

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Fisica

Dipartimento di Fisica e Astronomia

# Crescita di nanoparticelle in flusso di gas inerte

Relatore:  
Dott. Luca Pasquini

Candidato:  
Di Cintio Valeria

---

Sessione II  
Anno Accademico 2012-2013



*Ai miei genitori*



## Abstract

Lo scopo della seguente tesi è quello di illustrare la disposizione dei campioni di sistemi binari  $Mg-Pd$  e di deposizioni singole di  $Ti$ , nell'ambito di due progetti di ricerca, l'SSHS, *Solide State Hydrogen Storage* nell'ambito dell'Azione COST, e la produzione di titania ( $TiO_2$ ) per la fotocatalisi, sintetizzati in differenti reggimi di flusso di gas d'He, realizzando la crescita con il metodo IGC.

Sono state illustrate le nuove proprietà e i metodi di formazione dei materiali nanostrutturati, per poi passare alla descrizione dell'apparato dove sono stati prodotti i campioni, con la conseguente spiegazione della progettazione del controllore di flusso dei sistemi di alimentazione e interfacciamento di quest'ultimo.

Dopo un'accurata analisi al microscopio elettronico, è stata descritta la morfologia dei campioni a due diversi reggimi di flusso di gas He, per i campioni di  $Mg-Pd$  non sono state apprezzate differenze al variare del flusso, per il  $Ti$ , invece, si può notare una variazione morfologica legata alle dimensioni.



# Indice

<b>1</b>	<b>La produzione di nanoparticelle</b>	<b>11</b>
1.1	Materiali nanostrutturati . . . . .	11
1.2	Metodi fisici per la crescita di nanostrutture . . . . .	14
1.3	Analisi granulometrica dei campioni . . . . .	19
<b>2</b>	<b>Apparato sperimentale</b>	<b>23</b>
2.1	Funzionamento generale dell'apparato . . . . .	23
2.2	Progettazione e interfacciamento del controllore di flusso . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Analisi dei campioni</b>	<b>31</b>
3.1	Inserimento in ambito di ricerca . . . . .	31
3.2	SEM . . . . .	32
3.3	I campioni . . . . .	34
3.3.1	<i>Mg-Pd</i> . . . . .	34
3.3.2	<i>Ti</i> . . . . .	37





## Introduzione

Lo scopo della seguente tesi è quello di illustrare la disposizione dei campioni di sistemi binari  $Mg-Pd$  e di deposizioni singole di  $Ti$ , nell'ambito di due progetti di ricerca, l'SSHS, *Solid State Hydrogen Storage* nell'ambito dell'Azione COST NANOSTHYS, Nanostructured Materials for Solid-state Hydrogen Storage, e la produzione di titania ( $TiO_2$ ) per la fotocatalisi, sintetizzati in differenti regimi di flusso di gas d'He, realizzando la crescita con il metodo IGC.

Nel primo capitolo si introducono i materiali nanostrutturati con le loro proprietà che ne caratterizzano la morfologia e le applicazioni. Vengono illustrati, inoltre, i metodi di crescita in *self assembly* e *IGC*, *inert gas condensation*, analizzando, successivamente, da un punto di vista statistico le distribuzioni delle particelle sulla superficie dei campioni in base alle dimensioni medie.

Nel secondo capitolo è stato illustrato l'apparato sperimentale in ogni sua parte ed è stato descritto in maniera più approfondita, dal punto di vista progettuale-meccanico e di interfacciamento, il funzionamento del controllore di flusso, applicato alla camera di evaporazione per permettere un maggior controllo dei parametri sperimentali.

Il terzo, ed ultimo capitolo, è stato dedicato alla descrizione dei progetti di ricerca in cui si inserisce il lavoro di perfezionamento dell'apparato IGC, alla descrizione del microscopio tramite il quale sono state analizzate le morfologie dei campioni ed infine sono state tratte le conclusioni su ciò che si è potuto osservare nei campioni.



# Capitolo 1

## La produzione di nanoparticelle

### 1.1 Materiali nanostrutturati

La maggior parte delle proprietà dei solidi dipendono dalla microstruttura dei materiali, dalla disposizione degli atomi, dalla forma e dalla dimensionalità delle strutture che lo compongono. In molti casi ad una proprietà fisica è associata una lunghezza caratteristica. Queste possono dipendere da grandezze quali la temperatura o il campo magnetico applicato e, nella maggior parte dei casi sono molto minori delle grandezze geometriche che identificano la microstruttura del materiale. Possiamo quindi concludere che la microstruttura, entro distanze confrontabili con la distanza caratteristica, non si modifica.

È possibile, però sintetizzare materiali con microstrutture con lunghezze di scala inferiori a 100 nm, comunemente chiamati materiali nanostrutturati.

Le nanostrutture sono composte da aggregati di materia, cluster, che raggruppano fino ad un centinaio di atomi con diametro unitario compreso tra 1 nm e 200 nm.

Queste unità hanno nuove proprietà elettriche, ottiche, chimiche e magnetiche indotte da tre caratteristiche del sistema nanometrico generato: la ridotta dimensione lineare  $L$  (lunghezza di confinamento), la superficie  $S$  e le dimensionalità  $d$ , con valore 3 nel caso di strutture massive, valori  $d = 2, 1, 0$  nel caso di nanofilm, nanofili o nanodot.

Al variare delle dimensioni delle nanostrutture la lunghezza di scala,  $\rho_c$ , è strettamente legata alla risposta del sistema rispetto alle sollecitazioni a cui viene sottoposto. Possiamo quindi affermare che c'è una mutua interazione tra  $\rho_c$  e  $L$  che determina le proprietà dei nanomateriali.

Ci si aspettano, di conseguenza, nuove proprietà nel momento in cui la lunghezza  $L$  assume valori confrontabili con la lunghezza di scala intrinseca, soddisfacendo l'equazione di mesoscopicità.

$$L \approx \rho_c \quad (1.1)$$

L'applicabilità dell'equazione (1.1) a temperatura ambiente è ulteriormente legata ad una condizione sull'energia di confinamento

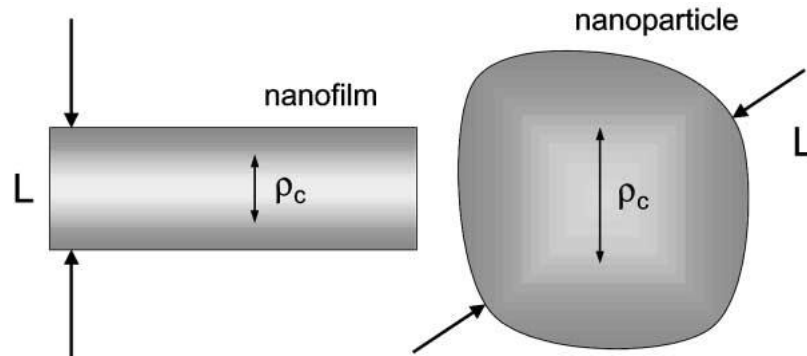


Figura 1.1: Esempio di condizioni di mesoscopicità in nanosistemi

$$\Delta E_{conf} \geq k_B \cdot T \quad (1.2)$$

Nel caso dei magneti a multistrato un fenomeno di confinamento si evidenzia quando il raggio di interazione  $r_{int}$  è comparabile con  $L$ , diventa, quindi, possibile apprezzare un forte accoppiamento magnetico negli interstrati.

Un altro fenomeno, conseguenza del confinamento, è legato alla comparabilità della lunghezza d'onda di de Broglie,  $\lambda_{dB}$ . Gli elettroni con  $\lambda_{dB} \approx L$  in seguito ad una eccitazione nel nanomateriale passano al livello energetico

successivo, con un salto legato all'energia di confinamento.

$$\Delta E_{conf} = \frac{3h^2}{8 \cdot m \cdot L} \quad (1.3)$$

dove  $m$  è la massa dell'elettrone e  $h$  la costante di Planck.

I nanocristalli di materiali semiconduttori possiedono una struttura elettronica con livelli energetici discreti, intermedia tra quella degli atomi e quella dei solidi, dovuta al fatto che gli elettroni sono spazialmente confinati su scala nanometrica nelle tre dimensioni.

Poichè la posizione relativa dei livelli energetici cambia in funzione della dimensione e della forma del nanocristallo, è possibile ottenere nanomateriali con proprietà ottiche ed elettroniche diverse, modificando opportunamente la procedura di preparazione.

Queste proprietà rendono i nanocristalli semiconduttori molto adeguati per possibili applicazioni in dispositivi optoelettronici come ad esempio i laser.

Nel caso di dispositivi laser si gioca sulla ricombinazione degli elettroni nella banda di conduzione con le lacune nella banda di valenza, questi causano l'emissione di un fotone con energia pari all'ampiezza del gap.

