

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

Scuola di Scienze  
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

**Sintesi e Caratterizzazione di Film  
Nanoparticellari di Biossido di Titanio  
Drogato con Vanadio**

**Relatore:**  
Dott. Luca Pasquini

**Presentata da:**  
Maurizio Scatizza

**Sessione II**  
**Anno Accademico 2013/2014**



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Produzione dell'idrogeno</b>	<b>5</b>
1.1 Meccanismi di reazione nella produzione dell'idrogeno . . . . .	6
1.2 Materiali per il fotoanodo . . . . .	8
<b>2 Il biossido di Titanio</b>	<b>13</b>
2.1 Struttura e fasi cristalline . . . . .	13
2.1.1 Stabilità delle fasi Anatasio e Rutilo . . . . .	16
2.1.2 Trasformazione di fase Anatasio-Rutilo . . . . .	19
2.2 Struttura elettronica . . . . .	22
2.3 Difetti nella $\text{TiO}_2$ . . . . .	24
2.3.1 Il sistema Titanio-Vanadio . . . . .	25
<b>3 Condensazione in Gas Inerte (IGC)</b>	<b>29</b>
3.1 Principi di funzionamento . . . . .	29
3.2 Apparato Sperimentale . . . . .	31
3.3 Procedura di sintesi . . . . .	34
3.4 Campioni sintetizzati . . . . .	35
3.4.1 Annealing . . . . .	38
<b>4 Caratterizzazione</b>	<b>39</b>
4.1 Microscopia Elettronica a Scansione . . . . .	39
4.1.1 Immagini e microanalisi EDX . . . . .	41
4.2 Diffrazione di raggi X . . . . .	45
4.2.1 Risultati . . . . .	48
4.3 Trasmittanza spettrale . . . . .	51
4.3.1 Principi teorici . . . . .	51
4.3.2 Apparato sperimentale . . . . .	53
4.3.3 Procedura sperimentale e determinazione del band gap	56
4.3.4 Risultati . . . . .	57

4.4	Spettroscopia di assorbimento di raggi X . . . . .	63
4.4.1	XANES . . . . .	65
4.4.2	EXAFS . . . . .	68
4.4.3	Spettroscopia di assorbimento di raggi X risolta in tempo (TR-XAS) . . . . .	68
4.5	Apparato sperimentale . . . . .	70
4.5.1	Funzionamento di un sincrotrone . . . . .	70
4.5.2	Sincrotrone ELETTRA di Trieste . . . . .	72
4.5.3	Risultati . . . . .	78
4.5.4	Misure statiche - XANES . . . . .	78
4.5.5	Misure Time-Resolved . . . . .	82
4.6	Misure di fotocorrente . . . . .	86
	<b>Conclusioni</b>	<b>89</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>91</b>

# Introduzione

Il lavoro di questa tesi è incentrato sulla sintesi di film nanoparticellari di biossido di titanio (titania,  $\text{TiO}_2$ ) con drogaggio di vanadio e analisi delle loro proprietà, prodotti tramite la tecnica di condensazione in gas inerte (IGC). In particolare, lo studio è finalizzato ad ottenere un materiale idoneo per la costruzione di fotoelettrodi da utilizzare per la produzione di idrogeno tramite la fotoelettrolisi dell'acqua. Si è scelto di impiegare il biossido di titanio perché è uno dei materiali più promettenti grazie alla sua relativa facilità di fabbricazione, il basso costo, la resistenza alla corrosione in soluzioni elettrolitiche e alla fotocorrosione e alle sue buone proprietà fotocatalitiche. Il drogaggio di vanadio rappresenta una possibile soluzione dei principali problemi che affliggono il materiale, come lo scarso assorbimento del range visibile dello spettro solare e la rapida ricombinazione dei portatori di carica in seguito all'eccitazione ottica.

La sintesi e la caratterizzazione morfologico-strutturale e delle proprietà ottiche sono state eseguite al Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Bologna mentre le misure di spettroscopia di assorbimento di raggi X, statiche e *time-resolved*, sono state condotte al sincrotrone ELETTRA di Trieste.

Nel **primo capitolo** è presente una breve descrizione teorica del processo di produzione di idrogeno tramite split fotocatalitico dell'acqua all'interno di celle fotoelettrochimiche (PEC) nelle quali la  $\text{TiO}_2$  è utilizzata come fotoanodo.

Nel **secondo capitolo** è presente una breve digressione sulle proprietà morfologico-strutturali, cristalline ed elettroniche della titania. Vengono anche riportati alcuni studi sulla stabilità e le trasformazioni di fase dei principali polimorfi della  $\text{TiO}_2$ , molto importanti nella determinazione delle proprietà fotocatalitiche, e infine una descrizione del sistema Titanio-Vanadio.

Nel **terzo capitolo** viene presentato il sistema di crescita sia illustrando la teoria che sta dietro alla tecnica che descrivendo nei dettagli l'apparato IGC messo a punto nei laboratori del Dipartimento di Fisica ed Astronomia dell'Università di Bologna. Vengono infine presentati i campioni sintetizzati

durante questo lavoro di tesi.

Nel **quarto capitolo** vengono presentati i risultati di tutte le indagini condotte per determinare le proprietà dei nostri campioni. È stata dapprima effettuata un'analisi morfologica con un microscopio elettronico a scansione (SEM) e una semi-quantitativa con la tecnica *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* EDX. Sono state determinate le proprietà strutturali e la presenza delle fasi cristalline, a diversi trattamenti termici, con la diffrazione di raggi X (XRD). Si sono poi testate le proprietà ottiche e in particolare dell'assorbimento con misure di trasmittanza spettrale. Infine si è caratterizzata la struttura locale elettronica e cristallina tramite spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) e le dinamiche di rilassamento dei portatori di carica con *time-resolved* XAS (TR-XAS).

Nell'**ultimo capitolo**, infine, le conclusioni di questo lavoro di tesi.

# Capitolo 1

## Produzione dell'idrogeno

L'idrogeno è probabilmente uno dei carburanti più attraenti per il futuro grazie al suo elevato contenuto di energia per unità di massa (141 MJ/Kg), ben 3 volte quello della benzina, e per la sua eco-compatibilità, avendo come prodotto della propria combustione l'acqua. Tuttavia, nonostante sia l'elemento più diffuso nell'universo, non può essere considerato una fonte di energia primaria in quanto non è possibile trovarlo in natura in forma libera ma è presente in numerosi composti insieme ad altri elementi. Per poter ottenere idrogeno molecolare è necessario produrlo estraendolo da questi composti. Attualmente, l'idrogeno è prodotto principalmente da combustibili fossili come il metano ( $CH_4$ ), il propano, il carbone, il petrolio e le biomasse. L'estrazione da questi composti produce una notevole quantità di gas serra. Per questo motivo si è cercato di trovare modalità alternative, come l'elettrolisi dell'acqua. Questo, è un processo attraverso il quale, con l'apporto di energia elettrica, è possibile decomporre la molecola  $H_2O$  nei suoi costituenti fondamentali,  $H_2$  e  $O_2$ . Questo processo avviene generalmente in una cella elettrochimica dove due elettrodi vengono immersi in una soluzione elettrolitica (acqua + elettroliti) e dove, tramite l'apporto di energia da parte di un circuito esterno, avvengono i processi di ossidazione (all'anodo) e di riduzione (al catodo) che producono rispettivamente  $O_2$  e  $H_2$ . Quindi, l'elettrolisi non è una reazione spontanea e richiede l'apporto esterno di energia elettrica per poter essere innescata. Ciò non risolve il problema dell'inquinamento dato che al giorno d'oggi l'energia elettrica è prodotta principalmente dai combustibili fossili. Una soluzione definitiva a questo problema può quindi essere data dalla fotoelettrolisi.

La fotoelettrolisi è un processo che avviene in celle che hanno la stessa configurazione di quelle elettrolitiche con la sola differenza che uno degli elettrodi (o entrambi) è un semiconduttore. Tale elettrodo semiconduttore, che prende il nome di fotoelettrodo, quando è esposto alla luce solare è capace

di produrre sufficiente energia da poter innescare la reazione redox. In una situazione ideale, quindi, tale sistema non richiede alcun apporto esterno di energia e rappresenta una delle soluzioni più ecologiche per la produzione di energia. Tuttavia, l'attuale efficienza di questi sistemi è ancora estremamente bassa ed è quindi necessaria molta ricerca sia nella scelta che soprattutto nell'ingegnerizzazione del semiconduttore da utilizzare come fotoelettrodo.

## 1.1 Meccanismi di reazione nella produzione dell'idrogeno

Il processo di decomposizione fotoelettrochimica dell'acqua consiste, in parole semplici, nella conversione della luce solare in energia elettrica, da utilizzare per innescare l'elettrolisi, all'interno di una cella composta da due elettrodi immersi in una soluzione acquosa, di cui almeno uno di questi è formato da un semiconduttore in grado di assorbire la luce.

Ci sono tre possibili opzioni per la configurazione degli elettrodi in una cella fotoelettrochimica [1]:

- fotoanodo costituito da un semiconduttore di tipo n e catodo di metallo;
- fotoanodo costituito da un semiconduttore di tipo n e fotocatodo costituito da un semiconduttore di tipo p;
- anodo di metallo e fotocatodo costituito da un semiconduttore di tipo p.

Ci limitiamo a descrivere la prima, sebbene tutte e tre forniscano le stesse prestazioni [1, 2].

Durante la fotoelettrolisi dell'acqua sono coinvolti numerosi processi sia all'interno dei fotoelettrodi che all'interfaccia tra fotoelettrodo ed elettrolita tra cui:

1. eccitazione da parte della luce del materiale semiconduttore che costituisce il fotoanodo e che risulta nella formazione di portatori di carica (elettroni e lacune). Per far sì che ciò avvenga l'energia della luce deve essere pari o superiore al band gap del semiconduttore. Il fotone con tale energia viene assorbito da un elettrone nella banda di valenza che viene quindi eccitato in banda di conduzione lasciando una lacuna nella banda di valenza:



dove  $h$  è la costante di Planck,  $\nu$  la frequenza,  $e^-$  l'elettrone e  $h$  la lacuna. Per evitare che elettrone e lacune ricombinino è necessaria la

## 1.1. MECCANISMI DI REAZIONE NELLA PRODUZIONE DELL'IDROGENO7

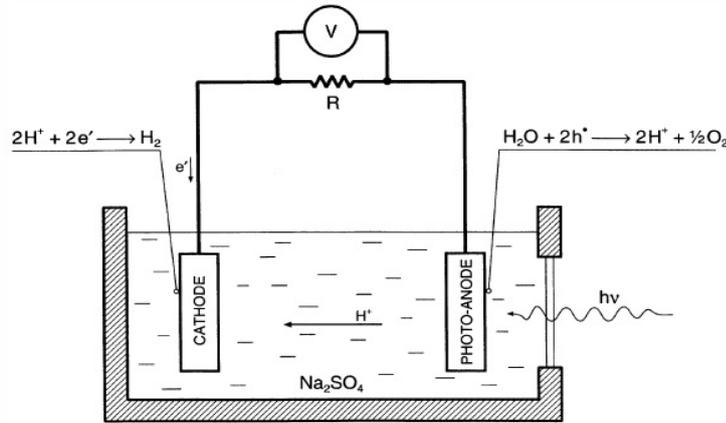
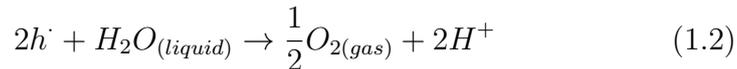


Figura 1.1: Schema di una cella fotoelettrolitica per la fotoelettrolisi dell'acqua [1]

presenza di un campo elettrico all'interfaccia tra fotoanodo ed elettrolita che può essere ottenuto modificando il potenziale a tale interfaccia. Con la presenza del campo elettrico i portatori vengono separati: gli elettroni vengono portati verso il circuito esterno mentre le lacune all'interfaccia con l'elettrolita.

2. L'ossidazione dell'acqua da parte delle lacune che risulta nello splitting delle molecole d'acqua in ossigeno gassoso e ioni idrogeno:

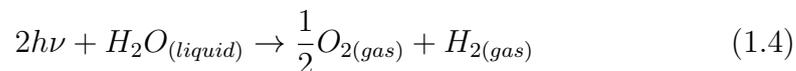


Tale processo avviene all'interfaccia.

3. L'ossigeno gassoso rimane al fotoanodo mentre gli ioni  $H^+$  migrano attraverso la soluzione verso il catodo. Simultaneamente, gli elettroni prodotti in (1.1), attraverso il circuito esterno, migrano anch'essi verso il catodo.
4. Al catodo avviene la riduzione degli ioni in idrogeno gassoso da parte degli elettroni:



La reazione totale è quindi:



e ha luogo quando l'energia dei fotoni è pari o uguale all'energia di soglia  $E_s$ :

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

dove  $\Delta G_{(H_2O)}^0$  è l'entalpia libera standad per mole della reazione (1.4) e vale 237.141 kJ/mol,  $N_A$  è il numero di Avogadro che vale  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  e quindi si ottiene:

$$E_s = h\nu = 1.23 \text{ eV} \quad (1.6)$$

Quindi secondo l'eq.(1.6) la decomposizione elettrochimica dell'acqua è possibile quando la forza elettromotrice della cella è pari o superiore a 1.3 V. Nonostante idealmente una cella dovrebbe lavorare senza aiuti esterni, attualmente è ancora difficile riuscire a ottenere quel valore e perciò viene applicato un bias esterno. Tale bias può essere sia applicato direttamente dall'esterno sia imposto all'interno della cella stessa utilizzando elettroliti con un pH differente. Ciò genera un gradiente di pH tra anodo e catodo risultante in una differenza di potenziale.

L'immagine (1.2) mostra il diagramma a bande che rappresenta il processo appena descritto per un sistema con e senza bias.

## 1.2 Materiali per il fotoanodo

I materiali che sembrano essere più promettenti per la costruzione di fotoelettrodi sono gli ossidi semiconduttivi grazie alla facilità con cui è possibile

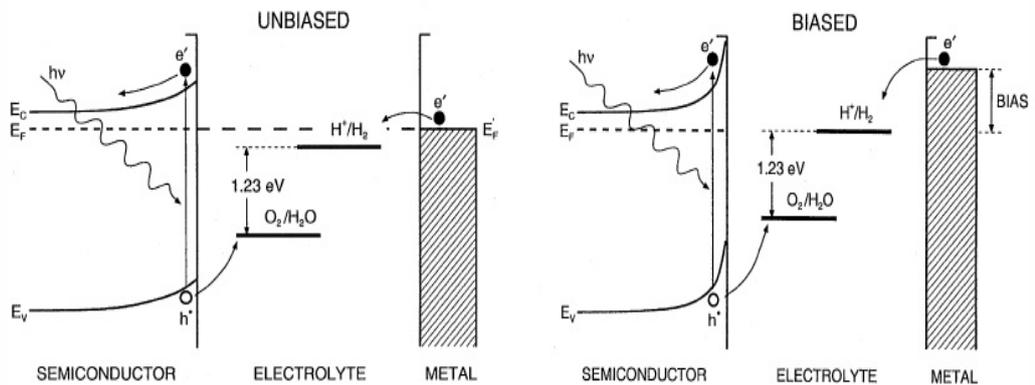


Figura 1.2: Meccanismo di fotoelettrolisi per entrambi gli elettrodi rappresentato in termini del modello a bande [2].

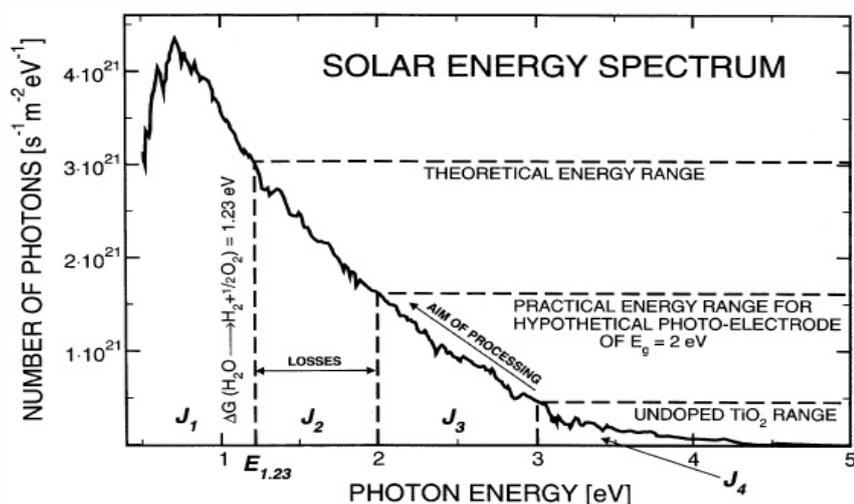


Figura 1.3: Spettro energetico del Sole in termini del numero dei fotoni vs energia del singolo fotone, mostrando differenti regimi corrispondenti a specifiche proprietà dei fotoelettrodi [1].

modificare le loro proprietà variandone la stechiometria. In più sono generalmente materiali molto economici dato che i processi di produzione sono ormai ben consolidati.

Come abbiamo visto, il minimo valore teorico di band gap che deve essere posseduto dal semiconduttore scelto come fotoanodo è 1.23 eV. Nella pratica, però, bisogna tener conto di eventuali perdite di energia perciò il valore che è comunemente considerato ottimale è di circa 2 eV (fig. 1.3).

L'immagine 1.4 mostra i band gap di vari ossidi candidati come possibili materiali per fotoanodi posti a contatto con un mezzo acquoso con pH 2.0. È possibile osservare come gli ossidi posseggano mediamente un band gap molto più elevato di quello ottimale e quelli che ne hanno uno comparabile, come il  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sono facilmente corrodibili in ambienti acquosi. Un band gap elevato significa anche sfruttare solo una piccola parte dello spettro solare e quindi diminuire la rendita di eccitazione. Questa è anche dipendente dalle dinamiche di diseccitazione le quali sono a loro volta dipendenti dalla struttura elettronica e dalla eventuale presenza di difetti e relativi stati trappola che sono legati alla struttura cristallina del materiale.

Quindi, i materiali semiconduttori che possono essere utilizzati come fotoanodi devono soddisfare almeno i seguenti requisiti:

- Un band gap attorno ai 2 eV in modo da poter generare il voltaggio necessario per innescare le reazioni redox e allo stesso tempo sfruttare

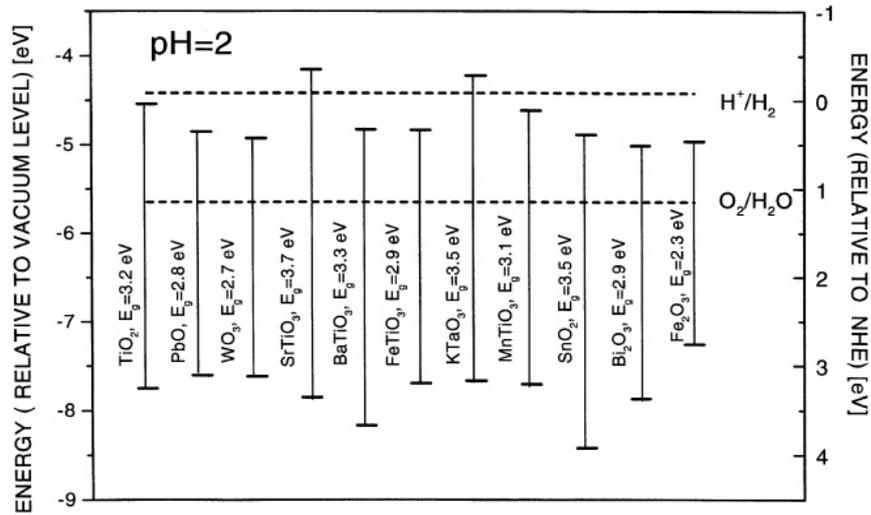


Figura 1.4: Band gap di vari ossidi messi a contatto con una soluzione acquosa con pH 2.0 [1, 2]

il più possibile lo spettro solare;

- valori delle energie di soglia delle bande vicini al potenziale di riduzione  $H^+/H_2$  e al potenziale di ossidazione  $O_2/OH^-$ ;
- microstruttura tale da sfruttare al massimo la presenza di difetti o, nel caso di materiali policristallini, le proprietà di interfaccia;
- presenza di stati trappola per rallentare le dinamiche di diseccitazione;
- assenza di centri di ricombinazione per prevenire le ricombinazioni dei portatori di carica;
- resistenza alla corrosione elettrochimica, fotoindotta e alla dissoluzione.

È evidente che un materiale che possiede contemporaneamente tutte queste proprietà è difficile da trovare in natura. Deve quindi essere fabbricato.

Attualmente, il semiconduttore di gran lunga più studiato, e oggetto anche di questa tesi, è il biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ). È uno dei più promettenti perché molto resistente alla corrosione, è economico e i suoi processi di produzione sono ormai ben consolidati, non inquina, presenta un ottimo matching coi potenziali redox e le sue proprietà possono essere facilmente modificate variando la sua stechiometria. Tuttavia, la sua efficienza è ancora molto limitata per via di alcuni problemi, tra cui:

- ha un band gap elevato, di circa 3.2 eV, ciò fa sì che si trovi nella regione  $J_4$  dello spettro solare (fig. 1.3), che corrisponde a circa il 4% dell'intero spettro. È quindi necessario cercare di diminuire tale valore in modo da spingersi nella regione  $J_3$  sia per avvicinarsi al valore ottimale di 2 eV sia per sfruttare al massimo lo spettro solare;
- elevato rate di ricombinazione elettrone-lacuna. La figura 1.5 mostra lo schema della fotoeccitazione di una particella di un semiconduttore e la conseguente produzione di una coppia elettrone-lacuna con i possibili meccanismi di diseccitazione. A e B corrispondono alla ricombinazione dei portatori di carica che può avvenire sia in superficie che all'interno del materiale. C e D rappresentano invece il trasporto delle cariche verso la superficie dove avvengono, rispettivamente, le reazioni di riduzione e ossidazione desiderate. Per favorire C e D e limitare A e B bisogna cercare di rallentare queste dinamiche di diseccitazione con l'aggiunta, ad esempio, di stati trappola che bloccano le cariche e aiutano la loro separazione. Questi stati trappola sono particolari stati che si formano all'interno del band gap e posso essere generati dalla presenza di difetti alla superficie o nella struttura reticolare interna e sono quindi estremamente localizzati;
- spontaneità del processo inverso. Come già detto la fotoelettrolisi è un processo che richiede energia per poter essere innescato. Ciò significa

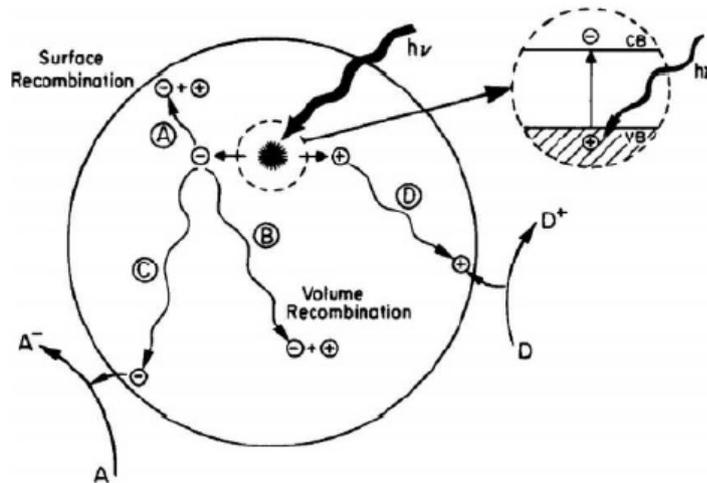


Figura 1.5: Schema della fotoeccitazione in un solido e dei possibili meccanismi di diseccitazione [3].

che il processo inverso è energeticamente favorito e quindi spontaneo. L'efficienza di produzione è quindi estremamente limitata dal fatto che una buona parte dei gas prodotti tende a rilegarsi a formare acqua.

La soluzione a questi problemi può solo avvenire tramite la ricerca e tramite la modifica diretta delle proprietà del materiale.

Una delle strategie più interessanti è il drogaggio con ioni di altre specie atomiche. Questo perché il drogaggio comporta l'insorgenza di stati all'interno del gap di un semiconduttore. In questo modo, il trasferimento di un elettrone in questi stati e da questi alla banda di conduzione richiede meno energia, aumentando di fatto il range di luce che è possibile assorbire. In più, questi stati possono fungere da trappole per i portatori di carica diminuendo la probabilità di ricombinazione. In particolare, è stato studiato il  $\text{TiO}_2$  drogato con metalli 3d di transizione (V, Cr, Mn, Fe, Cu, Co, Ni) perché sono in grado di sostituirsi nei siti reticolari del titanio senza andarne a modificare drasticamente la struttura. Il problema è riuscire a capire le quantità ottimali di drogaggio visto che alcuni hanno osservato che piccole concentrazioni ( $< 1$  at.%) sono in grado di introdurre trappole ma non sono sufficienti per aumentare significativamente l'assorbimento di luce visibile. Alte concentrazioni (5-10 at. %) causano un shift efficace verso il visibile ma allo stesso tempo sembrano introdurre nuovi centri di ricombinazione. Altri, hanno invece osservato comunque un aumento dell'efficienza fotocatalitica fino ad altissime concentrazioni (30 %).

Risulta quindi abbastanza chiaro che è necessaria una notevole quantità di lavoro per riuscire a trovare una configurazione ottimale che sia in grado di massimizzare i vantaggi e limitare i problemi. Nel nostro lavoro ci siamo concentrati sul drogaggio con Vanadio, uno dei droganti più promettenti tra quelli citati.

# Capitolo 2

## Il biossido di Titanio

Il biossido di titanio è un materiale molto utilizzato e studiato grazie al suo basso costo, alla facilità di sintesi, alla sua non tossicità e alle sue proprietà fotoelettriche.

Per comprendere maggiormente i risultati ottenuti nelle successive caratterizzazioni, viene qui presentata una rapida descrizione delle sue principali proprietà tra cui quelle strutturali, cristalline (e in particolare delle sue fasi più importanti, anatasio, rutilo e brookite che come vedremo giocano un ruolo molto importante nella fotocatalisi), termodinamiche ed elettroniche.

### 2.1 Struttura e fasi cristalline

Il biossido di titanio in condizioni ambientali esiste in diverse forme polimorfiche tra le quali le più diffuse sono rutilo, anatasio e brookite. Nell'ambito di questa tesi ci concentreremo principalmente sulle prime due in quanto non solo sono le forme più diffuse e facili da ottenere ma anche perché sono quelle che hanno mostrato migliori proprietà fotocatalitiche.

Il *rutilo* in condizioni ambientali è la forma termodinamicamente più stabile. Ha una struttura tetragonale (gruppo spaziale  $P4_2/mnm$ ) in cui ogni atomo di Ti è coordinato da sei atomi di O a formare un ottaedro leggermente distorto tramite quattro legami equatoriali ( $1.946 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ) e due apicali più lunghi ( $1.983 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ) [4, 5] (fig. 2.2). Ogni ottaedro condivide otto angoli e due lati con altri ottaedri con cui forma una catena lineare parallela all'asse  $c$  della cella unitaria, che contiene due unità di  $\text{TiO}_2$  [6](fig 2.1).

L'anatasio ha struttura tetragonale (gruppo spaziale  $I4_1/amd$ ) e coordinazione degli atomi di Ti e O analoghe a quella del rutilo. La distorsione dell'ottaedro di  $\text{TiO}_6$ , però, è maggiore (fig. 2.2) con i quattro legami corti e i due lunghi di lunghezza rispettivamente  $1.966 \pm 0.001 \text{ \AA}$  e  $1.937 \pm 0.001$

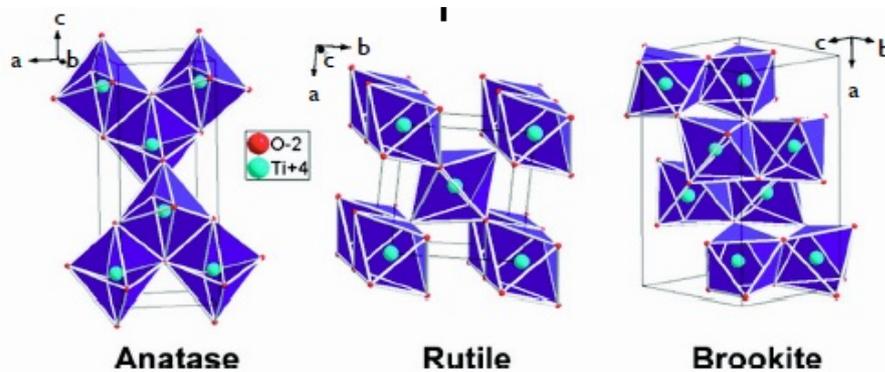


Figura 2.1: Strutture cristalline delle tre principali fasi della titania [7].

Å[4, 5]. Inoltre, si ha una contrazione dell'asse  $c$  che comporta una contrazione del volume di circa il 9%. Per questo motivo il rutile risulta essere più denso dell'anatasio [6]. Ogni ottaedro condivide quattro angoli e quattro lati con altrettanti ottaedri formando una struttura a zig zag perpendicolare all'asse  $c$ . La cella unitaria contiene quattro unità di  $\text{TiO}_2$  [6].

La brookite ha una struttura ortorombica (gruppo spaziale  $Pbca$ ) formata da ottaedri che condividono tre lati con i vicini. La cella unitaria contiene otto unità di  $\text{TiO}_2$ . La brookite pura è molto difficile da sintetizzare e quindi lo è anche studiarne le proprietà. Per questo non ci spingeremo oltre a questa semplice descrizione.

Nella maggior parte delle applicazioni, il biossido di titanio è utilizzato sotto forma di nanoparticelle. Varie analisi hanno dimostrato che anche co-

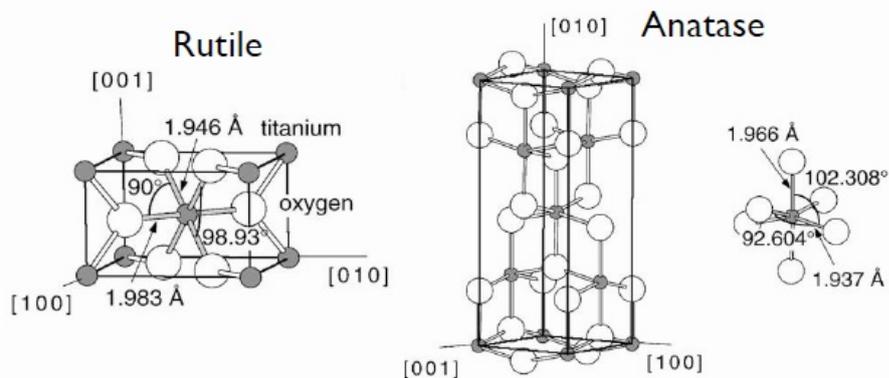


Figura 2.2: Sia nell'anatasio che nel rutile la struttura base è formata da un ottaedro distorto [4].

me fotocatalizzatore la  $\text{TiO}_2$  è molto più efficiente in forma di nanoparticelle rispetto alla polvere bulk [5]. Infatti, se normalmente molte proprietà sono indipendenti dalla dimensione, quando si scende sotto un determinato valore critico, le proprietà delle nanoparticelle possono cambiare man mano che la loro dimensione diminuisce. Ad esempio, al diminuire della dimensione, alla superficie appare una percentuale sempre più significativa di atomi portando vantaggi nelle reazioni fotocatalitiche dove i reagenti interagiscono principalmente con la superficie. Anche le proprietà ottiche ed elettroniche sono sensibilmente differenti rispetto al materiale bulk. Ciò è dovuto al fatto che i portatori di carica seguono la meccanica quantistica. Tale effetto di confinamento quantico comporta un aumento del band gap verso potenziali redox maggiori. In aggiunta, un maggior rapporto superficie/volume aumenta la densità di difetti a causa del troncamento alla superficie. I difetti sono considerati fondamentali per aumentare l'attività fotocatalitica in quanto servono da trappole per i portatori, rallentando le dinamiche di rilassamento e quindi favorendo la separazione delle cariche.

