

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Crescita e caratterizzazione elettrochimica di elettrodi di titania nanostrutturata

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Matteo Righini

Correlatore:
Dott. Tobias Cramer

Anno Accademico 2015/2016

Abstract

La ricerca sulle fonti di energia rinnovabili è un tema di grandissima importanza negli ultimi tempi. Tra queste, l'energia solare è una delle più promettenti per soddisfare le esigenze dell'umanità. Essa può essere convertita in altre forme di energia, ad esempio elettrica e chimica. In questo secondo caso, l'energia solare viene sfruttata per produrre combustibili, i cosiddetti *solar fuels*, fra i quali spicca l'idrogeno, che non rilascia sostanze inquinanti o gas serra durante la combustione tradizionale o in celle a combustibile.

L'idrogeno può essere ottenuto dall'acqua tramite una cella fotoelettrochimica, in cui la luce solare, assorbita da un elettrodo semiconduttivo, permette che avvengano le reazioni di ossidazione e riduzione e quindi la scissione delle molecole d'acqua. Il materiale più studiato e utilizzato per realizzare i fotoelettrodi è la TiO_2 , grazie alla sua resistenza alla corrosione e al basso costo.

In questa tesi è descritta la realizzazione, effettuata in laboratorio, di fotoelettrodi di TiO_2 e le misure effettuate su di essi per verificarne le caratteristiche. Gli elettrodi sono stati prodotti tramite deposizione fisica di vapori, con la quale è stato possibile realizzare sia dei film compatti sia dei film porosi costituiti da nanoparticelle, questi ultimi tramite la condensazione in atmosfera gassosa. Sono stati prodotti elettrodi di vari spessori e in diverse condizioni durante l'evaporazione e sono stati sottoposti a trattamenti termici a temperature diverse. Essi sono stati utilizzati come fotoanodi in una cella fotoelettrochimica sulla quale sono state compiute misure per determinare grandezze come la fotocorrente prodotta in condizioni di illuminazione e il *flatband potential*. Inoltre è stato discusso un modello circuitale con cui è possibile schematizzare la cella ed è stato verificato il suo effettivo funzionamento tramite misure di spettroscopia di impedenza.

In questo modo si è cercato di determinare per quali valori di spessore, trattamento termico e condizioni di crescita i campioni dessero le risposte migliori.

La morfologia superficiale dei campioni prodotti è stata analizzata tramite due tecniche di microscopia: quella *elettronica a scansione* (SEM) e a *forza atomica* (AFM).

Indice

Capitolo 1	Introduzione	2
Capitolo 2	Caratteristiche degli ossidi dei metalli e del biossido di Titanio	4
2.1	Struttura a bande	5
2.2	Regione di svuotamento	7
2.3	Idrossilazione superficiale.....	10
2.4	Il biossido di Titanio.....	11
2.4.1	Proprietà ottiche e elettroniche della TiO_2	13
Capitolo 3	Principi sulle celle fotoelettrochimiche	15
3.1	Generalità	15
3.2	Configurazione a tre elettrodi.....	17
3.3	Diagramma a bande della cella fotoelettrochimica.....	17
3.4	Applicazione di un potenziale.....	18
3.5	Dipendenza dal pH	19
3.6	La cella fotoelettrochimica in condizioni di illuminazione.....	21
3.7	Nanostrutture	21
Capitolo 4	Apparato sperimentale per le misure elettrochimiche ...	23
4.1	Potenzio stato	23
4.2	Frequency Response Analyzer	26
4.3	Software.....	27

4.4	Lampada	27
4.5	La cella e i suoi componenti	29
4.5.1	Il working electrode.....	30
4.5.2	Il controlettrodo	31
4.5.3	L'elettrodo di riferimento.....	31
4.5.4	L'elettrolita	31
Capitolo 5 Descrizione delle misure fotoelettrochimiche.....		32
5.1	Misure di corrente vs. voltaggio	32
5.2	Misure di impedenza e grafici di Mott-Schottky	34
Capitolo 6 La condensazione in gas inerte		37
6.1	Principio di funzionamento.....	37
6.2	Apparato sperimentale.....	39
6.3	Calibrazione del flusso di O ₂	41
6.4	Preparazione dei campioni.....	41
Capitolo 7 Metodi di caratterizzazione superficiale.....		45
7.1	Microscopia elettronica a scansione.....	45
7.2	Microscopia a forza atomica	48
Capitolo 8 Risultati e analisi dati		51
8.1	Determinazione dello spessore dei campioni.....	51
8.2	Misure di corrente vs. voltaggio	54
8.2.1	Misure di corrente vs. voltaggio al buio.....	54
8.2.2	Misure di corrente vs. voltaggio in condizioni di illuminazione	54
8.3	Misure di impedenza vs. frequenza.....	60
8.4	Grafici di Mott-Schottky	62
8.4.1	Calcolo della densità dei donori dell'ITO	64
8.5	Caratterizzazione superficiale	65
Capitolo 9 Conclusioni		68
Bibliografia.....		70

Capitolo 1

Introduzione

Una delle principali sfide che l'umanità deve affrontare nel ventunesimo secolo è quella di soddisfare il sempre crescente fabbisogno di energia della popolazione mondiale. I carburanti fossili, che attualmente forniscono la maggior parte dell'energia, non saranno in grado sul lungo periodo di esaudire tale richiesta in quanto destinate ad esaurirsi; inoltre bisogna considerare il loro impatto ambientale. Il loro utilizzo, che comporta emissioni di gas serra, in particolare di CO_2 , ha portato a un pericoloso incremento della temperatura globale.

Il solare è la fonte rinnovabile che possiede il maggior potenziale di soddisfare tutti i nostri bisogni legati all'energia. Una delle possibilità più interessanti per conservare l'energia solare è sotto forma di carburante chimico [1]. L'idrogeno può essere considerato come un carburante sostenibile e in grado di non rilasciare emissioni di CO_2 in atmosfera poiché può essere prodotto da una fonte rinnovabile, l'acqua, e convertito in elettricità tramite celle a combustibile con efficienze relativamente alte. Può essere immagazzinato in forma gassosa, liquida o all'interno degli idruri metallici; inoltre può essere trasportato per lunghe distanze ed è compatibile con

l'ambiente perché la sua produzione, conservazione, trasporto e utilizzo finale non producono sostanze inquinanti e gas serra.

La scissione delle molecole d'acqua in idrogeno e ossigeno si può ottenere usando una cella fotoelettrochimica, nella quale il fenomeno avviene tramite un processo elettrochimico indotto dalla luce. Questo metodo si propone come alternativa alla combinazione di celle fotovoltaiche e sistemi elettrolitici, consentendo di riunire in un singolo sistema l'assorbimento, la conversione e l'immagazzinamento dell'energia [2]. Uno dei principali vantaggi di questo approccio è che l'idrogeno e l'ossigeno vengono prodotti presso elettrodi diversi, evitando così problemi di sicurezza e facilitando la separazione dei due gas, per la quale non è necessario spendere una grande quantità di energia. Altri vantaggi consistono nel fatto che il processo può avvenire a temperatura ambiente e che la cella può essere costruita interamente in materiali inorganici, più durevoli rispetto a quegli organici [1].

Capitolo 2

Caratteristiche degli ossidi dei metalli e del biossido di Titanio

I materiali richiesti per formare i fotoelettrodi delle celle fotoelettrochimiche devono compiere due funzioni fondamentali:

- una funzione ottica, che consiste nel maggior assorbimento possibile dell'energia solare;
- una funzione catalitica, richiesta per la decomposizione dell'acqua.

La maggior parte dei materiali che mostrano buone performance sono gli ossidi dei metalli [3]. I loro principali vantaggi sono il basso costo e la loro eccellente stabilità nei confronti della corrosione in soluzione acquosa, ma a ciò si contrappone una modesta capacità di assorbire la luce dovuta all'elevato *band gap* e alle scarse proprietà in generale di trasporto di carica [1]. Tra gli ossidi dei metalli più interessanti si trova la TiO_2 , il primo

materiale a essere studiato in questo ambito nel 1972 da Fujishima e Honda [4] e quello più investigato. Esso possiede un efficiente trasporto di carica, ma a causa del *band gap* di 3,0 - 3,2 eV la maggior parte dello spettro solare non può essere assorbita. Una sfida interessante è quindi quella di aumentare l'efficienza della conversione dall'energia solare all'idrogeno tramite l'ottimizzazione della TiO_2 .

Nella maggior parte dei semiconduttori, come il silicio e il germanio, dominano i legami covalenti. Per esempio nel silicio, gli orbitali esterni 3s e 3p si combinano per formare gli orbitali ibridi sp^3 . Questi interagiscono per formare gli orbitali di legame e anti-legame, che costituiscono la banda di valenza e quella di conduzione del materiale.

La natura dei legami negli ossidi dei metalli è differente. Siccome l'ossigeno ha un'elettronegatività molto maggiore di qualsiasi metallo, gli elettroni di valenza sono totalmente o parzialmente trasferiti dagli ioni metallici all'ossigeno. Per questo il carattere dei legami è covalente polare o anche ionico.

2.1 Struttura a bande

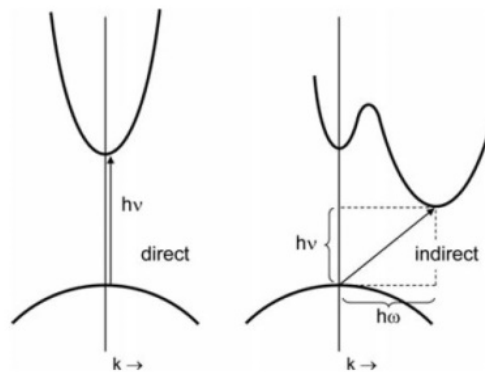


Figura 2.1: transizioni ottiche nei semiconduttori a gap diretto (a sinistra) e indiretto (a destra). In questi la transizione è possibile grazie all'interazione con un fonone di momento $\hbar k$ [1].

La struttura delle bande è in grado di fornire informazioni importanti riguardo alle proprietà del materiale. Da essa infatti è possibile ricavare le seguenti caratteristiche:

1. La natura delle transizioni ottiche. Se il punto più alto della banda di valenza si trova allo stesso \vec{k} del punto più basso della banda di conduzione, la transizione ottica non necessita di una variazione del

momento cristallino e viene chiamata *diretta*. Nel grafico $E-k$ viene rappresentata da una linea verticale. Invece le transizioni ottiche che necessitano di una variazione del momento cristallino si chiamano *indirette* e avvengono tramite l'interazione con un fonone (figura 2.1), dato che il momento trasportato dai fotoni di lunghezza d'onda nel visibile o UV è molto basso. Ciò rende le transizioni indirette molto meno probabili di quelle dirette, e fa sì che i semiconduttori caratterizzati da un *band gap* indiretto abbiano un coefficiente di assorbimento più basso di quelli a *band gap* diretto, anche di due ordini di grandezza. Negli ossidi dei metalli le bande sono molto piatte e questa distinzione non è sempre possibile.

2. La mobilità dei portatori di carica. Questa è legata all'ampiezza delle bande di valenza e di conduzione: maggiore è la sovrapposizione tra le funzioni d'onda atomiche, maggiore sarà l'ampiezza delle bande e più facile il trasporto dei portatori di carica liberi nel materiale. Questo può essere quantificato tramite la curvatura delle bande, che è direttamente collegata alla massa effettiva m^* e alla mobilità μ dei portatori:

$$m^* = \frac{h^2}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right)}; \quad (1)$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}; \quad (2)$$

dove e è la carica elementare e τ il tempo medio di rilassamento. Un'alta mobilità è desiderabile specialmente nei fotoelettrodi a gap indiretto, perché è necessario uno spessore elevato per assorbire la luce incidente, e ciò implica che gli elettroni e le lacune fotogenerati devono percorrere distanze più lunghe all'interno dell'elettrodo. Negli ossidi dei metalli le bande sono quasi piatte, in quanto gli orbitali 3d dei metalli di transizioni sono piuttosto contratti e mostrano quindi una minore sovrapposizione rispetto agli orbitali s e p. Ciò comporta loro un'elevata massa efficace e una mobilità bassa.

3. La densità degli stati, cioè il numero di stati ammessi per ogni intervallo di energia. Questa quantità è maggiore per i valori di energia in cui le bande sono maggiormente piatte. La densità degli stati è in grado di dare indicazioni sulle probabilità di transizione tra le bande.

2.2 Regione di svuotamento

Un'altra caratteristica fondamentale dei semiconduttori è la presenza di un campo elettrico intrinseco, responsabile della separazione delle cariche fotogenerate evitandone la ricombinazione. Questo campo è presente all'interfaccia di un semiconduttore ed è formato dal trasferimento di cariche dall'interno verso la superficie. Solitamente questo fenomeno si verifica quando un semiconduttore è posto a contatto con un metallo o un altro semiconduttore, ma negli ossidi dei metalli può avvenire anche senza contatto con altri solidi. Quando un ossido di metallo è esposto all'aria, le molecole d'acqua presenti possono aderire dissociandosi sulla sua superficie formando così delle terminazioni $-OH$ superficiali. Siccome queste spezzano la simmetria del reticolo, si formano degli stati elettronici superficiali all'interno del *band gap* del semiconduttore. I livelli energetici di questi stati superficiali si trovano sotto al minimo della banda di conduzione, e verranno occupati dagli elettroni liberi del bulk. I donori ionizzati da cui provengono gli elettroni generano così una carica spaziale positiva. In questo modo viene a formarsi un campo elettrico, e il passaggio di elettroni continuerà finché la barriera di potenziale non sarà troppo alta per essere superata; si stabilirà così un equilibrio dinamico senza trasporto netto di carica (figura 2.2).

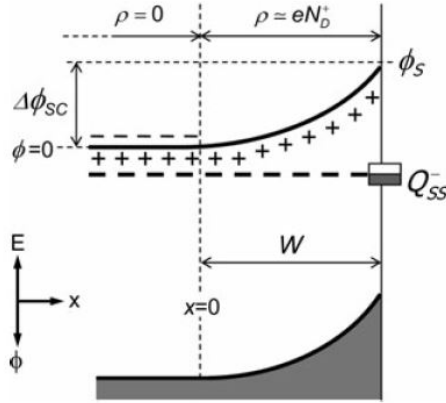


Figura 2.2: piegamento delle bande in un semiconduttore di tipo n in corrispondenza della regione di svuotamento. I segni "+" indicano i donori ionizzati, mentre i "-" gli elettroni liberi. Il potenziale della banda di conduzione nel bulk è scelto come zero [1].

Si possono ricavare delle importanti relazioni che riguardano questa regione del semiconduttore. Il punto di partenza è la legge di Poisson, che lega il potenziale $\phi(x)$ alla densità di carica $\rho(x)$ presente:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}; \quad (3)$$

dove con ξ si indica il campo elettrico. La densità totale di carica è data dalla somma della concentrazione di elettroni liberi n e quella di donori ionizzati N_D^+ :

$$\rho(x) = e(N_D^+ - n). \quad (4)$$

Sappiamo che la concentrazione degli elettroni in un semiconduttore è legata alla differenza tra il minimo della banda di conduzione E_C e il livello di Fermi E_F tramite la relazione:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}}; \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (5)$$

Nella regione di carica spaziale (*space charge region*, abbreviata *SCR*), la distanza è modificata dal piegamento delle bande dato da $\phi(x)$ e la concentrazione di elettroni si può scrivere come:

$$n(x) = N_C e^{-\frac{E_C - E_F - e\phi(x)}{kT}} = n_b e^{\frac{e\phi(x)}{kT}}, \quad (6)$$

dove n_b indica la densità di elettroni nel *bulk*. n_b deve però essere uguale al numero dei donori, in quanto il bulk è elettricamente neutro. Per questo si ha

$$\rho(x) = eN_D^+ \left(1 - e^{-\frac{e\phi(x)}{kT}}\right). \quad (7)$$

Considerando le relazioni matematiche

$$\frac{d(\xi^2)}{dx} = 2\xi \frac{d\xi}{dx} = 2\xi \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} = -2 \frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{d\phi(x)}{dx}, \quad (8)$$

e sfruttando il fatto che c'è una corrispondenza biunivoca tra ϕ e x si può scrivere:

$$\xi^2 = \int_0^{-\phi(x)} -2 \frac{\rho(\phi)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} d\phi. \quad (9)$$

La carica netta totale Q tra il *bulk* e il punto x nella *SCR* è legata al campo elettrico nel punto x dalla forma integrale della legge di Gauss:

$$\xi = \frac{Q}{\varepsilon_0\varepsilon_r A}, \quad (10)$$

dove A è la superficie del semiconduttore. Dalla combinazione della (9) e della (10) risulta:

$$Q = \sqrt{-2\varepsilon_0\varepsilon_r A^2 \int_0^{\phi(x)} \rho(\phi) d\phi}. \quad (11)$$

Adesso possiamo calcolare la carica totale nel *SCR* Q_{SC} integrando la (11) da $\phi = 0$, ovvero il potenziale che attribuiamo per convenzione al bulk, a $\phi = -\phi_{SC}$, cioè il potenziale all'interfaccia:

$$\begin{aligned} Q_{SC} &= \sqrt{-2\varepsilon_0\varepsilon_r A^2 \int_0^{-\phi_{SC}} eN_D^+ \left(1 - e^{-\frac{e\phi(x)}{kT}}\right) d\phi} \\ &= \sqrt{-2\varepsilon_0\varepsilon_r eN_D^+ A^2 \left(\phi_{SC} + \frac{kT}{e} e^{-\frac{e\phi_{SC}}{kT}} - \frac{kT}{e}\right)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Nelle condizioni normali di lavoro di una cella fotoelettrochimica, la caduta di potenziale attraverso la *SCR* è almeno di 0,1 V, e considerando che

il termine $\frac{kT}{e}$ a temperatura ambiente vale 25 mV, il risultato della (12) può essere semplificato:

$$Q_{SC} = \sqrt{-2\varepsilon_0\varepsilon_r e N_D^+ A^2 \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)}. \quad (13)$$

A questo punto, considerando che lo spessore W della SCR è legato alla carica tramite la semplice formula

$$Q_{SC} = e N_D^+ A W; \quad (14)$$

si può ricavare l'espressione per lo spessore:

$$W = \sqrt{-\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{e N_D^+} \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right)}. \quad (15)$$

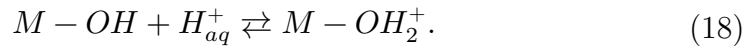
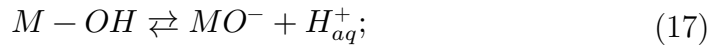
Un'altra equazione importante che si ottiene dalle formule precedenti è quella che lega l'inverso del quadrato della capacità C_{SC} al potenziale:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{dQ_{SC}}{d\phi_{SC}} \right)^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_0\varepsilon_r e N_D^+ A^2} \left(\phi_{SC} - \frac{kT}{e} \right). \quad (16)$$

Questa relazione prende il nome di *equazione di Mott-Schottky* e verrà utilizzata per ottenere informazioni riguardanti i materiali esaminati.

2.3 Idrossilazione superficiale

Quando un semiconduttore è immerso in una soluzione acquosa, gli ioni H^+ e OH^- nella soluzione sono continuamente assorbiti e desorbiti dalla superficie. Si forma un equilibrio dinamico che può essere descritto dalle seguenti reazioni di protonazione e deprotonazione:



L'equilibrio di queste reazioni dipende dal pH della soluzione e la carica assorbita alla superficie potrà essere positiva, zero o negativa.