Nelle nanostrutture a semiconduttore sono mostrati effetti di quantizzazione nei pozzi quantici, queste strutture sono costituite da un sottile spessore di semiconduttore con un gap energetico relativamente piccolo. Le differenze di livello delle bande di conduzione e di valenza rappresentano le barriere di potenziale per elettroni e lacune.

Il semiconduttore a gap minore costituisce il fondo della buca quantica, il materiale a gap maggiore la barriera di potenziale. Se il materiale a gap minore è sufficientemente sottile (ha dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda di de Broglie) si ottiene la quantizzazione dei livelli energetici.

Quest'ultima causa un incremento dell'energia dei fotoni emessi e, dagli studi effettuati, emerge che più piccola è la nanostruttura più sono energetici i fotoni.

Un'altra importante proprietà ottica è legata alla risonanza plasmonica di superficie. Questa avviene tramite eccitazione di un plasmone (una qua-

siparticella risultante dalla quantizzazione delle oscillazioni di plasma) per mezzo della luce.

I plasmoni di superficie sono onde elettromagnetiche che si propagano in direzione parallela all'interfaccia metallo/semiconduttore o metallo/vuoto.

Quando l'onda è al limite del metallo e del mezzo esterno (semiconduttore o vuoto) le oscillazioni diventano molto sensibili a qualunque cambiamento di superficie come, ad esempio, l'adsorbimento di molecole. Questo fenomeno è alla base delle strumentazioni per la misurazione dell'adsorbimento di materiale sulla superficie di nanoparticelle metalliche.

## 1.2 Metodi fisici per la crescita di nanostrutture

Le tecniche fisiche di crescita delle nanostrutture più adoperate sono il self assembly method, o crescita atomo per atomo, e il gas-phase cluster synthesis, sintesi in fase gassosa.

Negli anni settanta e ottanta del novecento le strutture di semiconduttori a dimensioni ridotte erano generalmente prodotte per epitassia, tramite deposizione di film sottili di materiale cristallino su substrato massivo, cristallino anch'esso, che indirizza la crescita di tali epistrati, determinandone la struttura.

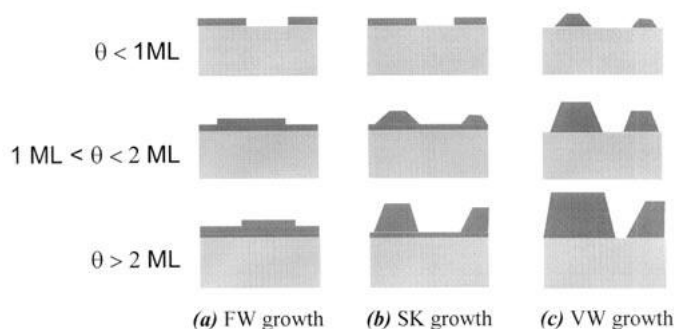


Figura 1.2: (a) Frank-van der Merwe, crescita con completamento di un film e successiva sovrapposizione del secondo; (b) Stranski-Krastanov, crescita con modello ad isola legata; (c) Vollmer-Weber, crescita con modello ad isola.

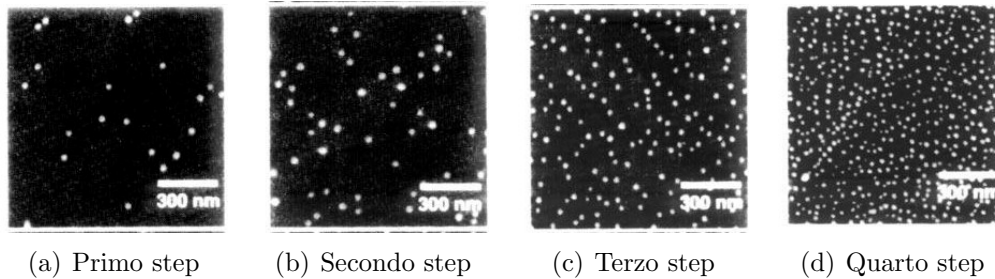


Figura 1.3: Esempio di crescita di nanoparticelle. Immagini ottenute con AFM (Microscopio a forza atomica)[1]

Le strutture autoassemblate si collocano adottando una geometria con minor dispendio energetico, dal punto di vista termodinamico, e trovando la migliore combinazione di interazioni tra le subunità. Inoltre queste strutture sono termodinamicamente più stabili delle strutture singole, hanno perciò una tendenza generale ad essere prive di difetti.

Nel processo *gas-phase synthesis* le nanostrutture sono formate in fase gassosa prima di essere depositate su un substrato solido.

I primi esperimenti per la produzione di nanostrutture con questa tecnica furono compiuti da Pfund, che, ottene nanoparticelle di bismuto, facendolo evaporare da un filo di tungsteno, a bassa pressione. Queste erano sintetizzate nella zona più fredda dell'apparato sperimentale, dove erano raccolte per termoforesi.

Successivamente, negli anni settanta, Yatsuya, Kasukabe e Uyeda sintetizzarono nanoparticelle di alluminio facendolo fondere e poi evaporare in un gas d'elio.

Le analisi sperimentali evidenziarono che le dimensioni delle particelle crescevano in relazione all'aumento della pressione del gas, della temperatura di evaporazione e del tempo di permanenza all'interno della camera di sintesi. Queste osservazioni furono confermate da Granqvist e da Buhrman, per particelle di altri metalli.

Per ottimizzare la qualità dei campioni prodotti è infatti necessario monitorare i parametri di temperatura e pressione, tramite termocoppie e sensori di pressione, mantenendo quest'ultima pressochè costante all'interno della camera, per la durata dell'esperimento.

La temperatura interna, invece, non è costante ed uniforme in tutto l'apparato, il valore massimo è registrato nei pressi del crogiolo per la fusione, il minimo nel punto di raccolta dei campioni.

Talvolta il raffreddamento della zona di raccolta viene forzato con l'utilizzo di azoto liquido. Questa tecnica viene sfruttata per la raccolta di polveri su una piastra o un cilindro rotante.

Se consideriamo il processo IGC, inert gas condensation, gli atomi metallici diffusi dalla sorgente perdono rapidamente energia a causa delle collisioni con gli atomi del gas circostante. Un raffreddamento efficace produce una locale super saturazione del vapore metallico che determina una nucleazione omogenea.

Prendiamo l'espressione dell'energia libera di Gibbs

$$G = H - TS \quad (1.4)$$

Dobbiamo allora considerare un termine energetico  $\Delta\mu$ , potenziale chimico. Ipotizziamo un sistema in equilibrio, composto da un solido e una parte di gas, ad una pressione  $P_H$  e temperatura  $T_H$ . Facciamo variare la temperatura portandola ad un valore  $T_L$ . In un primo istante la pressione rimarrà sul valore  $P_H$ , poi in seguito ad un'isoterma la pressione si porterà ad un valore  $P_L$  per ottenere nuovamente una condizione di equilibrio.

$$\Delta\mu = \int_{P_L}^{P_H} V dP = R \cdot T \int_{P_L}^{P_H} \frac{1}{P} dP = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_{LT}}{P_{HT}}\right) \quad (1.5)$$

Da ciò è possibile ricavare l'espressione per la variazione di energia libera in funzione della superficie e del volume, causata dalla variazione di temperatura, approssimando le particelle con delle sfere.

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \rho RT \cdot \ln\left(\frac{P_{LT}}{P_{HT}}\right) + 4\pi r^2 \xi \quad (1.6)$$



$\xi$  è il valore dell'energia libera per unità di superficie e  $\rho$  la densità di particelle per unità di volume.

Massimizzando l'espressione di  $\Delta G$  rispetto al raggio si ottiene il valore  $x_{crit}$  critico, che rappresenta il valore massimo del raggio che si può ottenere per le particelle.

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 4\pi r^2 \rho RT \cdot \ln\left(\frac{P_{LT}}{P_{HT}}\right) + 8\pi r \xi \quad (1.7)$$

$$x_{crit} = 2\xi[\rho RT \cdot \ln\left(\frac{P_{LT}}{P_{HT}}\right)]^{-1} \quad (1.8)$$

Il valore del raggio critico precipita con l'aumento della variazione di temperatura come riportato in figura.

