

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Fotocatalizzatori di seconda generazione:
sintesi e indagine strutturale su
nanoparticelle di $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$**

Relatore:
Dott. Luca Pasquini

Candidato:
Valeria Di Cintio

Correlatore:
Dott. Marco Calizzi

Sessione II
Anno Accademico 2014/2015

Abstract

Il TiO_2 è probabilmente il fotocatalizzatore maggiormente studiato in letteratura a partire già dagli anni settanta. Le applicazioni più rilevanti dei dispositivi fotocatalitici sono in campo ambientale (depurazione delle acque da inquinanti quali coloranti, microrganismi e residui metallici) e nella produzione di "solar fuel" (combustibili solari), fra questi l'idrogeno.

L'idrogeno come vettore energetico è eco-compatibile e può essere utilizzato come carburante il cui prodotto di scarto è vapor d'acqua.

Il biossido di titanio è uno dei materiali più promettenti per la costruzione di celle fotocatalitiche, grazie alla sua biocompatibilità e resistenza alla corrosione in ambiente acquoso. Il limite principale di questo materiale è legato allo scarso assorbimento nel visibile dovuto al band gap troppo elevato (circa 3.2 eV). Fra le varie strategie per superare questo problema, è stato mostrato che opportuni droganti permettono di incrementare la "Visible Light Activity", portando ai cosiddetti fotocatalizzatori di 2^a generazione. I droganti più promettenti sono il vanadio e l'azoto che possono essere utilizzati singolarmente o in co-doping. L'inserimento di questi materiali nella matrice di TiO_2 porta a un notevole miglioramento dei dispositivi abbassando il valore di band gap e permettendo un maggiore assorbimento nello spettro solare.

Scopo di questa tesi è lo studio dei processi di crescita di film nanoparticellari di TiO_2 drogato con vanadio. La tecnica di crescita usata è la Condensazione in Gas Inerte (IGC), mentre per l'indagine di morfologia e composizione ci si è serviti della microscopia elettronica.

Con l'ausilio della diffrazione di raggi X è stato possibile controllare lo stato di cristallizzazione e determinare a quali temperature di trattamento in atmosfera ossidante avviene quest'ultima.

Tramite le misure micro-Raman effettuate presso i laboratori dell'Università di Trento

è stato possibile monitorare l'andamento della cristallizzazione di campioni depositati con parametri di evaporazione differenti (presenza di ossigeno o meno nell'atmosfera di evaporazione), evidenziando un maggior controllo sulla fase cristallina ottenuta per i campioni cresciuti in atmosfera ricca di ossigeno.

Sono state effettuate analisi strutturali avanzate presso i laboratori ESRF di Grenoble, dove sono state portate avanti misure di assorbimento di raggi X di tipo EXAFS e XANES sulla soglia del titanio e del vanadio, evidenziando il carattere sostituzionale del vanadio all'interno della matrice di TiO_2 e le diverse fasi di cristallizzazione.

Indice

1	Produzione di idrogeno tramite fotocatalisi	9
1.1	Meccanismo di produzione per mezzo di celle foto-elettrochimiche	9
1.2	Il fotoanodo	12
2	Il biossido di titanio	16
2.1	Fasi cristalline e struttura	16
2.1.1	Rutilo	16
2.1.2	Anatasio	17
2.1.3	Brookite	18
2.2	Cristallizzazione	18
2.2.1	La trasformazione anatasio-rutilo	23
2.3	Struttura elettronica del biossido di titanio	24
2.4	Il sistema titanio-vanadio	25
2.4.1	I difetti nel biossido di titanio	25
2.4.2	Il vanadio come drogante	26
3	Sintesi dei campioni: Condensazione in Gas Inerte (IGC)	29
3.1	Principi di funzionamento	29
3.2	Apparato sperimentale	31
3.2.1	Taratura della microbilancia al quarzo	34
3.3	Crescita dei campioni	35
3.4	Crescita in flusso di ossigeno	37
3.5	Crescita dei campioni e trattamenti termici	40

4	Caratterizzazione morfologica, chimica e strutturale	44
4.1	Microscopia elettronica a scansione - SEM	44
4.2	Diffrazione a raggi X - XRD	48
4.3	Spettroscopia di assorbimento di raggi X - XAS	52
4.3.1	X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES	56
4.3.2	Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS	56
4.3.3	Apparato sperimentale	59
4.4	Spettroscopia Raman	59
4.5	Risultati	61
4.5.1	Analisi morfologica	61
4.5.2	Analisi strutturale	64
4.5.3	Analisi XAS	66
4.5.4	Analisi XANES	67
4.5.5	Analisi EXAFS	71
4.5.6	Analisi micro-Raman	74
5	Conclusioni	77

Introduzione

Il presente lavoro di tesi Magistrale è incentrato sulla crescita e caratterizzazione morfologica e in particolare strutturale di dispositivi di seconda generazione per applicazioni fotocatalitiche.

La crescita tramite il metodo IGC e una parte della caratterizzazione sono avvenute presso i laboratori del Dipartimento di Fisica dell'Università di Bologna, le analisi di spettroscopia Raman sono state effettuate presso i laboratori dell'Università di Trento. A Grenoble (Fr), presso il sincrotrone europeo ESRF, è stata condotta l'indagine strutturale tramite misure di assorbimento raggi X EXAFS e XANES.

Nel **capitolo 1** vengono descritti i principi e i meccanismi della produzione di idrogeno per mezzo della fotocatalisi, e viene fatta un'introduzione ai materiali per la produzione del fotoanodo semiconduttore.

Nel **capitolo 2** si approfondisce la descrizione del materiale scelto per la produzione dei dispositivi, il titanio, concentrandosi sulle fasi cristalline sulla struttura elettronica e sulla risposta del materiale all'introduzione di drogante (vanadio) nella matrice.

Nel **capitolo 3** si descrive il principio di funzionamento della tecnica IGC, l'apparato strumentale e il processo di sintesi e annealing dei campioni ottenuti.

Il **capitolo 4** è riservato alla caratterizzazione dei campioni, con la descrizione delle tecniche adoperate (SEM, XRD, EXAFS e XANES, micro-Raman) e dei risultati ottenuti.

Infine nel **capitolo 5** sono presenti le conclusioni.

Capitolo 1

Produzione di idrogeno tramite fotocatalisi

1.1 Meccanismo di produzione per mezzo di celle foto-elettrochimiche

La ricerca sull'idrogeno come fonte energetica eco-compatibile ha avuto notevole risalto negli ultimi anni.

L'idrogeno può essere, infatti, utilizzato come carburante il cui prodotto di combustione è vapor d'acqua, non si può però considerare una fonte energetica primaria in quanto in natura si trova in larghissima parte legato all'ossigeno a formare molecole d'acqua, negli idrocarburi e in percentuale esigua come molecola diatomica gassosa. Per produrlo è necessaria l'estrazione da composti, principalmente da combustibili fossili come il metano, il propano, il carbone, il petrolio e le biomasse, che comportano una notevole produzione di gas serra nell'atmosfera.

Per mezzo di processi elettrolitici si può ovviare al problema di emissione di gas serra. Fornendo energia elettrica è possibile decomporre la molecola H_2O nei suoi costituenti fondamentali H_2 e O_2 tramite l'attivazione di una cella elettrochimica dove due elettrodi vengono immersi in una soluzione acquosa causando ossidazione all'anodo e riduzione del catodo che producono O_2 e H_2 . Questo processo non avviene spontaneamente, ma richiede un apporto esterno di energia per poter innescare la reazione.

Il problema dell'eco-sostenibilità non si può però considerare risolto in quanto l'energia

elettrica richiesta per l'innesco viene prodotta in larga parte da combustibili fossili.

La foto-elettrolisi offre la possibilità di innescare il processo nelle celle foto-elettrochimiche tramite l'esposizione alla luce solare. La configurazione delle celle si differenzia nell'utilizzo di foto-elettrodi composti da materiali semiconduttori in grado di ottenere l'energia necessaria al processo tramite l'esposizione alla luce solare, senza bisogno di nessun apporto energetico esterno, risolvendo così il problema dell'eco-sostenibilità.

L'efficienza di questi dispositivi è estremamente legata alla scelta del materiale semiconduttore utilizzato per la produzione del foto-elettrodo.

Le possibili configurazioni degli elettrodi sono le seguenti [1]:

- fotoanodo semiconduttore di tipo n e catodo metallico;
- fotoanodo e fotocatodo semiconduttori rispettivamente di tipo n e p;
- anodo metallico e fotocatodo semiconduttore di tipo p.

La configurazione più semplice è rappresentata dall'utilizzo di un foto-elettrodo semiconduttore e un elettrodo metallico che, immersi in una soluzione elettrolitica, assorbendo la luce incidente, generano coppie elettrone-lacuna che vengono usate per splittare l'acqua nei suoi componenti principali. Per rendere possibile il processo è necessario che il band gap del semiconduttore sia pari o inferiore all'energia della luce incidente.

Il fotone incidente viene assorbito da un elettrone in banda di valenza che, eccitato, passa in banda di conduzione lasciando una lacuna in banda di valenza:



dove h è la costante di Plank, ν la frequenza del fotone del raggio di luce incidente e h^* la lacuna.

Per evitare che si formino dei centri di ricombinazione elettrone-lacuna è necessaria la presenza di un campo elettrico all'interfaccia del fotoanodo in contatto con l'elettrolita, questo viene generato modificando il potenziale dell'interfaccia interessata e permette la separazione degli elettroni, che vengono indirizzati verso un circuito esterno, e delle lacune, che restano sull'interfaccia a contatto con l'elettrolita.

Il processo di ossidazione dell'acqua da parte delle lacune, generando lo splitting delle molecole d'acqua in ioni idrogeno e ossigeno gassoso, avviene all'interfaccia:

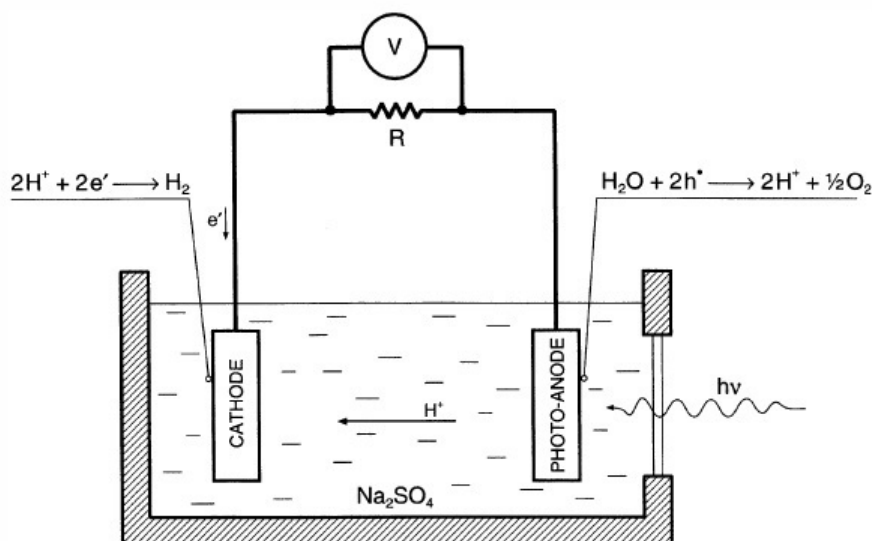


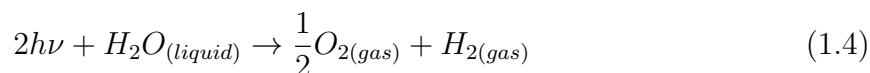
Figura 1.1: Schema di una celle foto-elettrochimica [1]



in questo modo l'ossigeno gassoso resta ancorato la fotoanodo, mentre gli ioni H^+ migrano, insieme agli elettroni prodotti, verso il catodo dove avviene la riduzione da parte degli ioni H^+ , veicolata dagli elettroni, in idrogeno gassoso.



La reazione complessiva che ne consegue è quindi:



ed è possibile quando l'energia è pari o superiore all'energia di soglia E_s :

$$E_s = \frac{\Delta G_{(H_2O)}^0}{2N_A} \quad (1.5)$$

con $\Delta G_{(H_2O)}^0$ entalpia libera standard per mole di reazione (237.141 KJ/mol) ed N_A numero di Avogadro. Si ottiene quindi un valore di energia di soglia pari a $E_s = 1.23$ eV. Per l'attivazione della cella è necessaria, quindi, una forza elettromotrice pari o superiore

all'energia di soglia ma, attualmente, risulta difficile ottenere il valore voluto e per ovviare al problema viene applicato un bias esterno o interno alla cella che genera un gradiente di pH tra anodo e catodo che causa una differenza di potenziale.

1.2 Il fotoanodo

I materiali più promettenti per la fabbricazione dei foto-elettrodi sono gli ossidi semiconduttivi grazie alla semplicità di variarne le proprietà variandone la stechiometria. Dal calcolo dell'equazione (1.5) è emerso un valore di band gap pari a 1.23 eV, in un caso ideale il band gap del semiconduttore dovrebbe essere pari al valore trovato, nel caso reale, però, a causa di eventuali perdite energetiche da parte del sistema si considera come valore ottimale di band gap 2 eV.

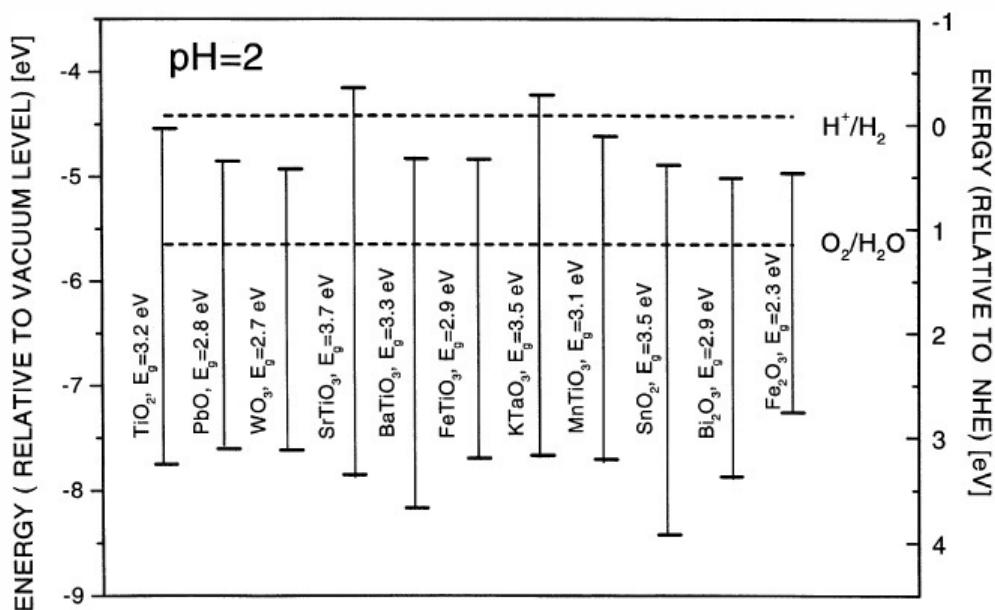


Figura 1.2: Confronto tra i valori di band gap di diversi tipi di ossidi messi a contatto con una soluzione acquosa con pH 2.0 [1]

Ciò che emerge dalla figura(1.2) è che gli ossidi considerati hanno band gap molto più elevati rispetto a quello ottimale, a meno di alcuni che, nonostante si avvicinino al valore desiderato, risultano corrodibili in ambiente acquoso.

L'utilizzo di materiali a band gap elevato permetterebbe di sfruttare solo una parte dello spettro solare diminuendo la prestazione del dispositivo.

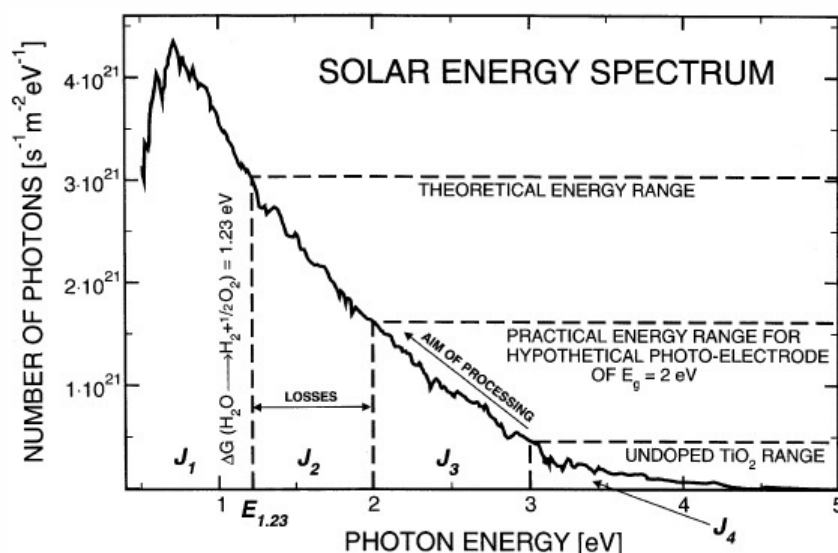


Figura 1.3: Spettro energetico solare in termini del numero dei fotoni vs energia del singolo fotone, con evidenziati i diversi regimi corrispondenti a proprietà specifiche dei fotoelettrodi [1]

Queste ultime dipendono dalle dinamiche di eccitazione, legate al band gap, e diseccitazione, legate alla struttura elettronica e difettiva del dispositivo e ad eventuali stati di trappola.

In conclusione un fotoanodo ideale deve rispondere alle seguenti caratteristiche:

- il band gap deve avere un valore prossimo a 2 eV per poter innescare la reazione redox sfruttando lo spettro solare;
- il valore dell'energia di soglia delle bande deve essere vicino ai potenziali di ossidazione;
- non devono formarsi di centri di ricombinazione di carica;
- devono essere presenti di stati di trappola per rallentare la diseccitazione;
- devono essere scelti dei materiali resistenti alla corrosione e degradazione in ambiente acquoso.

Il semiconduttore che più si avvicina ai requisiti richiesti è il biossido di titanio (TiO_2), ha un ottimo match con i potenziali di ossido-riduzione, risponde bene all'immersione in ambiente acquoso e se ne possono facilmente modificare le proprietà a partire dalla stechiometria. La sua efficienza rimane però limitata dal band gap troppo elevato (3.2 eV) che permette di sfruttare solo una piccola percentuale dello spettro solare, dall'elevata formazione di centri di ricombinazione, mostrati in figura(1.4), causati dalla foto-eccitazione di una particella del semiconduttore, e dalla spontaneità del processo inverso che porterebbe i prodotti dell'elettrolisi a rilegarsi insieme per tornare a formare una molecola d'acqua.

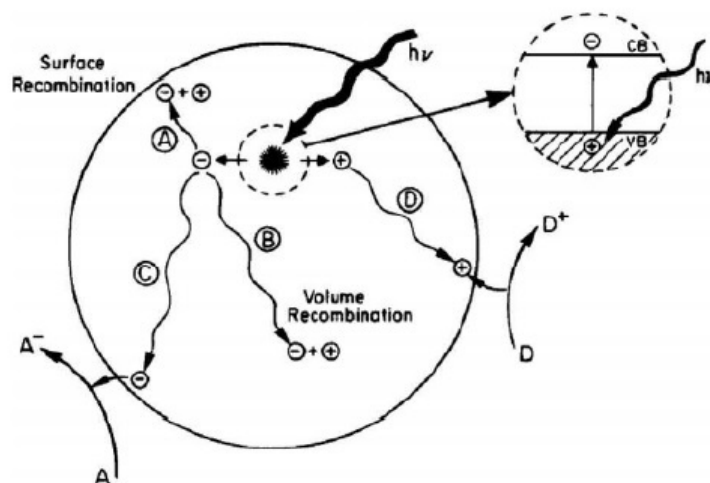


Figura 1.4: Schema della foto-eccitazione in una particella di semiconduttore [2]

Per aumentare le performance dei dispositivi è necessario ridurre il band gap a 2 eV per poter sfruttare una regione più ampia dello spettro solare e ridurre le dinamiche di diseccitazione creando stati di trappola che blocchino le cariche favorendone la separazione. Tramite il drogaggio con atomi di altre specie atomiche si può ovviare in parte al problema. I droganti vanno a formare degli stati interni al gap del semiconduttore che fungono da trappole per i portatori, minimizzando la ricombinazione, e permettono il trasferimento di un elettrone dagli stati intra-gap alla banda di conduzione con un minor apporto di energia, in questo modo è possibile sfruttare una porzione maggiore di spettro solare.

Nel caso del TiO_2 i droganti più studiati sono i metalli 3d di transizione (V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu) per la capacità di disporsi nel reticolo in sostituzione ad atomi di titanio senza sconvolgerne la struttura cristallina. Per quanto riguarda le quantità di drogante da inserire nella matrice cristallina si è visto che concentrazioni molto basse (≤ 1 at.%) introducono trappole ma non creano sufficienti stati intra-gap per migliorare l'assorbimento nel visibile, concentrazioni elevate ($5 \div 10$ at. %), invece, causano uno spostamento consistente verso il visibile ma, allo stesso tempo, generano centri di ricombinazione, le performance più soddisfacenti sono state ottenute per percentuali di drogante comprese tra il 2% e il 4%.

Il drogante scelto per questo studio è il vanadio (V), elemento subito successivo al Ti con caratteristiche molto simili che favoriscono un ottimo match reticolare. Le concentrazioni considerate si aggirano tra il $2 \div 4$ at.% per limitare l'insorgenza di centri di ricombinazione e avere una copertura maggiore dello spettro solare.

Capitolo 2

Il biossido di titanio

2.1 Fasi cristalline e struttura

Il biossido di titanio può cristallizzare in tre differenti forme polimorfiche: anatasio, rutilo e brookite. L'anatasio ha una struttura tetragonale con gruppo spaziale $I4_1/amd$, il rutilo anch'esso tetragonale con gruppo $P4_2/mnm$, la brookite ha una struttura ortorombica con gruppo spaziale $Pbca$.

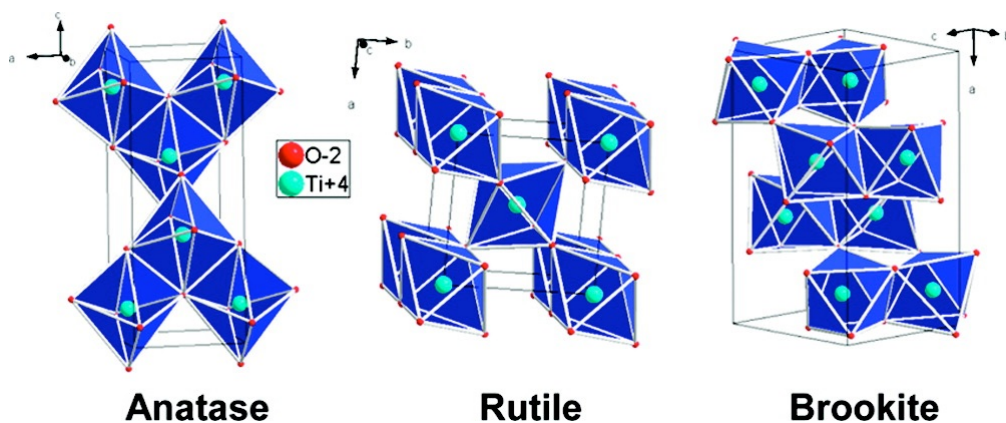


Figura 2.1: Strutture cristalline delle tre fasi del biossido di titanio [10]

2.1.1 Rutile

Il rutilo in condizioni ambientali è la struttura più stabile in cui ogni atomo di titanio è coordinato con sei atomi di ossigeno tramite due legami apicali, lunghi, e quattro legami

equatoriali, corti, rispettivamente di 1.976\AA e 1.946\AA a 15K , ogni atomo di ossigeno è invece coordinato con 3 atomi di titanio per mezzo di un legame lungo e due corti giacenti sullo stesso piano, figura(2.2).

