relazione 1.31 si nota che V_H non dipende da un eventuale campo esterno, ma è legato al pH della soluzione elettrolitica, in particolare si ha uno spostamento della banda di -59 mV per unità di pH. Questa sembra essere una proprietà molto utile: se la riduzione di certe specie non è possibile a causa del livello troppo basso della banda di conduzione si può pensare di modificare il pH della soluzione per rendere possibile la reazione. Purtroppo questa soluzione non può essere adoperata nel water splitting a causa del fatto che i potenziali di riduzione e ossidazione dell'acqua dipendono anch'essi dal pH. Ciò porta alla conclusione che per la maggior parte degli ossidi metallici si ha che la posizione delle bande è fissa rispetto al potenziale di ossidazione dell'acqua, come si vede in Figura 1.8. Questo diagramma vale solo per un pH di 14.

Il fatto di conoscere la posizione delle bande nelle vicinanze della superficie è molto importante dato che permette di determinare il potenziale massimo di riduzione e ossidazione degli elettroni e delle lacune che vengono generate quando il semiconduttore è illuminato.

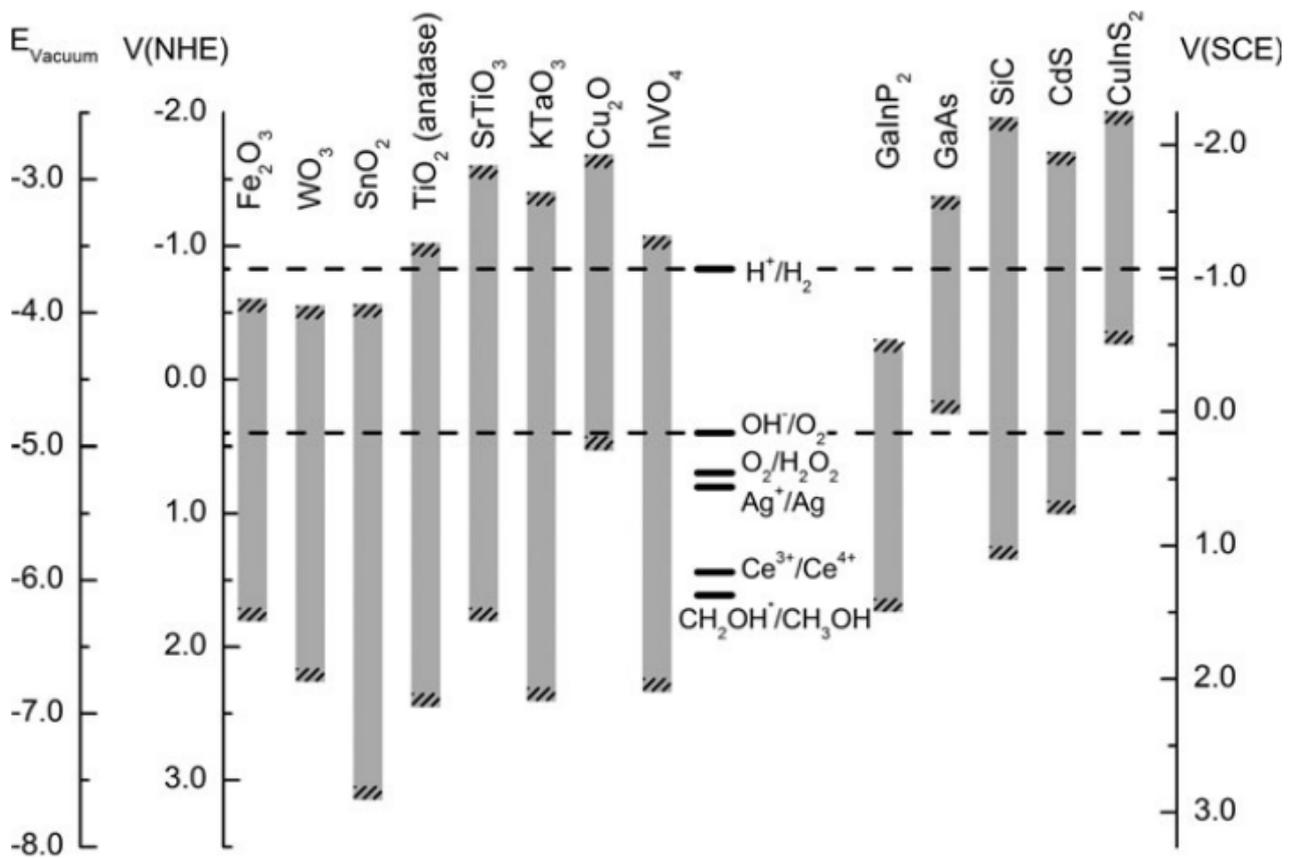


Figura 1.8: posizione delle bande per alcuni semiconduttori ad un pH di 14, insieme ad alcuni importanti potenziali di riduzione ed ossidazione. Incertezza sui bordi delle bande può essere di qualche decina di eV.

1.5.3 Il potenziale di flatband

Il potenziale di flatband, espresso con il simbolo Φ_{FB} , è il potenziale che bisogna applicare al semiconduttore affinché non si abbia il piegamento delle bande. Il potenziale di flatband indica la posizione del livello di Fermi del semiconduttore, misurato rispetto l'elettrodo di riferimento. Questo significa che Φ_{FB} è appena sotto il bordo della banda di conduzione mostrata in Figura 8, e che ricalca la possibilità termodinamica di un semiconduttore di tipo n di ridurre l'acqua ed ottenere idrogeno.

Per determinare il potenziale di flatband si possono usare diverse tecniche. Il metodo più diretto consiste nel misurare il potenziale al quale, in condizioni di illuminazione, si genera fotocorrente; questo potenziale è detto "onset potential" e si indica col simbolo Φ_{onset} . Applicando alla cella un potenziale Φ_A positivo, nella regione di svuotamento si genera un campo elettrico che separa le cariche fotogenerate, quindi ci si aspetta produzione di fotocorrente. Riducendo il potenziale applicato, la regione dove avviene la separazione elettrone-lacuna diminuisce, causando la

riduzione di fotocorrente. Arrivati alla situazione $\Phi_A = \Phi_{FB}$ si ha l'annullamento della regione di carica spaziale e, di conseguenza, anche della fotocorrente. Nonostante ciò bisogna comunque applicare un potenziale prima di osservare la produzione di fotocorrente che è di qualche decimo di volt più positivo rispetto a Φ_{FB} . Ciò è dovuto ai fenomeni di ricombinazione di carica, accumuli di lacune sulla superficie del semiconduttore e cariche intrappolate in siti difettivi; tutti questi fattori sono causati dalla lentezza della reazione di riduzione dell'acqua.

Il metodo più usato per individuare Φ_{FB} è l'analisi di Mott-Schottky: plottando $1/C_{SC}^2$ in funzione di Φ_A si ha che Φ_{FB} è dato dall'intercetta con l'asse dei potenziali. Questo fatto può essere visto dall'equazione 1.27 dove si pone $\Phi_{SC} = \Phi_A - \Phi_{FB}$ ottenendo così:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D A^2} \left(\phi_A - \phi_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad 1.34$$

1.6 PEC in condizioni di lavoro

Ora si vedrà come il sistema si comporta sotto illuminazione. La *Figura 1.9* mostra il diagramma energetico di una PEC in condizioni di buio e di luce. In questo esempio la coppia H_2O/O_2 è considerata la specie più attiva e domina il potenziale elettrochimico della soluzione in condizioni di oscurità.

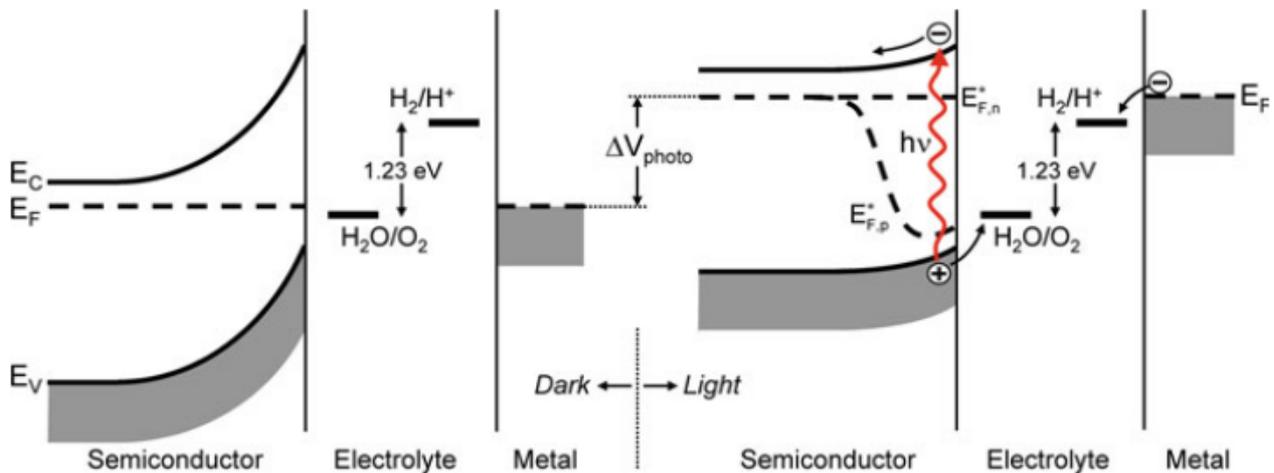


Figura 1.9: diagramma a bande di una PEC con un anodo semiconduttore di tipo n e un catodo metallico. A sinistra è rappresentata la condizione di buio all'equilibrio e a destra la situazione sotto illuminazione.

I livelli di Fermi del semiconduttore e del metallo, che sono elettricamente connessi, si adattano ad un valore prossimo a E_{ox} . Sotto illuminazione si creano coppie elettrone-lacuna ed il livello di Fermi aumenta della quantità ΔV_{photo} . Da quando il sistema non è più in equilibrio non è più appropriato

parlare di un singolo livello di Fermi, infatti viene introdotto il concetto di “quasi-Fermi levels”. Questi sono misure dirette della concentrazione di elettroni e lacune in un determinato punto x del semiconduttore e sono definiti dalle relazioni:

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-(E_C - E_{F,n}^*)/kT} \quad 1.35$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-(E_{F,p}^* - E_V)/kT} \quad 1.36$$

dove n_0, p_0 concentrazioni all'equilibrio in condizione di oscurità e Δn e Δp sono le cariche che si aggiungono a causa dell'illuminazione. Per un semiconduttore di tipo n si ha che $n = n_0 + \Delta n = n_0$ e $p = p_0 + \Delta p = \Delta p$ allora $E_{F,n}^*$ rimane orizzontale mentre $E_{F,p}^*$ si discosta dal livello di Fermi nella regione attiva nel bulk. Un aspetto che va notato è che le definizioni 1.35 e 1.36 considerano solo gli elettroni e le lacune nella banda di conduzione e di valenza, non danno informazioni sull'occupazione dei livelli di superficie o sui difetti e questo limita il loro valore predittivo.

1.6.1 Caratteristica fotocorrente-tensione

Uno dei modelli più usati per descrivere la caratteristica fotocorrente-potenziale in un semiconduttore in polarizzazione inversa è quello Gärtner, [2], che ottenne la seguente relazione:

$$j_G = j_0 + e\Phi \left(1 - \frac{\text{Exp}(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right) \quad 1.37$$

dove Φ è il flusso di luce incidente, α è il coefficiente di assorbimento, W è lo spessore della regione di carica spaziale, L_p è la lunghezza di diffusione delle lacune e j_0 è la densità di corrente di saturazione. In questo modello è stata fatta l'ipotesi che non si ha ricombinazione nella SCR e sull'interfaccia.

Il modello sopra esposto è stato implementato da Reichman, [2], in cui viene considerata la possibilità di ricombinazione nella SCR, fatto che diventa rilevante quando il potenziale dovuto all'illuminazione è in grado di appiattire le bande. L'equazione risultante è:

$$j_V = \frac{j_G - j_0 \text{Exp}\left(\frac{-e\eta}{kT}\right)}{1 + \frac{j_0}{j_V} \text{Exp}\left(\frac{-e\eta}{kT}\right)} \quad 1.38$$

in cui j_v^0 è il tasso di trasferimento delle lacune verso la superficie, j_0 è la densità di corrente di saturazione, cioè la densità di corrente dovuta alle lacune nella banda di valenza a $x=0$ quando $\Phi=0$, η è l'overpotential definito come la differenza tra il potenziale applicato ed il potenziale di circuito aperto sotto illuminazione. Un altro aspetto importante del modello di Reichman è la possibilità di determinare l'effetto della lenta cinetica di trasferimento delle lacune che si osserva negli ossidi metallici come l'ematite. Un ruolo importante in questo modello è ricoperto dalla densità di corrente di saturazione $j_0 = (eL_p N_C N_V / \tau N_D) \text{Exp}(-E_g/kT)$ che è particolarmente rilevante nei semiconduttori ad elevata lunghezza di diffusione per le lacune e con bassa densità di donori. Se il bandgap supera gli 1.8 eV allora j_0 è trascurabile e questo rende il modello di Reichman analogo a quello di Gärtner.