Il prodotto principale di quasi tutte le tecniche di sintesi è la  $\text{TiO}_2$  in forma amorfa in cui la struttura non mostra ordine a lungo raggio [8] (fig 2.3). Le nanoparticelle amorfie sono formate da ottaedri e da siti tetra e penta-coordinati. Le fasi cristalline vengono ottenute da quella amorfa tramite trattamento termico. Generalmente bastano cicli termici a temperature non troppo elevate per ottenere una prima cristallizzazione in anatasio mentre la fase rutilo comincia ad essere osservata a temperature maggiori, generalmente attorno ai 600 °C. La temperatura di soglia per la trasformazione di fase,

Synthesis method	Mechanism	Phases formed			
		Amorphous	Anatase	Rutile	Anatase + rutile
Room temperature hydrolysis of $\text{TiCl}_4$	Precipitation from room temperature solutions of $\text{TiCl}_4$	✓			
Room temperature sol-gel synthesis	Hydrolysis of $\text{TiCl}_4$ or an organo-metallic compound	✓			
Flame pyrolysis of $\text{TiCl}_4$	Combustion of $\text{TiCl}_4$ with oxygen; used in industrial processes		✓		✓
Solvothermal/hydrothermal	Precipitation of $\text{TiO}_2$ 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	✓	✓	✓	✓

Figura 2.3: Alcuni metodi di sintesi e le relative fasi prodotto [8].

Year	Temp. (°C) <sup>a</sup>	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 <sub>4</sub> 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)

<sup>a</sup> Data in parenthesis do not correspond to the onset of the transformation

Figura 2.4: Temperature a cui si osserva la trasformazione A → R [8].

comunque, non è unica e dipende da una serie di fattori come dimensione e forma delle particelle, tipo di atmosfera, impurità, tecniche di sintesi e di determinazione della fase (fig. 2.4). Nonostante il rutilo sia, come già detto, l'unica fase termodinamicamente stabile a quasi tutte le temperature e pressioni, con alcune tecniche di sintesi che prevedono alte temperature, si ottengono spesso nanoparticelle di anatasio [8] (fig. 2.3). Ciò può essere spiegato sia dal punto di vista strutturale che da quello termodinamico e dal fatto che, come anticipato, sotto un certo valore le dimensioni diventano un parametro critico per certe proprietà. Come vedremo infatti nel paragrafo successivo, è stato osservato che al di sotto di una certa dimensione critica delle particelle (10-14 nm) può avvenire un'inversione di stabilità delle fasi.

Diventa quindi fondamentale studiare le meccaniche che stanno alla base delle trasformazioni tra le varie forme cristalline della titania per comprenderne meglio la natura e sfruttarne al massimo le proprietà nelle varie applicazioni.

### 2.1.1 Stabilità delle fasi Anatasio e Rutilo

Poter essere in grado di controllare le condizioni che influenzano le cinetiche che stanno alla base delle trasformazioni di fase può essere di vitale importan-

za. Soprattutto nelle applicazioni che prevedono processi ad alta temperatura dove possono avvenire trasformazioni di fase e quindi alterazioni delle proprietà, ma non solo, visto che tali trasformazioni possono essere dipendenti anche dal solo tempo (ricordiamo che anatasio e brookite sono metastabili). Per questo motivo è fondamentale capire a fondo da cosa dipendono la stabilità delle varie fasi, le cinetiche con cui avvengono le trasformazioni e i processi che le controllano.

A tutte le temperature e pressioni il rutilo è più stabile dell'anatasio. Ciò è stato confermato da vari studi termodinamici che mostrano la necessità di avere una pressione negativa affinché l'anatasio sia più stabile del rutilo [8] (fig. 2.5). Tuttavia, alcune tecniche di sintesi che prevedono l'utilizzo di alte temperature, hanno prodotto particelle di anatasio (fig 2.3). Da un punto di vista strutturale ciò può essere dovuto al fatto che gli ottaedri di  $\text{TiO}_6$ , che hanno ordine a corto raggio, nell'ordinarsi per formare le strutture cristalline, preferiscano la struttura dell'anatasio, meno costrittiva di quella del rutilo e più affine alla fase amorfa [9]. Da un punto di vista termodinamico, invece, ciò viene ricondotto al fatto che l'anatasio, nonostante abbia generalmente un'energia libera di Gibbs superiore al rutilo, sembra avere un'energia superficiale minore [10]. Si suppone quindi che al diminuire della dimensione delle particelle, cioè all'aumentare del rapporto superficie/volume e quindi dell'importanza del contributo superficiale all'energia totale, questa differenza diventi fondamentale e al di sotto di una certa dimensione critica si abbia un'inversione di stabilità. L'esistenza di un diametro critico per la formazione di rutilo nanocristallino venne prima supposto da Kumar dopo che in

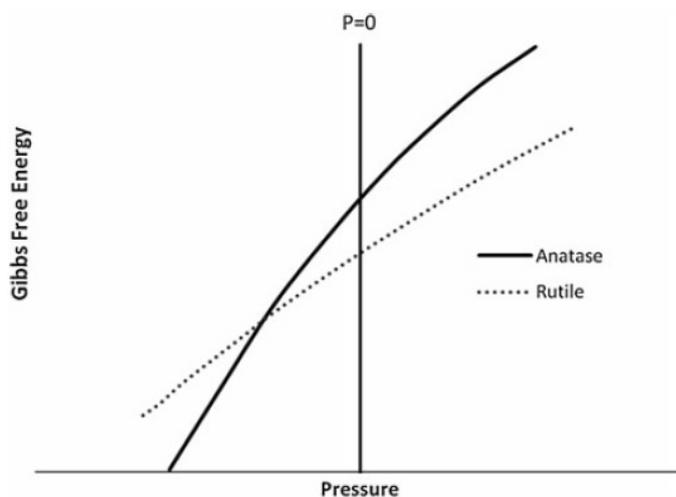


Figura 2.5: Grafico dell'energia libera di Gibbs rispetto P

più di un'occasione era stato osservato che nanoparticelle di anatasio avevano generalmente dimensioni molto piccole mentre il rutilo nanocristallino si presentava con diametri decisamente superiori. Ciò portò alla formulazione del cosiddetto modello della dimensione nucleare critica [11]. Tale supposizione venne poi confermata con maggiore precisione da vari studi tra cui quello di Lazzari et al. [6] e quello Zhang e Banfield [10] che hanno osservato un'inversione di stabilità rispettivamente al di sotto di 10 e 14 nm.

Lazzari et al. [6] hanno condotto uno studio teorico sulla struttura e le proprietà energetiche di alcune superfici dell'anatasio e del rutilo. In particolare, nell'anatasio, le uniche superfici esposte sono la (101) e la (001), con la prima che è la più stabile e rappresenta più del 94% della superficie. Nel rutilo le superfici esposte sono la (110), la (101) e la (100). La più stabile è la (110) ed occupa più del 56% della superficie. Secondo i loro calcoli, l'energia media delle superfici esposte dell'anatasio ( $0.90 \text{ J/m}^2$ ) è in effetti del 20% inferiore rispetto a quella del rutilo ( $1.09 \text{ J/m}^2$ ). Le energie di superficie sembrano essere correlate alla presenza di atomi di Ti sottocoordinati. I risultati mostrano che le superfici con atomi di Ti con numeri di coordinazione quattro hanno energia superiore rispetto a quelle con numero di coordinazione cinque. In più l'energia sembra aumentare all'aumentare della densità di atomi di Ti sottocoordinati.

Il lavoro di Zhang e Banfield [10] invece consiste in un'analisi termodinamica sull'energia e lo stress superficiali. La prima è definita come il lavoro reversibile per unità di area necessario alla formazione di una nuova superficie, mentre il secondo come il lavoro reversibile per unità di area necessario per allungare elasticamente una superficie. Per la trasformazione di anatasio nanocristallino in rutilo, la variazione di energia libera standard può essere espressa come:

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0(T, \text{Rutilo}) - \Delta_f G^0(T, \text{Anatasio}) + A_R \gamma_R - A_A \gamma_A \quad (2.1)$$

dove  $\Delta G^0$  è l'energia standard di formazione,  $\gamma$  l'energia di superficie e  $A$  l'area della superficie molare che vale  $A = 3 \frac{V_m}{r} = 3 \frac{M}{\rho r}$  dove  $V_m$  è il volume molare,  $r$  è il raggio delle particelle,  $M$  è il peso molecolare e  $\rho$  è la densità. I valori per le energie di superficie sono stati ottenuti calcolandosi le entalpie di superficie con una simulazione atomistica, ottenendo:

$$\gamma_R = 1.91 - 1.48 \times 10^{-4} (T - 298) \quad (2.2)$$

$$\gamma_A = 1.32 - 1.48 \times 10^{-4} (T - 298) \quad (2.3)$$

Inserendo questi valori nell'eq. (2.1) e ponendo  $\Delta G^0 = 0$  si può calcolare il confine di fase tra l'anatasio e il rutilo in funzione della dimensione delle

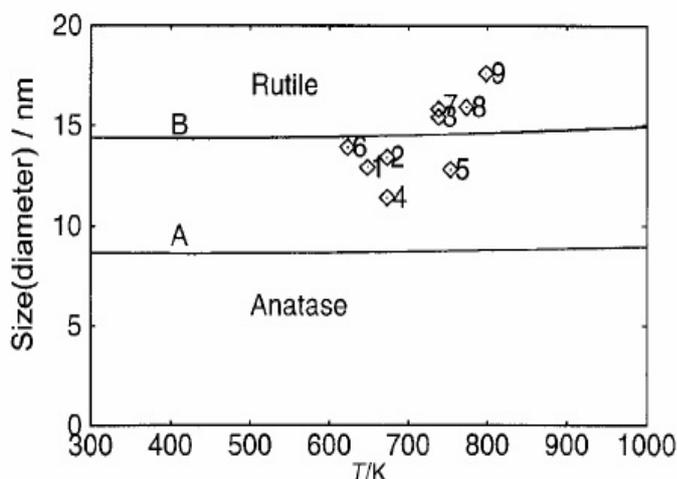


Figura 2.6: Confini di fase tra anatasio e rutilo nanocristallini. La linea A è calcolata dall'eq. (2.1), la linea B considerando il contributo dello stress superficiale [10]

nanoparticelle e della temperatura (fig 2.6). I risultati mostrano che a pressione standard e nel range di temperature 300-1000 K,  $\Delta G^0$  è negativo, il che dimostra che il rutilo è più stabile dell'anatasio. Tuttavia, al di sotto di 8 nm, la stabilità di fase si inverte (linea A). Inserendo nel calcolo il contributo dato dallo stress superficiale (linea B), considerato equivalente all'energia superficiale, la stabilità di fase si inverte a 14 nm, dimostrando che l'effetto dello stress non può essere trascurato. I calcoli sono stati integrati con i risultati sperimentali ottenuti in [11]. Tale analisi mostra inoltre che si possono escludere effetti cinetici nella determinazione del diametro critico. Se così fosse, infatti, esso varierebbe in modo molto più consistente con la temperatura visto che l'energia cinetica degli atomi varierebbe significativamente con essa. La variazione calcolata è invece minima (fig 2.6).

### 2.1.2 Trasformazione di fase Anatasio-Rutilo

La generazione delle fasi della  $\text{TiO}_2$  dipende significativamente dai parametri di sintesi. Le cinetiche di questi processi tipicamente sono considerati in termini di temperatura e tempo. In termini della prima, si considera che l'anatasio bulk cominci a trasformarsi in modo irreversibile in rutilo a circa 600 °C. Tuttavia le temperature di transizioni riportate nei vari studi nel corso degli anni sono eterogenee e variano nel range 400 – 1200 °C a causa principalmente delle differenze tra le tecniche utilizzate per determinarle, dei processi di sintesi e dei materiali precursori (fig. 2.4). Essendo la trasfor-

mazione anche dipendente dal tempo perché di tipo ricostruttivo, bisogna considerare anche tutti i fattori che influenzano le cinetiche della trasformazione. Questi parametri sono ad esempio la dimensione delle particelle (come abbiamo in parte visto), la loro forma, l'area della superficie, il volume dei campioni, l'atmosfera, le impurità [8].

La trasformazione anatasio-rutilo ( $A \rightarrow R$ ) segue un meccanismo di nucleazione e crescita.[13, 14] I cristalliti di anatasio crescono di dimensione e, una volta raggiunta una dimensione critica, cominciano a trasformarsi in rutilo. La nucleazione avviene all'interfaccia tra le superfici gemelle  $\{112\}$  che si formano nei cristalli di anatasio perché questi siti sono strutturalmente simili al rutilo. Questo si genera sotto forma di lastre o particelle allungate le cui superfici (010) sono parallele alle  $\{112\}$  dell'anatasio. Nello specifico, la nucleazione avviene tramite lo spostamento di solo la metà dei cationi di Ti all'interno delle lastre gemelle. La trasformazione poi continua nel resto dell'anatasio attraverso la rottura di 7 dei 24 legami Ti-O presenti in ogni cella unitaria e lo spostamento cooperativo di cationi di Ti e anioni di O, coinvolgendo molto rapidamente tutte le altre lastre del cristallo di anatasio [14]. È interessante notare come il rate di nucleazione sia abbastanza lento al contrario di quello di crescita di rutilo che è invece molto rapido. Ciò è dimostrato dal fatto che è assai difficile osservare cristalli parzialmente trasformati [12]. Si osserva anche che, sebbene dimensione e temperatura influenzino i rate, i meccanismi atomici rimangono pressoché gli stessi.

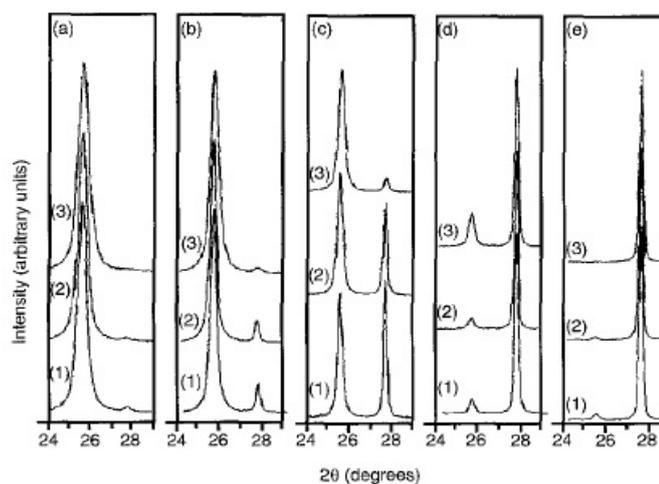


Figura 2.7: Picchi XRD di anatasio (101) e rutilo (110) del campione A (1), B (2) e C (3) dopo un trattamento di 4 min a (a)948 K, (b) 973 K, (c) 998 K, (d) 1023 K e (e) 1048 K. [15]

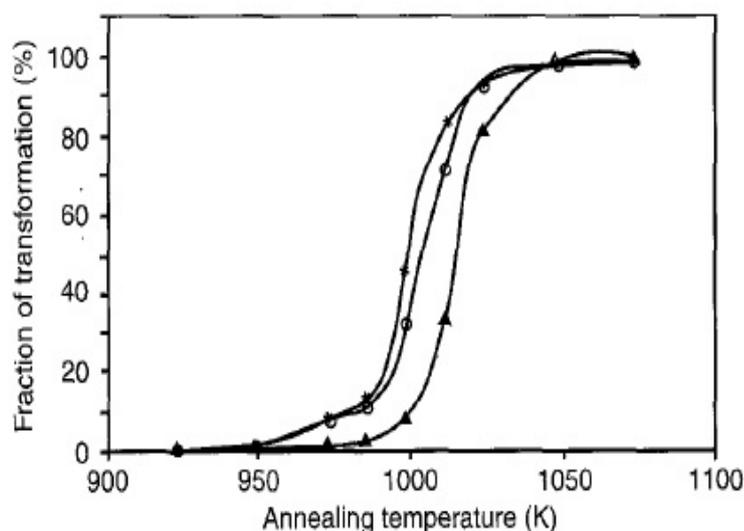


Figura 2.8: La correlazione tra la frazione di trasformazione e la temperatura di trattamento nei campioni A (\*), B (o) e C (▲) [15]

Come la dimensione influenza i processi di trasformazione è stato studiato da vari autori, in particolare da Ding et al. [15] e da Zhang e Banfield.

Ding et al. hanno studiato tre polveri composte da cristalliti di anatasio, ottenute trattando polveri amorfe a tre diverse temperature, 330 °C, 400 °C, 480 °C, di diametro rispettivamente 6.1 nm (A), 7.2 nm (B) e 11.3 nm (C). In seguito le hanno trattate per 4 min a temperature diverse per osservarne l'evoluzione. È stato osservato che alle temperature più basse il rate della trasformazione di fase nelle polveri con grani più piccoli è più alto del rate in quelle con diametro maggiore. In particolare a 675 °C la trasformazione di fase era già cominciata in A e B ma non in C. Tuttavia, alle temperature più alte è stato osservato che la trasformazione si completava più in fretta nel campione C rispetto agli altri due. I risultati mostrarono quindi che la trasformazione aveva luogo in un range più ampio di temperature per nanoparticelle di diametro inferiore (fig. 2.7 e 2.8). Fu interessante anche osservare che la dimensione dei cristalli di anatasio residui dopo il trattamento era maggiore nei campioni con grani originariamente più piccoli. Ciò sembrò indicare che i grani più piccoli crescono molto più velocemente di quelli più grandi a parità di condizione di trattamento.

È di sicuro interesse osservare anche quanto e come contribuisce l'eventuale presenza di brookite durante i processi di trasformazione A→R. È quello che studiarono Zhang e Banfield conducendo esperimenti isocroni ed isotermi su particelle di anatasio e brookite per studiarne l'evoluzione [16]. Essi

osservarono che a basse temperature (sotto i 623 K) la trasformazione  $A \rightarrow B$  è reversibile a causa della dipendenza della stabilità termodinamica dalla dimensione e della conseguente differenza del rate di crescita polimorfa che comporta una variazione di stabilità relativa durante i trattamenti termici. Ad alte temperature, invece, l'anatasio si trasforma in brookite e/o rutilo in modo irreversibile e allo stesso modo la brookite in rutilo. Ciò dimostrò ancora una volta come la sequenza di trasformazione tra le tre fasi della titania è strettamente dipendente dalla dimensione delle particelle a causa del fatto che le differenze di energia tra i polimorfi è così piccola che possono essere invertite da piccole differenze nelle energie superficiali. Notarono quindi che, considerando le dimensioni delle particelle uguali in tutte e tre le fasi, l'anatasio è la fase termodinamicamente più stabile per dimensioni inferiori agli 11 nm, il brookite lo è tra 11 e 35 nm e il rutilo lo diventa per dimensioni superiori ai 35 nm. La stabilità tra anatasio e rutilo si ribalta a 16 nm in buon accordo con le analisi termodinamiche riportate nel paragrafo precedente (14 nm). Tuttavia, visto che le dimensioni di anatasio e brookite in un preparato possono essere diverse, la direzione della trasformazione iniziale può essere invertita ( $A \rightarrow B$  o  $B \rightarrow A$ ). Il numero di potenziali siti di nucleazione è un fattore limitante per la trasformazione  $A \rightarrow R$ . Questo è il motivo per cui l'anatasio deve prima raggiungere una certa dimensione, e quindi aumentare i possibili siti di nucleazione, prima che la trasformazione  $A \rightarrow R$  diventi favorevole. Si è quindi supposto che l'interfaccia tra brookite ed anatasio possa produrre un elevato numero di potenziali siti di nucleazione. Ciò è stato osservato anche da Hu et al. [17] che hanno visto che in composti con una frazione maggiore di brookite la trasformazione  $A \rightarrow R$  era incentivata. La conclusione è che quindi la presenza della brookite possa essere responsabile di un aumento della transizione  $A \rightarrow R$ .

Il fattore che però sembra più di tutti influenzare la trasformazione di fase è la presenza e la quantità di difetti nel sottoreticolo di ossigeno [8]. Il riarrangiamento e la trasformazione sono incentivate dal rilassamento dei larghi sottoreticoli di ossigeno all'aumentare delle vacanze. Ciò può essere ottenuto trattando in atmosfera riducente o attraverso drogaggio. È stato osservato che il drogaggio con elementi differenti può portare sia ad un incentivo che ad un inibizione dei processi di trasformazione [8].

## 2.2 Struttura elettronica

Da un punto di vista elettronico il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo n. Il titanio è un metallo di transizione con orbitali d parzialmente occupati. Nella  $TiO_2$  in forma rutilo o anatasio gli ioni  $Ti^{4+}$  hanno la

configurazione elettronica  $4s^0 3d^0$ . La banda di conduzione è formata principalmente dai livelli 3d e 4s del Ti, con i primi che occupano la parte più bassa e che subiscono uno split energetico a causa del cosiddetto campo cristallino: gli orbitali triplamente degeneri  $t_{2g}$  ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) e doppiamente degeneri  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ). La banda di valenza è invece dominata dagli orbitali 2p dell'O che mostrano una forte ibridizzazione con gli orbitali 3d del Ti. Il diagramma dei livelli energetici, rappresentato in fig. 2.9, mostra abbastanza dettagliatamente il carattere degli stati che formano le bande di valenza e di conduzione della  $TiO_2$ .

Le bande di valenza e di conduzione sono separate da un'energy gap di 3,20 eV per l'anatasio che è leggermente superiore a quello riportato per il rutilo, di circa 3,03 eV [19]. Questo significa che le due fasi sono eccitate quando vengono illuminate da radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda pari a  $\lambda \leq 400$  nm per il rutilo  $\lambda \leq 387$  nm per l'anatasio ossia dalla porzione UV dello spettro elettromagnetico. Visto che lo spettro della luce solare è composta solo per il 4% da radiazione UV questo risulta il più grosso limite della titania nelle applicazioni che sfruttano l'energia solare. Negli

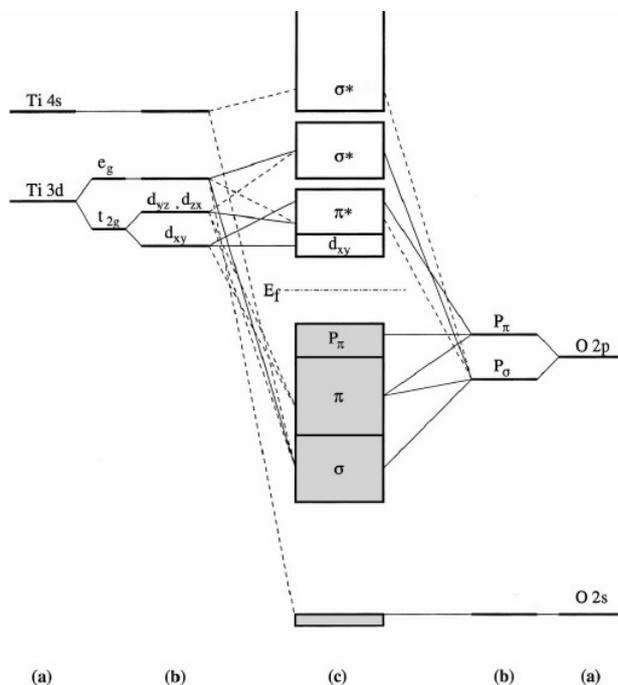


Figura 2.9: Diagramma dei livelli energetici della  $TiO_2$ . Gli orbitali atomici (a) di Ti e O si dividono a causa del campo cristallino (b) e si sovrappongono a formare la banda di valenza (grigia) e quella di conduzione (bianca) [18].

anni si è cercato di aggirare questo problema tramite vari accorgimenti come ad esempio un drogaggio opportuno, che genera livelli all'interno del gap in modo da rendere permissibili transizioni con energia inferiore a quella del gap, o tramite sensibilizzazione della superficie attraverso coloranti.

Generalmente si ritiene che la titania abbia un'energy gap di tipo indiretto. Ciò significa che la transizione tra il punto della banda di valenza a più alta energia e il punto della banda di conduzione a più bassa energia comporta una variazione di momento cristallino. È cioè una transizione indiretta che ha bisogno, oltre che del fotone di energia giusta, anche del contributo di un fonone che compensi la variazione di momento. Tuttavia, negli ultimi anni, studi approfonditi sulle gap delle varie fasi cristalline hanno mostrato che, sebbene l'anatasio mostri in effetti un band gap di tipo indiretto, il rutilo mostri invece un band gap diretto o comunque una differenza minima tra la minima transizione diretta e quella indiretta [20]. Altri, hanno invece notato che, a differenza del caso bulk, le nanoparticelle di anatasio sembrano preferire transizione dirette [21]. Un band gap diretto, risulta sì in una maggior efficienza nella produzione di coppie elettrone-lacuna, ma allo stesso tempo facilita non di poco la ricombinazione delle stesse coppie. Rallentare i processi di rilassamento è uno degli obiettivi primari di chi studia la titania come materiale fotocatalizzatore. Questo è uno dei tanti motivi per cui l'anatasio è generalmente considerato un fotocatalizzatore più efficiente del rutilo [22].

## 2.3 Difetti nella $\text{TiO}_2$

Il requisito fondamentale per un semiconduttore in applicazioni fotovoltaiche o fotocatalitiche è la produzione di portatori di cariche a seguito dell'assorbimento della luce. Le caratteristiche più importanti per tale scopo sono il band gap e i tempi di ricombinazione dei portatori. Per rendere questi materiali più efficienti si può intervenire a modificare queste caratteristiche ed il metodo più utile per farlo è andando ad introdurre o modificare difetti ed impurità. La presenza di questi, infatti, può portare alla creazione di stati che possono aumentare il range di luce assorbibile o fungere da "trappole" per i portatori rallentando così le dinamiche di rilassamento. I difetti in un materiale possono essere di diversi tipi, elenchiamo qui di seguito i principali difetti puntuali:

- Vacanza: assenza di un atomo in un sito reticolare che normalmente sarebbe occupato in un cristallo perfetto;
- Interstiziale: aggiunta di un atomo addizionale nel reticolo

- Sostituzionale: sostituzione di un atomo con uno di un altro tipo. Ciò può essere non voluto, visto che nessun cristallo è perfetto al 100% o un effetto desiderato tramite drogaggio.

Nella  $\text{TiO}_2$  la maggior parte dei difetti intrinseci, cioè presenti naturalmente, sono le vacanze di ossigeno,  $V_{\text{O}}$ , che alterano la struttura cristallina (fortemente dipendente dalle repulsioni O-O) e che quindi influenzano molto le meccaniche di trasformazione di fase nei vari polimorfi, e gli interstiziali  $\text{Ti}_{\text{int}}^{3+}$  che creano stati all'interno del band gap.

Il drogaggio è uno degli approcci più utilizzati nell'ingegnerizzazione dell'energy gap per cercare di modificare la risposta ottica di un fotocatalizzatore semiconduttore. Uno dei principale problemi della titania, come abbiamo anticipato, è quello di essere in grado di sfruttare solo una minima parte dello spettro elettromagnetico della radiazione solare. Lo scopo principale del drogaggio è quello di diminuire il band gap o introdurre stati intra-gap che possono portare all'assorbimento di una porzione maggiore dello spettro solare e quindi ad un aumento dell'efficienza fotocatalitica. Negli anni sono stati studiati numerosi droganti per testarne miglione e svantaggi [23, 24]. Il drogaggio della titania può avvenire tramite l'uso di cationi che possono essere altri metalli di transizione (come V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, Ru, Os, Re) o i cosiddetti metalli nobili (Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Rh, Cu) o di anioni (C, N, F, P, S, Cl). Visto che cationi e anioni portano vantaggi diversi sono stati provati con apparente successo anche co-drogaggi [25, 30, 32, 33].

Nel nostro lavoro ci siamo soffermati su uno di quelli che è risultato essere tra i più vantaggiosi: il Vanadio.

### 2.3.1 Il sistema Titanio-Vanadio

Il drogaggio con vanadio (e altri metalli di transizione) fu uno dei primi che venne studiato perché tra i più promettenti. Nel modificare la struttura elettronica tramite drogaggio è preferibile mantenere il più possibile l'integrità della struttura cristallina [5]. È per questo che nella  $\text{TiO}_2$  è più semplice andare a sostituire uno ione  $\text{Ti}^{4+}$  piuttosto che un  $\text{O}^{2-}$  anche se il drogaggio tramite ioni è stato provato risultando anche molto efficiente [26]. I nanomateriali hanno dimostrato una maggiore tolleranza alla distorsione strutturale rispetto ai materiali bulk [5]. Nel nostro studio abbiamo cercato di produrre nanoparticelle di biossido di titanio drogato con vanadio.

Il vanadio fu subito uno dei primi candidati per il fatto di essere l'elemento immediatamente successivo al titanio nella tavola periodica e per questo si prevedeva che un suo utilizzo come dopante avrebbe modificato di poco la struttura cristallina. Vennero fatti alcuni studi termodinamici per capire

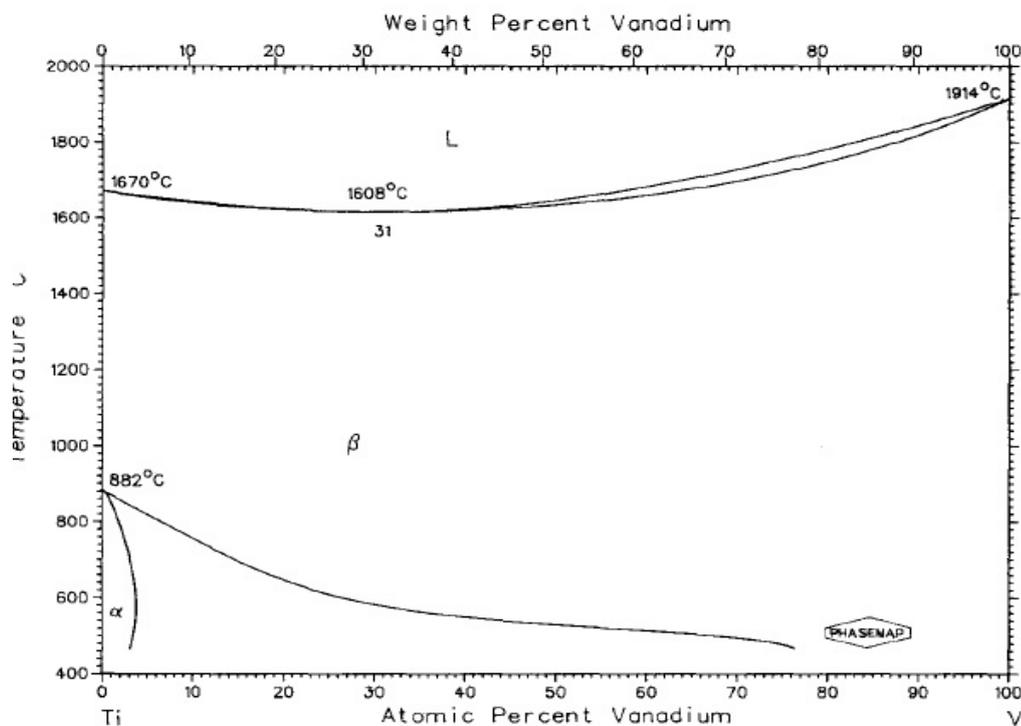


Figura 2.10: Diagramma di fase Ti-V

come si comportava la lega titanio-vanadio e come cambiavano le proprietà rispetto al titanio puro. Nel 1981 Murray pubblicò il diagramma di fase in figura 2.10 [27]. Le fasi d'equilibrio del sistema Ti-V sono quella liquida L, la soluzione solida  $\alpha$  esagonale limitata a leghe ricche di titanio e a temperature inferiori alla transizione  $\alpha/\beta$  del Ti puro (882 °C) e la soluzione solida  $\beta$  cubica a corpo centrato che ha una range completo di solubilità solida sopra gli 882 °C. La solubilità del V nel Ti è molto più alta rispetto a quella di altri metalli di transizione come Mo, Nb, W o Ta. La temperatura di fusione del V puro è di  $1914 \pm 7$  °C. Tuttavia in soluzione la temperatura di fusione si abbassa, come si può vedere nel digramma di fase in fig. 2.10 dove il liquidus e il solidus hanno un minimo approssimativamente al 31% at. di V, ad una temperatura di 1608 °C.