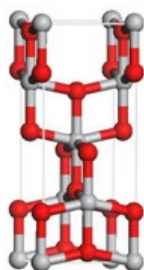


Figura 2.2: Struttura del rutilo

Ogni ottaedro condivide quindi otto angoli e due lati con altri ottaedri formando una catena lineare parallela all'asse c della cella unitaria, figura(2.1).

2.1.2 Anatasio

La cella tetragonale dell'anatasio contiene quattro unità di TiO_2 , la coordinazione degli atomi di ossigeno e titanio è del tutto simile a quella del rutilo, tuttavia gli ottaedri risultano significativamente più distorti avendo due legami lunghi a 1.979\AA e quattro legami corti a 1.932\AA , figura(2.3).

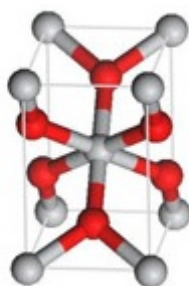


Figura 2.3: Struttura dell'anatasio

L'asse c presenta una contrazione che si ripercuote sul volume e sulla densità che risulta minore di circa il 9% rispetto a quella del rutilo.

2.1.3 Brookite

Nella struttura ortorombica della brookite gli ottaedri condividono tre lati con i propri vicini e la cella unitaria contiene otto unità di TiO_2 . L'asse c risulta disteso.

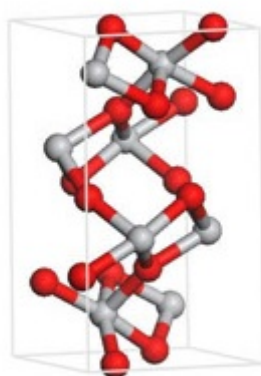


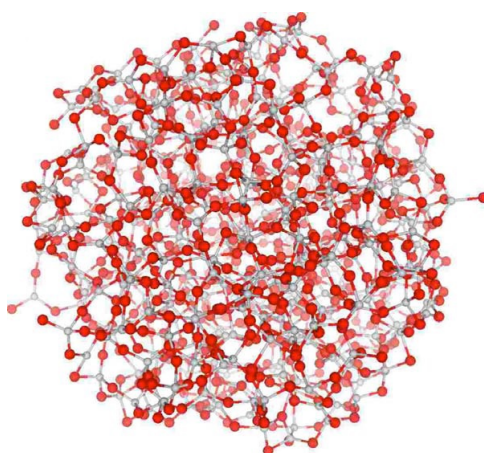
Figura 2.4: Struttura della brookite

La sintesi e l'analisi strutturale della brookite risultano piuttosto complesse, inoltre trova poche applicazioni rispetto alle altre forme cristalline della TiO_2 .

2.2 Cristallizzazione

Il primo prodotto della sintesi del biossido di titanio è la TiO_2 amorfa in cui la struttura non presenta ordine a lungo raggio, figura(2.5).

Le nanoparticelle amorse sono formate da ottaedri e siti tetra-coordinati e penta-coordinati. Le fasi cristalline vengono ottenute tramite trattamenti termici della fase amorfa. La prima cristallizzazione avviene in fase anatasio, prolungando il trattamento a temperature più elevate si ottiene la fase rutilo. La temperatura di soglia per la transizione rutilo-anatase dipende da molteplici fattori quali le dimensioni e la forma delle particelle,

Figura 2.5: Struttura della TiO_2 amorfa

l'atmosfera in cui avviene il trattamento, le impurità presenti e le tecniche con cui le nanoparticelle sono state sintetizzate.

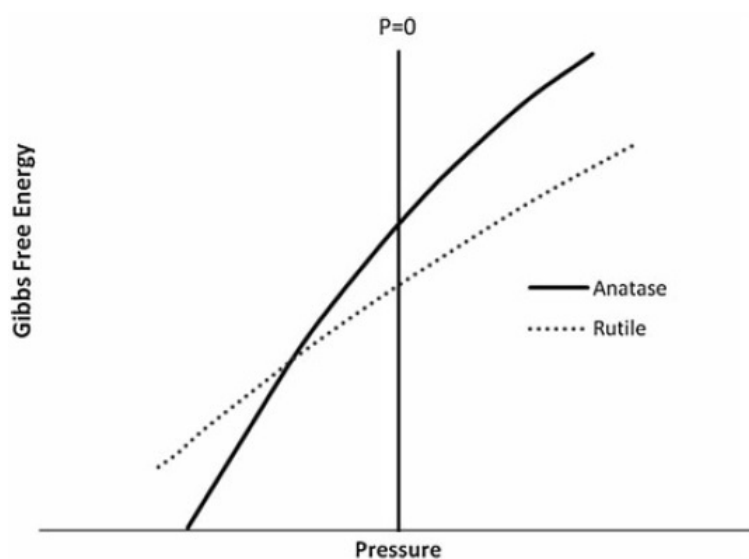


Figura 2.6: Energia libera di Gibbs vs. pressione per la fase rutilo e anatasio

Pur essendo il rutilo più stabile termicamente rispetto all'anatasio, variando la dimensione delle particelle, portandole ad avere le dimensioni di pochi nanometri, si può avere un'inversione di stabilità delle fasi rutilo-anatase.

Poter controllare le condizioni che influenzano le cinetiche alla base delle trasformazioni di fase può essere notevolmente importante, sia in caso di processi ad alta temperatura

Synthesis method	Mechanism	Phases formed			
		Amorphous	Anatase	Rutile	Anatase + rutile
Room temperature hydrolysis of TiCl ₄	Precipitation from room temperature solutions of TiCl ₄	✓			
Room temperature sol-gel synthesis	Hydrolysis of TiCl ₄ or an organo-metallic compound	✓			
Flame pyrolysis of TiCl ₄	Combustion of TiCl ₄ with oxygen; used in industrial processes		✓		✓
Solvothermal/hydrothermal	Precipitation of TiO ₂ from aqueous or organic solution at elevated temperatures		✓	✓	✓
Chemical vapour deposition	Spraying of Ti-bearing solution	✓	✓	✓	✓
Physical vapour deposition	Deposition of evaporated Ti and its subsequent oxidation	✓	✓	✓	✓

(a) Metodo di sintesi e fase cristallina prodotta [8]

Year	Temp. (°C) ^a	Fabrication details	Definition
1961	610	Highly pure powder	Onset temperature observed by XRD after firing for 24 h
1965	(1190) (1138) (1115)	Powders from three different suppliers	Apices of DTA peaks (data not shown)
1968	610	Commercially available reagent grade powder	Onset temperature observed by XRD after extended firing (1–5 days)
1995	390	Sol-gel synthesised powder	Appearance of detectable rutile peak by XRD after 1 week
1996	675	Sol-gel synthesised powder	Appearance of detectable rutile peak by XRD after 4 min
1997	(787) 720	Sol-gel synthesised powder	Reported value: Apex of DTA peak Corrected value: Onset of DTA peak
1997	465	4-6 nm particles prepared through a sol-gel method	Appearance of detectable rutile peak by XRD
1999	(616)	Sol-gel synthesised powder	Reported value: 50% transformation observed by XRD
2001	(680) 600	Sol-gel synthesised powder	Reported value: 50% transformation observed by XRD Onset temperature from graph
2001	600	Sol-gel synthesised powder	Appearance of detectable rutile peak by XRD
2002	(700) 600	Sol-gel synthesised powder	50% transformation observed by XRD Appearance of detectable rutile peak by XRD
2005	600–700	Highly pure nanocrystals synthesised from TiCl ₄ Sol-Gel	Appearance of detectable rutile peak by XRD
2007	(900)	Sol-gel synthesised powder	Reported value: apex of broad DTA peak (data not shown)

^a Data in parenthesis do not correspond to the onset of the transformation

(b) Temperature di trasformazione anatasio-rutilo [8]

Figura 2.7: Tabelle riassuntive sulle fasi anatasio e rutilo

dove le trasformazioni di fase sono favorite, causando l'alterarsi di proprietà del materiale, sia per le trasformazioni di fase legate al tempo (anatasio e brookite sono metastabili). Come mostrato nella figura(2.6) il rutilo risulta più stabile dell'anatasio ad ogni temperatura e pressione, infatti per ottenere il risultato opposto sarebbe necessaria una pressione negativa.

Alcune tecniche di sintesi ad alte temperature, figura(2.7.b) prevedono come prodotto particelle di anatasio. Questo può essere spiegato considerando che le particelle preferiscano riorganizzarsi in un ordine a corto raggio meno costrittivo rispetto al rutilo e più affine alla fase amorfa, cristallizzando in fase anatasio. Termodinamicamente, invece, nonostante l'anatasio abbia un'energia libera di Gibbs superiore al rutilo, l'energia superficiale è minore, quindi massimizzando il rapporto superficie volume, creando nanoparticelle, il contributo all'energia legato alla componente superficiale risulta minimo, e al di sotto di una certa dimensione critica delle nanoparticelle si viene ad avere inversione di stabilità rutilo-anatase.

Kumar [11], formulò il modello dalla dimensione nucleare critica: suppose l'esistenza di un diametro critico per la formazione di rutilo nanocristallino dopo aver osservato che le dimensioni delle nanoparticelle di anatasio avevano diametro decisamente inferiore rispetto a quelle in forma rutilo.

Per calcolare la variazione di energia libera per il passaggio dalla fase anatasio alla fase rutilo per un monocristallo bisogna tener conto dell'energia libera standard di formazione $\Delta_f G^0$ e dell'energia libera di superficie γ legata all'area superficiale molare A.

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0(T, r) - \Delta_f G^0(T, a) + A_r \gamma_r - A_a \gamma_a \quad (2.1)$$

dove a e r indicano anatasio e rutilo.

Supponendo le particelle sferiche e che quando cambiano le dimensione l'espansione/contrazione in volume sia trascurabile, si ottiene un valore di A:

$$A = 3 \frac{V_m}{r} = 3 \frac{M}{\rho r} \quad (2.2)$$

dove V_m , volume molare, si ottiene dal rapporto tra la massa di una singola molecola e la sua densità, e r rappresenta il raggio.

Effettuando le dovute sostituzioni si ottiene:

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0(T, r) - \Delta_f G^0(T, a) + \frac{3M}{r} \left(\frac{\gamma_r}{\rho_r} - \frac{\gamma_a}{\rho_a} \right) \quad (2.3)$$

L'equazione per l'energia libera di Gibbs riportata non tiene conto degli effetti di stress di superficie. Questi ultimi generano una pressione (ΔP) aggiuntiva sulle particelle che in scala nanometrica non risulta trascurabile:

$$\Delta P = \frac{2f}{r} \quad (2.4)$$

con f stress di superficie che risulta legato all'energia libera di superficie tramite la seguente relazione:

$$f = \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} \quad (2.5)$$

dove ε è lo strain superficiale.

Per i metalli lo stress di superficie risulta circa essere doppio rispetto all'energia libera di superficie, quindi si può assumere che lo stress di superficie sia t volte l'energia libera di superficie, $f = t\gamma$. Considerando il contributo dalla pressione l'equazione (2.3) diventa:

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0(T, r) - \Delta_f G^0(T, a) + \frac{3M}{r} \left(\frac{\gamma_r}{\rho_r} - \frac{\gamma_a}{\rho_a} \right) + \Delta P_r V_{m,r} - \Delta P_a V_{m,a} \quad (2.6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0(T, r) - \Delta_f G^0(T, a) + (2t + 3) \frac{M}{r} \left(\frac{\gamma_r}{\rho_r} - \frac{\gamma_a}{\rho_a} \right) \quad (2.7)$$

Calcolando le entalpie di superficie con simulazione atomistica si ottengono valori di energie di superficie per il rutilo e l'anatasio:

$$\gamma_r = 1.91 - 1.48 * 10^{-4}(T - 298) \quad \gamma_a = 1.32 - 1.48 * 10^{-4}(T - 298) \quad (2.8)$$

Sostituendo i valori ottenuti nell'equazione (2.7), ponendo $\Delta G^0 = 0$, si può calcolare il confine di fase tra anatasio e rutilo, in funzione delle dimensioni delle nanoparticelle e della temperatura. A pressione standard e in un range di temperature compreso tra 300 K e 1000 K si trova un'inversione di stabilità tra le due fasi.

$$\Delta_f G^0(T, r) - \Delta_f G^0(T, a) < 0 \quad (2.9)$$

Questo risultato è valido solo fino ad un certo valore della dimensione delle particelle.

2.2.1 La trasformazione anatasio-rutilo

La formazione delle fasi del TiO_2 dipende dai parametri di sintesi e dai due parametri principali delle cinetiche del processo di cristallizzazione (temperatura e tempo). La trasformazione di fase è di tipo ricostruttivo e per questo dipende in parte dal tempo di trattamento e dall'atmosfera in cui avviene la trasformazione. Bisogna però anche tener conto di parametri propri del campione preso in esame, come le dimensioni delle particelle e il volume complessivo del campione.

La trasformazione anatasio-rutilo può seguire un meccanismo di nucleazione e crescita [12] [13] in cui le cristalliti di anatasio crescono e, una volta raggiunta la dimensione critica, cominciano a trasformarsi in rutilo. La trasformazione anatasio-rutilo avviene all'interfaccia tra le superfici gemelle $\{112\}$ dell'anatasio in quanto questi siti sono strutturalmente simili a quelli del rutilo che si genera sotto forma di particelle allungate le cui superfici (010) sono parallele alle $\{112\}$ dell'anatasio, la metà dei cationi del titanio migra all'interno delle superfici gemelle e 7 dei 24 legami Ti-O presenti nella cella unitaria dell'anatasio si rompono completando la trasformazione.

Zhang e Banfield [14] effettuando esperimenti isotermi e isocroni studiarono l'evoluzione della cristallizzazione delle particelle in presenza di brookite. Poterono constatare che a temperature inferiori ai 623 K (350 °C) la trasformazione da anatasio a brookite è reversibile, mentre a temperature superiori l'anatasio si trasforma in brookite e/o rutilo irreversibilmente. Tutto ciò è strettamente legato alle dimensioni delle particelle in quanto le differenze energetiche tra i polimorfi sono dovute alle differenze di energia superficiali. In accordo con quanto detto precedentemente (par.2.2) la stabilità delle fasi dipende dalle dimensioni delle nanoparticelle.

Un altro fattore che sembra influenzare notevolmente la trasformazione di fase sono la presenza e la quantità di difetti nel reticolo dell'ossigeno [8]: il riarrangiamento e la trasformazione di fase sono incentivati dal rilassamento dei sottoreticoli di ossigeno all'aumentare del numero di vacanze. Questo effetto si può ottenere trattando i campioni in atmosfera riducente o drogandoli con elementi differenti.

2.3 Struttura elettronica del biossido di titanio

Il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo n. Il titanio è un metallo di transizione con gli orbitali d parzialmente occupati, legato all'ossigeno in forma rutilo o anatasio gli ioni Ti^{4+} hanno configurazione elettronica $4s^0 3d^0$. La banda di conduzione del TiO_2 è formata principalmente dai livelli 3d e 4s del titanio, dove i 3d occupano la parte più bassa e subiscono uno splitting energetico a causa del campo cristallino generando gli orbitali triplamente e doppiamente degeneri. La banda di valenza, invece, è formata primariamente dagli orbitali 2p dell'ossigeno, questi mostrano una notevole ibridizzazione con gli orbitali 3d del titanio. Il diagramma dei livelli energetici è ben esemplificato nel seguente schema:

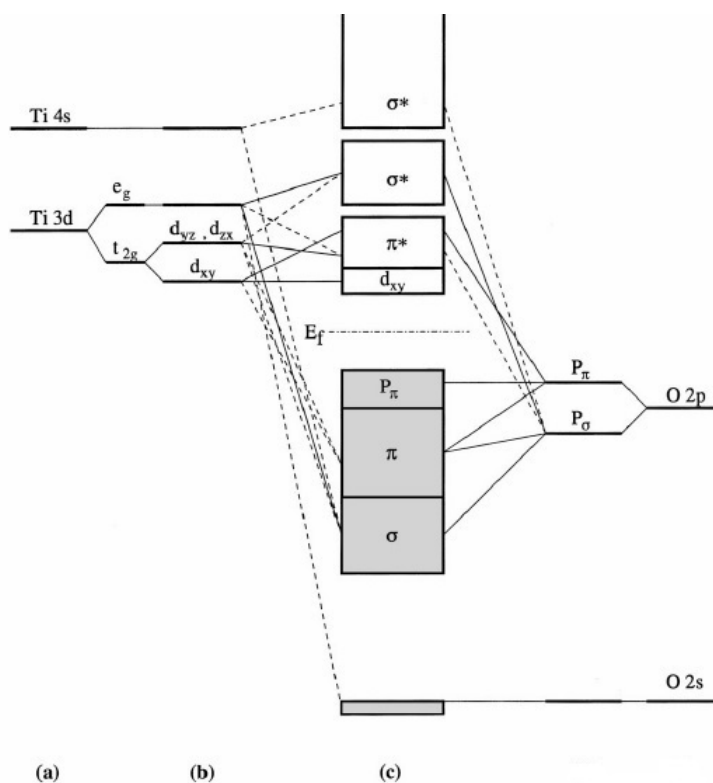


Figura 2.8: Schema dei livelli energetici del TiO_2 . (a) Orbitali atomici, (b) Splitting a causa del campo cristallino, (c) Banda di valenza (grigia) e banda di conduzione (bianca) [15]

La banda di valenza è separata da quella di conduzione da un energy gap di circa 3 eV sia per l'anatasio che per il rutilo, ciò significa che entrambe le fasi vengono eccitate dalla

porzione UV dello spettro solare, circa il 4% dello spettro stesso.

Introducendo dei droganti opportuni all'interno della matrice del semiconduttore, è possibile generare dei livelli all'interno del gap in grado di rendere possibili transizioni ad energie inferiori rispetto al gap.

Il biossido di titanio ha un energy gap di tipo indiretto: il passaggio tra il punto di massima energia della banda di valenza e il punto di minima energia della banda di conduzione genera una variazione del momento cristallino, quindi la transizione necessita, oltre al fotone alla giusta energia, anche di un contributo fononico che compensi la variazione di momento.

Alcuni studi condotti negli ultimi anni mostrano che sebbene nel caso bulk l'anatasio sia a gap indiretto e il rutilo a gap diretto la differenza tra i due tipi di transizione è pressochè minima [16], nel caso di nanoparticelle, invece, l'anatasio sembra prediligere la transizione diretta [17].

Il band gap diretto permette una maggior efficienza nella produzione di coppie elettrone-lacuna ma, allo stesso modo, facilita i processi di ricombinazione. È necessario quindi rallentare i processi di rilassamento, per questo motivo la fase anatasio è considerata più efficiente del rutilo per dispositivi foto-catalizzatori.

2.4 Il sistema titanio-vanadio

2.4.1 I difetti nel biossido di titanio

Il valore dell'energy gap e i tempi di ricombinazione dei portatori di carica sono i parametri principali che caratterizzano un semiconduttore con applicazioni di tipo fotocatalitico. Per aumentare l'efficienza dei dispositivi è necessario andare ad intervenire su questi parametri e uno dei metodi più efficaci è legato all'introduzione di difetti ed impurità nel materiale. L'introduzione di difetti nella struttura può portare alla creazione di stati trappola per i portatori rallentando le dinamiche di rilassamento. I difetti puntuali che si possono presentare nel materiale sono:

- *Vacanza*: dovuta all'assenza di un atomo in un sito reticolare che, in un cristallo perfetto, sarebbe occupato;

- *Interstiziale*: un atomo addizionale è situato nello spazio tra gli atomi che occupano i punti del reticolo di Bravais, l'atomo in posizione interstiziale può essere sia lo stesso elemento del cristallo ospitante oppure un'impurezza di un altro elemento;
- *Sostitutivale*: un atomo va a disporsi in sostituzione di un atomo di un'altra specie chimica in un reticolo cristallino ad esso estraneo, questo tipo di difetto è possibile tramite drogaggio.

Nel TiO_2 la maggior parte dei difetti intrinseci sono le vacanze di ossigeno (qui di seguito verrà indicata \mathcal{V} la vacanza e a pedice verrà indicato l'elemento di cui si fa riferimento) \mathcal{V}_O , che alterano la struttura cristallina, fortemente legata alle repulsioni tra atomi di ossigeno, e influenzano i meccanismi di trasformazione di fase nei polimorfi. I difetti di tipo interstiziale Ti_{int}^{3+} , invece creano degli stati interni al gap.

Il drogaggio è uno dei metodi più utilizzati per modificare il valore dell'energy gap, nel caso del biossido di titanio il valore di energy gap è troppo elevato per poter sfruttare al massimo lo spettro solare, quindi drogando opportunamente il materiale ci si aspetta di diminuire il gap o di introdurre degli stati intra-gap che aiutano l'assorbimento di una porzione più ampia dello spettro, aumentando l'efficienza foto-catalitica.

Sono stati effettuati numerosi test su diversi droganti per studiare i miglioramenti che potevano essere apportati ai dispositivi ed è emerso che, nel caso del TiO_2 , i droganti cationici migliori sono altri metalli di transizione (es: V, Cr, Mn, Co etc.) o i metalli nobili (es: Pt, Ag, Au etc.), ma possono anche essere adoperati anioni (es: N, P, Cl etc.). Questi due tipi di drogaggio, anionico e cationico, portano a diversi tipi di vantaggi, si è quindi in seguito provato un co-drogaggio.

Per quanto riguarda i metalli di transizione uno dei droganti più performanti è il vanadio, di cui ci si occuperà di seguito.

2.4.2 Il vanadio come drogante

Il vanadio è stato sin da subito considerato uno dei possibili droganti per il TiO_2 in quanto l'elemento successivo al titanio nella tavola periodica e per questo si sarebbe potuto inserire facilmente nella struttura cristallina senza modificarla eccessivamente.

Dagli studi termodinamici effettuati [18] sono emerse variazioni delle proprietà rispetto al titanio puro. Dal diagramma di fase figura(2.9) [18] emerge che le fasi di equilibrio

della lega Ti-V sono la fase liquida (L), la fase solida α quando la lega è ricca in titanio e a temperature inferiori alla transizione della fase solida α/β ($882\text{ }^{\circ}\text{C}$) e la soluzione solida β con solubilità solida a temperature superiori a $882\text{ }^{\circ}\text{C}$.