I due modelli descritti sopra considerano solo la corrente dovuta ai portatori minoritari, tuttavia in prossimità del potenziale di flatband il contributo dei portatori maggioritari alla corrente totale diventa rilevante. E' possibile notare questo effetto a causa di un aumento sensibile della corrente di buio, quindi le equazioni 1.37 ed 1.38 non sono più utilizzabili.

1.7 Efficienza di conversione

L'efficienza nel convertire l'energia solare in energia chimica è un indicatore molto importante relativo alla cella PEC. Assumendo che tutte le lacune e gli elettroni fotogenerati siano usati nel processo di water-splitting l'efficienza di conversione da solare a idrogeno (STH) è data da:

$$\eta_{\text{STH}} = \frac{P_{\text{electrical}}^{\text{out}} - P_{\text{electrical}}^{\text{in}}}{P_{\text{light}}} = \frac{j_{\text{photo}}(V_{\text{redox}} - V_{\text{bias}})}{P_{\text{light}}} \quad 1.39$$

in cui V_{bias} è la tensione applicata tra il working electrode ed il counter electrode. La 1.39 è chiamata anche ABPE (Applied Bias Photon-to-Current Efficiency) e dà l'efficienza di conversione per un singolo fotoanodo, al quale è applicato un potenziale esterno. Deve essere vista come un'estrapolazione da una cella tandem in cui il V_{bias} necessario al funzionamento è generato da un'altra cella fotovoltaica inserita dietro al fotoanodo ed in grado di assorbire la parte di spettro solare non assorbita in precedenza.

Una grandezza più utilizzata per valutare le prestazioni della PEC è la IPCE (Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency) che rappresenta la frazione di fotoni incidenti convertiti in elettroni e che generano una corrente facilmente misurabile attraverso un circuito esterno. Questa è data da:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{hc}{e} \left(\frac{j_{\text{photo}}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad 1.40$$

con j_{photo} densità di corrente prodotte nella PEC misurata dal circuito esterno, $P(\lambda)$ è la potenza della luce incidente in funzione della lunghezza d'onda, c è la velocità della luce nel vuoto, λ lunghezza d'onda dei fotoni incidenti.

CAPITOLO 2: APPARATO SPERIMENTALE

Le misure fotoelettrochimiche vengono eseguite con un apparato sperimentale composto da: una lampada che simula l'illuminazione solare, un chopper, uno shutter, un monocromatore, la cella fotoelettrochimica, un amplificatore lock-in, una scheda di acquisizione dati, un computer ed un potenziostato con FRA (Frequency Response Analyzer). In seguito ogni elemento viene descritto in dettaglio.

2.1 Lampada, chopper, shutter

Per effettuare le misure in condizioni di illuminazione si è usata una lampada XBO R 300W/60 C OFR della OSRAM. Questa è una lampada allo Xe ad arco corto, provvista di uno specchio riflettente ellittico che dà la possibilità di focalizzare il fascio luminoso. Questo dispositivo necessita di essere raffreddato durante il suo funzionamento, richiesta che viene soddisfatta da un apposito impianto ad acqua. La lampada viene usata in laboratorio per simulare la luce solare in modo tale da testare le prestazioni della cella in condizioni simili a quelle di utilizzo finale. Lo spettro della lampada è mostrato in *Figura 2.1* e si usa per normalizzare la fotocorrente prodotta e valutare l'efficienza attraverso la formula 1.40.

Il chopper è un dispositivo che permette di alternare condizioni di buio e luce con una frequenza scelta dallo sperimentatore. Questo apparato permette di analizzare l'andamento della fotocorrente durante il cambiamento delle condizioni operative.

Lo shutter, posizionato dopo il monocromatore, ha la capacità di simulare la condizione di buio per la cella.

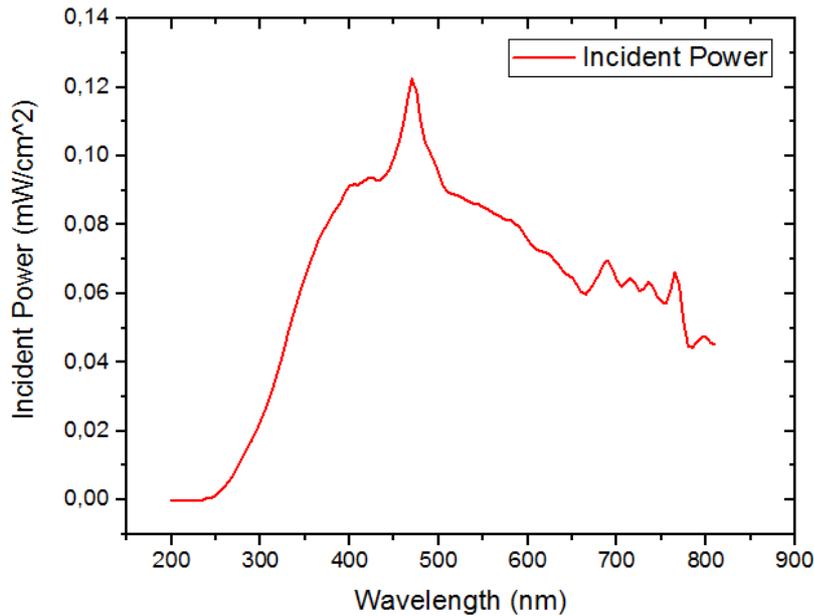


Figura 2.1: spettro della lampada allo Xe usata per simulare l'illuminazione solare.

2.2 Monocromatore

Il monocromatore permette di scomporre il fascio di luce incidente policromatica generato dalla lampada in fasci di luce monocromatica. Il modello usato è Cornestone 260 della Oriel Instruments. Il suo funzionamento si basa su un reticolo di diffrazione costituito da una superficie altamente riflettente nella quale sono incise una serie di scanalature a dente di sega prossime l'una all'altra. Ruotando questo reticolo è possibile selezionare una data lunghezza d'onda. Come viene descritto in *Figura 2.2*, il fascio di luce entra nel monocromatore, dopo esser stato riflesso da un sistema di specchi, viene focalizzato e mandato verso la fenditura di uscita. Il monocromatore è utilizzato perché si vuole osservare come reagisce il campione a diverse lunghezze d'onda di luce incidente. In realtà l'uscita del monocromatore non è esattamente monocromatica ma si estende in un range di circa 5 nm.

Nell'effettuare misure spettroscopiche bisogna tenere conto delle armoniche di secondo ordine: queste sono raggi di lunghezza d'onda dimezzata rispetto a quella fondamentale in uscita dal monocromatore. Ad esempio, ipotizzando che il monocromatore selezioni una lunghezza d'onda di 800 nm, ad essa si sovrappongono anche onde di lunghezza d'onda di 400, 200 nm. Queste armoniche sono un effetto inevitabile del reticolo di diffrazione e, di conseguenza, è impossibile eliminarle. Per risolvere questo problema si è utilizzato un filtro passa alto (long pass filter) che

permette solo a lunghezze d'onda maggiori di una data di oltrepassarlo. Nelle misure riportate in questa tesi si è usato un filtro con soglia di 400 nm.

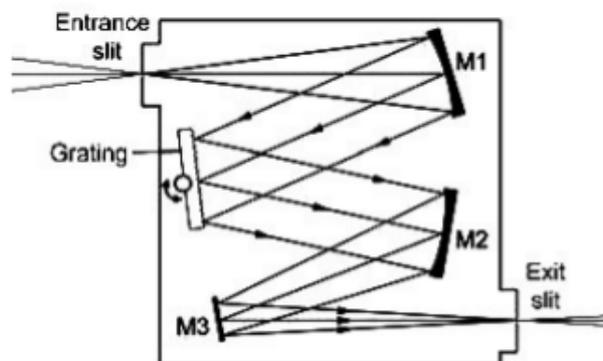
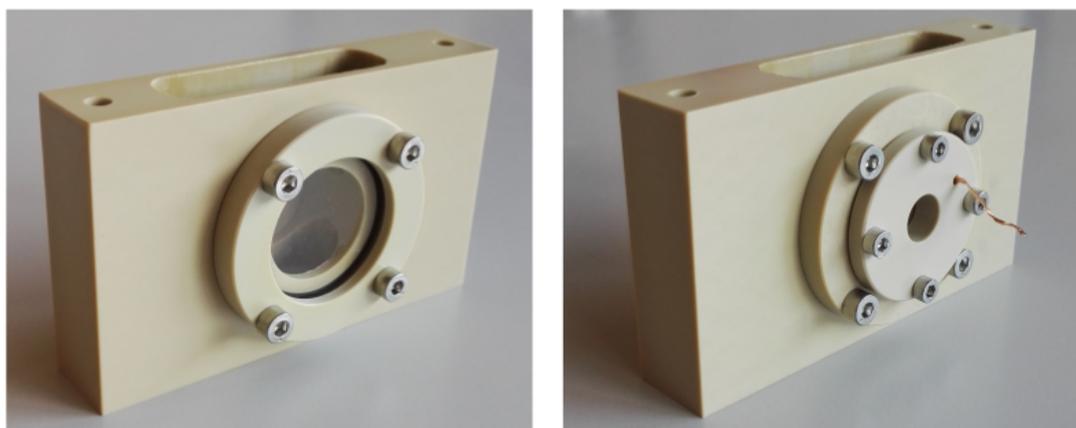


Figura 2.2: rappresentazione schematica di un monocromatore con reticolo di diffrazione (Grating) e sistema di specchi (M1 ed M2).

2.3 Cella fotoelettrochimica

Negli esperimenti è stata usata la cella fotoelettrochimica mostrata in Figura 2.3.



(a) Faccia anteriore della cella con finestra in quarzo.

(b) Faccia posteriore della cella con portacampione.

Figura 2.3: cella fotoelettrochimica usata negli esperimenti.

Questa consiste in un parallelepipedo di materiale plastico, cavo all'interno di dimensioni 10 x 6 x 2 cm. Sulla faccia maggiore ha una finestra di quarzo (SiO_2 cristallino) che permette al campione di essere illuminato. Si utilizza il quarzo al posto del vetro comune perché permette il passaggio nelle lunghezze d'onda UV ($\lambda < 350$ nm) che sono fondamentali nell'eccitazione di materiali come il TiO_2 .

Sulla faccia opposta invece è situato il portacampione, costituito da due dischi di diametro differente, anch'essi realizzati in materiale plastico, in mezzo ai quali viene posto il fotoanodo da esaminare che viene chiamato working electrode (WE). Entrambi i dischi hanno un foro centrale di

diametro 0.5 cm per far passare la luce. Il disco più piccolo ha un ulteriore foro per collegare il contatto del WE del potenziostato.

La cavità della cella è riempita di una soluzione elettrolitica e ospita l'elettrodo di riferimento (RE) ed il controelettrodo (CE), questi sono mantenuti fissi dal coperchio rimovibile della cella.

Dato che il fotoelettrodo deve essere immerso nella soluzione bisogna che parte di esso sia coperta affinché si eviti il contatto diretto tra la soluzione elettrolitica e lo strato di ITO. Per garantire questa condizione si è usato un o-ring di PDMS (polidimetilsilossano), un polimero siliconico trasparente resistente all'ossidazione e dalle buone proprietà isolanti. La tenuta stagna della cella è garantita da viti filettate e guarnizioni di gomma. In *Figura 2.4* viene mostrato il montaggio della cella.