Il vanadio sembra inserirsi molto bene nei siti reticolari della  $\text{TiO}_2$ . Ciò è stato dimostrato più volte negli anni attraverso numerose analisi come la diffrazione di raggi X, che non ha mai mostrato la presenza degli ossidi più comuni del vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{VO}_2$ ) [28, 29, 35], l'HRTEM, che non ha mostrato la presenza di fasi secondarie [28], il SEM o XAS.

La presenza del vanadio sembra influenzare molto anche la dimensione e la

morfologia delle particelle. È quasi unanime infatti l'idea che la presenza del vanadio impedisca la crescita continua dei cristalli portando alla formazione di nanoparticelle mediamente più piccole rispetto alla titania pura [31]. Ciò può risultare un notevole vantaggio in applicazioni fotocatalitiche perché una dimensione minore corrisponde ad un maggior rapporto superficie/volume e quindi ad un aumento di potenziali siti attivabili. Anche questo è osservabile tramite XRD.

Avanzi et al. [28], hanno osservato che in assenza di V il piano più energetico (001) tende a crescere più degli altri portando alla formazione di particelle anisotropiche. All'aumentare della concentrazione di V, il rapporto tra l'estensione del piano (001) e gli altri diminuisce portando così alla formazione di particelle più piccole e dalla forma sferica e quindi ad un aumento dell'isotropia (fig. 2.11).

Tuttavia, si è anche osservato che la presenza di vanadio può limitare la dispersione delle particelle le quali tendono ad addensarsi formando strutture di grosse dimensioni [31, 32]. Questa conseguenza, al contrario, può portare ad una minore superficie esposta e quindi minore attività fotocatalitica.

Il drogaggio con V influenza anche la trasformazione tra le varie fasi cristalline della titania, in particolare, sembra promuovere la trasformazione A→R. Tramite XRD, infatti, è stato osservato più volte che a parità di condizioni i picchi relativi alla fase rutilo sono molto più intensi nei campioni dove il V è presente in percentuali maggiori rispetto a quelli dove il V è presente a basse concentrazioni o assente [29, 31].

Dal punto di vista elettronico, la presenza di Vanadio comporta la for-

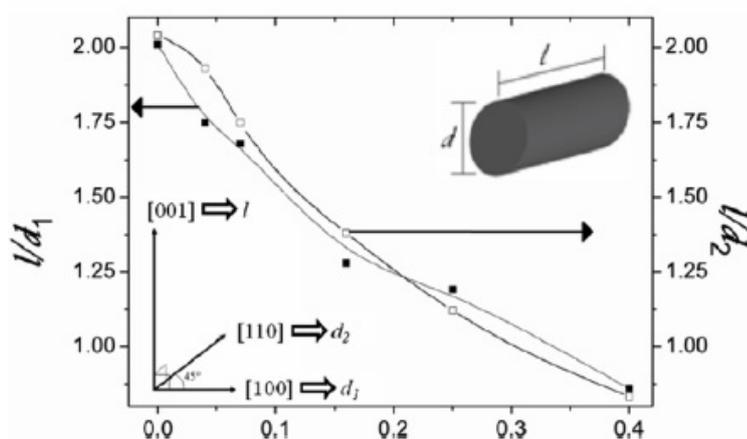


Figura 2.11: Relazione tra il rapporto molare V/Ti e l'anisotropia in campioni *as prepared*.

mazione di stati difettivi nel band gap, poco sotto la soglia della banda di conduzione. Questo è uno dei motivi principali che ha portato all'utilizzo di questo elemento come drogante. È stato più volte osservato che il drogaggio con vanadio aumenta il range di assorbimento abbassando la soglia al range visibile [25, 29, 31, 32, 33, 34, 35]. Tuttavia, per quanto riguarda le meccaniche di rilassamento dei portatori, i risultati sono contrastanti e dipendenti dalla concentrazione e dalle tecniche di drogaggio utilizzate. Alcuni hanno dimostrato che la presenza di V, a bassissime concentrazioni, porta alla formazione di trappole per elettroni e lacune che rallentano la diseccitazione e aumentando la fotoconduttività. In più, la carica spaziale risulta essere più intensa rispetto a quello che si trova generalmente nei campioni di titania pura migliorando così la possibilità di separare le cariche [33]. Altri hanno invece mostrato come questi siti possono invece risultare degli ottimi centri di ricombinazione portando, di fatto, ad una diminuzione delle cariche separate e quindi dell'attività fotocatalitica. Ciò avviene spesso in corrispondenza di concentrazioni di drogaggio abbastanza alte [31, 29]. È quindi necessario individuare una quantità precisa di drogante per poterne sfruttare al massimo i vantaggi. Le quantità individuate negli anni, però, variano molto a seconda delle tecniche di sintesi utilizzate.

Il miglioramento nell'attività fotocatalitica è dovuta alla presenza di ioni  $V^{4+}$  e  $V^{5+}$  [32, 33]. I primi sembrano sostituire quasi perfettamente i  $Ti^{4+}$  nei siti del reticolo cristallino e si posizionano generalmente più a fondo nel materiale. Essi fungono sia da trappole per elettroni riducendosi in ioni  $V^{3+}$  sia per lacune ossidandosi in  $V^{5+}$ . Questi ultimi sono facilmente più individuabili alla superficie e per questo generalmente più presenti rispetto ai primi (l'analisi XPS calcola un rapporto di 2 a 1). L'elettrone che non partecipa al legame con i due  $O^{2-}$  può essere facilmente eccitato nella banda di conduzione della titania anche con energia termiche molto basse. È per questo che si è osservata un'attività fotocatalitica anche al buio [33].

Risulta quindi di estrema importanza riuscire a capire quali sono i metodi di sintesi che meglio riescono a introdurre un ottimale rapporto di questi ioni all'interno del materiale e quindi la relativa quantità di drogante necessaria per massimizzare i vantaggi da essi portati (redshift della soglia di assorbimento al visibile, rallentamento delle dinamiche di rilassamento, aiuto nella separazione delle cariche) e limitare gli svantaggi (ricombinazione delle cariche, addensamento delle particelle con conseguente diminuzione della superficie attivabile).

# Capitolo 3

## Condensazione in Gas Inerte (IGC)

La Condensazione in Gas Inerte è una tecnica utilizzata in particolare per la sintesi di nanoparticelle metalliche. È stata sperimentata per la prima volta nel 1930 da Pfund [36] per poi essere migliorata e largamente usata negli anni successivi in molti laboratori e industrie. Inizialmente limitata solo ad alcuni elementi, grazie a nuovi setup e procedure (in particolare quella di Gleiter [37]) l'utilizzo di tale tecnica è stato esteso a nuovi impieghi come la sintesi di leghe metalliche, ossidi, nitridi e nanovetri.

### 3.1 Principi di funzionamento

Il principio di funzionamento di questa tecnica è concettualmente molto semplice. Il materiale di interesse viene scaldato in un crogiolo a temperatura controllata e fatto evaporare all'interno di una camera precedentemente evacuata fino ad una pressione di circa  $10^{-7}$  torr. Il crogiolo viene scaldato mediante una resistenza elettrica, sfruttando l'effetto Joule. Il materiale è quindi evaporato in un'atmosfera di un gas inerte il quale serve sia da vettore, trasportando tramite moti convettivi le particelle sul substrato desiderato, sia da termalizzatore. Il vapore metallico, infatti, a causa degli urti con il gas, perde velocemente energia cinetica e quindi temperatura. Ciò fa sì che, nonostante la pressione parziale del vapore diminuisca a seguito della diffusione, la diminuzione della temperatura porti ad una diminuzione della pressione di vapore ancora più rapida e si verifichi quindi una condizione di sovrassaturazione [38]. In questa condizione la fase vapore non è più stabile e quindi si ha la formazione di nanoparticelle per nucleazione omogenea dato che non si hanno vincoli di interfaccia. La nucleazione inizialmente procede

a rate molto elevati. Il rate di nucleazione può essere stimato applicando il principio di reversibilità microscopica, eguagliando i rate di condensazione ed evaporazione all'equilibrio termodinamico e facendo uso della cosiddetta approssimazione di capillarità, secondo la quale l'energia libera di una particella contenente  $N$  molecole è equivalente a quella di  $N$  molecole di un materiale bulk (considerato liquido) più un termine di superficie. Si ottiene quindi [38]:

$$J = K \exp(-\Delta G/kT) \quad (3.1)$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $K$  un grosso fattore pre-esponenziale che dipende dalle proprietà termodinamiche dello stato sovrassaturo.  $\Delta G$  è l'energia libera che funge da barriera per la nucleazione ed è pari a

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

dove  $\sigma$  è la tensione di superficie,  $\rho$  è la densità,  $R$  la costante dei gas e  $S = (p_v/p_0)$  è detto rapporto di sovrassaturazione ed è pari al rapporto tra la pressione di vapore effettiva a quella  $T$  e la pressione di vapore d'equilibrio alla stessa  $T$ . Dato che i metalli hanno tensioni superficiali da decine a centinaia di volte superiori a quelle dei gas si ha bisogno di una sovrassaturazione enorme per diminuire la barriera di energia a valori incontrati nei gas. Ciò può essere ottenuto vaporizzando in atmosfera fredda di un gas inerte. Le

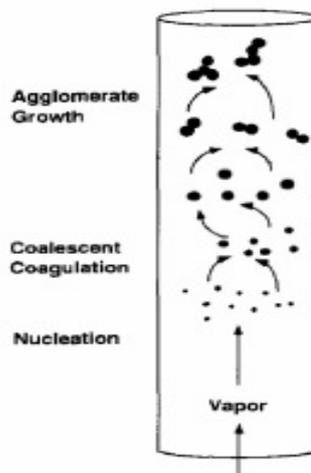


Figura 3.1: Rappresentazione schematica del processo di crescita delle particelle

particelle così prodotte servono da "pozzi" per ulteriore vapore diminuendo così la sovrassaturazione e rallentando i processi di nucleazione. In questa fase, le particelle crescono fino ad una certa dimensione dipendente dai parametri di sintesi, come temperatura e pressione. Il diametro critico per la formazione spontanea delle particelle può essere espresso da una semplice equazione di termodinamica d'equilibrio [39]:

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

dove  $\xi$  è l'energia libera di superficie. La barriera può essere espressa anche in funzione di questa grandezza ed è facilmente osservabile che, in fase di sovrassaturazione e dopo il raffreddamento,  $\chi_{crit}$  ha un valore molto basso, paragonabile alle dimensioni atomiche, e quindi la barriera è facilmente superabile. La crescita per condensazione, come detto, è limitata dalla quantità di vapore presente, ma le particelle, ancora molto calde, diffondono in modo browniano e quando entrano in contatto coagulano in un'unica particella. Questo processo, detto coalescenza, continua finché il gas è ancor relativamente caldo e le particelle molto piccole. In seguito, tuttavia, diminuendo la mobilità degli atomi all'interno delle particelle così come l'eccesso di energia libera superficiale, la coalescenza rallenta. In quest'ultima fase, detta agglomerazione, le particelle si uniscono a formare aggregati poco densi in cui è ancora possibile distinguere le singole particelle. La figura 3.1 mostra in modo schematico le tre fasi appena descritte.

## 3.2 Apparato Sperimentale

L'apparato IGC utilizzato per la produzione di nanoparticelle nell'ambito di questa tesi può essere schematizzato nella figura 3.2. E' composto da una camera da ultro-vuoto in acciaio inox *Thermionics NANO-A-2L-2-S* di 45 cm di diametro e 69cm di altezza (per un volume di 110 dm<sup>3</sup>) all'interno della quale è presente un crogiolo di tungsteno utilizzato per l'evaporazione del metallo desiderato. Questo è riscaldato per effetto Joule ed è quindi collegato ad una coppia di elettrodi in rame, raffreddati ad acqua da un circuito esterno, a loro volta collegati ad un generatore *Thermionics HCPS 8* di corrente alternata ad alto amperaggio (fino a circa  $I = 500$  A).

Il flusso di gas inerte, che nel nostro caso è He, è indirizzato nella camera tramite un condotto, terminante con una bocchetta a forma di tronco di cono rovesciato, direzionato in modo tale da spingere i vapori che fuoriescono dal crogiolo verso la superficie raffreddata che funge da punto di raccolta, posta più o meno al centro della camera. La portata del flusso è regolata da un

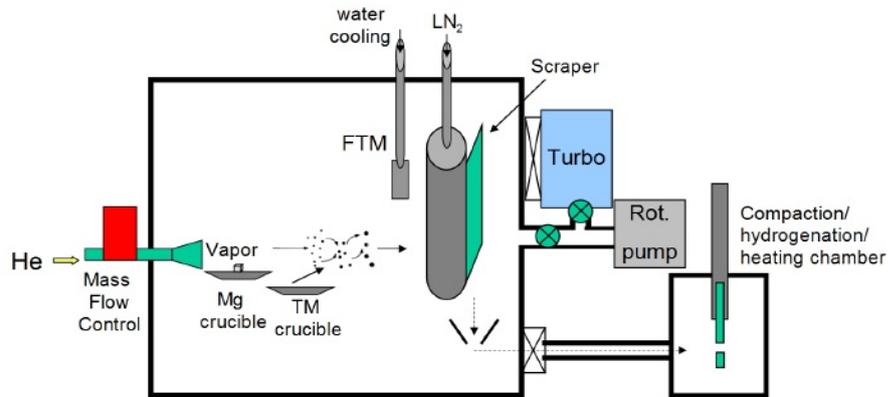


Figura 3.2: Struttura schematica dell'apparato IGC

controllore di flusso *EL-FLOW select F201CV* della *Bronkhorst Hi-Tec* il quale è comandato via software.

Il punto di raccolta è composto da un cilindro in acciaio (cold finger) di dimensioni 150 x 305 mm collegato al coperchio della camera e libero di poter ruotare attorno al proprio asse. L'interno del cilindro è cavo per poter permettere il raffreddamento tramite azoto liquido ( $LN_2$ ) utile per aumentare l'efficienza di raccolta. La rotazione del cilindro, che avviene tramite un motorino elettrico posto sopra il coperchio della camera, assicura una deposizione omogenea delle nanoparticelle sulla sua superficie ed è necessaria se si vuole raccogliere il materiale sotto forma di polveri per raschiatura, utilizzando una lama di acciaio che può essere fatta aderire alla superficie del cilindro. Le polveri così grattate vengono raccolte da un imbuto posto nella zona sottostante.

Accanto al cilindro è stata posta una microbilancia al quarzo *Edwards - Film Thickness Monitor FTM7 E0886-69-000* che monitora la velocità di deposizione. La microbilancia si basa sulla variazione della frequenza di risonanza di un cristallo di quarzo che varia man mano che il materiale si deposita aumentandone lo spessore. La frequenza di vibrazione iniziale del cristallo è di 6 MHz e può misurare spessori compresi tra 0 e 999.9  $\mu\text{m}$  con una risoluzione di 0.1 nm. L'area del cristallo è di 1  $\text{cm}^2$  ed è stato posto ad una distanza di circa 15cm dalla sorgente, al fine di essere il più vicino possibile alla posizione cui vengono posti i substrati. Anche la bilancia è raffreddata ad acqua essendo sensibile alle variazioni di temperatura ma rimane ad una temperatura superiore a quella del cilindro, quando questo viene raffreddato con  $LN_2$ , quindi lo spessore di deposizione è differente. Per questo motivo, e soprattutto a causa dei moti convettivi con cui viene trasportato il materiale,

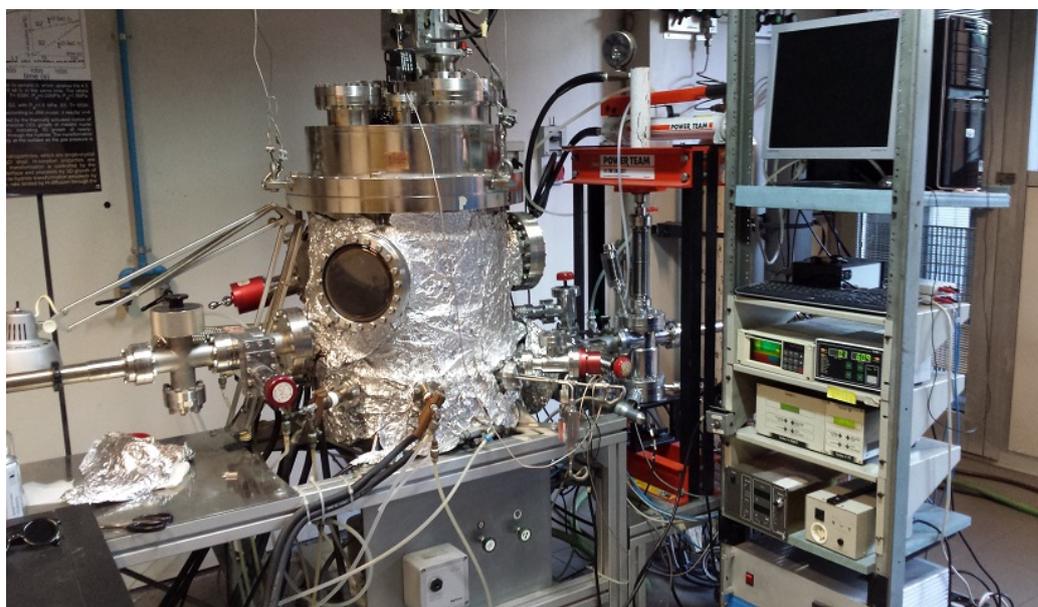


Figura 3.3: Vista esterna della camera principale. Si possono vedere anche la camera secondaria con la pressa idraulica, il computer per il monitoraggio e il controllo remoto e i visualizzatori di pressione e della bilancia.

i valori espressi dalla bilancia sono da utilizzare come parametro di confronto per la riproducibilità delle evaporazioni più che come valore effettivo dello spessore dei campioni.

La camera può raggiungere il regime di alto vuoto in modo differenziale tramite un sistema di pompe. All'inizio, tramite una pompa rotativa *Edwards E2M18* (portata massima 5.7 l/s) che, agendo direttamente sulla camera, permette di raggiungere valori dell'ordine di  $10^{-3}$  torr, poi, lavorando in serie con una pompa turbomolecolare *Varian TURBO-V300* (portata massima 300 l/s), che permette di scendere fino a  $10^{-7}$  torr. Le due pompe sono direttamente collegate alla camera rispettivamente tramite valvole *Thermionics A-1000-H* e *Thermionics PFB-TLG 4.1-H*. Il livello di vuoto raggiunto nella camera viene monitorato da sensori di pressione di tipo Pirani *Varian ConvecTorr p-type* e di tipo Inverted Magnetron Gauge (IMG) *Varian*. Durante l'immissione di He viene invece utilizzato un sensore di tipo capacitivo *Varian ceramical CDG gauge VCMT13TGA*.

Accanto alla camera principale di evaporazione ne è presente un'altra di volume decisamente inferiore, detta camera di compattazione, in cui vengono raccolte e compattate le polveri grattate dal cilindro tramite l'utilizzo della lama. Le due camere comunicano tramite una valvola a gate attraverso la quale viene fatta muovere esternamente, con l'utilizzo di un passante ma-

gnetico, una vaschetta in cui vengono raccolte le polveri. Nella camera di compattazione il materiale viene poi convogliato da un secondo imbuto su uno stampo su cui può agire un pistone mobile mosso da una pressa idraulica *SPX Power Team 100TON* per ottenere delle pastiglie compresse. Al posto dello stampo può essere invece posto un adattatore a cui è possibile attaccare delle provette di vetro per la raccolta diretta delle nanopolveri. La camera di compattazione ha un sistema da vuoto indipendente composto da una pompa rotativa identica a quella utilizzata per la camera principale e da una pompa turbomolecolare più piccola *Varian TURBO-V70* (portata massima 70 l/s) con sensori di pressione di tipo Pirani e IMG dello stesso modello di quelli dell'altra camera. Le pompe turbomolecolari e i sensori IMG vengono controllati e letti da un *Varian Multi-gauge controller L8350301*. Il sensore di pressione ceramico, la bilancia al quarzo, la tensione al capo degli elettrodi e il controllore di flusso di He sono invece monitorati e controllati da PC tramite un software realizzato appositamente in ambiente di sviluppo LabVIEW.

### 3.3 Procedura di sintesi

Durante questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati vari campioni con condizioni e risultati diversi. In questa sezione descriverò la procedura generale di sintesi mentre in quella successiva verranno elencati tutti i campioni ottenuti e descritte le differenze nelle procedure di sintesi che hanno portato ad ottenerli.

Innanzitutto, si deve caricare il materiale precursore che sarà evaporato a formare le nanoparticelle. Nel nostro caso esso è formato da una miscela di polveri di Titanio e Vanadio. Le polveri utilizzate sono le commerciali *Alfa Aesar 41545, -150 mesh, 99,9%* e la *Alfa Aesar 12234, -325 mesh, 99,5%* per il V. Le due polveri vengono precedentemente miscelate meccanicamente con le % atomiche desiderate e versate nel crogiolo in quantità abbondanti (in totale circa 300 mg di materiale in media). In seguito, a seconda del tipo di deposizione che si vuole fare, vengono posti o meno i substrati nel cilindro e poi chiusa la camera. Viene azionato l'impianto da vuoto e si aspetta dalle 24 alle 48h che la camera raggiunga il vuoto desiderato. Nel frattempo, appena raggiunto un livello di vuoto soddisfacente, si può procedere con il degassamento (per eliminare eventuali gas imprigionati nella vaschetta e nelle pareti della camera) riscaldando il crogiolo ad una temperatura non troppo elevata per evitare che la polvere fonda. Il degassamento dura per pochi minuti dopo di che si aumenta l'amperaggio (e quindi la temperatura) per portare il materiale a fusione. Il passaggio di stato è facilmente visibile ad occhio nudo

ed avviene in maniera brusca (generalmente attorno ai 350 A). Una volta che si osserva la fusione ad occhio nudo si riabbassa leggermente la temperatura (tra i 250 e i 300 A) e si lascia il materiale così per circa 40-60 min per favorire la diffusione degli atomi di Vanadio nel Titanio e quindi la formazione della lega. Una volta passato questo tempo, si spegne il tutto e si aspetta che la camera evacui nuovamente per ottenere la miglior pulizia possibile. Ottenuto il vuoto desiderato si chiudono le valvole che collegano le pompe alla camera e si procede all'immissione di He. Inizialmente, lo si fa entrare in maniera incontrollata, ma mano che la pressione si avvicina ai 2 torr si regola il flusso tramite il software *IGC Monitor* a 65 ml<sub>n</sub>/min e nei pressi di 2 Torr si agisce manualmente su una valvola a spillo che collega la pompa rotativa alla camera per far sì che la pressione rimanga costante nonostante l'He continui a fluire all'interno della camera. A questo punto si è pronti per l'evaporazione: si ruota il cilindro nella posizione desiderata, a seconda del substrato scelto, e si porta il crogiolo alla corrente di lavoro (circa 350A per Ti-V) che è di solito stabilita osservando quando la bilancia misura un rate di deposizione accettabile. L'evaporazione ha durata variabile a seconda dell'obbiettivo con un massimo di 50 min nel caso si vogliano ottenere campioni relativamente spessi o si proceda alla raccolta di polvere direttamente su cilindro tramite raschiamento. Terminata l'evaporazione si ricollega l'impianto da vuoto alla camera e si ripristina l'alto vuoto. A questo punto si procede all'ossidazione dei campioni immettendo ossigeno puro all'interno della camera. L'immissione di ossigeno è una procedura delicata vista l'alta reattività delle polveri a causa dell'elevato rapporto superficie/volume e deve essere quindi graduale. Si continua a far entrare ossigeno finché non si arriva ad una pressione decisa, di solito compresa tra i 3 e i 20 torr. Si lascia il tutto a riposare per giornata in modo che non rimanga del materiale non ossidato e generalmente il giorno successivo si procede all'apertura della camera e alla rimozione dei campioni/raschiatura della polvere.

### 3.4 Campioni sintetizzati

Durante il nostro lavoro sono state effettuate nove evaporazioni.

Le prime sono servite più come una prova, variando alcuni parametri, per capire le condizioni di sintesi ottimali, che sono poi state applicate alle evaporazioni successive.

Il primo precursore utile, denominato Ti-V\_MA\_2, è stato ottenuto miscelando 901 mg di Ti e 96,4 mg di V (pari 10 at. %) tramite macinazione. Questa tecnica consiste nell'inserire le polveri e delle sferette di acciaio che compiono la macinazione, in una giara che poi viene vuotata e riempita di

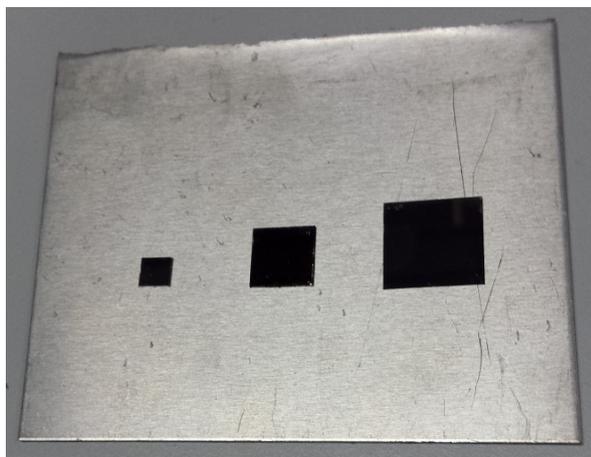


Figura 3.4: Alcuni dei campioni sintetizzati su substrato di, andando da sinistra a destra, silicio, vetro 10 x 10 e vetro 15 x 15.

argon in modo da avere un'atmosfera non reattiva. Questa giara poi viene inserita in un macchinario, detto *miller*, che agita la giara tramite movimenti meccanici macinando le polveri e favorendo quindi la miscelazione. La macinazione di questo primo precursore è durata 1 ora. Per il primo campione, il Ti-V\_46, è stata effettuata un'evaporazione, su substrati di Si e di quarzo, con tre tempi di sintesi diversi, per testare la quantità di materiale depositato. In seguito, è stato sintetizzato un secondo campione, il Ti-V\_47, come polvere direttamente su cilindro.

Il terzo precursore è, il Ti-V\_MA\_3, è stato creato col solo scopo di capire come miscelavano Ti e V e fino a che concentrazione di V si poteva arrivare. Per questo, sono stati miscelati 150 mg di Ti e 159 mg di V in modo da avere 50 at. %. Da qui in poi si è scelto di abbandonare la macinazione perché la microanalisi dei campioni precedenti aveva rilevato presenza di Fe, probabilmente derivante dalle sferette di acciaio, non gradita per i nostri scopi. Da questa è stata ottenuta della polvere, denominata Ti-V\_48.

Il terzo precursore, Ti-V\_MA\_4, è stato ottenuto miscelando 500 mg di Ti e 131 mg di V (20 at. %). Questo, ha portato al primo vero campione utile, la polvere Ti-V\_49, che è stata successivamente trattata a diverse temperature e utilizzata per le analisi XRD. Dopo questa evaporazione, che ha consumato parecchio materiale, il precursore è stato rabboccato con 100 mg di Ti e 55 mg di V e si è effettuata una nuova evaporazione. Per questa è stata montata al cilindro una piastra di acciaio, in modo da rendere la superficie piana, e su cui sono stati posti 5 substrati di vetro 15 x 15 mm, 1 vetrino 10 x 10 (stesso vetro del precedente ma leggermente più spesso), 1 Si e una reticella da utilizzare

per osservazioni tramite TEM. Anche questa famiglia di campioni ha subito trattamenti termici ed è servita per le prime misure di trasmittanza. Dopo questa, è stato rabboccato ulteriormente il crogiolo, questa volta solo con 210 mg di Ti (per diminuire la % at. di V nel prodotto finale) ed effettuata un'altra evaporazione con la stessa configurazione precedente. Questa nuova famiglia di campioni è stata denominata Ti-V\_51.

A questo punto si è deciso di sintetizzare dei campioni di titania pura per avere a disposizione un riferimento. Sono quindi stati caricati 320 mg di Ti e si è evaporato il Ti\_52 su 6 vetrini 15 x 15, 4 10 x 10 e 1 Si.

L'ultimo precursore, il Ti-V\_MA\_5, è stato creato con lo scopo di ottenere campioni utili per effettuare misure XAS e TR-XAS al sincrotrone di Elettra. Si è partiti da una miscela di 500 mg di Ti e 200 mg di V. Con questo, è stata effettuata una prima evaporazione su 7 vetrini 15 x 15, 4 10 x 10, 1 Si e una reticella TEM. Il Ti-V\_53. Dopo un rabbocco di solo V (120 mg) è stata effettuata l'evaporazione del Ti-V\_54.

La tabella 3.1 mostra tutti i parametri di sintesi utilizzati nelle varie evaporazioni.

Come si può intuire dalla descrizione (e si può notare dai risultati EDX consultabili nel capitolo 4) non è possibile controllare bene la stechiometria dei campioni prodotti. Per questo motivo, evaporazioni con parametri simili hanno portato a risultati diversi. Conoscendo però le concentrazioni iniziali dei precursori e mantenendo gli stessi identici parametri di sintesi è possibile ottenere una discreta riproducibilità.



Figura 3.5: Il forno tubolare utilizzato per l'annealing.

### 3.4.1 Annealing

Alcuni campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici per studiarne l'evoluzione morfologica, cristallina e delle proprietà ottiche. L'annealing è stato effettuato in aria, per un tempo di circa 6 ore, utilizzando un forno tubolare della *Heraeus*. Tutti i campioni, in seguito al trattamento, hanno mostrato evidenti cambiamenti già alla vista, passando dal grigio scuro/nero ad un giallo sempre più chiaro all'aumentare della temperatura. Gli altri effetti, testati con le varie analisi, sono elencati nel capitolo successivo.

La tabella 3.2 mostra i trattamenti subiti dai vari campioni.