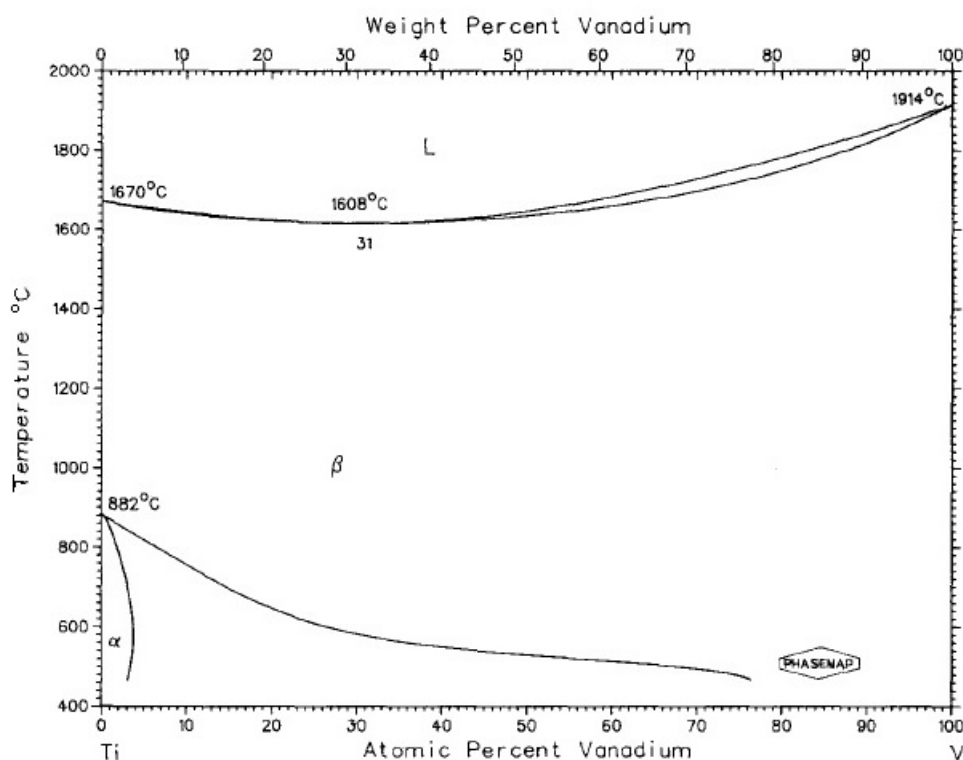


Figura 2.9: Diagramma di fase Ti-V [18]

La solubilità del vanadio in una matrice di titanio è molto più elevata rispetto a quella di altri metalli di transizione. Inoltre, come si può vedere dalla figura(2.9), la temperatura di fusione del vanadio in lega è minore ($1608\text{ }^{\circ}\text{C}$, 31% at. V) rispetto a quella del vanadio puro ($1902\text{ }^{\circ}\text{C}$, in condizioni standard).

Numerosi studi condotti nel corso degli anni (es: XRD) evidenziano come il V si inserisca in maniera quasi ottimale nei siti reticolari del TiO_2 .

È inoltre emerso che la presenza di vanadio influisce sulla morfologia delle particelle, impedendone la crescita continua dei cristalli e portando alla formazione di particelle più piccole, favorendo un maggior rapporto superficie/volume con conseguente aumento di possibili siti attivabili per applicazioni foto-catalitiche.

Avansi et al. [20] hanno infatti osservato che in assenza di vanadio il piano reticolare più

energetico (001) tende a crescere maggiormente rispetto agli altri causando la formazione di particelle anisotropiche. Aumentando la concentrazione di vanadio il rapporto tra il piano (001) e gli altri diminuisce facendo in modo che si vengano a formare particelle sferiche e di dimensioni minori, favorendo un aumento di isotropia.

Il drogaggio con vanadio influenza anche le fasi cristalline del TiO_2 favorendo il passaggio da anatasio a rutilo [25]. Le analisi XRD hanno evidenziato che a parità di condizioni, nei campioni con maggior concentrazione di vanadio i picchi relativi del rutilo sono più intensi.

La presenza di vanadio, inoltre, introduce stati difettivi nel band gap, appena sotto la soglia della banda di conduzione favorendo l'aumento del range di assorbimento abbassando la soglia al range del visibile [25] [26] [27].

Se la concentrazione di vanadio è troppo elevata si vengono a creare centri di ricombinazione facendo diminuire le cariche separate e di conseguenza l'attività foto-catalitica [25] [27].

Un miglioramento dell'attività fotocatalitica è legato alla presenza degli ioni V^{4+} e V^{5+} , nel primo caso si vanno a posizionare in sostituzione al Ti^{4+} nel reticolo e fungono da trappole per gli elettroni riducendosi a V^{3+} o per lacune ossidandosi in V^{5+} . L'elettrone che non partecipa al legame con gli O^{2-} viene facilmente eccitato in banda di conduzione del TiO_2 ad energie molto basse permettendo di osservare un'attività foto-catalitica anche al buio.

Bisogna quindi individuare quale sia il migliore metodo di sintesi e quale sia la quantità ottimale di drogaggio per poter limitare al minimo gli svantaggi, come la ricombinazione e l'aggregazione delle particelle con conseguente diminuzione della superficie attivabile, e massimizzare i vantaggi apportati ai dispositivi, come il redshift della soglia di assorbimento nel visibile e il rallentamento delle dinamiche di rilassamento.

Capitolo 3

Sintesi dei campioni: Condensazione in Gas Inerte (IGC)

3.1 Principi di funzionamento

La sintesi di nanoparticelle può avvenire secondo due differenti approcci: tramite il metodo *top-down* che si basa sulla riduzione alla scala nanometrica a partire da un materiale di tipo bulk o il metodo *bottom-up* dove le nanoparticelle vengono formate a partire da precursori a livello atomico/molecolare.

La condensazione in gas inerte è una delle tecniche appartenenti al secondo gruppo. Per la prima volta fu sperimentata nel 1930 da Pfund, per poi ottenere successivi sviluppi che hanno portato alla sintesi di materiali di diverso tipo e una diffusione anche su scala industriale [28] [29].

La tecnica si basa sul riscaldamento, per effetto Joule, del materiale da evaporare posizionato all'interno di un crogiolo a temperatura controllata. L'evaporazione avviene in una camera da alto vuoto (pressione di base 10^{-7} Torr), nella quale viene immesso gas inerte che funge da vettore per i moti convettivi delle particelle evaporate e da termalizzatore in quanto il vapore metallico, urtando con il gas inerte, disperde energia cinetica abbassando la sua temperatura. Nonostante la pressione parziale del materiale diminuisca a causa della diffusione, il raffreddamento rapido operato dal gas inerte induce una condizione di supersaturazione [30]. In queste condizioni la fase vapore perde stabilità e si vengono a formare le nanoparticelle per nucleazione omogenea. Inizialmente il rate di

crescita è molto elevato e il rate di nucleazione si può stimare applicando il principio di reversibilità microscopica: il rate di condensazione ed evaporazione vengono eguagliati all'equilibrio termodinamico, tenendo conto dell'approssimazione di capillarità (l'energia libera di una particella formata da N molecole è equivalente a quella di N molecole di un materiale bulk a meno di un termine di superficie). Si ottiene [30]:

$$J = K e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \quad (3.1)$$

con K fattore pre-esponenziale dipendente dalle proprietà termodinamiche dello stato sovrassaturo, k costante di Boltzmann, T la temperatura e ΔG l'energia libera che fa da barriera per la nucleazione, pari a:

$$\Delta G = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3}{(\rho RT \ln S)^2} \quad (3.2)$$

σ è la tensione superficiale, ρ la densità, R la costante dei gas e S è il rapporto di sovrassaturazione, cioè il rapporto tra la pressione effettiva e la pressione di vapor saturo alla temperatura T. I metalli hanno una tensione superficiale superiore dell'ordine del centinaio rispetto a quella dei gas e quindi necessitano di una sovrassaturazione molto elevata per diminuire la barriera energetica a valori incontrati nei gas. Per ottenere questo risultato è necessario evaporare il materiale in un'atmosfera raffreddante di gas inerte. Le particelle prodotte fungeranno da pozzi per ulteriore vapore facendo diminuire la sovrassaturazione e rallentando il processo di nucleazione. Le particelle crescono fino ad una certa dimensione dipendente dai parametri di sintesi (temperatura e pressione) fino al raggiungimento del valore di diametro critico [31]

$$x_{crit} = 4\sigma[\rho RT \ln S]^{-1} \quad (3.3)$$

σ energia libera di superficie. In fase di sovrassaturazione, dopo il raffreddamento, x_{crit} ha un valore confrontabile con le dimensioni atomiche e ciò indica che la barriera è facilmente superabile.

La crescita dovuta alla condensazione è legata alla quantità di vapore presente, ma le particelle ancora calde, diffondono in moto browniano ed entrando in contatto coagulano in un unico aggregato dando luogo al fenomeno denominato coalescenza. Tale fenomeno continua finchè il gas è ancora caldo e le particelle sono sufficientemente piccole. La

coalescenza rallenta al diminuire della mobilità degli atomi nelle particelle e dell'energia libera di superficie.

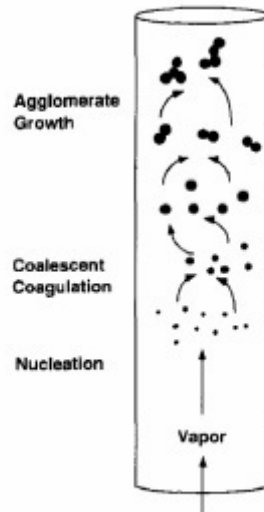


Figura 3.1: Schema del processo di crescita delle nanoparticelle [30]

3.2 Apparato sperimentale

Per la produzione dei campioni che verranno illustrati in questa tesi è stato impiegato un apparato IGC come schematizzato in figura(3.2).

È formato da una camera da ultravacuo in acciaio inox (*Thermionics NANO-A-2L-2-S*) di 45 cm di diametro e alta 69 cm (volume 110 l), all'interno è presente un crogiolo: una coppia di elettrodi in rame scaldano per effetto Joule il crogiolo in tungsteno tramite un generatore di tensione di corrente alternata ad elevato amperaggio (fino a 500 A). La camera e gli elettrodi sono raffreddati con un sistema ad acqua corrente.

Il vuoto necessario per effettuare l'evaporazione viene raggiunto tramite l'utilizzo sequenziale di due pompe di aspirazione: una rotativa (*Edwards E2M18*) che permette di raggiungere valori dell'ordine di 10^{-3} Torr e una turbo molecolare (*Varian TURBO-V300*) che permette di arrivare in regime di 10^{-7} Torr. Il livello di vuoto viene misurato tramite un sensore Pirani (*Varian ConvecTorr p-type*) e un sensore IMG (Inverted Ma-

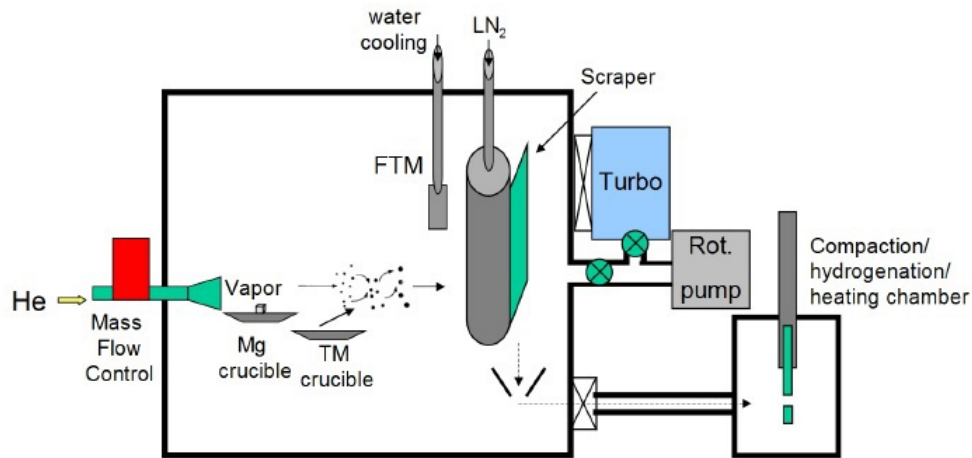


Figura 3.2: Schema dell'apparato IGC a disposizione per la crescita dei dispositivi

gnetron Gauge).

Il gas inerte utilizzato per la produzione dei dispositivi, l'He, viene indirizzato all'interno della camera tramite un condotto, controllato da un controllore di flusso (*EL-FLOW select F201CV*, Bronkhost Hi-Tec) interfacciato al computer che monitora i parametri di evaporazione. Il condotto termina con un tronco di cono rovesciato che permette di indirizzare i vapori provenienti dal crogiolo verso la superficie raffreddata (punto di raccolta delle polveri), posta nella parte centrale della camera. Il punto di raccolta è composto da un cilindro in acciaio (diam. 15 cm, alt. 30.5 cm) ancorato al coperchio di chiusura della camera, libero di ruotare attorno al proprio asse. Il cilindro all'interno è cavo e sul coperchio della camera è presente un passante di collegamento tra l'interno del cilindro e l'ambiente esterno da cui è possibile inserire un tubicino per far fluire azoto liquido. Un motore posto sopra la camera permette al cilindro di ruotare, assicurando una deposizione omogenea delle nanoparticelle su tutta la sua superficie, necessaria nel caso di raccolta di polveri. Le polveri vengono successivamente asportate tramite una lamina e raccolte in una coppetta mobile [figura(3.2)].

Di fianco al cilindro è posizionata una microbilancia al quarzo (*Edwards - Film Thickness Monitor FTM7 E0886-69-000*) che misura la velocità di deposizione. Il principio di funzionamento si basa sulla variazione della frequenza di risonanza di un cristallo di quarzo che aumenta all'aumentare dello spessore depositato. La frequenza di vibrazione iniziale è pari a 6MHz e gli spessori misurati sono compresi tra 0 e 999.9 μm con una

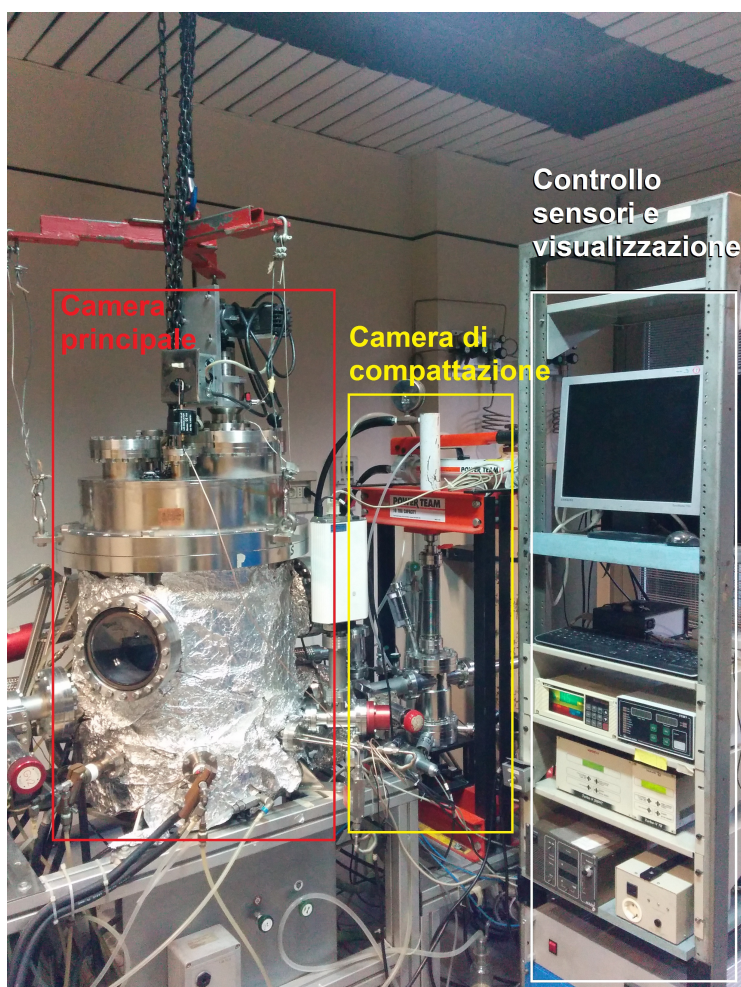


Figura 3.3: Foto dell'apparato IGC

sensibilità di 0.1 nm. Essendo sensibile alle variazioni di temperatura, la bilancia viene raffreddata da un sistema di raffreddamento ad acqua corrente. Nonostante ciò la bilancia può subire variazioni di temperatura durante la deposizione, di cui occorre tener conto per una corretta determinazione dello spessore misurato, generalmente possibile solo in condizioni stazionarie.

Accanto alla camera di evaporazione è presente una camera secondaria, detta camera di compattazione o raccolta, collegata alla camera principale tramite una valvola a gate. In tale camera vengono trasportate le polveri asportate dal cilindro. Le polveri possono essere estratte direttamente o preventivamente compattate per ottenere campioni in forma di disco (diametro 8 mm). La compattazione avviene tramite una pressa idraulica

(SPX Power Team 100TON).

Il sistema per effettuare il vuoto nella camera secondaria è del tutto analogo a quello della camera principale.

Un metodo alternativo alla raccolta polveri, usato per la maggior parte dei campioni analizzati in questa tesi, è la crescita su substrati in silicio applicati sulla superficie del cilindro tramite grasso da vuoto.

Tutti i sistemi di controllo della camera vengono monitorati tramite un software, in linguaggio LabVIEW, appositamente sviluppato per l'apparato descritto.

3.2.1 Taratura della microbilancia al quarzo

Per la taratura della bilancia solo state effettuate delle misure di spessore su un campione cresciuto nella camera IGC (Campione 61_1c tabella(3.2)). Tramite un microscopio a forza atomica (AFM), in modalità non contact, è stato possibile misurare lo spessore reale del campione.

L'AFM lavora tramite una microleva alla cui estremità è posizionata una punta acuminata (raggio di curvatura dell'ordine del nanometro), tipicamente di silicio o nitruro di silicio. La forza di van der Waals che agisce tra la punta e il campione, situato in prossimità della punta, provoca una deflessione della microleva secondo la legge di Hooke. La deflessione può essere misurata tramite un laser o tramite una sonda piezoresistiva. La variazione di altezza registrata dal laser o dalla sonda permettono di evidenziare la morfologia 3D del campione.

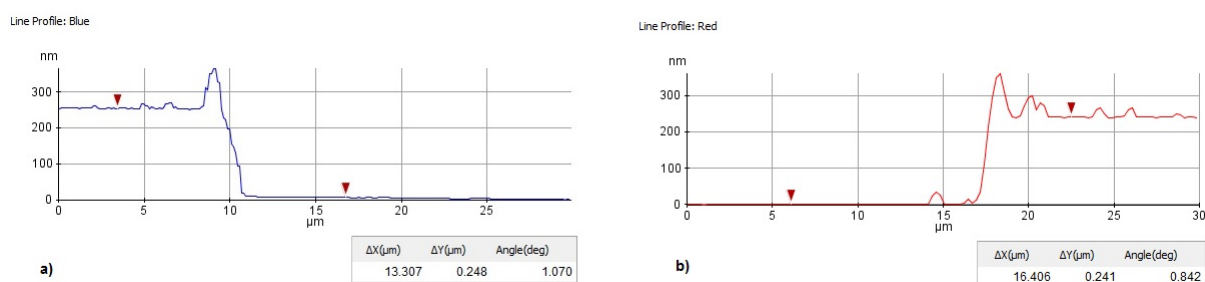


Figura 3.4: Profilo del graffio ottenuto tramite AFM, a) profilo sinistro, b) profilo destro

Per il campione esaminato è stato praticato un graffio leggero, tramite una spatolina in plastica, per poter misurare una differenza di spessore tra il substrato e il materiale

depositato durante l'evaporazione.

Nella figura(3.4) è riportato il profilo del graffio con i relativi valori di spessore (Δy). Facendo una media dei due spessori trovati si ottiene che lo spessore reale del campione preso in esame è di 245nm. Questo valore è stato confrontato con il valore restituito dalla bilancia alla fine dell'evaporazione di 70.0 nm. Dal confronto è emersa una correzione da dover applicare agli spessori forniti dalla bilancia di un fattore 3.5. Il fattore di correzione da applicare alla bilancia è dovuto all'orientazione della bilancia leggermente laterale rispetto alla superficie dove i substrati vengono posizionati. La porosità dei campioni può comportare una maggiore estensione volumetrica del materiale depositato che fa discostare il valore reale dello spessore e quello misurato dalla microbilancia. Inoltre in seguito all'ossidazione la quantità di materiale aumenta a seguito dell'assorbimento di ossigeno da parte del titanio, questo può portare a un fenomeno di rilassamento ed espansione della struttura del campione o l'ossigeno potrebbe semplicemente andare ad occupare gli spazi rimasti vuoti in deposizione a causa dell'elevata porosità.

3.3 Crescita dei campioni

La crescita di nanoparticelle avviene a partire da una miscela di polveri di titanio e vanadio commerciali (rispettivamente: *Alfa Aesar 41545, 99.9%, 150 mesh*; *Alfa Aesar 12234, 99.5%, 325 mesh*). Queste vengono miscelate manualmente nelle percentuali volute e poi omogeneizzate nel crogiolo, a corrente costante, dopo la fusione. Sul cilindro vengono posizionati i substrati (wafer di silicio e/o vetri) favorendone l'adesione con piccole quantità di grasso da vuoto.

Dopo aver allestito la camera si avvia l'impianto da vuoto che, lavorando a regime per 24h circa, permette di ottenere un vuoto sufficiente (10^{-6} Torr) per degassare la miscela portando il crogiolo a correnti (e quindi temperature) non troppo elevate (inferiori alla fusione del materiale), in modo tale da permettere ai gas estranei di evaporare e essere espulsi dalla camera. Successivamente viene fuso e poi riportato a temperature inferiori al punto di fusione, tali per cui non si osserva evaporazione, per omogeneizzare il materiale. Le correnti adoperate variano in base al tipo di crogiolo (figura (3.4)) che viene adoperato: nel caso di un crogiolo spesso la fusione avviene a una corrente di circa 370 A e l'omogeneizzazione a 200 A, nel caso di un crogiolo sottile per la fusione è sufficiente una corrente di 180 A e per l'omogeneizzazione 100 A.



(a) Esempio di un crogiolo in tungsteno sottile (b) Esempio di un crogiolo in tungsteno spesso

Figura 3.5: Crogioli

Effettuate queste operazioni si azzerava la corrente e si attende l'evacuazione delle impurità diffuse durante il degassamento. Ottenuto vuoto di circa 10^{-7} Torr viene disattivata la pompa turbo molecolare e si inizia ad introdurre un flusso controllato di He in camera (65 mln/min) fino al raggiungimento di una atmosfera di 2 Torr, regolando una valvola manuale, collegata alla pompa rotativa, si riesce ad ottenere una pressione costante in camera mantenendo aperto il flusso di He durante tutta l'evaporazione. Portato il crogiolo alla corrente di lavoro, si espongono i substrati alle nanoparticelle ruotando opportunamente il cilindro e si effettua l'evaporazione.

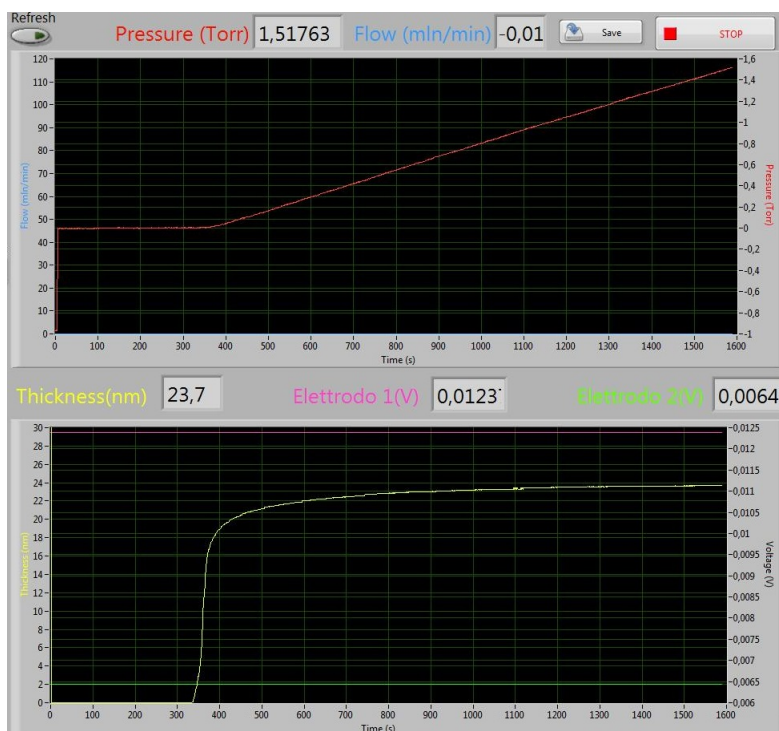


Figura 3.6: Grafico dell'assorbimento dell'ossigeno immesso in camera a fine evaporazione

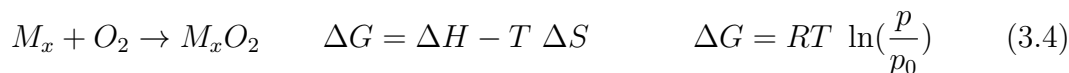
Terminata la crescita, e azzerata la corrente, si vuota la camera, con la pompa rotativa e turbo molecolare, dal gas di He residuo dall'evaporazione, poi spente le pompe da vuoto si procede all'immissione lenta dell'ossigeno fino ad ottenere una pressione di circa 2 Torr. Osservando l'andamento delle curve di evaporazione all'apertura dell'ossigeno si osserva un aumento sostanziale dello spessore dei campioni dovuto o ad un riarrangiamento e rilassamento della struttura che lo ingloba. Solo successivamente si procede all'apertura della camera e all'estrazione dei campioni.