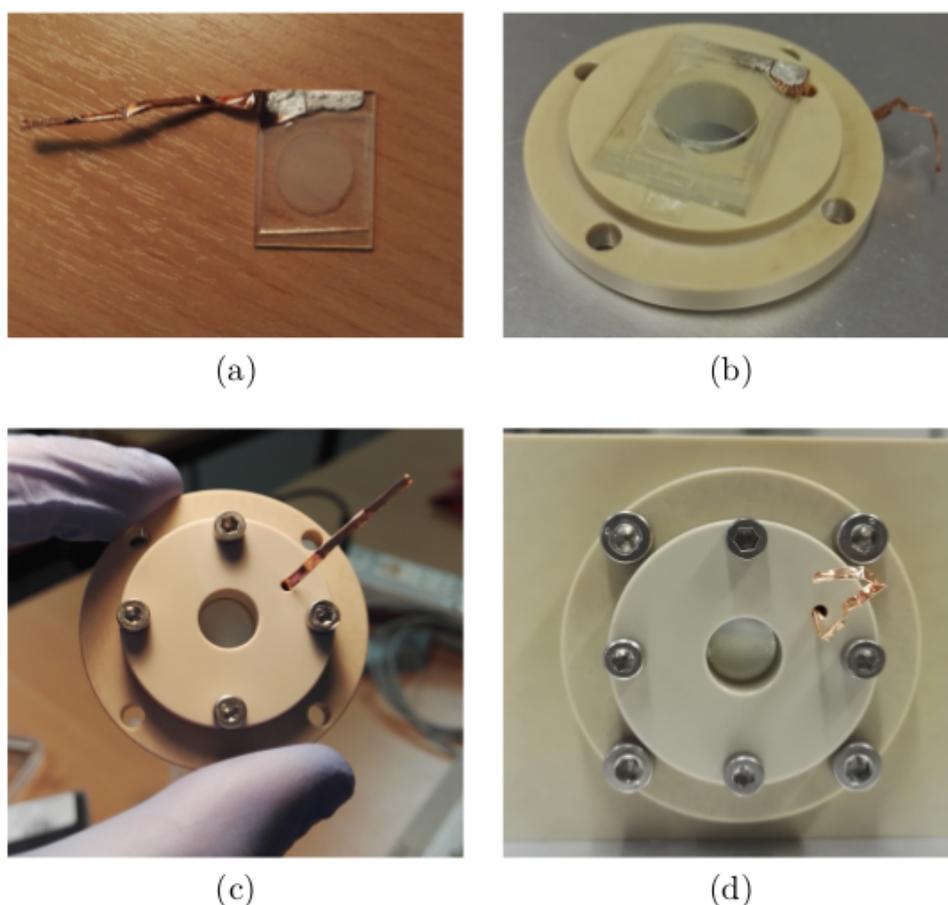


Figura 2.4: sequenza di montaggio del fotoanodo.

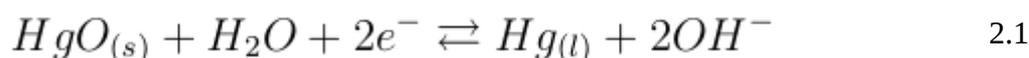
2.4 Elettrodi

2.4.1 Working electrode (WE)

In questo lavoro quando si parla di WE si intende il fotoanodo sul quale vengono fatte le misure elettrochimiche, ovvero il film sottile che viene prodotto attraverso la tecnica dello sputtering (vedere prossimo Capitolo). Questo consiste in un vetrino di dimensioni 2 x 1.5 cm coperto con uno strato nominale di 100 nm di ITO (Indium Tin Oxide), un ossido di indio drogato stagno con la caratteristica di essere trasparente e conduttivo. Sullo strato conduttivo viene poi depositato il materiale da testare.

2.4.2 Elettrodo di riferimento (RE) e controlettrodo (CE)

Nello studio delle proprietà del WE, sia esso il fotocatodo o il fotoanodo, il potenziale applicato alla cella è una grandezza molto importante. Questa deve essere misurata rispetto ad un potenziale di riferimento fisso, in modo tale che qualsiasi variazione di potenziale applicato si rifletta sul WE. Non è possibile usare il controlettrodo come RE per il fatto che il potenziale che si crea tra l'interfaccia del CE e la soluzione elettrolitica è ignoto e varia in funzione della corrente che scorre nella cella. Al fine di evitare questa dipendenza si utilizza un elettrodo di riferimento. Grazie al RE è possibile misurare le differenze di tensione rispetto ad un riferimento unico, nel quale la corrente nominale che circola è nulla. L'elettrodo di riferimento usato in questo lavoro è l'elettrodo Hg/HgO che si basa sulla reazione:



In una soluzione elettrolitica 0.1 M di KOH, rispetto all'elettrodo molto usato in letteratura SCE (Saturated Calomel Electrode) il potenziale misurato deve essere shiftato di -0.076 V.

Il controlettrodo usato è di platino, materiale dalla buona attività catalitica e dall'elevata velocità di reazione, in modo tale da non limitare le prestazioni della cella.

2.4.3 L'elettrolita

L'elettrolita, nella cella elettrochimica, è una soluzione in cui sono disciolte le specie attive da ridurre ed/o ossidare. Nel caso in questione il solvente e la specie attiva sono la medesima: l'acqua. A causa della bassa conducibilità dell'acqua distillata è necessario aggiungere ioni affinché la corrente fluisca senza resistenze nella cella, negli esperimenti svolti per questo lavoro si è usato come elettrolita una soluzione 0.1 M di KOH.

2.5 Potenziostato

Uno degli strumenti principali negli apparati sperimentali per le misure fotoelettrochimiche è il potenziostato la cui funzione è quella di misurare la differenza di potenziale tra il RE e il WE, in più fa in modo che tale valore sia uguale a quello desiderato modificando il potenziale del CE rilevato rispetto al WE. In generale i potenziostati hanno tre o quattro terminali che bisogna collegare al dispositivo da testare. I terminali comuni a vari tipi di potenziostati sono: il working electrode (WE), il counter electrode (CE) e il reference electrode (RE). Il quarto terminale è opzionale (S) ed è un secondo elettrodo di riferimento che misura la tensione del WE, nella configurazione a tre terminali S è collegato direttamente al WE.

Nella configurazione a tre elettrodi la tensione del CE è ignota. Il CE deve solo fornire il potenziale e la corrente necessarie al mantenimento della tensione desiderata tra il WE e il RE. Durante le misure queste due grandezze vengono quindi costantemente monitorate e corrette ai valori adatti attraverso un meccanismo di feedback. La *Figura 2.5* mostra uno schema di un potenziostato.

In *Figura 2.5* si ha che il CE è collegato all'uscita del Control Amplifier (CA), questo è un blocco elettronico che forza il passaggio di corrente nella cella. Il valore di questa corrente è rilevato da un Current Flower (LowCF) per le alte correnti o da uno Shunt (HighCR) per le basse. La differenza di potenziale è sempre misurata tra il RE e S con un amplificatore (Diffamp). Il segnale è quindi fornito al Summation Point (Σ) che con la forma d'onda generata dal convertitore digitale-analogico (E_{in}) è usata come input nel CA.

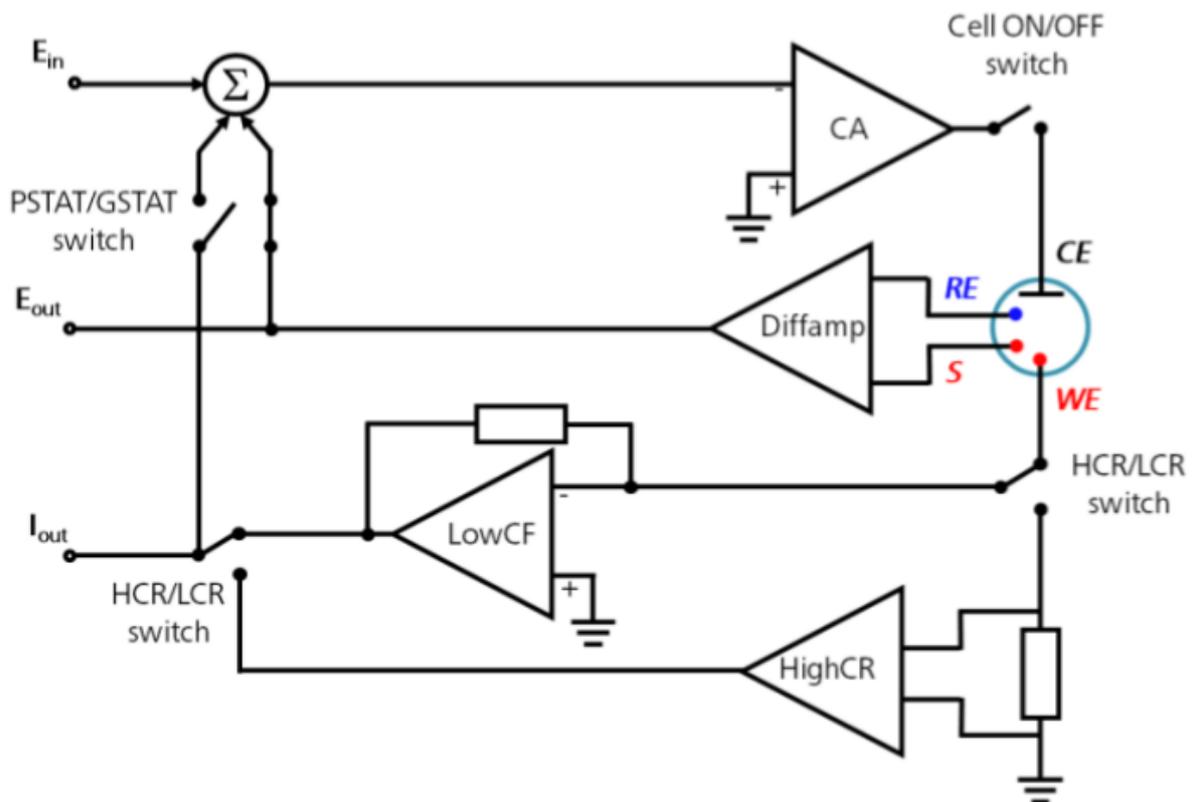


Figura 2.5: schema interno di un potenziostato.

Il potenziostato usato per le misure di questo lavoro è un PGSTAT204 della Metrohm Autolab.

2.5.1 Frequency Response Analyzer (FRA)

Il Frequency Response Analyzer è uno strumento che permette di misurare la parte reale e immaginaria dell'impedenza di un campione. Nelle misure di questa tesi si è usato il FRA integrato nel potenziostato denominato FRA32M. Il FRA genera un'onda sinusoidale di tensione con frequenza precisa ed una data ampiezza che viene usata per modulare il potenziale applicato alla cella del potenziostato. Quest'onda viene usata per perturbare il sistema ed osservare come questo reagisce, in particolare se il sistema reagisce in maniera lineare si ha che la corrente misurata in uscita dalla cella è di tipo sinusoidale e si discosta dall'onda in ingresso solo in ampiezza e fase. Le uscite (potenziale e corrente misurate) vengono nuovamente rimandate al FRA come entrate attraverso gli ingressi analogici del potenziostato e rielaborate per ottenere l'impedenza. Per avere una risposta lineare del sistema alla perturbazione sinusoidale di ingresso bisogna che l'ampiezza dell'onda sia piccola (5-10 mV) per i dispositivi fotoelettrochimici. Di conseguenza anche la risposta in corrente è molto piccola e bisogna isolarla dal segnale principale (DC) del potenziostato. Per fare ciò si utilizza un phase sensitive detector (PSD). Il PSD moltiplica il segnale che gli arriva come ingresso, che è composto dalla sovrapposizione di tanti segnali con frequenze diverse, per un

segnale sinusoidale di riferimento generato internamente ed integra il risultato per un multiplo del periodo del segnale di riferimento. Dato che onde sinusoidali con diversa frequenza sono ortogonali, sopravvive al processo di integrazione solo la componente del segnale di input, se presente, con frequenza uguale a quella del segnale di riferimento. In tal caso il PSD dà in output una tensione DC proporzionale all'ampiezza del segnale (quello con frequenza uguale al segnale di riferimento), mentre per le altre frequenze il segnale è nullo. In un FRA sono presenti quattro PSD: due per le misure di tensione e due per quelle di corrente, da questi si possono ottenere parte reale ed immaginaria di tensione e corrente, di conseguenza si hanno le componenti dell'impedenza dividendo la prima per la seconda.

2.6 Amplificatore lock-in

L'amplificatore lock-in viene usato insieme al potenziostato per misurare la fotocorrente in uscita dalla cella con diverse lunghezze d'onda che arrivano sul fotoanodo. Amplificare l'uscita risulta necessario dal momento che il segnale di fotocorrente è basso e si confonde facilmente col rumore di fondo.