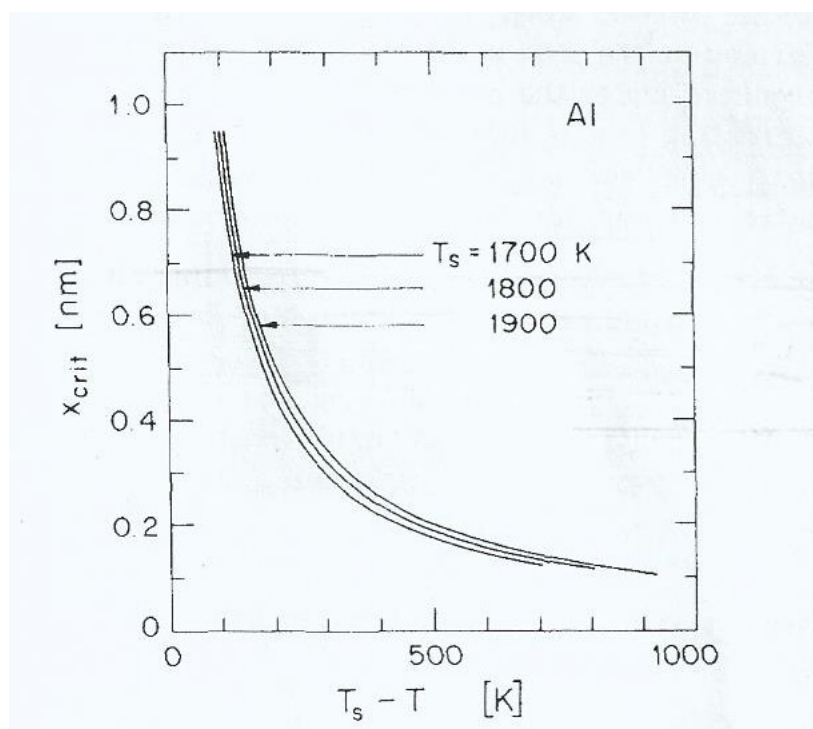


Figura 1.4: Grafico dell'andamento della  $x_{crit}$ , per l'alluminio, in funzione della variazione di temperatura  $T_H - T_L$  ( $T_S - T$  in figura) [2]

All'inizio degli anni novanta Andres e Siegel proposero l'utilizzo di un flusso forzato di gas nel processo IGC, per produrre una quantità maggiore di nanoparticelle. Questo metodo fu inizialmente applicato per la sintesi del rame e del palladio.

Introducendo un flusso continuo di gas all'interno della camera, le particelle, forzate da moti convettivi, avevano una concentrazione ridotta e dimensioni minori.

La camera di evaporazione fu ancora raffinata inserendo una bocchetta direttrice per il gas, che permetteva una miglior controllabilità della gasdinamica dell'apparato e una maggior raffinatezza dell'esperimento.

Per la produzione di nanoparticelle tramite il processo IGC si utilizza una camera in regime di alto vuoto.

Una vaschetta contenente la sostanza da sintetizzare viene scaldata per effetto Joule al fine di portare il materiale ad una temperatura in cui la sua tensione di vapore saturo sia sufficientemente elevata. Questo generalmente comporta la fusione, anche se ci sono casi, quali il Cr e il Mg, in cui il processo avviene per sublimazione.

Durante entrambe le fasi è presente un flusso continuo di gas inerte orientato verso la vaschetta. Il gas genera moti convettivi e permette al materiale evaporato di depositarsi nelle zone di raccolta.

Terminato il processo di evaporazione si lasciano riposare i campioni all'interno della camera, riportata in vuoto.

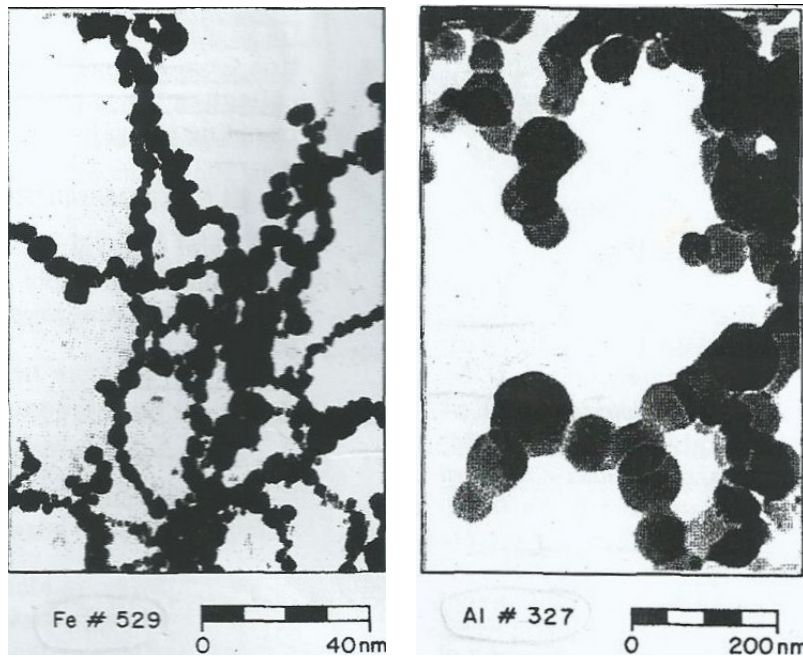
A questo punto sarà possibile aprire la camera e prelevare i campioni da analizzare.

Per la raccolta dei campioni sono adoperati vetrini o substrati, di materiale diverso da quello evaporato, sui quali vengono fatti aderire i prodotti della sintesi. Nella maggior parte dei casi vengono utilizzati substrati di silicio o vetro.

In altri casi le nanoparticelle vengono raccolte sotto forma di polveri.

Durante l'evaporazione aderiscono su una piastra o su un cilindro rotante, posti nella camera di sintesi, raffreddati da un flusso continuo di azoto liquido.

Terminata l'evaporazione, si porta la camera in equilibrio termico con l'am-



(a) Esempio di nanostrutture di ferro  
(b) Esempio di nanostrutture di alluminio

Figura 1.5: Immagini di nanostrutture prodotte con il metodo IGC [2]

biente circostante, si raccolgono le polveri grattate dalla superficie e infine si compattano, ottenendo una pastiglia nanocristallina.

### 1.3 Analisi granulometrica dei campioni

L'analisi dei campioni può avvenire tramite il microscopio a effetto tunnel (STM), il microscopio a forza atomica (AFM) o il microscopio elettronico a scansione (SEM) o trasmissione (TEM).

Dall'analisi granulometrica dei campioni emerge che, se sufficientemente piccole, il logaritmo del volume delle particelle segue una distribuzione gaussiana.

Per le particelle sferiche si può scrivere l'equazione

$$f_{LN}(x) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})\ln\sigma} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln\bar{x})^2}{2\ln^2\sigma}\right) \quad (1.9)$$

dove  $f_{LN}(x)$  rappresenta la distribuzione normale logaritmica,  $x$  il diametro delle particelle,  $\bar{x}$  la mediana statistica e  $\sigma$  la deviazione standard.

L'equazione (1.9) è valida per volumi aventi forma

$$V = ax^b \quad (1.10)$$

con  $a$  e  $b$  costanti specifiche della struttura delle particelle.

Dall'equazione (1.9) si può scrivere quella relativa al numero totale di particelle aventi diametro inferiore ad un certo valore  $x$

$$F_{LN}(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \frac{\ln \frac{x}{\bar{x}}}{\sqrt{2} \ln \sigma} \quad (1.11)$$

Il valore di  $x$ , che rappresenta il valore massimo consentito per il calcolo dell'equazione (1.11), viene restituito dalla funzione degli errori di Gauss

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (1.12)$$

Dall'equazione (1.11), legata alla misura del diametro, è più semplice ricavare i valori di  $\bar{x}$  e  $\sigma$  che caratterizzano la funzione di distribuzione normale logaritmica.

Un esempio del grafico della distribuzione, che si potrebbe ottenere per l'alluminio, è riportato nel seguente grafico.

I cerchi pieni e i quadrati, in figura (1.6), rappresentano i campioni di due sintetizzazioni, mentre i triangoli indicano, per i campioni individuati dai quadrati, le particelle, raccolte al centro della piastra di raffreddamento, con dimensioni minori rispetto alla media.

Nel caso del palladio, invece, il diametro medio delle particelle elementari si agira in un intervallo compreso tra 12 nm e 16 nm e deviazione standard approssimativamente 1.7-1.9.

I moti convettivi, dovuti all'utilizzo di gas inerte permettono la formazione di un'ampia zona di raccolta delle particelle, generando la distribuzione precedentemente descritta.