Durante la preparazione dei campioni sono stati effettuati dei test che hanno permesso di evaporarne alcuni in flusso di ossigeno per permettere la crescita del campione già ossidato.

3.4 Crescita in flusso di ossigeno

L'ossigeno è un gas che reagisce rapidamente con la maggior parte degli elementi. Il problema principale che è stato riscontrato nella crescita di campioni in atmosfera ossidante è legato alla quantità di ossigeno da introdurre nella camera. Un eccesso di ossigeno, alle temperature di lavoro, avrebbe portato all'ossidazione, non solo del campione, ma anche del crogiolo di tungsteno che avrebbe sublimato depositandosi sul substrato e contaminando il campione.

Dallo studio dei diagrammi di Ellingham [32], che mettono in relazione l'energia libera standard di formazione dell'ossido con la temperatura, è stato possibile ricavare il valore limite delle pressioni di ossigeno sopportate dal crogiolo alla temperatura di fusione del titanio, prevenendone l'ossidazione.



$$\ln(p) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad p_0 = 1 \text{ Torr}, \quad T = 2073 \text{ K} \quad (3.5)$$

Il valore minimo di pressione di ossidazione per il tungsteno è stato preso come limite massimo per la pressione di ossigeno presente in camera.

Tramite una leak valve collegata al condotto di ossigeno è stato possibile monitorare la perdita di ossigeno in camera. È stato costruito un sistema per una riserva di ossigeno

Composto	Equazione ΔG (kJ/mol O_2)	Pressione (mbar)
WO_3	$\Delta G = 0.17T - 581$	$1.73 * 10^{-3}$
WO_2	$\Delta G = 0.16T - 556$	$2.21 * 10^{-3}$
TiO_2	$\Delta G = 0.18T - 941$	$4.83 * 10^{-12}$
V_2O_3	$\Delta G = 0.16T - 802$	$1.39 * 10^{-9}$
VO_2	$\Delta G = 0.16T - 706$	$3.66 * 10^{-7}$
V_2O_5	$\Delta G = 0.13T - 579$	$1.57 * 10^{-5}$

Tabella 3.1: Tabella riassuntiva delle pressioni di ossidazione

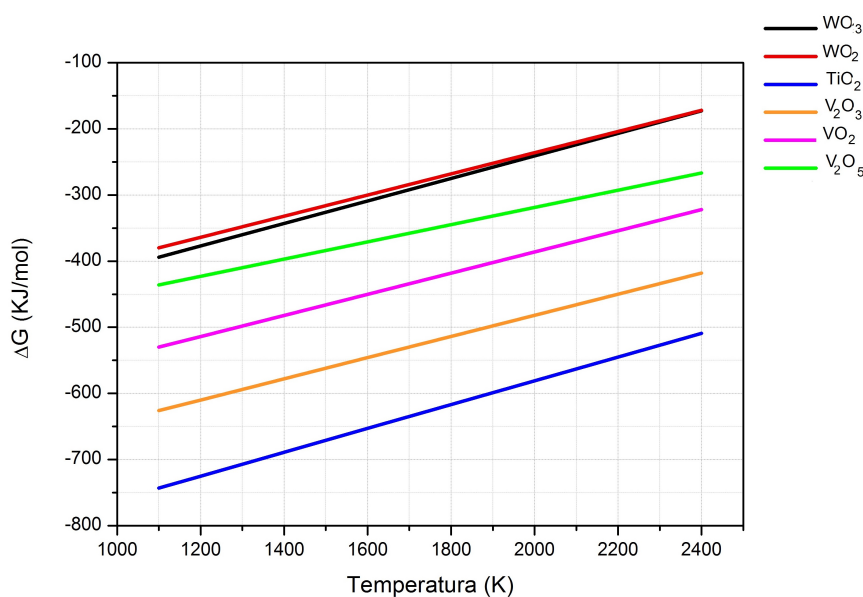


Figura 3.7: Diagramma di Ellingham per il tungsteno, titanio e vanadio

composto da un polmone di capacità (1.5 l) e una linea di collegamento dalla bombola alla camera. Isolando il sistema polmone-linea si è riusciti ad ottenere una riserva di ossigeno sufficiente per una singola evaporazione.

Sono state effettuate diverse prove riguardanti la pressione di ossigeno da inserire all'interno del sistema e la pressione che ha portato migliori risultati è di 20 Torr di ossigeno. La perdita della leak valve è stata tarata a diversi regimi. Dopo aver effettuato un buon vuoto di turbo nella camera principale (10^{-7} Torr), con la pompa ancora in funzione, è stata aperta la linea dell'ossigeno prima con la leak valve chiusa, poi successivamente aprendola leggermente. In questo modo è stato possibile, misurando la variazione di

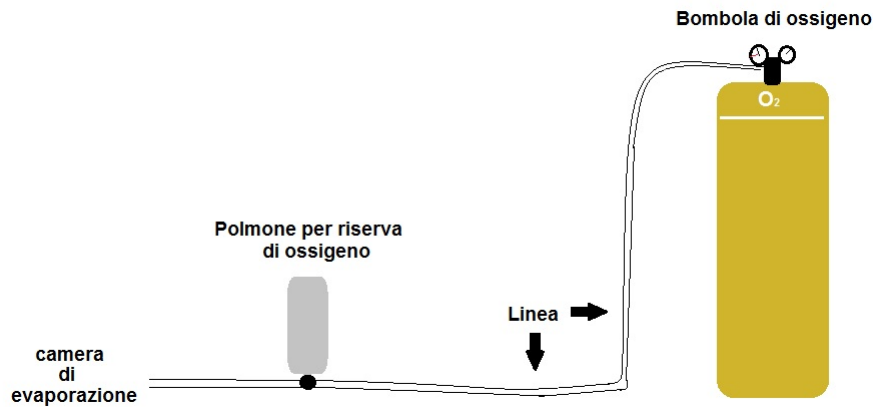


Figura 3.8: Schema schema del sistema di riserva di ossigeno composto da una bombola, le condutture e un polmone

pressione nella camera, calcolare il flusso istantaneo di ossigeno. Per ogni posizione della valvola sono state prese diverse misure di pressione durante un arco di tempo di 30 minuti. Il valore di pressione media ottenuta è stato utilizzato per il calcolo del flusso di ossigeno in camera al secondo:

$$\phi_{O_2} = \frac{P_{O_2}^{eq} \cdot portata\ turbo}{1\ atm} \quad (3.6)$$

dove la portata della turbo vale 300 l/s per pressioni inferiori a 10^{-3} Torr.

Dopo aver effettuato queste operazioni con la valvola chiusa, sono state ripetute le seguenti operazioni ruotando la valvola di un quarto di giro e mezzo giro.

Posizione valvola (giro)	$P_{O_2}^{eq}$ (Torr)	ϕ_{O_2} (mln/min)
0	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0.062
1/4	$3.6 \cdot 10^{-6}$	0.085
1/2	$6 \cdot 10^{-6}$	0.142

Tabella 3.2: Tabella riassuntiva dei flussi di ossigeno per una riserva in partenza di 20 Torr

3.5 Crescita dei campioni e trattamenti termici

Sono state effettuati due macro gruppi di evaporazione: il primo finalizzato all'esperimento svolto presso ESRF, il secondo volto ad evidenziare le differenze tra i due metodi di crescita dei campioni, il metodo standard che prevede l'ossidazione dopo la crescita e la crescita in atmosfera ossidante.

Nel primo caso sono stati cresciuti campioni con concentrazioni di vanadio del 3, 4 e 9%at. rispetto al titanio, dove la stechiometria del composto è data da $Ti_{1-x}V_xO_2$, al fine di indagare dove si andasse a posizionare il vanadio nella matrice del titanio. I campioni sono stati evaporati su tre substrati di silicio. Per ogni evaporazione sono stati trattati due silici a differenti temperature per permetterne la cristallizzazione, un silicio non è stato trattato conservando la struttura amorfa "as prepared" (a.p.).

Nel secondo gruppo di evaporazioni sono state effettuate crescite di tipo differente. Sono stati evaporati sia campioni di biossido di titanio, sia campioni drogati vanadio con i due metodi, standard e in atmosfera di ossigeno. È servito per poter confrontare, a parità di condizioni di evaporazione, come l'ossigeno influenzasse la crescita dei campioni e quale fosse la risposta dei campioni ai trattamenti termici per la cristallizzazione.

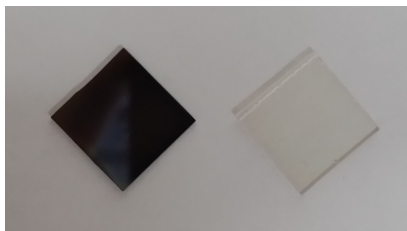


Figura 3.9: Immagine di un vetrino cresciuto in sola atmosfera di He a sinistra e in atmosfera ossidante a destra

Per questi campioni sono state utilizzate le vaschette sottili (figura(3.4.a)) e sono stati adoperati 7 substrati di silicio per ogni evaporazione per poter effettuare 6 trattamenti termici differenti e mantenere un silicio a.p. .

Da un'analisi qualitativa è possibile osservare una differenza di colore sui campioni as prepared figura(3.7). Il campione cresciuto in atmosfera ossidante appare quasi trasparente, quello cresciuto in He risulta scuro. Questo porterebbe a pensare che la crescita in un'atmosfera ricca di ossigeno permetta una deposizione del materiale povera di stati

difettivi che caratterizzano il colore scuro dei campioni, o in cui la fase metallica risulta assente.

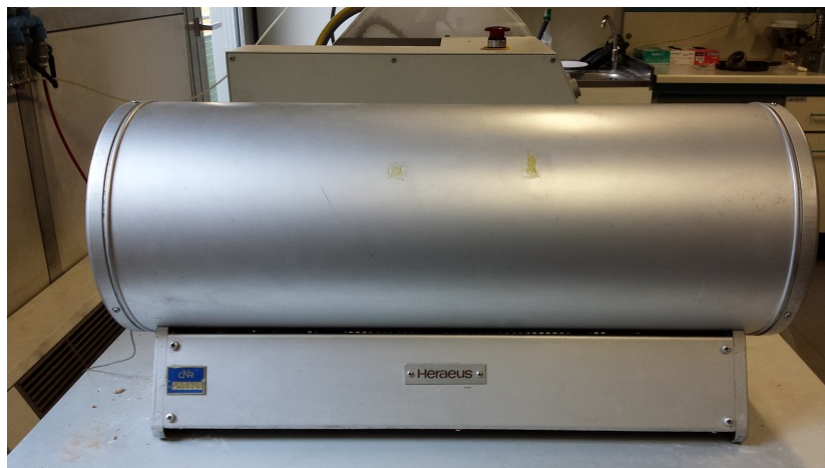


Figura 3.10: Forno tubolare adoperato per i trattamenti termici

Per tutti i campioni i trattamenti termici sono stati effettuati in aria tramite un forno tubolare (*Heraeus*) per tempi variabili in base al trattamento da effettuare: per il primo gruppo sono stati effettuati trattamenti di 15-16h, per il secondo gruppo di 4h. In seguito al trattamento tutti i campioni hanno mostrato variazioni di colore dal grigio scuro-nero, per i campioni a.p., al trasparente passando, per i trattamenti a temperature più basse, da un colore giallo paglierino. In tutti e tre i casi i campioni risultano riflettenti.

In tabella sono riportati i campioni analizzati in questo lavoro di tesi.

Nella prima colonna è riportato il numero identificativo del campione: la prima parte indica i materiali di composizione del campione, dopo il primo underscore è riportato il numero sequenziale dell'evaporazione e l'ultima parte rappresenta la posizione del substrato durante l'evaporazione, il ** indica i campioni raccolti sotto forma di polvere. La seconda colonna indica la percentuale di vanadio contenuta nel campione, emersa dalle misure di microanalisi (* indica una quantità di vanadio attesa in quanto non apprezzata dalla microanalisi a causa dello ridotto spessore del campione). Si è osservato infatti che la percentuale di vanadio presente sul crogiolo e quella trovata nei campioni non è la stessa, questo si può giustificare osservando che le tensioni di vapore saturo nella soluzione (non ideale) non sono proporzionali alla concentrazione di materiale presente, inoltre il

CAPITOLO 3. SINTESI DEI CAMPIONI: CONDENSAZIONE IN GAS INERTE (IGC)42

Campione	%V	ϕ_{He} (mln/min)	P_{O_2} (Torr)	Spessore (nm)	I (A)	Δt	Trattamento
<i>TiV_60**</i>	2%	65	/	97.3	321-350	3h 45'	400°C 15h
<i>TiV_61_1c</i>	4%	65	/	70.0	330-351	1h 47'	a.p.
<i>TiV_61_2a</i>	4%	65	/	60.2	351-375	2h 5'	350°C 16h
<i>TiV_61_2b</i>	4%	65	/	60.2	351-375	2h 5'	400°C 15h
<i>TiV_61_2c</i>	4%	65	/	60.2	351-375	2h 5'	a.p.
<i>TiV_63_b</i>	9%	65	/	64.8	382	2h 55'	400°C 15h
<i>TiV_65_b</i>	3%	65	/	70.0	330	3h 20'	400°C 15h
<i>TiV_66**</i>	3.5%	65	/	99.0	370	50'	350°C 16h
<i>Ti_67**</i>	/	65	/	121.4	360	1h 20'	350°C 16h
<i>Ti_76_b</i>	/	100	20	40.0	165	1h 10'	200°C 4h
<i>Ti_76_c</i>	/	100	20	40.0	165	1h 10'	300°C 4h
<i>Ti_76_d</i>	/	100	20	40.0	165	1h 10'	350°C 4h
<i>Ti_76_e</i>	/	100	20	40.0	165	1h 10'	400°C 4h
<i>Ti_76_f</i>	/	100	20	40.0	165	1h 10'	500°C 4h
<i>Ti_77_b</i>	/	100	/	40.0	165-167	1h 27'	200°C 4h
<i>Ti_77_c</i>	/	100	/	40.0	165-167	1h 27'	300°C 4h
<i>Ti_77_d</i>	/	100	/	40.0	165-167	1h 27'	350°C 4h
<i>Ti_77_e</i>	/	100	/	40.0	165-167	1h 27'	400°C 4h
<i>Ti_77_f</i>	/	100	/	40.0	165-167	1h 27'	500°C 4h
<i>TiV_79_b</i>	2%*	100	/	40.0	167	1h 15'	200°C 4h
<i>TiV_79_c</i>	2%*	100	/	40.0	167	1h 15'	300°C 4h
<i>TiV_79_d</i>	2%*	100	/	40.0	167	1h 15'	350°C 4h
<i>TiV_79_e</i>	2%*	100	/	40.0	167	1h 15'	400°C 4h
<i>TiV_79_f</i>	2%*	100	/	40.0	167	1h 15'	500°C 4h
<i>TiV_80_b</i>	3%*	100	20	40.0	167	1h 5'	200°C 4h
<i>TiV_80_c</i>	3%*	100	20	40.0	167	1h 5'	300°C 4h
<i>TiV_80_d</i>	3%*	100	20	40.0	167	1h 5'	350°C 4h
<i>TiV_80_e</i>	3%*	100	20	40.0	167	1h 5'	400°C 4h
<i>TiV_80_f</i>	3%*	100	20	40.0	167	1h 5'	500°C 4h
<i>TiV_81**</i>	4%	65	/	25	180-200	22'	400°C 3h

Tabella 3.3: Tabella riassuntiva dei campioni

vanadio ha un'attività minore di una certa x_V rispetto a quella attesa in quanto risente di un legame attrattivo nei confronti degli atomi di titanio che lo circondano, mentre nel caso del titanio è 1 in quanto attorno a se vede soprattutto atomi di Ti. Quindi si è deciso di mettere in vaschetta una quantità di vanadio circa 4 volte percentuali in

CAPITOLO 3. SINTESI DEI CAMPIONI: CONDENSAZIONE IN GAS INERTE (IGC)43

più rispetto alla percentuale di drogante voluto nel prodotto finale. La terza e quarta colonna riportano rispettivamente il flusso di elio immesso nella camera e la pressione di ossigeno caricata nella linea e nel polmone per le crescite in atmosfera ossidante. La quinta colonna indica lo spessore nominale, a meno della correzione, indicato dalla bilancia al quarzo, la sesta colonna indica il range delle correnti e la settima il tempo di durata dell'evaporazione. L'ultima colonna, infine, indica i trattamenti termici, qualora effettuati, con la temperatura a cui è stato settato il forno tubolare e il tempo di trattamento.

Tutti i campioni considerati sono stati cresciuti su substrati di silicio.

Capitolo 4

Caratterizzazione morfologica, chimica e strutturale

4.1 Microscopia elettronica a scansione - SEM

Per l'analisi morfologica dei campioni e conoscere la quantità di vanadio presenti è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) dotato di un rivelatore per EDX (*Energy Dispersive X-Ray analysis*).

Il SEM è uno strumento in grado di raccogliere informazioni sulla topografia di oggetti di dimensioni nanometriche tramite la ricostruzione del segnale prodotto dall'interazione di un fascio elettronico con il campione.

La sua invenzione risale al 1937, quando Von Ardenne [34] aggiunse ad un microscopio elettronico a trasmissione delle bobine che permisero la scansione del campione tramite una deviazione del fascio legata alla forza di Lorentz. Nel 1965 fu costruito il primo SEM commercializzato: il *Cambridge Scientific Instrument Mark 1 'Stereoscan'*, progettato dal gruppo di Oatley, con una risoluzione su campioni solidi di 5 nm, paragonabile a quella degli attuali SEM.

Il campione, posto all'interno del SEM, viene investito da un fascio di elettroni ben collimato tramite delle lenti elettromagnetiche, le radiazioni emesse a causa dell'interazione del fascio col campione vengono raccolte e processate per ricostruire le informazioni ricercate.

La figura(4.1) fornisce una rappresentazione schematica della colonna di un SEM. La

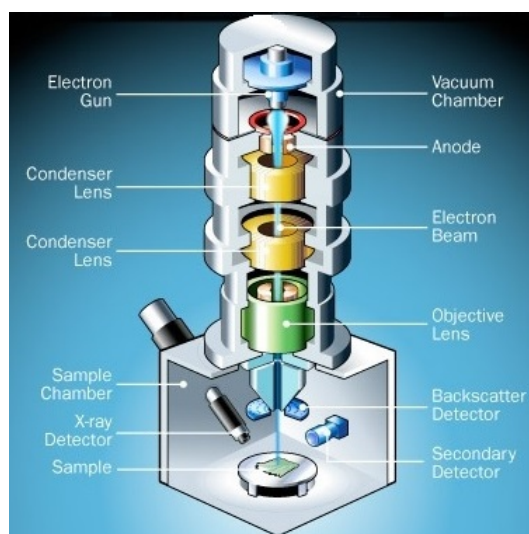


Figura 4.1: Schema della colonna di un microscopio elettronico a scansione

sorgente di elettroni è costituita da un filamento che per effetto termoionico dà origine al fascio di elettroni. I materiali che costituiscono il filamento sono altofondenti e a pressione di vapore molto bassa, vengono quindi usati frequentemente il tungsteno e l'esaboruro di lantanio.

Gli elettroni generati vengono accelerati all'interno della colonna da un campo elettrico generato tra il catodo, il filamento e l'anodo che può variare tra i 500 V e 30 kV.

All'interno della colonna sono disposte le ottiche elettroniche di tipo magnetico che permettono di focheggiare il fascio e direzionarlo, in questo modo si raggiunge uno spot di circa 0.4-5 nm di diametro.

Il SEM permette di analizzare tre tipi di segnali:

- gli elettroni retrodiffusi;
- gli elettroni secondari;
- i raggi X.

L'interazione del fascio con il campione viene esemplificata nella figura (4.2) dove i diversi tipi di segnali sono generati in base alla profondità raggiunta dalla sonda.

Gli elettroni retrodiffusi, o di *backscattering* (BSE), sono caratterizzati da un'energia

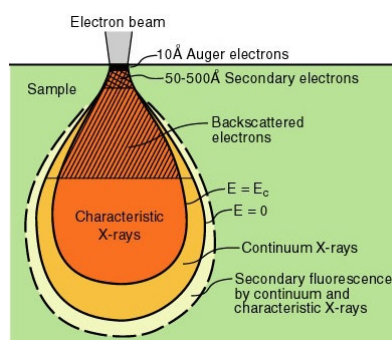


Figura 4.2: Volume di interazione tra il fascio elettronico e il campione

compresa tra 50 eV e l'energia del fascio incidente. I BSE non vengono emessi dal campione ma, sono gli elettroni del fascio incidente che subiscono una diffusione di angoli di $\approx 180^\circ$. Questi elettroni sono molto energetici e vengono raccolti da un rivelatore anulare attorno all'asse ottico. Tramite il segnale di questi elettroni, proporzionale al valore del numero atomico Z , è possibile distinguere qualitativamente, per mezzo del contrasto, zone del campione composte da atomi di elementi differenti. Essendo molto energetici i BSE riescono a penetrare fino ad $1\mu m$ restituendo informazioni sulla struttura più interna ma, perdendo in risoluzione spaziale in quanto i due valori sono confrontabili. Un'ulteriore informazione che ci può essere restituita dagli elettroni retrodiffusi è la struttura cristallina, questo è possibile variando l'angolazione del fascio incidente rispetto alla perpendicolare al campione.

Gli elettroni secondari (SE) vengono emessi dal campione in seguito all'interazione del fascio con gli elettroni di valenza. Le energie degli SE non sono elevate, < 50 eV, quindi gli elettroni che riescono a fuoriuscire dalla superficie (3-10 nm) del campione non subiscono processi di ricombinazione. Da questi elettroni si possono ricavare informazioni legate alla morfologia superficiale, con un'elevata risoluzione e di più facile interpretazione rispetto a quelle ottenute dai BSE.

Gli elettroni secondari possono essere divisi in due categorie: SE1 generati dalla superficie del campione a causa dell'interazione diretta del fascio primario con gli elettroni di valenza che restituiscono informazioni ad alta risoluzione sulla morfologia di superficie e SE2 che nascono dall'interazione di un BSE, proveniente da una zona profonda del campione, e gli elettroni di valenza, dato che i BSE per penetrare fino ad $1\mu m$ hanno

bisogno di alte energie, il segnale SE2 è a bassa risoluzione.

I raggi X vengono generati dal diseccitamento degli atomi in seguito all'esposizione al fascio di elettroni. Un elettrone di core ionizzato origina una lacuna che può essere riempita da un elettrone proveniente da una shell più esterna. Lo scarto energetico tra i due livelli viene emesso sotto forma di raggio X, figura(4.3).