Campione	FTM (nm)	I (A)	$\Delta t$ (')	Substrato	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (torr)
Ti-V_46	1.2	360	2	Si	0.34
Ti-V_46	6	360	10	Si	0.34
Ti-V_46	17.7	360	35	Si, Quarzo	0.34
Ti-V_47	17.6	380	65	Cilindro	10
Ti-V_48	18.1	370	30	Cilindro	7.4
Ti-V_49	-	370	50	Cilindro	13.7
Ti-V_50	26.1	350	40	Si, 15, 10, TEM	18
Ti-V_51	29.7	350	44	Si, 15, 10, TEM	9.5
Ti_52	32.2	360	30	Si, 15, 10	14
Ti-V_53	29*	350	38	Si, 15, 10, TEM	18.4
Ti-V_54	33.5	360	40	Si, 15, 10	14.2

Tabella 3.1: Campioni sintetizzati e principali parametri di sintesi. 15 e 10 rappresentano rispettivamente i substrati di vetro di dimensioni 15 x 15 e 10 x 10. \* valore bilancia non affidabile.

Campioni	Substrato	$\Delta t$	Temperature di annealing			
			200° C	300° C	400° C	500° C
Ti-V_49	Polveri	6h	✓	✓	✓	✓
Ti-V_50	15x15	6h	✓	✓	✓	✓
Ti-V_51	15x15	6h	✓	✓	✓	✓
Ti-V_53	15x15, 10x10	6h	-	✓	✓	✓
Ti-V_54	15x15, 10x10	6h	-	✓	✓	✓

Tabella 3.2: I trattamenti effettuati sui vari campioni.

# Capitolo 4

## Caratterizzazione

Nell'ambito di questa tesi è stata effettuata una notevole attività di caratterizzazione dei campioni da noi sintetizzati.

La caratterizzazione è stata di tipo morfologico, tramite l'uso del microscopio elettronico a scansione (SEM), che ci ha dato informazioni anche riguardo la composizione chimica dei nostri campioni grazie alla possibilità di effettuare microanalisi in *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* (EDX); si è poi caratterizzata la struttura cristallina, la presenza e la relativa frazione percentuale delle fasi cristalline con la diffrazione di raggi X (XRD); si sono determinate le proprietà ottiche e in particolare i valori di band gap tramite spettri di trasmittanza; infine si è caratterizzata la struttura locale sia elettronica che cristallina tramite la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) e si è cercato di andare a studiare le dinamiche di rilassamento dei portatori di carica, in seguito all'eccitazione ottica, tramite time-resolved XAS (TR-XAS).

### 4.1 Microscopia Elettronica a Scansione

Per analizzare la struttura morfologica dei nostri campioni e conoscerne le concentrazioni relative di Ti e V o l'eventuale presenza di altre impurità, sono state raccolte numerose immagini tramite microscopia elettronica a scansione e successive microanalisi in spettroscopia EDX (*Energy Dispersive X-Ray analysis*).

Un microscopio elettronico a scansione è uno strumento ormai molto popolare nei laboratori grazie alla versatilità dei sistemi di imaging e alla relativa facilità di ottenere spettri EDX e immagini. Queste, possono vantare un'eccellente risoluzione spaziale, attorno ai 5 nm.

Il funzionamento base di un SEM consiste nella scansione della superficie di un campione tramite un fascio di elettroni. Nel SEM utilizzato in questo lavoro, un *Cambridge Stereoscan 360* (figura 4.1), gli elettroni sono prodotti da un filamento di tungsteno per effetto termoionico e accelerati verso il campione da una differenza di potenziale di 20 kV. Nel corpo centrale sono poi presenti delle lenti magnetiche che aiutano sia a focalizzare il fascio che a farlo muovere permettendo la scansione della superficie del campione. Infine, sono presenti tre metodi di rivelazione: due per la ricostruzione dell'immagine da parte dei cosiddetti elettroni secondari e di quelli retrodiffusi, uno per conoscere la composizione atomica del campione andando a rivelare i raggi X emessi a seguito dell'eccitazione degli atomi della specie studiata da parte degli elettroni [41].

Gli elettroni secondari (SE) sono elettroni di valenza del campione che vengono espulsi a seguito dell'interazione con il fascio. L'area di interazione fascio-campione è solitamente a forma di pera ed è dell'ordine di  $1 \mu\text{m}$ , ma i SE, avendo generalmente un'energia molto modesta,  $< 50 \text{ eV}$ , sono in grado di viaggiare all'interno del campione solo per qualche nanometro, prima di perdere completamente l'energia acquisita. Per questo motivo i SE provengono principalmente dalla zona più superficiale del campione e quindi forniscono un'informazione morfologica superficiale che è però estremamente

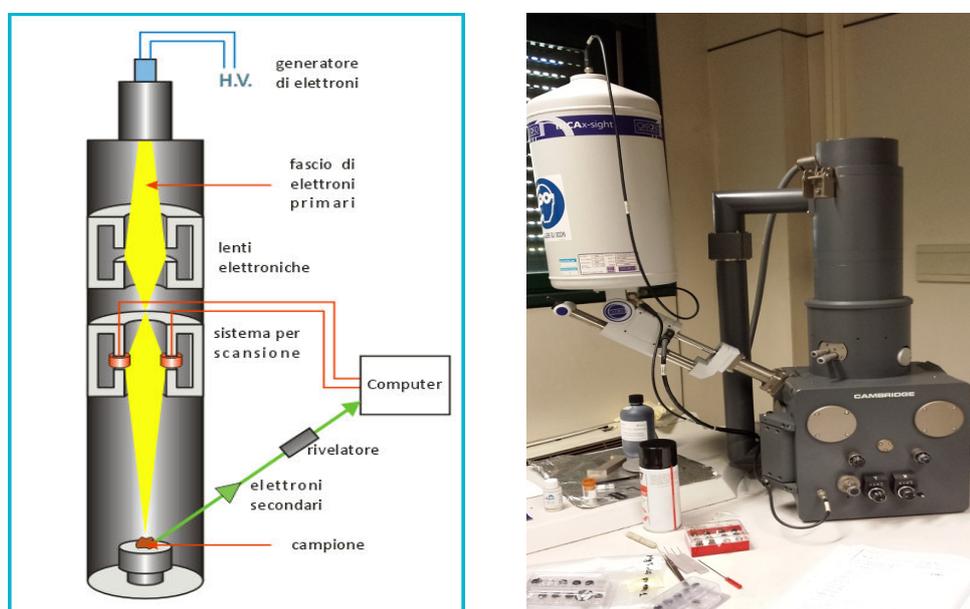


Figura 4.1: A sinistra: schema sulla struttura e funzionamento di un SEM. A destra: il SEM *Cambridge Stereoscan 360*

dettagliata.

Gli elettroni retrodiffusi, o *back-scattered electrons* (BSE), sono invece gli stessi elettroni del fascio che, a seguito di urti principalmente elastici, fuoriescono dal campione. Hanno quindi un'energia molto più elevata che va da ben oltre i 50 eV ai quasi 20 keV del fascio. Il rendimento dei BSE, cioè il numero di BSE per elettrone incidente, aumenta monotonicamente col numero atomico  $Z$  dell'elemento per cui permette di creare mappe ad alto contrasto di elementi e fasi differenti. Tuttavia, la "pera" di interazione viene sfruttata interamente e quindi essi possono provenire anche dalle profondità del campione garantendo una morfologia meno dettagliata dei SE oltre ad una risoluzione spaziale inferiore. Per questo motivo, in questo lavoro non sono stati utilizzati.

I raggi X vengono emessi a seguito del diseccitamento degli atomi che vengono investiti dal fascio di elettroni. Possono provenire da qualsiasi punto della "pera" di interazione perché, una volta emessi, interagiscono molto poco fino a che non vengono rivelati. Attraverso un rivelatore a stato solido di Si drogato Li (che è continuamente raffreddato con azoto liquido), è possibile risolvere in energia i fotoni emessi e misurando la distribuzione di intensità dei raggi X, si può risalire al contenuto atomico del campione analizzato, la concentrazione dei vari elementi e la loro distribuzione all'interno del campione dando quindi anche la possibilità di creare delle mappe. È questa la tecnica EDX.

La combinazione di SEM e EDX risulta quindi un ottimo strumento di indagine sia per conoscere la struttura morfologica dei campione prodotti che la composizione chimica e relativa distribuzione spaziale.

#### 4.1.1 Immagini e microanalisi EDX

È di seguito riportata una selezione delle immagini ottenute con il SEM sui vari campioni sintetizzati durante il nostro lavoro. Su tutti i campioni è stata effettuata anche una microanalisi per conoscerne la composizione e in particolare misurare la quantità di vanadio presente all'interno dei campioni.

Le prime immagini sono relative al primo campione sintetizzato, il Ti-V<sub>46</sub>, che è solo un campione di prova (come il 47 e il 48) e su cui non sono quindi presenti analisi ulteriori. Ci è stato però utile per osservare come varia la morfologia a seguito di tempi di evaporazione diversi. Le immagini, andando in ordine dalla prima alla terza riga, rappresentano rispettivamente i campioni evaporati per 2 min, 10 min e 35 min, su substrato di Si.

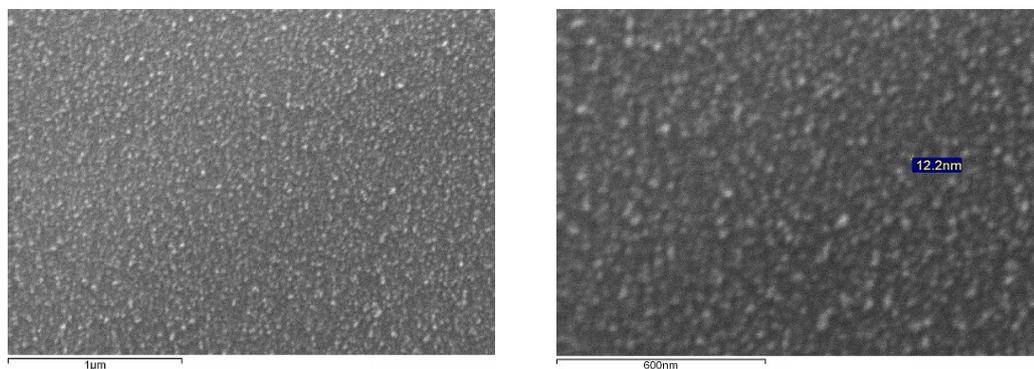


Figura 4.2: Ti-V\_46 evaporato per 2 min

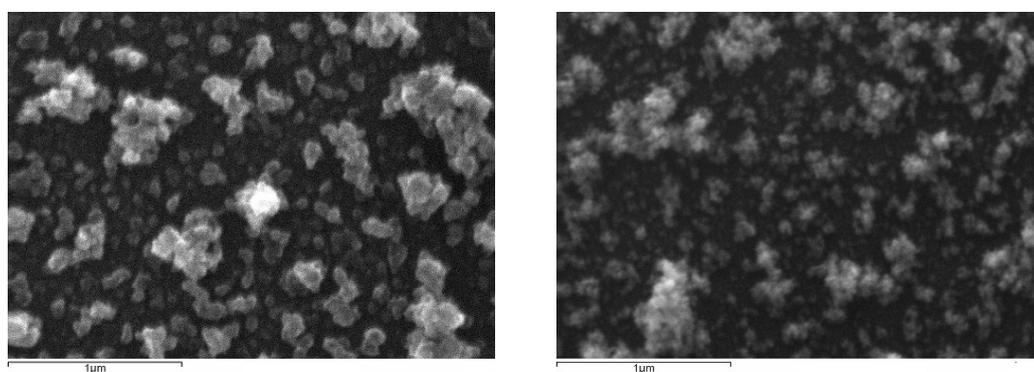


Figura 4.3: Ti-V\_46 evaporato per 10 min

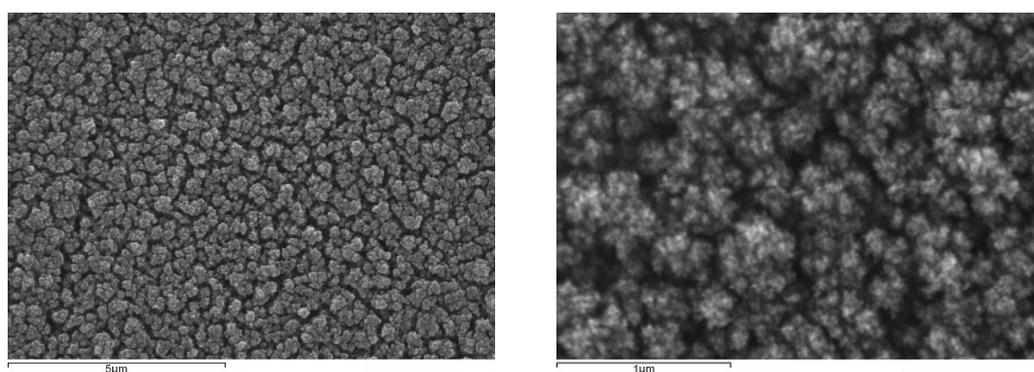


Figura 4.4: Ti-V\_46 evaporato per 35 min

Confrontando anche solo le immagini a parità di ingrandimento, è facile osservare come all'aumentare del tempo di deposizione aumenti ovviamente il materiale depositato e come ciò comporti anche un aumento dell'agglomerazione delle particelle. Infatti, se nel campione con 2 min di deposizione

è possibile distinguere le singole particelle (di dimensioni comprese tra i 10 e i 20 nm), in quelli con un più elevato tempo di deposizione sono invece ben riconoscibili delle strutture di dimensioni decisamente maggiori in cui risulta difficile riuscire a distinguere le singole nanoparticelle. Si riscontra quindi una tendenza delle nanoparticelle adiacenti a formare agglomerati di maggiori dimensioni.

Le prossime immagini mostrano invece i campioni 50, 51, 53 e 54 che hanno rispettivamente una concentrazione di V, secondo l'EDX, di 7,6%, 5%, 6% e 8,5%. Si può osservare come all'aumentare della concentrazione di V le particelle tendano ad agglomerarsi maggiormente.

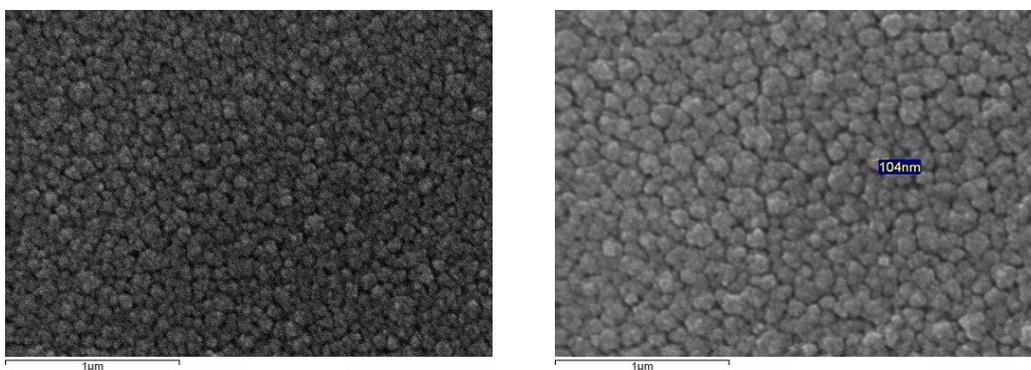


Figura 4.5: Ti-V\_51 (5% V at.) e Ti-V\_53 (6% V at.)

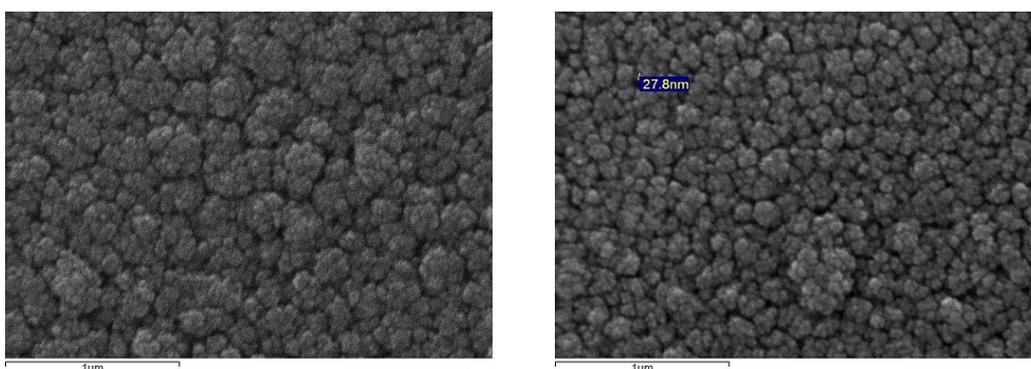


Figura 4.6: Ti-V\_50 (7,6% V at.) e Ti-V\_54 (8,5% V at.)

Ciò è in accordo con quanto riportato in letteratura secondo cui il drogaggio con V limita la dispersione delle particelle (vedi paragrafo 2.3.1). Purtroppo, risulta difficile riuscire a determinare se la dimensione delle particelle diminuisca all'aumentare di V.

Campione	O (at%)	Ti (at%)	V (at%)	X
Ti-V_46	19	2.1	0.13	$0.057 \pm 0.002$
Ti-V_47	62	26	1.2	$0.043 \pm 0.002$
Ti-V_48	0	27	5.8	$0.18 \pm 0.01$
Ti-V_49	62	32	2.8	$0.08 \pm 0.003$
Ti-V_50	24	8.9	0.73	$0.076 \pm 0.004$
Ti-V_51	19	4.7	0.24	$0.05 \pm 0.006$
Ti-V_53	20	3.7	0.24	$0.06 \pm 0.012$
Ti-V_54	0	4.6	0.43	$0.085 \pm 0.014$

Tabella 4.1: Risultati delle analisi EDX per tutti i campioni drogati con V. L'ultima colonna rappresenta la frazione di V calcolata considerando che la formula chimica del composto è  $Ti_{1-x}V_xO_2$ .

Si riportano infine due immagini a più alto ingrandimento, ottenute con un TEM all'IMM del CNR di Bologna, del campione Ti-V\_53. Anche qui, si riscontra la difficoltà a distinguere i bordi delle singole particelle seppur alcune immagini sembrano mostrare la presenza di piccole particelle con un diametro compreso tra 5 e 10 nm. L'EDX effettuato mostra poi che il rapporto per gli atomi O/Ti è 2, come era lecito aspettarsi, mentre quello Ti/V è di 10, indicando quindi una concentrazione di V appena maggiore di quella riportata dall'EDX da noi effettuato con il SEM. Tuttavia, considerando sia l'errore relativo alla nostra misura che quello relativo al TEM-EDX ( $10 \pm 1$ ), i risultati possono ritenersi in accordo.

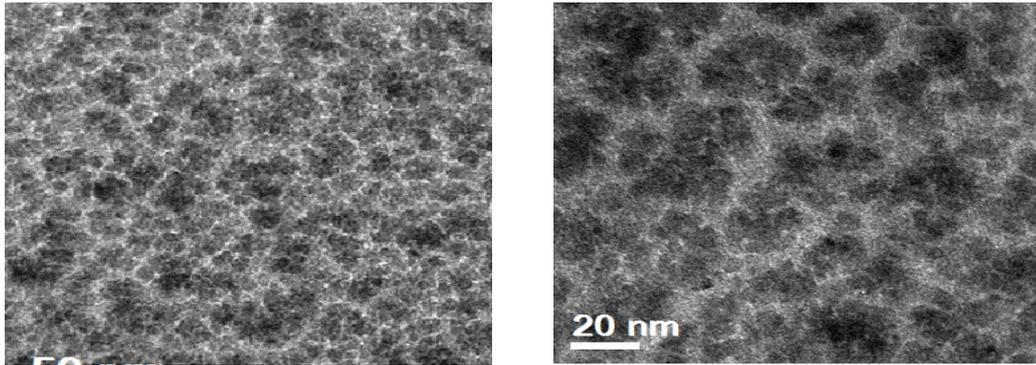


Figura 4.7: Ti-V\_53: immagini TEM a due diversi ingrandimenti

## 4.2 Diffrazione di raggi X

La diffrazione di raggi X (XRD) è un metodo di indagine molto diffuso nella fisica sperimentale della materia perché permette di ottenere informazioni, in modo non distruttivo e relativamente economico, sulla struttura cristallina, la composizione ed eventualmente la dimensione dei grani del campione analizzato.

Con raggi X si intende quella porzione dello spettro elettromagnetico che ha lunghezze d'onda comprese tra 1 nm e 1 Å, che corrispondono ad un'energia compresa tra  $10^2$  eV e  $10^5$  eV. La separazione interatomica ed i parametri reticolari nella materia condensata sono dell'ordine dell'Å, questo fa sì che una radiazione X possa interagire con essa attraverso fenomeni di diffusione, diffrazione, riflessione e interferenza. Nel caso in questione si ritiene che i raggi vengano riflessi specularmente dai piani reticolari e cioè che l'angolo di incidenza sia uguale a quello di riflessione. Si considera poi la diffusione elastica nella quale l'energia del raggio X non è persa durante la riflessione. I raggi diffratti in questo modo sono quindi individuati solo quando le riflessioni tra piani paralleli di atomi interferiscono in modo costruttivo.

La descrizione più semplice di questo fenomeno è data dalla legge di Bragg. Tale legge afferma che si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino tra due raggi X, riflessi da due piani successivi, è pari ad un numero intero  $n$  di lunghezze d'onda  $\lambda$  ed è descritta dall'equazione:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

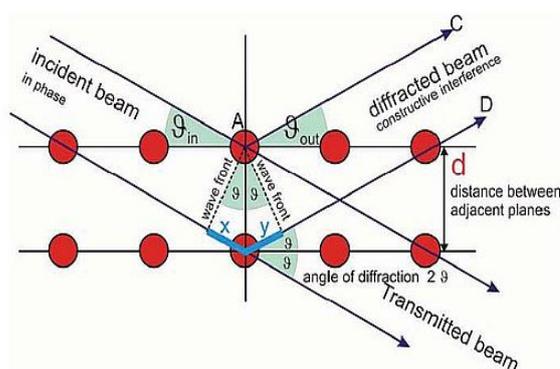


Figura 4.8: Schema che rappresenta la diffrazione da parte dei piani reticolari che soddisfa l'eq 4.1

dove  $d_{hkl}$  è la distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di Miller (hkl) e  $\theta$  è l'angolo tra fascio incidente e fascio riflesso.

Supponendo che un fascio X abbia un certo vettore d'onda  $\vec{k}$ , se il fascio diffuso ha vettore d'onda  $\vec{k}'$ , allora chiamiamo  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$  il vettore d'onda scambiato. L'intensità del picco di Bragg è proporzionale ad una quantità  $|F(\vec{q})|^2$  dove con  $F(\vec{q})$  si intende il fattore di struttura che dipende dalle posizioni atomiche all'interno della cella unitaria ed assume la forma:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^n f_j(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (4.2)$$

In questa equazione  $f_j$  rappresenta il fattore di forma atomico che è interamente determinato dalla struttura interna dell'atomo che occupa la posizione  $r_j$  all'interno della cella unitaria e in particolare dalla sua distribuzione di carica. Per questo, il fattore di forma atomico è dato dalla trasformata di Fourier della densità elettronica:

$$f(\vec{q}) = \int dr^3 \rho_{tot}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (4.3)$$

dove  $\rho_{tot}$  è appunto la densità elettronica.

Il risultato che si ottiene da un'analisi di questo tipo è un diffrattogramma dove vengono rappresentati i conteggi dei fotoni diffratti in funzione di  $2\theta$  che è l'angolo fra il fascio incidente e il fascio diffratto con i piani reticolari posti lungo la bisettrice (immagine 4.8). Per estrarre le informazioni da un diffrattogramma si usa il metodo di Rietveld che interpola ai minimi quadrati i punti del grafico con l'equazione  $I^{calc}$  che connette l'intensità dei picchi ai parametri strutturali [42]:

$$I_i^{calc} = \sum_{j=1}^{N_{fasi}} S_{F_j} \sum_{j=1}^{N_{picchi}} L_K |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j \quad (4.4)$$

Il fattore di scala  $S_{F_j}$  di ogni fase dipende dall'intensità del fascio incidente, dalla frazione di volume occupata e dal volume della cella,  $L_k$  è il fattore di polarizzazione di Lorentz che dipende da parametri geometrici come la dimensione del fascio e la posizione angolare del campione.  $A_j$  è il fattore di assorbimento,  $P_{k,j}$  tiene conto della tessitura (cioè se ci sono orientazioni preferenziali),  $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) A_j$  è la funzione che dà la forma del picco ed infine  $F_{k,j}$  è il fattore di struttura che tiene conto dell'agitazione termica degli atomi (fattore di Debye-Waller), del fattore di forma atomico e della molteplicità della riflessione.



Figura 4.9: Diffrattometro PANalytical X'Pert Pro

Analizzare uno spettro di diffrazione non è cosa banale visto l'alto numero di parametri da cui dipende la formazione di un picco. Per ottenere quindi in maniera rapida ed efficiente le informazioni più importanti estraibili da un diffrattogramma, c'è bisogno di un software: nel nostro caso ci siamo serviti del programma MAUD [43].

Lo strumento utilizzato per le analisi in questo lavoro è un PANalytical X'Pert Pro (immagine 4.9). Tale diffrattometro è costruito con geometria parafocheggiante Bragg-Bentano che è un tipo di geometria  $\theta - 2\theta$  (immagine 4.10). La geometria  $\theta - 2\theta$  si differenzia dalla geometria  $\theta - \theta$  perché in quest'ultima la sorgente di raggi X e il rivelatore ruotano in sincrono attorno al campione che invece è fisso, mantenendo un angolo  $\theta$ , mentre nel primo caso è la sorgente ad essere fissa mentre il campione e il rivelatore ruotano (il primo di un angolo  $\theta$  rispetto alla sorgente e il secondo di un angolo  $\theta$

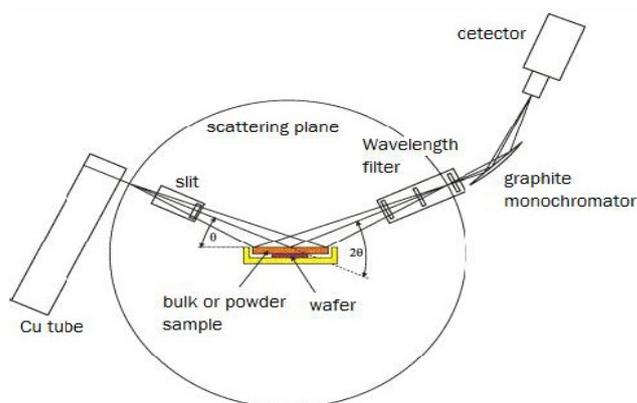


Figura 4.10: Schema della geometria Bragg-Bentano

rispetto al campione e quindi in totale di un angolo  $2\theta$ ).

La sorgente del nostro strumento è un tubo a raggi X nel quale è presente un anodo di rame su cui vengono fatti collidere gli elettroni emessi da un filamento di tungsteno ed accelerati da una tensione di 40 kV. Gli elettroni, collidendo, eccitano l'anodo che quindi emette fotoni. Verso il campione vengono trasmessi solo i fotoni corrispondenti ad una determinata transizione elettronica che nel caso del rame corrisponde alla transizione  $K_\alpha$  con lunghezza d'onda  $\lambda_{CuK_\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ .

### 4.2.1 Risultati

Per effettuare misure XRD, i campioni devono essere in forma di polvere da poter distribuire su un substrato di quarzo. Per questo motivo i profili di diffrazione riportati riguardano il solo campione Ti-V\_49 in forma di polvere, trattato a diverse temperature.

I diffrattogrammi sono stati analizzati e "fittati" tramite MAUD per ottenere informazioni quantitative riguardo le fasi cristalline. Ciò è stato ovviamente possibile solo per quegli spettri che mostravano chiaramente picchi relativi a fasi cristalline e quindi solo per quelli relativi ai trattamenti a  $400^\circ \text{ C}$  e  $500^\circ \text{ C}$  che vengono quindi riportati singolarmente (fig. 4.11 e 4.12).

I dati relativi alle fasi sono riportati in tabella 4.2.  $X_a$ ,  $X_b$  e  $X_r$  rappresentano la frazione percentuali delle fasi anatasio, brookite e rutilo, rispettivamente.

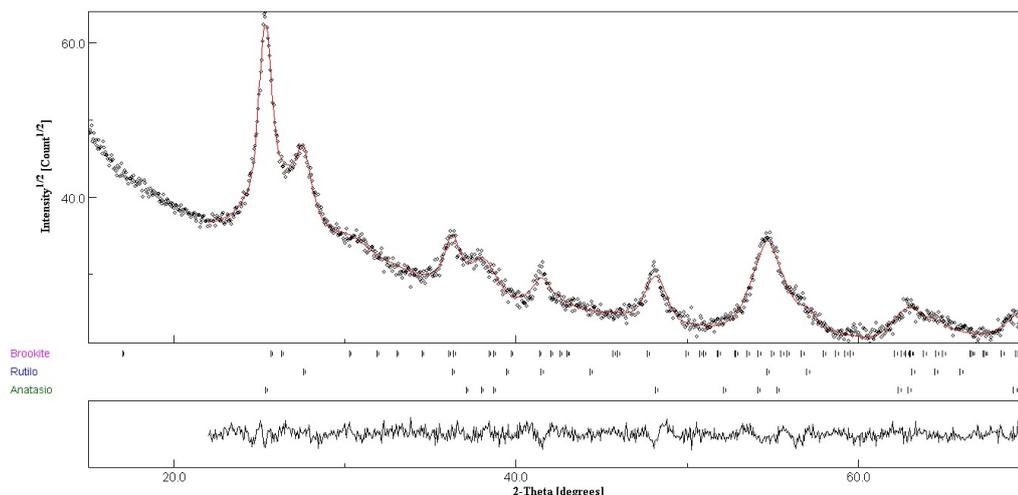


Figura 4.11: Profilo di diffrazione della polvere Ti-V\_49 trattata a  $400^\circ \text{ C}$ .

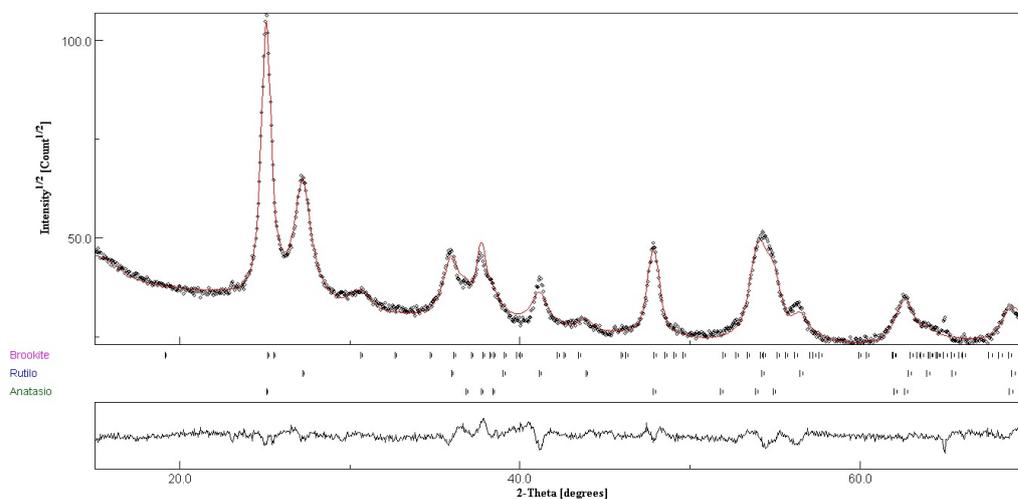


Figura 4.12: Profilo di diffrazione della polvere Ti-V<sub>49</sub> trattata a 500° C.