Le cariche sulla superficie consistono di elettroni o lacune intrappolate negli stati superficiali più gli ioni assorbiti descritti nelle reazioni precedenti. Le cariche che si oppongono a queste sono fornite nel solido dai donori o accettori ionizzati e nella soluzione da un accumularsi di ioni di carica opposta. Ogni ioni in soluzione, a causa dell'alto momento di dipolo

dell'acqua, è circondato da una nuvola di solvatazione di molecole d'acqua. Questa impedisce agli ioni di avvicinarsi troppo alla superficie, che rimangono a una distanza di qualche Ångström. La regione tra gli ioni assorbiti sulla superficie e gli ioni più vicini in soluzione è detta *layer di Helmholtz* (figura 2.3), e la caduta di potenziale attraverso di esso è il *potenziale di Helmholtz* V_H .

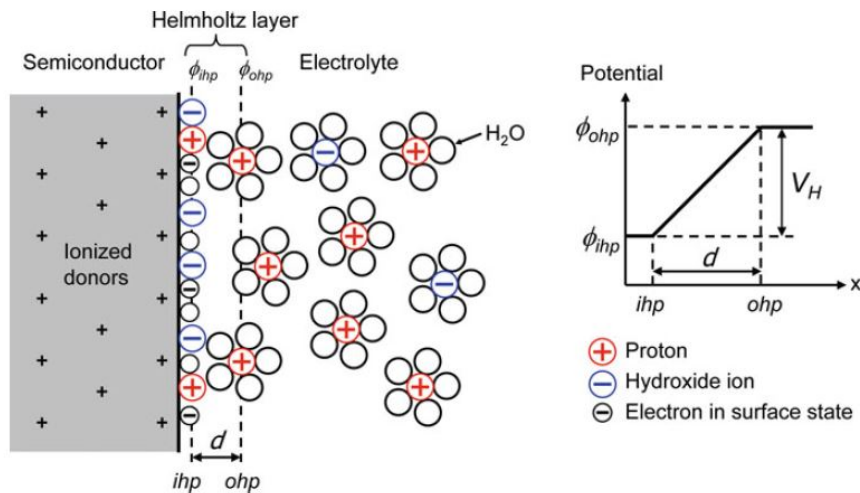


Figura 2.3: modello schematico dell'interfaccia semiconduttore/elettrolita e del layer di Helmholtz. Il *piano interno di Helmholtz* (*ihp*) consiste di ioni H^+ e OH^- assorbiti al semiconduttore. Il *piano esterno di Helmholtz* (*ohp*) segna la distanza minima dalla superficie del semiconduttore alla quale gli ioni in soluzione possono arrivare [1].

2.4 Il biossido di Titanio

Grazie ai vantaggi di avere una buona attività catalitica, stabilità chimica, biocompatibilità, convenienza economica e un lungo tempo medio di vita delle coppie elettrone-lacuna, il biossido di Titanio (TiO_2) è il materiale catalitico più usato tra tutti i semiconduttori disponibili. Una delle caratteristiche più interessanti dei nanocristalli di TiO_2 rispetto a molti altri ossidi dei metalli è che non devono essere dopati elettronicamente per avere un comportamento di tipo n. Invece, è stato appurato che è sufficiente l'iniezione di un singolo elettrone in banda di conduzione di una nanoparticella di circa 20 nm di diametro per cambiare le proprietà di trasporto da isolante a conduttore. Inoltre, la disparità tra gli elettroni nella banda di valenza (O 2p - Ti 3p) e quelli in banda di conduzione (Ti 3d) riduce la probabilità di ricombinazione elettrone-lacuna [5].

La TiO_2 può cristallizzare in tre diverse fasi: *rutilo*, *anatasio* e *brookite*, delle quali quelle di maggior interesse per la fotocatalisi sono le prime due. La struttura di rutilo e anatasio può essere descritto in termine di catene di ottaedri di TiO_6 . Le due fasi cristalline differiscono per la distorsione ogni ottaedro e per la struttura di assemblaggio di questi in catene. Ogni ione Ti^{4+} è circondato da un ottaedro di 6 ioni O^{2-} . Gli ottaedri del rutilo non sono regolari e mostrano una leggera distorsione ortorombica. Nell'anatasio gli ottaedri sono significativamente distorti e quindi il loro grado di simmetria è inferiore rispetto alla struttura ortorombica. Le distanze tra gli ioni Ti in anatasio sono maggiori rispetto al rutilo (3,79 e 3,04 contro 3,57 Å e 2,96 Å), mentre le distanze Ti-O sono inferiori (1,934 e 1,980 Å nell'anatasio contro 1,949 e 1,980 Å nel rutilo). Nel rutilo inoltre ogni ottaedro è in contatto con 10 ottaedri confinanti (due di questi condividono le coppie di ossigeni di bordo e otto condividono gli atomi di ossigeno in angolo) mentre nell'anatasio ogni ottaedro è in contatto con 8 vicini (quattro condividono un bordo e quattro un angolo). Queste differenze nella struttura reticolare causano differenti densità di massa e struttura a bande elettronica tra le due forme (figura 2.4) [6].

Nonostante il rutilo rappresenti la fase più stabile tra le tre e abbia un band gap inferiore all'anatasio (3,0 eV rispetto a 3,2 eV), quest'ultima è comunque preferita per le applicazioni fotocatalitiche. A differenza del rutilo, l'anatasio ha una energia della banda di conduzione maggiore e un più basso rate di ricombinazione elettrone-lacuna, due importanti caratteristiche che la rendono più applicabile nelle applicazioni fotoelettriche.

Alcune composti ibridi di TiO_2 , formati da un misto di rutilo e anatasio, mostrano una fotoattività maggiore rispetto alle due fasi singole. Non è ancora chiaro se questo aumento sia dovuto alla più bassa energia della banda di conduzione del rutilo che intrappola gli elettroni fotogenerati nell'anatasio o viceversa.

Le transizioni tra le diverse fasi possono essere ottenute e controllate tramite cicli termici.

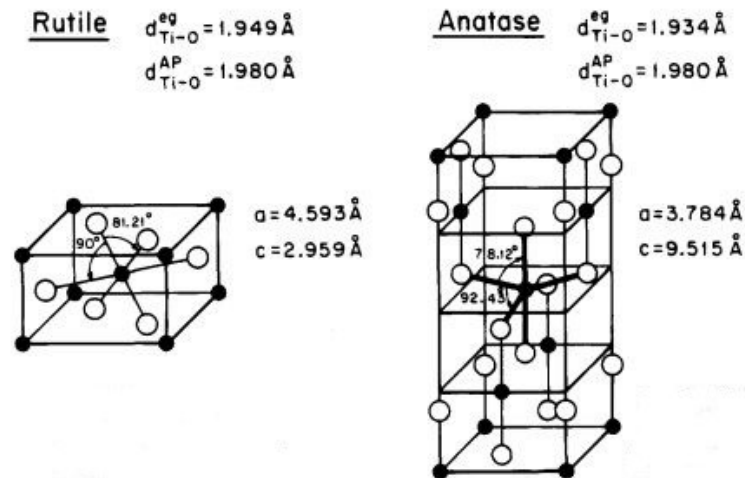


Figura 2.4: Rappresentazione della struttura cristallina di rutile e anatasio. [6]

2.4.1 Proprietà ottiche e elettroniche della TiO_2

La struttura a bande di un cristallo nello stato fondamentale può essere calcolata tramite la *Density Functional Theory* (DFT) con la *approssimazione della densità locale* (ADL). In figura 2.5 sono mostrate le strutture a bande ottenute con questa tecnica delle tre fasi della TiO_2 . Come si può notare, il rutile e la brookite hanno un gap diretto con transizioni $\Gamma \rightarrow \Gamma$ (banda di conduzione \rightarrow banda di valenza), mentre l'anatasio ha un gap indiretto definito da transizioni $0,88 \Gamma \rightarrow M$.

Un altro modo per apprezzare qualitativamente la struttura a bande è il diagramma degli orbitali molecolari, che si ottiene dai livelli energetici del singolo atomo e permette di capire meglio quali legami chimici esistono tra gli atomi costituenti. Di seguito (figura 2.6) viene mostrato il diagramma degli orbitali molecolari per il rutile. La banda di valenza è principalmente composta da orbitali 2p dell'ossigeno, mentre quella di conduzione prevalentemente da quelli 3d del titanio. Si può pensare che la banda di valenza sia occupata dagli elettroni che originariamente si trovavano presso il titanio, prima di essere trasferiti al più elettronegativo ossigeno durante la formazione del legame [5].

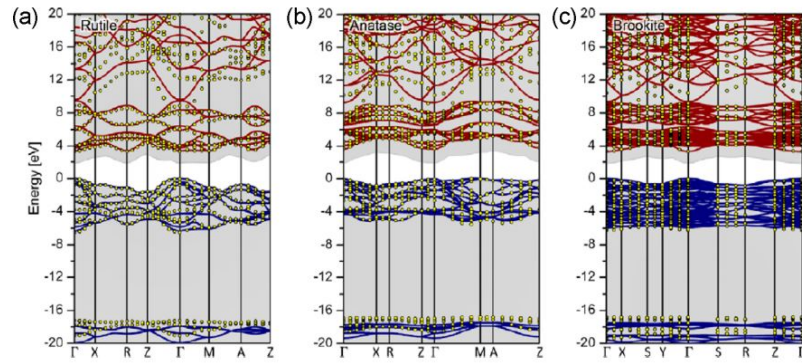


Figura 2.5: tipiche strutture a bande per (a) rutile, (b) anatasio e (c) brookite calcolate tramite DFT [5].

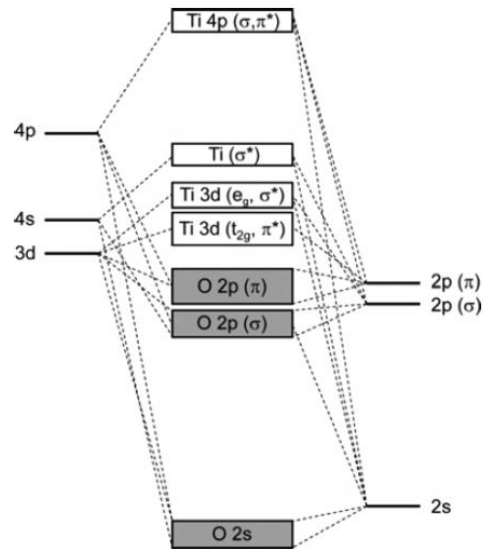


Figura 2.6: Diagramma degli orbitali molecolari del rutile [5].

Capitolo 3

Principi sulle celle fotoelettrochimiche

3.1 Generalità

L'elemento chiave di una cella fotoelettrochimica è l'elettrodo composto da un materiale semiconduttore, detto anche *working electrode*, il quale è in grado di assorbire fotoni dotati di un'energia sufficiente a far passare gli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, creando così coppie elettrone-lacuna. Gli elettroni e le lacune sono separate spazialmente dalla presenza di un campo elettrico intrinseco nel semiconduttore. Le lacune ossidano l'acqua sulla superficie del semiconduttore, mentre gli elettroni attraversano lo strato di semiconduttore e raggiungono tramite un circuito esterno un secondo elettrodo metallico immerso nella soluzione, il controelettrodo, sulla cui superficie avviene la riduzione dell'acqua e la formazione dell'idrogeno. Il ciclo viene chiuso dalla diffusione degli anioni generati presso il controelettrodo verso il semiconduttore (figura 3.1).

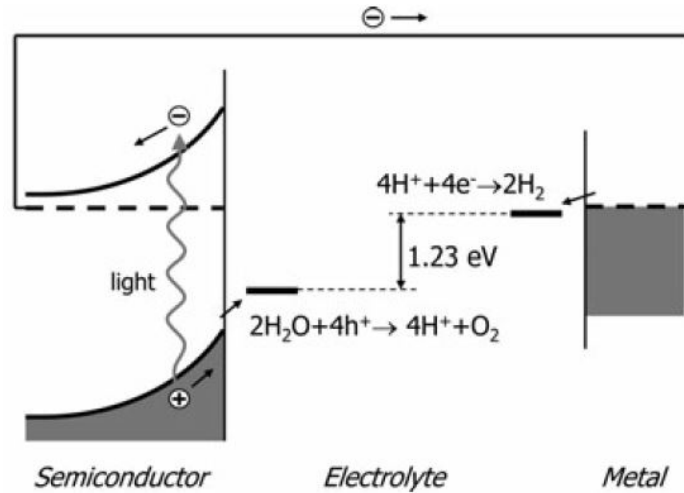


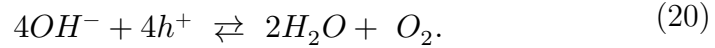
Figura 3.1: rappresentazione schematica di una cella fotoelettrochimica e dei processi più rilevanti che avvengono in essa. [1]

Le reazioni che avvengono all'interno della cella sono quindi le seguenti:

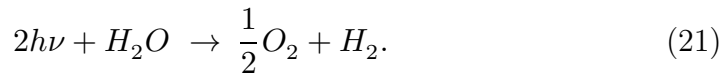
- La riduzione presso il controlettrodo:



- L'ossidazione presso il *working electrode*:



Di conseguenza, la reazione complessiva della cella fotoelettrochimica può essere espressa nella forma:



Questa reazione avviene quando l'energia dei fotoni assorbiti dal fotoanodo è uguale o superiore a E_t , l'energia di soglia:

$$E_t = \frac{\Delta G_{(H_2O)}^0}{2N_A}, \quad (22)$$

Dove $\Delta G_{(H_2O)}^0$ è l'entalpia libera standard per mole della reazione (21), che corrisponde a 237,141 kJ/mol, e N_A è il numero di Avogadro. Dalla (22) si può quindi ricavare:

$$E_t = 1,23 \text{ eV}, \quad (23)$$

E ciò indica che la decomposizione elettrochimica dell'acqua è possibile solo quando la f.e.m. della cella è uguale o superiore a 1,23 V. Questo implica che il fotoanodo deve avere una *band gap* superiore a 1,23 eV, altrimenti la reazione descritta non può avvenire.

3.2 Configurazione a tre elettrodi

In una misura a tre elettrodi viene impiegato un elettrodo di riferimento per fornire, come dice il nome, un potenziale di riferimento. Usando un potenziostato, il working electrode viene portato a un potenziale fisso rispetto all'elettrodo di riferimento, e viene misurata la corrente a questo potenziale. Per ottenere un grafico corrente-potenziale del fotoelettrodo, si varia il potenziale rispetto al riferimento e si misura la corrente in funzione del potenziale. In questo tipo di misure, la performance del controelettrodo spesso non è importante; il potenziostato mantiene il potenziale del fotoelettrodo al valore desiderato e restituisce il valore della corrente a quel potenziale, inoltre fornisce qualsiasi potenziale sia necessario tra il fotoelettrodo e il controelettrodo per mantenere questa corrente. Bisogna quindi distinguere tra la differenza di potenziale tra l'elettrodo di riferimento e il working electrode (che può essere al massimo di 2 V) e quella tra il working electrode e il controelettrodo (che può arrivare ad alcune decine di V se il controelettrodo non è efficiente). La configurazione a tre elettrodi consente di ignorare il fenomeno di polarizzazione che avviene presso il controelettrodo [7].

3.3 Diagramma a bande della cella fotoelettrochimica

Alla luce di quanto discusso nel capitolo 2, è possibile comprendere il diagramma a bande completo di una cella fotoelettrochimica, mostrato in figura 3.2. Il livello di vuoto, cioè l'energia di un elettrone a distanza infinita nel vuoto, è scelto come riferimento. Il livello di vuoto si piega in corrispondenza dei campi elettrici: ciò deriva dal fatto che il livello di Fermi è considerato costante in tutto il sistema in condizioni di equilibrio.

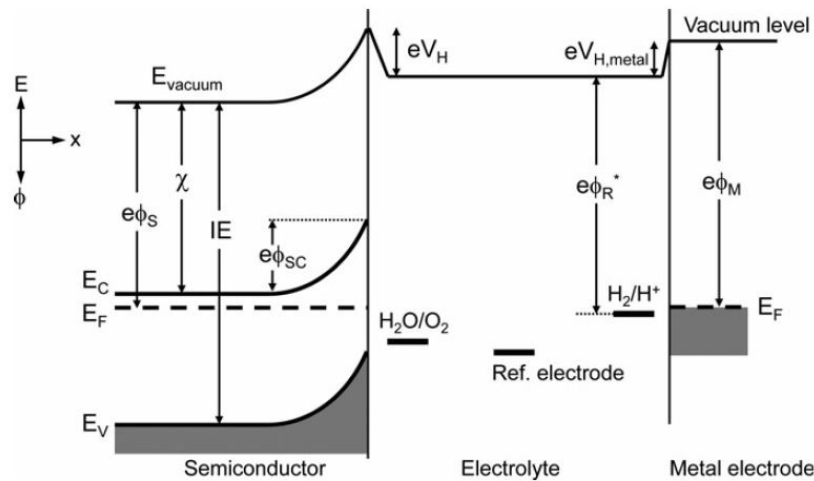


Figura 3.2: diagramma a bande completo di una cella fotoelettrochimica. Il livello di vuoto è preso come riferimento. L'*affinità elettronica* (χ) e l'*energia di ionizzazione* (IE) sono costanti nel materiale, mentre la *work function* (ϕ_s) dipende dalla distanza dalla superficie del semiconduttore [1].

L'energia di una coppia redox in un' elettrolita rispetto al livello di vuoto non è conosciuta con precisione, ma viene comunque stimato teoricamente e sperimentalmente attorno a 4,5 eV sotto al livello di vuoto. Il diagramma mostra direttamente se una certa reazione di riduzione o ossidazione alla superficie sia termodinamicamente possibile. Nell'esempio, le lacune fotogenerate potranno ossidare l'acqua se il potenziale redox H_2O/O_2 è posizionato sopra il massimo della banda di valenza. In modo simile solo gli elettroni con energia superiore all'energia redox possono ridurre le specie corrispondenti nell'elettrolita. Misurando il potenziale del semiconduttore rispetto a quello di un elettrodo di riferimento, può essere determinata la sua capacità di ossidazione o di riduzione. Il vantaggio di usare un elettrodo di riferimento è che la differenza di potenziale non dipende dalla quantità di corrente che scorre nella cella. La differenza di potenziale tra il semiconduttore e il metallo dipende dalla caduta di potenziale nel layer di Helmholtz che si forma presso la superficie del metallo, e questa ha una dipendenza dalla corrente non conosciuta.