Il lock-in ha come ingresso un segnale di tensione e proviene direttamente dal potenziostato. La relazione tra fotocorrente in entrata nel potenziostato proveniente dalla cella e tensione in uscita da esso è:

$$V_{pot}(t) = \frac{I_i(t)}{I_{CR}} \quad 2.2$$

con I_i corrente di ingresso nel potenziostato e I_{CR} è il current range (CR), ovvero il fattore di amplificazione applicato alla tensione in uscita ed è impostato da software. Moltiplicando il CR per 10 si ottiene il fondo scala col quale è misurata la corrente in entrata.

Per funzionare correttamente il lock-in ha bisogno di un segnale in ingresso alternato, per questo motivo si è inserito il chopper tra la lampada ed il monocromatore: il segnale luce-buio si traduce in fotocorrente alternata in uscita dalla cella dove i picchi rappresentano la corrente prodotta in condizione di luce e le valli quella di buio. Il segnale di riferimento prodotto nel potenziostato è uno degli ingressi del lock-in e deve avere la stessa frequenza del chopper. Dato che il principio di funzionamento del lock-in è basato su un PSD si ha che l'output del lock-in è un segnale di tensione continua proporzionale all'ampiezza del segnale di tensione in ingresso.

Chiamata V_{pp} la differenza picco-picco del segnale alternato $V_{pot}(t)$, dopo il processo di integrazione eseguito dal PSD si ottiene un segnale DC che rappresenta la root mean squared del segnale con frequenza uguale a quella del segnale di riferimento:

$$V_{rms} = \frac{V_{pp}}{2\sqrt{2}} \quad 2.3$$

Il lock-in amplifica la V_{rms} in modo che vada da 1 a 10 V. La formula che governa questa operazione è:

$$V_{out} = 10 \frac{V_{rms}}{Sens} Exp \quad 2.4$$

in cui Sens è la Sensitivity cioè il fattore di amplificazione principale del segnale in ingresso e si imposta dal lock-in, e Exp è un altro fattore di amplificazione, che nel nostro caso è uguale a 1.

Mettendo insieme la 2.2, 2.3 e la 2.4 si ottiene la fotocorrente prodotta dalla cella:

$$I_i = 2\sqrt{2} I_{CR} Sens \frac{V_{out}}{10 Exp} \quad 2.5$$

con I_i che rappresenta la differenza di fotocorrente tra la corrente prodotta dal fotoanodo quando illuminato e quando non lo è.

CAPITOLO 3: APPARATO DI SPUTTERING

L'apparato di sputtering serve alla produzione di film sottili. Col termine film sottile si intende una pellicola di spessore che va dall'ordine degli Angstrom a quello dei millimetri che ricopre un substrato. Il processo di sintesi controllata di queste pellicole prende il nome di deposizione e ne esistono di due tipi: chemical vapor deposition (CVD) e physical vapor deposition (PVD). Per quanto concerne questo lavoro si è usato un apparato per la deposizione di film sottili appartenente alla tipologia PVD che è detto sputtering.

3.1 Sputtering

Lo sputtering è un processo in cui gli atomi del materiale target (allo stato solido) sono emessi a causa dell'impulso ad essi trasferito dalle collisioni con particelle energetiche (di solito ioni). Nella camera vi è un gas inerte rarefatto (argon) ed una differenza di potenziale elevata tra il catodo (sopra il quale è posto il target) e l'anodo (il substrato), che genera un campo elettrico molto intenso. Per accendere il plasma, ovvero ionizzare il gas inerte, sono sufficienti le ionizzazioni date dai raggi cosmici in aggiunta al campo elettrico che fa sì che gli elettroni liberi vengano accelerati verso l'anodo, durante questo moto gli elettroni possono ionizzare altri atomi di argon: prende vita così un processo a valanga. Gli ioni positivi sono mandati contro il catodo dove, urtandone la superficie, possono produrre la fuoriuscita di un atomo (sputtered) se il rinculo ha energia superiore a quella di legame, possono essere inoltre prodotti elettroni secondari che fanno sì che il plasma possa autosostenersi. Questo processo è rappresentato in *Figura 3.1*.

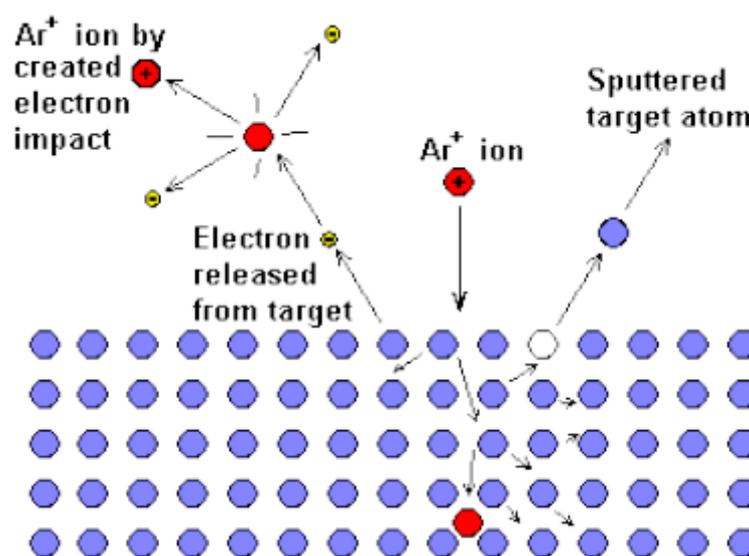


Figura 3.1: principio di funzionamento dello sputtering.

Gli atomi emessi dal catodo hanno una distribuzione di energie varia ed una piccolissima parte è ionizzata, di conseguenza le particelle viaggiano in linea retta se la pressione all'interno della camera è sufficientemente bassa e si depositano sul substrato o sulle pareti. Operando con alte pressioni di Argon, gli atomi emessi collidono con gli atomi del gas e raggiungono le pareti della camera o il substrato eseguendo un random walk e perdendo progressivamente energia. Variando la pressione del gas inerte si hanno urti ad alta o bassa energia tra gli atomi del substrato e quelli sputterati, così facendo si ottiene un film con composizione molto simile a quella del target ed una migliore adesione al substrato.

Il numero medio di atomi emessi dal target per ione incidente è la resa dello sputtering, detta anche sputter yield, ed indicata con Y ; questa è intesa come una misura dell'efficienza del processo. Questa grandezza è data dalle formule:

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_l M_t}{(M_l + M_t)^2} \frac{E_l}{E_b} \quad 3.1$$

$$Y = 3,56\alpha \frac{Z_l Z_t}{Z_l^{2/3} + Z_t^{2/3}} \left(\frac{M_l}{M_l + M_t} \right) \frac{S_n(E)}{E_b} \quad 3.2$$

dove M_t è la massa degli atomi del target, E_b la loro energia di legame, M_l è la massa degli ioni ed E_l la loro energia. La formula 3.1 è valida per energie E_l minori di 1 keV e la 3.2 per E_l maggiori di 1 keV. Il parametro α misura l'efficienza di trasferimento del momento nelle collisioni e dipende dalla pressione del gas inerte (P), dall'angolo con cui gli ioni impattano il target misurato rispetto alla normale del target (θ). Z_l e Z_t sono i numeri atomici rispettivi 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 ione-nucleo del target. Y prende valori tipici compresi tra 0.01 e 4.

La dipendenza di Y dall'angolo di incidenza è mostrata in *Figura 3.2*. Si può osservare come si ha un'efficienza del processo maggiore quando gli ioni incidono in maniera obliqua sulla superficie rispetto ad un'incidenza perpendicolare, conclusione concorde anche con considerazioni di tipo geometrico.

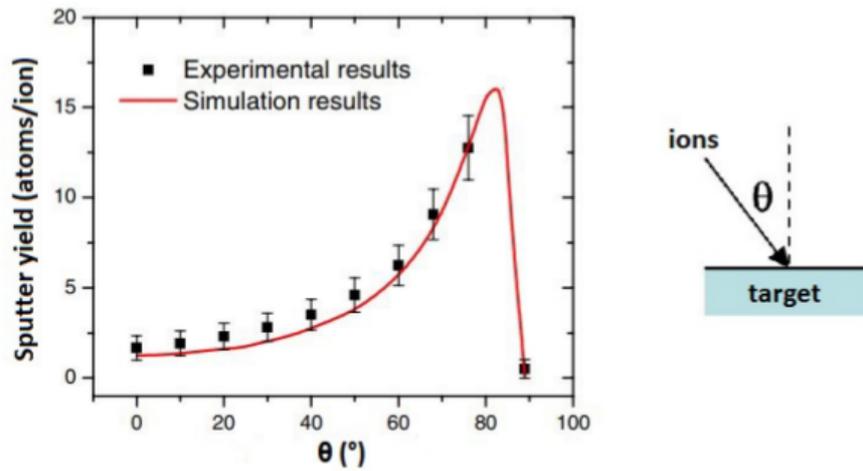


Figura 3.2: dipendenza dello sputtering yield dall'angolo di incidenza.

In Figura 3.3 è stata rappresentata sputtering yield in funzione dell'energia degli ioni incidenti.

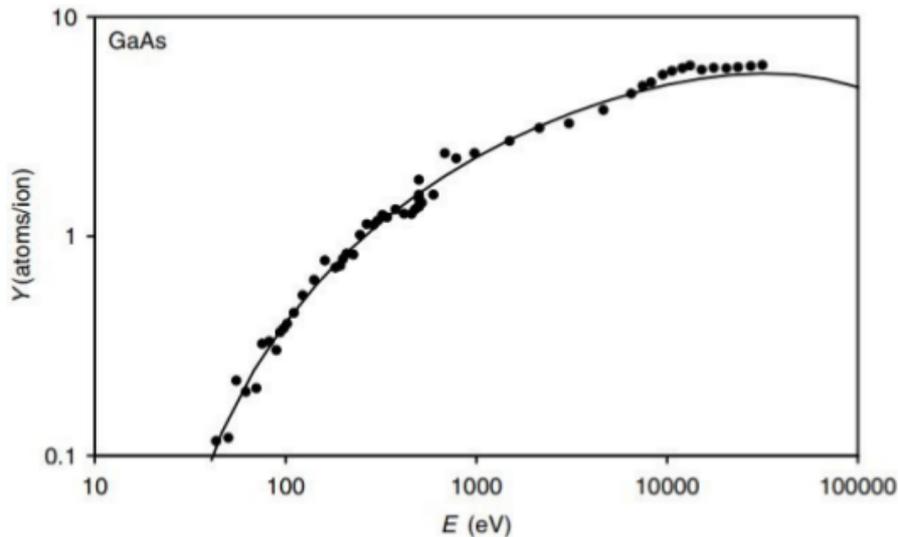


Figura 3.3: sputtering yield (Y) in funzione dell'energia (E) espressa in eV.

Nella Figura 3.3 si individuano tre zone. La prima che arriva a 50 eV (bassa energia) dove lo ione incidente torna indietro senza strappare atomi al target, questa è la zona di Bounce Back (rimbalzo). Nella regione con energie comprese tra 50 eV e 10 keV si ha un andamento quasi lineare di Y , nel processo di sputtering si opera in questa regione. Sopra 10 keV si entra nella zona di Embedded dove lo ione incidente penetra in profondità nel target causando l'impiantazione ionica; in questa regione si raggiunge un asintoto orizzontale per Y , allora il processo di sputtering non migliora né peggiora.

Bisogna notare che solo una parte dell'energia trasferita è usata nello sputtering, la restante viene usata per spostare a catena gli atomi interni del target, ciò porta ad un riscaldamento del materiale.

Per evitare un eccessivo riscaldamento del target, che potrebbe perfino fondere, bisogna implementare un impianto di raffreddamento.

La dipendenza di Y dalla pressione del gas inerte è presentata in *Figura 18*. A basse pressioni l'efficienza di ionizzazione si riduce ed il plasma non è più alimentato. Ad alte pressioni si hanno delle collisioni tra gli atomi emessi dal target e il gas inerte e non si ha una buona deposizione sul substrato.

Lo sputtering rate R è una grandezza che rappresenta la velocità di ricoprimento del substrato, si misura in $\text{\AA}/\text{min}$. L'equazione matematica che descrive questo parametro è:

$$R = 62,3 \frac{JY M_t}{\rho} \quad 3.3$$

in cui J è la densità di corrente di ioni espressa in mA/cm^2 , Y è lo sputter yield espresso in numero di atomi per ione, M_t è la massa degli atomi del target in kg e ρ è la densità del materiale in kg/cm^3 .