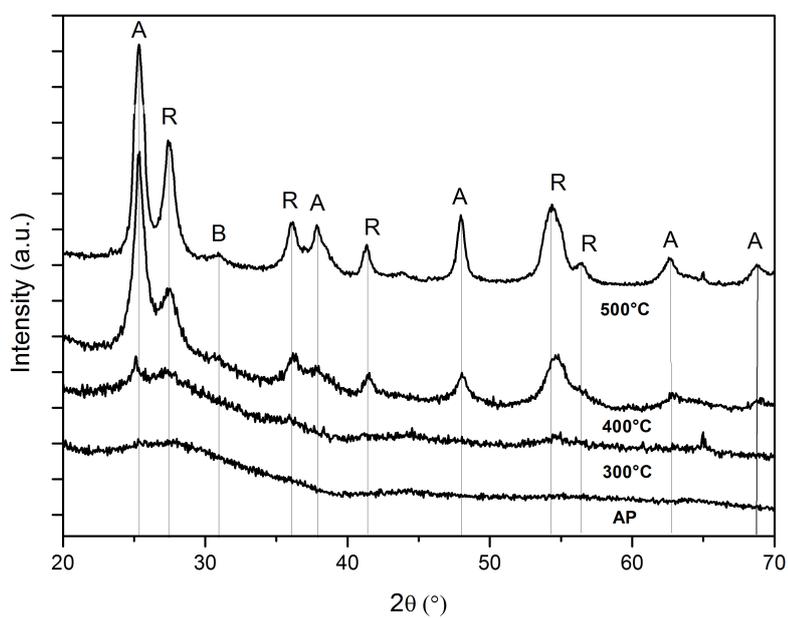


Figura 4.13: Profili di diffrazione della polvere Ti-V<sub>49</sub> trattata a varie temperature.

Campione	Trattamento	Fasi (%)			Rw (%)
		$X_a$	$X_b$	$X_r$	
Ti-V_49	<i>As prepared</i>	-	-	-	-
Ti-V_49	300° per 6h	-	-	-	-
Ti-V_49	400° per 6h	49.8 ± 0.0	6.1 ± 3.3	44.1 ± 3.2	5.58
Ti-V_49	500° per 6h	43.3 ± 0.0	9.1 ± 0.5	46.6 ± 0.5	5.75

Tabella 4.2: Frazioni percentuali delle fasi cristalline con  $X_a$ ,  $X_b$  e  $X_r$  corrispondenti rispettivamente ad anatasio, brookite e rutilo.

La figura 4.13 mostra invece tutti i profili ottenuti per i vari trattamenti. Si può osservare facilmente che il campione *as prepared* mostra una struttura quasi completamente amorfa.

Nel campione trattato a 300° C si vede un accenno del picco relativo al piano (101) dell'anatasio che sta ad indicare l'inizio della formazione della fase cristallina a seguito del trattamento. Tuttavia, la struttura mantiene un carattere principalmente amorfo.

Nel campione trattato a 400° C si vede invece chiaramente la formazione delle varie fasi cristalline. L'anatasio sembra predominare sulle altre, ma come è possibile vedere dai dati in tabella, in realtà le due fasi anatasio e rutilo coesistono praticamente in parti uguali con una piccola percentuale di brookite individuabile nella larga riflessione attorno ai 31°.

Il campione trattato a 500° C, infine, mostra un aumento generale della cristallizzazione e in particolare delle fasi brookite e rutilo. Ciò è in accordo con quanto discusso nel capitolo 2 ed è riportato in letteratura, cioè che l'aumento della temperatura di trattamento comporta una crescita delle cristalliti di anatasio con conseguente trasformazione in rutilo.

## 4.3 Trasmittanza spettrale

Il metodo più immediato e semplice per sondare la struttura delle bande elettroniche dei semiconduttori è misurare lo spettro di assorbimento ottico. Da esso è infatti possibile ricavare la soglia di assorbimento che corrisponde alla differenza di energia,  $E_g$ , tra il minimo assoluto della banda di conduzione e il massimo assoluto della banda di valenza. Ponendo quindi un campione all'uscita di un monocromatore, attraverso cui passa la luce emessa da una lampada, e studiando i cambiamenti della radiazione trasmessa, è possibile trarre informazioni sulla distribuzione degli stati e quindi sulla struttura delle bande elettroniche.

### 4.3.1 Principi teorici

L'assorbimento viene espresso in termini di un coefficiente, detto appunto coefficiente di assorbimento  $\alpha(h\nu)$ , definito come il tasso di diminuzione dell'intensità luminosa lungo il suo percorso di propagazione. Se si considera come percorso lo spessore  $d$  di un materiale, allora il coefficiente di assorbimento può essere espresso come:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.5)$$

Ciò che a noi interessa maggiormente è l'assorbimento fondamentale, cioè le transizioni tra banda di valenza e banda di conduzione. Questo tipo di assorbimento può infatti essere utilizzato per determinare l'energy gap del semiconduttore di interesse. Visto che le transizioni sono soggette alle regole di selezione, la stima dell'energy gap a partire dal coefficiente di assorbimento non è un'operazione semplice dato che più processi di assorbimento possono contribuire alla misura, non solo quello fondamentale. In più la struttura delle bande può essere molto complessa e l'assorbimento dipende strettamente da essa. La suddivisione più generale è quella illustrata in figura 4.14. I semiconduttori in cui è possibile una transizione verticale nel diagramma E-k, con  $k$  numero d'onda, vengono detti a gap diretto. In questi casi la transizione non comporta una variazione del momento dell'elettrone, in quanto il momento del fotone è talmente piccolo da essere trascurabile. I processi diretti sono quindi energeticamente preferibili ma un gap diretto può allo stesso modo favorire la ricombinazione e quindi essere un'arma a doppio taglio per questo tipo di applicazioni.

Il biossido di titanio, come accennato nel paragrafo 2.2, sembra essere un semiconduttore a gap indiretto. In questo tipo di semiconduttori, in un diagramma E-k, la banda di conduzione non è verticalmente allineata a quella di valenza. Ciò significa che il fotone assorbito non fornisce il momento

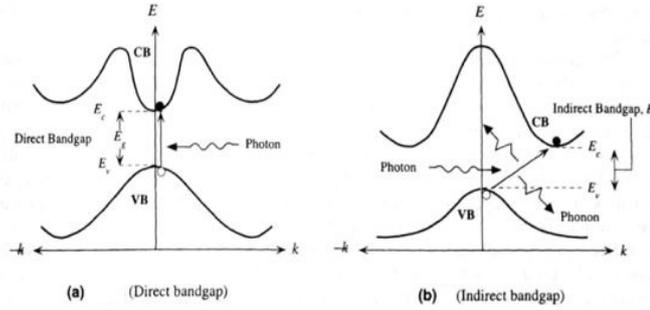


Figura 4.14: Diagramma E-k per una transizione (a) diretta e (b) indiretta

sufficiente per poter effettuare la transizione. In questo caso serve quindi l'intervento di un'altra particella nel processo di assorbimento: il fonone. Il fonone è una quasiparticella associata alla vibrazione del reticolo, possiede un'energia molto bassa e un momento elevato se paragonati a quelli del fotone ed è quindi il candidato perfetto per intervenire nella conservazione di energia e momento.

Lo spettro di assorbimento può essere suddiviso in due regioni: una ad alto assorbimento ( $\alpha(\lambda) > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) e l'altra a basso assorbimento ( $\alpha(\lambda) < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). In ognuna delle regioni è possibile ricavare un'espressione che lega il coefficiente  $\alpha$  al band gap.

Nella regione ad alto assorbimento il coefficiente ha la seguente dipendenza dalla frequenza:

$$\alpha(\nu) = \left[ \frac{B(h\nu - E_g)^p}{h\nu} \right] \quad (4.6)$$

dove B è una costante che vale  $(4\pi\sigma_0)/(ncE_e)$ , dove  $\sigma_0$  è la conduttività estrapolata a  $1/T = 0$ , T è la temperatura assoluta,  $E_e$  è la larghezza delle code degli stati localizzati nel band gap, n è l'indice di rifrazione del film e c è la velocità della luce.  $p$  è un indice che caratterizza i differenti processi di assorbimento e assume i valori 1/2, 2, 3/2, 3 rispettivamente per i processi diretti permessi, indiretti permessi, diretti proibiti e indiretti proibiti. Il miglior fit dei dati viene ottenuto utilizzando l'indice 2 e lo stesso viene riscontrato in letteratura [44]. Perciò anche nel nostro caso il valore di  $p$  è 2.

Nella regione a basso assorbimento vale invece la relazione di Urbach [45]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_e}\right) \quad (4.7)$$

Per i nostri scopi ci è più utile ottenere il valore del band gap ottico  $E_g$  che sarà quindi estrapolato dalla regione ad alto assorbimento.

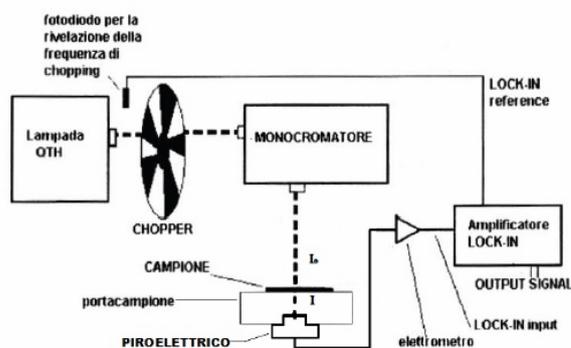


Figura 4.15: Schema dell'apparato utilizzato per le misure di trasmittanza

### 4.3.2 Apparato sperimentale

L'apparato per le misure di trasmittanza è schematizzato in fig. 4.15. È costituito da una sorgente di luce bianca, una lampada, che emette una luce continua che viene resa alternata dalla presenza di un *chopper* posto all'ingresso di un monocromatore, il quale fa incidere la luce in uscita su un piroelettrico che ne misura l'intensità. Il campione viene quindi frapposto fra quest'ultimo e la fessura posta all'uscita del monocromatore, su cui viene fissato. Il piroelettrico genera quindi un segnale elettrico il quale viene rilevato da un amplificatore *lock-in*. L'intero apparato viene gestito via computer attraverso il software "MyLab" che permette di impostare alcuni parametri, controllare in maniera remota monocromatore e amplificatore e quindi leggere e salvare i dati.

La lampada utilizzata come sorgente di radiazione è una *Newport* allo Xe. Fra lampada e monocromatore è presente il *chopper*, che rende la luce alternata. Il *chopper* è un disco metallico con fenditura radiale alternate a parti piene, della stessa ampiezza, che viene fatto ruotare ad una certa frequenza determinata dall'operatore e utilizzato in coppia con il *lock-in*. Questo strumento permette di avere sul campione luce alternata in forma di onda quadra con due conseguenze principali: la prima è che la modulazione del segnale luminoso permette di analizzare quegli stati che ne seguono l'andamento temporale (mentre rende insensibile la misura a stati costanti nel tempo); la seconda è che avere impulsi luminosi a frequenza nota permette al *lock-in* di isolare più facilmente il segnale di interesse anche se presente in mezzo ad un rumore centinaia di volte maggiore. È molto importante determinare il giusto valore di frequenza per massimizzare il rapporto segnale/rumore e facendo inoltre attenzione a non impostare valori multipli della frequenza di rete (50 Hz) per evitare effetti di risonanza.

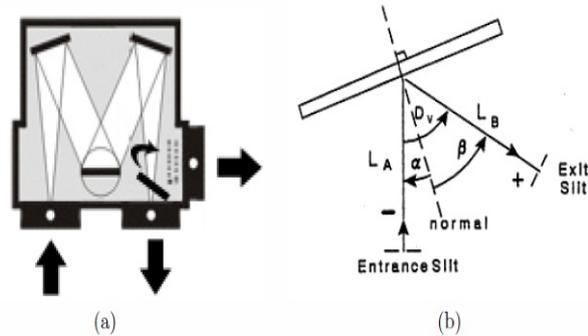


Figura 4.16: (a) Schema di un monocromatore di Czerny-Turner e (b) schema del funzionamento di un reticolo di riflessione

Il monocromatore utilizzato in queste misure è uno *SPEX500M*. È un tipico monocromatore con configurazione di Czerny-Turner, mostrata in figura 4.16. La luce bianca entra da una fenditura regolabile in larghezza con una vite micrometrica (noi utilizziamo una larghezza di 3 mm), viene quindi riflessa da un primo specchio verso il reticolo di diffrazione in riflessione, detto anche *grating*, che permette di separare spazialmente le lunghezze d'onda, mandando quella selezionata verso un secondo specchio che la direziona verso la fenditura di uscita. Il reticolo consiste in un substrato di vetro alluminato sul quale vengono incise delle scanalature angolate molto ravvicinate che, una volta illuminate da una luce collimata, la riflettono ognuna singolarmente agendo da sorgenti di onde diffratte che interferiscono tra loro. Facendo riferimento alla figura è possibile vedere che l'angolo a cui possiamo trovare ogni diversa lunghezza d'onda è data dalla relazione:

$$\sin\alpha + \sin\beta = 10^{-6}kn\lambda \quad (4.8)$$

dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono gli angoli tra la normale alla *grating* e, rispettivamente, il fascio incidente e il fatto rifratto,  $k$  è l'ordine di diffrazione,  $n$  la densità di scanalature del reticolo (scanalature per mm) e  $\lambda$  la lunghezza d'onda in nm. Nel monocromatore gli specchi sono fissi ed è quindi la *grating* stessa che ruota attorno al suo asse per selezionare la  $\lambda$  desiderata.

Il reticolo non ha uguale efficienza di riflessione su tutte le lunghezze d'onda ma è più efficiente vicino ad una determinata  $\lambda$  detta di *blaze*. Per questo motivo, al fine di ottenere sempre uno spettro con buona intensità anche su un intervallo ampio di lunghezze d'onda, il monocromatore in uso possiede due *grating* con  $\lambda_{blaze}$  diverse: la prima, detta *grating A*, ha una  $\lambda_{blaze}$  di 1500 nm la seconda, detta *grating B*, una  $\lambda_{blaze} = 300$  nm. Essendo

le nostre misure effettuate su intervallo compreso tra 300 e 600 nm, ci siamo serviti solamente della *grating* B.

Il piroelettrico è il sensore che viene posto dietro al campione e che è quindi in grado di "leggere" l'intensità di luce trasmessa e di trasformarla in un impulso elettrico da mandare poi al *lock-in*. Come dice il nome esso si serve del fenomeno della piroelettricità, cioè della formazione temporanea di una differenza di potenziale all'interno di certi cristalli in risposta ad una variazione di temperatura. La variazione di temperatura infatti induce una leggera distorsione nella struttura cristallina, modificandone la polarizzazione. Questa proprietà rende quindi questi cristalli molto utili come sensori di radiazione elettromagnetica. Il piroelettrico utilizzato in queste misure è uno della serie P2613 della Hamamatsu ed è composto da un cristallo di litio tantalato monocristallino (LiTaO<sub>3</sub>). Il LiTaO<sub>3</sub> fornisce una risposta elettrica praticamente costante nell'intervallo energetico solitamente utilizzato a causa dell'elevata temperatura di Curie.

La conversione elettrica del fascio pulsante segue la legge:

$$\tilde{i}_P = \bar{w}pA_S\Delta\tilde{T}_p \quad (4.9)$$

dove  $\Delta\tilde{T}_p$  è la variazione sinusoidale della temperatura indotta dal flusso luminoso,  $A_S$  è la superficie del rivelatore,  $\bar{w}$  è la pulsazione media e  $p$  è un coefficiente di proporzionalità. Il parametro principale che indica la bontà del rivelatore è la sua *responsivity*, cioè la caduta di potenziale (V) per unità di flusso incidente ( $\Phi$ ), definita come:

$$R = \frac{V}{\Phi} \quad (4.10)$$

Il piroelettrico utilizzato ha una *responsivity* superiore a 300 V/W.

A completare l'apparato sperimentale è quindi presente un amplificatore *lock-in* SR830 capace di riconoscere e misurare segnali alternati molto poco intensi, fino a pochi nV, anche in mezzo ad un rumore centinaia o migliaia di volte maggiore. Per far ciò ricorre ad una tecnica detta *phase-sensitive detection*, cioè rilevazione sensibile alla fase, che individua il segnale a specifiche frequenze e fasi di riferimento, rigettando tutto il segnale a frequenze diverse. Questa frequenza di riferimento è data dal *controller* del *chopper* la quale viene confrontata col segnale in ingresso dal piroelettrico.

Il tutto viene gestito da un software scritto in linguaggio python, MyLab, il quale è in grado di gestire i controlli remoti del monocromatore, variando l'angolo del reticolo e potendo quindi selezionare la lunghezza d'onda di interesse, e dell'amplificatore potendone impostare la scala più opportuna alla misura e la costante di tempo utilizzata. Nel rappresentare il segnale misurato esso si appoggia al programma *Gnuplot*.

### 4.3.3 Procedura sperimentale e determinazione del band gap

È possibile definire la trasmittanza come il rapporto tra l'intensità luminosa trasmessa e quella incidente:

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.11)$$

$T(\lambda)$  esprime quindi la percentuale di luce trasmessa e il suo valore è compreso tra 0 (la componente  $\lambda$  è completamente assorbita) e 1 (trasmissione completa). Nella pratica, come spettro di riferimento  $I_0(\lambda)$ , si prende la luce trasmessa attraverso il substrato senza campione, in modo da eliminare ogni qualsiasi effetto di assorbimento dovuto ad esso. Uno spettro di trasmittanza puro così come viene prodotto dall'attrezzatura è visibile nelle immagini 4.17 e successive. Già in questi è possibile apprezzare la soglia di assorbimento, nella zona compresa tra i 400 e i 450 nm. Uno spettro di trasmittanza effettuato su campioni con superficie omogenea, presenta dei massimi e minimi dovuti alle interferenze con il materiale. Infatti la lunghezza d'onda è paragonabile allo spessore tipico di questo tipo di campioni ( $10^2$  nm). Grazie a questi massimi e minimi è possibile ricavarsi sia l'indice di rifrazione corrispondente ad ogni lunghezza d'onda, sia lo spessore del campione. Se lo spessore non è uniforme, tutti gli effetti di interferenza vengono distrutti [44, 46]. È questo il caso dei nostri campioni, che a causa del metodo di sintesi utilizzato, sono caratterizzati da una superficie ruvida e non omogenea su tutto il substrato. Gli spettri di trasmittanza da noi ottenuti sono infatti privi di questi effetti di interferenza a parte il caso del Ti-V\_51 in cui questi sono appena presenti. Questo campione è stato quindi utilizzato per compiere una stima molto rozza dello spessore (circa 250 nm) che è stato poi utilizzato nel calcolo del band gap.

La stima del band gap non può però essere effettuata direttamente dallo spettro di trasmittanza. Si ha bisogno invece del valore del coefficiente di assorbimento. Il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  è principalmente influenzato da due fattori: (1) perdite dovute alla diffusione e (2) assorbimento fondamentale. A piccole lunghezze d'onda, vicino al band gap, l'influenza dell'assorbimento fondamentale è dominante e  $\alpha$  può essere ricavata dalla seguente relazione:

$$\alpha = \left[ \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.12)$$

dove  $d$  è lo spessore del campione e  $T$  la trasmittanza. Come valore  $d$  è stato quindi utilizzata la stima a cui abbiamo accennato prima considerando che

la dipendenza di  $\alpha$  dallo spessore è talmente piccola che anche una variazione di un ordine di grandezza di  $d$  comporta variazioni nella stima del band gap di qualche millesimo di elettronvolt.

Una volta ottenuti i valori del coefficiente di assorbimento ed inseriti nell'equazione (3.6) è quindi possibile procedere al calcolo del band gap.  $E_g$  può quindi essere estrapolato da un grafico di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  su  $h\nu$  eseguendo un fit lineare della zona ad alta energia e prendendo il valore del punto di intersezione con l'asse x, come illustrato nelle figure 4.21 e successive.

#### 4.3.4 Risultati

Si riportano di seguito le misure di trasmittanza effettuate sui nostri campioni e le conseguenti stime dei band gap. Questi ultimi saranno poi riassunti nella tabella 4.3.

Le misure di trasmittanza sono state effettuate per ogni campione, a tutte le temperature di trattamento. Quelle relative ai campioni *as prepared* (AP) sono comunque riportate nonostante sia impossibile ricavare da esse alcun tipo di informazione. Ciò può essere legato al fatto che la densità degli stati del materiale AP si estende nella banda proibita causando un assorbimento pressoché completo anche a energie più basse del band gap [47, 48].

Per i campioni 50 e 51 è stata utilizzata un frequenza di chopping leggermente oscillante tra 29.8 e 30 Hz e una passo  $\Delta\lambda = 5$ . Per i campioni successivi la frequenza del chopper è stata mantenuta mentre il passo è stato diminuito a  $\Delta\lambda = 2$  in modo da avere più punti da "fittare" per ottenere la stima del band gap.

Si riportano inizialmente gli spettri di trasmittanza per ogni campione a tutte le temperature di trattamento.

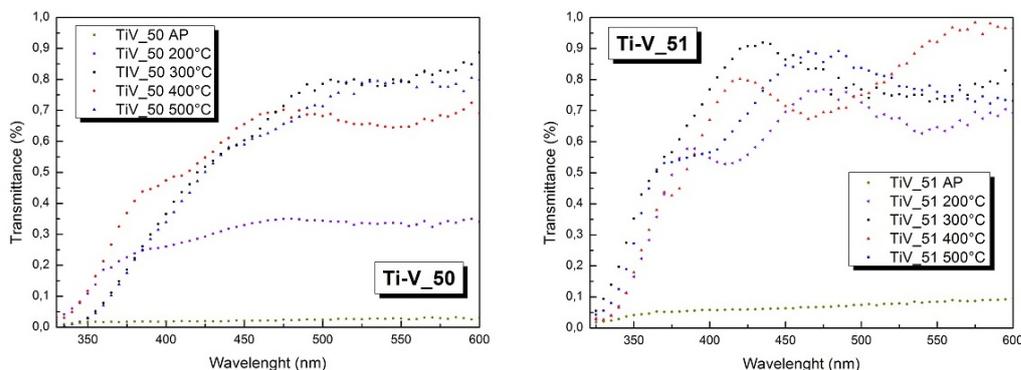


Figura 4.17: Spettro di trasmittanza del campione Ti-V\_50 a sx e Ti-V\_51 a dx

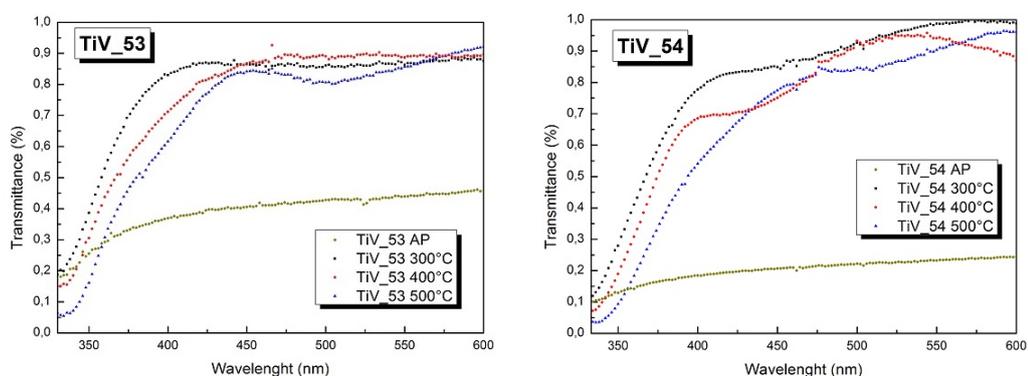


Figura 4.18: Spettro di trasmittanza del campione Ti-V\_53 a sx e Ti-V\_54 a dx

Si osserva una generale tendenza ad uno shift della soglia di assorbimento (associabile al brusco cambio di pendenza della curva nella zona dei 400 nm) verso energie più basse all'aumentare della temperatura di trattamento, in particolare negli ultimi 2 campioni. Ciò è spiegabile dal fatto che ad un aumento della temperatura di trattamento corrisponde un aumento della cristallinità. In particolare una transizione del tipo amorfo  $\rightarrow$  anatasio  $\rightarrow$  rutilo (paragrafo 4.2) e quindi una diminuzione del band gap, come riportato in letteratura (paragrafo 2.2).

È interessante vedere anche gli spettri di trasmittanza per tutti i campioni a parità di trattamento.

Nonostante ci aspettassimo un effetto maggiore, è possibile comunque osservare un leggero shift della soglia di assorbimento verso energie inferiori

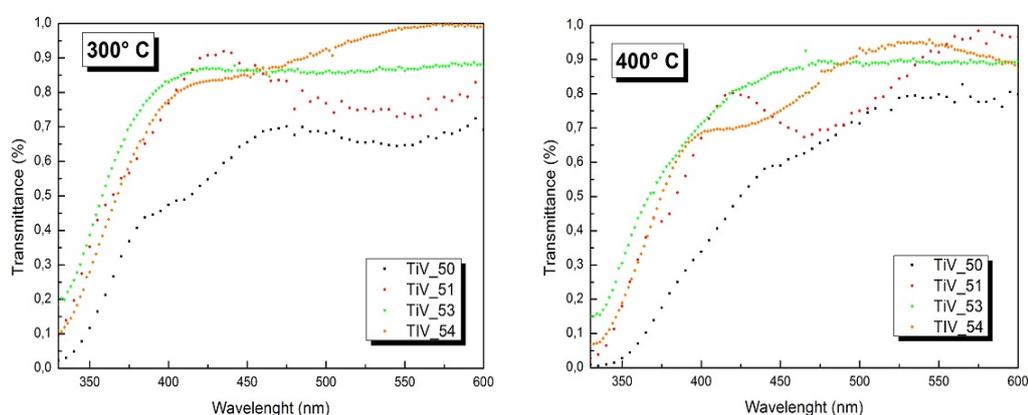


Figura 4.19: Spettro di trasmittanza di tutti i campioni trattati a 300° C a sx e 400° C a dx

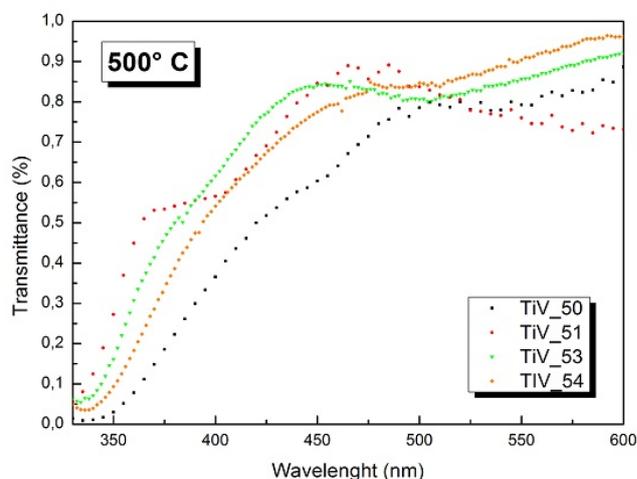


Figura 4.20: Spettro di trasmittanza di tutti i campioni trattati a 500° C

per quei campioni la cui concentrazione di V è maggiore. Ciò è compatibile con quanto riscontrato in letteratura (paragrafo 2.3.2).

Da questi spettri, con il metodo descritto nel paragrafo precedente, sono state ricavate delle stime sui band gap dei nostri campioni per ogni trattamento. Mostriamo i grafici di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  sull'energia per ogni campione.

La tendenza alla diminuzione del band gap all'aumentare della temperatura di trattamento è leggermente riscontrabile solo nei campioni 50 e 54 ma comunque non si può dire con certezza che sia un effetto reale nei nostri

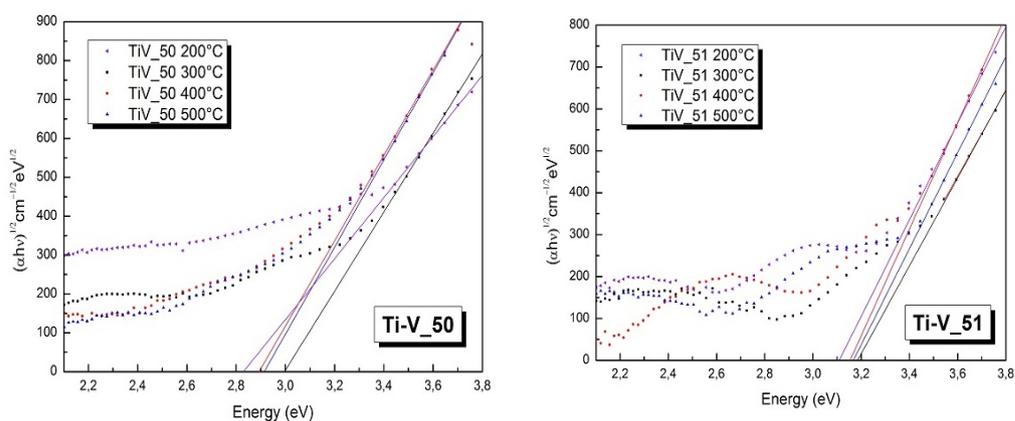


Figura 4.21: Plot di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  sull'energia per il campione Ti-V\_50 a sx e Ti-V\_51 a dx. Il punto di intersezione del fit lineare con l'asse x corrisponde alla stima di  $E_g$

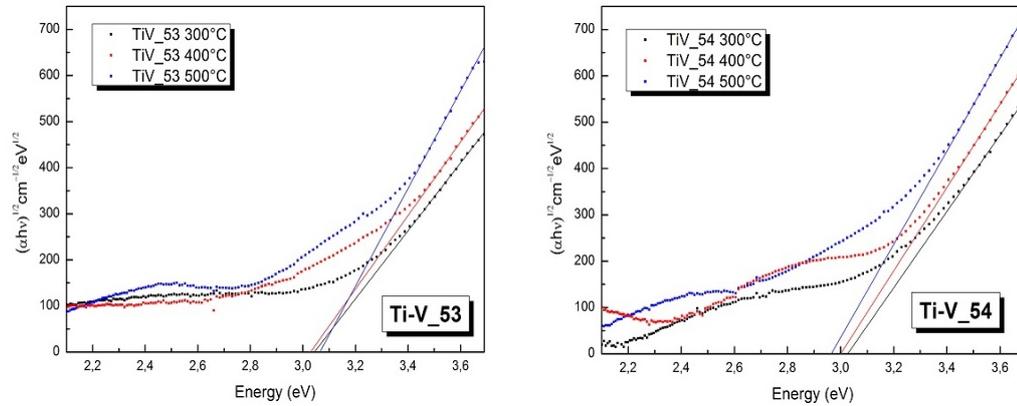


Figura 4.22: Plot di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  sull'energia per il campione Ti-V\_53 a sx e Ti-V\_54 a dx. Il punto di intersezione del fit lineare con l'asse x corrisponde alla stima di  $E_g$

campioni.

Si osservino invece i plot per ogni trattamento.