3.4 Applicazione di un potenziale

Il lavoro di una cella fotoelettrochimica può essere influenzato dall'applicazione di un potenziale elettrico esterno. Quando questo potenziale è applicato rispetto a un elettrodo di riferimento, la differenza di po-

tenziale sarà distribuita tra la SCR e il layer di Helmholtz. Questi due strati fungono da capacità in serie:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}. \quad (24)$$

I due strati hanno la stessa carica associata ad essi, e poiché $C=Q/V$ la differenza di potenziale sarà distribuita nel seguente modo:

$$\frac{\Delta V_{SC}}{\Delta V_H} = \frac{C_H}{C_{SC}}. \quad (25)$$

Poiché $C_H \gg C_{SC}$ poiché lo spessore del layer di Helmholtz è molto inferiore rispetto a quello della SCR e la carica è la stessa, il potenziale esterno applicato influirà quasi totalmente nella regione di svuotamento del semiconduttore. Ad esempio, applicando un potenziale positivo a un semiconduttore di tipo n si otterrà un'estensione della regione di svuotamento al suo interno; viceversa, applicandone uno sufficientemente negativo, si può eliminare il piegamento delle bande. Il potenziale per cui questo avviene è detto *flatband potential*. Il flatband potential rappresenta la posizione del livello di Fermi rispetto al potenziale dell'elettrodo di riferimento. Questo valore riflette accuratamente la capacità termodinamica di un semiconduttore di tipo n di ridurre l'acqua a idrogeno.

Il metodo più usato per ricavare il flatband potential è l'analisi di Mott-Schottky. Viene rappresentato il grafico di A^2/C_{SC}^2 in funzione del potenziale applicato, e il valore del flatband potential è dato dall'intersezione del grafico con l'asse del potenziale, come si può vedere dall'equazione di Mott-Schottky (16), in cui ϕ_{SC} è sostituito dalla differenza tra il potenziale applicato e il flatband potential ϕ_{FB} :

$$\frac{A^2}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r e N_D^+} \left(\phi_A - \phi_{FB} - \frac{kT}{e} \right). \quad (26)$$

3.5 Dipendenza dal pH

Durante l'assorbimento e il desorbimento dalla superficie del semiconduttore, gli ioni guadagnano o perdono energia attraversando il layer di Helmholtz a causa di V_H . Questo porta alle seguenti costanti di equilibrio per le reazioni (17) e (18):

$$\frac{[M - O^-][H_{aq}^+]}{[M - OH]} = k_a = e^{\left(\frac{-\Delta G_a - eV_H}{kT}\right)}; \quad (27)$$

$$\frac{[M - OH_2^+]}{[M - OH][H_{aq}^+]} = k_b = e^{\left(\frac{-\Delta G_b - eV_H}{kT}\right)}. \quad (28)$$

Considerando che $V_H = 0$ e $[M-O^-] = [M-OH_2^+]$ quando il pH assume il valore per il quale la carica netta assorbita è zero (detto PZC, *point of zero charge*), si ottiene la seguente espressione per V_H :

$$V_H = \frac{2,3kT}{e} \log \left(\frac{[M - O^-]}{[M - OH_2^+]} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{2,3kT}{e} (PZC - pH). \quad (29)$$

L'eccesso di carica presente sulla superficie è solitamente molto piccolo, nell'ordine dell'1% di un monolayer. Quindi $[M-O^-] \approx [M-OH_2^+]$ e la (29) può essere semplificata:

$$V_H = \frac{2,3kT}{e} (PZC - pH). \quad (30)$$

Questo risultato mostra che il potenziale di Helmholtz cambia di -59 mV per unità di pH a 25°C. Questo effetto non può però essere sfruttato per modificare i livelli delle bande rispetto ai potenziali di riduzione e ossidazione perché anche essi hanno la stessa dipendenza dal pH.

La conoscenza delle posizioni delle bande alla superficie è molto utile, poiché questo determina i massimi potenziali di riduzione e ossidazione degli elettroni e delle lacune fotogenerate in un semiconduttore. Per il caso della TiO_2 , l'effetto del pH è mostrato in figura 3.3.

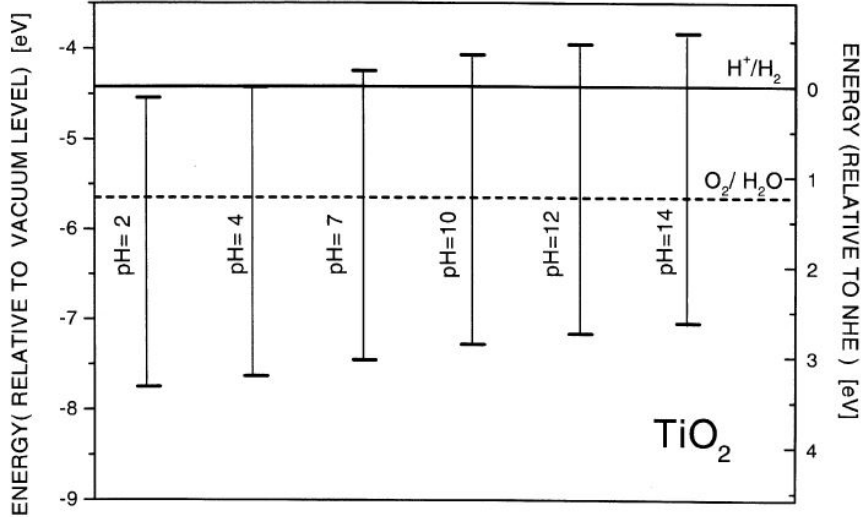


Figura 3.3: effetto del pH sulle posizioni dei limiti di banda sulla TiO_2 . Le energie sono riferite al livello di vuoto (a sinistra) e al potenziale standard di riduzione (a destra) [3].

3.6 La cella fotoelettrochimica in condizioni di illuminazione

Quando il semiconduttore è sottoposto a illuminazione, vengono create coppie elettrone-lacuna e il livello di Fermi cresce, rispetto al caso al buio, di un valore ΔV_{photo} , il fotovoltaggio interno. Siccome il sistema non è più in una condizione di equilibrio, in particolare nella SCR dove vengono generate le coppie, non è più appropriato l'uso di un singolo livello di Fermi che viene sostituito da due livelli, uno per gli elettroni e uno per le lacune. Si introducono quindi i *quasi-Fermi levels* $E_{F,n}$ e $E_{F,p}$, che sono utili per il calcolo degli elettroni e delle lacune in ogni punto del semiconduttore. $E_{F,n}$ e $E_{F,p}$ sono definiti dalle seguenti equazioni:

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-\frac{E_C - E_{F,n}}{kT}}, \quad (31)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-\frac{E_{F,p} - E_V}{kT}}, \quad (32)$$

dove n_0 e p_0 sono le concentrazioni dei portatori all'equilibrio al buio, mentre Δn e Δp sono i portatori aggiuntivi creati dall'illuminazione. Per un semiconduttore di tipo n, $n = n_0 + \Delta n \approx n_0$ e $p = p_0 + \Delta p \approx \Delta p$, e quindi $E_{F,n}$ rimane orizzontale mentre $E_{F,p}$ nella regione attiva ha un valore diverso rispetto a quello di bulk (figura 3.4).

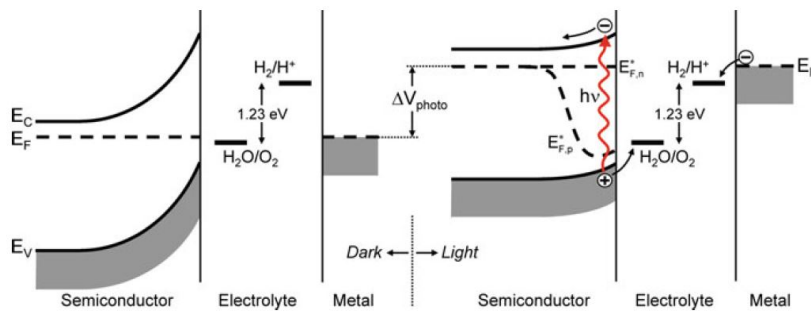


Figura 3.4: diagramma a bande di una cella fotoelettrochimica di tipo n al buio (a sinistra) e in condizioni di illuminazione (a destra) [1].

3.7 Nanostrutture

La morfologia nanostrutturata degli elettrodi può portare alcuni vantaggi nelle celle fotoelettrochimiche. Il più ovvio è l'aumento dell'area superficiale. Il conseguente aumento del numero dei siti superficiali aumenta di molto la rapidità di trasferimento della carica all'interfaccia tra l'elettrolita

e il semiconduttore. Un secondo vantaggio è la riduzione della lunghezza del cammino di diffusione per i portatori fotogenerati. Ad esempio, in un fotoelettrodo composto da un *array* di *nanofili*, i portatori di carica minoritari devono solo spostarsi per metà del diametro dei nanofili per raggiungere l'interfaccia con l'elettrolita (figura 3.5).

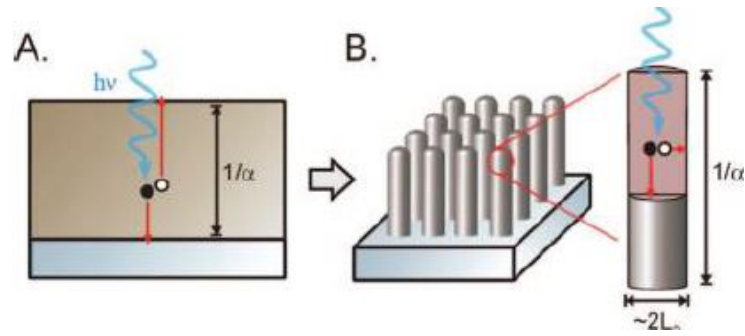


Figura 3.5: assorbimento di un fotone A) in un film e B) in un campione di array di nanofili. Nel caso B i portatori minoritari (lacune) devono compiere un percorso inferiore rispetto al caso A [8].

Capitolo 4

Apparato sperimentale per le misure elettrochimiche

4.1 Potenziostato

Il potenziostato è un particolare tipo di amplificatore, molto usato in elettrochimica, in grado di misurare la differenza di potenziale tra il working electrode e l'elettrodo di riferimento, e di assicurare che questa sia uguale al potenziale desiderato modificando il potenziale del controlettrodo.

Ciò è possibile tramite l'utilizzo di un amplificatore operazionale, il cui ingresso non-invertente è collegato al working electrode, quello invertente all'elettrodo di riferimento, e l'uscita al controlettrodo. La differenza di potenziale tra il working electrode e l'elettrodo di riferimento sarà amplificata e invertita dall'operazionale. Una corrente viene immessa nel controlettrodo. Il circuito è chiuso dalla cella, nella quale la corrente attraversa l'elettrolita dal controlettrodo al working electrode. Questa polarizza il working electrode in modo tale che la differenza di potenziale con l'elettrodo di riferimento sia zero. Così si può mantenere il potenziale del

working electrode allo stesso valore dell'elettrodo di riferimento. Se si vuole impostare un altro valore del potenziale rispetto all'elettrodo di riferimento, è necessario inserire un voltaggio in serie tra l'elettrodo di riferimento e l'ingresso a cui è collegato. Questo aumento di potenziale indurrà una corrente complementare all'uscita, che annullerà la differenza di potenziale tra gli ingressi.

Altri elementi presenti in un potenziostato sono una resistenza tra l'uscita e il controlettrodo, che serve per misurare la corrente che lo attraversa e un condensatore tra l'ingresso dell'elettrodo di riferimento e l'uscita, importante per stabilizzare la fase (figura 4.1). [9]

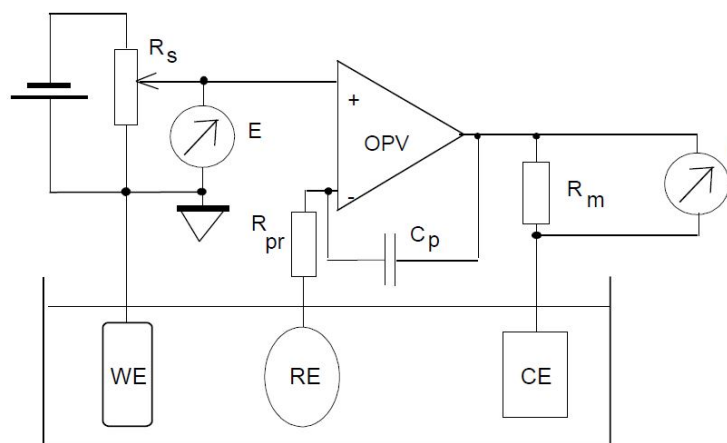


Figura 4.1: schema di un semplice potenziostato [9].

Le principali caratteristiche di un potenziostato sono le seguenti:

- La corrente massima che può essere misurata: solitamente alcune decine di mA sono sufficienti, anche se molti potenziostati arrivano a 1A.
- Il voltaggio di *compliance*, cioè il massimo voltaggio che l'amplificatore può fornire al controlettrodo. Usando un elettrolita sufficientemente conduttivo, basta un voltaggio di compliance di $\pm 8V$.
- Lo *slew rate*, che indica quanto velocemente il potenziale del controlettrodo può cambiare da un valore a un altro. Per le misure fotoelettrochimiche un valore di 10 V/s è sufficiente.

- La risoluzione in corrente, che deve essere almeno di 100 nA, e la precisione relativa della misura è solitamente compresa tra lo 0,1% e l'1%.
- La precisione sul potenziale applicato al working electrode. Questa dipende da molti fattori, tra cui quello legato al guadagno di *open loop* dell'operazionale e agli effetti resistivi nella cella.

Il potenziostato usato in laboratorio è l'*Autolab PGSTAT204*, della *Metrohm-Autolab* (figura 4.1). Esso dispone delle caratteristiche riportate in tabella 4.1.

Potential range	± 10 V
Compliance voltage	± 20 V
Maximum current	± 400 mA
Current ranges	From 100 mA to 10 nA
Potential accuracy	$\pm 0,2\%$
Potential resolution	3 μ V
Current accuracy	$\pm 0,2\%$
Current resolution	0,0003% (of current range)
Input impedance	>100 G Ω
Bandwidth	1 Mhz

Tabella 4.1: caratteristiche tecniche del potenziostato *Autolab PGSTAT204* [10].



Figura 4.2: il potenziostato *Autolab PGSTAT204*.

4.2 Frequency Response Analyzer

Il *Frequency Response Analyzer* (FRA) è uno strumento in grado di misurare le parti reali ed immaginarie dell'impedenza di un campione. Il FRA genera un piccolo segnale sinusoidale a una certa frequenza e ampiezza, il quale è usato per modulare il potenziale del campione tramite il potenziostato. Quando il sistema si comporta linearmente, questo risulta in un responso sinusoidale della corrente che differisce solo in ampiezza e fase dalla perturbazione in voltaggio. La corrente e il potenziale misurati sono immessi di nuovo nel FRA tramite degli output analogici del potenziostato e vengono processati nel FRA per calcolare l'impedenza. Siccome i segnali inviati devono essere piccoli (5-10 mV) per garantire una risposta lineare, le risposte in corrente saranno anch'esse piccole, e dovranno essere isolate dal segnale di fondo. Per fare ciò, il FRA sfrutta un *phase sensitive detector* (PSD). Il PSD moltiplica il segnale che gli arriva in input per un altro segnale di riferimento generato internamente, e integra il risultato durante un numero intero di cicli del segnale di riferimento. Se la frequenza del segnale di input e quello di riferimento sono uguali, il PSD restituisce un voltaggio DC in output proporzionale all'ampiezza del segnale, e il risultato dell'integrazione è nullo per qualsiasi altra frequenza di integrazione. In un FRA sono presenti 4 PSD, 2 per il voltaggio e 2 per la corrente, dai

quali si possono ottenere la parte reale e quella immaginaria delle due grandezze. Un microprocessore consente infine di dividere il voltaggio per la corrente per ottenere l'impedenza complessa del sistema. [1]

Il potenziostato *Autolab PGSTAT204* è equipaggiato con il modulo FRA denominato *FRA32M*, le cui caratteristiche sono esposte nella seguente tabella.

Frequency range	From 10 μ Hz to 1 MHz
Frequency resolution	0,003%
Input range	10 V
AC amplitude	From 0,2 mV _{RMS} to 0,35 V _{RMS}

Tabella 4.2: caratteristiche tecniche del modulo FRA32M [11].

4.3 Software

Il potenziostato può essere controllato via PC tramite il software Nova 2.0, prodotto sempre dalla Metrohm-Autolab. Grazie ad esso è possibile eseguire le misure desiderate utilizzando delle procedure preimpostate salvate nella libreria, ognuna delle quali è riferita a una tipologia di misura. Prima di iniziare la misura si possono settare le impostazioni volute. Il software è inoltre in grado di realizzare grafici in tempo reale dei dati raccolti e di calcolare le grandezze che possono essere d'interesse. Per alcune tipologie di misure è possibile eseguire direttamente tramite il software alcuni tipi di analisi dei dati. I dati possono essere poi esportati come file di testo.

4.4 Lampada

Per effettuare le misure in condizioni di illuminazione è stata utilizzata una lampada *XBO R 300 W/60 C OFR*, prodotta dalla *OSRAM*. Si tratta di una lampada allo Xe ad arco corto, un particolare tipo di lampada a scarica, dotata di uno specchio riflettente ellittico che permette di focalizzare il fascio luminoso. Essa durante l'accensione viene raffreddata da un sistema ad acqua. Lo scopo della lampada è quello di fornire alla cella un'illuminazione che sia il più possibile simile a quella solare, per poter verificare il comportamento della cella nelle condizioni del suo utilizzo finale. La lampada allo Xe possiede uno spettro di emissione nel visibile non troppo diverso da quello che giunge sulla superficie terrestre proveniente

dal sole, quindi è possibile sfruttarla per ottenere indicazioni utili riguardo alla risposta dei campioni alla luce solare (figure 4.3-4.4).

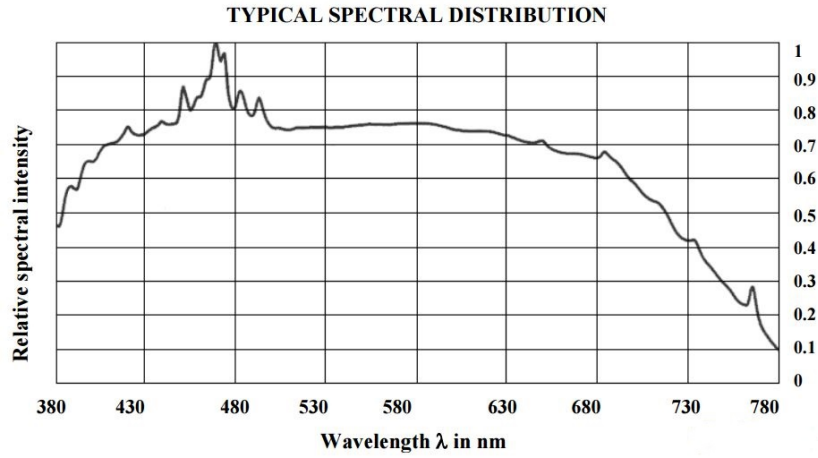


Figura 4.3: spettro di emissione della lampada XBO R 300 W/60 C [12].

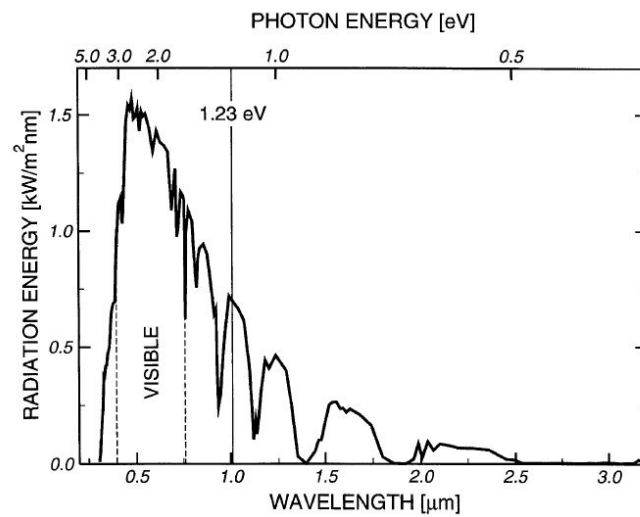


Figura 4.4: spettro solare (AM 1,5) in termini di energia irradiata vs. lunghezza d'onda dei fotoni [3].