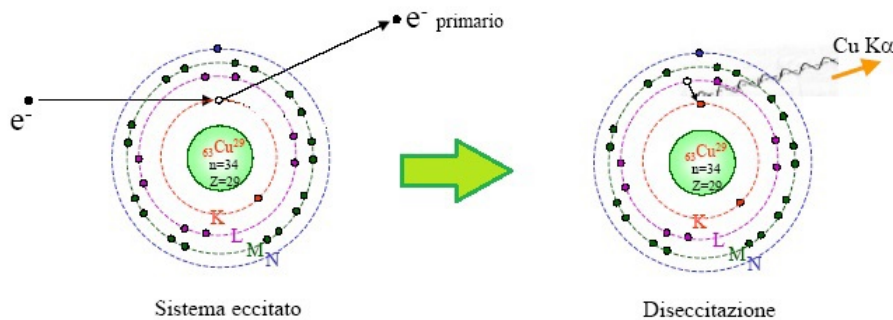


Figura 4.3: Emissione di un raggio X nel caso del rame

L'energia delle righe caratteristiche viene univocamente determinata dal numero atomico Z secondo la legge di Moseley:

$$E = A(Z - 1)^2 \quad (4.1)$$

con E energia del raggio X e A costante caratteristica della riga (K, L, M) [35].

Tramite una risoluzione in energia dei fotoni rilevati è possibile ricavare informazioni riguardanti le specie atomiche che compongono il campione. Questa tecnica è l'EDX (*Energy Dispersive X-ray*), sfruttata dai SEM per effettuare quella che comunemente viene chiamata microanalisi.

La risoluzione spaziale del SEM dipende da diversi parametri come la dimensione dello spot della sonda, l'energia degli elettroni del fascio e l'ingrandimento. La dimensione della sonda si può calcolare [34]:

$$d = (C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}}) \left[1 + \frac{I_b}{\beta \lambda^2} \right]^{\frac{3}{8}} \quad (4.2)$$

dove C_s è il coefficiente di aberrazione sferica della lente obiettivo, λ la lunghezza d'onda degli elettroni del fascio calcolata come $\lambda \approx 1.226E_0^{-\frac{1}{2}}$ (E_0 energia del fascio in eV), I_b è la corrente della sonda e β la luminosità del cannone elettronico ($Acm^{-2}sterad^{-1}$). Andando ad agire opportunamente su questi parametri, ad esempio diminuendo I_b , si può migliorare la risoluzione dello strumento.

Lo studio morfologico dei campioni è stato effettuato tramite il SEM *Cambridge Stereoscan 360*, figura(4.4), con sorgente termoionica a filamento di tungsteno. Gli elettroni, all'interno del cannone, sono accelerati in direzione del campione da una differenza di potenziale di 20 kV. Il rivelatore degli elettroni secondari installato sull'apparato è di tipo *Everhart-Thornley*, il detector di raggi X per le misure di microanalisi è un *Oxford Instrument 7060* con una risoluzione energetica di 113 eV all'energia di 5.9 keV. Per l'acquisizione delle immagini e per la microanalisi ci si serve del software INCA della *Oxford Instruments*.

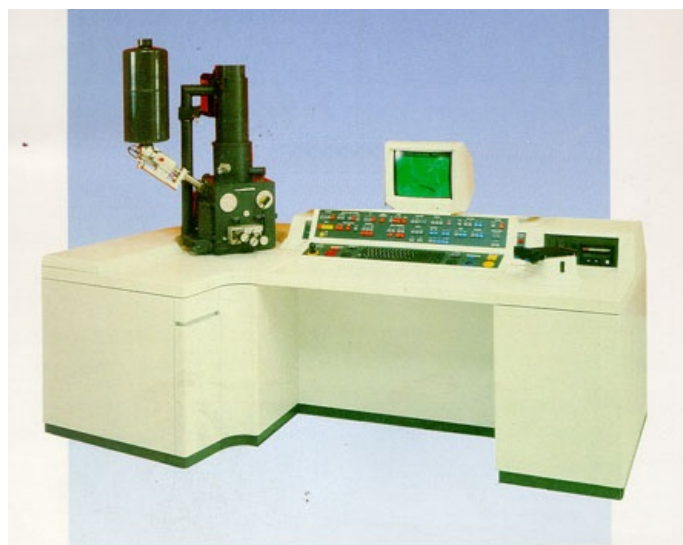


Figura 4.4: SEM Cambridge Stereoscan 360

4.2 Diffrazione a raggi X - XRD

La diffrazione a raggi X è un metodo di indagine volto allo studio della composizione e della struttura cristallina dei campioni.

CAPITOLO 4. CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA, CHIMICA E STRUTTURALE 49

I raggi X sono caratterizzati da una lunghezza d'onda compresa tra 10^{-9} e 10^{-11} m e questo determina specifici meccanismi di interazione con la materia.

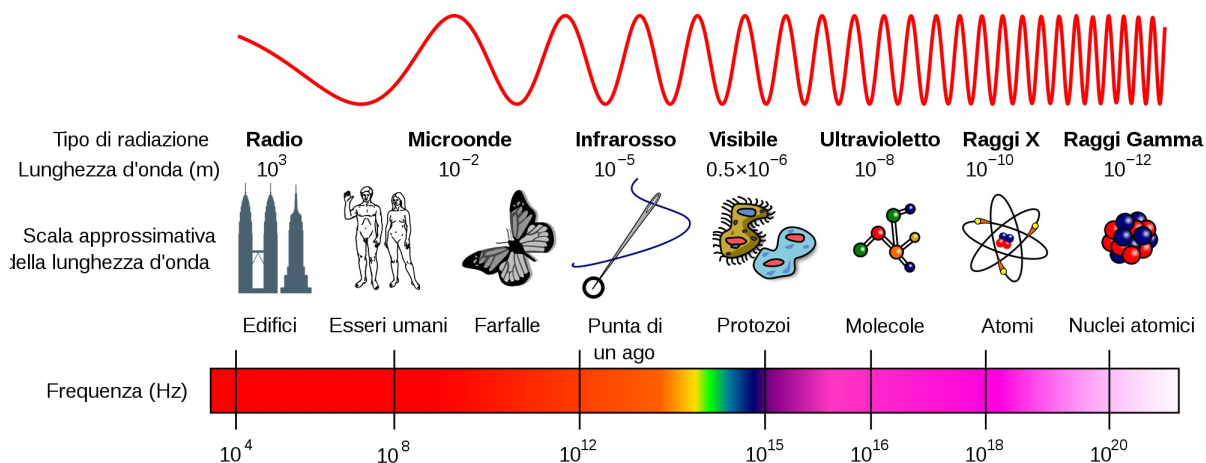


Figura 4.5: Spettro elettromagnetico

Confrontando la lunghezza d'onda λ con i parametri caratteristici della materia si vede che è confrontabile con le dimensioni atomiche (raggio di Bohr dell'idrogeno $r_B = 0.53 \text{ \AA}$), le separazioni interatomiche ($1.5 \div 3 \text{ \AA}$) nella materia condensata e i parametri reticolari ($5 \div 10 \text{ \AA}$). Per questo i raggi X possono essere utilizzati per determinare la struttura cristallina di un materiale, sfruttando i fenomeni ondulatori e di interferenza.

In un cristallo la diffrazione avviene solo a particolari angoli per cui è soddisfatta la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.3)$$

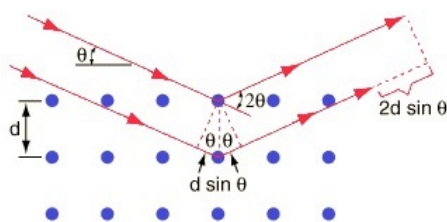


Figura 4.6: Interazione del fascio con il reticolo

dove n è un numero intero che indica l'ordine di diffrazione, λ è la lunghezza d'onda del fascio incidente, d_{hkl} la minima distanza tra due piani reticolari, individuati dagli

indici di Miller (h,k,l) [36] e θ è l'angolo formato dal fascio incidente e i piani reticolari, figura(4.6).

Se sono soddisfatte le condizioni di Bragg per la riflessione, l'intensità del fascio diffratto è proporzionale al fattore di forma geometrico $F(\vec{q})$:

$$I \propto |F(\vec{q})|^2, \quad F(\vec{q}) = \sum_j^G f_j(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (4.4)$$

La sommatoria è calcolata su tutti gli atomi Q di una cella primitiva, \vec{q} è il vettore d'onda durante la riflessione del fascio e $f(\vec{q})$ è il fattore di forma atomico [36]. $F_{h,k,l}$ dipende dalle posizioni atomiche all'interno della cella, quindi, misurando l'intensità di un buon numero di riflessioni è possibile determinare la struttura atomica all'interno della cella stessa.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati dei diffrattometri in grado di ruotare il campione e/o il rivelatore per poter misurare un buon numero di riflessioni. I diffrattometri possono essere catalogati in base al tipo di sorgente (tubo a raggi X, sincrotrone), al tipo di fascio incidente (monocromatico, policromatico), al tipo di rivelatore (puntuale, ad area) o in base al campione analizzato (monocristallino, policristallino).

Nel caso di un diffrattometro per campioni monocristallini la figura di diffrazione è composta da una serie di punti isolati disposti in maniera ordinata in modo tale da riuscire a risalire alla struttura cristallina del campione.

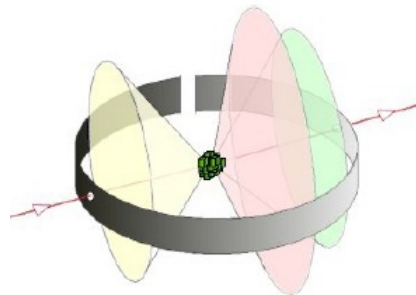


Figura 4.7: Schema del diffrattometro da polveri

Se il campione è costituito da policristalli con orientazione casuale (polveri), i fasci diffratti si dispongono su un cono, figura(4.7)

Nella figura(4.8) sono messi a confronto due diffrattogrammi, a sinistra è riportato un campione monocristallino, a destra un policristallo.

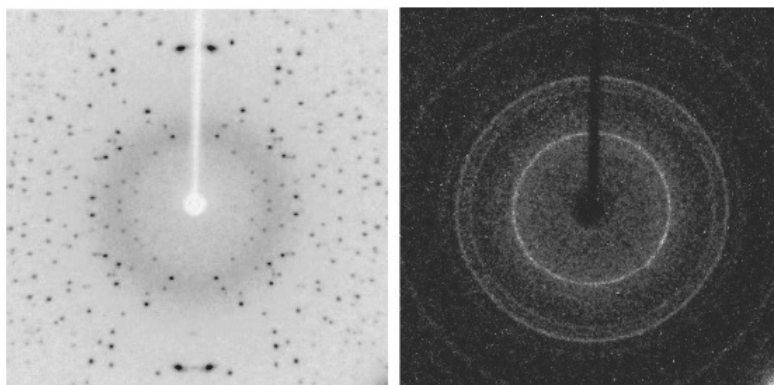


Figura 4.8: Diffrattogrammi: sx monocristallo, dx policristallo

Per lo studio delle polveri, la geometria più comune per i diffrattometri è la geometria Bragg-Brentano, anche detta $\theta - 2\theta$, in cui si ha la scansione accoppiata del campione e del rivelatore puntuale, figura(4.9).

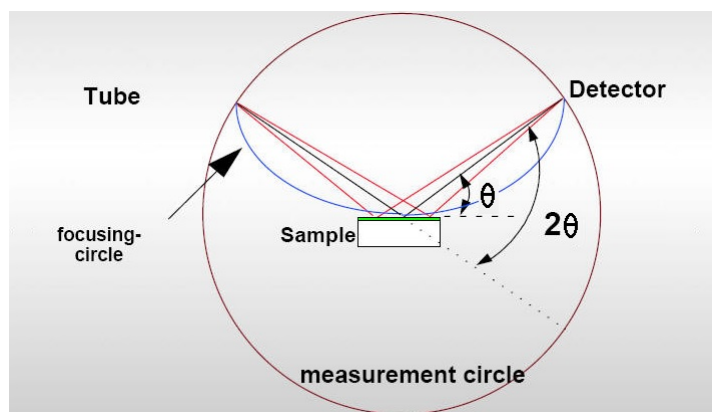


Figura 4.9: Schema dello spettrometro Bragg-Brentano

Con questo apparato è possibile osservare i picchi di intensità dei raggi X con una scansione angolare.

Per una corretta interpretazione del diffrattogramma è necessaria un'analisi basata sul metodo di Rietveld di full-profile fitting [37].

Conoscendo la formula per l'intensità del fascio diffratto:

$$I^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{Nphase} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{Npeak} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (4.5)$$

dove S_F è l'intensità del fascio, f_j la frazione di volume della fase j , V_j è il volume della fase j -esima, L_k il fattore di polarizzazione di Lorentz, $|F_{k,j}|$ è il fattore di Debye-Waller (fattore di struttura che tiene conto dell'agitazione termica), $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$ è la funzione della forma di profilo, $P_{k,j}$ è il fattore che tiene conto della texture, A_j è il fattore di assorbimento e bkg_i è una funzione polinomiale per il segnale di background. È inoltre possibile introdurre una funzione per il calcolo dei residui WSS (Weight Sum of Squares):

$$WSS = \sum_{i=1}^N [w_i (I_i^{exp} - I_i^{calc})]^2, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{I_i^{exp}}} \quad (4.6)$$

Questo metodo esegue il fit del profilo di diffrazione raffinando opportunamente i vari parametri da cui dipende la I^{calc} , in modo da determinare la struttura del campione analizzato (reticolo, parametri di struttura, composizione della cella unitaria), minimizzando la funzione WSS.

Il diffrattometro utilizzato per l'analisi dei campioni è un diffrattometro Bragg-Brentano con sorgente costituita da un anodo in rame ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54\text{\AA}$) (*X'celerator PANalytical X'Pert Pro*).

4.3 Spettroscopia di assorbimento di raggi X - XAS

La spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) è una tecnica di caratterizzazione strutturale che permette di ottenere informazioni sulle prime shell di coordinazione di una particolare specie atomica all'interno di un sistema più complesso, riuscendo a scinderla dalle altre specie atomiche.

Per ottenere uno spettro di assorbimento a raggi X sono necessari una sorgente di raggi X ad elevata energia e spettro continuo, un monocromatore ed una serie di detector. La sorgente ideale è la radiazione di sincrotrone.

La luce di sincrotrone è una radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche in movimento a velocità relativistiche lungo una traiettoria curva (anello di accumulazio-

ne). Rispetto alla sorgenti classiche, permette la produzione di raggi X notevolmente più intensi e in un lungo range di energie. Un esempio di stazione (beamline) per gli esperimenti XAS è rappresentato in figura(4.10)

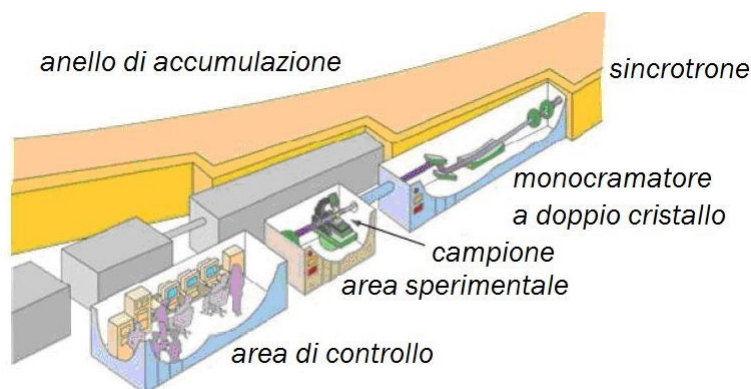


Figura 4.10: Illustrazione dei componenti di una stazione sperimentale di un sincrotrone

Il sincrotrone produce raggi X in un ampio range di lunghezze d'onda λ , tramite un monocromatore, secondo la diffrazione di Bragg, è possibile selezionare un intervallo più o meno esteso, a seconda del monocromatore adoperato, attorno alla λ desiderata. Lo spettro viene ottenuto facendo ruotare il monocromatore e misurando contemporaneamente l'intensità del fascio incidente, I_i , e del fascio trasmesso, I_t .

Il monocromatore è costituito da un monocristallo, comunemente di silicio, tagliato lungo una specifica famiglia di piani, solitamente (111) o (311).

I detector più utilizzati sono formati da camere di ionizzazione contenenti miscele di gas ionizzate dai raggi X: quando viene applicata una differenza di potenziale gli elettroni e gli ioni migrano verso gli elettrodi e viene, di conseguenza, misurata la corrente media nella camera di ionizzazione.

Lo spettro di assorbimento si ottiene tramite le misure in trasmissione delle intensità di I_i e I_t . Poiché $I_t = I_i e^{-\mu t}$ è possibile determinare μ (coefficiente di assorbimento lineare) conoscendo lo spessore t del campione.

Il coefficiente di attenuazione fornisce informazione sull'attenuazione del fascio in seguito alla penetrazione del campione, questo dipende dal tipo di specie atomiche che costituiscono il campione (proporzionale al Z) e dall'energia dei raggi X incidenti. Se si considera un campione con uno spessore t costante si nota che μ diminuisce all'aumentare dell'energia del fascio (o diminuire di λ). I fotoni X vengono assorbiti tramite l'eccitazione di

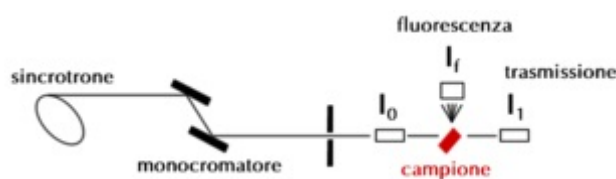


Figura 4.11: Schema delle misure di trasmissione e fluorescenza in un esperimento XAS

elettroni delle shell più interne, quindi l'andamento monotono di μ viene interrotto dalle soglie di assorbimento che generano discontinuità positive. Il coefficiente μ subisce un brusco aumento quando l'energia dei raggi X diventa sufficientemente elevata da estrarre un elettrone dai livelli elettronici più interni. Si riscontrano quindi soglie di assorbimento per ogni livello energetico di core qualora l'energia del fascio fosse uguale a quella di legame dell'elettrone interessato. Le energie delle soglie di assorbimento sono note e differenti per ogni specie atomica, essendo dipendenti dai livelli energetici atomici.

Le soglie di assorbimento sono identificate dall'elettrone di core coinvolto: K ($1s_{1/2}$), L_1 ($2s_{1/2}$), L_2 ($2p_{1/2}$) e L_3 ($2p_{3/2}$).

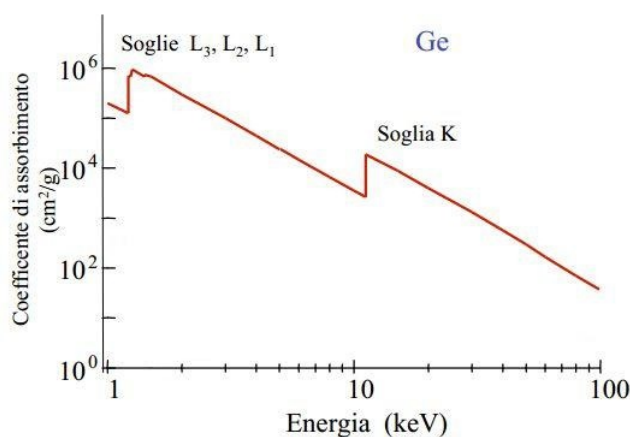


Figura 4.12: Esempio di soglia di assorbimento per il germanio

L'andamento del coefficiente di assorbimento è caratterizzato da oscillazioni che si propongono fino ad energie di 1 keV oltre la soglia, queste sono definite *X-ray Absorption Fine Structures* (XAFS). Il profilo XAFS è distinguibile in due intervalli: fino a 30-50 eV oltre la soglia le strutture sono definite *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES), per energie più elevate *Extended X-ray Absorption Fine Structures* (EXAFS).

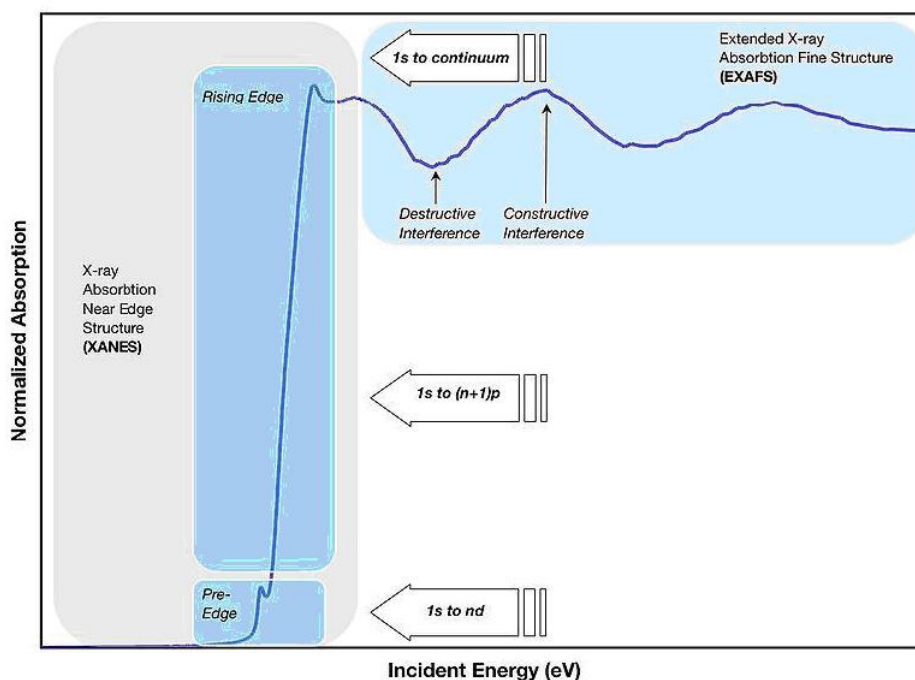


Figura 4.13: Regioni XANES e EXAFS dello spettro di assorbimento

La presenza di atomi nell'intorno dell'atomo assorbitore causa le oscillazioni, questi retrodiffondono parzialmente il foto-elettrone emesso verso l'atomo assorbitore. La relazione di fase tra le onde uscenti e quelle entranti dipende dalla λ del foto-elettrone e dalla distanza dell'assorbitore dal retrodiffusore. La densità della funzione d'onda del foto-elettrone sul sito assorbitore varia in funzione dell'energia del foto-elettrone determinando delle oscillazioni di intensità proporzionale al numero di atomi retrodiffusori il cui periodo è legato alla distanza tra assorbitore e retrodiffusori.

Quello che emerge è quindi che la XAFS è selettiva di un singolo elemento specifico, regolando l'energia dei raggi X in corrispondenza della soglia di assorbimento, ed è sensibile sull'ordine a corto raggio del sistema, essendo il libero cammino medio del foto-elettrone dell'ordine di 10 \AA .

4.3.1 X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES

La regione XANES occupa la parte a bassa energia dello spettro che si estende fino a poche decine di eV oltre la soglia di assorbimento. In questa regione l'elettrone può essere eccitato a livelli non occupati o espulso dall'atomo assorbitore con bassa energia, interagendo con gli atomi vicini subendo scattering multiplo.

Dallo studio di questa zona dello spettro è possibile ottenere informazioni riguardanti la struttura elettronica, lo stato di ossidazione e la geometria di coordinazione locale dell'atomo assorbitore, confrontando con dei composti modello.

Lo stato di ossidazione influisce sul valore di energia della soglia, infatti a stati di ossidazione elevati corrispondono valori di soglia ad energia maggiore (se l'atomo ha una carica positiva maggiore l'elettrone risulta più fortemente legato).