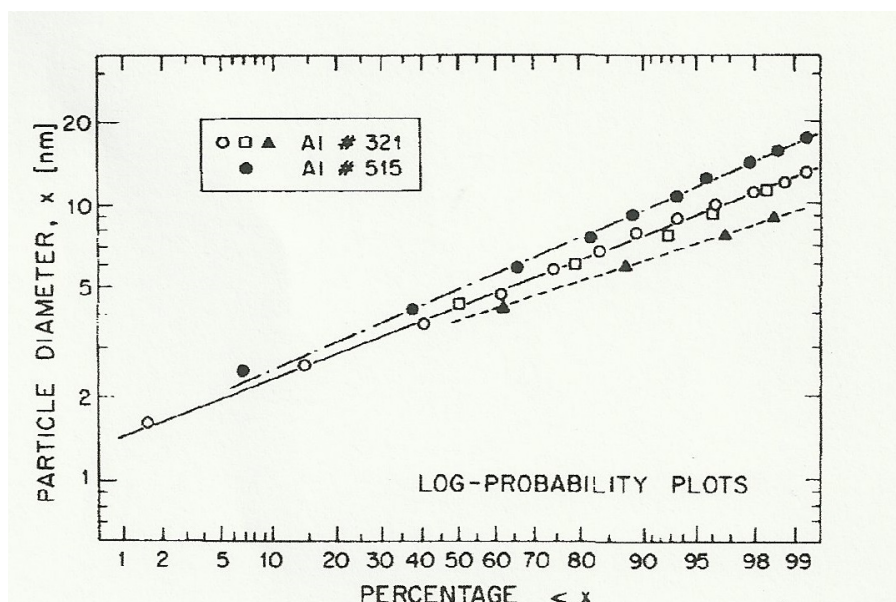


Figura 1.6: Grafico esemplificativo per l'alluminio [2]



# Capitolo 2

## Apparato sperimentale

### 2.1 Funzionamento generale dell'apparato

L'apparato per la crescita di nanoparticelle con il metodo IGC è composto da una camera cilindrica posta in condizioni di ultra alto vuoto ( $10^{-7}$  Torr), prodotto per mezzo di due pompe aspiratrici, una turbo molecolare e una rotativa. Durante il processo di messa in vuoto uno spettrometro di massa, collegato con l'interno della camera, restituisce le percentuali dei gas residui. All'interno della camera vi sono due coppie di elettrodi a cui sono fissate due vaschette dove viene posizionato il materiale da evaporare. Durante la crescita, può essere adoperata una sola vaschetta, per deposizione di singoli strati, o entrambe, per la produzione di strati binari. Per il sistema di raffreddamento degli elettrodi, che raggiungono valori di corrente fino a 350 A circa per permettere al materiale di fondere ed evaporare, viene sfruttato un circuito d'acqua corrente.

Dietro le vaschette, per poter diffondere le particelle evaporate in maniera omogenea, è posizionata la bocchetta direttrice del gas inerte, a forma di tronco di cono rovesciato. Questa è collegata ad un controllore di flusso, che, interfacciato al computer, permette di monitorare il gas in ingresso nella camera e di impostare il flusso in base alle esigenze. Nel corso degli esperimenti è stato infatti adoperato un flusso alto (65 mln/min) o un flusso basso di gas d'elio (7 mln/min).



Figura 2.1: Controllore di flusso posizionato sull'apparato

Di fronte alle vaschette, a circa 20 cm, è posizionato un cilindro ancorato al coperchio di chiusura della camera, che, quando coinvolto nell'esperienza per la raccolta di polveri, può essere azionato, mettendolo in rotazione, tramite un motore situato all'esterno della camera. Sul lato sinistro è situata una lamina per mezzo della quale vengono grattate le polveri.

Ciò che viene grattato dal cilindro è convogliato, tramite un imbuto, in una coppetta posizionata sotto, limitando così un'eccessiva dispersione delle polveri nella camera.

Tramite un braccio mobile la coppetta viene fatta arretrare verso una seconda camera, in regime di vuoto anch'essa, dove è stata precedentemente posizionata una provetta per la raccolta delle polveri.

Se viene prodotta una crescita su vetrini o substrati, per mezzo di una struttura a L è possibile fissare, sul cilindro, una piastra di sostegno per i porta campioni, rimovibile in caso di necessità.

In prossimità della zona di raccolta è inoltre posizionato il sensore di una bilancia di precisione a cristallo di quarzo risonante che, impostati i parametri del materiale, restituisce il valore medio dello spessore del materiale depositato.

Dopo aver posizionato il materiale da evaporare nella vaschetta si procede alla chiusura della camera e all'accensione delle turbine per portare l'apparato





(a) Immagine della bocchetta direttrice del gas e delle vaschette ancorate agli elettrodi



(b) Immagine della bilancia posizionata sulla piastra per l'applicazione dei porta campioni

Figura 2.2: Parti interne della camera

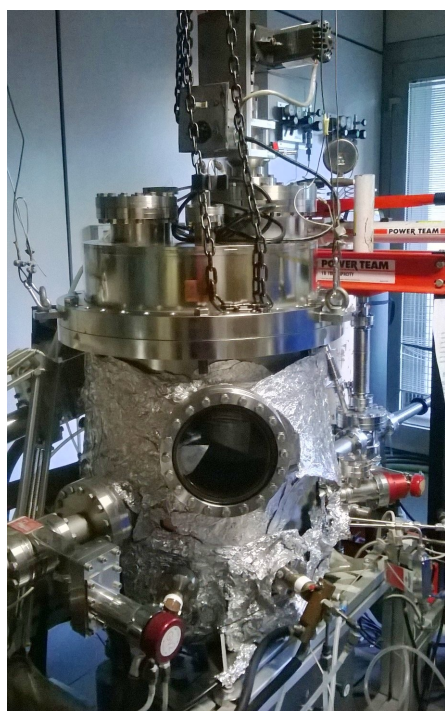
ad una pressione dell'ordine di  $10^{-7}$  Torr circa. Raggiunto il vuoto necessario, si imposta il flusso di elio, e raggiunta la pressione desiderata, si regola una valvola di evaporazione che collega a rotativa alla camera per bilanciare il flusso e mantenere la pressione costante.

Si accende l'alimentatore in corrente continua che fa circolare corrente nel crogiolo (prendiamo il caso in cui si evapora un singolo elemento) e si porta la corrente, lentamente, sui valori di evaporazione dei materiali.

A questo punto per mezzo della bilancia, situata all'interno della camera, si monitora la crescita dello strato di nanoparticelle e, una volta ottenuto uno spessore sufficiente, si porta la corrente in maniera graduale ad un valore nullo.

Terminata l'evaporazione si apre nuovamente, al massimo, la rotativa e si porta la camera ad una pressione di  $10^{-2}$  Torr, si apre poi la turbo e si porta la camera a  $10^{-7}$  Torr circa. Si lascia la camera a riposo in vuoto statico ( $10^{-6}$  Torr) per qualche ora e successivamente si fa entrare ossigeno, per circa un ora, ad una pressione di 2 Torr.

Ultimato questo processo si fa entrare lentamente aria nella camera e, una



(a) Immagine dell'apparato



(b) Immagine dell'apparato in funzione

Figura 2.3: Camera per produzione di nanoparticelle in processo IGC

volta raggiunta una pressione interna pari a quella esterna, si rimuove il coperchio e si prelevano i campioni da analizzare.

## 2.2 Progettazione e interfacciamento del controllore di flusso

Il controllore di flusso, per componenti in stato gassoso, che è stato scelto per raffinare l'apparato sperimentale, è un *EL-FLOW select Bronkhorst Hi-tec Modello F201CV-200-BBD-22-V*, con sigilli metallo-metallo.

Questo dispositivo permette una misurazione accurata per flussi di gas da 700 bar in su, a seconda delle caratteristiche del gas, ed è idoneo per l'utilizzo esclusivo in ambienti interni, in quanto è stato progettato per operare in ambienti asciutti. La p.c.board, scheda di comunicazione tra il sensore e il

## 2.2. PROGETTAZIONE E INTERFACCIAMENTO DEL CONTROLLORE DI FLUSSO 27

computer, è posizionato dentro una copertura di plastica ricoperta in metallo. Per le connessioni elettriche il dispositivo è dotato di una connessione a porta seriale D-sub 9 pin maschio.

Il sensore di flusso sfrutta gli scambi di calore tramite la percezione di un  $\Delta T$  lungo una sezione di un capillare riscaldato. Una parte del flusso viene forzato attraverso il capillare tramite un flusso laminare verso uno a valore maggiore generando una  $\Delta p$ . La  $\Delta T$  percepita dal sensore di temperatura rispetto al flusso inferiore e a quello forzato, dipende dalla quantità di calore assorbito dal gas.

La funzione che ci permette di convertire il valore del flusso del gas in un segnale elettrico, per poter gestire i parametri tramite un interfacciamento è descritta dalla seguente equazione

$$V_{signal} = K \cdot c_p \cdot \phi_m \quad (2.1)$$

$V_{signal}$  rappresenta il valore del segnale in output,  $c_p$  il calore specifico,  $\phi_m$  il flusso di massa e  $K$  è un fattore costante.