4.5 La cella e i suoi componenti

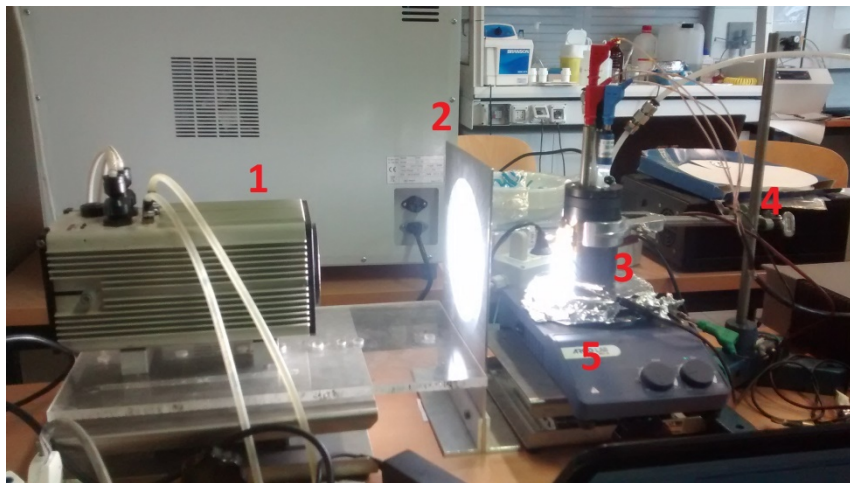


Figura 4.5: setup sperimentale per misure fotoelettrochimiche: 1) lampada, alla quale sono collegati i tubi di plastica in cui scorre l'acqua per il raffreddamento; 2) un pannello di metallo posto perpendicolarmente al fascio dotato di una piccola apertura che permette il passaggio solo alla luce diretta sulla finestra di quarzo della cella; 3) la cella nella quale sono inseriti gli elettrodi coi loro collegamenti al potenziostato e 4) relativi sostegni; 5) stirrer impiegato per mescolare la soluzione prima delle misure.

La cella utilizzata negli esperimenti è costituita da un materiale plastico ed è di forma cilindrica (figura 4.6). Sulla parete della cella è presente una finestra in quarzo circolare di circa 2 cm di diametro attraverso la quale la luce può giungere al campione che è posto di fronte ad essa. La cella viene di solito riempita con circa 50 mL di soluzione. La parte superiore è estraibile e su di essa sono stati realizzati tre fori all'interno dei quali vengono posti l'elettrodo di riferimento e i sostegni per il working electrode e il controlettrodo. Tali sostegni sono due cilindri di acciaio INOX di diametro pari a quello del foro (12 mm) e di 12 cm di lunghezza, i quali nella parte superiore presentano un foro dove è possibile collegare i connettori dei fili del potenziostato. Nella parte inferiore, il sostegno del working electrode è realizzato in modo tale da poter pinzare stringendo una vite i vetrini sui quali è depositato il materiale, mentre quello del controlettrodo dispone di un foro in cui può essere inserito il filo che funge da controlettrodo e di una vite con la quale può essere stretto (figura 4.7).



Figura 4.6: cella fotoelettrochimica utilizzata negli esperimenti.



Figura 4.7: sostegni per il contro elettrodo con il filo di Pt inserito (in alto) e del working electrode (in basso).

4.5.1 Il working electrode

Il working electrode è costituito dai campioni che vengono realizzati tramite l'IGC. Essi sono dei vetrini rettangolari 2x1,5 cm sui quali è depositato uno strato di ITO (*Indium Tin Oxide*), un materiale conduttivo trasparente, al di sopra del quale viene fatto aderire il materiale semiconduttore durante l'evaporazione. Una parte della superficie con ITO viene coperta durante l'evaporazione in modo tale da poter realizzare un contatto

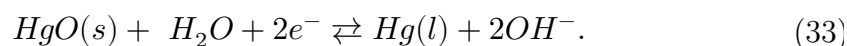
elettrico tra lo strato di ITO e il sostegno, per il quale si usa della pasta d'argento per non danneggiare il film di ITO. Una volta collegato al sostegno, il campione viene posizionato in modo tale da essere immerso nella soluzione per circa metà della sua lunghezza. Per definire esattamente l'area immersa, viene usato del nastro di teflon. Questo viene avvolto attorno al campione all'altezza del livello della soluzione, e così solo la parte posta al di sotto di esso è a contatto con la soluzione ed eventualmente illuminata.

4.5.2 Il controlettrodo

Il controlettrodo è costituito da un filo di Pt lungo qualche cm. Il Pt è un materiale scelto comunemente per applicazioni di questo tipo, poiché possiede sia una buona stabilità chimica sia un *overpotential* molto piccolo per l'evoluzione dell'idrogeno.

4.5.3 L'elettrodo di riferimento

L'elettrodo di riferimento utilizzato negli esperimenti è l' Hg/HgO , il quale si basa sulla seguente reazione:



Anch'esso è di forma cilindrica e può essere inserito in uno dei tre fori. E' possibile collegarlo al potenziostato inserendo il cavo in un apposito foro posto sulla parte superiore.

4.5.4 L'elettrolita

L'elettrolita in una cella elettrochimica consiste in un solvente nel quale sono dissolte le specie attive che devono essere ridotte o ossidate. Per lo splitting fotoelettrochimico dell'acqua, il solvente e le specie attive sono la stessa cosa: l'acqua. Comunque, siccome l'acqua distillata è scarsamente conduttiva, devono essere aggiunti degli ioni per assicurarsi che il flusso di corrente desiderato possa essere ottenuto. La concentrazione dell'elettrolita deve essere sufficiente per evitare grandi perdite ohmiche attraverso di esso. La soluzione usata negli esperimenti è 0,1 M di KOH.

Capitolo 5

Descrizione delle misure fotoelettrochimiche

5.1 Misure di corrente vs. voltaggio

Le misure di corrente in funzione della tensione applicata sono la tecnica più importante per determinare le performance dei fotoelettrodi per lo splitting dell'acqua. L'informazione principale che si può ricavare è, eseguendo questa misura illuminando il campione con la lampada, la fotocorrente per unità di area. Questa quantità è alla base per il calcolo dell'efficienza per la conversione dell'energia. Purtroppo, non conoscendo il valore esatto della potenza della luce incidente non è possibile calcolare questa grandezza, ma la fotocorrente per unità di area fornisce ugualmente un indicatore della capacità di funzionamento del fotoelettrodo. Inoltre è possibile conoscere il potenziale al quale la fotocorrente inizia a essere positiva, detto *potenziale di onset*. Eseguendo invece le misure senza illuminazione si può ricavare la corrente di buio in funzione del potenziale applicato.

In una cella fotoelettrochimica è importante anche avere un alto *fill factor* (*FF*). Si tratta di un parametro che esprime quanto velocemente il voltaggio scende al di sotto del massimo potenziale utilizzabile sotto carico di corrente. Il *FF* è importante perché per ottimizzare l'efficienza in una cella fotoelettrochimica è desiderabile operare alla massima corrente e a un potenziale il più vicino possibile a quello massimo utilizzabile. Quindi le celle che hanno un miglior funzionamento sono quelle in cui la corrente cresce più rapidamente in funzione del potenziale, per poi stabilizzarsi al valore massimo (figura 5.1). Il valore massimo per il *FF* è 1, nel caso di una salita verticale della corrente. Nelle celle fotovoltaiche, il “ginocchio” della curva corrente vs. potenziale è il punto di massima potenza.

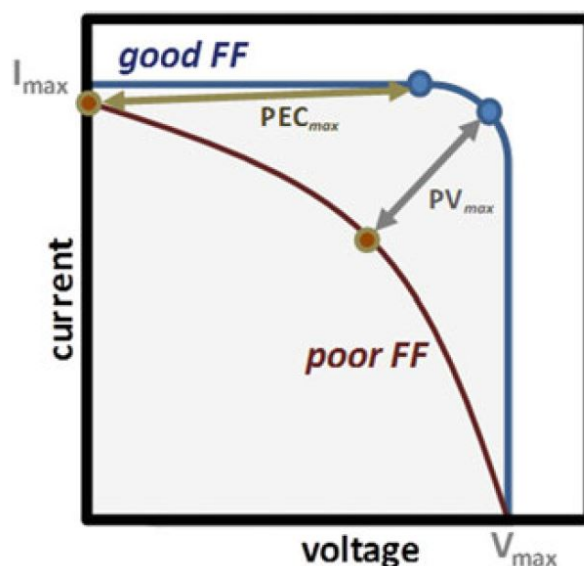


Figura 5.1: Esempio di due curve fotocorrente vs. voltaggio, una con un buon *FF* e una con scarso *FF*. I *FF* maggiori si ottengono nelle curve in cui la salita della corrente è più ripida. [1]

Le curve sono state ottenute sperimentalmente eseguendo con il potenziostato delle ciclovoltammetrie tra -0,7 V a 0,9 V con punto di inizio e di fine a 0 V. Lo *scan rate* è stato impostato 0,02 V/s e lo *step* tra una misura e l'altra a 0,002 V, da cui si ricava che il tempo di integrazione è di circa 100 ms.

5.2 Misure di impedenza e grafici di Mott-Schottky

Il comportamento elettrico di una cella fotoelettrochimica può essere modellizzato da un circuito equivalente i cui elementi rappresentano i fenomeni che avvengono all'interno della cella. Come discusso in precedenza, l'interfaccia tra il semiconduttore e l'elettrolita presenta una capacità, data dalla somma in serie di quella dovuta al layer di Helmholtz C_H e di quella che si genera nel semiconduttore C_{SC} . Poiché vale $C_H \gg C_{SC}$, la capacità combinata è data solo da C_{SC} . Inoltre, siccome all'interfaccia avviene anche un passaggio di cariche, alla capacità bisogna aggiungere una resistenza in parallelo R_p . A questi elementi viene poi aggiunta una resistenza in serie, R_s che ingloba i contributi resistivi dati dalla parte restante degli elementi della cella che le cariche attraversano, tra cui i maggiori sono dovuti al film semiconduttivo, al substrato e all'elettrolita.

L'impedenza del circuito può essere descritta dalla seguente equazione:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (wCR_p)^2} - j \frac{wCR_p^2}{1 + (wCR_p)^2}. \quad (34)$$

Per verificare se effettivamente il sistema mostra un comportamento simile a quello del circuito equivalente, e per stimare i valori dei suoi elementi, è utile eseguire una spettroscopia di impedenza. Essa consiste nella misura dell'impedenza complessa del sistema in funzione della frequenza del segnale inviato al campione tramite il FRA. Questa misura può essere effettuata anche applicando un potenziale di bias al working electrode. I dati ottenuti possono poi essere rappresentati graficamente in vari modi. Quello usato in questo lavoro consiste nella rappresentazione del modulo dell'impedenza e della fase in funzione del logaritmo della frequenza. Il modulo dell'impedenza viene graficato solitamente su scala logaritmica, per evidenziare meglio il suo comportamento a basse frequenze. Il software permette di analizzare i dati tramite una regressione non lineare complessa ai minimi quadrati, dalla quale è possibile estrapolare i valori di capacità e resistenza che meglio fittano i dati sperimentali.

Le impostazioni usate per eseguire queste misure sono state:

- Il range di frequenze misurate va da 0,1 Hz a 100 kHz e sono stati presi dati in 10 punti per ogni ordine di grandezza;

- Il segnale inviato al campione è un'onda sinusoidale con $V_{\text{RMS}} = 10 \text{ mV}$.

Se al circuito equivalente mostrato in precedenza viene applicata una tensione alternata ad alta frequenza, la sua impedenza si potrà approssimare a quella di un circuito RC serie. L'impedenza del circuito diventa quindi:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_{SC}}. \quad (35)$$

Da questa formula si può notare che tramite la parte complessa dell'impedenza si può ottenere direttamente C_{SC} . Eseguendo quindi delle misure di impedenza a una frequenza fissa sufficientemente alta (almeno 10 kHz) variando il potenziale di bias applicato, è possibile realizzare i grafici di Mott-Schottky, ovvero la rappresentazione di $1/C_{SC}^2$ in funzione del potenziale applicato. Nella regione a basso potenziale di questi grafici si nota una regione in cui $1/C_{SC}^2$ cresce più rapidamente rispetto al resto del grafico. Eseguendo un fit lineare in questa regione, dal quale si ricavano i valori dell'intercetta A e del coefficiente angolare B della retta che meglio si adatta ai dati, si può ottenere il flatband potential, come si può ricavare a partire dall'equazione (26):

$$\phi_{FB} = -\frac{A}{B} - \frac{kT}{e}. \quad (36)$$

Quando al campione viene applicata una tensione sufficientemente alta, la regione di svuotamento si allargherà a tal punto da estendersi per l'intero strato di TiO_2 , e aumentando ancora la tensione questa inizierà ad occupare anche lo strato di ITO. Si può dimostrare che, in queste condizioni, il coefficiente angolare della curva di Mott-Schottky dipende solamente dalla costante dielettrica e dalla densità dei donori dell'ITO, e non è influenzata dal film di TiO_2 . Eseguendo un fit lineare in questa regione è possibile, tramite il coefficiente angolare B' ricavato, calcolare la densità di donori dell'ITO tramite la formula:

$$N_{D,ITO} = \frac{2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,ITO} e B'} \quad (37)$$

nella quale viene inserito il valore noto dalla letteratura della costante dielettrica relativa dell'ITO $\varepsilon_{r,ITO}$, ovvero 8,9. Si può inoltre notare che il potenziale per il quale la regione di svuotamento si estende per l'esatta larghezza dello strato di TiO_2 è dato dall'ascissa del grafico alla quale avviene l'intersezione delle due rette di fit [13].

I *plot* di Mott-Schottky sono stati realizzati eseguendo misure di impedenza simili a quelle descritte in precedenza a una frequenza di 10 kHz variando il potenziale applicato al *working electrode* da -1 V a 0,5 V rispetto all'elettrodo di riferimento, con uno step tra un punto e l'altro di 0,033 V. Nei grafici le tensioni sono riferite, come avviene in molti lavori che si trovano in letteratura, all'SCE (*saturated calomel electrode*). Le tensioni riferite all'elettrodo usato nelle misure (HgO, soluzione 0,1M KOH) sono state quindi shiftate di -0,076 V [14].

Capitolo 6

La condensazione in gas inerte

6.1 Principio di funzionamento

La *condensazione in gas inerte* (abbreviata con IGC) è una tecnica mediante la quale è possibile sintetizzare nanoparticelle di materiale metallico. Essa appartiene alla categoria di metodi *bottom-up*, cioè quelli in cui le nanoparticelle si formano a partire da precursori a livello atomico o molecolare.

L'IGC si basa sull'evaporazione del materiale che si vuole depositare in forma di nanoparticelle all'interno di una camera nella quale, dopo la realizzazione dell'alto vuoto ($p < 10^{-6}$ torr), viene immesso un flusso costante di gas inerte. Il materiale si trova in un crogiolo riscaldato dal passaggio di una corrente elettrica, e all'aumentare della temperatura crescerà la sua pressione di vapore. Il vapore, allontanandosi dal crogiolo, viene raffreddato dal contatto col gas inerte diventando così sovrassaturo. Questo comporta una transizione di fase discontinua nella quale vengono generate le nanoparticelle. Regolando la direzione del flusso del gas inerte è possibile indirizzare le nanoparticelle verso la zona nella quale si vuole depositarle. Il gas inerte svolge quindi anche la funzione di vettore delle nanoparticelle.

Il processo di crescita delle nanoparticelle può essere suddiviso in varie fasi. A un periodo di incubazione, in cui non si forma nessuna particella

stabile della nuova fase, segue un periodo di nucleazione in cui il numero di particelle cresce linearmente nel tempo. Il tipo di nucleazione che avviene è detta omogenea in quanto ha luogo in regioni di spazio in cui non sono presenti siti come difetti o impurità che possono aiutare il processo. La variazione di energia libera ΔG_N dovuta alla formazione di una nanoparticella (fase β) a partire da una matrice (fase α) durante il fenomeno della nucleazione omogenea è data da un termine di bulk e uno di interfaccia:

$$\Delta G_N = \Delta G_N^{bulk} + \Delta G_N^{interfacial} = N(\mu_\beta - \mu_\alpha) + \gamma\eta N^{\frac{2}{3}}; \quad (38)$$

dove N è il numero di atomi che compongono il cluster, μ_α e μ_β sono i potenziali chimici delle fasi bulk α e β , γ è l'energia di interfaccia per unità di area e η il fattore di forma. Al di fuori dell'equilibrio, il termine di bulk è negativo, mentre quello di interfaccia è positivo, per questo ΔG_N assume un massimo ΔG_C in corrispondenza del numero di particelle N_C , detto *dimensione critica del cluster*, che funge da barriera per il processo di nucleazione: al di sotto di questo valore i cluster tenderanno a ridurre le proprie dimensioni, mentre al di sopra è favorita la nucleazione (figura 6.1).

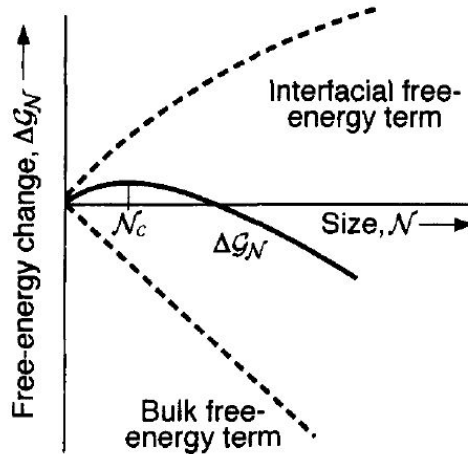


Figura 6.1: Grafico di ΔG_N vs. N nella condizione di non equilibrio, rappresentato dalla linea continua. Le linee tratteggiate riguardano il termine di interfaccia e quello di bulk [15].

N_C e ΔG_C possono essere trovati uguagliando a zero la derivata di ΔG_N rispetto a N :

$$N_C = -\frac{8}{27} \left(\frac{\eta\gamma}{\mu_\beta - \mu_\alpha} \right)^3; \quad (39)$$

$$\Delta G_C = \frac{4}{27} \frac{(\eta\gamma)^3}{(\mu_\beta - \mu_\alpha)^2} = \frac{1}{3} \eta\gamma N_C^{\frac{2}{3}}. \quad (40)$$

Abbiamo considerato il caso in cui γ è isotropo, per cui la forma delle nanoparticelle risulterà sferica.

Successivamente le particelle, che si trovano ancora a una temperatura elevata, nel caso in cui entrino in contatto si fondono tra di loro dando luogo al fenomeno di *coalescenza termica*. Infine le nanoparticelle si aggregano tra loro senza coagularsi, formando così il risultato finale dell'evaporazione. Quest'ultimo processo prende il nome di *agglomerazione* [15].

