

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Dipartimento di Fisica e Astronomia

# Crescita e analisi strutturale di film nanoparticellari di titania

Relatore:  
Dott. Luca Pasquini

Candidato:  
Pintori Giovanna

---

Sessione II  
Anno Accademico 2012-2013



# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>1. Produzione dell'idrogeno tramite lo splitting fotocatalitico dell'acqua</b>	<b>3</b>
1.1 Introduzione	3
1.2 Meccanismi di produzione di idrogeno in celle foto-elettrochimiche	5
1.3 Fotoanodo semiconduttore	9
1.4 Potenziali energetici e di riduzione dei semiconduttori	9
<b>2. Condensazione in gas inerte</b>	<b>17</b>
2.1 Principi della tecnica	17
2.2 Aspetto teorico della crescita tramite IGC	19
2.3 Apparato sperimentale	23
2.4 Procedura di evaporazione	25
2.5 Parametri di sintesi	26
2.6 Campioni sintetizzati	28
2.7 Trattamenti termici	29
<b>3. Biossido di Titanio</b>	<b>33</b>
3.1 Proprietà elettroniche e strutturali	33
3.2 Stabilità di fase della titania nanocristallina	36
3.2.1 Principi termodinamici	38
3.3 Trasformazioni di fase anatasio – rutilo	43

<b>4.</b>	<b>Caratterizzazione</b>	<b>49</b>
4.1	Spettroscopia di assorbimento di raggi X	49
4.1.1	Introduzione	49
4.1.2	Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	53
4.1.3	X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	57
4.1.4	Configurazione sperimentale	59
4.1.5	Analisi dei dati EXAFS	60
4.1.6	Studio teorico degli spettri XANES di rutilo e anatasio	61
4.1.7	Analisi dei dati XANES	63
4.2	Diffrazione di raggi X	68
4.2.1	Principi teorici	68
4.2.2	Diffrattometro Bragg – Brentano	71
4.2.3	Configurazione sperimentale	73
4.2.4	Analisi dati XRD	74
4.3	Analisi morfologiche – SEM	79
4.3.1	Strumentazione	79
4.3.2	Modalità di lavoro	81
4.3.3	Analisi immagini SEM	84
<b>5.</b>	<b>Misure di fotocorrente</b>	<b>89</b>
5.1	Procedura di analisi	89
5.2	Dati di foto corrente	92
5.3	Conclusioni	93
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>97</b>



# Introduzione

Il lavoro di questa tesi è incentrato sulla crescita e lo studio delle proprietà strutturali di sistemi nanostrutturati di titanio e ossido di titanio, prodotti mediante la tecnica della condensazione in gas inerte.

Lo studio è finalizzato in particolare ad ottenere un materiale idoneo per la produzione di idrogeno tramite la foto-elettrolisi.

Nel primo capitolo viene descritto a livello teorico il processo di scissione dell'acqua all'interno di celle foto-elettrochimiche, in cui viene impiegato il  $\text{TiO}_2$  (titania) come foto-anodo.

Nel secondo capitolo viene introdotta la tecnica di crescita, viene descritta la macchina utilizzata illustrandone vantaggi e limitazioni. Inoltre viene fornita una descrizione teorica del tipo di crescita che avviene all'interno della camera di evaporazione. Allo scopo di comprendere meglio questi processi, vengono riportati nel capitolo 3 alcuni studi, basati su principi primi, riguardanti la stabilità di fase e le trasformazioni di fase per i tre principali polimorfi del  $\text{TiO}_2$ .

Nel capitolo 4 sono illustrate le tecniche impiegate per l'indagine strutturale: diffrazione e assorbimento di raggi X con relativa analisi dati, microscopia elettronica a scansione.

Prima di misurare l'attività fotocatalitica dei campioni di nanoparticelle di titania, è necessario condurre delle misure di fotocorrente in una cella foto-elettrochimica, i risultati di queste analisi di tipo funzionale sono presentati nel capitolo 5.

Nel capitolo 6 sono riportate le conclusioni del lavoro di tesi.