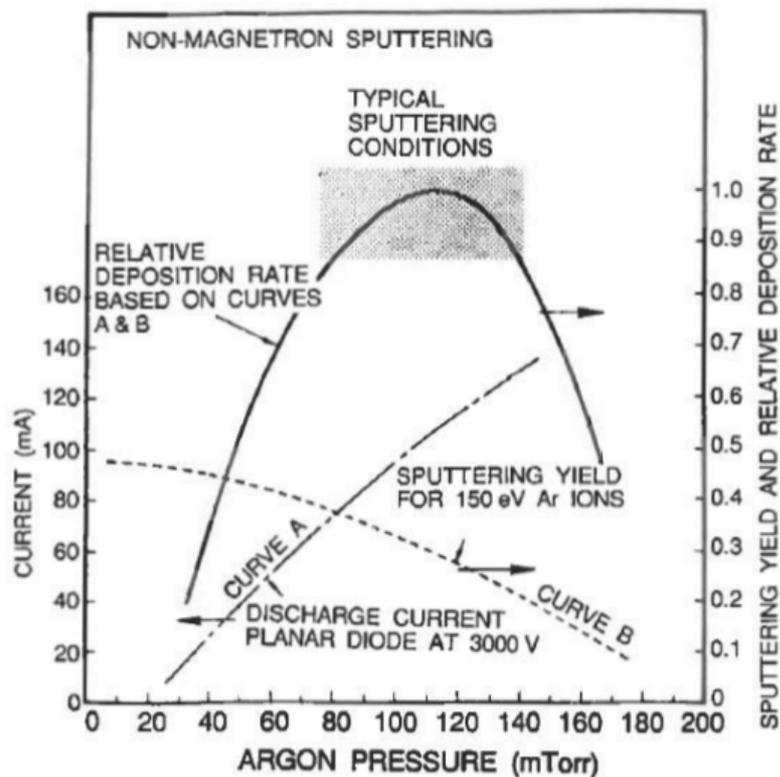


Figura 3.4: sputter yield in funzione della pressione di gas inerte.

Il processo di sputtering può essere diviso in più categorie:

- DC sputtering: una tensione continua (Direct Current) è applicata al target (materiale rigorosamente metallico).

- RF sputtering: tra target e substrato è applicata una differenza di potenziale alternata, con frequenza scelta convenzionalmente di 13.56 MHz per non interferire con le telecomunicazioni. Con questa tecnica si possono usare i materiali isolanti come target poiché le cariche che si accumulano sulla superficie durante la fase negativa della tensione alternata vengono disperse in quella positiva.
- Magnetron sputtering: sotto il target vengono posizionati dei magneti al fine di confinare maggiormente le particelle cariche nelle vicinanze della superficie del materiale. Gli elettroni emessi dal catodo seguono un percorso più lungo, determinato dalle linee di campo magnetico, e così facendo c'è una maggiore possibilità di ionizzare gli atomi di Argon. Per questo motivo è possibile, in questa modalità, operare con pressioni inferiori all'interno della camera e con un rate di deposizione più elevato, con un minor spreco del materiale emesso dal catodo. Uno svantaggio di questo metodo può essere la disomogeneità di erosione del target.
- Sputtering reattivo: in questo caso, all'interno della camera oltre al gas inerte è presente anche un gas reattivo. Il materiale emesso dal target reagisce chimicamente col gas reattivo prima di raggiungere il substrato, in tal modo si ha la deposizione di composti, come ad esempio ossidi (aggiungendo ossigeno nella camera) o nitruri (con azoto o ammoniaca).

3.2 Apparato di sputtering usato in laboratorio

Una vista dell'apparato di sputtering usato in laboratorio per questo lavoro è data dalla *Figura 3.5*.

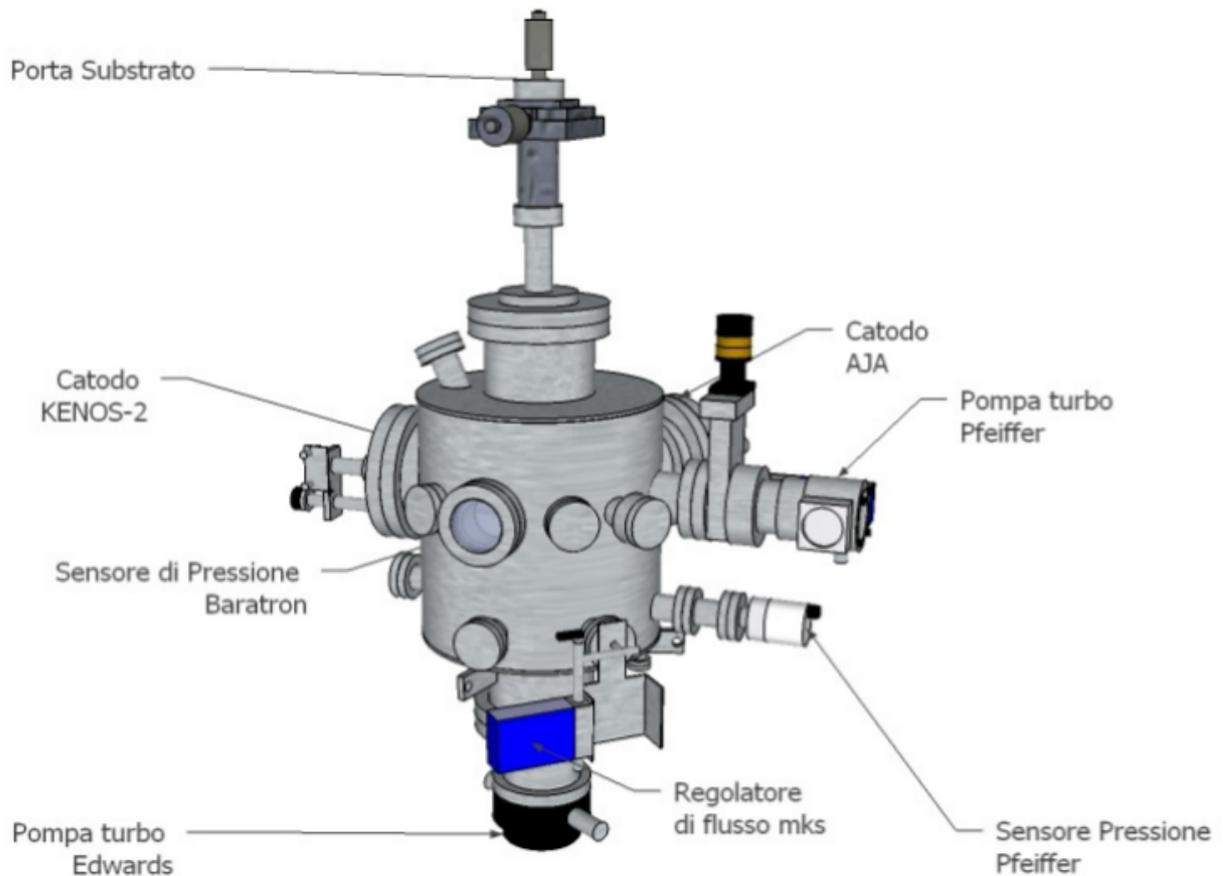


Figura 3.5: rappresentazione laterale dell'apparato di sputtering usato in laboratorio, con indicate alcune componenti e sensori.

Questo apparato è composto da:

- una camera da vuoto: solitamente formata di acciaio inossidabile dalla quale viene estratta l'aria con delle pompe da vuoto.
- Pompe da vuoto: sono dispositivi meccanici che servono per aspirare l'aria e creare il vuoto all'interno di una camera. Ogni pompa da vuoto lavora in un determinato range di pressioni, quindi può essere necessario doverne usare più in serie per raggiungere il vuoto desiderato. Nell'impianto usato in laboratorio sono state usate due pompe da vuoto entrambe turbo molecolari: Edwards EXT 250 (montata sotto la camera) e Pfeiffer D-35614 asslar (montata lateralmente). Queste durante la fase di lavoro si riscaldano, quindi per far sì che lavorino bene bisogna raffreddarle, ciò è stato fatto con un impianto di raffreddamento ad acqua. Le pompe descritte sopra sono secondarie, quindi agiscono su un pre-vuoto creato dalle pompe primarie che precedono la loro azione. La pompa EXT 250 è collegata ad una pompa scroll e la Pfeiffer ad una pompa a membrana.

- Porta substrato: sostiene i vetrini vicino al catodo, permette di ruotarli rispetto all'asse z e di muoverli nelle direzioni x,y,z.
- Catodo e target: è un catodo magnetron KENOS-2 provvisto di uno shutter che permette di proteggere il target. Quest'ultimo è composto da TiO₂ puro al 99.9% con un diametro di 50.8 mm e spesso 3.175 mm. Tutta questa struttura è raffreddata da un apposito impianto.

L'apparato di sputtering è dotato anche di due diversi sensori di pressione. Il primo è un sensore Pfeiffer Compact Full Range Gauge che consiste in un sensore Pirani ed uno a ionizzazione a catodo freddo affiancati. Il primo funziona a conducibilità termica ed è preciso fino a pressioni del 10⁻⁴ mbar; il secondo misura la pressione in modo più indiretto ma in un range che va da 10⁻² a 10⁻¹⁰ mbar. Questi due sensori si alternano automaticamente a seconda del range di pressione a cui si opera e si arriva a misurare pressioni in un intervallo compreso tra 1000 e 10⁻⁹ mbar. Il secondo sensore di pressione è un sensore capacitativo MKS absolute Baratron, per funzionare necessita di una tensione di alimentazione di 15 V e in output fornisce un segnale di potenziale compreso tra 0 e 10 V direttamente proporzionale alla pressione misurata. Questo sensore rileva la pressione reale all'interno della camera indipendentemente dal gas che vi è contenuto; può misurare pressioni comprese tra i 0.1 Torr e 10⁻⁴ Torr con una precisione del 0.50%.

Inoltre è anche presente un regolatore di flusso MKSGE50A per Argon. Questo riceve in ingresso una tensione tra 0 e 15 V e in uscita fornisce un segnale in tensione compreso tra 0 e 10 V proporzionale al flusso di gas, questo può essere da 5 a 50000 sccm (standard cubic centimeters per minute) misurato con un accuratezza del 0.2% sul fondo scala o del 1% sul valore di setpoint.

L'acquisizione è organizzata da una apposita scheda di acquisizione che viene gestita dallo sperimentatore tramite un computer nel quale è presente un programma LabView.

3.2.1 Setup sperimentale

Per prima cosa bisogna azionare le pompe turbomolecolari e ottenere un vuoto di 10⁻⁷ mbar. A questo punto lasciare attiva solo la pompa scroll ed immettere in maniera graduale l'argon nella camera. Raggiunta la pressione di circa 4·10⁻² mbar si hanno le condizioni per accendere il plasma: azionare il generatore di radiofrequenze collegato al catodo e scoprirne una piccola porzione con lo shutter. Attivato il plasma riaccendere la pompa turbomolecolare a metà potenza, regolare il flusso di argon a 20.1 sccm; alla pressione di 8·10⁻³ mbar si ha un equilibrio dinamico tra gas aspirato e gas immesso. Aumentare la potenza fornita dal generatore fino a 75 W. Attendere alcuni minuti affinché il target si pulisca per sputtering dalle impurità che possono essere presenti sulla superficie, aprire

del tutto lo shutter e ruotare il substrato di ITO verso il target (prima era ruotato dalla parte opposta) in modo che possa essere ricoperto dalle particelle emesse dal target.

3.3 Drogaggio della TiO_2

Gli ossidi di titanio di diverse tipologie e forme hanno mostrato un grande potenziale in varie reazioni di fotocatalisi (come la reazione di water splitting) per la loro stabilità, non tossicità e alta reattività. Questi materiali sono particolarmente fotoattivi nelle lunghezze d'onda dell'ultravioletto, varie ricerche hanno mostrato che un possibile miglioramento nell'assorbimento della luce visibile è realizzabile drogando questi ossidi. I risultati di queste ricerche riportano un'efficienza di conversione da luce a corrente di 7.1-7.9% per luce solare simulata. L'ossido di titanio maggiormente preso in considerazione per l'operazione di drogaggio è il TiO_2 , spesso già utilizzato nella fotocatalisi. Esistono vari modi di drogaggio: con ioni metallici, con ioni non metallici e il co-doping.