Se l'evaporazione viene effettuata in alto vuoto, in assenza del gas inerte, gli atomi non hanno possibilità di aggregarsi per formare delle nanoparticelle e si vanno a depositare singolarmente sulle pareti della camera. Si può sfruttare questa condizione per formare dei film sottili.

6.2 Apparato sperimentale

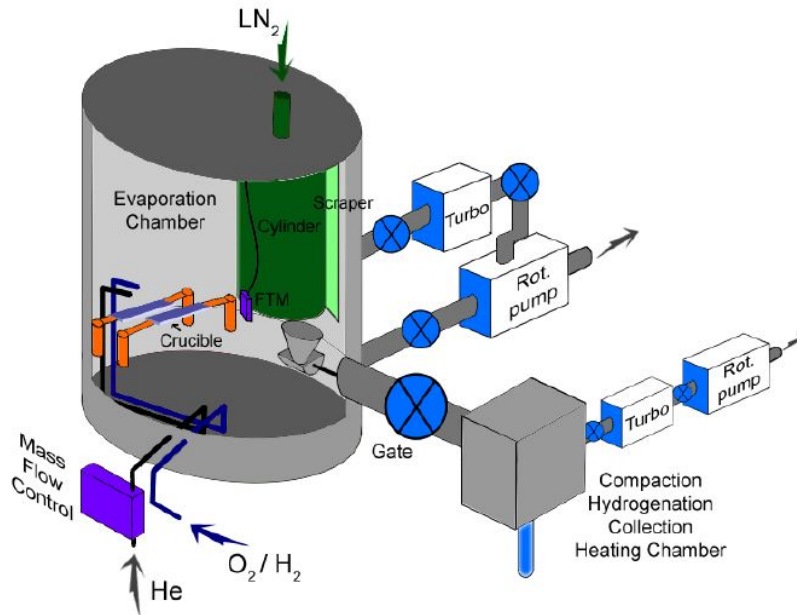


Figura 6.2: schema dell'apparato sperimentale per la realizzazione di nanoparticelle tramite la tecnica IGC. Negli esperimenti la camera secondaria non è stata utilizzata [16].

La camera di evaporazione (*NANO-A-2L-2-S Thermionics*) è di forma cilindrica, ha una capacità di circa 120 l ed è realizzata in acciaio inox. A essa possono essere collegate, tramite l'apertura di due apposite valvole,

due pompe: la prima ad essere azionata è la pompa rotativa *Edwards E2M18* (portata massima 5,7 l/s). Una volta che la pressione della camera raggiunge 2×10^{-2} torr è possibile azionare la pompa turbomolecolare *Varian Turbo-V300HT* (portata massima 300 l/s). Mentre la pompa turbomolecolare è accesa è necessario collegare sul suo retro la pompa rotativa. La camera è dotata, per il controllo della pressione, di un sensore Pirani *Varian ConvecTorr p-type* che è in grado di misurare pressioni al di sopra di 10^{-3} torr e di uno di tipo *Inverted Magnetron Gauge (IMG)* che può arrivare fino a 10^{-11} torr. Durante l'immissione di gas nella camera, è possibile utilizzare anche un sensore di pressione capacitivo *Varian ceramical CDG gauge VCMT13TGA*.

Il crogiolo può essere realizzato collegando una vaschetta di tungsteno a una delle due coppie di elettrodi in rame presenti nella camera. Ad essi viene fornita corrente tramite due generatori di corrente alternata *Thermionics HCPS 8*, che possono arrivare fino a 500 A. Sia gli elettrodi che la camera sono raffreddati da un sistema di acqua corrente.

Il flusso del gas inerte (quello usato negli esperimenti è He) si può regolare tramite un controllore di flusso *EL-FLOW select F201CV* fabbricato dalla *Bronkhorst Hi-Tec*.

È possibile orientare il flusso di He all'interno della camera utilizzando dei tubi e collegandoli all'ingresso della linea. In questo modo è possibile indirizzare un maggior numero di nanoparticelle verso il punto di raccolta che è costituito da un cilindro in acciaio di 15 cm di diametro e 30,5 cm di altezza posto in alto vicino al centro della camera. Il cilindro può ruotare attorno al proprio asse e le nanoparticelle possono essere raccolte grattando direttamente dal cilindro oppure, come è stato fatto negli esperimenti, apponendo dei substrati sulla superficie del cilindro e facendo depositare le particelle su di essi.

In prossimità della base inferiore del cilindro è posizionata una microbilancia al quarzo *Edwards - Film Thickness Monitor FTM7 E0886-69-000* grazie alla quale è possibile avere un'indicazione dello spessore depositato e della velocità con la quale avviene la deposizione. Il suo funzionamento si basa sulla misurazione della frequenza di risonanza di un cristallo: se questo viene coperto da uno strato di materiale evaporato, la sua frequenza di risonanza cambia. Lo spessore misurato dalla bilancia non coincide con quello effettivamente depositatosi sui campioni poiché essi si trovano ad alcuni cm di distanza e il flusso di nanoparticelle è diverso, ma è comunque

utile per controllare l'andamento dell'evaporazione. Il suo rendimento è inoltre influenzato dalle variazioni di temperatura, per cui è raffreddata anch'essa dal sistema ad acqua corrente. L'intero apparato è schematizzato in figura 6.2.

Si possono monitorare in tempo reale la pressione misurato dal sensore ceramico, lo spessore misurato dalla bilancia, la tensione degli elettrodi e controllare il flusso di He tramite un software sviluppato tramite *LABview*.

6.3 Calibrazione del flusso di O₂

Oltre al gas inerte, è possibile anche immettere nella camera un gas reattivo, come l'O₂. La bombola di O₂ è collegata alla camera tramite una linea lungo la quale è presente anche un polmone di capacità che è stato sempre lasciato aperto durante gli esperimenti. All'ingresso della camera è presente una *leak valve*, con la quale è possibile regolare il flusso di O₂. Dopo aver fatto il vuoto con la pompa turbomolecolare nella camera, la bombola veniva aperta e chiusa rapidamente, in maniera tale da immettere nella linea una certa quantità di gas, che, passando attraverso la leak valve, crea un flusso di O₂ nella camera, alla quale è sempre collegata la pompa turbomolecolare. Una volta raggiunta una situazione di equilibrio, si ha che il flusso di gas entrante è uguale a quello aspirato dalla pompa. Conoscendo la portata della pompa (300 l/s a pressioni inferiori a 10⁻³ torr) è possibile ricavare quindi il flusso di O₂ $\phi_{O_2}^{eq}$ entrante dalla linea andando a leggere il valore della pressione di equilibrio nella camera, $p_{O_2}^{eq}$. Il flusso espresso in mln/min è quindi dato da:

$$\phi_{O_2}^{eq} \left(\frac{mln}{min} \right) = \frac{p_{O_2}^{eq} (atm) * (300 * 60 * 1000) ml/min}{1 atm}. \quad (41)$$

La pressione di O₂ all'interno della camera deve essere sufficiente per consentire l'ossidazione del Ti, ma non eccessiva per evitare che avvenga lo stesso fenomeno anche nel tungsteno di cui è costituita la vaschetta. Tramite la microanalisi effettuata al SEM è stato possibile verificare che, fissando $p_{O_2}^{eq}$ fino a 10⁻⁴ torr, sui campioni realizzati non è stato depositato tungsteno, segno che la sublimazione della vaschetta non è avvenuta.

6.4 Preparazione dei campioni

Durante gli allestimenti della camera, i vetri con ITO sono stati posti sulla superficie laterale del cilindro, facendoli aderire con dei pezzi di *carbon tape*. I vetri sono stati posizionati a tre diverse altezze (in basso, al

centro e in alto) per ottenere spessori differenti a causa della variazione della distanza dal crogiolo che riduce il flusso di nanoparticelle sui campioni. Per ogni altezza sono stati posizionati due vetrini ravvicinati in modo tale da avere una coppia di campioni con lo stesso spessore e poter effettuare su di essi trattamenti termici differenti. Accanto a ogni coppia di vetrini è stato posto un rettangolo di wafer di silicio, utilizzati in seguito per determinare lo spessore dei campioni.

Prima di procedere con l'evaporazione, si inizia a scaldare il materiale facendo scorrere la corrente nella vaschetta e lo si porta a temperature abbastanza alte senza farlo fondere, lasciandolo qualche minuto in questa condizione. Questo consente ai gas e alle impurità contenute nel materiale di essere espulsi. Dopodiché la corrente viene aumentata fino a quando non si osserva la fusione del materiale, che lo rende più aderente alla vaschetta favorendo l'omogeneità dell'evaporazione. Subito dopo la corrente viene abbassata e può avere inizio l'evaporazione, regolando la corrente a un valore per il quale si ottiene un rate di deposizione regolare.

Sono stati realizzati in totale 20 campioni di film di TiO_2 in due evaporazioni. Nella prima evaporazione sono stati posizionati 12 campioni sul cilindro, in due colonne realizzate sul cilindro come descritto in precedenza una diametralmente opposta all'altra. È stata montata una vaschetta nuova *EVS8B015W* prodotta dalla *Kurt J. Lesker Company* (tutte le vaschette utilizzate in questi esperimenti sono di questo tipo ed è mostrata in figura 6.3), nella quale sono stati inseriti 250 mg di polvere di Ti (*Alfa Aesar 41545 99.9% 150 mesh*). L'evaporazione è stata suddivisa in due parti: durante la prima il cilindro è stato orientato in modo tale che una delle due colonne di campioni fosse orientata in direzione del crogiolo e non è stato attivato il flusso di O_2 ; nella seconda il cilindro è stato ruotato per esporre al crogiolo l'altra colonna ed è stato attivato il flusso di O_2 . La seconda evaporazione ha seguito lo stesso procedimento della prima, con la differenza che sono stati posizionati solo 8 vetrini (non sono stati posizionati i 4 vetrini in alto). È stata montata una nuova vaschetta con 300 mg di Ti e questa evaporazione è durata più a lungo per depositare spessori superiori alla prima.

Sono stati poi creati dei campioni composti da nanoparticelle. Per ogni evaporazione sono stati montati 6 vetrini sul cilindro in un'unica colonna, e prima di depositare le nanoparticelle è stato realizzato uno strato di circa 15 nm di film, con flusso di O_2 attivato, per favorire l'aderenza delle nano-

particelle. Per raggiungere la pressione di He desiderata, prima di iniziare l'evaporazione, viene spenta la pompa turbomolecolare e viene immesso il flusso di He nella camera. L'apertura della rotativa sulla camera viene regolata in modo tale che una volta raggiunta la pressione di lavoro, questa rimanga costante, aspirando la quantità di gas in eccesso. In una evaporazione le nanoparticelle sono state cresciute in un'atmosfera di 0,4 torr di He (col flusso fissato a 20 mln/min), con flusso di O₂, partendo da 300 mg di Ti inseriti in una vaschetta nuova. Sono state fatte poi due evaporazioni fissando la pressione dell'He a 2 torr; nella prima è stata usata una vaschetta nuova con 400 mg di Ti e non è stato attivato il flusso di O₂, nella seconda è stata usata la stessa vaschetta, rabboccata con 350 mg di Ti e con flusso di O₂ attivo. Nella seguente tabella 6.1 è mostrato un riepilogo dei dati più importanti di ogni evaporazione. Oltre a quelli già citati, sono riportati:

- $p_{O_2^{eq}}$ e $\phi_{O_2^{eq}}$ calcolato tramite la formula (41);
- lo spessore indicativo fornito dalla bilancia al quarzo, posizionata in prossimità dei vetrini che si trovavano in basso sul cilindro;
- La durata dell'evaporazione.

	Flusso di O ₂	$p_{O_2^{eq}}$ (torr)	$\phi_{O_2^{eq}}$ (mln/min)	p_{He} (torr)	Spessore bilancia (nm)	Durata (min)
Film 1	No	/	/	/	70	19
	Si	1x10 ⁻⁴	2,4	/	95	29
Film 2	No	/	/	/	210	64
	Si	1,1x10 ⁻⁴	2,6	/	185	84
Nanoparticelle 1	Si	1,3x10 ⁻⁴	3,1	0,4	120	40
Nanoparticelle 2	No	/	/	2	Non disponibile	35
Nanoparticelle 3	Si	2x10 ⁻⁵	0,47	2	Non disponibile	85

Tabella 6.1: riepilogo delle evaporazioni svolte in laboratorio.

Per quanto riguarda i trattamenti termici, un campione di ogni coppia è stato trattato a 300 °C per 16 h, e l'altro a 400 °C per lo stesso lasso di tempo.



Figura 6.3: vaschetta utilizzata durante gli esperimenti per realizzare il crogiolo [17].

Capitolo 7

Metodi di caratterizzazione superficiale

7.1 Microscopia elettronica a scansione

Il *microscopio elettronico a scansione* (SEM) è uno strumento in grado di fornire informazioni dettagliate sulla topografia dei campioni analizzati facendo interagire con essi un fascio elettronico.

Il fascio, prodotto per effetto termoionico da un filamento di tungsteno attraversato da corrente, viene focalizzato da alcune lenti magnetiche ed accelerato da una differenza di potenziale che può variare da 500 V a 30 kV. Esso, incidendo sul campione, dà luogo a diversi tipi di segnale. Uno di questi è costituito dagli elettroni retrodiffusi (o *backscattered electrons*), che non sono altro che quella parte di elettroni del fascio, detti elettroni primari, che subisce una diffusione ad angoli vicini a 180° . Le energie che possono raggiungere gli elettroni retrodiffusi vanno da 50 eV all'energia del fascio incidente. Essendo così energetici, essi attraversano il campione per spessori fino a $1\ \mu\text{m}$, ma non dispongono di una grande risoluzione spaziale. Il numero di elettroni retrodiffusi raccolti dai rivelatori è proporzionale al numero atomico degli elementi di cui è costituito il campione. Per questo

da essi si possono ricavare informazioni anche sulle specie atomiche, che si possono distinguere visivamente anche nelle immagini effettuate ad alto contrasto.

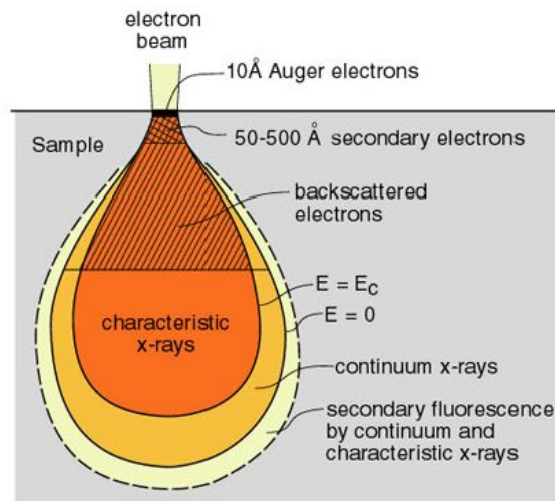


Figura 7.1: interazione tra il fascio elettronico e il campione. Per ogni zona è indicato il tipo di segnale emesso.

Un altro segnale è dato dagli elettroni secondari, ovvero gli elettroni emessi dal campione in seguito all'interazione del fascio con quelli della banda di valenza del campione. Gli elettroni secondari possiedono un'energia decisamente inferiore rispetto agli elettroni retrodiffusi (fino a 50 eV) e per questo lo spessore di materiale che possono attraversare è ristretto, tipicamente 5 nm. Essi possono essere inoltre suddivisi in due tipologie. La prima racchiude gli elettroni secondari emessi per l'interazione diretta col fascio, il cui segnale può essere sfruttato per ottenere immagini ad alta risoluzione. La seconda riguarda gli elettroni che vengono rilasciati dagli atomi del campione per l'interazione con gli elettroni retrodiffusi, che possiedono però una minor risoluzione (figura 7.1).

Se gli elettroni primari interagiscono con gli elettroni di *core* degli atomi del campione possono provocare la loro espulsione e quindi la creazione di una lacuna, lasciando l'atomo ionizzato in uno stato eccitato. In seguito un elettrone di una *shell* più esterna andrà ad occupare il livello lasciato vuoto dall'elettrone espulso, causando la diseccitazione dell'atomo (figura 7.2) e l'emissione di un fotone (raggio X). Poiché ogni tipo di atomo possiede una differenza in energia diversa tra i livelli energetici, misurando l'energia dei raggi X emessi in questo processo è possibile determinare quali specie ato-

niche sono presenti nel campione analizzato. Questa tecnica prende il nome di EDX (*Energy Dispersive X-Ray*).

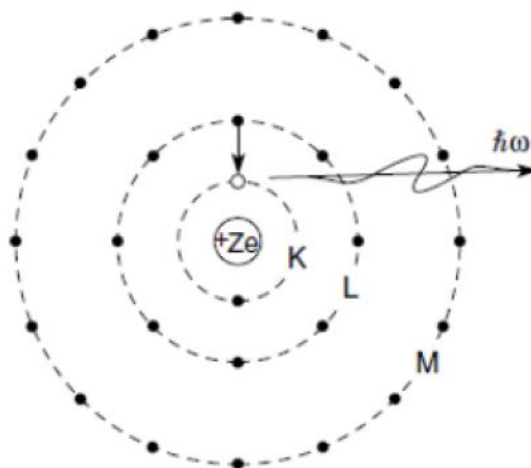


Figura 7.2: schema della diseccitazione di un atomo con conseguente emissione di un fotone.

Il SEM utilizzato negli esperimenti è il *Cambridge Stereoscan 360* (figura 7.3), in cui la tensione di accelerazione per gli elettroni è di 20 kV. Come rivelatore di elettroni secondari è stato usato un apparato di tipo *Everhart-Thornley*, mentre il rivelatore di raggi X è un *Oxford Instrument 7060*. Il software utilizzato per l'acquisizione e l'analisi delle immagini è *INCA* realizzato dalla *Oxford Instruments*.

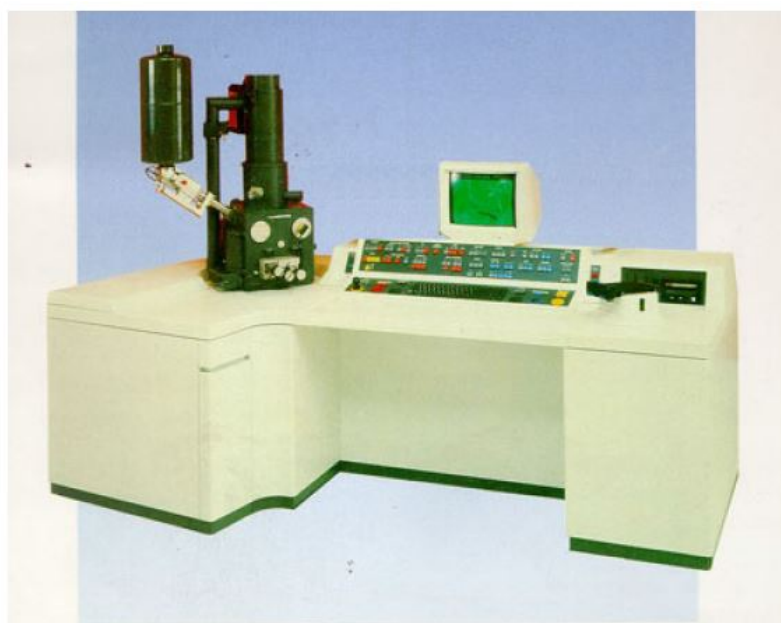


Figura 7.3: SEM utilizzato per gli esperimenti.