Come è possibile notare, anche leggendo direttamente i valori tabulati nella tabella 4.3, è confermato il fenomeno secondo il quale il band gap tenda a diminuire all'aumentare della concentrazione di V. L'unica eccezione è riscontrabile tra i due campioni a maggiore concentrazione di drogante, il 51 e il 54. La differenza resta comunque minima e probabilmente legata all'incertezza nella determinazione sia della concentrazione da parte dell'EDX che

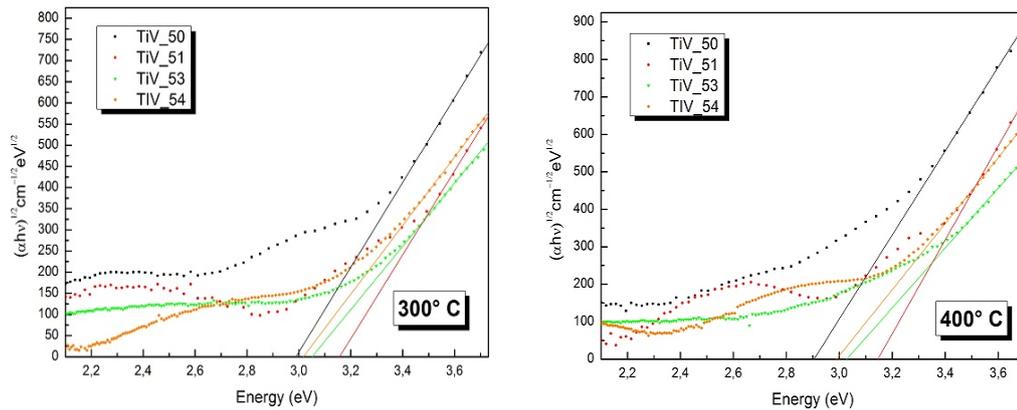


Figura 4.23: Plot di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  sull'energia per tutti i campioni trattati a  $300^\circ\text{C}$  a sx e  $400^\circ\text{C}$  a dx. Il punto di intersezione del fit lineare con l'asse x corrisponde alla stima di  $E_g$

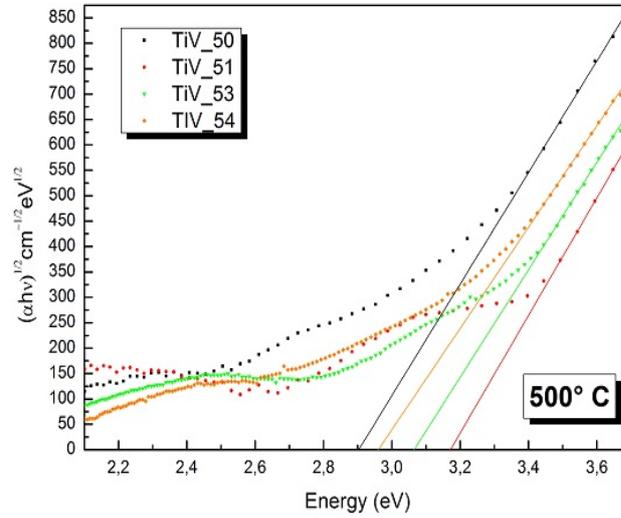


Figura 4.24: Plot di  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  sull'energia per tutti i campioni trattati a  $500^\circ\text{C}$ . Il punto di intersezione del fit lineare con l'asse x corrisponde alla stima di  $E_g$

del valore del band gap con questo metodo.

È importante anche sottolineare che a determinare lo spettro di trasmittanza concorrono vari effetti oltre all'assorbimento fondamentale, come la riflessione e l'effetto legato all'estensione degli stati nel band gap, a cui abbiamo accennato all'inizio del paragrafo, con un'intensità variabile da campione a campione (generalmente maggiore per i campioni con temperatura di trattamento più bassa a causa della dominanza della fase amorfa). Ciò comporta quindi delle differenze relative tra spettri non dovuti all'assorbimento fondamentale. Differenze che influenzano necessariamente la determinazione del band gap da noi effettuata. Sarebbe stato quindi necessario un trattamento

Campioni (V at. %)	$E_g$ (eV) per temp. di trattamento			
	200° C	300° C	400° C	500° C
Ti-V_50 (7.6)	2.82	3.00	2.90	2.91
Ti-V_51 (5)	3.11	3.17	3.15	3.17
Ti-V_53 (6)	-	3.04	3.03	3.06
Ti-V_54 (8.5)	-	3.02	3.00	2.96

Tabella 4.3: Valori di  $E_g$  (in eV) di tutti i campioni per ogni temperatura di trattamento.

ulteriore dei dati a nostra disposizione per far sì che questi effetti risultassero trascurabili cosa che per vari motivi andava ben oltre lo scopo di questa tesi. I valori ottenuti sono quindi da prendere come stime e le informazioni conseguenti interessanti solo da un punto di vista qualitativo.

## 4.4 Spettroscopia di assorbimento di raggi X

La spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS) è una tecnica di caratterizzazione strutturale che consente di ottenere informazioni riguardanti le prime shell di coordinazione di una particolare specie atomica in un sistema complesso, indipendentemente dalle altre specie atomiche presenti.

Abbiamo già affrontato il concetto di assorbimento e la definizione di coefficiente  $\alpha$ . Nel caso della trasmittanza ottica, però, i fotoni hanno energie dell'ordine di qualche eV e interagiscono principalmente con gli elettroni di valenza, che sono quelli più debolmente legati e posso quindi essere eccitati da energie così basse. Se vogliamo però interagire con gli elettroni detti di *core* posti cioè più in profondità, e quindi più fortemente legati, si ha bisogno di energie decisamente superiori, relative a quei fotoni che fanno parte del range dei raggi X. I raggi X possono avere energie che vanno dai 50 eV fino a 200 keV e vengono solitamente divisi in raggi X morbidi, a più bassa energia, e raggi X duri, nella regione a più alta energia. Quando un fotone X interagisce con un atomo la sua energia è in grado di superare l'energia di legame di un elettrone, trasferendolo nel continuo e lasciando quindi l'atomo ionizzato. L'energia in eccesso è trasferita al fotoelettrone sotto forma di energia cinetica. Questo processo prende il nome di effetto foto-elettrico ed è il fenomeno grazie al quale Einstein ottenne il premio Nobel.

Generalmente gli spettri di assorbimento X sono misurati ad energie molto prossime a quelle di legame, in modo da trarre informazioni sugli elettroni. Questo fa sì che l'andamento monotono del coefficiente di assorbimento sia interrotto bruscamente da discontinuità corrispondenti all'assorbimento del fotone da parte di un determinato elettrone, chiamate quindi soglie di assorbimento. L'assorbimento comporta l'eccitazione in uno stato non occupato che può essere sia uno stato di valenza che uno nel continuo. Nel secondo caso l'energia del fotone deve essere superiore al potenziale di ionizzazione. Quindi, una delle prime informazioni che si può ottenere dalla XAS è quella sugli stati non occupati. Visto che l'energia di legame per atomi differenti è unica, ciò rende la XAS una tecnica in grado di selezionare a piacimento (variando l'energia dei fotoni) l'elemento di interesse.

La figura 4.25 mostra la relazione tra la notazione degli stati elettronici in fisica atomica e la nomenclatura per le soglie nella spettroscopia X. Lo stato elettronico nel modello atomico è definito dal numero quantico principale  $n$ , il numero quantico angolare  $l$  e il numero quantico di spin  $s$ . La fotoionizzazione di un atomo con una transizione dell'elettrone dagli stati  $n = 1, 2, 3, \dots$  corrisponde, rispettivamente, alle soglie di assorbimento K, L, M,  $\dots$ . La soglia K è l'unica che mostra una sola caratteristica, questo perché per  $n = 1$ ,  $l = 0$ . Per la soglia L, invece,  $n = 2$  e quindi  $l = 0, 1$  che corrisponde agli

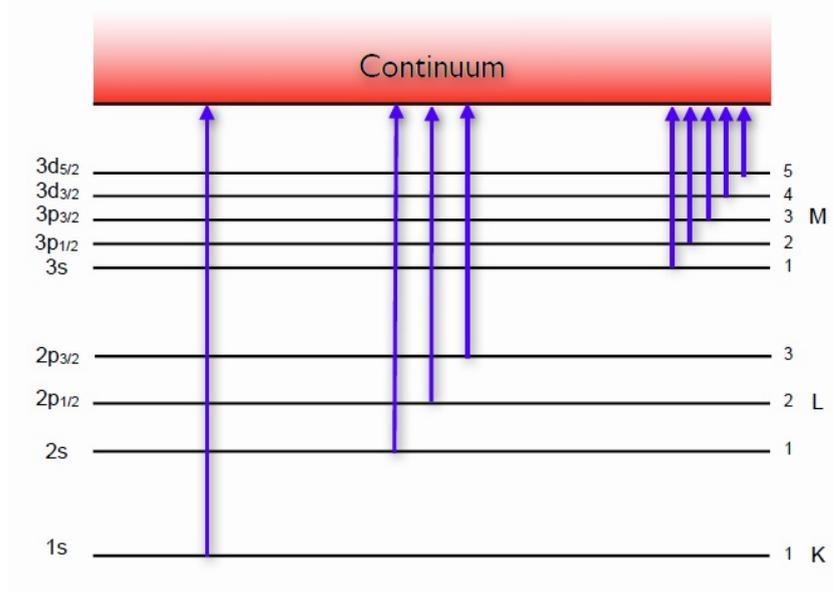


Figura 4.25: Schema dei livelli energetici con la notazione utilizzata in fisica atomica (sinistra) e nella XAS (destra).

orbitali  $2s$  e  $2p$ , mostrando quindi due caratteristiche. Non solo, nel caso del  $2p$  abbiamo uno splitting, dovuto all'interazione spin orbita, nel  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , risultando quindi in un'ulteriore caratteristica. Queste soglie vengono dette rispettivamente  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ .

Quando si analizzano sistemi più complessi come molecole o la materia condensata è possibile osservare ulteriori caratteristiche, nella regione immediatamente inferiore alla soglia di assorbimento, e modulazioni dell'intensità del coefficiente di assorbimento, nella regione a energie superiori. Questo andamento oscillatorio prende il nome di struttura fine di assorbimento di raggi X (XAFS). Queste caratteristiche, che sono uniche per ogni campione, danno informazioni sulla struttura elettronica e geometrica del materiale. Il profilo XAFS viene generalmente suddiviso in due regioni energetiche: quella che va da poco prima della soglia fino a circa 50 eV oltre viene detta *X-ray Absorption Near Edge Structures* (XANES) mentre quella che arriva fino a 100 eV è detta *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS). Anche se daremo una breve spiegazione dei fenomeni che generano le modulazioni e le informazioni ad esse associate per entrambe le regioni, nel nostro lavoro le uniche misure presenti saranno le XANES.

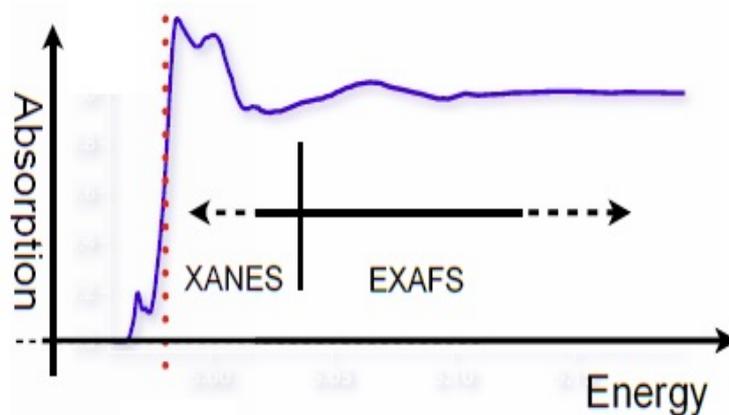


Figura 4.26: Rappresentazione di uno spettro XAS

#### 4.4.1 XANES

La regione XANES (vedi fig. 4.26) è la parte dello spettro a bassa energia che si estende da pochi eV prima a qualche decina di eV dopo la soglia di assorbimento. Sebbene sia molto complesso ottenere un'interpretazione quantitativa dei dati (perché non c'è una semplice descrizione analitica o fisica), si possono ottenere informazioni sulla struttura elettronica, sullo stato di ossidazione e sulla geometria locale attorno all'atomo assorbitore.

Per capire meglio cosa genera le caratteristiche dello spettro e le sue modulazioni, consideriamo da vicino cosa succede quando un atomo assorbe un fotone X. L'energia del fotone assorbito è utilizzata per estrarre un elettrone da un livello core dell'atomo. Se l'energia supera quella di ionizzazione dell'elettrone, quest'ultimo verrà espulso dall'atomo con l'energia in eccesso che verrà utilizzata come energia cinetica. L'elettrone espulso dall'atomo in questo modo viene detto fotoelettrone e viene generalmente descritto da un'onda sferica che si propaga a partire dall'atomo assorbitore. La lunghezza d'onda di questa onda sferica, cioè del fotoelettrone, può essere espressa con l'equazione di De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi}{k} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(\hbar - E_0)}} \quad (4.13)$$

e si può notare come sia inversamente proporzionale al momento lineare del fotoelettrone. Ciò significa che ovviamente maggiore è l'energia del fotone X assorbito, maggiore sarà la velocità del fotoelettrone e più corta la sua lunghezza d'onda. Ciò è importante da tenere a mente perché il fotoelettrone può interagire con gli atomi che circondano quello assorbitore ed essere ad

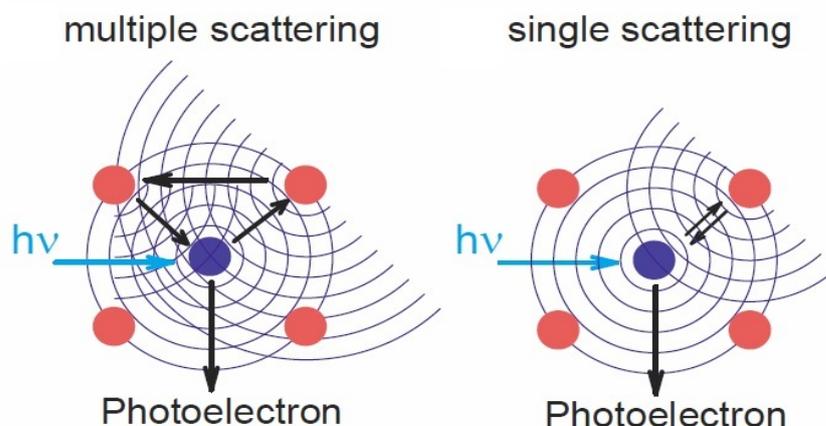


Figura 4.27: Rappresentazione di uno scattering multiplo a sx e di uno scattering singolo a dx

esempio retrodiffuso, generando un'ulteriore onda sferica che interagisce con quella iniziale. A seconda che l'elettrone venga retrodiffuso una sola volta o più volte si parla di scattering singolo o multiplo (figura 4.27). Per energie basse, molto vicine alla soglia (quindi quelle tipiche della regione XANES) anche l'energia cinetica del fotoelettrone è molto bassa e quindi esso può interagire più volte con gli atomi che lo circondano: la regione XANES è quindi dominata da effetti di scattering multiplo. Le onde sferiche così generate possono interagire tra di loro e a seconda della distanza interatomica e della lunghezza d'onda possono quindi interferire in modo costruttivo o distruttivo. Interferenze costruttive comportano un aumento del coefficiente di assorbimento, viceversa una diminuzione. Sono quindi questi effetti di interferenza che generano le modulazioni dello spettro. La frequenza delle oscillazioni dipende dalla distanza tra l'atomo assorbitore e quelli retrodiffusori: maggiore è la distanza più alta sarà la frequenza delle oscillazioni mentre la loro ampiezza dipende dal tipo di atomi retrodiffusori e dal loro numero. Queste modulazioni ci danno quindi informazioni sull'arrangiamento geometrico e in particolare la simmetria attorno all'atomo assorbitore[49].

Anche la soglia di fotoionizzazione è a sua volta sensibile alla geometria. Sono infatti determinanti nella formazione dello spettro i legami che l'atomo assorbitore ha con quelli che lo circondano, in quanto essi determinano la struttura degli elettroni di valenza, incluso lo stato di ossidazione dell'assorbitore e l'ibridizzazione degli orbitali tra gli atomi. Una variazione dello stato di ossidazione o di valenza comporta infatti un cambiamento dell'energia di legame (ad una maggior carica positiva sull'atomo, ad esempio, segue un

elettrone più legato e quindi un'energia di legame superiore) e quindi genera differenti caratteristiche spettrali in intensità e in energia, causando uno shift. Un ulteriore shift può essere causato dal fatto che il fotoelettrone, nell'allontanarsi, deve superare anche l'attrazione dello ione che rimane con un certo stato di ossidazione. La regione immediatamente successiva alla soglia è quindi influenzata fortemente dagli elettroni di valenza e dagli stati non occupati posti immediatamente sopra ad essi ma anche dagli scattering multipli di cui abbiamo parlato poco sopra. È per questo motivo che l'interpretazione degli spettri XANES non è per niente banale e ancora oggi comporta non pochi problemi. Il problema principale ricade nel fatto che si ha il bisogno di descrivere effetti a molti corpi a causa degli eventi di multiplo scattering causati dall'elevata ampiezza di diffusione dei fotoelettroni con bassa energia cinetica.

Un'ulteriore sfida si trova nell'interpretazione della regione immediatamente precedente alla soglia. Le caratteristiche pre-soglia danno informazioni sulla simmetria locale attorno all'atomo, in particolare, per confronto, è possibile notare che per materiali che esibiscono uno spettro XANES molto differente ma che condividono lo stesso gruppo di coordinazione, le caratteristiche pre-soglia sono molto simili [49]. A basse coordinazioni questa regione generalmente mostra un singolo picco molto intenso che poi diventa man mano meno intenso per poi dividersi in più picchi all'aumentare del numero di coordinazione. La regione pre-soglia può quindi essere utilizzata come impronta digitale di determinati ambienti di coordinazione di complessi differenti.

In generale, comunque, l'interpretazione degli spettri XANES è effettuata tramite confronto con composti simili o con spettri di riferimento noti in quanto, come abbiamo appena accennato, composti con strutture geometriche simili tendono a mostrare le stesse caratteristiche.

Infine è giusto far notare come gli spettri XANES delle soglie K sono molto differenti da quelli delle soglie  $L_{3,2}$ . Infatti le soglie K sondano gli stati non occupati  $p$  mentre quelle L gli stati  $s$  e  $d$ . Ad esempio le soglie L di un metallo di transizione sono molto sensibili alla composizione chimica in quanto vengono sondati gli stati di valenza  $d$  che sono quelli responsabili per le reazioni chimiche e i legami con gli atomi vicini. La regione pre-soglia K, invece, mostra una superiore sensibilità all'ambiente chimico attorno all'atomo ed è meglio caratterizzata anche a causa della minor interazione dell'elettrone trasferito con quelli di core rispetto alle soglie L dove invece queste interazioni danno vita alla divisione spin-orbita.

Nel nostro lavoro, a causa del particolare set-up sperimentale, ma anche perché di maggiore interesse per il tipo di studio condotto, avremo solo spettri delle soglie  $L_{3,2}$  di titanio e vanadio e della soglia K dell'ossigeno

### 4.4.2 EXAFS

La regione EXAFS è quella che va da circa 50 eV dopo la soglia di assorbimento fino a qualche centinaio di eV. L'andamento oscillatorio di questa regione è causato dagli eventi di scattering singolo del fotoelettrone ad alta energia con gli atomi limitrofi. All'aumentare dell'energia cinetica l'interazione con gli atomi diminuisce e quindi anche le modulazioni vengono attenuate fino a svenire. Al diminuire dell'energia cinetica, al contrario, queste interazioni aumentano fino a che la regione EXAFS si sovrappone a quella XANES dove dominano gli eventi di scattering multiplo.

Per estrarre informazioni dallo spettro EXAFS generalmente si procede sottraendo il background associato alla fotoionizzazione diretta in modo da estrarre una funzione delle modulazioni. L'analisi è poi fatta effettuando una semplice trasformazione di Fourier che diventa possibile nel momento in cui gli eventi di scattering multiplo si considerano trascurabili.

Dallo spettro EXAFS è così possibile conoscere la posizione degli atomi che circondano quello assorbitore ed estrarre così informazioni sulla geometria locale, simmetrie e legami chimici. Visto che atomi posti alla stessa distanza dall'assorbitore contribuiscono in modo additivo, l'ampiezza del segnale EXAFS di una data shell di coordinazione è proporzionale al suo numero di coordinazione. In più è possibile stimare anche la distanza media interatomica. L'informazione non necessita di ordine a lungo raggio, come avviene invece per le diffrazioni di raggi X, ciò significa che grazie alla EXAFS è possibile estrarre informazioni strutturali anche di composti amorfi.

### 4.4.3 Spettroscopia di assorbimento di raggi X risolta in tempo (TR-XAS)

Un tipico apparato per spettroscopie di assorbimento di raggi X risolte in tempo consiste in un laser, di lunghezza d'onda tale da poter eccitare otticamente il campione, e un impulso X fatto incidere in un istante di tempo immediatamente successivo a quello del laser per poter andare a sondare la struttura degli stati eccitati e quindi le dinamiche di rilassamento dei portatori di carica. L'informazione che ci interessa quando parliamo di assorbimento X risolto in tempo è data dal segnale transiente  $\Delta A$  che si ottiene, ad un dato ritardo temporale tra laser e impulso x, facendo la differenza tra gli spettri di assorbimento X del campione appena eccitato dal laser,  $A^*(E, t)$ , e di quello non eccitato,  $A(E, t)$ . Tale segnale transiente è dipendente dal tempo a causa del decadimento degli stati eccitati:

$$\Delta A(E, t) = A^*(E, t) - A(E, t) \quad (4.14)$$

Tale spettro transiente, detto anche spettro di differenza, può essere ottenuto sia misurando in trasmissione che in fluorescenza. Nel nostro caso sono state utilizzate misure in fluorescenza e quindi il segnale transiente è dato da

$$\Delta A^F(E, t) = \frac{I_F^*(E, t) - I_F(E)}{I_0(E)} \quad (4.15)$$

dove  $I_F^*(E, t)$  e  $I_F(E)$  rappresentano la fluorescenza del campione eccitato e non, e  $I_0$  il flusso incidente. Visto che il laser generalmente non è in grado di eccitare il 100% del campione, lo spettro TR contiene una combinazione lineare delle specie eccitate e di quelle nello stato fondamentale. Per poter estrarre l'informazione relativa agli stati eccitati bisogna quindi sapere la frazione di specie eccitate nel volume del campione che è data dalla *excitation yield*,  $f(t)$ . La relazione tra lo spettro transiente e gli spettri di assorbimento normalizzati del campione eccitato,  $\mu^*(E)$  e non,  $\mu(E)$ , data da:

$$\Delta A_{norm}(E, t) = f(t) - (\mu_{norm}^*(E) - \mu_{norm}(E)) \quad (4.16)$$

L'*excitation yield* può essere stimato considerando che dipende da molti parametri generalmente noti in questo tipo di esperimenti come il numero di fotoni del laser  $N_{ph}$ , la concentrazione del campione  $c$ , il suo spessore  $d$  e il coefficiente di assorbimento molare  $\epsilon$ . La porzione di volume del campione irradiata è invece data da  $v = d \cdot \pi \cdot r^2$ , dove  $r$  rappresenta il raggio dello spot del laser sul campione.

$$f = \frac{N_{ph}}{v \cdot c \cdot N_A} \cdot (1 - 10^{(-\epsilon \cdot c \cdot d)}) \quad (4.17)$$

Lo spettro transiente può contenere una gran quantità di informazioni relative alle proprietà geometriche ed elettroniche dello stato eccitato del sistema quindi la più grande sfida sta nel riuscire ad interpretare queste informazioni. Gli approcci adottati sono molteplici quindi introdurrò brevemente i principali. Il primo è l'approccio convenzionale che consiste nell'estrarre le informazioni geometriche dello stato eccitato fittando lo spettro EXAFS nello spazio delle  $k$ . Lo stato eccitato può essere costruito utilizzando l'eq (5.4):

$$\mu_{norm}^*(E) = \frac{\Delta A_{norm}(E, t)}{f(t)} + \mu_{norm}(E) \quad (4.18)$$

La sfida maggiore di questo tipo di approccio è riuscire a stimare con sufficiente precisione l'*excitation yield*, cosa non sempre possibile.

Un altro approccio consiste invece nel servirsi di programmi teorici per simulare l'intero spettro. La simulazione dello stato fondamentale generalmente è in accordo con i dati sperimentali e fornisce molte informazioni

riguardo lo stato non eccitato. La simulazione dello stato eccitato avviene partendo da quello, ormai ben ottimizzato, per lo stato fondamentale modificandolo cercando di simulare gli effetti dell'eccitazione. Si vanno poi a vedere eventuali concordanze tra questo e lo spettro transiente sperimentale. Questo approccio ha senso solo se è possibile modellare molto bene lo stato fondamentale.

Il terzo e ultimo approccio, utilizzato negli esperimenti TR da Rittmann-Frank et al. [49], consiste nel modellare lo spettro transiente partendo da un template sperimentale. Questo template viene individuato cercando di predire le eventuali modifiche geometriche ed elettroniche che possono avvenire nella specie interessata in seguito all'eccitazione. Ad esempio, se a seguito dell'eccitazione avviene un cambio dello stato di ossidazione, come template potrebbe essere preso un complesso esistente che ha quello stato di ossidazione. Una volta scelto il template adatto, si costruisce uno spettro transiente ipotetico andando a sottrarre dallo spettro della specie scelta come template quello dello stato fondamentale del materiale studiato. In questo modo, andando a confrontare questo spettro, che prende il nome di differenza statica, e quello transiente sperimentale, ogni caratteristica coincidente può essere subito considerata come generata dall'effetto di eccitazione. In più con questo metodo si può stimare l'*excitation yield* prendendolo come fattore di scala tra la differenza statica e il reale spettro transiente sperimentale.

## 4.5 Apparato sperimentale

### 4.5.1 Funzionamento di un sincrotrone

Per ottenere spettri di spettroscopia di assorbimento di raggi X si ha bisogno di una sorgente ad alta intensità e con spettro di emissione continuo. La sorgente di raggi X ideale in questo caso è la radiazione di sincrotrone che viene generata in particolari anelli di accumulazione di elettroni. Il termine luce di sincrotrone identifica la radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche che si muovono con velocità relativistiche lungo una traiettoria curva. A differenza di altre sorgenti come quelle utilizzate nei diffrattometri questa permette la produzione di raggi X molto più intensi e su un elevato range di energie. Lo svantaggio principale è che i sincrotroni hanno un costo e un ingombro molto elevato oltre ad una possibilità di accesso limitata.

Un tipico sincrotrone è schematizzato in fig. 4.26. Nell'immagine, (1) rappresenta un acceleratore lineare di particelle, detto *linac*. Gli elettroni vengono prodotti tramite emissione termoionica riscaldando un catodo in una cosiddetta *electron gun*, e poi accelerati nel *linac* fino ad un'energia ci-

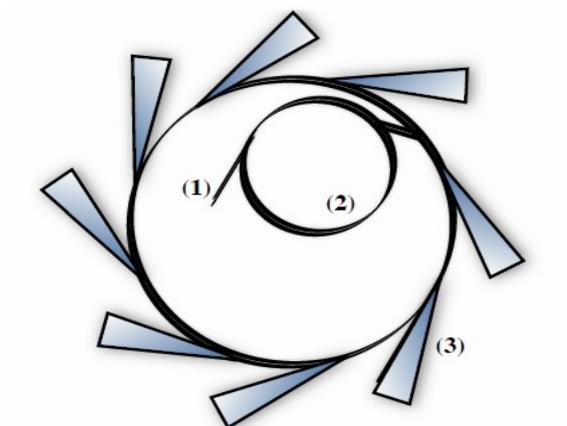


Figura 4.28: Rappresentazione schematica di un sincrotrone

netica di circa 100 MeV. Gli elettroni vengono poi iniettati in un *booster ring*, una sorta di sincrotrone più piccolo che ha il compito di accelerare ulteriormente le particelle per portarle all'energia finale e poi iniettarle nello *storage ring*, l'anello di accumulazione principale. Nel *booster ring* gli elettroni sono forzati ad avere una traiettoria circolare facendoli passare più volte attraverso delle cavità a microonde. In queste cavità il fascio di elettroni non è più continuo ma viene diviso in gruppi, detti *bunches*, che hanno solitamente una durata di qualche picosecondo e sono distanziati tra loro di un paio di nanosecondi. Raggiunta l'energia desiderata, gli elettroni sono quindi iniettati nello *storage ring* a cui sono collegate tangenzialmente le cosiddette linee di luce, o *beamlines*, dove vengono raccolti gli impulsi generati. Le *beamline*, sono generalmente costruite tangenzialmente ai bending magnets. La parte più vicina allo *storage ring*, detta *front end*, è fatta in modo da separare il vuoto dell'anello da quello della *beamline* e possiede uno *shutter* per isolare la radiazione, se necessario. Subito dopo il *front end* si trova un monocromatore che permette di scegliere la lunghezza d'onda desiderata e ottiche foceggianti per indirizzare il fascio verso la parte finale in cui sono presenti tutte le attrezzature di analisi dove operano i ricercatori.

La generazione di radiazione X in un sincrotrone avviene tramite l'accelerazione a velocità relativistiche di particelle cariche, generalmente elettroni, da parte di potenti campi magnetici. Accelerando infatti una particella tramite un campo elettrico o magnetico, questa emette radiazione uniforme perpendicolare all'accelerazione, nel caso di basse velocità, che diventa altamente collimata e tangente alla traiettoria, nel caso di velocità relativistiche.

In un sincrotrone gli elettroni sono costantemente accelerati e costretti in

una traiettoria curva in modo tale che emettano in continuazione.

Per migliorare la monocromaticità e l'intensità della radiazione emessa, l'anello di sincrotrone dispone di determinati dispositivi, detti ondulatori, che forzano gli elettroni a curvare più volte, applicando in modo alternato differenti campi magnetici, in modo da dar loro una traiettoria ondulata e aumentando così l'intensità emessa. In più gli ondulatori sono spesso costruiti in modo che gli impulsi emessi interferiscano in modo costruttivo così da aumentarne la monocromaticità.

Per mantenere gli elettroni nella traiettoria curva dell'anello di accumulazione, vengono utilizzati invece particolari magneti detti magneti curvanti (*bending magnets*).

Visto che ogni volta che gli elettroni passano attraverso uno di questi dispositivi la loro energia diminuisce, in alcuni punti dell'anello sono presenti dei risonatori a microonde che riaccelerano gli elettroni alla loro energia massima. Tutti gli elettroni che entrano nella cavità risonante con la stessa fase vengono accelerati allo stesso modo. Gli elettroni che hanno una fase leggermente diversa vengono più o meno accelerati preservando così la tipica struttura a bunch. In aggiunta a questi dispositivi, ne sono presenti molti altri di minori che comunque hanno un'importanza vitale nel mantenere un fascio collimato e la tipica struttura a bunch. I magneti quadrupolari, ad esempio, focalizzano i bunch di elettroni perpendicolarmente alla direzione di volo compensando la repulsione coulombiana tra gli elettroni. Effetti di aberrazione cromatica sono invece corretti tramite l'uso di magneti sestupolari.

### 4.5.2 Sincrotrone ELETTRA di Trieste

Le misure XANES e TR-XAS sono state effettuate alla *beamline* BACH del sincrotrone ELETTRA di Trieste. Questo paragrafo descrive le proprietà del sincrotrone in questione il particolare set-up creato ad-hoc nella *beamline* BACH per misure di spettroscopia transiente.

ELETTRA è un sincrotrone di terza generazione in funzione dall'ottobre del 1993. È l'unico sincrotrone al mondo ad operare a due energie differenti: 2 GeV e 2,4 GeV.