Il drogaggio con ioni metallici, ad esempio Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{5+} , Ru^{2+} , La^{4+} , genera piccole isole di ossidazione che aumentano il tempo di vita della coppia elettrone-lacuna fotogenerata. Inoltre queste impurità possono stringere in maniera efficiente il bandgap energetico tra la banda di valenza e di conduzione del TiO_2 , aumentando così la reattività di questo materiale quando irradiato con luce di lunghezza d'onda nel range del visibile. Esistono tre modi di drogare con ioni metallici. Nel primo si usano come ioni droganti elementi appartenenti ai metalli di transizione; sono stati inglobati con successo nel reticolo del TiO_2 :

- il Cr^{3+} che a causa dell'eccitazione degli elettroni negli orbitali 3d comporta un maggior assorbimento della luce visibile;
- il V^{4+} che è stato incorporato nel TiO_2 sia attraverso tecniche di drogaggio fisiche che chimiche. Questo elemento porta ad una riduzione del gap energetico tra le bande del biossido di titanio, permettendo così una estensione dello spigolo di assorbimento nel range della luce visibile e un aumento dell'attività fotocatalitica del TiO_2 in quell'intervallo di radiazione;

Il secondo metodo implica drogare un composto di TiO_2 già drogato con degli elementi appartenenti al gruppo dei lantanidi con metalli delle terre rare. Un filone di ricerca sostiene che l'aumento dell'assorbimento da parte di questi materiali nel range del visibile è dovuto alla presenza di un lantanide all'interno del reticolo piuttosto che nell'operazione di drogaggio in se, un altro

sostiene, invece, che la causa di questo fenomeno sia da ricercare nella presenza di ioni La^{3+} (che sono droganti nel reticolo) che sfavorisce la ricombinazione elettrone-lacuna.

Il terzo modo consiste nel drogare il TiO_2 con Ti^{3+} . Questo modo ha attirato l'attenzione degli studiosi negli ultimi anni dal momento che si è riscontrato un assorbimento della luce visibile, che porta ad un miglioramento dell'attività fotocatalitica, ed una buona stabilità chimica.

Nonostante il drogaggio con ioni metallici ha permesso di assorbire luce nel range di lunghezze d'onda desiderato si ha il problema che la presenza di diversi ioni metallici può portare ad una termostabilità ridotta che diminuisce man mano che aumenta il drogaggio.

Il drogaggio con non-metalli consiste principalmente nel drogare con N, C, F, B ed altri elementi simili che hanno un raggio atomico simile a quello dell'ossigeno. Tra questi l'attenzione dei ricercatori si è concentrata sull'azoto, per il quale sono stati realizzati dei campioni e fatte delle misure. Si è trovato che la presenza di azoto nel corpo (bulk) del TiO_2 porta ad un aumento dell'attività fotocatalitica anche nel range del visibile, mentre quando è superficiale è dannosa.

Il co-doping nasce dall'esigenza di migliorare ulteriormente l'attività catalitica del TiO_2 e per usare in una maniera più efficiente il range della luce visibile. Questo modo consiste nel drogare il TiO_2 con diversi elementi, ovvero non limitarsi a drogare con un singolo ione (ad esempio il V^{4+}) ma oltre a quello anche con altri. Il co-doping con elementi appropriati può portare ad una attività fotocatalitica molto più elevata rispetto al processo di drogaggio classico per il fatto che esiste una sinergia di effetti tra gli elementi droganti: alcuni migliorano l'assorbimento nel range della luce visibile ed altri facilitano la separazione elettrone-lacuna, la logica del co-doping è quella di usarli entrambi e vedere se si ottengono entrambi gli effetti dovuti ai singoli droganti. Un esempio è dato dal co-doping del TiO_2 con V e N che mostra un'attività fotocatalitica nell'intervallo della luce visibile più elevata rispetto al singolo drogaggio V o N. Questo è dovuto al fatto che il gap energetico viene maggiormente ridotto: il fatto di drogare inserisce dei livelli intermedi all'interno del gap energetico tra la banda di valenza e conduzione, gli atomi di azoto posizionano questi livelli più vicino alla banda di valenza, mentre quelli di vanadio sono leggermente sotto alla banda di conduzione, di conseguenza l'energia che deve avere il fotone per far passare un elettrone dalla banda di valenza a quella di conduzione, creando così una coppia elettrone lacuna deve essere minore sia del TiO_2 drogato N che V.

3.3.1 TiO₂ drogato V

Per il lavoro riportato in questa tesi sono stati realizzati dei film sottili di TiO₂ drogato V ottenuti con la tecnica dello sputtering. Per realizzarli si sono coperte porzioni di target con delle strisce di vanadio. Per determinare quanta porzione del target ricoprire inizialmente si è seguito un semplice principio di proporzionalità: se la percentuale di vanadio che si voleva ottenere era del 10% allora si ricopriva la stessa percentuale della parte del target “erosa” dagli ioni (attenzione non tutto il target poiché i campi magnetici presenti all’interno della camera da vuoto fanno in modo che gli ioni si muovano solo su un anello). Questa tecnica non ha dato subito i risultati aspettati: i primi campioni sono venuti molto più drogati rispetto a quanto ci si aspettava. In *Figura 3.6* vengono riportate le foto dei vari tentativi fatti per ottenere campioni con un drogaggio tra il 2 e il 4%.

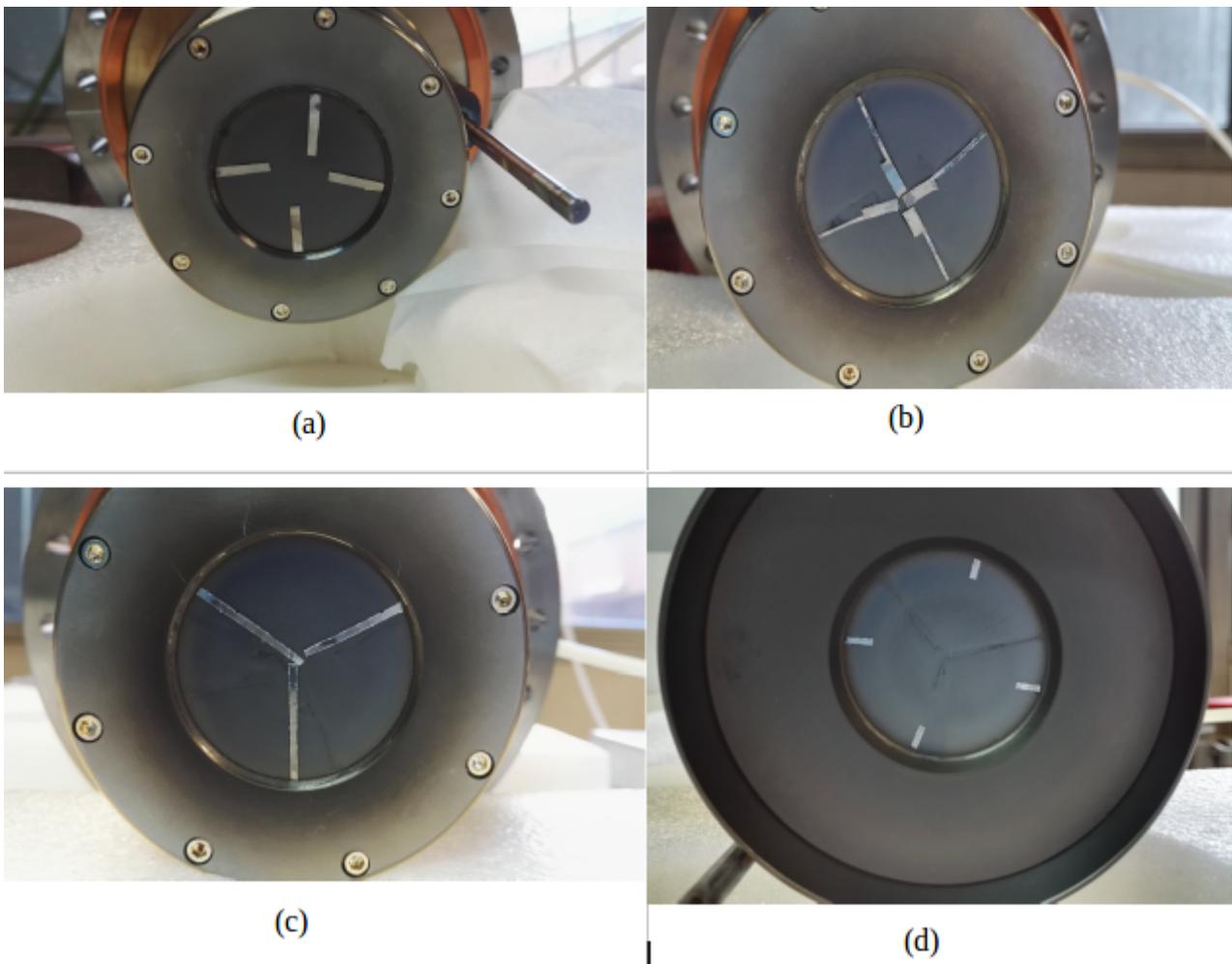


Figura 3.6: foto dei vari tentativi fatti per ottenere un campione con una concentrazione di vanadio compresa tra il 2-4%. Il campione associato all’immagine (a) aveva una concentrazione del 43%, quello dell’immagine (b) del 38%, il (c) del 40% e il (d) del 2.5%.

Il primo tentativo fatto (a) aveva una concentrazione di vanadio del 43%, il secondo (b) del 38%, il terzo del 40% ed infine l’ultimo (d) del 2.5%. Il fatto di essere andati così tanto oltre le

concentrazioni desiderate ha fatto pensare che probabilmente il vanadio viene “eroso” nel processo di sputtering molto più velocemente del target, quindi la relazione aree-concentrazioni non si poteva applicare.

Una volta individuata la configurazione di sputtering che forniva il livello di drogaggio desiderato si sono realizzati tre campioni in cui variava il tempo di deposizione e si sono effettuate su questi le misure di fotocorrente. I tempi di deposizione per questi vetrini sono di 24, 48, 96 minuti.

CAPITOLO 4: RISULTATI

4.1 Relazione spessore-tempo di deposizione

Prima di provare a drogare i campioni col vanadio è stato realizzato un vetrino di TiO_2 con un tempo di deposizione di 24 minuti. Ciò è stato fatto per cercare di capire meglio la relazione che sussiste tra tempo di deposizione e spessore risultante del campione; considerando anche il vetrino in questione insieme ad altri tre precedentemente sintetizzati, rispettivamente da 48, 96, 192 minuti si è ottenuta la relazione:

$$T = 3.2 \cdot t \quad 4.1$$

dove T è lo spessore del vetrino in nanometri, t è il tempo di deposizione in minuti e 3.2 nm/min è il coefficiente angolare della retta di regressione lineare dei quattro punti usati nel fit. L'errore associato alla pendenza della retta è di 0.3 nm/min.

Gli spessori dei campioni sono misurati attraverso un microscopio a scansione elettronica (SEM), dispositivo che utilizza un fascio di elettroni per "illuminare" il materiale ed attraverso questo fascio è possibile scansionare il materiale porzione per porzione. La misura di spessore viene fatta rompendo un angolo del campione e facendo in modo che il fascio di elettroni impatti su questa parte, ciò è possibile posizionando il vetrino di taglio rispetto al fascio. Queste misure di spessore possono contenere errori sistematici difficili da valutare e sono dovuti al fatto che la demarcazione tra substrato di ITO e il TiO_2 non sempre si riesce ad individuare in maniera chiara a causa dell'angolo di inclinazione del vetrino. In aggiunta la rottura dell'elettrodo, anche se su una piccola porzione, potrebbe compromettere l'adesione del TiO_2 al substrato.

Nelle misure di spessore eseguite su questi campioni si notano delle fluttuazioni che si discostano dalla retta indicata dalla 4.1. Questo fatto può essere attribuito o ad errori sperimentali o al fatto che le misure eseguite con il SEM non sono molto precise. Un'ulteriore spiegazione può essere che il porta-substrato, non essendo sottoposto a nessun potenziale, durante la fase di sputtering accumuli cariche parassite e queste danno luogo ad uno scalzamento degli atomi già depositati. Questo fenomeno è detto di re-sputtering.

Si suppone che la relazione spessore-tempo dei campioni trovata per i fotoanodi non drogati rimanga valida anche durante la sintesi di quelli drogati col vanadio.

4.2 Misura ciclovoltammetrica

Una ciclovoltammetria è una misura di corrente in funzione del potenziale applicato al campione. Lo scopo di queste misure è quello di individuare il potenziale a cui fare poi le misure di fotocorrente, infatti applicando un potenziale al campione si genera un movimento di cariche che, se consistente, potrebbe poi influire sulle misure di fotocorrente. Si cerca per l'appunto un potenziale diverso da zero ma al quale la corrente rimane nulla sia a quel potenziale che in un suo intorno.