7.2 Microscopia a forza atomica

La microscopia a scansione di sonda (SPM) è una tecnica di ricerca che permette di studiare la morfologia e le proprietà locali dei corpi solidi con alta risoluzione spaziale. Ciò che caratterizza questa tecnica è l'utilizzo di una sonda appuntita a forma di ago usata per interagire col campione e ottenere le informazioni cercate.

Esistono vari tipi di SPM, poiché possono essere sfruttate diverse interazioni tra punta e campione; maggiore è la dipendenza dell'interazione della distanza dal campione più accurata sarà la misura, la quale viene effettuata con l'aiuto di un sistema di retroazione che controlla la distanza punta-campione. Lo scopo di questo sistema è quello di mantenere costante un certo parametro d'interazione. Spostandosi da un punto del campione a un altro il valore di questo parametro può variare, e per ristabilirlo allo stesso valore il sistema modificherà la distanza punta-campione, proporzionalmente alla differenza misurata nel parametro, che viene trasformata in segnale elettrico e inviato a un trasduttore facente parte del sistema di retroazione che alza o abbassa la punta. L'insieme dei segnali inviati al trasduttore, che sono proporzionali alla distanza punta-campione, consente la mappatura della superficie. I trasduttori che consentono alla punta di spostarsi sia perpendicolarmente al campione sia nel suo piano sono costituiti di materiale piezoelettrico, che cambia le proprie dimensioni in risposta a un campo elettrico applicato su esso e permettono così alla punta di muoversi con grande precisione.

Per acquisire un'immagine, la punta segue una linea prima in una direzione e poi in direzione opposta in una scansione orizzontale (*line scan* o *fast scan*), quindi passa alla linea successiva (*frame scan* o *slow scan*). Il movimento della punta è prodotto, in piccoli passi, dallo scanner che è pilotato da un segnale a dente di sega generato da convertitori analogico-digitali (ADC) (figura 7.4).

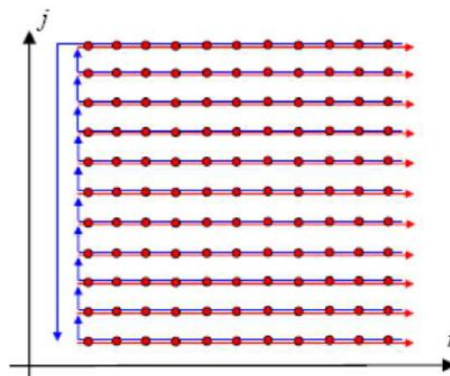


Figura 7.4: schema del percorso seguito dalla punta per effettuare la scansione. La direzione dell'asse i è quella orizzontale in cui avviene la raccolta dati.

La rappresentazione della immagine su monitor di PC è ottenuta di solito mediante programmi di grafica computerizzata come immagine tridimensionale (3D) o come immagine bidimensionale (2D) a mappatura di colore (o di scala di grigi). L'efficienza della scansione dipenderà dalla geometria della punta, infatti possono esserci un deterioramento della risoluzione spaziale e significative distorsioni delle immagini SPM quando si scansionano superfici con elevata rugosità, poiché la punta, a causa delle sue dimensioni, non riuscirà sempre a porsi alla distanza voluta dalla superficie.

Il tipo di SPM utilizzata nel corso degli esperimenti è la AFM (*Atomic Force Microscopy*) in *non-contact mode*, che usa come parametro di interazione la forza esercitata tra punta e campione. Questa tecnica si distingue dalla AFM *contact mode* basata sulla misurazione della forza tramite la flessione di una leva a cui è collegata la punta che necessita di distanze inferiori. La punta, trovandosi a distanze diverse dal campione nelle due modalità, risente in maniera differente del *potenziale di Lennard-Jones*, che descrive l'energia potenziale fra due atomi in funzione della distanza che è rappresentato in figura 7.5.

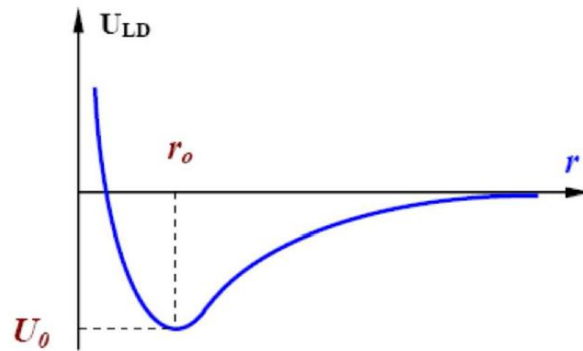


Figura 7.5: rappresentazione qualitativa del potenziale di Lennard-Jones.

Nell'*AFM non-contact mode*, lavorando a distanze maggiori, ci si trova nella regione attrattiva del potenziale di Lennard-Jones, dovuta alla polarizzazione dipolo-dipolo. Utilizzando questa tecnica, la punta viene fatta oscillare a una frequenza vicina a quella di risonanza, e si misura l'ampiezza delle sue oscillazioni: maggiore è la diminuzione dell'ampiezza e maggiore è la forza percepita e quindi minore è la distanza tra punta e campione. La punta viene mantenuta a una distanza relativamente grande dal campione (da 10 a 100 nm) e così è possibile studiare campioni facilmente danneggiabili.

Capitolo 8

Risultati e analisi dati

8.1 Determinazione dello spessore dei campioni

Per determinare lo spessore dei campioni sono stati utilizzati i rettangoli di silicio posti durante l'evaporazione accanto a ogni coppia di campioni. I frammenti di silicio sono stati spezzati e lo spessore dello strato di materiale depositato su di essi è stato misurato acquisendo delle immagini tramite il SEM della loro sezione. Di seguito (figure 8.1 e 8.2) sono mostrati due esempi di ciò che si è osservato tramite questo metodo.

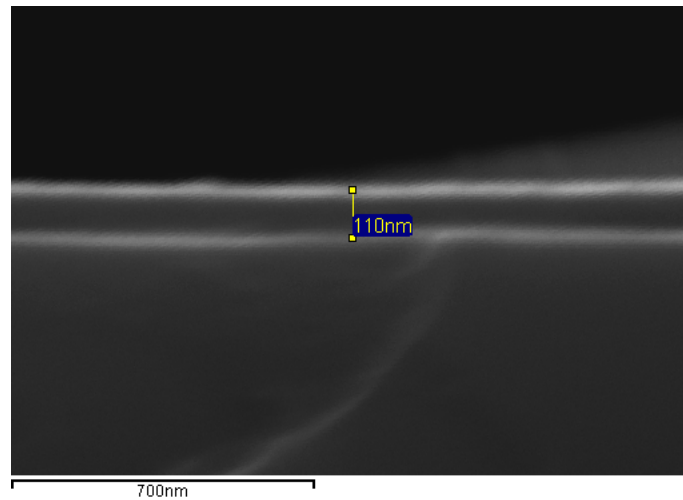


Figura 8.1: immagine SEM della parte superiore della sezione di un silicio con depositato un film di Ti realizzato senza flusso di O_2 in camera.

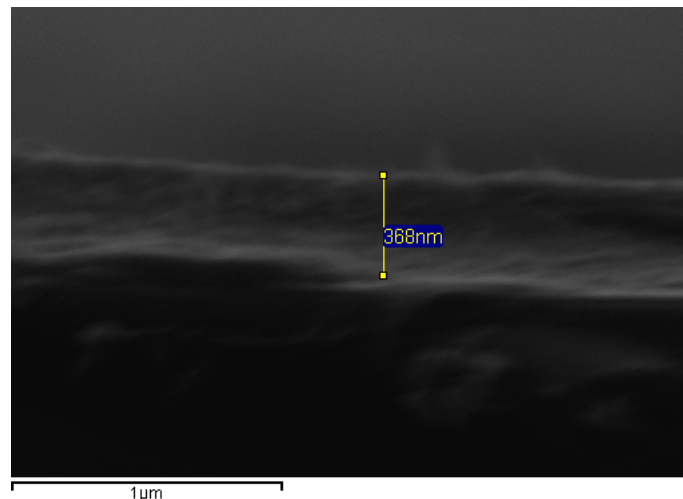


Figura 8.2: immagine SEM della parte superiore della sezione di un silicio con depositato uno strato di nanoparticelle di Ti realizzato senza flusso di O_2 in camera.

In qualche caso il materiale depositato non ha formato uno strato uniforme sul substrato, come si può vedere in figura 8.3 per un campione di nanoparticelle. A questo tipo di campioni è stato attribuito uno spessore medio.

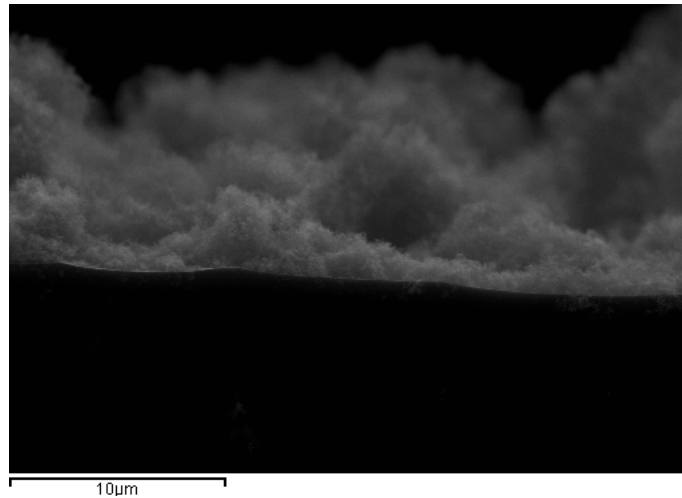


Figura 8.3: immagine SEM della parte superiore della sezione di un silicio con depositato uno strato di nanoparticelle di Ti realizzato con flusso di O_2 in camera.

Gli spessori ottenuti (in nm) sono elencati di seguito.

- Film cresciuti con flusso di ossigeno: 40, 70, 150, 250, 420;
- film cresciuti senza flusso di ossigeno: 30, 50, 110, 250, 450;
- nanoparticelle, con flusso di ossigeno, cresciute a $p_{He}=2$ torr: 50, 250, 1500;
- nanoparticelle senza flusso di ossigeno, cresciute a $p_{He}=2$ torr: 30, 120, 400.

Per quanto riguarda le nanoparticelle cresciute a $p_{He}=0,4$ torr non è stato possibile determinare lo spessore in questo modo.

Per ogni spessore sono stati prodotti due campioni sottoposti a trattamenti termici diversi. I campioni trattati a 300 °C verranno indicati di seguito con il suffisso (A) , mentre quelli trattati a 400 °C con (B) .

I trattamenti termici vengono effettuati in aria, per ottenere l'ossidazione del campione.

La presenza della sigla $O2$ nel nome del campione indica che la crescita è avvenuta con flusso di ossigeno. Per distinguere i campioni sotto forma di film da quelli composti da nanoparticelle, nel primo caso è stato introdotto il prefisso F , mentre nel secondo NP . Ad esempio il nome $F_TiO2_100nm(B)$ indica che il campione è un film, realizzato con flusso di ossigeno, spesso 100 nm e trattato a 400 °C .

8.2 Misure di corrente vs. voltaggio

8.2.1 Misure di corrente vs. voltaggio al buio

Prima di procedere con le misure di corrente in condizioni di illuminazione, su ogni campione è stato effettuato lo stesso tipo di misura al buio. Le curve ottenute eseguendo le ciclovoltammetrie sono molto simili per quasi la totalità dei campioni, e un esempio è riportato in figura 8.4.

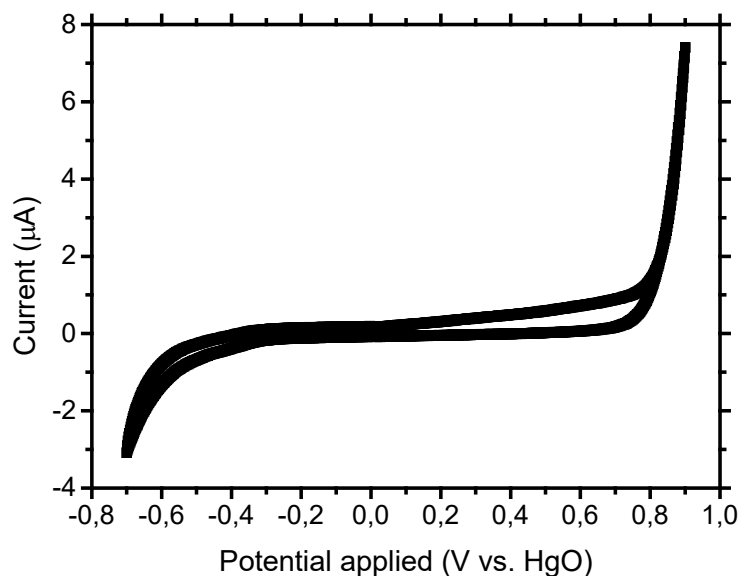


Figura 8.4: grafico corrente vs. tensione per il campione $F_Ti_250nm(A)$ in condizioni di buio.

8.2.2 Misure di corrente vs. voltaggio in condizioni di illuminazione

Di seguito sono riportati i grafici corrente vs. tensione ottenuti in condizione di illuminazione per i campioni studiati suddivisi per caratteristiche. La corrente misurata per ogni campione è stata normalizzata per l'area esposta del campione in modo da ottenere una densità di corrente.

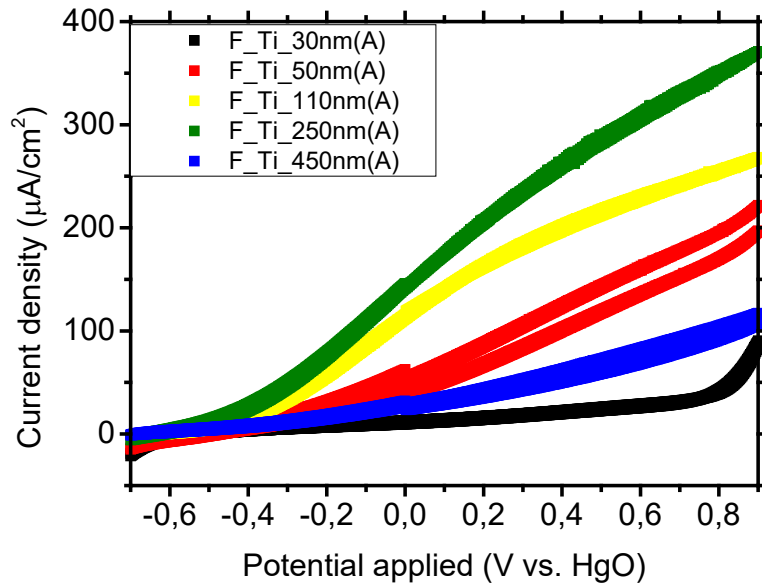


Figura 8.5: grafici corrente vs. tensione in condizione di illuminazione per i film realizzati senza flusso di O_2 in camera e trattati termicamente in aria a 300°C.

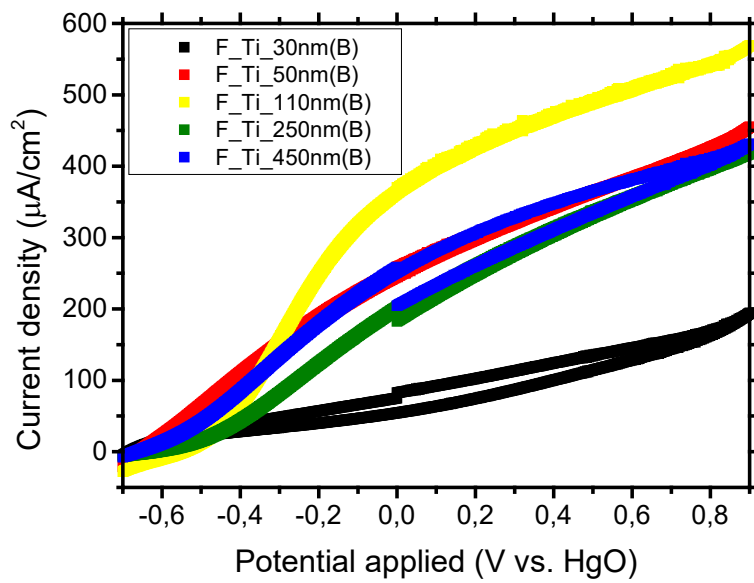


Figura 8.6: grafici corrente vs. tensione in condizione di illuminazione per i film realizzati senza flusso di O_2 in camera e trattati termicamente in aria a 400°C.

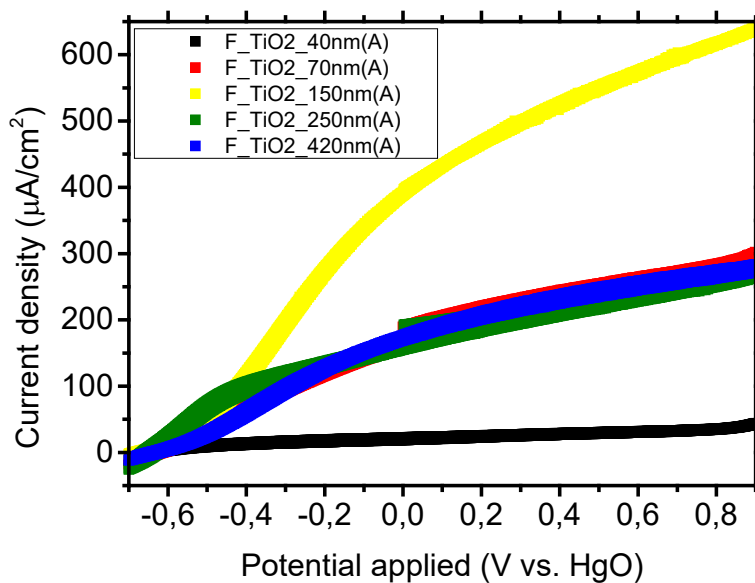


Figura 8.7: grafici corrente vs. tensione in condizione di illuminazione per i film realizzati con flusso di O₂ in camera e trattati termicamente in aria a 300°C.

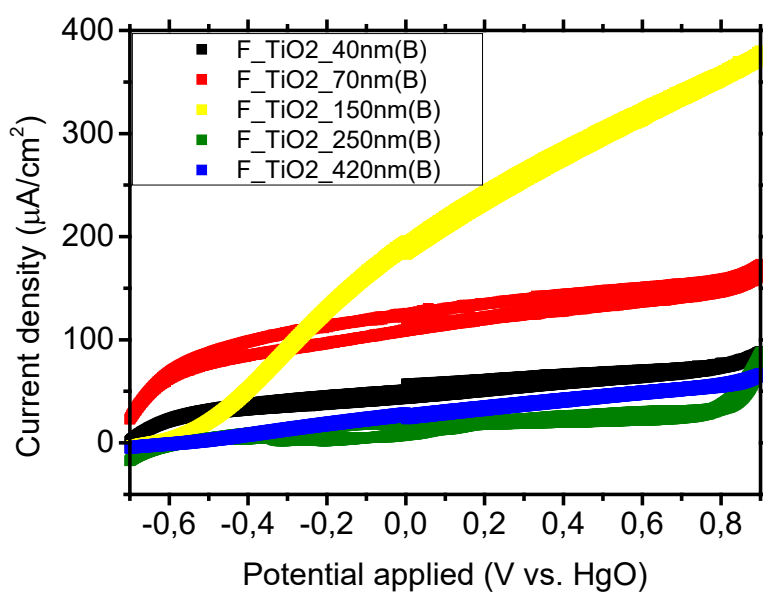


Figura 8.8: grafici corrente vs. tensione in condizione di illuminazione per i film realizzati con flusso di O₂ in camera e trattati termicamente in aria a 400°C.