I sensori di temperatura fanno parte di un circuito a ponte e il valore di equilibrio è linearizzato e amplificato fino al segnale desiderato.

La formula (2.1) può essere riportata anche in funzione del flusso di volume e diventa

$$V_{signal} = K \cdot c_p \cdot \rho \cdot \phi_V \quad (2.2)$$

con  $\rho$  che rappresenta la densità.

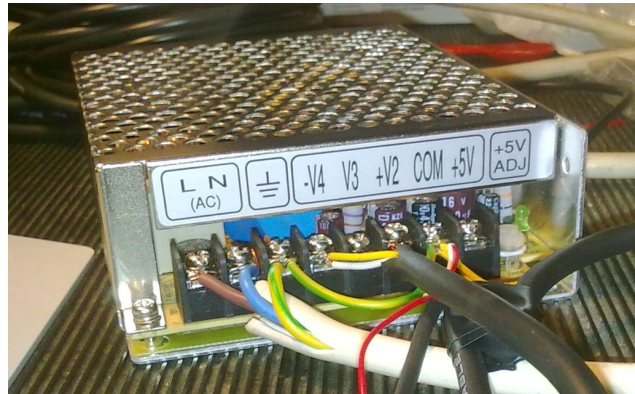
Nel momento in cui il calore specifico e la densità del gas da misurare cambiano, il segnale deve essere corretto tramite un fattore di conversione

$$C = \frac{c_{p1} \cdot \rho_1}{c_{p2} \cdot \rho_2} \quad (2.3)$$

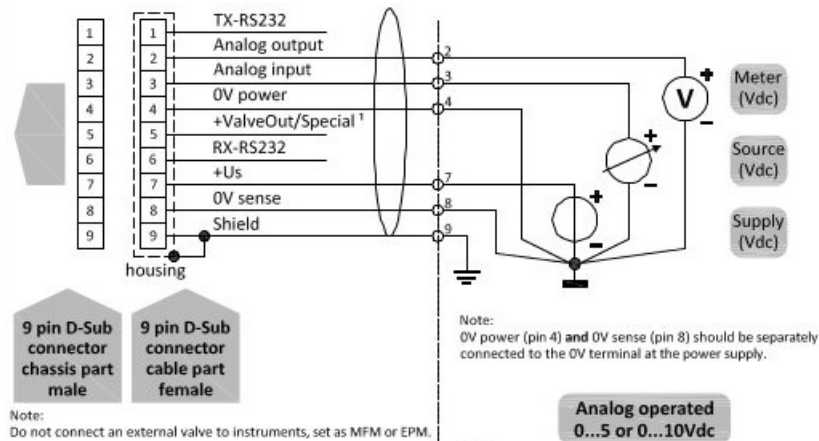
dove  $c_{pn}$  rappresenta il calore specifico,  $\rho_n$  la densità in condizioni normali. Il pedice 1 indica i valori del gas di calibrazione dello strumento, il pedice 2,

invece, indica quelli del gas da misurare.

Il controllore di flusso sfrutta un sistema di comunicazione tramite una connessione RS232 a cui vengono collegate sia l'alimentazione che il sistema di comunicazione input-output del segnale.



(a) Immagine dell'alimentatore



(b) Schema delle connessioni tra D-Sub 9 pin, scheda e alimentazione

Figura 2.4: Schema e dettaglio dell'alimentatore [7]

Sono messe in comunicazione sei delle nove uscite del 9 pin D-Sub, il pin due viene adoperato per l'Analog Output del controllore, che restituisce alla scheda *NI MyDAQ*, adoperata come interfaccia, l'input del dato trasmesso. Il pin tre è collegato all'Analog Input del controllore, che di conseguenza sarà il comando di output inviato dalla scheda.

Il quarto pin è connesso sia alla comune dell'alimentatore (cortocircuitata

## 2.2. PROGETTAZIONE E INTERFACCIAMENTO DEL CONTROLLORE DI FLUSSO29

con la terra) che allo 0 V Power, il settimo al polo positivo dell'alimentatore (+15 V) e al +US, l'ottavo, così come il quarto, passa per la comune, esce e corrisponde allo 0 V sense, infine il nono, lo Shield, è connesso con la terra. Il pin uno, TX-RS232, cinque, +ValveOut/Special, e sei, RX-RS232, sono lasciati privi di collegamenti.

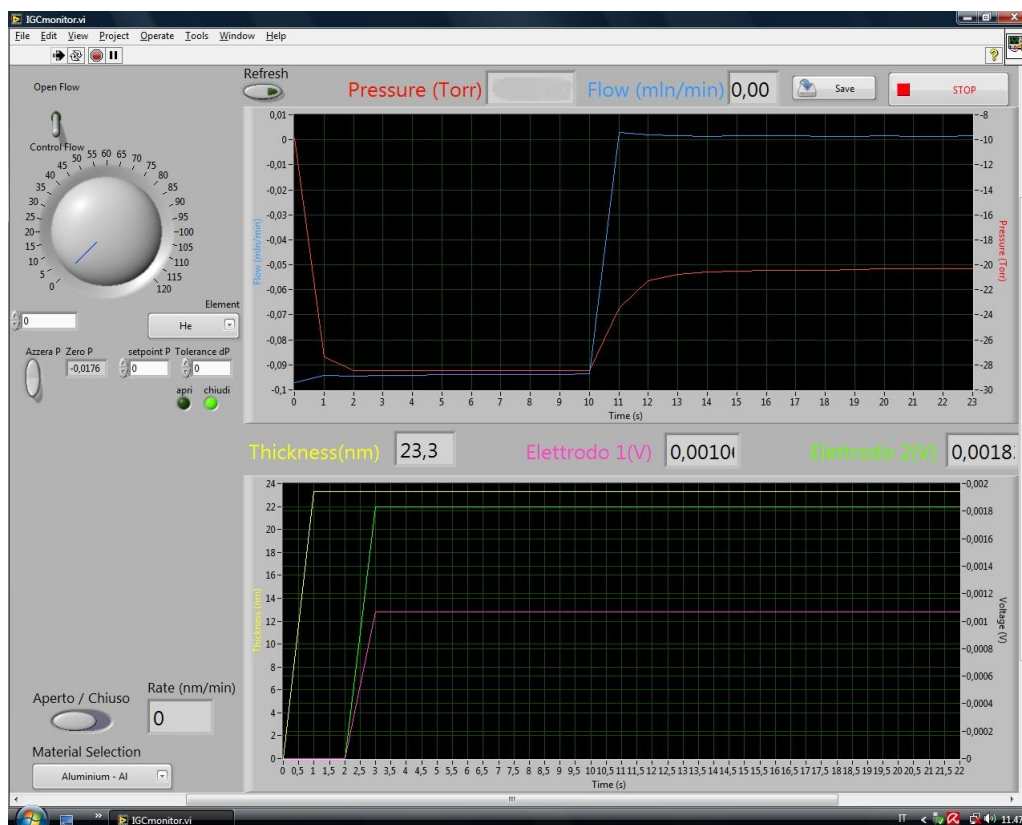


Figura 2.5: Immagine della schermata di controllo in LabVIEW 2011

Tramite l'ambiente LabVIEW 2011 è stato possibile creare un programma che controllasse tramite grafici e tabelle l'evoluzione dei valori di riferimento dell'esperimento.

Sono presenti due grafici, uno per monitorare il flusso e la pressione, uno per lo spessore e la tensione dei due elettrodi.

Tramite una manopola posizionata in alto a sinistra nella schermata è possibile impostare un valore del flusso di gas He da far entrare nella camera durante l'esperimento.

In base al materiale che viene evaporato si può impostare la bilancia, settandola sui parametri caratteristici, così da ottenere i valori esatti dello spessore dello strato depositato. Lo stesso procedimento può essere effettuato anche per il flusso, nel caso in cui il gas immesso nella camera non fosse elio. È stata inserita nel programma una funzione di salvataggio dati e grafici, per permettere, qualora serva, di consultare i dati e l'andamento dell'esperimento anche in un secondo momento.