## **Capitolo 1**

# **Produzione dell'idrogeno tramite lo splitting fotocatalitico dell'acqua**

### **1.1 Introduzione**

L'idrogeno è considerato la fonte energetica del futuro, può essere utilizzato come mezzo di stoccaggio dell'energia (ad esempio, idrogeno nei metalli).

Attualmente, viene prodotto principalmente da combustibili fossili come il metano ( $\text{CH}_4$ ), propano, carbone, petrolio e biomasse. La sua estrazione da alcuni composti (come il metano e/o l'acqua) richiede l'uso di energia prodotta da sorgenti di combustibili fossili che rilasciano gas serra nell'atmosfera.

Durante il suo utilizzo, l'idrogeno brucia in maniera pulita con emissioni bassissime di gas serra.

La questione del rilascio di gas serra, durante l'utilizzo di combustibili fossili per generare idrogeno, può essere risolto ricorrendo a processi di elettrolisi. L'elettrolisi dell'acqua decompone la molecola  $\text{H}_2\text{O}$  in gas di idrogeno e ossigeno. Gli elettroliti si dissolvono e si dissociano in cationi e anioni che inducono la corrente; questi processi possono avvenire in celle elettrolitiche, che consistono di due elettrodi, catodo e anodo, dove i processi di riduzione e

ossidazione avvengono contemporaneamente formando  $H_2$  (al catodo) e  $O_2$  (all'anodo).

Il problema fondamentale nella produzione di idrogeno tramite l'elettrolisi dell'acqua è che, al giorno d'oggi, l'elettricità necessaria perché il processo avvenga viene prodotta principalmente dall'impiego di combustibili fossili. Una soluzione a questo problema può essere data dalla foto-elettrolisi.

La foto-elettrolisi viene condotta solitamente in celle che hanno una configurazione simile a quella delle celle elettrolitiche con almeno uno dei due elettrodi costituito da un semiconduttore. L'elettrodo semiconduttore, che prende il nome di foto-elettrodo, viene immerso in una soluzione elettrolitica acquosa, e quando è esposto alla luce solare genera, in un caso ideale, sufficiente energia elettrica perché avvengano le reazioni dell'ossigeno e dell'idrogeno rispettivamente all'interfaccia di anodo e catodo all'interno dell'elettrolita.

Una condizione necessaria perché il processo di splitting spontaneo dell'acqua sotto illuminazione si verifichi è che la soglia della banda di conduzione del semiconduttore si trovi in una posizione più negativa rispetto al potenziale di riduzione dell'acqua, e che la soglia della banda di valenza sia più positiva rispetto al potenziale di ossidazione.

La foto-elettrolisi integra l'assorbimento dell'energia solare e l'elettrolisi dell'acqua in un singolo foto-elettrodo. Questo sistema non richiede un generatore di potenza aggiuntivo.

## 1.2 Meccanismi di produzione di idrogeno in celle foto – elettrochimiche

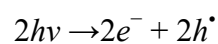
Il processo foto-elettrochimico solare è uno dei metodi più attraenti per la conversione dell'energia solare in combustibile (idrogeno) per mezzo dello splitting dell'acqua. Ci sono due possibili strade per configurare gli elettrodi in questi sistemi:

- 1) foto-anodo costituito da un semiconduttore di tipo  $n$  e un catodo metallico;
- 2) foto-anodo costituito da un semiconduttore di tipo  $n$  e un catodo di semiconduttore di tipo  $p$ ;
- 3) foto-catodo di semiconduttore di tipo  $p$  e anodo fatto di metallo.

La cella foto-elettrochimica più semplice disegnata a questo scopo consiste di un foto-elettrodo semiconduttore, o un foto anodo e un elettrodo di metallo o catodo, immersi in una soluzione elettrolitica. La luce incide sul foto-anodo, quest'ultimo assorbe parte della luce generando una coppia elettrone-lacuna che viene quindi usata per lo splitting dell'acqua [1, 2].