Si riporta, in *Figura 4.1*, una misura ciclovoltammetrica del campione di TiO_2 drogato vanadio sputterato per 24 minuti con la tensione applicata che varia da -0.8 a 1.0 V, con step di 0.005 V, ed uno scan rate di 0.01 V/s. In *Figura 4.1* sono rappresentate le misure ciclovoltammetriche del campione in questione in condizioni di buio (linea nera), luce (linea rossa), con chopper attivato (linea verde) e la misura in condizioni di luce del fotoanodo da 24 minuti non drogato (linea gialla). Nel caso di misura con chopper questo ha una frequenza di 2 Hz e lo scan rate è di 0.1 V/s.

Come era previsto la misura di corrente in presenza di luce è maggiore di quella in condizione di buio e la misura chopperata dà valori che oscillano tra quelli di buio e quelli di luce con un piccolo offset.

Le misure di fotocorrente, sulle quali si sono calcolate le efficienze di conversione riportate nel prossimo paragrafo, sono state eseguite con un potenziale applicato di 0.6 V, dove la curva in condizioni di buio è orizzontale ed ha un valore molto prossimo allo zero.

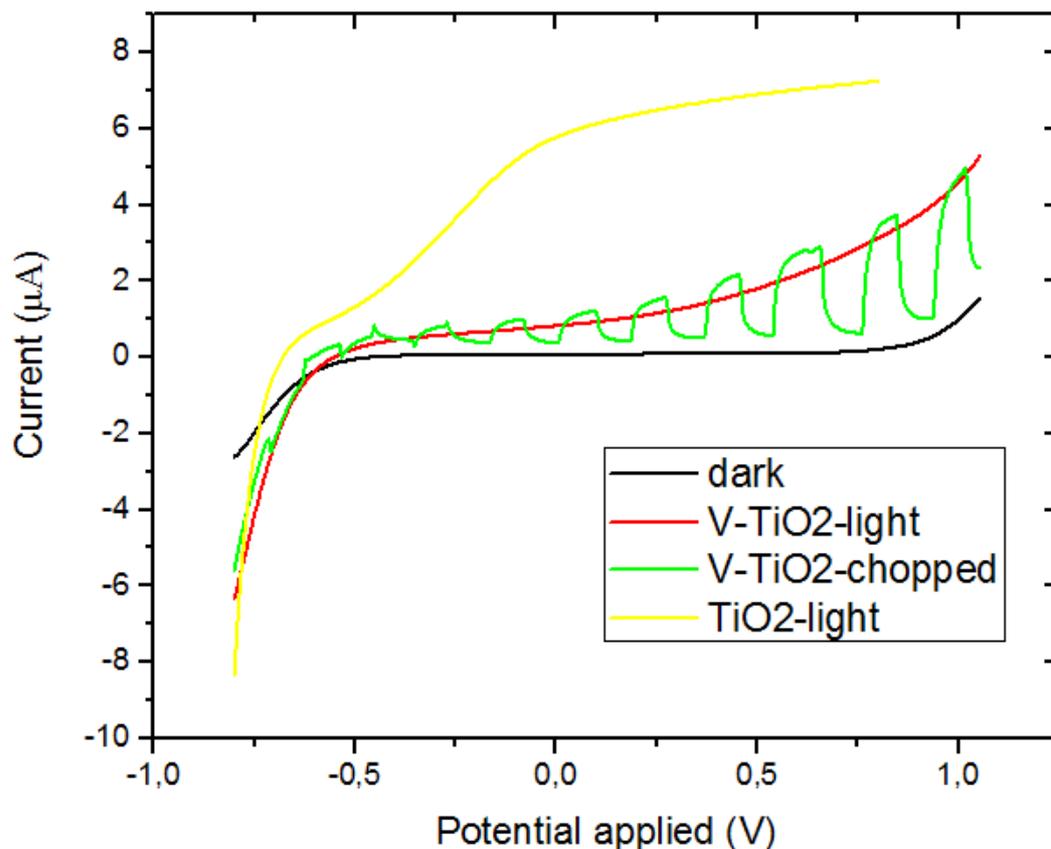


Figura 4.1: misure ciclovoltammetriche del campione di TiO_2 drogata V depositato per 24 minuti in condizione di buio (nero), luce (rosso), con chopper attivato (verde) e del campione di 24 minuti di TiO_2 puro in condizioni di luce (giallo).

4.3 Efficienza di conversione

In Figura 4.2 sono riportate le efficienze di conversione (IPCE) in percentuale in funzione della lunghezza d'onda dei campioni non drogati con tempi di deposizione di 24 (giallo), 48 (nero), 96 (rosso) minuti. In Figura 4.3 si rappresenta la stessa relazione con i campioni drogati e con i medesimi tempi di sputtering.

Osservando la Figura 4.2 si nota immediatamente che il campione da 48 minuti ha un'efficienza di conversione molto elevata e decisamente più grande rispetto ai campioni da 24 e 96 minuti, i quali hanno praticamente la stessa efficienza.

In Figura 4.3 si può vedere che il campione con l'efficienza di conversione più elevata è quello da 24 minuti che raggiunge valori in linea con quelli trovati in bibliografia, ovvero attorno al 7%. I vetrini da 48 e 96 minuti raggiungono IPCE davvero basse e sotto le aspettative.

Confrontando le *Figure 4.2* e *4.3* si nota immediatamente che i campioni drogati hanno un rendimento inferiore rispetto a quelli non drogati sia in generale che a parità di tempo di deposizione. Inoltre si può osservare che non si ha nemmeno un aumento di efficienza nel range della luce visibile, cosa che invece ci si aspettava.

Probabilmente non si sono ottenuti i risultati desiderati a causa del fatto che la presenza del vanadio incrementi notevolmente i centri di ricombinazione elettrone-lacuna abbassando così la fotocorrente. A favore di questa ipotesi si può fare l'osservazione che il campione più sottile (quello da 24 minuti) è quello più prestante anche perché contiene meno vanadio, quindi meno centri di ricombinazione. Si ha quindi un andamento inversamente proporzionale tra l'efficienza di conversione e il tempo di deposizione per i campioni drogati.

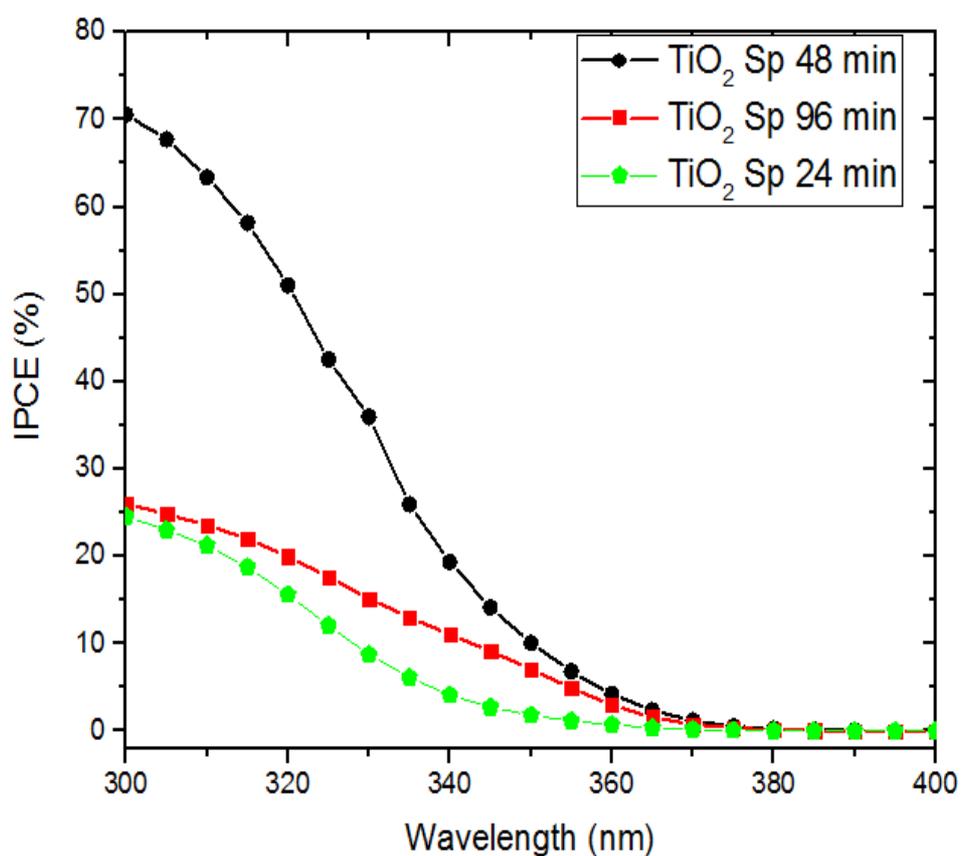


Figura 4.2: rappresentazione della IPCE in percentuale in funzione della lunghezza d'onda per campioni non drogati con tempo di deposizione di 24 (giallo), 48 (nero) e 96 (rosso) minuti.

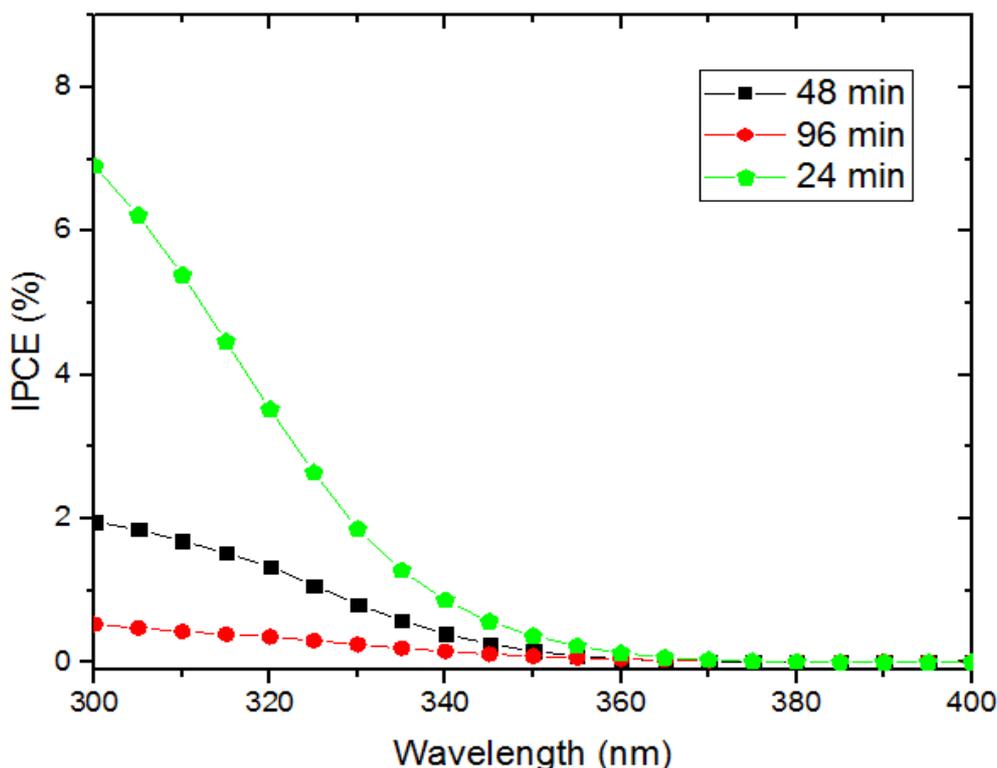


Figura 4.3: rappresentazione della IPCE in percentuale in funzione della lunghezza d'onda per campioni drogati con tempo di deposizione di 24 (verde), 48 (nero) e 96 (rosso) minuti.

4.4 Fotocorrente nel range del visibile

L'effetto di ampliamento del range di assorbimento verso le lunghezze d'onda del visibile si può vedere in *Figura 4.4* dove viene mostrata la fotocorrente indotta in funzione della lunghezza d'onda per i campioni drogati vanadio al 2% con tempi di deposizione di 24, 48 e 96 minuti, rispettivamente indicati coi colori verde, nero e rosso. Osservando questo grafico si vede una debole fotocorrente indotta tra i 400 ed i 500 nm di lunghezza d'onda che è del tutto assente in campioni di biossido di titanio puro.

La fotocorrente prodotta attorno (ed oltre) i 500 nm non è da considerare perché generata dalla seconda armonica uscente dal monocromatore.