Dalla prima messa in funzione ha subito due grossi aggiornamenti: dal 1993 al 2007 il sincrotrone operava nella cosiddetta *ramping mode*, non esisteva cioè un *booster* ma gli elettroni venivano iniettati all'energia di 1 GeV direttamente dal *linac* nell'anello principale dove poi venivano accelerati fino alle energie di 2 o 2,4 GeV. In questo periodo il sincrotrone operava in *decay mode*, nel senso che era contemplato il fatto che la corrente potesse calare

fino ad un determinato valore prima di iniettare nuovamente elettroni, cosa che avveniva una volta al giorno.

Nel 2007 venne costruito il *booster*, un semplice sincrotrone di 119 m di diametro, in modo da portare gli elettroni direttamente all'energia massima prima di iniettarli nell'anello ad una frequenza di 3 Hz.

Nel 2010, infine, il sincrotrone è passato ad operare nella cosiddetta *top up mode*, dove gli elettroni vengono continuamente iniettati, ad intervalli di qualche minuto, per mantenere la corrente sempre allo stesso livello. Nel sincrotrone è quindi presente una corrente costante di 310 mA (con una variazione del 3‰) quando opera a 2 GeV (top up effettuato ogni 6 min) e di 150 mA (con una variazione del 7‰) quando opera a 2.4 GeV (top up effettuato ogni 20 min).

ELETTRA è in funzione 24h su 24 e 7 giorni su 7 con brevi periodi di stop generalmente dedicati alla manutenzione. E' capace di generare un fascio di fotoni che possono avere energie comprese tra qualche eV e svariate decine di KeV con una brillantezza spettrale di  $10^{19}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0.1%bw. Tale brillantezza è ottenuta grazie alle ridotte dimensioni trasverse e divergenza del fascio di elettroni. Un altro parametro importante è l'emittanza definita come l'area occupata dal fascio nello spazio delle fasi. Per ottenere una piccola emittanza il fascio è fortemente focalizzato dai magneti quadrupolari. In più i magneti curvanti hanno possiedono un gradiente in modo da focalizzare ulteriormente il fascio. Quando si utilizzano magneti focalizzatori molto potenti si può riscontrare dell'aberrazione cromatica. Se non corretto questo effetto può limitare la corrente a qualche mA. Per correggere questo problema vengono quindi utilizzati magneti sestupoli in quelle zone dell'anello dove elettroni con differenti energie hanno traiettorie diverse (dette regioni di dispersione).

L'energia che viene persa dagli elettroni emettendo radiazione di sincro-

Energia del fascio	2.0 GeV	2.4 GeV
Corrente	310 mA	140mA
Modo di operazione	<i>top up mode</i>	
Frequenza RF	500 MHz	
Circonferenza	259.2 m	
Pattern di riempimento	treno di 432 bunch	
Distanza tra bunch	2 ns	
Dark gap	43 ns	

Tabella 4.4: Parametri del sincrotrone ELETTRA

trone viene compensata da cavità a radio frequenza. Di queste ne sono presenti quattro, poste nelle regioni di dispersione. Le cavità, che operano ad una frequenza di 500 MHz, producono un fascio composto da bunch perché solo gli elettroni che arrivano in un determinato istante vengono accelerati mentre gli altri vengono perduti. Il numero massimo di bunch che possono essere prodotti è 432 e il sistema è molto versatile nella scelta del modo in cui riempire l'anello: quello più utilizzato è quello di riempire il 95% della circonferenza dell'anello con più bunch di una larghezza di circa 60 ps, separati l'un l'altro da 2 ns con una repetition rate totale di 1,157 Mhz e con un dark gap in cui son presenti circa 30 bunch a intensità estremamente ridotta.

### **Beamline BACH**

Le nostre misure sono state effettuate nell'arco di un beamtime di una settimana alla beamline BACH del sincrotrone ELETTRA. BACH opera nel range di energia dei fotoni che va dall'UV ai raggi X morbidi (36-1600 eV). Fornisce un fascio con elevata brillantezza e intensità e anche la possibilità di controllare il tipo di polarizzazione della luce (lineare verticale, lineare orizzontale, circolare ed ellittica) e di avere un'elevata risoluzione energetica (il potere risolutivo supera i 10000) e temporale (30 ps in assorbimento e 300 ms in fotoemissione). La camera dei campioni è tenuta costantemente in ultra-alto vuoto (UHV) e fornisce la possibilità di utilizzare sia campi magnetici che temperature variabili. In questa beamline sono presente due sezioni: nella sezione A è possibile fare esperimenti con utilizzo di più tipo di spettroscopie come XAS, fotoemissione (UPS/XPS), XES e, con l'utilizzo di un laser, di TR-XAS, ed è infatti la sezione da noi utilizzata. È poi presente anche una sezione B, dedicata in particolare ad esperimenti di dicroismo magnetico circolare (XMCD).

### **Configurazione TR**

Con lo scopo di studiare le dinamiche di rilassamento dei portatori a seguito di un eccitazione ottica, la beamline BACH era attrezzata con un innovativo set-up per misure di stati transienti [50]. Questo tipo di misura è in grado di sondare cosa succede subito dopo un'eccitazione, anche di pochi fs, eccitando con un laser e poi usando i raggi X come sonda. Per questo gli esperimenti TR di solito necessitano di radiazione di sincrotrone o di free electron lasers. Utilizzando la struttura a tempo dei sincrotroni la risoluzione di tali esperimenti dipende dalla larghezza dei bunch ed è quindi di qualche decina di ps. Solitamente però gli esperimenti TR convenzionali necessitano che i sincrotroni abbiano dedicate tecniche di riempimento, ad esempio a singolo

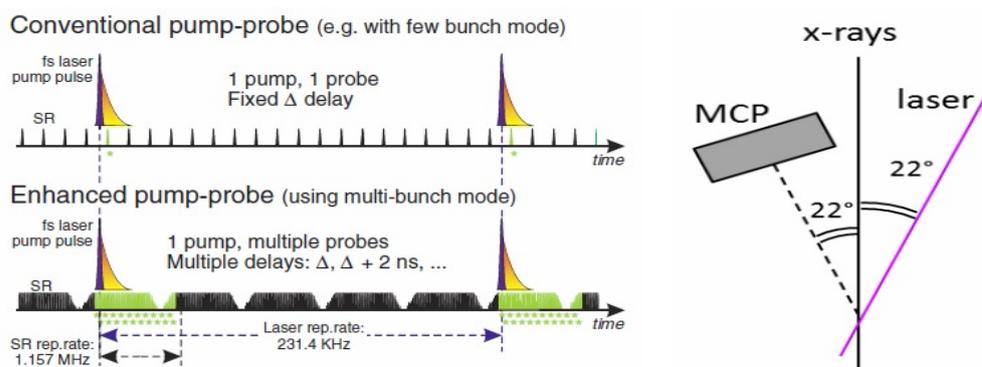


Figura 4.29: A sinistra: Confronto tra il funzionamento di un set-up convenzionale e quello utilizzato in questo lavoro. A destra: Configurazione sperimentale [50].

bunch o bunch ibrido mentre la maggior parte, come ELETTRA, operano con riempimento a multi-bunch.

Per superare questa difficoltà ed anzi sfruttare questa caratteristica, alla beamline BACH è stato messo a punto un particolare set-up. L'immagine 4.29 schematizza le differenze tra questo e uno convenzionale.

In un esperimento laser-pump SR-probe convenzionale un impulso laser eccita uno stato transiente mentre un singolo impulso X, con un ritardo di tempo fissato rispetto al laser, va a sondare i singoli stati di non-equilibrio.

Nel nostro caso, invece, i multipli impulsi X del sincrotrone possono permettere di andare a sondare i vari stati transienti ed avere quindi un'idea dei processi di rilassamento. In più, il metodo di rilevamento dei fotoni utilizzato per rivelare l'emissione di fluorescenza permette di sfruttare completamente la *repetition rate* di 500 MHz del flusso di fotoni disponibile al sincrotrone e riuscire quindi ad avere una "fotografia" dei vari momenti dell'evoluzione dinamica.

I campioni vengono posizionati in una camera ad ultra-alto vuoto, la stessa in cui vengono effettuate le misure statiche, e fissati ad un manipolatore che può essere ruotato e mosso in tutte e tre le direzioni manualmente. L'impulso laser entra nella camera attraverso una finestra al quarzo ad un angolo di 22° rispetto al fascio di fotoni X. L'emissione in fluorescenza viene individuata da parte di un rivelatore *micro-channel plate* (MCP) ultraveloce, posto sempre a 22° rispetto al fascio X (img. 4.29).

La sorgente laser amplificata opera con una repetition rate variabile tra i 200 kHz e i 250 kHz ed emette impulsi di 100 fs con una fluensa di circa 0,25  $mJ/cm^2$ . La lunghezza d'onda fondamentale è di 800 nm che può scendere

fino a 400 nm utilizzando la seconda armonica. Il laser dal punto dove viene generato viene portato in camera attraverso un complesso sistema di specchi e viene focalizzato sul campione grazie ad una lente focalizzatrice di 50 mm. Gli impulsi laser sono quindi accuratamente sincronizzati con i bunch del sincrotrone in modo tale che il ritardo relativo sia mantenuto costante durante la finestra di acquisizione. Tale sincronizzazione è ottenuta sfruttando l'orologio della radio frequenza di ELETTRA che determina la struttura temporale di tutta la radiazione generata al sincrotrone e avviene tramite l'utilizzo di un'unità di sincronizzazione che stabilizza la fase della sorgente laser bloccando gli oscillatori del laser all'orologio master con un'imprecisione massima  $< 2$  ps.

Menzione particolare va fatta per il sistema di rivelazione e di acquisizione dei dati. Il processo di acquisizione è schematizzato in fig. 4.30. Si sceglie una finestra di acquisizione che campiona gli stati transienti e che si ripete seguendo la repetition rate del laser. All'interno di questa finestra sono selezionati un certo numero di bunch che vanno a sondare gli stati ogni 2 ns. Attraverso uno shift temporale del laser è possibile anche andare a sondare il comportamento temporale con un step inferiore ai 2 ns. Gli impulsi prima del laser vengono usati come riferimento mentre il *dark gap* è di solito usato per misurare il livello di rumore del rivelatore. L'informazione è ottenuta contando i fotoni dell'emissione di fluorescenza dei raggi X. Visto che il tempo di vita delle lacune di core eccitate è di pochi fs, mentre i bunch hanno una spaziatura temporale di 2 ns, le strutture temporali dell'emissione di fluorescenza e del treno di sonde X coincidono. Per questo il segnale

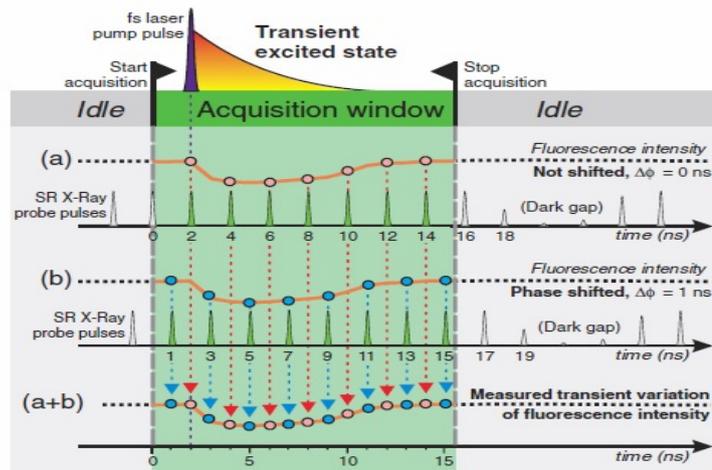


Figura 4.30: Schema del processo di acquisizione [50].

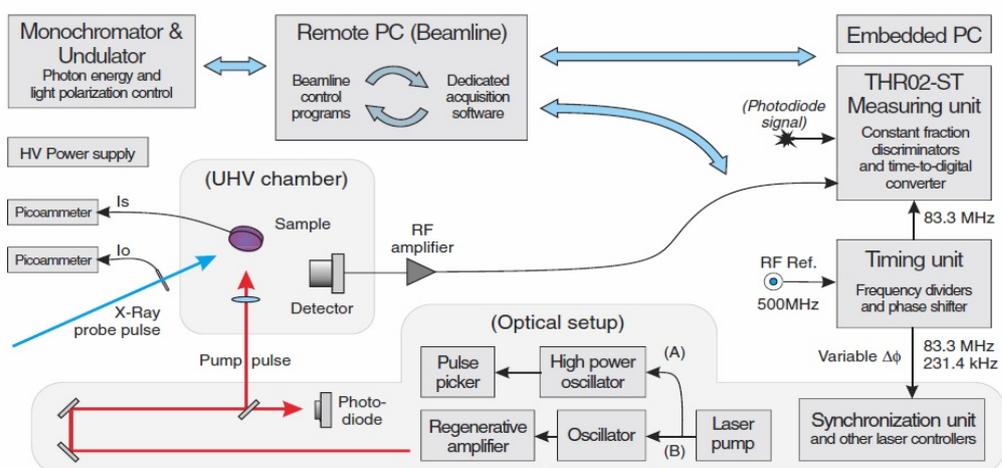


Figura 4.31: Schema del sistema di rilevamento e acquisizione [50].

FY misurato dà un'informazione temporalmente non distorta delle proprietà dinamiche degli stati transienti. In più, visto che i fotoni di fluorescenza sono eventi rari se comparati alle diseccitazioni non radiative, il segnale FY non satura la risposta elettronica del rivelatore. Il rate di rivelazione totale è quindi limitato dal solo limite massimo del rivelatore che è estremamente elevato ed equivale a  $5 \times 10^6$  conteggi/s mentre l'intenso flusso di fotoni garantisce una statistica di conteggio molto alta (numero di fotoni rivelati per secondo). Quindi la combinazione di questa strategia di acquisizione con l'utilizzo di un MCP ultraveloce, garantisce un sistema di acquisizione che è abbastanza veloce da poter isolare i singoli impulsi X derivanti dai bunch mantenendo una risposta lineare attraverso l'intero range del flusso X. Uno schema del sistema di rivelazione e acquisizione è mostrato in fig. 4.31. Il sistema di rivelazione può essere diviso semplicemente nel dispositivo di misura THR02-ST e nell'unità temporale (*timing unit*). L'unità THR02-ST è basata su un convertitore tempo-digitale (TDC). Dopo l'individuazione di un primo segnale che fa da "grilletto", l'unità di misurazione comincia a registrare il tempo di arrivo di tutti gli eventi rivelati durante una finestra temporale di acquisizione regolabile (solitamente corrisponde a un periodo di rivoluzione totale del sincrotrone, 864 ns).

L'unità temporale è invece formata da due divisori di frequenza e da uno spostatore di fase (*phase shifter*). Partendo quindi dai circa 500 MHz dell'orologio master dello storage ring, attraverso i divisori di frequenza, è possibile bloccare il laser ad una repetition rate di 231,4 kHz con un ritardo di fase stabile rispetto al bunch selezionato e modificabile tramite il *phase*

*shifter*. Utilizzando l'unità temporale, attraverso il *phase shifter*, e reiterando le misure ad ogni shift, è quindi possibile ottenere spettri di TR-XAS non solo con passi di 2 ns dettati dal ritardo tra bunch ma anche con passi di 100 ps e anche meno.

### 4.5.3 Risultati

Le misure di spettroscopia di assorbimento di raggi X sono state effettuate al sincrotrone ELETTRA di Trieste su una selezione di quelli che abbiamo ritenuto i migliori tra i nostri campioni, cioè il Ti-V\_54 trattato 400° C e l'*as prepared* per confronto, e su dei film sottili di TiO<sub>2</sub> con drogaggio di V cresciuti su uno strato di ossido di indio-stagno (ITO) all'Università di Trento tramite sputtering, uno trattato a 400° C e denominato *c3*, l'altro *as prepared* denominato *a4*.

Di seguito si propongono inizialmente i risultati delle misure statiche effettuate sulle soglie  $L_{3,2}$  di Ti e V e K dell'O e infine una selezione delle misure time-resolved effettuate sulle soglie  $L_3$  del Ti e K dell'O.

### 4.5.4 Misure statiche - XANES

#### Soglie $L_{2,3}$ del Titanio

Gli spettri relativi alle soglie L del Ti forniscono informazioni dettagliate riguardo la configurazione locale di legame del Ti e gli effetti intra-atomici a medio raggio [51]. Come è possibile notare dall'img 4.32 tali spettri consistono in 2 set di picchi, corrispondenti alle soglie  $L_3$  e  $L_2$ , separati da circa 5 eV. Essi corrispondono, rispettivamente, alle transizioni dagli stati  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  allo stato eccitato 3d degli atomi di Ti. I picchi  $L_2$  sono mediamente più larghi a causa del minor tempo di vita dello stato eccitato a causa del fatto che esso può diseccitare allo stato  $2p_{3/2}$  tramite un processo Auger. Visto che il campo cristallino induce uno split nei livelli  $t_{2g}$  e  $e_g$  ogni set L presenta due contributi denominati C3 e D3 e C2 e D2, rispettivamente. In più, l'effetto Jahn-Teller, causato dalla distorsione rispetto alla simmetria  $O_h$  da parte dei siti di Ti, rimuove la degenerazione dei livelli  $t_{2g}$  e  $e_g$  causando la formazione di ulteriori picchi, E3 e E2, oltre a due picchi primi della soglia  $L_3$ . La differenza nelle intensità relative dei picchi D e E indicano distorsioni differenti dalla simmetria ottaedrica e ciò ci permette di distinguere tra le fasi anatasio e rutilo [51]. In più i picchi C2 e C3 nel caso dell'anatase sembrano shiftati a energie più alte rispetto al rutilo, ciò probabilmente dovuto alla differenza in band gap delle due fasi [52].

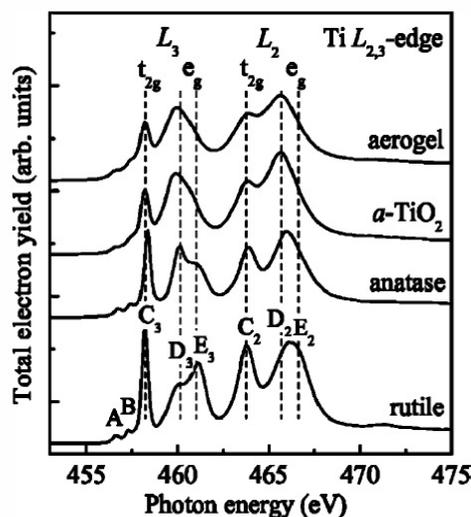


Figura 4.32: Spettro XANES delle soglie  $L_{2,3}$  del Ti.

Riportiamo quindi gli spettri XAS delle soglie  $L_{3,2}$  del titanio acquisiti sia in *Total Electron Yield* (TEY) (ottenuto misurando la corrente nel porta campioni normalizzata per la corrente del fascio X in ingresso) che in *Total Fluorescence Yield* (TFY) (ottenuto dai fotoni di fluorescenza) per i campioni di Bologna e per quelli di Trento.

Prima di tutto si può notare che i campioni trattati hanno caratteristiche molto più definite e intense rispetto a quelle dei campioni AP. Ciò vale sia per quelli di Bologna che per quelli di Trento. In più lo "sharpening" dei picchi è molto più evidente negli spettri ottenuti in TEY rispetto a quelli ottenuti in TFY. Ciò vale anche per i campioni amorfi, e in maniera più evidente

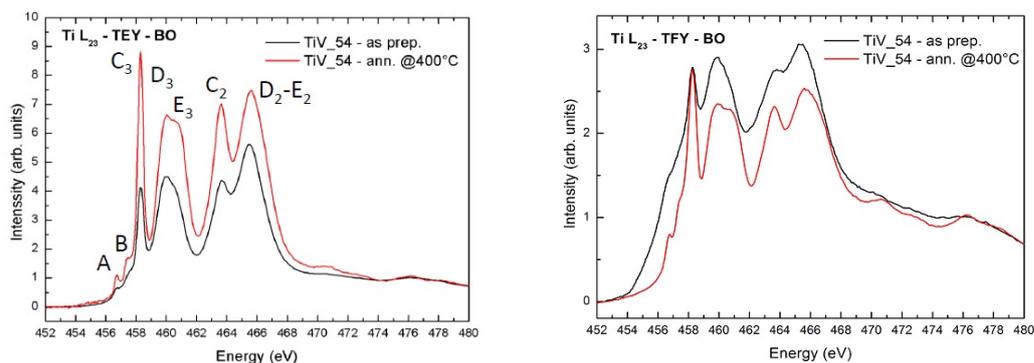


Figura 4.33: TEY e TFY per la soglia Ti  $L_{3,2}$  dei campioni Ti-V\_54 trattato a 400° e AP di Bologna.

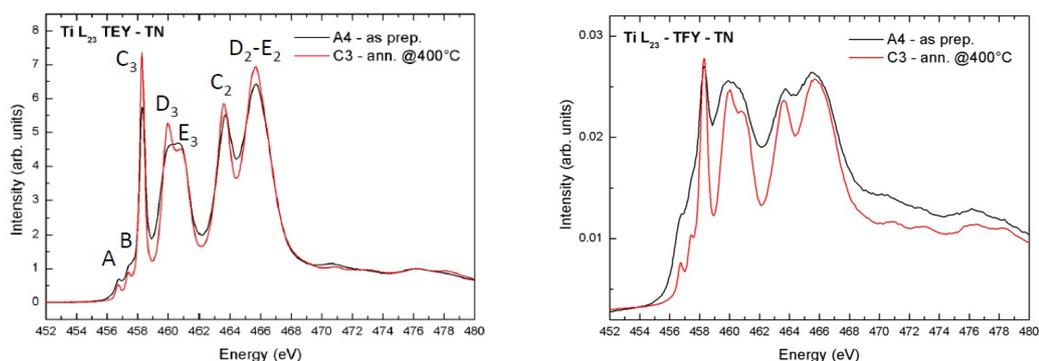


Figura 4.34: TEY e TFY per la soglia  $Ti L_{3,2}$  dei campioni A4 e C3 di Trento.

per quelli di Trento, dove è possibile notare che i picchi sono maggiormente definiti e separati negli spettri TEY. Considerando che la TEY è molto più sensibile alla superficie (5-10 nm) rispetto alla TFY che invece va a sondare il campione più in profondità (>50 nm), questa differenza potrebbe testimoniare il fatto che gli strati più superficiali dei campioni potrebbero essere più ordinati rispetto alla zona bulk.

Un altro effetto facilmente osservabile, confrontando gli spettri dei campioni trattati rispetto a quelli amorfi, è che nel primo caso il picco D3 risulta essere più alto rispetto al picco C3. Questo ci dà la conferma, per confronto con l'immagine, della presenza della fase anatasio. Questa differenza è più prominente nel caso dei campioni di Trento in cui probabilmente la fase anatasio è quella dominante.

Nei campioni di Bologna questa differenza, anche se presente, è minima stando ad indicare la presenza della fase rutilo nel quale invece il rapporto di intensità dei picchi è inverso. Questo risultato è perfettamente in accordo con le informazioni che abbiamo ottenuto tramite XRD.

### Soglie K dell'ossigeno e $L_{2,3}$ del vanadio

Gli spettri della soglia K dell'ossigeno riflettono la densità degli stati elettronici non occupati di tipo 2p [51]. Visto che gli orbitali 2p dell'ossigeno sono ibridizzati con quelli 3d e 4sp del titanio, tali spettri forniscono informazioni anche su questi stati. Lo spettro può essere suddiviso in due regioni energetiche: la prima regione, compresa tra 530 e 535 eV, è associata alle transizioni verso la banda  $O(2p)-Ti(3d)$ . Anche qui, lo split dovuto al campo cristallino è ben visibile in due picchi denominati  $C_O$  e  $E_O$  corrispondenti, rispettivamente, ai livelli  $t_{2g}$  e  $e_g$ . La seconda regione, ad energie più alte, corrisponde alle transizioni verso lo stato 2p di antilegame dell'ossigeno e verso la ban-

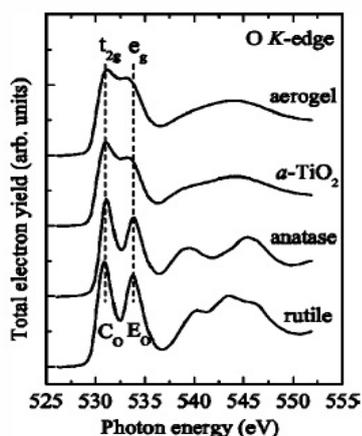


Figura 4.35: Spettro XANES della soglia K dell'O.

da O(2p)-Ti(4sp) [51]. Osservando l'immagine è possibile notare un leggero shift del picco C ad energie maggiori nel caso dell'anatasio rispetto al rutile dovuto probabilmente al maggior band gap del primo rispetto al secondo.

Le soglie  $L_{3,2}$  del vanadio, come nel caso del titanio, vanno ad indagare le transizioni dagli stati  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  al 3d. In più, osservando l'immagine, si può notare che i picchi possono subire uno shift al variare dallo stato di ossidazione. Tale shift prende il nome di shift chimico.

Vengono quindi riportati gli spettri XAS della soglia K dell'ossigeno e delle soglie  $L_{3,2}$  del vanadio sia in TEY che in TFY per i campioni di Bologna e per quelli di Trento.

Anche in questo caso si nota come gli spettri relativi ai campioni trattati abbiano picchi molto più definiti rispetto a quelli dei campioni amorfi. Questa

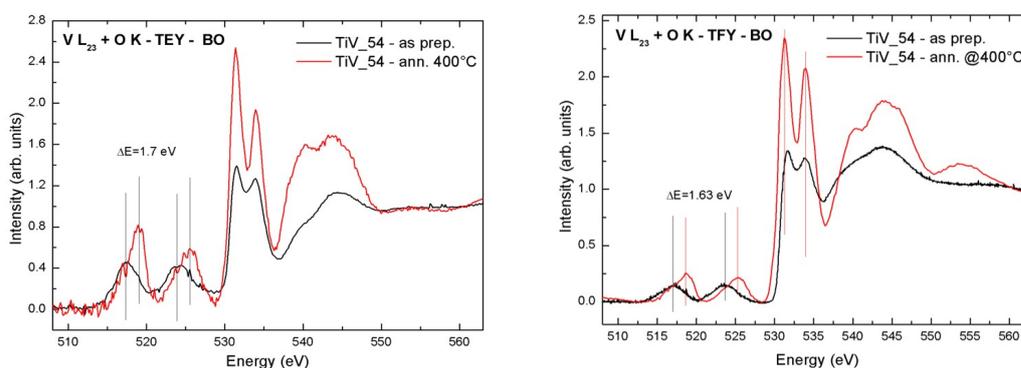


Figura 4.36: TEY e TFY per le soglie O K e V  $L_{3,2}$  dei campioni Ti-V\_54 trattato a 400° e AP di Bologna.

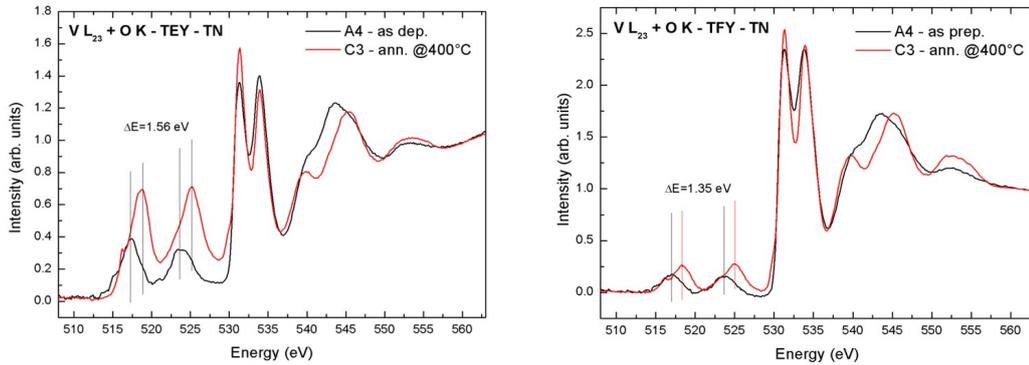


Figura 4.37: TEY e TFY per le soglie O K e V  $L_{3,2}$  dei campioni A4 e C3 di Trento.

differenza è più marcata nei campioni di Bologna mentre il campione as prepared di Trento sembra già mostrare un certo ordine.

A seguito del trattamento è ben visibile poi uno shift verso alte energie dei due picchi relativi al vanadio, di 1,7 eV per i campioni Bologna e di 1,5 eV per quelli di Trento. Come accennato sopra, questo shift è dovuto ad una variazione dello stato di ossidazione e in particolare ciò può essere dovuto ad un passaggio dello stato di valenza degli ioni V da  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$  [53]. Questo cambio di valenza può essere correlato all'inclusione degli atomi di V nella struttura cristallina del  $TiO_2$ .

Confrontando il rapporto tra i picchi relativi alle soglie L del vanadio e quelli relativi alla soglia K dell'ossigeno è possibile notare come questo sia molto più alto nel caso degli spettri ottenuti in TEY, rispetto a quelli ottenuti in TFY. Ciò potrebbe indicare una maggior presenza degli atomi di V sulla superficie. Tuttavia, gli spettri in TFY dovrebbero essere corretti eliminando l'effetto di auto assorbimento se si vogliono avere informazioni affidabili dal punto di vista quantitativo.

Infine, per confronto con l'immagine 4.35, è possibile notare come il trattamento porti alla formazione delle caratteristiche tipiche delle fasi cristalline della titania nella regione compresa tra 540 e 545 eV. In particolare, nei campioni di Trento è riconoscibile la tipica forma presente negli spettri dell'anatasio mentre in quelli di Bologna richiamano maggiormente la forma relativa agli spettri di rutilo.

#### 4.5.5 Misure Time-Resolved

La configurazione utilizzata è stata spiegata in dettaglio nel paragrafo 4.5.2.

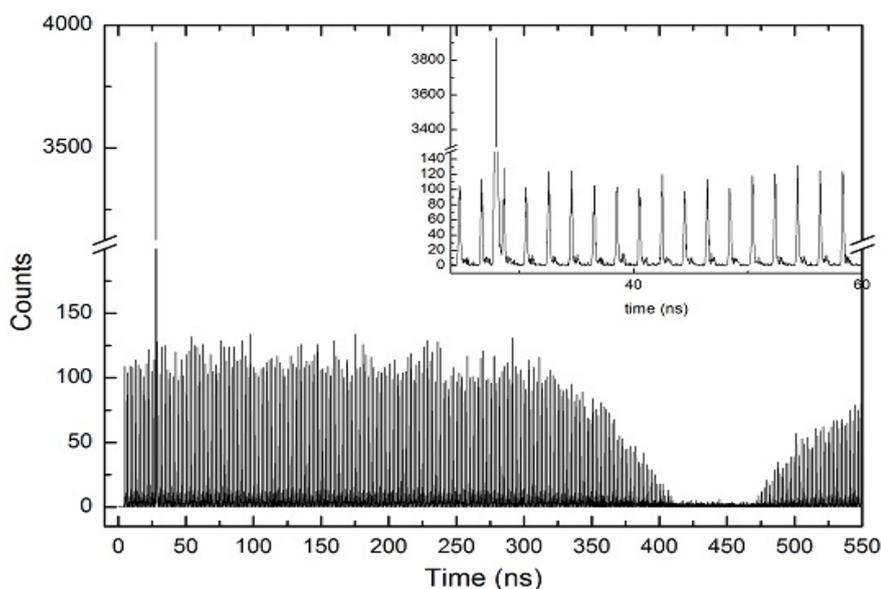


Figura 4.38: Posizione temporale relativa tra laser e bunch e struttura temporale dei bunch del sincrotrone. E' possibile riconoscere la dark gap.