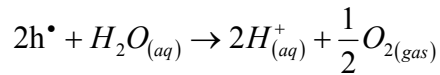
La foto-elettrolisi dell'acqua coinvolge diversi processi all'interno del foto-anodo, e all'interfaccia tra foto-anodo ed elettrolita []. Questi sono:

- 1) assorbimento della luce che possiede un'energia che supera il valore del band gap;
- 2) eccitazione degli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione, che producono lacune all'interno della banda di valenza; la foto generazione di portatori di carica (coppie elettrone-lacuna) dovuti alla luce, questi inducono una ionizzazione intrinseca del foto-anodo.

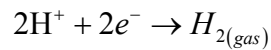


dove  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  è la frequenza della luce.

- 3) la separazione di carica e, allo stesso tempo, la migrazione; gli elettroni attraversano il foto-anodo verso il lato posteriore del contatto elettrico, e le lacune attraversano l'interfaccia tra il foto-anodo e l'elettrolita.
- 4) L'ossidazione dell'acqua tramite le lacune al foto-anodo.



- 5) Il trasporto di ioni  $H^+$  dal foto-anodo al catodo attraverso l'elettrolita.
- 6) Il trasporto di elettroni dal foto-anodo al catodo attraverso il circuito esterno, portando alla riduzione degli ioni  $H^+$  in gas idrogeno presso il catodo.



La reazione totale delle celle foto-elettrochimiche, *photo-electrochemical cell* (PEC):



avviene quando l'energia del fotone assorbito dal foto-anodo è pari o maggiore all'energia di soglia  $E_t$ ,

$$E_t = \frac{\Delta G^0}{2N_A}$$

dove  $\Delta G^0$  è l'entalpia libera standard (per mole) della reazione (1.1) ed è pari a 237 kJ/mol e  $N_A$  è il numero di Avogadro  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

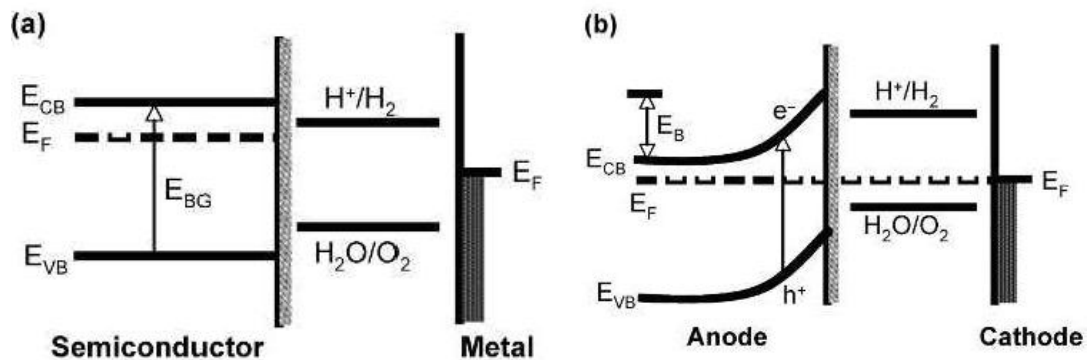
Quindi si ottiene:

$$E = hv = 1.23 \text{ eV}$$

In accordo con l'equazione (1.1), la decomposizione elettrochimica dell'acqua è possibile quando la forza elettromotiva della cella (EMF) è uguale o superiore a 1.23 V. L'elettrolisi richiede solitamente  $\sim 1.5$  V per superare l'impedenza della PEC.

Idealmente, una cella foto-elettrochimica dovrebbe lavorare senza bisogno dell'applicazione di un bias esterno per massimizzare l'efficienza e semplificare la costruzione, ma nella pratica è richiesto un bias esterno per ottenere lo splitting dell'acqua.