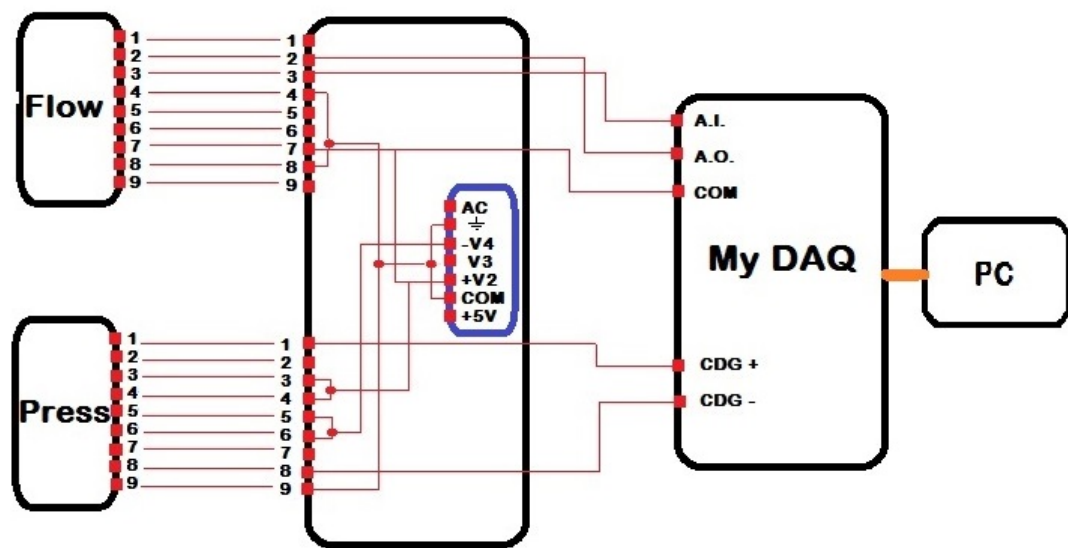


Figura 2.6: Schema dei collegamenti del flussimetro e del sensore di pressione

# Capitolo 3

## Analisi dei campioni

### 3.1 Inserimento in ambito di ricerca

La realizzazione del controllore di flusso, per il miglioramento dell'apparato IGC, si inserisce nell'ambito di due progetti di ricerca, di cui uno svolto a livello europeo, l'*SSHS*, *Solid State Hydrogen Storage*, CONST action NANOSTHYS, Nanostructured Materials for Solid-state Hydrogen Storage e l'altro, in collaborazione con i Dipartimenti di Fisica di Trento e di Padova, incentrato sulla sintesi di  $TiO_2$  nanostrutturato per la fotocatalisi.

NANOSTHYS lavora in all'interno dell'ERA, European Research Area. Il progetto si focalizza sullo studio dei materiali nanostrutturati nell'intento di trovare nuove linee guida e nuovi fenomeni per la realizzazione di sistemi avanzati nel campo dello stoccaggio di idrogeno. Lo scopo finale è quello di sviluppare materiali di tipo SSHS con proprietà su misura che rendano possibile l'attuabilità nel settore energetico.

Lo studio del  $TiO_2$  si inserisce, invece, in un progetto per la produzione di fotoanodi che possano permettere la formazione di idrogeno tramite la scissione dell'acqua in gas d'idrogeno e d'ossigeno. L'utilizzo delle nanoparticelle di  $Ti$  è legato all'intento di massimizzare il rapporto superficie-volume per permettere un'ossidazione completa e non un nucleo di  $Ti$  e una shell esterna ossidata e per rendere la catalisi più efficiente.

## 3.2 SEM

Il SEM (Scanning Electron Microscope) lavora in condizioni di alto vuoto ( $10^{-6} Torr$ ), sfrutta un fascio pilotato di elettroni primari, collimati sul campione, emessi per effetto termoionico.

Il fascio di elettroni non è fisso, ma viene fatto scandire, viene cioè pilotato in sequenza, punto dopo punto, su una piccola zona circolare del campione. Entrandovi in interazione, il fascio provoca l'emissione di diversi tipi di particelle, tra cui gli elettroni secondari che vengono raccolti da un rivelatore e trasformati in impulsi elettrici.

La focalizzazione del fascio avviene per mezzo di bobine attraversate da correnti che generano campi magnetici. Le dimensioni del fascio uscito dal cannone elettronico e dalle bobine è dell'ordine del nanometro.

La composizione delle informazioni sul segnale proveniente dal rivelatore e sulla posizione della sonda, da origine all'immagine.

L'immagine ottenuta ha carattere tridimensionale, ovvero ad ogni coppia di coordinate  $x, y$ , che individuano un punto sulla superficie del campione, esplorata dal fascio elettronico, viene associato un valore di  $z$  legato all'ampiezza del segnale percepito dal rivelatore.

Il campione, se non conduttivo o metallizzato, necessita di un trattamento, senza il quale accumulerebbe cariche elettrostatiche di disturbo alla rivelazione degli elettroni secondari.

Nel SEM è presente una lente elettromagnetica che, a differenza della lente ottica, può variare facilmente la distanza focale. Questo è possibile modificando la corrente che passa nelle bobine, poichè è come se variasse l'indice di rifrazione della lente.

A differenza del microscopio ottico, che sfrutta i fotoni, l'utilizzo degli elettroni permette una maggior risoluzione in quanto i fotoni che compongono il raggio di luce hanno lunghezza d'onda maggiore degli elettroni.

La risoluzione, infatti, è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda  $\lambda$  della radiazione utilizzata e per il SEM segue la formula riportata di seguito [8]:

$$d = (C_s^{\frac{1}{4}} \cdot \lambda^{\frac{3}{4}}) \cdot [1 + \frac{I_b}{\beta \cdot \lambda^2}]^{\frac{3}{8}} \quad (3.1)$$



$I_b$  rappresenta la corrente di probe (sonda),  $C_s$  è il coefficiente di aberrazione sferica e  $\beta$  la brillantezza del cannone elettronico ( $A \cdot cm^{-2} \cdot sr^{-1}$ ).

La corrente di probe è incedente sul campione e può variare in un intervallo di  $1pA - 1\mu A$ . Questo parametro influenza la risoluzione dell'immagine che cresce al diminuire della corrente di probe.

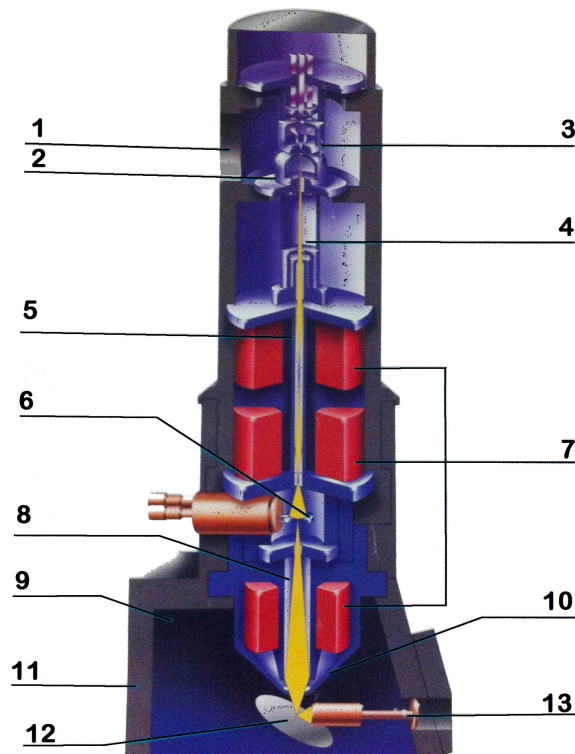


Figura 3.1: 1) Cannone elettronico; 2) Anodo; 3) Emettitore di Tungsteno o  $LaB_6$ ; 4) Bobina di allineamento del cannone e bobina di emissione di immagini su display; 5) Column liner ; 6) Apertura multipla finale con allineamento X-Y di precisione; 7) 3 lenti Elettromagnetiche - allineate per alte performance ottico-elettroniche ; 8) Bobine di Scanning and stigmatorizzanti per una rapida e precisa correzione stigmatica; 9) Pompa per vuoto pulito della camera; 10) Lente conica finale orientata a  $45^\circ$ ; 11) Camera con accessori porta campioni; 12) Punto per orientamento cartesiano dei campioni in esame; 13) Secondo detector elettronico.

### 3.3 I campioni

Sono state svolte evaporazioni di elementi singoli ( $Ti$ ) e sistemi binari ( $Mg\_Pd$ ) in due diverse condizioni di flusso di gas d'elio: flusso alto (65 mln/min) e flusso basso (7 mln/min).

#### 3.3.1 $Mg\_Pd$

Nel caso dei sistemi binari Magnesio-Palladio è stato prima evaporato il magnesio, in flusso di He, per un tempo variabile tra i 40 minuti ed un ora, a seconda del campione preso in esame, ad una corrente di circa 104 A, poi, terminata l'evaporazione del Mg, si è proceduto a riportare la camera in alto vuoto ( $10^{-7} Torr$ ) per la sintesi del Pd, evaporato ad una corrente di 265 A, fino ad ottenere uno strato di 10 nm circa, misurati tramite la bilancia al quarzo (Film Thickness Monitor, FTM).