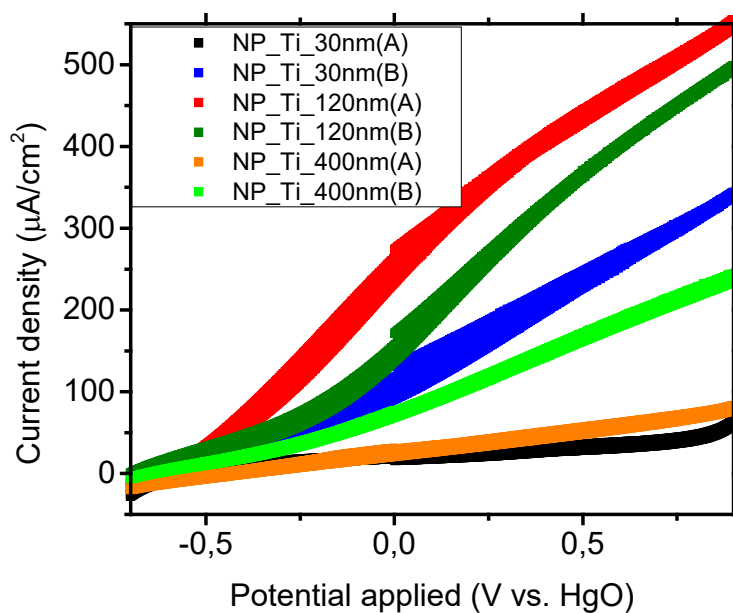


Figura 8.9: grafici corrente vs. tensione in condizione di illuminazione per i campioni di nanoparticelle cresciuti con $p_{\text{He}} = 2$ torr, senza flusso di O_2 , e trattati termicamente in aria a 300°C (A) e 400°C (B).

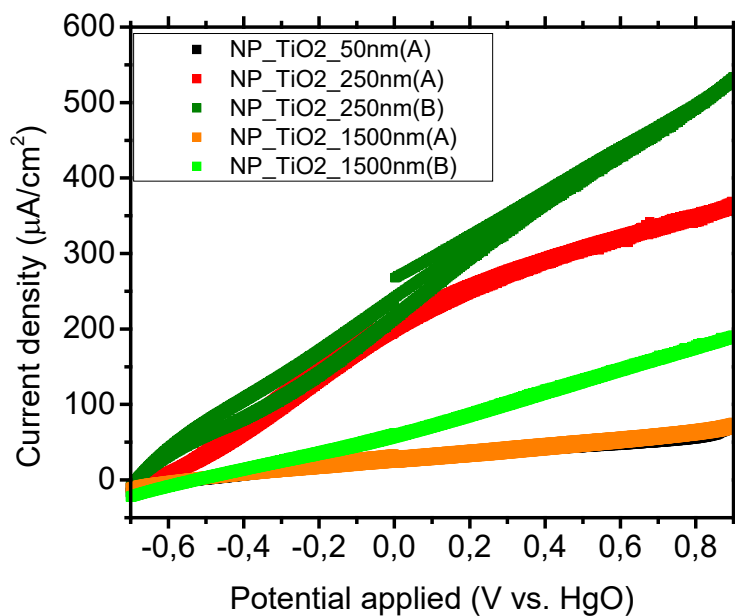


Figura 8.10: grafici corrente vs. tensione in condizione di illuminazione per i campioni di nanoparticelle cresciuti con $p_{\text{He}} = 2$ torr, con flusso di O_2 , e trattati termicamente a 300°C (A) e 400°C (B).

Per confrontare i valori di fotocorrente ottenuti, sono stati realizzati due grafici, uno per i film e uno per le nanoparticelle, in cui i valori di fotocorrente registrati a 0V vs. HgO sono rappresentati in funzione dello spessore dei campioni.

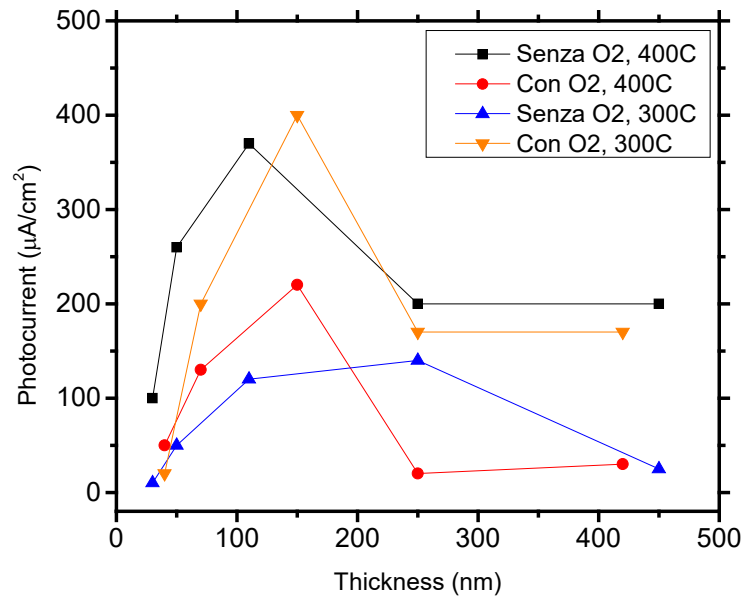


Figura 8.11: grafici della fotocorrente registrata a 0 V vs. HgO in funzione dello spessore per i film.

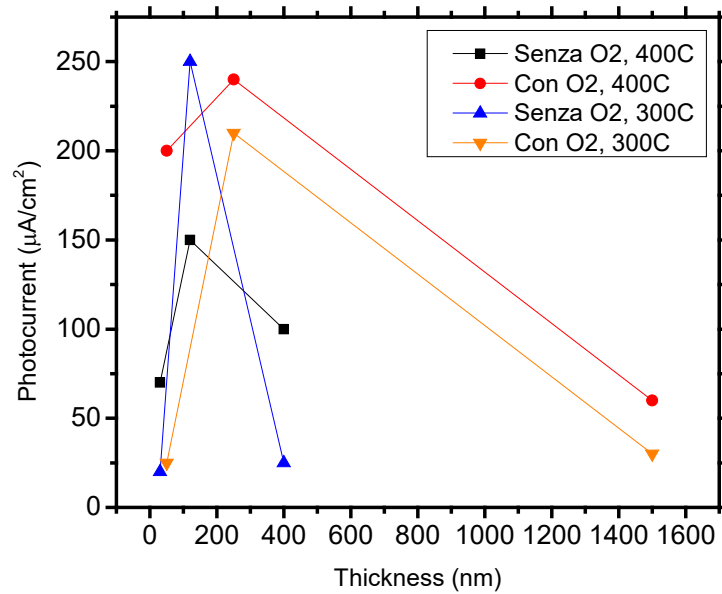


Figura 8.12: grafici della fotocorrente registrata a 0 V vs. HgO in funzione dello spessore per i campioni di nanoparticelle.

È stata effettuata inoltre una misura di questo tipo anche su un campione di nanotubi, sempre di TiO_2 , realizzato dall'università di Ferrara. I nanotubi sono stati cresciuti su un substrato metallico.

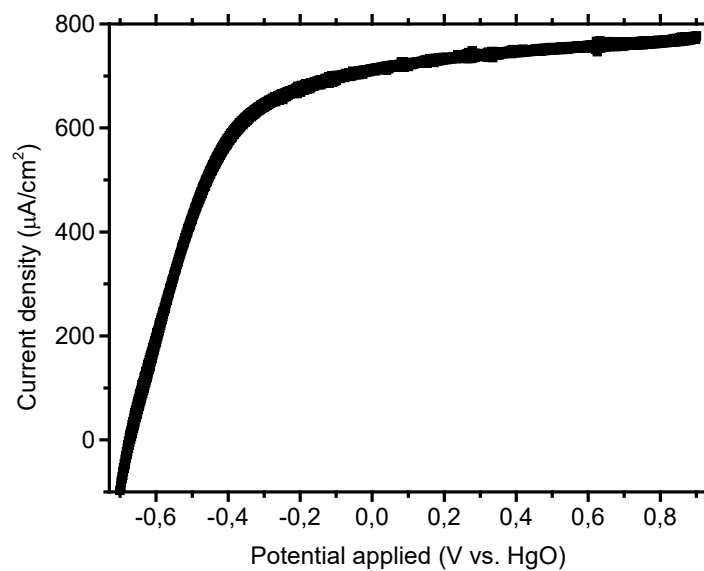


Figura 8.13: grafico corrente vs. tensione per il campione di TiO_2 composto da nanotubi.

8.3 Misure di impedenza vs. frequenza

Per tutti i campioni sono stati realizzati dei grafici del modulo dell'impedenza e della fase in funzione della frequenza nei quali, assieme ai dati sperimentali sono rappresentati i risultati del fit realizzato col software impiegato per le misure elettrochimiche utilizzando come modello il circuito descritto nella sezione 5.2. A parte qualche eccezione isolata, i fit presentano un buon accordo con i dati sperimentali. Di seguito è mostrato un esempio dei due grafici ottenuti per il campione $NP_Ti_120nm(A)$. Per questo campione, i valori degli elementi circuitali restituiti dal programma sono: $R_s = 58,4 \Omega$, $R_p = 359 \text{ k}\Omega$, $C = 15,4 \mu\text{F}$.

I valori della capacità ottenuti tramite il fit sono stati normalizzati per l'area esposta del campione in modo da ottenere la capacità specifica, e sono stati realizzati dei grafici di questa quantità in funzione dello spessore a seconda del tipo di campione.

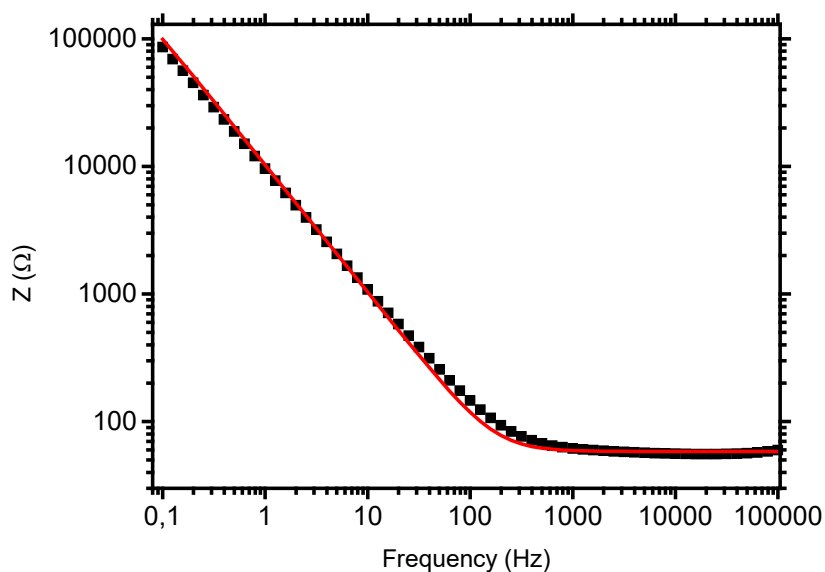


Figura 8.14: grafico dell'impedenza in funzione della frequenza per il campione $NP_Ti_120nm(A)$. I punti neri rappresentano i dati sperimentali, mentre la linea rossa il risultato del fit.

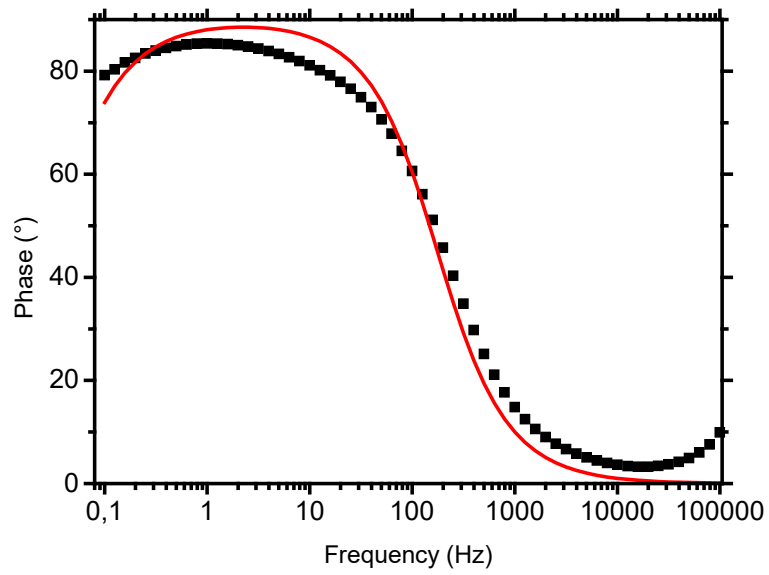


Figura 8.15: grafico della fase in funzione della frequenza per il campione $NP_Ti_120nm(A)$. I punti neri rappresentano i dati sperimentali, mentre la linea rossa il risultato del fit.

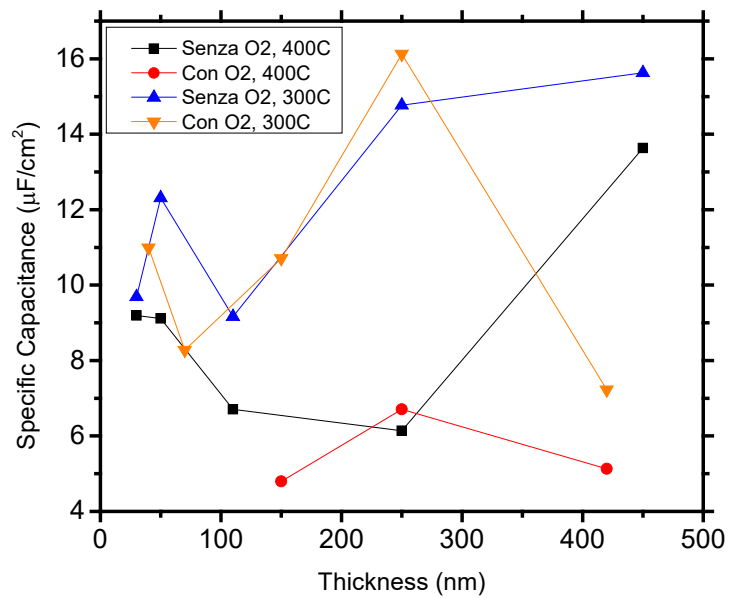


Figura 8.16: grafici della capacità specifica in funzione dello spessore per i film.

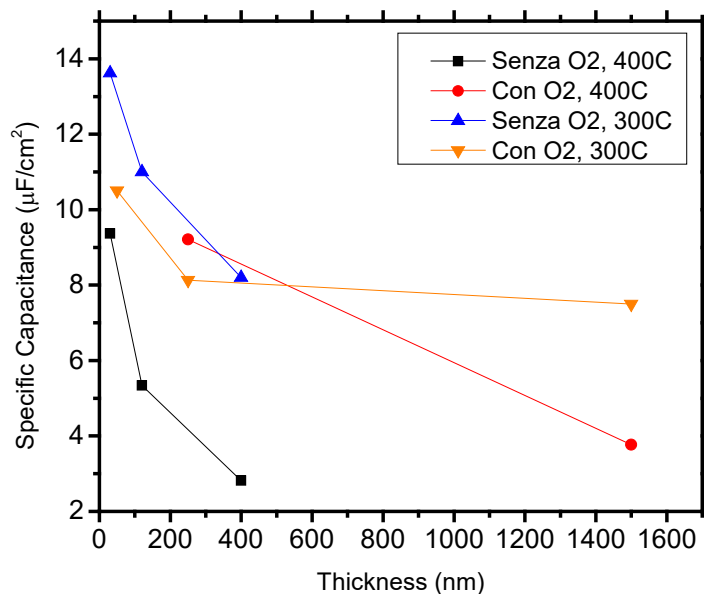


Figura 8.17: grafici della della capacità specifica in funzione dello spessore per i campioni di nanoparticelle.

8.4 Grafici di Mott-Schottky

Per i campioni di nanoparticelle sono state effettuate le misure, descritte nella sezione 5.2, dalle quali si ricavano i grafici di Mott-Schottky. Per tutti i campioni è stato possibile eseguire un fit lineare nella zona del grafico di $(A/C)^2$ il cui andamento è influenzato dallo strato di TiO_2 e calcolare tramite i valori ottenuti per l'intercetta e coefficiente angolare il flatband potential. Per la maggior parte dei campioni è possibile notare nel grafico anche la regione lineare a potenziali più elevati dalla quale è stato possibile calcolare il numero dei donori. Di seguito è mostrato il grafico di Mott-Schottky per il campione $NP_Ti_120nm(A)$ preso come esempio con rappresentate anche le rette ottenute tramite i fit lineari.

È stato realizzato un grafico dei valori di flatband potential ottenuti per i campioni di nanoparticelle in funzione dello spessore.

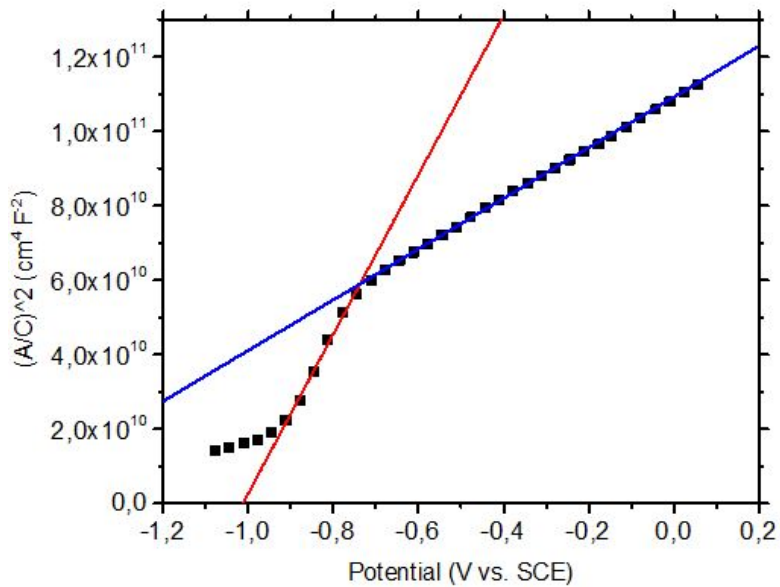


Figura 8.18: Grafico di Mott-Schottky per il campione $NP_Ti_120nm(A)$. La retta rossa è stata ottenuta tramite fit lineare nella zona a bassi potenziali da cui si ottiene il flatband potential, mentre la retta blu dal fit sulla zona a potenziali maggiori.