Il metodo più semplice per interpretare gli spettri XANES è il metodo fingerprint che consiste nel confrontare qualitativamente gli spettri XANES ottenuti con quelli di campioni di riferimento. Gli spettri dei campioni di riferimento vengono ottenuti tramite dei programmi che simulano campioni perfetti restituendo uno spettro di confronto pressochè ideale.

La presenza di un pre-picco nella zona subito precedente alla soglia fornisce informazioni molto utili sulla geometria di coordinazione. Per le soglie K dei metalli di transizione il pre-picco appare bene definito quando l'atomo centrale si trova in un sito antisimmetrico a causa della possibile ibridizzazione degli orbitali pd che possono diventare possibili transizioni elettroniche dall'orbitale $1s$ a livelli nd non occupati.

Il confronto quantitativo tra gli spettri può essere invece effettuato con calcoli di scattering multiplo.

4.3.2 Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS

La regione EXAFS dello spettro si estende da 30 eV fino a 1 keV oltre l'assorbimento ed è dominata dagli effetti di scattering singolo. Dall'analisi quantitativa di questa regione è possibile ricavare informazioni sulle distanze di legame e sui numeri di coordinazione delle shell nell'intorno dell'atomo assorbitore.

Quando l'atomo assorbe un fotone X si verifica un'interferenza tra l'onda fotoelettronica uscente dell'atomo assorbitore e le onde retrodiffuse dagli atomi circostanti.

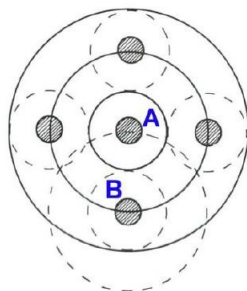


Figura 4.14: Interferenza tra fotoelettrone e le onde scatterate dagli atomi circostanti

L'energia del fotone assorbito viene utilizzata per estrarre un elettrone da un livello di core dell'atomo A [figura(4.14)], se l'energia del fotone è maggiore di quella di legame l'elettrone è espulso dall'atomo portandosi l'energia in eccesso. L'elettrone è espulso come fotoelettrone ed è descritto da una funzione d'onda sferica con lunghezza d'onda inversamente proporzionale al momento lineare del fotoelettrone, infatti, maggiore è l'energia del fotone X assorbito, maggiore sarà la velocità del fotoelettrone espulso e di conseguenza la lunghezza d'onda sarà minore. Il fotoelettrone può essere retrodiffuso dall'atomo B generando una nuova onda sferica che va ad interferire con la prima.

A distanza fissa tra l'atomo assorbitore e i retrodiffusi, l'interferenza tra le onde dipende dalla lunghezza d'onda del fotoelettrone, funzione anch'essa dell'energia del fascio incidente. Se l'energia del fotoelettrone aumenta in modo continuo, si alternano condizioni di interferenza costruttiva e distruttiva: quando l'interferenza è costruttiva il coefficiente di assorbimento cresce, se distruttiva diminuisce.

La frequenza delle oscillazioni dipende dalla distanza tra l'atomo A e i retrodiffusi: maggiore è la distanza, maggiore è la frequenza di oscillazione, mentre l'ampiezza dipende dal tipo e dal numero di atomi diffusori.

Il momento lineare del fotoelettrone è descritto dal vettore d'onda $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ e le oscillazioni EXAFS sono espresse dalla loro funzione di interferenza:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |F(k, R_j)| \sin[2kR_j + 2\delta_l(k) + \theta_i(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \quad (4.7)$$

dove: $k = \sqrt{(\frac{2m}{\hbar^2})(E - E_0)}$, con m massa dell'elettrone e \hbar costante di Planck, N_j sono il numero di atomi nella shell j , R_j è la distanza degli atomi della shell dall'atomo A, σ_j

il fattore di Debye-Waller, $f(k, R_j)$ è fattore di backscattering, $\delta(k) + \theta_i(k)$ è lo shift di fase dell'onda fotoelettronica, λ il libero cammino medio del fotoelettrone e S_0 il fattore (< 1) che tiene conto delle eccitazioni multiple.

Gli atomi equidistanti dall'atomo assorbitore contribuiranno in modo additivo allo spettro EXAFS, quindi l'ampiezza del segnale di una shell di coordinazione è proporzionale al numero di coordinazione. Per riuscire a distinguere il contributo delle diverse shell di coordinazione dell'atomo A si applica la trasformata di Fourier al segnale EXAFS, in questo modo le diverse frequenze del segnale sono rappresentate da picchi differenti.

L'analisi EXAFS fornisce informazioni selettive sull'intorno di un determinato atomo, non dipende dall'ordine a lungo raggio e consente di studiare campioni a basse concentrazioni id atomo assorbitore.

Il campione da studiare deve essere preparato in maniera tale da essere il più omogeneo possibile nello spessore in quanto eventuali disomogeneità diminuirebbero le ampiezze delle oscillazioni EXAFS.

Per elaborare il segnale EXAFS è necessario sottrarre un fondo pre-soglia, proveniente dalle soglie dello stesso atomo assorbitore ad energie inferiori oppure da soglie di altri atomi, e un fondo post-soglia. Il post-soglia rappresenta l'assorbimento μ_0 che l'atomo avrebbe se fosse isolato. In assenza di vicini, l'onda uscente dall'assorbitore si propaga imperturbata e in conseguenza il coefficiente di assorbimento risulta $\mu = \mu_0$ e varia monotonicamente in funzione della lunghezza d'onda del fascio incidente. Invece, quando l'assorbitore è circondato da altri atomi, l'onda viene retrodiffusa dagli atomi circostanti, si verifica un'interferenza e l'andamento di μ varia. La funzione di interferenza EXAFS si può calcolare

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (4.8)$$

e contiene le oscillazioni caratteristiche della struttura. Dato che le oscillazioni di $\chi(k)$ decadono rapidamente con k , si moltiplica $\chi(k)$ per una potenza di k . Al termine di queste operazioni si applica la trasformata di Fourier complessa che fornisce i picchi corrispondenti alle distanze che danno le oscillazioni EXAFS:

$$F(R) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) W(k) e^{(2kR)} dk \quad (4.9)$$

con $W(k)$ è una funzione finestra usata per minimizzare gli effetti di troncamento: vale 0 agli estremi di integrazione, va a 1 nella zona centrale dei dati.

Per estrarre le informazioni strutturali si esegue il fit della funzione $\chi(k)$ sperimentale. Le ampiezze di backscattering e gli shift di fase delle shell di coordinazione devono essere note a priori tramite calcole effettuati precedentemente.

4.3.3 Apparato sperimentale

Sono state effettuate misure XANES e EXAFS alla soglia K del titanio e del vanadio per campioni $Ti_{1-x}V_xO_2$ presso la Beamline 23 di ESRF, sincrotrone di Grenoble (Fr).

Sono state effettuate delle misure in trasmissione su pasticche, compattate sotto pressa, composte da nitrato di boro (BN) mescolato con le poveri commerciali delle diverse fasi cristalline del titanio e dei tre ossidi di vanadio. I dati raccolti in trasmissione dalle sei pasticche, (titanio metallico, anatasio, rutilo, V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5) sono stati utilizzati come riferimento per le misure in fluorescenza sui campioni cresciuti con la tecnica IGC. Gli assorbimenti in fluorescenza sono stati misurati in condizioni ambientali.

4.4 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di indagine che permette di effettuare un'analisi chimica con la possibilità di evidenziare la presenza di molecole, difficilmente rilevabili con altri tipi di analisi, quali l'azoto.

Tramite una luce laser nel visibile è possibile eccitare i livelli energetici vibro-rotazionali delle molecole osservando transizioni che rispettano la regola di selezione $\Delta J = 0, \pm 2$ se i vibro-rotori sono lineari, $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ per i rotori simmetrici. Dovendo rispettare il principio di esclusione di Pauli, non tutte le rotazioni sono permesse, dato che i bosoni, durante la rotazione, devono mantenere invariato il segno della loro funzione d'onda e i fermioni invertirlo.

La spettroscopia Raman è una spettroscopia di scattering. Una radiazione elettromagnetica monocromatica ad intensità e frequenza note incide sul campione e la radiazione

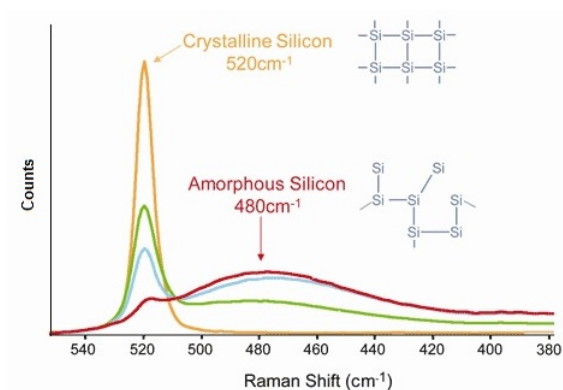


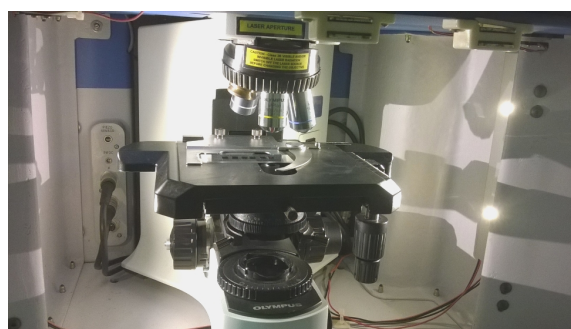
Figura 4.15: Esempio di spettro Raman per il silicio amorfo, cristallino e gli stadi intermedi di cristallizzazione

diffusa viene misurata tramite un rivelatore posto a 90° o 180° rispetto al cammino ottico lungo il campione. La radiazione può essere diffusa in tre modi: Stokes, anti-Stokes e Rayleigh. La radiazione Stokes possiede meno energia rispetto alla radiazione incidente, in quanto una parte dell'energia viene impiegata per eccitare un modo roto-vibrazionale, l'anti-Stokes, invece, riceve un contributo energetico da uno stato eccitato che passa ad un livello inferiore, la radiazione Rayleigh, infine, è generata da uno scattering elastico e possiede la stessa energia del fascio incidente.

Questa tecnica è in grado di restituire gli elementi che compongono i campioni esaminati riuscendo a fornire un "fingerprint" del materiale e della struttura cristallina del campione in esame.



(a) Micro-Raman *Aramis*



(b) Dettaglio del microscopio ottico e del carrellino porta campioni

Figura 4.16: Micro-Raman

Per l'analisi dei campioni è stato utilizzato un micro-Raman in dotazione presso l'Università degli Studi di Trento (modello: *LabRam Aramis*).

In primo luogo è stata effettuata una misura su un campione noto di silicio per poter tarare lo strumento, successivamente sono stati analizzati i campioni: è stata effettuata una messa a fuoco manuale sul campione tramite un microscopio ottico (figura(4.16.b)), solo successivamente è stato messo a fuoco il laser ed è stato massimizzato il segnale. Sono state ripetute più misure, aumentando il numero di conteggi su ogni valore di raman shift, per ottenere una precisione il più soddisfacente possibile. Agli spettri ottenuti è stata applicata una correzione tramite un polinomio di ottavo grado per limitare l'influenza del rumore di fondo sulla misura.

4.5 Risultati

4.5.1 Analisi morfologica

L'analisi morfologica effettuata sui campioni ha rivelato una omogeneità superficiale nella crescita delle nanoparticelle di titanio-vanadio.

Le immagini [figura(4.17), (4.18)] riportate di seguito permettono di fare un confronto tra la le fasi cristalline.

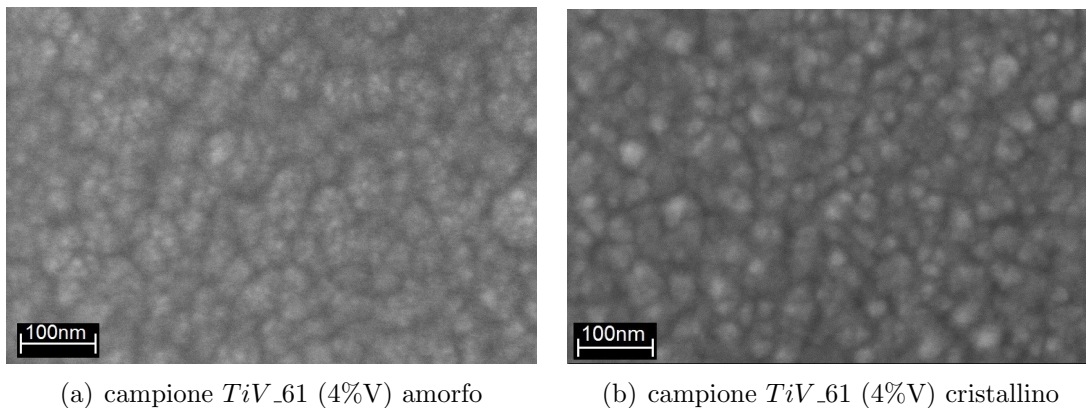


Figura 4.17: Confronto tra il campione rutilo e il suo precursore amorfo

Dal confronto dei due campioni, *TiV_61* 4%V e *TiV_65* 3%V, si può apprezzare come, nel caso cristallino del campione anatase, sebbene gli agglomerati risultino di dimensioni

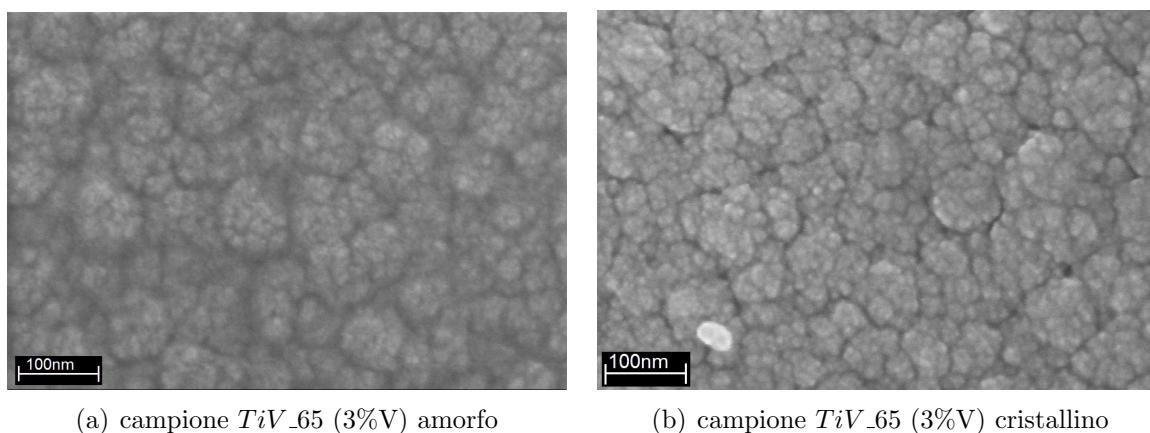


Figura 4.18: Confronto tra il campione anatase e il suo precursore amorfo

maggiori rispetto a quelli del campione rutilo, si possono apprezzare dettagli più fini, cosa che nell'altro caso non emerge a causa della superficie più omogenea.

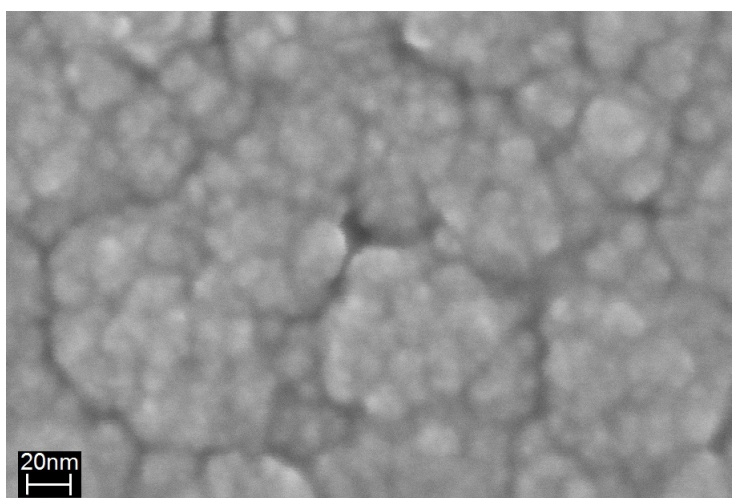


Figura 4.19: Dettaglio del campione anatase ($TiV_{.65}$)

L'immagine (4.19) mostra un dettaglio del campione anatase per cui è possibile apprezzare anche i minimi dettagli.

Dalle immagini SEM della raccolta polveri $TiV_{.81}$ (parametri di crescita vedi tabella(3.2)) è possibile apprezzare la dimensione degli aggregati di nanoparticelle. In primo piano sono visibili aggregati di circa 140nm, in secondo piano sono intuibili aggregati di

dimensioni maggiori. In entrambi i casi le dimensioni delle singole nanoparticelle sono notevolmente inferiori a quelle degli aggregati.

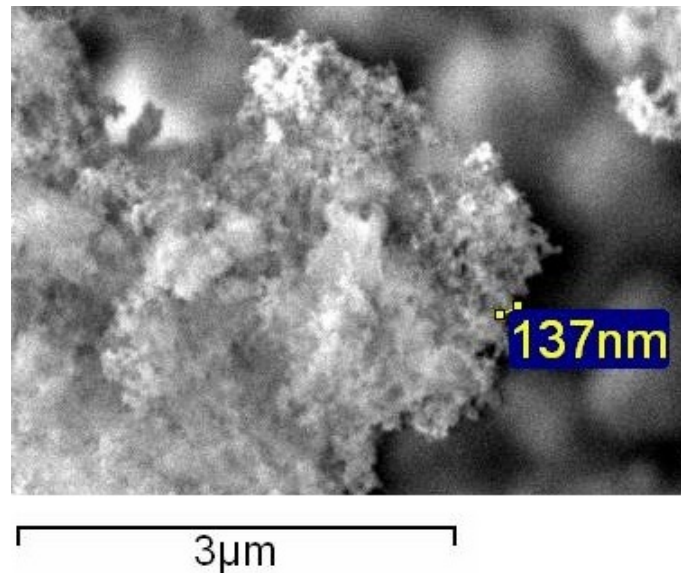


Figura 4.20: Immagine SEM di un campione sotto forma di polveri [*TiV_81*]

Sono state effettuate alcune crescite di campioni di solo titanio in due regimi di crescita differenti, in atmosfera ossidante, con ossigeno miscelato nell'He, o in sola atmosfera di He per constatare eventuali differenze morfologiche tra i campioni.

Il campione *Ti_76* è stato cresciuto in atmosfera ossidante (parametri vedi tabella(3.2)), ponendo a confronto, a parità di ingrandimento, le immagini ottenute con quelle del campione *Ti_77*, cresciuto in sola atmosfera di He, si possono apprezzare aggregati di nanoparticelle di dimensioni leggermente inferiori nel caso del campione *Ti_76*.

L'ossigeno in crescita, quindi, tenderebbe a mantenere gli aggregati di dimensioni inferiori.

A differenza dei campioni di solo titanio, i campioni di titanio vanadio cresciuti in ambiente ricco e di ossigeno e in solo gas inerte non mostrano significative differenze.

È possibile però osservare, confrontando le figura(4.19) e figura(4.20) che gli agglomerati dei campioni di titanio vanadio sono più omogenei rispetto a quelli di solo titanio, dove gli agglomerati hanno dimensioni maggiori e sono meglio distinguibili.

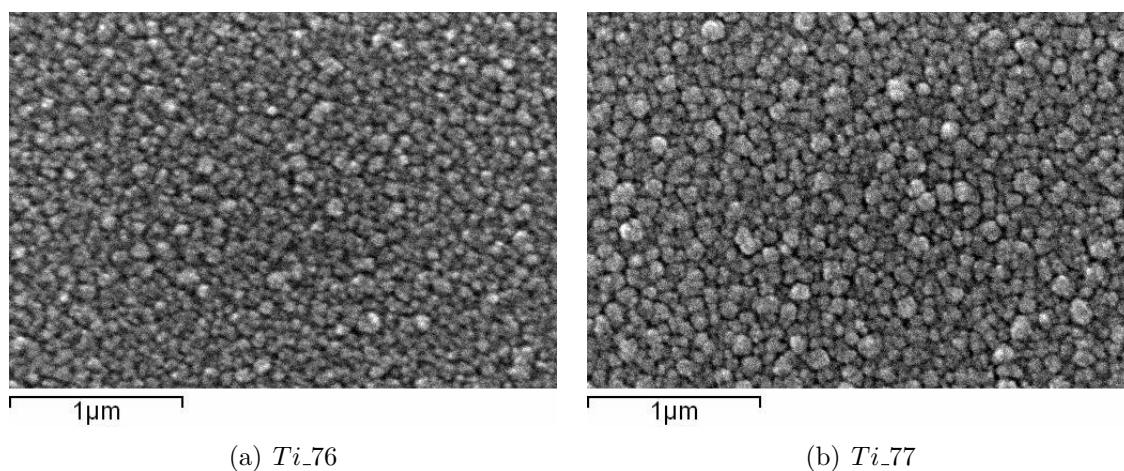


Figura 4.21: Confronto immagini SEM di due campioni di titanio. Il campione a sinistra è stato cresciuto in atmosfera ricca di ossigeno, quello di destra in sola atmosfera di gas inerte

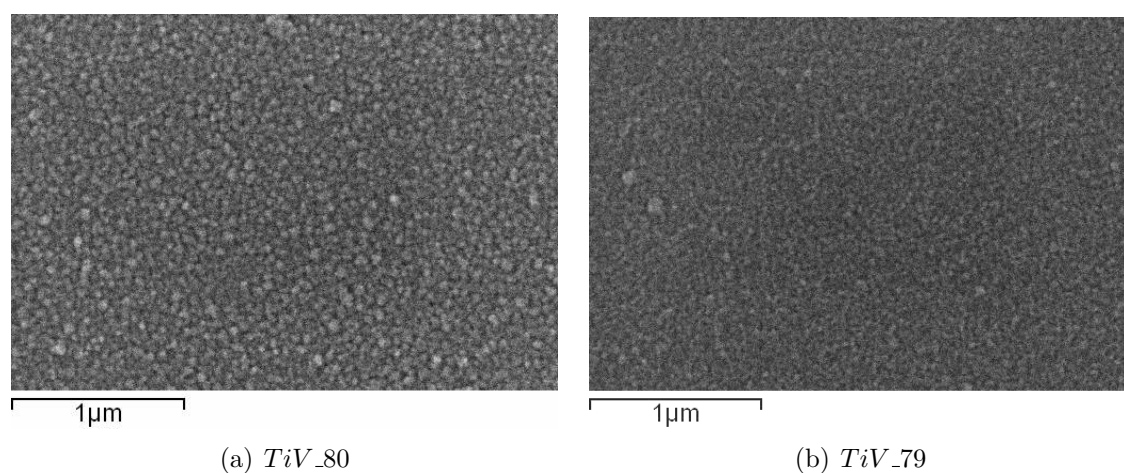


Figura 4.22: Confronto immagini SEM di due campioni di titanio vanadio. Il campione a sinistra è stato cresciuto in atmosfera ricca di ossigeno, quello di destra in sola atmosfera di gas inerte

4.5.2 Analisi strutturale

Le misure XRD sono state effettuate su campioni raccolti sotto forma di polvere per riuscire ad avere una quantità sufficiente di materiale per poter avere una buona misura di diffrazione. La porosità dei campioni depositati sui silicio e lo spessore ridotto non permettono delle buone misure di diffrazione.

Di seguito vengono riportati i profili di diffrazione ottenuti sui campioni *TiV_60*, *TiV_66* e *Ti_67*.