I campioni prelevati sono stati analizzati al SEM ed è stato possibile apprezzare la morfologia delle deposizioni con entrambi i regimi di flusso, in questo caso non sono state notate variazioni sensibili delle dimensioni delle particelle.

Prendiamo in esame il campione  $Mg\_Pd_{48}$  depositato su un vetrino.

$Mg\_Pd_{48}$	$\phi_{He}$	$I_{Mg}$	$t_{Mg}$	$I_{Pd}$	FTM
	65 mln/min	102 A	59 min	265 A	10 nm

Il campione si presenta con una colorazione grigiastrea, non omogenea, sono presenti, infatti, una zona più chiara ed una più scura.

Nella zona a minor densità di particelle depositate, che nella maggior parte dei casi corrisponde alla zona chiara, si può notare che le dimensioni si aggirano in un intorno di 50 nm mentre, nella zona dove la densità è maggiore, le dimensioni aumentano. Questo potrebbe portare ad un'ipotesi secondo cui le particelle primarie siano piccole e, con l'aumentare dello spessore del deposito, aumentino le dimensioni come mostrato in figura (3.2.b). L'esago-

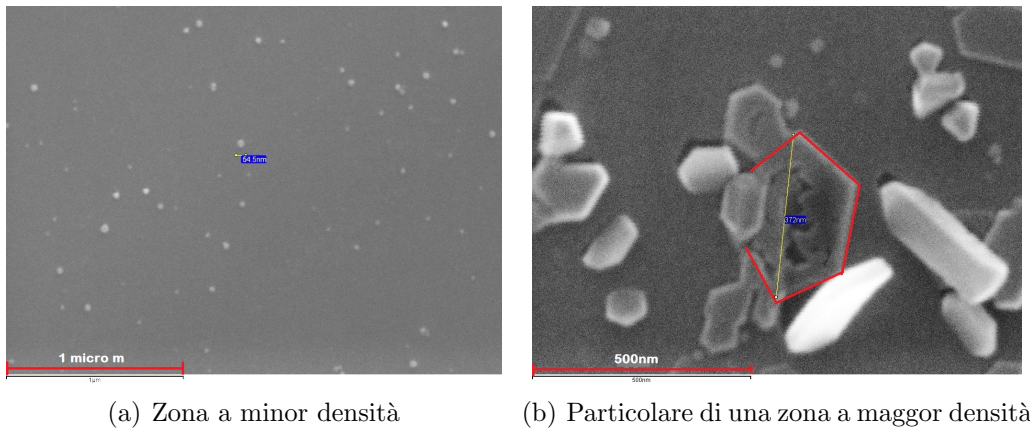


Figura 3.2: Immagini ottenute al SEM del campione *Mg\_Pd\_48*

no evidenziato mostra una fase di accrescimento delle dimensioni, lasciando immaginare una futura agglomerazione con altre particelle circostanti.

L'ipotesi viene confermata osservando il wafer di Si del campione *Mg\_Pd\_49*.

<i>Mg_Pd_49</i>	$\phi_{He}$	$I_{Mg}$	$t_{Mg}$	$I_{Pd}$	FTM
	65 mln/min	106 A	53 min	265 A	10 nm

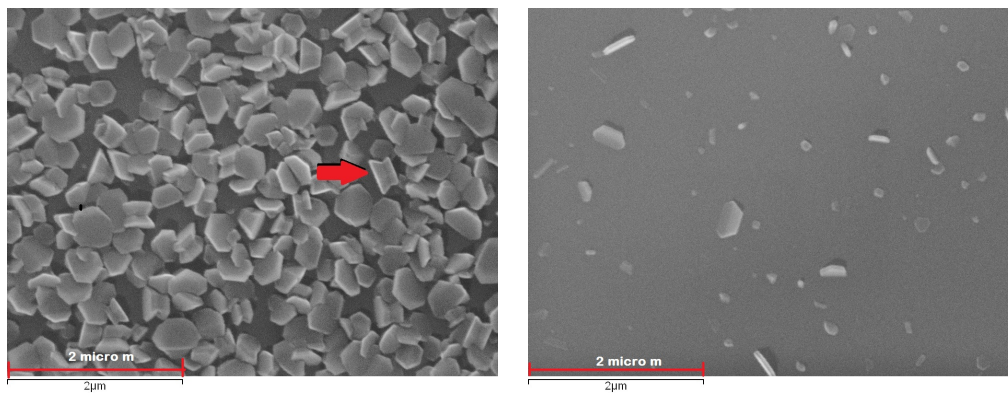


Figura 3.3: Immagini ottenute al SEM del campione *Mg\_Pd\_49*

Le dimensioni nella zona a minor densità, in questo caso, si mantengono ridotte con sporadici casi in cui le particelle più grandi raggiungono i 150 nm. La dimensione maggiore delle nanoparticelle di Mg, nelle zone di maggior densità, può essere giustificata, oltre che dall'aumentare dello spessore del deposito, dalla tendenza tipica del Mg ad agglomerarsi, una volta raggiunto il substrato, come mostrato da un'immagine del campione *Mg\_Pd\_51* riportata di seguito.

<i>Mg_Pd_51</i>	$\phi_{He}$	$I_{Mg}$	$t_{Mg}$	$I_{Pd}$	FTM
	7 mln/min	104 A	40 min	265 A	10 nm

Questo campione è stato evaporato in flusso basso di gas d'He ma, a livello morfologico, non si notano differenze significative dal punto di vista dimensionale, rispetto ai campioni sintetizzati in flusso alto.

L'aggregazione delle particelle è favorita dalla morfologia delle nanoparticelle che presentano un abito cristallino esagonale. Dopo essersi depositate la tendenza di ridurre l'area superficiale induce un'attrazione che porta alla formazione di cristalli più grandi, come indicato dalla freccia in figura (3.3.a).

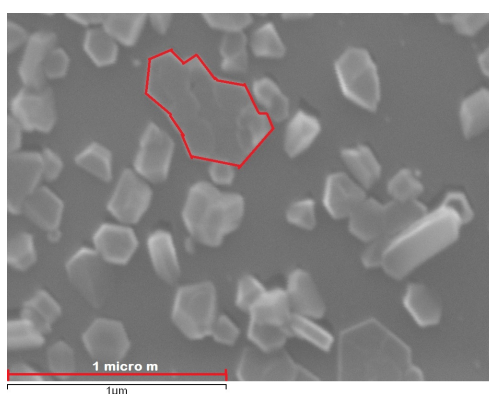


Figura 3.4: Particolare di una particella agglomerata. Campione *Mg\_Pd\_51*

### 3.3.2 *Ti*

Analizzando, invece, i campioni di titanio non emerge un comportamento di questo tipo, a causa della diversa natura morfologica. Le particelle pare mantengano la loro indipendenza, non si aggregano tra loro dopo la sintesi, e si dispongono secondo una geometria che genera una pavimentazione pressochè omogenea, come mostrato da due campioni su silicio, *Ti\_13* e *Ti\_15*, presi in esame.

<i>Ti_13</i>	$\phi_{He}$	$I$	$t$	FTM
	65 mln/min	360 A	6 min	4.4 nm

<i>Ti_15</i>	$\phi_{He}$	$I$	$t$	FTM
	65 mln/min	358 A	20 min	15.9 nm

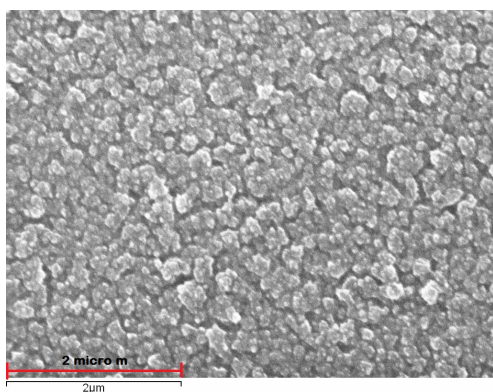
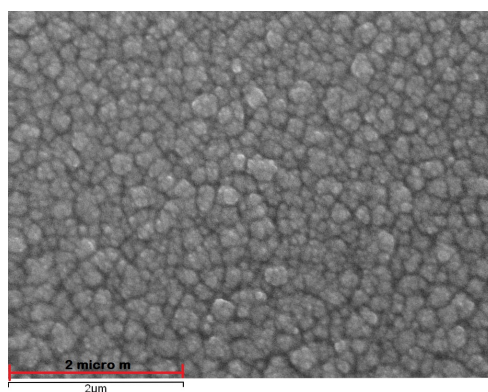
(a) *Ti\_13*(b) *Ti\_15*

Figura 3.5: Immagini ottenute al SEM dei campioni di titanio

A differenza dei campioni evaporati su substrati binari, magnesio - palladio, per il titanio si può ipotizzare una dipendenza delle dimensioni delle particelle dal flusso utilizzato per l'evaporazione. Questa dipendenza emerge tramite analisi dei campioni. Un buon esempio è fornito dai campioni *Ti\_23* e *Ti\_30*

per i quali l'unico parametro che varia sensibilmente è il valore del flusso d'He immesso nella camera.