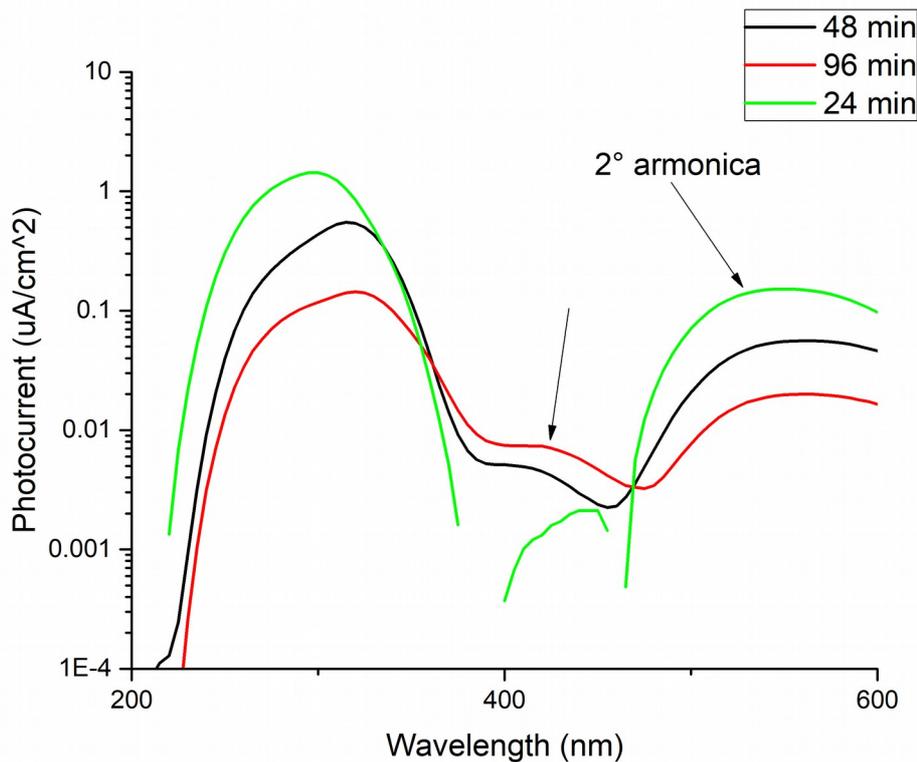


Figura 4.4: fotocorrente in funzione della lunghezza d'onda per i campioni di biossido di titanio drogato vanadio al 2% con tempi di deposizione di 24 (verde), 48 (nero) e 96 (rosso) minuti.

4.5 Diffrazione a raggi X (XRD)

In Figura 4.5 si possono vedere gli spettri della diffrazione a raggi X, per campioni di 96 minuti sia drogati vanadio che non, nello stesso grafico.

Osservando la Figura 4.5 si può osservare che i film di TiO_2 puro o con basso contenuto di vanadio (2%) cristallizzano nella fase anatasio e non si rivelano in essi picchi di Bragg attribuibili al rutilo. Il campione col 2% di vanadio sembra esibire una minor cristallinità; infatti, rispetto al campione puro, la larghezza a metà altezza dei picchi è maggiore, come visibile nel picco più intenso, e alcuni picchi ad angoli più alti (etichettati con la lettera A arancione nel campione puro) non sono visibili.

E' possibile che l'incorporazione di vanadio nel reticolo rallenti la cristallizzazione, che – ricordiamo- viene indotta mediante trattamento termico a 400 °C in ambiente ossidante. Questo potrebbe essere uno dei fattori responsabili della minore efficienza dei fotoanodi. Il campione con elevato contenuto di vanadio (40%) cristallizza in fase rutilo: in questo caso non sono stati rilevati picchi di Bragg della fase anatasio. E' ragionevole supporre che l'elevata concentrazione del

vanadio nel reticolo favorisca la formazione del rutilo. Inoltre sono visibili picchi poco intensi ascrivibili all'ossido di vanadio V_2O_5 .

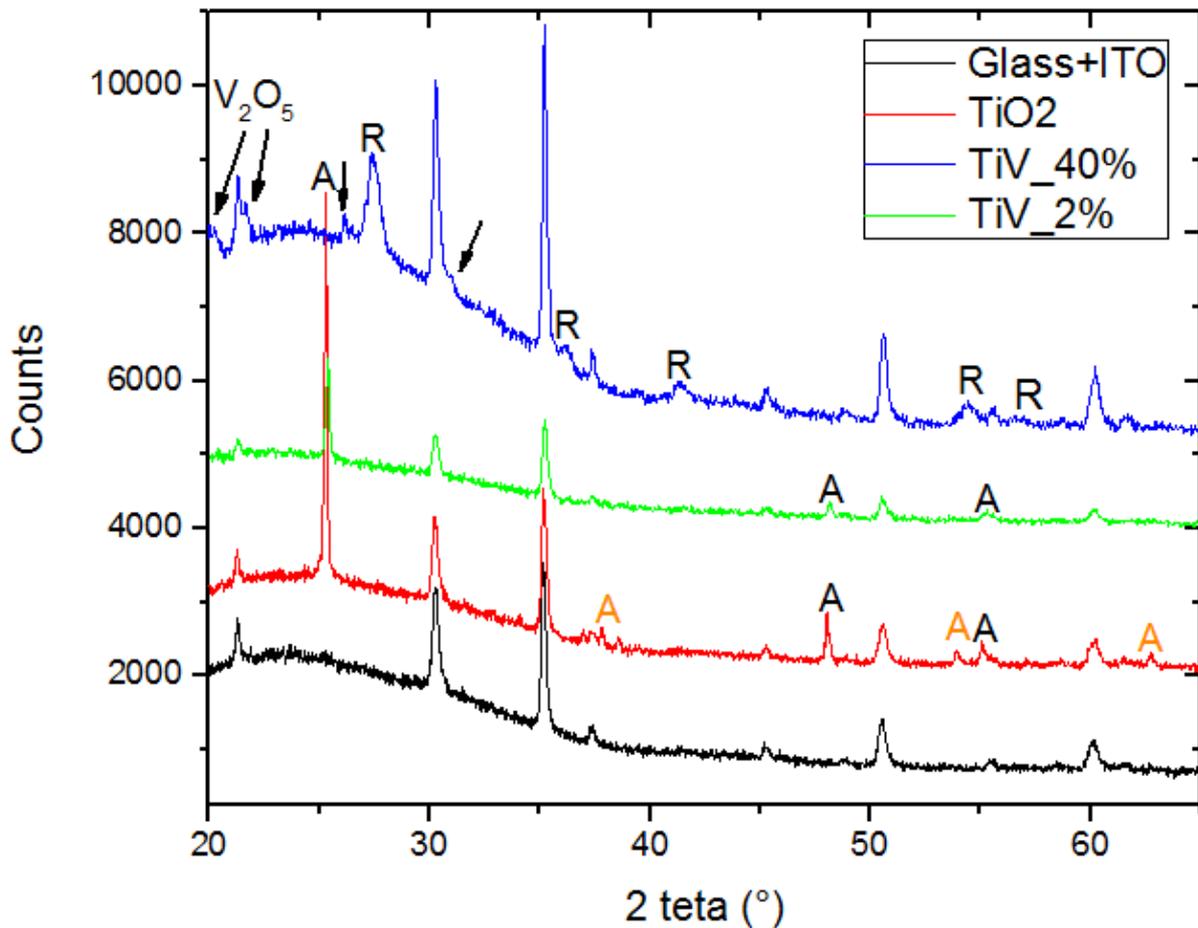


Figura 4.5: confronto tra gli spettri XRD per i campioni di TiO_2 puro (rosso), TiO_2 drogato vanadio al 2% (verde) e 40% (blu) con tempo di deposizione da 96 minuti e substrato con strato di ITO (nero). I vari picchi sono identificati dalle lettere: A (anatasio), R (rutilo) ed i picchi relativi all'ossido di vanadio (V_2O_5) sono identificati dalle frecce. Tutti i picchi non etichettati appartengono all'ITO sottostante.

Nella Tabella 1, riportata qui sotto, vengono riportati tutti i campioni con tempo di deposizione, spessore nominale e quantità di vanadio.

Campione	Tempo di deposizione (min)	Spessore nominale (nm)	% V
TiO ₂ _01	24	77	0
TiO ₂ _02	48	150	0
TiO ₂ _03	96	310	0
TiO ₂ _04	192	610	0
TiVO ₂ _01	96	310	43
TiVO ₂ _02	96	310	38
TiVO ₂ _03	96	310	40
TiVO ₂ _04	96	310	2.5
TiVO ₂ _05	48	150	2.5
TiVO ₂ _06	24	77	2.5

Tabella 1: riassunto di tutti i campioni considerati per questo lavoro con tempo di deposizione, spessore nominale (ottenuto con la 4.1) e percentuale di vanadio.

Nella Figura 4.4 si fa riferimento ai campioni TiO₂_03, TiVO₂_03 e TiVO₂_04.

CONCLUSIONI

Con lo scopo di aumentare il range di assorbimento verso le lunghezze d'onda del visibile, ovvero ottenere una maggiore IPCE verso i 400 nm, si sono drogati i campioni con atomi di vanadio. Questo materiale dovrebbe aggiungere livelli energetici interni al gap energetico del biossido di titanio: in questo modo mandando una radiazione con lunghezza d'onda nel visibile si fa passare un elettrone nella banda di valenza del vanadio alla banda di conduzione del titanio, ottenendo così dei portatori di carica che possono fare water splitting. Questi campioni drogati sono stati sintetizzati con successo attraverso la tecnica dello sputtering ricoprendo con del vanadio porzioni di target. Prima di ottenere le percentuali di vanadio desiderate (tra il 2 e il 4%) si sono fatti numerosi tentativi. Una volta raggiunte le concentrazioni volute sono stati sintetizzati tre campioni con tempi di deposizione di 24, 48, 96 minuti e attraverso un apparato strumentale progettato ad hoc si sono fatte le misure fotoelettrochimiche. Nell'articolo "*Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials*", [4], si afferma che in generale l'efficienza di conversione di film sottili di TiO₂ drogato vanadio si aggira tra il 7.1-7.9 % per luce simulata e 12% per luce diurna. Risultati prossimi a quelli riportati nel suddetto articolo, per luce simulata, sono stati ottenuti solo per il campione da 24 minuti, i due restanti hanno efficienze di conversione attorno al 2% e anche meno, probabilmente l'aumento dello spessore e la presenza del vanadio favoriscono maggiormente la ricombinazione.

Dal confronto tra i risultati riguardo i campioni drogati e non drogati si nota immediatamente la consistente differenza nella IPCE percentuale: i fotoanodi non drogati hanno un'efficienza di conversione decisamente migliore di quelli drogati al 2%.

Come si vede nella *Figura 4.4*, la presenza del vanadio nel reticolo, anche a basse percentuali, induce, seppur debolmente, photoelectrochemical water splitting nella regione di lunghezze d'onda compresa tra 400 e 500 nm, intervallo in cui il TiO₂ puro è completamente inattivo. Questo fatto è in accordo con quanto riscontrato con le nanoparticelle e pubblicato nell'articolo "*Applied Catalysis B: Environmental*" di G. Rossi et al., [8].

Dall'analisi XRD dei campioni si è notato che la concentrazione di vanadio influenza la cristallizzazione del biossido di titanio: per un fotoanodo di TiO₂ puro si ottiene di anatasio, questo è ancora vero per basse concentrazioni (2%) di vanadio però con un avvicinamento degli atomi del reticolo. Ad alte concentrazioni di drogante (40%) si forma del rutilo.

Bibliografia

- [1] Roel van de Krol, Michael Grätzel: *Photoelectro-chemical Hydrogen Production*, Springer, 2012.
- [2] Reichman, J.: *The current-voltage characteristic of semiconductor-electrolyte junction photovoltaic cell*. Appl. Phys. Lett. **36**, 574-577, 1980.
- [3] Fujishima, A., Honda, K.: *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature **238**, 37-38, 1972.
- [4] Schneider et al.: *Understanding TiO₂ Photocatalysis Mechanisms and Materials*, Chemical Reviews, **114**, 9919, 2014.
- [5] Seah, M. P.; Nunney, T. S. *Sputtering yields of compounds using argon ions*. J. Phys. D Appl. Phys. J. Phys. D Appl. Phys **2530**, 43.
- [6] Mahan, J. E. *Physical vapor deposition of thin films*; Wiley, 2000.
- [7] Vossen, J. L.; Kern, W. *Thin film processes II*; Academic Press, 1991.
- [8] G. Rossi et al.: *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, **237**, 603, 2018