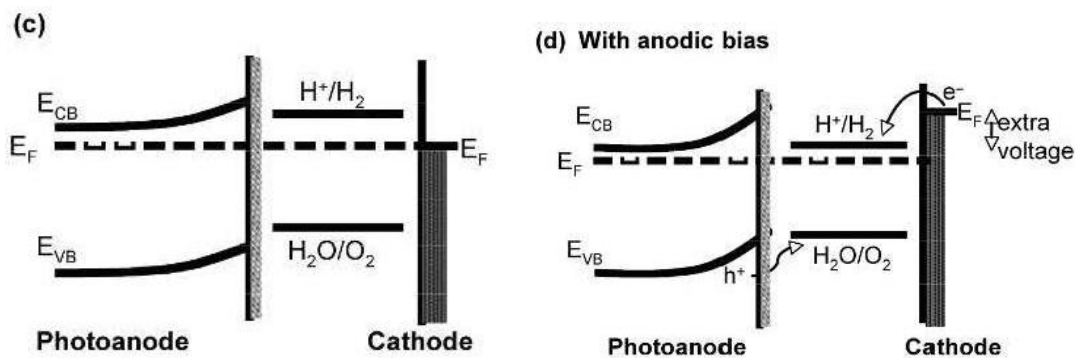
Una struttura comune della foto elettrolisi è costituita da un foto-anodo di semiconduttore e un catodo metallico, i diagrammi a bande di questi sono mostrati nelle Figure 1.1, insieme a quello delle coppie redox dell'elettrolita.



**Figura 1.1 (a):** L'anodo semiconduttore e **Figura 1.1 (b):** Contatto al buio. il catodo metallico non sono in contatto.

In Figura 1(a) l'anodo semiconduttore e il catodo metallico non sono in contatto. Come mostrato in Figura 1.1 (b) il contatto tra i due elettrodi (non illuminati) porta a un trasferimento di carica dall'anodo semiconduttore, che ha una funzione lavoro più bassa, al catodo metallico che ha una funzione lavoro più alta, fino a quando le

funzioni lavoro di entrambi gli elettrodi non si equilibrano. Il risultato del loro trasferimento di carica porta al piegamento delle bande (band bending) di una quantità di energia indicata con  $E_B$ . I livelli di energia della Figura 1.1 (b) non favoriscono la decomposizione dell'acqua dato che il livello di energia  $H^+/H_2$  si trova sopra il livello di energia di Fermi del catodo.



**Figura 1.1 (c):** Diagramma delle bande di energia dopo il contatto tra anodo e catodo.

**Figura 1.1 (d):** Effetto della luce sul diagramma a bande della PEC con bias esterno applicato.

Quando viene illuminato, Figura 1 (c), sia il potenziale di superficie del foto-anodo che il potenziale di riduzione dell'acqua ( $H^+/H_2$ ) rimangono ancora sopra il livello di Fermi del catodo. È quindi necessario applicare un bias anodico per alzare il livello di Fermi del catodo sopra il valore del potenziale di riduzione dell'acqua, Figura 1 (d), rendendo possibile il processo di splitting dell'acqua. Il bias applicato porta un potenziale extra al catodo metallico, necessario per sostenere il flusso di corrente e aumentare il band bending del semiconduttore per mantenere il campo elettrico richiesto.



### **1.3 Foto-anodo semiconduttore**

Lo sviluppo della tecnologia *solar-hydrogen* richiede nuovi materiali foto-sensibili da utilizzare come foto-elettrodi in dispositivi foto-elettrochimici che convertono l'energia solare in energia chimica. I foto-elettrodi dovrebbero essere fatti di materiali policristallini piuttosto che di materiali a cristallo singolo (dati i costi). La foto-sensibilità dei materiali policristallini deve essere analizzata tenendo conto dell'influenza delle proprietà locali delle interfacce, come superfici esterne e grain boundaries. Di conseguenza, il successo nello sviluppo di materiali foto-sensibili sarà determinato dal progresso nel campo della scienza e della ingegneria delle interfacce dei materiali. In modo specifico, è necessaria una ricerca più approfondita per comprendere meglio gli effetti delle proprietà di interfaccia, come i difetti di disordine, la struttura elettronica, e le proprietà semiconduttive ad esse associate, sulle proprietà foto-elettrochimiche.

Gli ossidi semiconduttivi sembrano essere i materiali più promettenti per la costruzione di foto-elettrodi, per via del fatto che le loro proprietà possono essere modificate variando la loro stechiometria e le loro proprietà semiconduttive associate. Inoltre, questi materiali sono economici dato che i processi tecnologici per ottenerli sono ben consolidati.