Il laser utilizzato nei nostri esperimenti è un RegA9000 con una potenza di 120 mW, una dimensione dello spot di  $500 \mu\text{m}$  e quindi una fluensa di  $0.25 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . È stato quindi utilizzato alla repetition rate massima, cioè 250 kHz e per cercare di eccitare i nostri campioni ci si è serviti della seconda armonica riuscendo a scendere fino ad una lunghezza d'onda di 390 nm.

Il ritardo tra laser e bunch è stato inizialmente posto a 1600 ps e successivamente diminuito a 700 ps per effettuare le ultime misure. La figura mostra il laser (il picco più intenso) e la struttura temporale dei bunch generati dal sincrotrone ELETTRA.

Data l'elevata quantità di tempo richiesta per ottenere profili di buona qualità, e il poco tempo a disposizione all'interno di un solo beamtime, inizialmente si sono effettuate misure di "solo" 4 ore su tutti i campioni e tutte le soglie per riuscire a determinare quello più promettente. Tra tutti, è stato infine scelto come candidata la soglia Ti L3 del campione *c2* di Trento, analogo al campione *c3* utilizzato per le misure statiche.

Visto che il laser è stato inaspettatamente rilevato dall'MCP, la sua presenza disturbava il segnale del primo bunch il quale presentava quindi un background più alto rispetto ai successivi. Per eliminare tale effetto tutti gli spettri sono stati normalizzati e scalati ad una intensità comune un modo da poterli confrontare. Per far ciò si è sottratto un background nel pre-soglia e si è normalizzato ad un punto molto oltre la soglia. Dopo tale normalizzazione

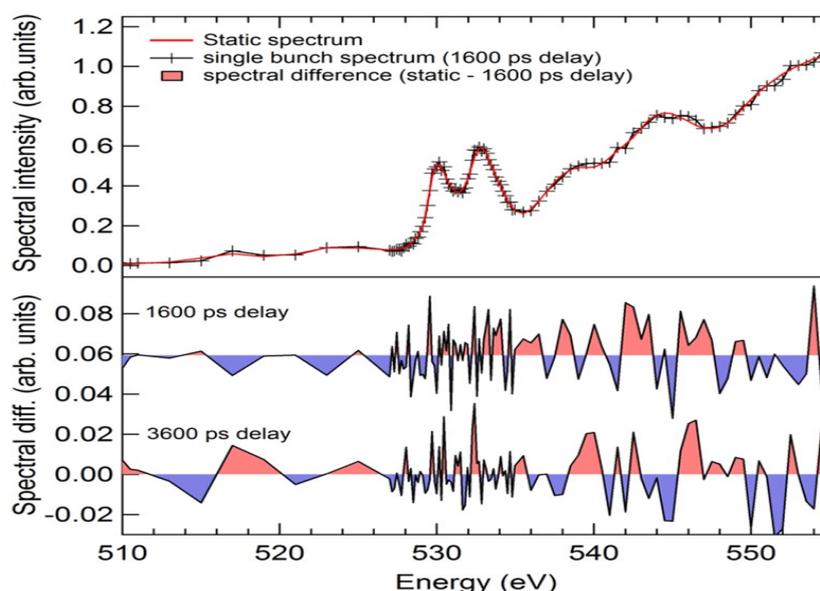


Figura 4.39: La parte superiore mostra il confronto tra il singolo spettro (nero) e quello statico (rosso). Quella inferiore la differenza tra i primi due bunch e lo spettro statico.

lo spettro statico è stato poi sottratto ad ogni spettro ottenuto dai singoli bunch per andare a individuare gli effetti time-resolved. Lo spettro statico da sottrarre a quello time-resolved per ottenere lo spettro di differenza è stato ottenuto dalla media di tutti gli spettri ottenuti da ogni singolo bunch.

Un esempio dello spettro di prova dopo 4 ore di integrazione ottenuto sulla soglia O K del campione *c2* è mostrato in figura 4.39. In queste prove il ritardo tra laser e bunch è stato impostato a 1600 ps. Si può notare come, nonostante tutto, la qualità del singolo spettro non sia male se paragonata a quello statico, ma non sufficiente. Nonostante ciò le differenze tra i primi due bunch e quello statico non hanno mostrato alcun effetto time-resolved.

L'immagine 4.40 è invece relativa alla misura definitiva sulla soglia Ti L3 del campione *c2*. In questo caso il ritardo tra laser e bunch è stato diminuito a 700 ps e lo spettro è il risultato di ben 16 ore di integrazione. Per questo la qualità dello spettro di un singolo bunch risulta essere molto buona. Le differenze positive che è possibile notare non rappresentano tuttavia alcun effetto, visto che corrispondono alla regione pre-soglia dello spettro dove non ci si aspetta di notare effetti time-resolved.

Si riporta infine un'ultima immagine (4.41) per confronto in cui oltre a quella del primo bunch sono riportate le differenze del secondo bunch e del 50esimo bunch preso come esempio di un istante in cui qualsiasi tipo di di-

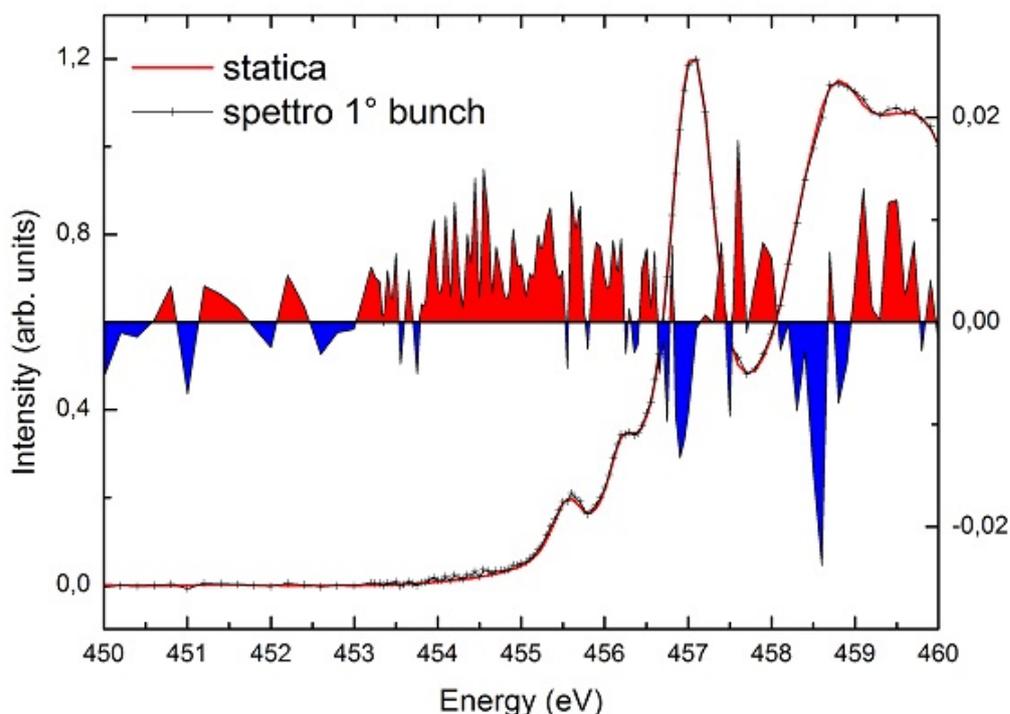


Figura 4.40: Differenza tra primo bunch, posto a 700 ps dal laser, e spettro statico, raffigurato sullo sfondo in comparazione col primo bunch.

namica di diseccitazione si è ormai completata. È possibile notare come non sia presente alcun effetto nemmeno nel secondo bunch (è la stessa cosa è stata effettuata almeno sui primi 10 bunch). Il 50esimo bunch, che ha un ritardo di 98,7 ns da laser e quindi rappresenta un istante in cui probabilmente le dinamiche si sono già compiute, dimostra invece che le differenze che è possibile apprezzare nei vari spettri non rappresentano in alcun modo effetti relativi alle dinamiche time-resolved ma sono probabilmente dovute alle fluttuazioni del segnale causate dal rumore.

Il motivo dell'insuccesso di queste misure è probabilmente da imputare all'apparato strumentale a nostra disposizione. Il laser utilizzato, infatti, non si è rivelato particolarmente adatto ai nostri campioni. La lunghezza d'onda di 390 nm, corrispondendo ad un'energia di 3,18 eV, era appena necessaria o forse non sufficiente per eccitare i nostri campioni che avevano un band gap di 3 eV. Anche il band gap fosse stato appena inferiore, per questo tipo di misure è necessario che l'energia di eccitazione sia ben sopra il gap in modo da eccitare una gran parte degli elettroni e aver quindi un segnale sufficiente per poter rilevare effetti dovuti alle dinamiche. In più, la

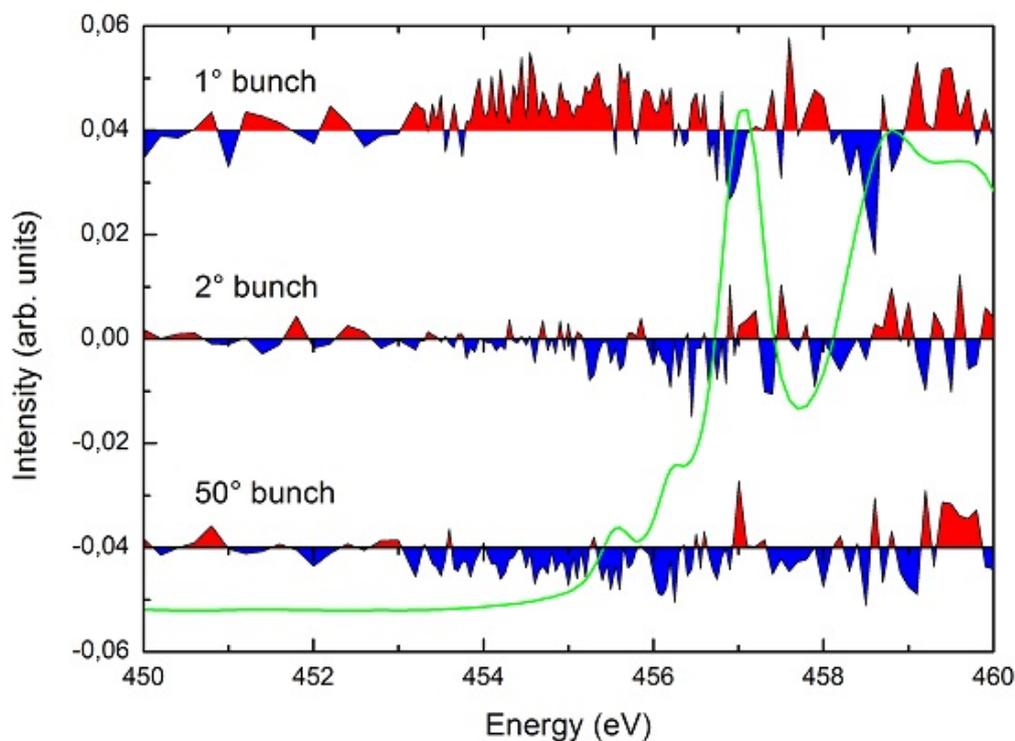


Figura 4.41: Differenze tra il primo, il secondo e il cinquantesimo bunch e lo spettro statico, raffigurato sullo sfondo.

difficoltà nell'allineamento del fascio X con il laser ha fatto sì che si optasse per mantenere uno spot del laser abbastanza largo in modo da perdere fluenza.

Nonostante ciò, questa esperienza si è rivelata un utile esperimento pilota per testare la bontà di questo set-up per TR-XAS e ottenere dei feedback. Un risultato è stato ad esempio quello di riuscire ad ottenere dei buoni spettri di singolo bunch, un passo avanti rispetto alle prove precedenti.

## 4.6 Misure di fotocorrente

Vengono riportati brevemente i risultati di alcune misure di fotocorrente effettuate all'Università di Trento. Si sottolinea il fatto che si tratta di misure preliminari e pertanto se ne possono trarre solo delle valutazioni qualitative.

I campioni testati sono sette in totale e hanno come base di partenza degli analoghi di quelli di Trento utilizzati per le misure XAS:  $\text{TiO}_2$  drogato con V e cresciuto su un substrato di ITO con sputtering. Su quattro di questi, due

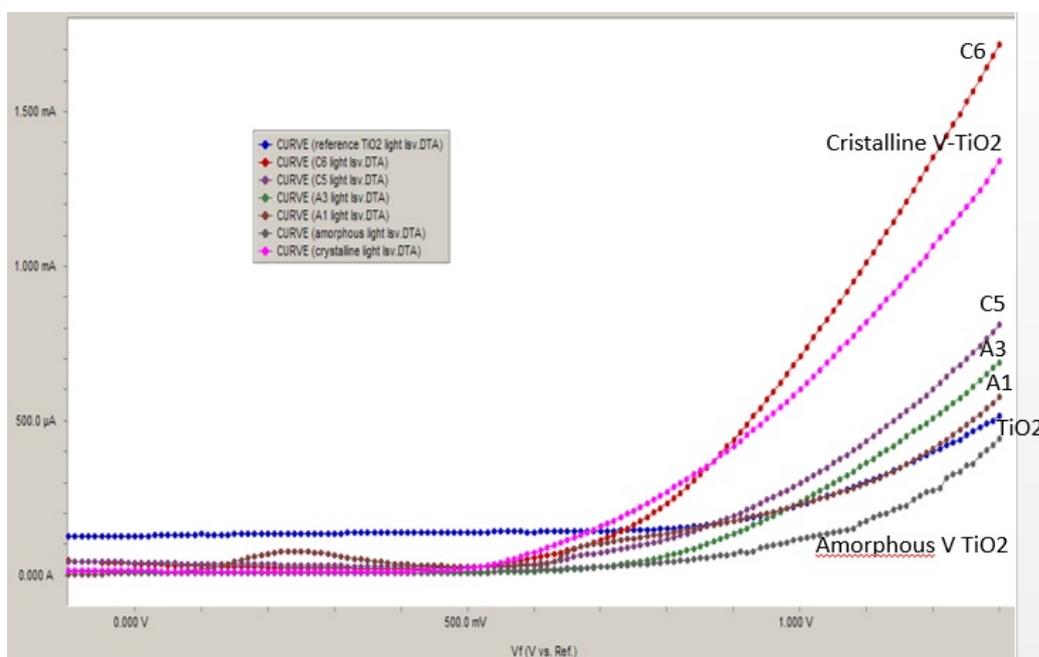


Figura 4.42: Voltammetria a scansione lineare alla luce.

amorfi e due cristallini, abbiamo poi depositato uno strato di nanoparticelle di Ti-V con il nostro IGC partendo da una miscela di 150 mg di Ti e 100 mg di V. In particolare, su due, A3 e C6, abbiamo evaporato per 5 min, sugli altri due, A1 e C5, per 50 min. I restanti, sono tre campioni di riferimento e in particolare V-TiO<sub>2</sub> amorfa, V-TiO<sub>2</sub> cristallina e TiO<sub>2</sub> pura.

Le misure fotoelettrochimiche sono state effettuate con potenziostato della Gamry, *Interface 1000*, in una cella a tre elettrodi composta da un elettrodo a calomelano saturo (SCE, +0.241 V Vs NHE) come riferimento, uno a maglia di Pt (Pt-mesh) come contro elettrodo e una soluzione di 1.0M di idrossido di potassio (KOH) come elettrolita.

L'attività catalitica degli elettrodi è stata testata monitorando la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER) in esperimenti elettrochimici e fotoelettrochimici. La voltammetria a scansione lineare (fig. 1.42) ha mostrato che l'elevata sovratensione per l'OER, che limita il rendimento della TiO<sub>2</sub> nelle PEC, è diminuita del 19%, passando da 1.04 V per la V-TiO<sub>2</sub> amorfa (stesso valore della TiO<sub>2</sub> pura) a 0.84 V per la V-TiO<sub>2</sub> cristallina, dove le sovratensioni sono confrontate in una densità di corrente specifica di 50  $\mu$  A/cm<sup>2</sup>.

Nonostante sia soltanto una misura preliminare si possono tuttavia trarre alcune considerazioni qualitative. Prima di tutto, salta subito all'occhio

che i campioni cristallini hanno più attività di quelli amorfi. In più, il drogaggio sembra migliorare la situazione visto che tutti i campioni sono più attivi della  $\text{TiO}_2$  pura di riferimento. Interessante anche notare che mentre il ricoprimento di 5 min migliora l'attività sia nel campione amorfo, A3, che in quello cristallino, C6, quello da 50 min comporta sì un miglioramento nel campione amorfo A1 (anche se minore rispetto ad A3) ma un notevole peggioramento in quello cristallino, C5. Ciò sembra essere spiegato dal fatto che un ricoprimento troppo spesso possa portare alla generazione, al suo interno, di centri di ricombinazione dannosi per l'attività fotocatalitica.

Per avere informazioni quantitative ed eventuali conferme o smentite, sono necessari ulteriori esperimenti. Tuttavia, questi risultati sperimentali possono essere ritenuti incoraggianti. Infatti, il drogaggio con V sembra portare miglioramenti effettivi nell'attività fotocatalitica e la tecnica IGC conferma ancora una volta la sua capacità di deposizione, facendo tuttavia attenzione a non esagerare troppo con lo spessore.

# Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro era la sintesi di film nanoparticellari di  $\text{TiO}_2$  con drogaggio di vanadio tramite la tecnica IGC e successiva caratterizzazione delle principali proprietà morfologico-strutturali, cristalline e ottiche. Sono stati prodotti in totale nove campioni su vari substrati e in forme diverse. Di questi, i primi tre sono stati un utile prova per calibrare i parametri di sintesi utilizzati nelle crescite successive. I restanti, sono stati utilizzati per le varie caratterizzazioni.

Le analisi SEM, EDX e XRD hanno dimostrato che i nostri campioni sono effettivamente composti da nanoparticelle (di una dimensione compresa tra i 5 nm e i 30 nm) di V- $\text{TiO}_2$ , con diverse concentrazioni di V. In più, l'assenza di picchi XRD relativi ai principali ossidi del V ( $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) ci dà prova che il V è ben inserito nei siti reticolari della struttura cristallina della  $\text{TiO}_2$ . Ciò conferma la capacità della tecnica IGC di creare nanoparticelle di leghe metalliche con relativa facilità e versatilità d'uso. I campioni *as prepared* sono caratterizzati principalmente da una fase amorfa, così come quelli sottoposti a trattamenti termici di 200° C e 300° C. Dopo il trattamento a 400° C è invece evidente la formazione delle due principali fasi cristalline, anatasio e rutilo, con una leggera predominanza della prima e un piccolo contributo della fase brookite. A 500° C, si riscontra un ulteriore miglioramento della cristallinità del materiale, con un leggero aumento delle fasi rutilo e brookite a discapito dell'anatasio. Questi risultati sono in buonissimo accordo con quanto è riportato in letteratura.

Le misure di trasmittanza spettrale hanno invece testato le proprietà di assorbimento ottico dei nostri campioni, permettendoci di ottenere una stima del valore del band gap ottico. In generale, i risultati sono in accordo coi valori riportati in letteratura per le due principali fasi cristalline (rutilo: 3 eV, anatasio: 3.2 eV). Come previsto, la presenza del V ha effettivamente portato ad una diminuzione del band gap, sebbene ci aspettassimo un effetto maggiore. Quello più importante, è stato riscontrato con i campioni trattati a 500° C probabilmente a causa della maggiore cristallinità del materiale che ha fatto sì che la presenza del V nei siti reticolari della  $\text{TiO}_2$  diventasse

significativa.

Le misure XAS statiche sono state un'ulteriore conferma della formazione delle fasi cristalline a seguito del trattamento termico. In particolare, la differenza tra gli spettri ottenuti in TEY e TFY, sensibili a diverse profondità, potrebbe testimoniare una maggiore cristallinità superficiale a discapito della zona bulk, probabilmente caratterizzata ancora da un certo disordine. In più, uno shift dei picchi delle soglie  $L_{2,3}$  del V, passando da un campione amorfo ad uno trattato a  $400^\circ\text{C}$ , ci suggerisce un cambiamento dello stato valenza degli ioni V, da  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$ , probabilmente correlato all'inclusione degli atomi di V nella struttura cristallina della  $\text{TiO}_2$ . Per queste misure, e per tutte le successive, sono stati utilizzati, oltre ai nostri campioni, dei film sottili di V- $\text{TiO}_2$  cresciuti su substrato di ITO tramite sputtering all'Università di Trento.

Le misure TR-XAS hanno fatto uso di un'innovativo set-up sperimentale messo a punto al sincrotrone ELETTRA di Trieste per test sulle dinamiche di diseccitazione dei portatori di carica in seguito all'eccitazione ottica. La tecnica consiste nell'eccitazione localizzata da parte di un laser e successiva immediata indagine da parte di una sonda X, sfruttando l'eccezionale sincronia e brillantezza messe a disposizione dal sincrotrone. Purtroppo, i nostri test non hanno portato ai risultati sperati non riuscendo ad identificare alcuna traccia di effetti dovuti alle dinamiche di rilassamento dei portatori. Tuttavia, trattandosi di un set-up relativamente nuovo ed innovativo, si è rivelato comunque un ottimo test pilota che ci ha garantito un buon numero di informazioni sulla messa a punto e alcuni miglioramenti. Uno di questi è stato il fatto di essere in grado di ottenere spettri a singolo bunch di buona qualità.

Infine, delle misure preliminari di fotocorrente in celle fotoelettrochimiche hanno testato l'attività fotocatalitica di alcuni campioni di Trento su cui abbiamo depositato uno strato di nanoparticelle di V- $\text{TiO}_2$  con il nostro IGC, con diversi tempi di evaporazione, 5 e 50 min. I risultati hanno mostrato che in generale i campioni drogati hanno una maggiore attività rispetto ad un campione di riferimento di  $\text{TiO}_2$  e che quelli cristallini sono più attivi di quelli amorfi. In più è stato interessante notare come il ricoprimento di 5 min abbia portato un miglioramento dell'attività in tutti i casi, mentre quello di 50 min solo nel caso amorfo rivelandosi controproducente in quello cristallino. Ciò, può essere associato alla formazione di centri di ricombinazione all'interno del ricoprimento poroso. Nonostante si tratti di prove preliminari, che necessitano di conferme tramite ulteriori esperimenti, i risultati possono ritenersi incoraggianti sia sull'effettiva utilità del drogaggio che sulla bontà delle deposizioni con IGC, purché non si esageri con lo spessore.

# Bibliografia

- [1] Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*, Int J Hydrogen Energy **27** (2002), 991-1022
- [2] Bak T., Nowotny J., Rekas M., Sorrell C.C., *Photo-electrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>-Pt system in aqueous solutions*, Int J Hydrogen Energy **27** (2002), 991-1022
- [3] Linsebigler Amy L., Guangquan Lu, Yates Jr John T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem. Rev. **95** (1995), 735-758
- [4] Diebold U., *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports **48** (2003), 53-229
- [5] Gupta S.M., Tripathi M., *A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Chinese Science Bulletin **56** (2011), 1639-1657
- [6] Lazzeri M., Vittadini A., Selloni A., *Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces*, Phys. Rev. B **63** (2001), 155409
- [7] Dambournet D., Belharouak I., Amine K., *Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties*, Chemistry of Materials **22** (2010), 1173-1179
- [8] Hanaor D.A.H., Sorrell C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci **46** (2011), 855-874
- [9] Matthews A., *The crystallization of anatase and rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions*, Am. Miner. **61** (1976), 419-424
- [10] Zhang H., Banfield J.F., *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, J. Mater. Chem. **8** (1998), 2073-2076

- [11] Kumar K.-N.P., *Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites*, Scr. Met. et Mat. **32** (1995), 873-877
- [12] Gribb A.A., Banfield J.F., *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*, Am. Min. **82** (1997), 717-728
- [13] Penn R.L., Banfield J.F., *Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*, Am. Min. **83** (1998), 1077-1082
- [14] Penn R.L., Banfield J.F., *Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania*, Am. Min. **84** (1999), 871-876
- [15] Ding X.-Z., Liu X.-H., He Y.-Z., *Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders*, J. Mat. Sci. Lett. **15** (1996), 1789-1791
- [16] Zhang H., Banfield J.F., *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. B **104** (2000), 3481-3487
- [17] Hu Y., Tsai H.-L., Huang C.-L., *Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles*, J. Europ. Cer. Soc., **23** (2003), 691-696
- [18] Asahi R., Taga Y. et al., *Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **61** (2000), 7459-7465
- [19] Wunderlich W., Oekermann T., Miao L. et al., *Electronic properties of Nano-porous TiO<sub>2</sub>-and ZnO-Thin Films-comparison of simulations and experiments*, J. Ceram. Process Res. **5** (2004), 343-354
- [20] Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G., *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>*, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012), 195503
- [21] Reddy K. M., Manorama S. V., Reddy A. R., *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*, Mat. Chem. and Phys. **78** (2002), 239-245

- [22] Luttrell T., Halpegamage S. et al., *Why is anatase a better photocatalyst than rutile?—Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films.*, Scientific Reports **4** (2014), 4043
- [23] Gratzel M., Howe R. F., *Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO<sub>2</sub> colloids*, J. Phys. Chem. **94** (1990), 2566-2572
- [24] Choi Y., Termin A., Hoffmann M.R., *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*, J. Phys. Chem **98** (1994), 13669-16379
- [25] Jaiswal R., Patel N. et al., *Improved visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> co-doped with Vanadium and Nitrogen*, App. Cat. B: Environmental **126** (2012), 47-54
- [26] Asahi R. et al., *Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides*, Science **293** (2001), 269
- [27] Murray J.L., *The Ti-V System*, Bull. of Alloy Phase Diag. **2** (1981)
- [28] Avansi Jr W., Arenal R., et al., *Vanadium-doped TiO<sub>2</sub> anatase nanostructures: the role of V in solid solution formation and its effect on the optical properties*, Cryst. Eng. Comm. **16** (2014), 5021-5027
- [29] Dholam R., Patel N., Miotello A., *Efficient H<sub>2</sub> production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO<sub>2</sub> multilayer thin film photocatalyst*, Int. J. of Hydrogen En. **36** (2011), 6519-6528
- [30] Gu D.-E., Yang B.-C., Hu Y.-D., *V and N co-doped nanocrystal anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation*, Cat. Comm. **9** (2008), 1472-1476
- [31] Zhou W., Liu Q. et al., *Preparation and properties of vanadium-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43** (2010), 035301
- [32] Liu J., Han R. et al., *Enhanced photoactivity of V-N codoped TiO<sub>2</sub> derived from a two-step hydrothermal procedure for the degradation of PCP-Na under visible light irradiation*, J. Phys. Chem. C **115** (2011), 4507-4515
- [33] Yang X., Cao C. et al., *Highly visible-light active C- and V-doped TiO<sub>2</sub> for degradation of acetaldehyde*, J. of Catalysis **252** (2007), 296-302

- [34] Klosek S., Raftery D., *Visible light driven V-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photooxidation of ethanol*, J. Phys. Chem. B **105**, 2815-2819
- [35] Wu J.C.-S., Chen C.-H., *A visible-light response vanadium-doped titania nanocatalyst by sol-gel method*, J. of Photochem. and Photobio. A: Chem. **163** (2004), 509-515
- [36] Pfund A.H., *Bismuth black and its applications*, Rev. Sci. Instrum. **1** (1930) 398-399
- [37] Birringer R., Gleiter et al., *Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?*, Phys. Lett. A **102** (1984), 365
- [38] Flagn R.C., Lunden M.M., *Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*, Mat. Sci. and Eng. A **204** (1995), 113-124
- [39] Granqvist C.G., Buhrman R.A., *Ultrafine metal particles*, J. App. Phys. **47** (1976), 2200
- [40] <http://www.ni.com/labview/i/>
- [41] Amelinckx S., Van Dyck D. et al., *Handbook of Microscopy Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry*, Wiley, 2008
- [42] Lutterotti L., *Introduction to diffraction and Rietveld method*, corso "Laboratorio Scienza e Tecnologia dei Materiali", Università di Torino
- [43] <http://www.ing.unitn.it/maud/>
- [44] Sreemany M., Sen S., *A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO<sub>2</sub> thin films*, Mat. Chem. and Phys. **83** (2004), 169-177
- [45] Cody G. D., Tiedje T. et al., *Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon*, Phys. Rev. Lett. **47** (1981), 1480
- [46] Swanepoel R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E: Sci. Inst. **16** (1983), 1214
- [47] Chen X., Li C., Gratzel M. et al., *Nanomaterials for renewable energy production and storage*, Chem. Soc. Rev. **41** (2012), 7909-7937
- [48] Chen X., Liu L. et al., *Science* **331** (2011), 746

- [49] Rittmann-Frank M.H., *Picosecond X-ray Absorption Studies of Electron Dynamics in Titania Nanoparticles and Ruthenium Dye Sensitizer Complexes*, PhD Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2014)
- [50] Stebel L., Malvestuto M., Capogrosso V. et al., *Time-resolved soft x-ray absorption setup using multi-bunch operation modes at synchrotrons*, Rev. Sci. Instr. **82** (2011), 123109
- [51] Stewart S. et al., *Influence of N-Doping on the Structure and Electronic Properties of Titania Nanoparticle Photocatalysts*, J. Phys. Chem. B **110** (2006), 16482-16486
- [52] Kucheyev S.O., Van Buuren T. et al., *Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B **69** (2004), 245102
- [53] Tan H., Verbeeck J. et al., *Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS*, Ultramicroscopy **116** (2012), 24-33



# Ringraziamenti

Innanzitutto, voglio ringraziare il mio relatore Luca Pasquini, che mi ha offerto questa bellissima opportunità, insegnandomi a muovere i primi passi nel mondo della ricerca e per cui provo sincera stima.

Ringrazio la D.ssa Valentina Bello e il Prof. Giovanni Mattei dell'Università di Padova per le immagini TEM e Zakaria El Koura dell'Università di Trento per le misure di fotocorrente.

Ringrazio Marco che è stato pronto ad aiutarmi ogni qualvolta avessi una difficoltà e mi ha fatto compagnia durante le lunghe giornate in laboratorio.

Ringrazio Lucia che ha avuto la pazienza di rispondere ad ogni mio dubbio e mi ha dedicato parte del suo tempo mettendomi a disposizione la sua esperienza senza chiedere nulla in cambio.

Ringrazio poi gli amici, primo fra tutti Fabio, perché so che se ho un qualsiasi dubbio lui è in grado di rispondermi e ogni suo piccolo consiglio mi è stato prezioso, per la stesura di questa tesi e non solo. Ringrazio anche tutti gli altri amici del gruppo IOIIIIO perché nonostante tutti questi anni e la distanza, so che ogni volta che voglio staccare la spina loro ci sono.

Ringrazio mia madre, che mi ha sempre dato tutto quello che poteva e anche di più, nonostante questo volesse dire compiere dei sacrifici, che mi ha insegnato a vivere con umiltà e rispetto e a cui devo tutto ciò che sono.

Per ultima, ma non certo per importanza, voglio ringraziare Roby senza la quale non so se sarei arrivato fino a questo punto. Sei stata la mia colonna portante, nella gioia e nel dolore, e la mia migliore amica oltre che una compagna di vita. Mi hai spronato quando vacillavo, criticato quando sbagliavo, incoraggiato quando sembravo sul punto arrendermi. Potrei ritenermi soddisfatto se ti fossi stato d'aiuto anche solo un decimo di quanto tu lo sei stata per me. Grazie di tutto scema!