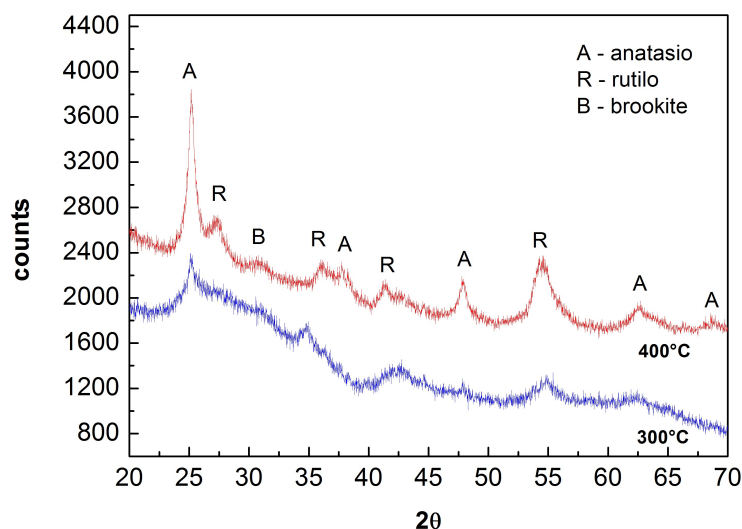


Figura 4.23: Profilo di diffrazione di due differenti trattamenti termici posti a confronto (*TiV_60*)

Nel caso del campione *TiV_60* è stato possibile effettuare due differenti trattamenti termici che hanno portato a livelli differenti di cristallizzazione, è ben evidente come nel caso di trattamento a temperatura inferiore (300°C) la cristallizzazione è quasi del tutto assente ed emerge solo il primo picco dell'anatase in prossimità di 25° . A 400°C si ottiene la cristallizzazione completa del campione. La fase rutilo e anatase coesistono con un accenno di fase brookite. La larghezza dei picchi di diffrazione restituisce informazioni riguardo le dimensioni dei cristalliti e la larghezza dei picchi del rutilo suggerisce la dimensione inferiore degli aggregati cristallizzati rutilo rispetto a quelli anatase, i cui picchi sono più stretti (rutilo: (53 ± 5) wt.%, dimensione cristalliti: (8 ± 1) nm, anatase: (47 ± 5) wt.%, dimensione cristalliti: (19 ± 2) nm).

I campioni *TiV_66* (3.5%V) e *Ti_67*, raccolti sotto forma di polveri, sono stati posti a confronto a parità di condizioni di crescita.

Dal grafico è evidente che la presenza di vanadio nella matrice del campione non altera la cristallizzazione e i profili di diffrazione risultano del tutto sovrapponibili. I campioni risultano ricchi nella fase rutilo con presenza della fase anatase. In tutti i profili di diffrazione risultano assenti i picchi del vanadio e dei suoi ossidi, suggerendo che il vanadio

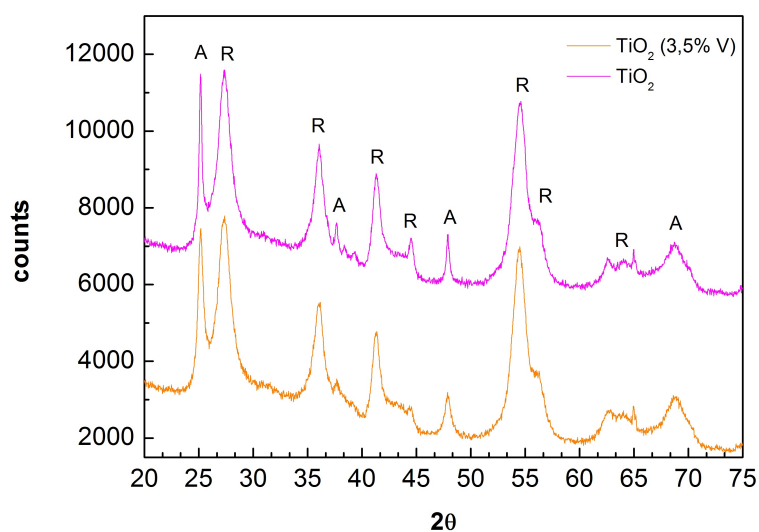


Figura 4.24: Confronto tra i profili di diffrazione di un campione di solo titanio e un campione di titanio vanadio.

sia presente in soluzione solida nel reticolo del TiO_2 , come verrà discusso in seguito per le analisi XAS.

Per il campione con il vanadio la percentuale di rutilo presente risulta essere (89 ± 4) wt.% con cristalliti di dimensioni (7 ± 1) nm, l'anatase 11 wt.% con cristalliti di dimensioni superiori ai 100 nm; il campione di solo titanio ha una percentuale di rutilo pari al (92 ± 5) wt.% con cristalliti di (8 ± 1) nm, l'anatase è presente in una percentuale dell'8 wt.% con cristalliti superiori ai 100 nm, come nel caso precedente.

4.5.3 Analisi XAS

Presso il sincrotrone europeo ESRF sono state effettuate misure XAS alla soglia K del Ti e del V per andare ad indagare la fase cristallina del campione e dove i singoli atomi di vanadio si andassero a collocare nella matrice (sostituzionali o cluster indipendenti). Le analisi XAS sono particolarmente utili per lo studio del disordine e degli stati atomici difettivi, inoltre sono molto efficaci per lo studio dell'inclusione dei droganti nella matrice, come nel nostro caso.

Gli assorbimenti nel K-edge dei metalli di transizione presentano i caratteristici picchi di pre-edge a causa di transizioni a stati legati non occupati. Le loro forme di riga possono,

in alcuni casi, dare informazioni importanti riguardo lo stato di ossidazione, di valenza e la geometria locale dello ione indagato. Nel caso specifico della TiO_2 i picchi noti sono dovuti alle transizioni di dipolo e quadrupolo agli orbitali p-d ibridizzati splittati dal campo cristallino in due componenti t_{2g} ed e_g . Si può notare dalle analisi che la XAS sulla K-edge del titanio (compreso il pre-edge della XANES e la regione EXAFS) del rutilo e dell'anatase sono stati riprodotti molto fedelmente.

4.5.4 Analisi XANES

L'analisi XANES fornisce informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria di coordinazione dell'atomo assorbitore. Tramite il confronto con i campioni di riferimento (metodo fingerprint), rutilo e anatase nel caso del titanio, dei differenti ossidi per il vanadio, è possibile stabilire lo stato di ossidazione e il tipo di cristallizzazione del campione.

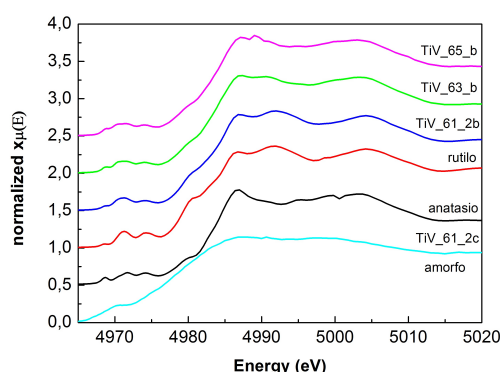


Figura 4.25: Spettri XANES sulla soglia K del Ti dei campioni con i riferimenti

Sono riportati la regione del pre-edge e la parte più significativa del post-edge dello spettro K-edge del titanio dei campioni. Dall'analisi dei dati e dal confronto con i dati in letteratura si possono fare le seguenti osservazioni qualitative.

Il campione as-prepared mostra una forma di riga molto ampia, sia nel pre-edge che nella restante parte dello spettro che risulta notevolmente spostata verso valori di basse energie. Questo ci indica una struttura del campione altamente disordinata con la presenza di una frazione metallica.

I campioni trattati a $400^\circ C$ (*TiV_61_2b*, *TiV_63_b*, *TiV_65_b*) mostrano una forma di riga che rimanda alla struttura cristallina del rutilo e anatase, due campioni sono più

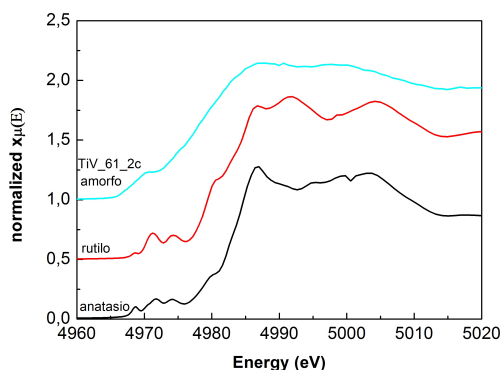


Figura 4.26: Spettri XANES sulla soglia K del Ti dei campioni con i riferimenti

simili all'anatase (*TiV_63_b*, *TiV_65_b*) e uno somiglia più al rutilo (*TiV_61_2b*). In tutti i casi i picchi A_2 del pre-edge sono più intensi che negli ossidi cristallini di riferimento, questo indica la presenza di ioni di titanio sotto-coordinati (penta-coordinati).

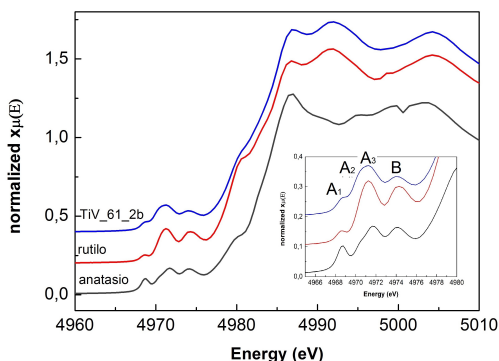
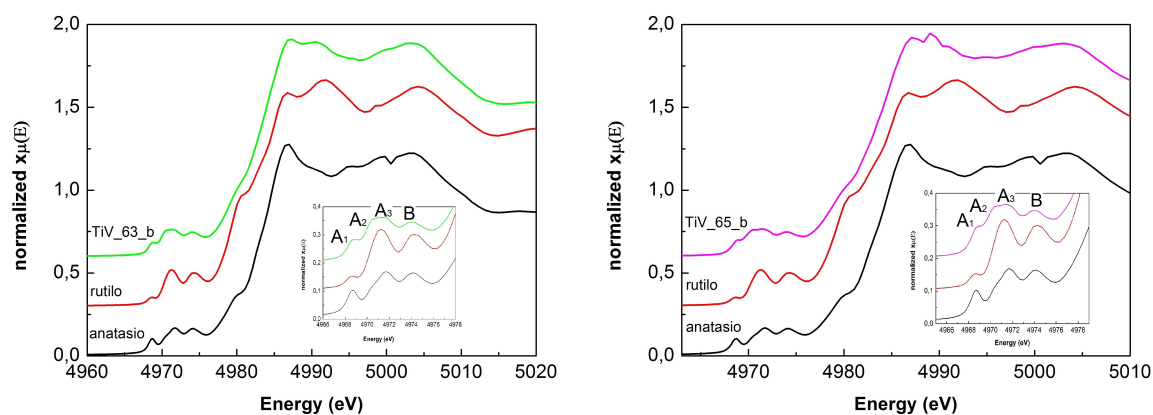


Figura 4.27: *TiV_61* silicio 2b con zoom sul pre-picco sulla soglia del Ti

Spostandosi sulla soglia K del vanadio è stato possibile osservare lo stato di ossidazione e la struttura locale del vanadio contenuto nei campioni.

Analizzando gli spettri non si può affermare una somiglianza dei campioni con un particolare ossido di riferimento, ma l'altezza del pre-picco è intermedia fra il VO_2 e il V_2O_5 , indicando che il vanadio nel campione ha uno stato di ossidazione intermedio fra 4+ e 5+ (lo stato di ossidazione 3+ sembra escluso).

Il campione cristallino con una percentuale di vanadio pari al 4% (*TiV_61_2b*) ha la regione XANES molto simile allo spettro del VO_2 , ma da un'osservazione più attenta emerge



(a) *TiV_63* silicio b con zoom sul pre-picco sulla (b) *TiV_65* silicio b con zoom sul pre-picco sulla soglia del Ti

Figura 4.28: Campioni *TiV_63*, *TiV_65* Confronto con rutile e anatasio

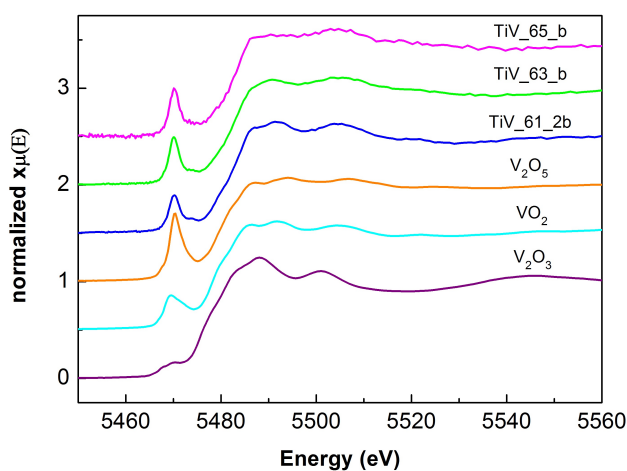
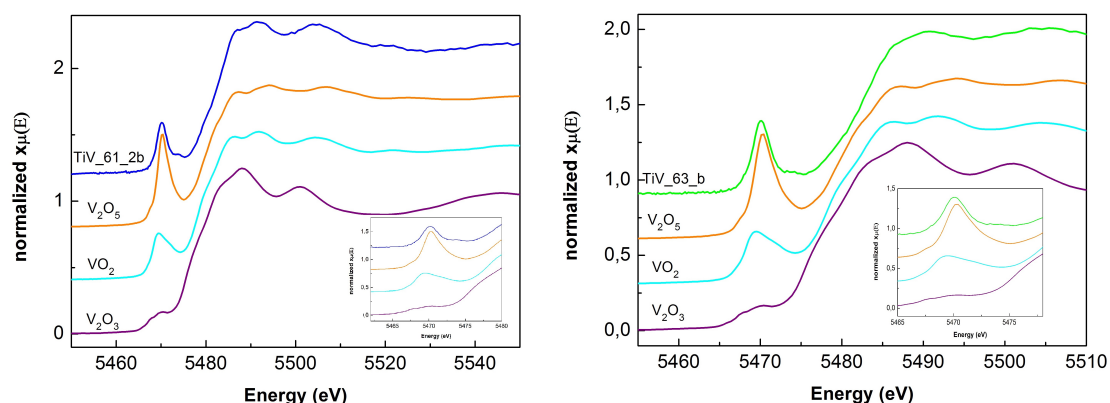


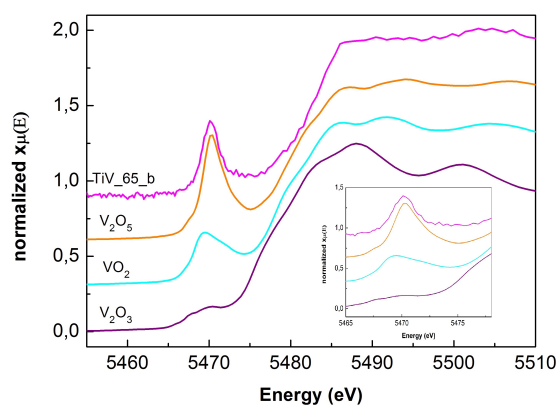
Figura 4.29: Spettri XANES sulla soglia K del V dei campioni con i riferimenti degli ossidi

una somiglianza anche con lo spettro del TiO_2 rutile, come si vedrà in seguito. Per gli altri campioni (*TiV_63_b*, *TiV_65_b*) non sono evidenti somiglianze con gli ossidi di riferimento, per questo motivo sono stati effettuati ulteriori confronti degli spettri sulla soglia K del V con gli spettri del titanio shiftati di 500 eV per poter confrontare la forma di riga.

Nel caso del campione *TiV_61_2b* la forma di riga del vanadio è notevolmente somigliante allo spettro del rutile.



(a) *TiV_61* silicio 2b con zoom sul pre-picco sulla soglia del V (b) *TiV_63* silicio b con zoom sul pre-picco sulla soglia del V

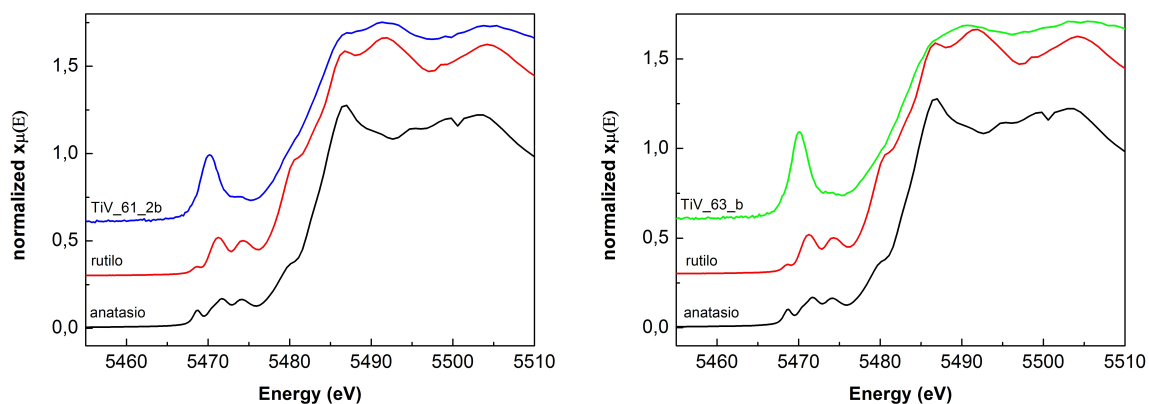


(c) *TiV_65* silicio b con zoom sul pre-picco sulla soglia del V

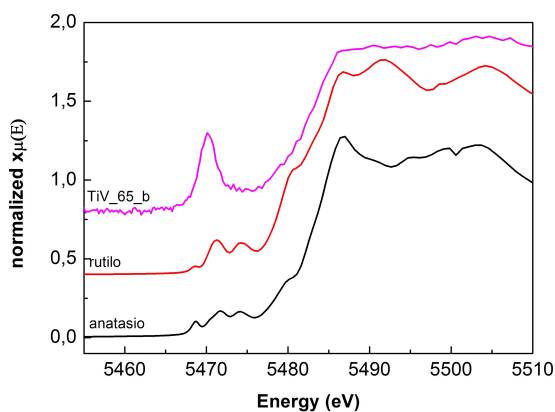
Figura 4.30: Confronto con gli ossidi di vanadio

La forma della regione XANES del vanadio varia da campione a campione, in particolare nel campione a dominanza rutilo la XANES del vanadio risulta simile al VO_2 e al rutilo al tempo stesso, nei campioni a dominanza anatasio, la XANES del vanadio si discosta notevolmente dal rutilo e dallo spettro ottenuto per il VO_2 e mostra caratteristiche simili all'anatasio o ad una combinazione degli spettri di rutilo e anatasio.

Dall'analisi e dal confronto degli spettri dei campioni sulla soglia del vanadio con gli ossidi di titanio e vanadio si può concludere che il vanadio è perfettamente integrato nella matrice cristallina del titanio andandosi a posizionare sostituzionalmente.



(a) *TiV_61_2b* confronto con lo spettro del titanio shiftato (b) *TiV_63_b* confronto con lo spettro del titanio shiftato



(c) *TiV_65_b* confronto con lo spettro del titanio shiftato

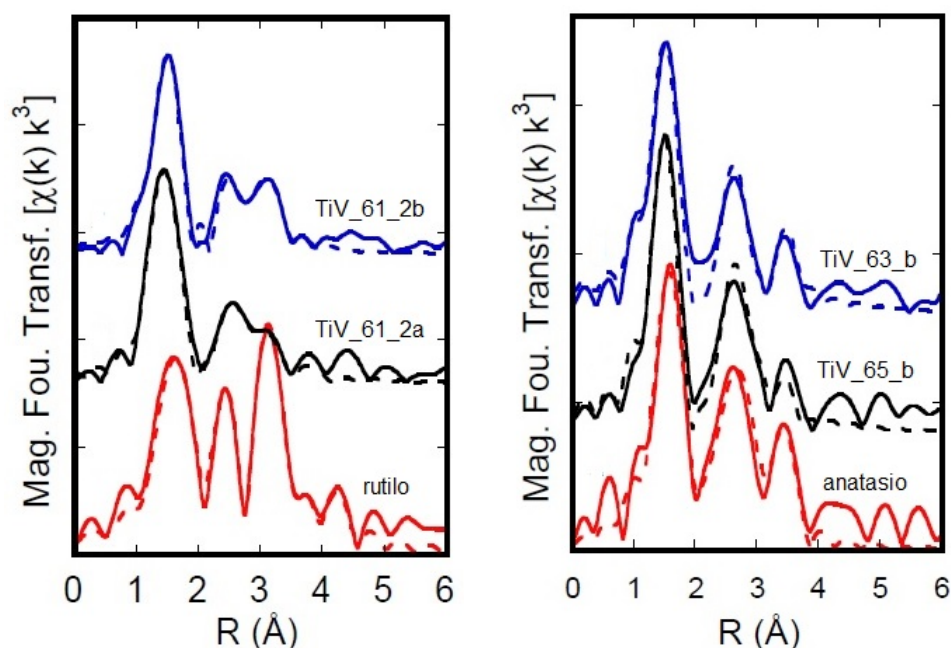
Figura 4.31: Campioni *TiV_61_2b*, *TiV_63_b*, *TiV_65_b*, confronto con la forma di riga del titanio

4.5.5 Analisi EXAFS

Per avere un'analisi quantitativa della struttura locale nell'intorno dell'atomo di titanio, sono stati misurati e analizzati gli spettri EXAFS. Nella figura(4.30.a) e (4.30.b) sono rappresentate le ampiezze delle trasformate di Fourier dei campioni cristallini, rutilo e anatase eseguito nei propri range.

Le caratteristiche più significative negli spettri sono dovute, all'aumentare della distanza, ai sei atomi di ossigeno primi vicini, e dagli atomi di titanio nelle shell di coordinazione superiore.

Gli spettri per i campioni as prepared non sono riportati e non sono stati analizzati



(a) Trasformata di Fourier della K-edge EXAFS del titanio per i campioni rutilo (b) Trasformata di Fourier della K-edge EXAFS del titanio per i campioni anatase

Figura 4.32: Analisi EXAFS

perchè, come indicato qualitativamente dall'analisi dello spettro XANES, questi sono molto disordinati e non sarebbero stati trovati fit significativi.

Ad un livello qualitativo si può vedere che gli spettri dei campioni sono simili tra loro, ma dalle indicazioni cristalline ottenute dalla XANES, sono stati plottati separatamente. I campioni al 9% (*TiV_63_b*) e al 3% (*TiV_65_b*) di vanadio sono piuttosto simili all'anatase, i campioni al 4% trattati rispettivamente a 350°C (*TiV_61_2a*) e 400°C (*TiV_61_2b*) al sono vicini al rutilo, ma con un'ampiezza di picco significativamente bassa nella regione, ad indicare un aumento di disordine strutturale rispetto al riferimento cristallino.

Per un'analisi quantitativa, gli spettri di rutilo e anatase sono stati analizzati in un primo momento.

Per quanto noto allo stato attuale le analisi che includano il contributo di scattering multiplo non sono disponibili in letteratura. Basandosi sulla struttura cristallografica dello scattering singolo e multiplo, le oscillazioni di struttura fine sono state calcolate tramite il programma FEFF [40]. Tramite Artemis [39] gli spettri sono stati fittati escludendo

le zone con un contributo trascurabile. I parametri fittati osservano uno shift di energia nell'origine, la variazione di una singola distanza isotropica e un fattore individuale di Debye - Waller per ogni spettro.