$Ti_{23}$	$\phi_{He}$	$I$	$t$	FTM
	7 mln/min	370 A	2 min	1.7 nm

$Ti_{30}$	$\phi_{He}$	$I$	$t$	FTM
	65 mln/min	360 A	2 min	1.6 nm

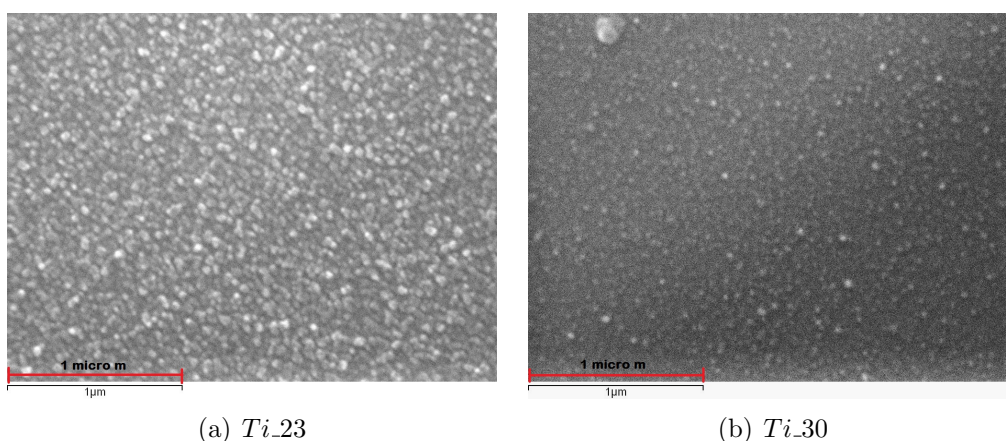


Figura 3.6: Immagini ottenute al SEM, con stesso ingrandimento, di due campioni di titanio ottenuti in flussi diversi di He

Le particelle del campione sintetizzato con un flusso di 7 mln/min di He risultano di dimensioni maggiori rispetto a quelle evaporate con un flusso di 65 mln/min.

Questo potrebbe far ipotizzare che aumentando ulteriormente il flusso si potrebbero ottenere particelle di dimensioni ancora minori, rendendo migliore l'ossidazione del titanio e il rapporto superficie/volume per successive applicazioni.

# Conclusioni

Dall'analisi dei campioni sono emersi comportamenti differenti nel caso del *Mg-Pd* e del *Ti*.

Per quel che riguarda il primo tipo di deposizione i campioni non mostrano una distribuzione omogenea delle particelle sull'intera superficie: presentano zone a densità maggiore, con particelle più grandi, e zone a densità minore, con particelle più piccole. È stata ben evidenziata la struttura cristallina e la tendenza delle particelle ad agglomerarsi in cristalli di dimensioni maggiori. Se per i campioni di *Mg-Pd* non sono emerse differenze morfologiche al variare del flusso, i campioni di *Ti* ne sono stati influenzati, questi campioni presentano una morfologia nel complesso simile tra loro, ma con dimensioni particellari inferiori nel caso in cui avveniva deposizione in alto flusso di He, 65 mln/min. A differenza dei campioni *Mg-Pd*, le particelle di *Ti* mantengono la loro indipendenza e non si aggregano dopo la sintesi.

Ciò che si è osservato sul *Ti* fa ipotizzare che un ulteriore aumento del flusso potrebbe permettere la produzione di particelle di dimensioni inferiori, minimizzando il rapporto superficie/volume, per favorire successive applicazioni.





# Elenco delle figure

1.1	Esempio di condizioni di mesoscopicità in nanosistemi . . . . .	12
1.2	Illustrazione schematica di differenti film sottili ottenuti con il metodo della crescita atomo per atomo . . . . .	14
1.3	Esempio di crescita di nanoparticelle . . . . .	15
1.4	Grafico dell'andamento della $x_{crit}$ , per l'alluminio, in funzione della variazione di temperatura $T_H - T_L$ ( $T_S - T$ in figura) [2] . . . . .	17
1.5	Nanoparticelle con tecnica IGC . . . . .	19
1.6	Grafico esemplificativo per l'alluminio [2] . . . . .	21
2.1	Controllore di flusso posizionato sull'apparato . . . . .	24
2.2	Immagini dell'interno della camera . . . . .	25
2.3	Immagine della camera . . . . .	26
2.4	Immagini dell'alimentazione . . . . .	28
2.5	Immagine della schermata di controllo in LabVIEW 2011 . . . . .	29
2.6	Schema dei collegamenti del flussimetro e del sensore di pressione . . . . .	30
3.1	Schema del SEM. . . . .	33
3.2	Immagini campione <i>Mg_Pd_48</i> . . . . .	35
3.3	Immagini campione <i>Mg_Pd_49</i> . . . . .	35
3.4	Particolare di una particella agglomerata. Campione <i>Mg_Pd_51</i> . . . . .	36
3.5	Immagini dei campioni di Ti . . . . .	37
3.6	Confronto delle immagini dei campioni di Ti ottenute tramite flussi diversi di He . . . . .	38



# Bibliografia

- [1] Philip Moriarty, *Nanostructured materials*, Institute of Physics Publishing, 2001
- [2] C.G. Granqvist and R.A. Buhrman, *Ultrafine metal particle*, Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 5, pages 2200-2219, May 1976
- [3] K. Wegner, B. Walker, S. Tsantilis, S.E. Pratsinis, *Design of metal nanoparticle synthesis by vapor flow condensation*, Chemical Engineering Science, Vol 57, Issue 10, pages 1753-1762, May 2002
- [4] V. Haas, R. Birringer, H. Gleiter, S.E. Pratsinis, *Synthesis of nanostructured powders in an aerosol flow condenser*, Journal of Aerosol Science, Vol. 28, Issue 8, pages 1443-1453, December 1997
- [5] H. Dosch, *Some general aspects of confinement in nanomaterials*, Applied Surface Science, Vol.182, Issues 3-4, pages 192-195, 22 October 2001
- [6] Instruction manual, *General instruction digital Mass Flow / Pressure instruments laboratory style / NI-FLOW*, Bronkhost HIGH-TECH, Doc. no.: 9.17.022R, 25 July 2011
- [7] *RS232+Analog I/O*, Bronkhost HIGH-TECH, Doc. no.: 9.16.062 I, 26 October 2011
- [8] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, *Handbook of Microscopy - Application in Materials Science, Solide-State Physics and Chemistry - (Methods II)*, VCH, 2008



# Ringraziamenti

Un ringraziamento speciale va al Professore, nonché Relatore dell'elaborato, Luca Pasquini per tutto quello che mi ha insegnato, la disponibilità e la pazienza avute in questo anno di lavoro, per la capacità di farci affrontare nuove sfide e superare gli ostacoli con un sorriso.

Ringrazio, inoltre, i miei genitori, mio fratello Claudio e i miei nonni che mi hanno sempre sostenuto e dato nuovi stimoli durante tutti i miei studi, non facendomi mai mancare il loro appoggio e facendomi sempre sentire la loro presenza, nonostante la distanza.

Ringrazio Marcello, che mi ha accompagnato fin qui, sostenendomi e spronandomi ogni giorno, standomi accanto in ogni situazione e in ogni momento. Lo ringrazio per la sua dolcezza, la sua unicità e il suo amore e per la sua capacità di infondermi tranquillità con un semplice sguardo.

Grazie a Margherita, più che una compagna di banco e di studi, ho trovato una amica vera, sincera, che mi ha accompagnato in questi tre anni di università meravigliosi: grazie delle giornate passate insieme, delle risate e delle discussioni, che ci hanno aiutato a crescere e migliorare insieme.

Un ringraziamento va ai compagni di questa avventura lunga un anno, Federico, Marco, Giovanna, Giulia e Matteo perchè siete riusciti, tra uno scherzo e una risata, a rendere le giornate in laboratorio piacevoli e rilassate, nonostante le continue difficoltà incontrate.

Grazie ai "Best" per questi tre anni insieme e a Marco, il compagno dei laboratori, per la pazienza avuta in tutto questo tempo e per aver affrontato con filosofia il mio essere sbadata e pignola al momento stesso.

Ringrazio infine Claudia, Costanza, Laura e tutti i miei amici che mi hanno accompagnato in questo percorso.