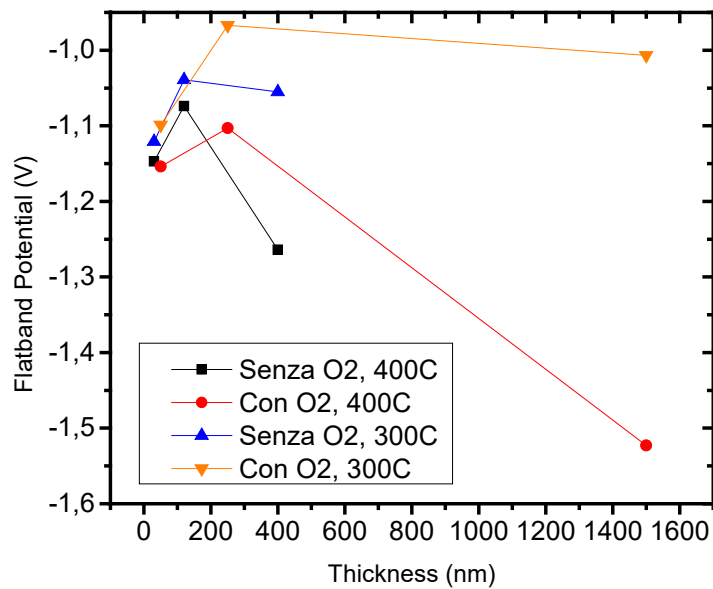


Figura 8.19: valori di flatband potential, ottenuti tramite i grafici di Mott-Schottky, in funzione dello spessore per i campioni di nanoparticelle.

8.4.1 Calcolo della densità dei donori dell'ITO

Per i campioni di nanoparticelle è stato possibile calcolare per ogni campione la densità di donori dello strato di ITO tramite il coefficiente angolare della retta ricavata con il fit eseguito nella regione lineare a potenziale più alto nei grafici di Mott-Schottky, inserendolo nell'equazione (37). I risultati ottenuti sono mostrati nella tabella seguente. Il valore tipico riportato in letteratura per questa grandezza è di $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [18].

Campione	Densità dei donori (cm^{-3})
<i>NP_Ti_30nm(A)</i>	$3,35 \times 10^{19}$
<i>NP_Ti_120nm(A)</i>	$2,33 \times 10^{20}$
<i>NP_Ti_400nm(A)</i>	$5,57 \times 10^{20}$
<i>NP_Ti_30nm(B)</i>	$3,74 \times 10^{19}$
<i>NP_Ti_120nm(B)</i>	$6,63 \times 10^{19}$
<i>NP_Ti_400nm(B)</i>	$2,95 \times 10^{20}$
<i>NP_TiO2_50nm(A)</i>	$6,82 \times 10^{19}$
<i>NP_TiO2_250nm(A)</i>	$1,36 \times 10^{20}$
<i>NP_TiO2_1500nm(A)</i>	$2,75 \times 10^{20}$
<i>NP_TiO2_250nm(B)</i>	$5,36 \times 10^{19}$
<i>NP_TiO2_1500nm(B)</i>	$1,07 \times 10^{20}$

Tabella 8.1: valori della densità di donori dell'ITO calcolati per i campioni di nanoparticelle realizzati con $p_{\text{He}} = 2 \text{ torr}$.

8.5 Caratterizzazione superficiale

In questa sezione vengono mostrate alcune immagini realizzate tramite SEM e AFM sui campioni analizzati.

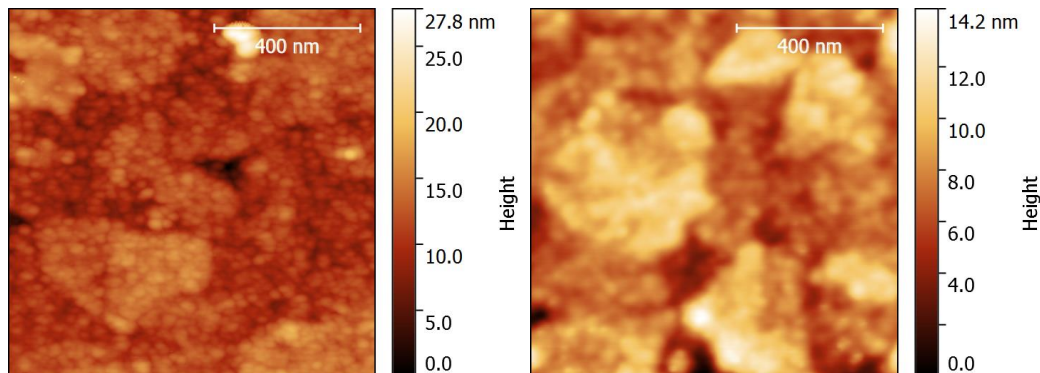


Figura 8.20: confronto tra le immagini AFM ottenute sui campioni $F_TiO2_150nm(A)$ (a sinistra) e $F_TiO2_150nm(B)$ (a destra).

Il confronto precedente (figura 8.20) si riferisce a due campioni identici di film sottili realizzati con flusso di O_2 in camera di spessore 150 nm trattati a due temperature differenti (a $300^\circ C$ quello a sinistra e a $400^\circ C$ quello a destra). Si può notare come il film sottoposto a una temperatura di trattamento più elevata mostri una degradazione che nel campione trattato a temperatura inferiore non si vede.

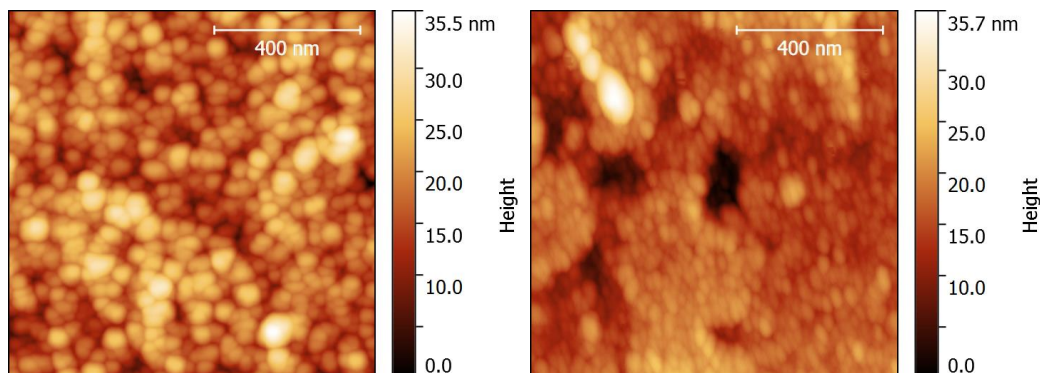


Figura 8.21: confronto tra le immagini AFM ottenute sui campioni $F_Ti_250nm(A)$ (a sinistra) e $F_Ti_50nm(A)$ (a destra).

La figura 8.21 mette a confronto due campioni di film realizzati nelle stesse condizioni e trattati alla medesima temperatura ma i cui spessori sono differenti. È possibile notare una maggiore uniformità nella superficie

del campione più spesso (250 nm, mostrato a sinistra), mentre quello più sottile (50 nm, a destra) ha una superficie più discontinua.

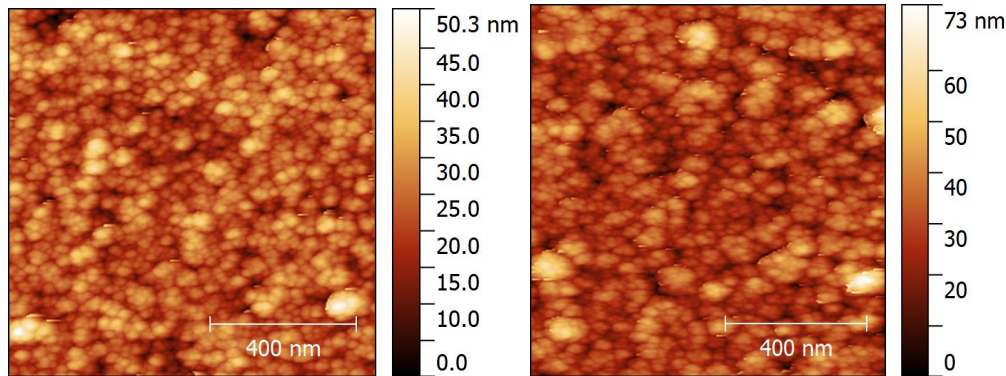


Figura 8.22: confronto tra le immagini AFM ottenute su dei campioni di nanoparticelle realizzate $p_{\text{He}} = 0,4$ torr. A sinistra è mostrato il campione *as prepared*, mentre a destra il campione è stato trattato termicamente a 300°C per 16h.

Per quanto riguarda i campioni di nanoparticelle mostrati in figura 8.22, è possibile notare come il trattamento termico causi un raggruppamento delle nanoparticelle e la formazione di piccole “crepe” nel materiale, cose che invece sono meno evidenti nel campione *as prepared*.

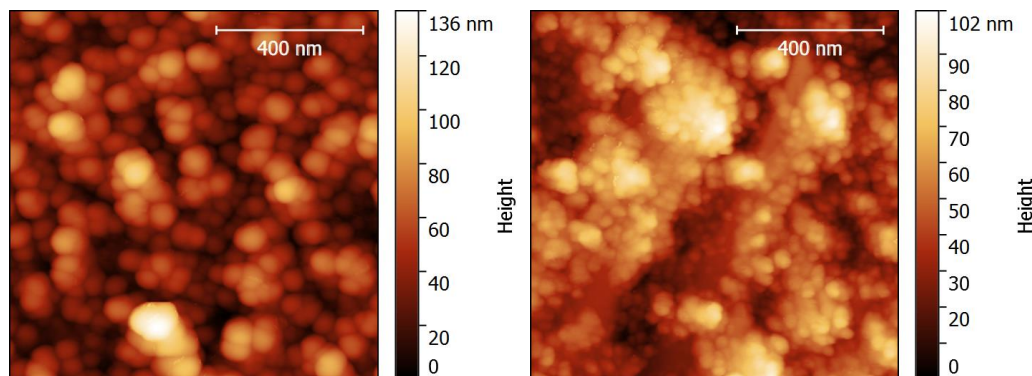


Figura 8.23: confronto tra le immagini AFM ottenute su dei campioni di nanoparticelle realizzate $p_{\text{He}} = 2$ torr. A sinistra è mostrato il campione $NP_Ti_120nm(A)$, mentre a destra il campione $NP_TiO2_250nm(A)$.

Le due immagini di figura 8.23 riguardano due campioni di nanoparticelle cresciute a $p_{\text{He}} = 2$ torr. Nell’immagine a sinistra è mostrato un campione prodotto senza flusso di O_2 di spessore 120 nm. Il campione di destra, spesso 250 nm e cresciuto in flusso di O_2 , mostra che le nanoparticelle si sono accumulate tra di loro in alcune zone, diversamente da quanto si vede nel primo campione.

Lo stesso effetto è stato osservato anche al SEM sul campione $NP_TiO_2_1500nm(B)$, simile al precedente ma più spesso e trattato a $400^\circ C$ anziché a $300^\circ C$, come si può vedere dalla figura 8.24.

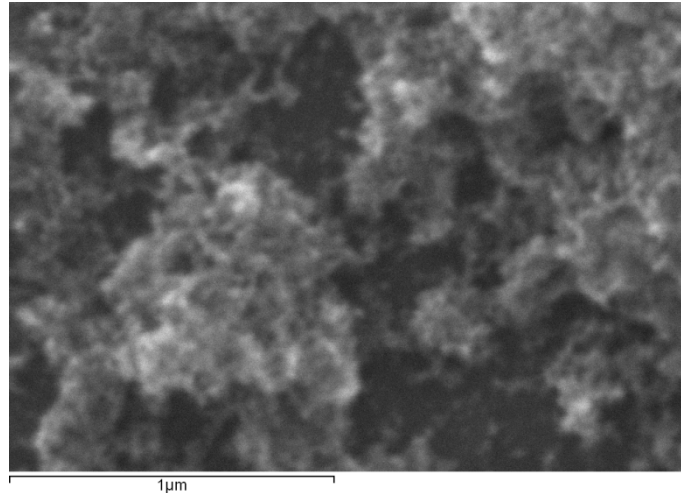


Figura 8.24: immagine SEM ottenuta su un campione di nanoparticelle realizzate $p_{He} = 2$ torr, denominato $NP_TiO_2_1500nm(B)$.

Infine, viene mostrata in figura 8.25 un'immagine SEM del campione composto da nanotubi di TiO_2 .

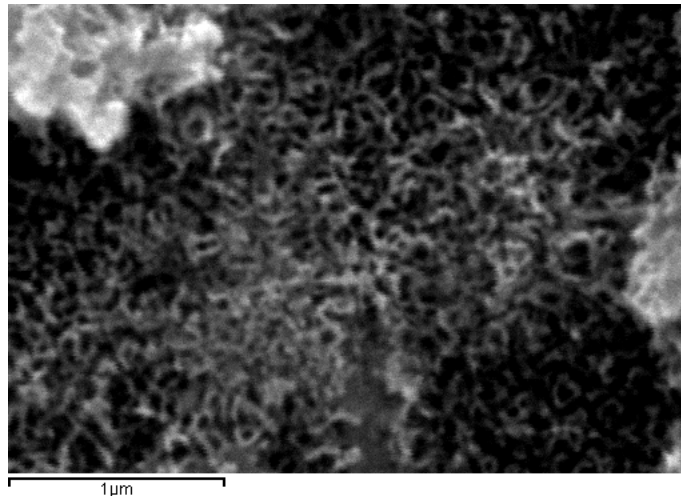


Figura 8.25: immagine SEM del campione composto da nanotubi di TiO_2 .

Capitolo 9

Conclusioni

Il lavoro descritto in questa tesi ha avuto lo scopo di avviare uno studio dei materiali per elettrodi utilizzati per lo *splitting* fotocatalitico dell'acqua, in particolare la TiO_2 , incentrato su misure fotoelettrochimiche. Alcuni elementi della cella utilizzata sono stati pensati e costruiti appositamente per questo esperimento. Gli elettrodi sono stati realizzati mediante deposizione fisica di vapore, in due diverse condizioni: in alto vuoto, per ottenere film compatti e a bassa rugosità, e in atmosfera di elio, per ottenere film nanoparticellari. In entrambi i casi sono state effettuate deposizioni con e senza un piccolo flusso di O_2 . Gli elettrodi sono stati depositati su substrati di vetro ricoperto di ossido conduttore e trasparente (*Indium Tin Oxide*), adatti a essere impiegati in una cella fotoelettrochimica.

Le misure di fotocorrente hanno evidenziato che lo spessore ideale dei film è compreso tra i 100 e i 300 nm: se troppo sottili, infatti, gran parte della luce non viene assorbita; se invece lo spessore è eccessivo i portatori di carica devono compiere un percorso più lungo, e ciò comporta un aumento della probabilità di ricombinazione. I risultati ottenuti per i campioni migliori sono buoni (fino a $400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ma non raggiungono quello del campione di nanotubi, che mostra una fotocorrente quasi doppia e qualitativamente anche un miglior fill factor. Al contrario di quanto ci si aspettava, i campioni di film sottili hanno mostrato una maggior fotocor-

rente rispetto a quelli nanoparticellari. Questo può essere dovuto al fatto che, nonostante le nanoparticelle abbiano una maggiore area esposta rispetto ai film, esse sfavoriscano il trasporto di carica.

I valori di capacità specifica e di flatband potential trovati tramite le misure di impedenza sono ragionevoli e la buona riuscita del fit eseguito sulle misure di spettroscopia di impedenza indica che l'approssimazione circuitale utilizzata è fondata, pertanto anche questo tipo di indagine potrà essere sfruttato per caratterizzare gli elettrodi. Per quanto riguarda la capacità specifica, i valori ottenuti, tra 3 e 15 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, sono compatibili con quelli riportati in letteratura (10-20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [19]. Lo stesso vale per il flatband potential, infatti i valori registrati per i campioni di spessore fino a 250 nm sono vicini a quello indicato dalla letteratura di -1V vs. SCE, e ciò si può dire anche per la densità dei donori dell'ITO.

Le misure non hanno evidenziato differenze significative tra i rendimenti dei campioni realizzati con o senza flusso di O_2 in camera oppure in base al tipo di trattamento termico.

Le immagini realizzate tramite SEM e AFM hanno consentito di confrontare le superfici dei diversi campioni.

Questo lavoro può essere un buon punto di partenza per approfondire lo studio della TiO_2 come materiale per fotoelettrodi. Infatti, potranno essere realizzati e misurati campioni di TiO_2 dopata con V per cercare di incrementare l'assorbimento della luce; oppure si potranno svolgere misure di fotocorrente in funzione della lunghezza d'onda incidente, utilizzando un monocromatore. Apportando modifiche opportune alla cella potrà essere incrementata la precisione delle misure, e avendo la possibilità di misurare il flusso di energia incidente sulla cella si potrà ottenere una determinazione assoluta dell'efficienza degli elettrodi.

Bibliografia

[1] R. van de Krol, M. Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, Springer, 2011;

[2] T. Lopes, L. Andrade, H. Aguilar Ribeiro, A. Mendes, *Characterization of photoelectrochemical cells for water splitting by electrochemical impedance spectroscopy*, International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35, 11601 – 11608;

[3] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*, International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27, 991 – 1022;

[4] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, Nature, 1972, 238, 37 – 38;

[5] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Yi Sheng Liu, A. Hagfeldt, J. Guo, *Probing the Optical Property and Electronic Structure of TiO₂ Nanomaterials for Renewable Energy Applications*, Chemical Reviews, 2014, 114, 9662 – 9707;

[6] A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates, Jr., *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chemical Reviews, 1995, 95, 3;

[7] G. Hodes, *Photoelectrochemical Cell Measurements: Getting the Basics Right*, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3, 1208 – 1213;

[8] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Qixi Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Solar Water Splitting Cells*, Chemical Reviews, 2010, 6466 – 6473;

[9] *Potentiostats*, Bank Elektronik – Intelligent Controls GmbH;

[10] <http://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/CompactNonModular/PGSTAT204.html>;

[11] <http://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/ModulesFolder/FRA32M.html>;

[12] *Product Information Bulletin XBO® R 300 W/60 C Xenon Short Arc Lamp*, OSRAM;

[13] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *Mott-Schottky Analysis of Nanometer-Scale Thin-Film Anatase TiO₂*, Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144, 5, 1723 – 1727;

[14] <http://www.consultrsr.net/resources/ref/refpotls.htm>;

[15] R. W. Balluffi, S. M. Allen, W. Craig Carter, *Kinetics of Materials*, John Wiley & Sons, 2005;

[16] Nicola Patelli, *Sintesi di nanoparticelle composite con morfologia avanzata mediante condensazione in atmosfera inerte o reattiva*;

[17] http://www.lesker.com/newweb/evaporation_sources/thermal_boat_notched.cfm?pgid=2;

[18] H. Morikawa, M. Fujita, *Crystallization and electrical property change on the annealing of amorphous indium-oxide and indium-tin-oxide thin films*, Thin Solid Films, 2000, 359, 1, 61 – 67;

- [19] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. E. Galboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A – Fundamentals of Electrodicts.*, Springer, 2001;
- [20] M. Minella, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, *Thin Film Nanocrystalline TiO₂ Electrodes: Dependence of Flat Band Potential on pH and Anion Adsorption*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15, 3348 – 3358;
- [21] J. Nowotny, T. Bak, M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, *Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties*, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, 2609 – 2629;
- [22] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, Jinlong Zhang, Yu Horiuchi, Masakazu Anpo, D. W. Bahnemann, *Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials*, Chemical Reviews, 2014, 114, 19, 9919 – 9986.