Per l'anatase è emerso che le seguenti caratteristiche sarebbero state necessarie per una misura significativa: il contributo di scattering singolo relativo ai 6 atomi di ossigeno primi vicini (1^a e 2^a shell) e i 4 ioni di titanio della 3^a e 4^a shell di coordinazione, il contributo di un singolo cammino triplo di scattering multiplo che coinvolge gli ossigeni primi vicini, il titanio di 3^a shell, l'ossigeno di 4^a e 5^a, il titanio di 6^a, l'ossigeno i 7^a e 9^a shell e il triplo cammino di scattering multiplo relativo ai primi vicini di ossigeno e il Ti di 6^a. Gli spettri dei campioni sono stati fittati tutti con il medesimo approccio.

			anatase		<i>TiV_65_b</i>		<i>TiV_63_b</i>	
Path	Legs	N	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
O(1st/2nd)	2	6	1.9565 (99)	0.0055 (12)	1.9321 (96)	0.0045 (13)	1.948 (20)	0.0065 (19)
Ti (3rd)	2	4	3.055 (15)	0.0058 (12)	3.048 (12)	0.0078 (13)	3.061 (40)	0.0071 (20)
Ti (4th)	2	4	3.804 (19)	0.0090 (31)	3.720 (76)	0.0023 (34)	3.680 (76)	0.0028 (34)
O (1st/2nd) Ti(4th)	3	8	3.849 (20)	0.0075 (17)	3.780 (30)	0.0153 (41)	3.791 (18)	0.0038 (30)

Tabella 4.1: Risultati numerici dei fit per l'anatasio e i campioni *TiV_63* e *TiV_65*

Nelle tabelle sono riportati i valori numerici relativi ai fit effettuati e i fit stessi, entrambi di buona qualità concordando con i valori attesi. Nella prima colonna sono riportati gli atomi diffusori e la distanza atomica dall'atomo assorbitore (1st è un primo vicino, etc.), in seconda colonna è presente il numero di segmenti del cammino, N rappresenta la molteplicità dei cammini ed infine R indica la distanza del cammino e σ^2 il fattore di Debye-Waller.

I valori numerici confermano le analisi qualitative degli spettri XANES.

			rutilo		<i>TiV_61_2a</i>		<i>TiV_61_2b</i>	
Path	Legs	N	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$	R(\AA)	$\sigma^2(\text{\AA}^2)$
O(1st/2nd)	2	6	1.9636 (74)	0.0080 (17)	1.9461 (20)	0.0079 (38)	1.952 (13)	0.0075 (21)
Ti (3rd)	2	2	2.9656 (11)	0.0039 (18)	3.047 (40)	0.0059 (71)	3.040 (30)	0.0058 (37)
O (4th)	2	4	3.495 (13)	0.0000 (40)	-	-	-	-
O (5th)	2	4	3.568 (14)	0.0115 (18)	-	-	-	-
Ti (6th)	2	8	3.578 (14)	0.0095 (44)	3.60 (22)	0.021 (81)	3.556 (22)	0.015 (79)
O (1st/2nd) Ti (6th)	3	16	3.758 (14)	0.0015 (31)	3.69 (42)	0.001 (39)	3.66 (17)	0.000 (13)
O (7th)	2	8	4.091 (15)	0.020 (24)	3.866 (90)	0.000 (17)	3.819 (89)	0.008 (41)
O (9th)	2	8	4.584 (15)	0.0038 (29)	-	-	-	-

Tabella 4.2: Risultati numerici dei fit per il rutilo e i campioni *TiV_61_2a* e *TiV_61_2b*

4.5.6 Analisi micro-Raman

Presso l'Università di Trento sono state effettuate misure micro-Raman su campioni cresciuti in ossigeno, e non, allo scopo di evidenziare eventuali differenze nella cristallizzazione dei campioni in seguito all'annealing.

Sono state effettuate misure su 4 deposizioni (*Ti_76*, *Ti_77*, *TiV_79*, *TiV_80*, parametri di crescita vedi tabella(3.2)), comprendenti ciascuna 6 campioni su substrato di silicio (a, b, c, d, e, f) trattati a differenti temperature: 200°C , 300°C , 350°C , 400°C e 500°C , per un tempo di 4 ore, il sesto silicio è stato mantenuto as prepared (amorfo). Dall'analisi degli spettri è stata evidenziata una cristallizzazione assente da parte di tutti i campioni fino al trattamento a temperatura di 350°C .

Il primo campione a cristallizzare in forma anatase a 350°C è il campione di solo titanio evaporato con un flusso di ossigeno in camera ottenuto da 20 Torr di ossigeno in partenza riservati nel polmone.

A 400°C i conteggi sul campione *Ti_76* raddoppiano e il campione *Ti_77* cristallizza su-

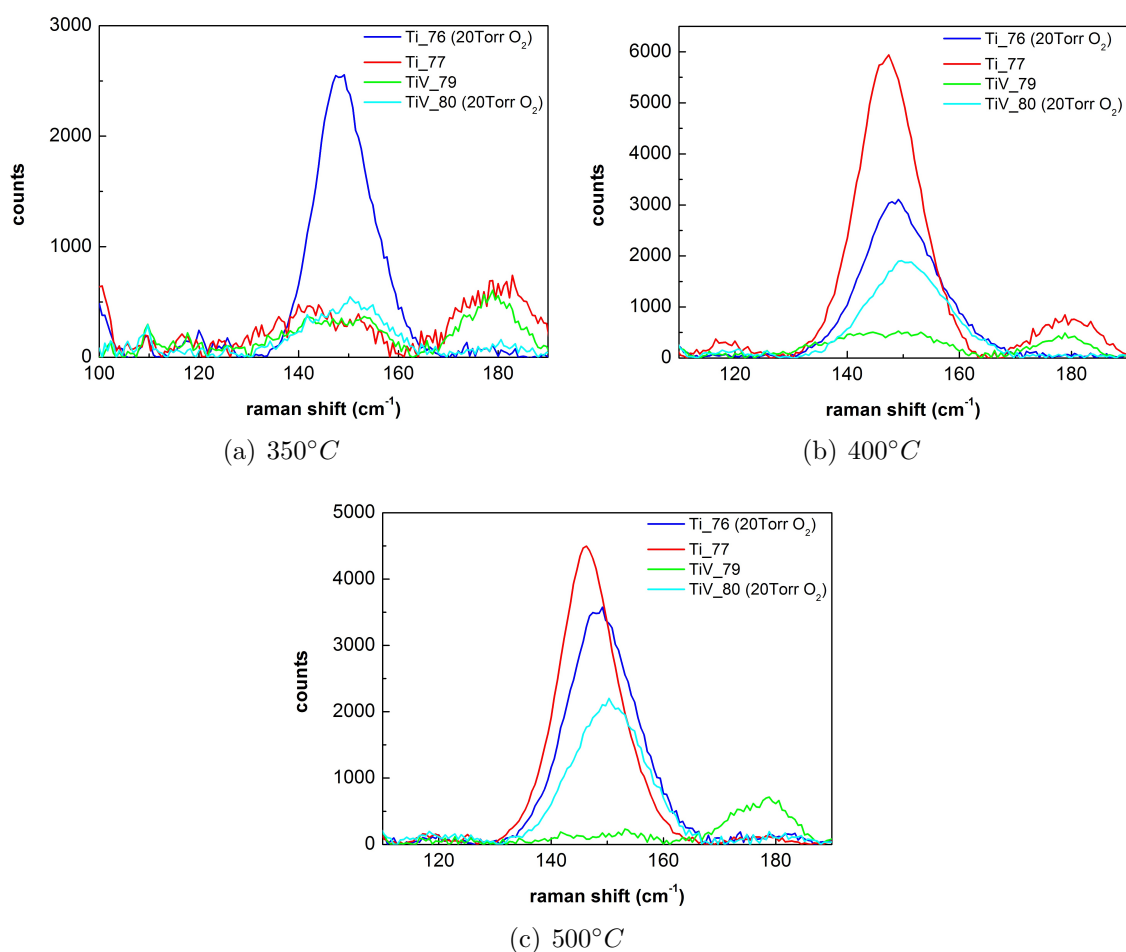


Figura 4.33: Confronto tra i livelli i cristallizzazione al variare delle temperature

perando i conteggi del suo campione omologo cresciuto in ossigeno; il campione *TiV_80* (cresciuto come il *Ti_76* in flusso di ossigeno, ma con l'aggiunta del drogante vanadio) inizia a mostrare un picco in corrispondenza del valore di shift raman dell'anatase.

A 500°C si completa la cristallizzazione per i tre campioni: per il campione di solo titanio cresciuto in He diminuisce il numero dei conteggi sul picco, per il campione suo omologo cresciuto in ossigeno il numero di conteggi si mantiene pressocchè costante, come anche per il campione con l'aggiunta di vanadio cresciuto in ossigeno.

Il campione *TiV_79* cresciuto in solo flusso di He mostra un picco Raman per l'anatasio molto debole i cui conteggi diminuiscono all'aumentare della temperatura di trattamento, questo fa pensare ad una cristallizzazione prevalentemente rutilo a discapito della

fase anatasio.

È inoltre interessante osservare uno shift dei tre picchi, rispetto al valore raman per il picco dell'anatasio (143 cm^{-1}), verso frequenze maggiori, che suggerisce [38] la composizione dei campioni di nanoparticelle di dimensioni sempre minori all'aumentare dello shift verso frequenze maggiori.

Si può quindi osservare che la presenza di ossigeno nell'atmosfera di crescita dei campioni, combinata con un flusso di He, favorisca una cristallizzazione in fase anatase, rendendo anche più stabile la cristallizzazione, cosa che non è visibile nei campioni cresciuti solo in He i cui picchi dell'anatase perdono intensità all'aumentare della temperatura passando in alcuni casi dalla fase anatase a quella rutilo, l'anatase sembra infatti essere favorito in situazioni di abbondanza di ossigeno, in caso di deficienza di ossigeno la fase privilegiata è il rutilo.

A causa dello spessore ridotto dei campioni non è stato possibile misurare lo spettro Raman del rutilo in quanto molto rumoroso.

Capitolo 5

Conclusioni

Tramite la tecnica IGC sono stati realizzati campioni nanoparticellari a base di TiO_2 con drogante vanadio.

Con l'ausilio della microanalisi al microscopio elettronico, è stato possibile stabilire la relazione fra la composizione delle polveri Ti-V inserite nel crogiolo per l'evaporazione e la composizione delle nanoparticelle. A causa della minor tensione di vapore di V rispetto al Ti, si è determinato che la percentuale di V nel precursore è circa quattro volte superiore a quella ottenuta nel campione nanoparticellare. Tenendo presente questa proporzione, è stato possibile controllare la composizione dei campioni con buona riproducibilità.

Le nanoparticelle così preparate, inizialmente metalliche, si ossidano rapidamente e quasi completamente in seguito all'esposizione ad ossigeno molecolare. L'ossido è però amorfo mentre le fasi desiderate per applicazioni nel campo della fotocatalisi si basano su TiO_2 cristallino. Attraverso la combinazione di diffrazione di raggi X e spettroscopia Raman, abbiamo osservato che la cristallizzazione è indotta da trattamenti termici in atmosfera ossidante nell'intervallo di temperature 350-400 °C.

Di notevole interesse sono i risultati dello studio effettuato presso il sincrotrone europeo ESRF. Infatti, per la prima volta, è stato possibile determinare la collocazione strutturale del vanadio nella matrice di biossido di titanio anche alle basse concentrazioni di drogante, utili a fini applicativi. La principale difficoltà dell'esperimento consiste nella sovrapposizione in energia delle righe di fluorescenza X K- β del Ti e K- α del V. Per tale ragione la raccolta di un buon spettro di assorbimento di raggi X richiede un eccellente

rapporto segnale rumore e un'elevata stabilità del fascio incidente.

I campioni analizzati hanno mostrato due differenti tipi di cristallizzazione, qualitativa-mente evidenziata nell'analisi XANES, quantitativamente confermata dall'EXAFS: due campioni hanno mostrato un profilo più simile al rutilo, due si avvicinano maggiormente alla forma di riga dell'anatase. Questo comportamento da parte dei campioni, per i quali cambia un solo parametro di crescita (il tempo), fa supporre che un rate di crescita più lento favorisca la fase anatase a discapito di quella rutilo, dominante nei campioni depositati più rapidamente.

Il vanadio ha mostrato carattere sostituzionale nella matrice imitando la forma di riga del titanio nel rutilo o nell'anatase in base alla fase cristallina presente.

Inoltre è stato collaudato un sistema per poter crescere i campioni in atmosfera ossidante che, come dimostrato con un'analisi preliminare tramite la spettroscopia Raman, porta a notevoli vantaggi a livello di cristallizzazione, riuscendo ad avere un maggior controllo della fase cristallina, favorendo l'anatase, durante l'annealing.

Bibliografia

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002;
- [2] A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates, Jr., *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews, 1995, Vol. 95, No. 3;
- [3] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Yi-Sheng Liu, A. Hagfeldt, J. Guo, *Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications*, Chemical Reviews, 2014, 114, 9662 – 9707;
- [4] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports 63, 2008;
- [5] F. Fresno, R. Portela, S. Suárez and J.M. Coronado, *Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends*, Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2, 2863;
- [6] A. Kubacka, M. Fernández-García, G. Colón, *Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications*, Chemical Reviews, 2012, 112, 1555 – 1614;
- [7] N. Serpone, A.V. Emeline, *Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3, 673 – 677;
- [8] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J Mater Sci, 2011;
- [9] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, n.48, 2003;

- [10] M.H. Rittmann - Frank, *Picosecond X-ray Absorption Studies of Electron Dynamics in Titania Nanoparticles and Ruthenium Dye Sensitizer Complexes*, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014;
- [11] K.-N. P. Kumar, *Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 32, No. 6, 873-877, 1995;
- [12] R. Lee Penn, J. F. Banfield, *Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phase: Insights from nanocrystalline TiO_2* , American Mineralogist, Vol. 83, 1077-1082, 1998;
- [13] R. Lee Penn, J. F. Banfield, *Formation of rutile nuclei at anatase $\{112\}$ twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania*, American Mineralogist, Vol. 84, 871-876, 1999;
- [14] H. Zhang, J. F. Banfield, *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2* , The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, n. 15, 2000;
- [15] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman, *Electronic and optical properties of anatase TiO_2* , Physical Review B, Vol. 61, n. 11, 2000;
- [16] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2* , Journal of Physics: Condensed Matter, 2012;
- [17] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, Materials Chemistry and Physics, 2002;
- [18] J.L. Murray, *The Ti-V (titanium-vanadium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, 48-55, 1981;
- [19] A. Ali, I. Ruzybayev, E. Yassitepe, S.I. Shah, A.S. Bhatti, *Interplay of vanadium states and oxygen vacancies in the structural and optical properties of $TiO_2:V$ thin film*, The Journal of Physical Chemistry C, 2013;

- [20] W. Avansi Jr., R. Arenal, V.R. de Mendonça, C. Ribeiro, E. Longo, *Vanadium-doped TiO_2 anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties*, CrystEngComm, n.16, 5021-5027, 2014;
- [21] J. Choi, H. Park, M.R. Hoffmann, *Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO_2* , The Journal of Physical Chemistry C, 2010;
- [22] Z. El Koura, N. Patel, R.Elda, *Multilayer films of indium tin oxide/ TiO_2 codoped with vanadium and nitrogen for efficient photocatalytic water splitting*, International Journal of Nanotechnology, Vol. 11, 2014;
- [23] N. Patel, R. Jaiswal, T. Warang, G. Scarduelli, A. Dashora, B.L. Ahuja, D.C. Kothari, A. Miotello, *Efficient photocatalytic degradation of organic water pollutants using V-N-codoped TiO_2 thin films*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014;
- [24] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO_2 based on calculations*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002;
- [25] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, *Efficient H_2 production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO_2 multilayer thin film photocatalyst*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, 6519-6528, 2011;
- [26] R.Jaiswal, N. Patel, D.C. Kothari, A. Miotello, *Improved visible light photocatalytic activity of TiO_2 co-doped with vanadium and nitrogen*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 126, 47-54, 2012;
- [27] W. Zhou, Q. Liu, Z. Zhu, J. Zhang, *Preparation and properties of vanadium-doped TiO_2 photocatalysts*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 43, 2010;
- [28] A.H. Pfund, *Bismuth black and its applications*, Review of Scientific Instruments, 1930;
- [29] R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein, P. Marquardt, *Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder*, Physics Letters A, Vol. 102, 356-369, 1984;

- [30] R.C. Flagan, M.M. Luden, *Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*, Material Science & Engineering A, Vol. 204, 113-124, 1995;
- [31] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, *Ultrafine metal particles*, Journal of Applied Physics, Vol. 47, n.5, 1976;
- [32] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php;
- [33] S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, *Handbook of microscopy, Applications in Material Science, Solid-state Physics and Chemistry, Methods I*, Wiley, 2008;
- [34] S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, *Handbook of microscopy, Applications in Material Science, Solid-state Physics and Chemistry, Methods II*, Wiley, 2008;
- [35] V. D. Scott, G. Love, S. J. B. Reed, *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*, Ellis Horwood, 1995;
- [36] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solide State Physics*, Brooks/Cole Cenage Learning, 1976;
- [37] L. Lutterotti, *Introduction to diffraction and Rietveld method*, Corso di Laboratorio scienza e tecnologia dei materiali, Università di Torino;
- [38] H.C. Choi, Y.M. Jung, S.B. Kim, *Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles*, Vibrational Spectroscopy, Vol. 37, 2005;
- [39] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 12, 537-541, 2005;
- [40] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr, A. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller, Phys. Rev. B 52, 2995, 1995.

Elenco delle figure

1.1	Schema di una celle foto-elettrochimica [1]	11
1.2	Confronto tra i valori di band gap di diversi tipi di ossidi messi a contatto con una soluzione acquosa con pH 2.0 [1]	12
1.3	Spettro energetico solare in termini del numero dei fotoni vs energia del singolo fotone, con evidenziati i diversi regimi corrispondenti a proprietà specifiche dei fotoelettrodi [1]	13
1.4	Schema della foto-eccitazione in una particella di semiconduttore [2]	14
2.1	Strutture cristalline delle tre fasi del biossido di titanio [10]	16
2.2	Struttura del rutilo	17
2.3	Struttura dell'anatasio	17
2.4	Struttura della brookite	18
2.5	Struttura della TiO_2 amorfa	19
2.6	Energia libera di Gibbs vs. pressione per la fase rutilo e anatasio	19
2.7	Tabelle riassuntive sulle fasi anatasio e rutilo	20
2.8	Schema dei livelli energetici del TiO_2 . (a) Orbitali atomici, (b) Splitting a causa del campo cristallino, (c) Banda di valenza (grigia) e banda di conduzione (bianca) [15]	24
2.9	Diagramma di fase Ti-V [18]	27
3.1	Schema del processo di crescita delle nanoparticelle [30]	31
3.2	Schema dell'apparato IGC a disposizione per la crescita dei dispositivi	32
3.3	Foto dell'apparato IGC	33
3.4	Profilo del graffio ottenuto tramite AFM, a) profilo sinistro, b) profilo destro	34
3.5	Crogioli	36

3.6	Grafico dell'assorbimento dell'ossigeno immesso in camera a fine evaporazione	36
3.7	Diagramma di Ellingham per il tungsteno, titanio e vanadio	38
3.8	Schema schema del sistema di riserva di ossigeno composto da una bombola, le condutture e un polmone	39
3.9	Immagine di un vetrino cresciuto in sola atmosfera di He a sinistra e in atmosfera ossidante a destra	40
3.10	Forno tubolare adoperato per i trattamenti termici	41
4.1	Schema della colonna di un microscopio elettronico a scansione	45
4.2	Volume di interazione tra il fascio elettronico e il campione	46
4.3	Emissione di un raggio X nel caso del rame	47
4.4	SEM Cambridge Stereoscan 360	48
4.5	Spettro elettromagnetico	49
4.6	Interazione del fascio con il reticolo	49
4.7	Schema del diffrattometro da polveri	50
4.8	Diffrattogrammi: sx monocristallo, dx policristallo	51
4.9	Schema dello spettrometro Bragg-Brentano	51
4.10	Illustrazione dei componenti di una stazione sperimentale di un sincrotrone	53
4.11	Schema delle misure di trasmissione e fluorescenza in un esperimento XAS	54
4.12	Esempio di soglia di assorbimento per il germanio	54
4.13	Regioni XANES e EXAFS dello spettro di assorbimento	55
4.14	Interferenza tra fotoelettrone e le onde scatterate dagli atomi circostanti .	57
4.15	Esempio di spettro Raman per il silicio amorfo, cristallino e gli stadi intermedi di cristallizzazione	60
4.16	Micro-Raman	60
4.17	Confronto tra il campione rutilo e il suo precursore amorfo	61
4.18	Confronto tra il campione anatase e il suo precursore amorfo	62
4.19	Dettaglio del campione anatase (<i>TiV_65</i>)	62
4.20	Immagine SEM di un campione sotto forma di polveri [<i>TiV_81</i>]	63
4.21	Confronto immagini SEM di due campioni di titanio. Il campione a sinistra è stato cresciuto in atmosfera ricca di ossigeno, quello di destra in sola atmosfera di gas inerte	64

4.22	Confronto immagini SEM di due campioni di titanio vanadio. Il campione a sinistra è stato cresciuto in atmosfera ricca di ossigeno, quello di destra in sola atmosfera di gas inerte	64
4.23	Profilo di diffrazione di due differenti trattamenti termici posti a confronto (<i>TiV_60</i>)	65
4.24	Confronto tra i profili di diffrazione di un campione di solo titanio e un campione di titanio vanadio.	66
4.25	Spettri XANES sulla soglia K del Ti dei campioni con i riferimenti	67
4.26	Spettri XANES sulla soglia K del Ti dei campioni con i riferimenti	68
4.27	<i>TiV_61</i> silicio 2b con zoom sul pre-picco sulla soglia del Ti	68
4.28	Campioni <i>TiV_63</i> , <i>TiV_65</i> Confronto con rutilo e anatasio	69
4.29	Spettri XANES sulla soglia K del V dei campioni con i riferimenti degli ossidi	69
4.30	Confronto con gli ossidi di vanadio	70
4.31	Campioni <i>TiV_61_2b</i> , <i>TiV_63_b</i> , <i>TiV_65_b</i> , confronto con la forma di riga del titanio	71
4.32	Analisi EXAFS	72
4.33	Confronto tra i livelli i cristallizzazione al variare delle temperature . . .	75

Ringraziamenti

Un ringraziamento speciale va al Relatore di questa tesi Luca Pasquini per la fiducia e tutto ciò che mi ha insegnato, per la passione per questo lavoro che mi ha trasmesso durante la tesi triennale e rafforzato durante quest'ultimo anno di lavoro assieme. Grazie per avermi formato professionalmente e scientificamente accogliendo i miei dubbi e rendendomi partecipe come una vera componente del suo gruppo di ricerca.

Ringrazio i miei genitori, mio fratello e i miei nonni per avermi sempre sostenuto nel corso degli anni non facendomi mai mancare il loro appoggio e la loro presenza.

Ringrazio Marcello, la sua vicinanza incondizionata e il suo supporto, la sua dolcezza e spensieratezza che mi hanno accompagnato in questi anni. Grazie di avermi supportato in tutte le mie scelte, di avermi fatto capire i miei errori e le mie vittorie sempre con lo stesso sorriso del primo giorno.

Grazie ad Allegra, Margherita e Giulia, compagne di laboratori, studi e pomeriggi spensierati, grazie per la vostra amicizia, il vostro tempo, le nottate passate a parlare di tutto e del niente.

Grazie a Marco Calizzi, Giacomo, Giulia, Mattia e i ragazzi del pranzo per aver reso più piacevoli le giornate in laboratorio e le pause più spensierate.

Grazie infine a Claudia per essere cresciute insieme ed essere sempre stata presente nelle mie scelte, per aver condiviso insieme tutti i nostri traguardi, sperando di continuare a camminare insieme come quando eravamo bambine.