### **1.4 Potenziali energetici e di riduzione dei semiconduttori**

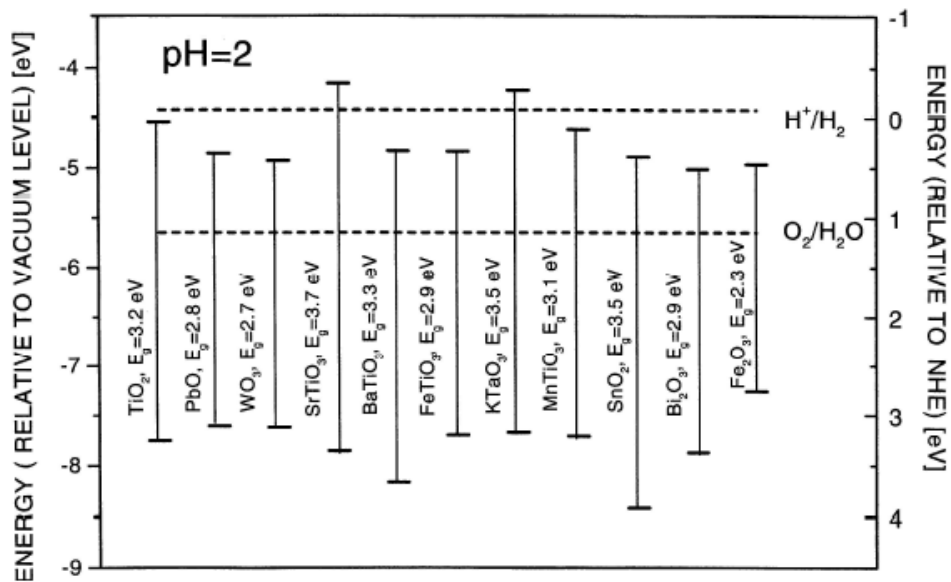
Un semiconduttore può assorbire la luce che possiede un'energia maggiore di un certo valore di energia di soglia che è determinata dal band gap ( $E_g$ ) del semiconduttore. Una volta che i fotoni vengono assorbiti, si formano foto-elettroni e foto-lacune. Gli elettroni e le lacune foto-generati si rilassano rapidamente, rispettivamente al limite inferiore della banda di conduzione e al limite superiore della banda di valenza, dissipando la loro energia cinetica. Questi elettroni e lacune possono essere impiegati per la reazione di riduzione.

Il livello di energia della soglia della banda di conduzione dà una misura della forza di riduzione dell'elettrone nel semiconduttore, mentre la soglia della banda

di valenza dà una misura della potenza di ossidazione delle lacune nel semiconduttore.

La Figura 1.2 mostra i livelli di energia di soglia di semiconduttori comuni che sono stati posti in contatto con un mezzo acquoso con pH 2.0 [2].

I vari semiconduttori possiedono diverse energie di banda. Maggiore è il potenziale della soglia della banda di valenza maggiore sarà il potere ossidante. I semiconduttori con piccoli band gap hanno uno spettro di assorbimento più ampio, però solitamente non hanno un potenziale di banda di valenza elevato. In più, molti semiconduttori, avendo piccoli band gap, subiscono la corrosione chimica e la foto-corrosione quando vengono impiegati come foto-catalizzatori.



**Figura 1.2:** Livelli di energia di soglia dei semiconduttori più comuni messi a contatto con un mezzo acquoso con pH 2.0.

I semiconduttori che possono essere impiegati come foto-anodi nel processo di foto-elettrolisi dell'acqua devono possedere le seguenti proprietà:

- a. Stabilità chimica sia sotto illuminazione che al buio;
- b. Un band gap di circa 2.0 eV per assorbire il massimo della radiazione solare;
- c. Assenza di centri di ricombinazione di carica per prevenire i processi di ricombinazione dei portatori di carica foto-generati;
- d. Conduttività moderata;
- e. Valori per le energie di soglia delle bande vicini al potenziale di riduzione  $H^+/H_2$  e al potenziale di ossidazione  $O_2/OH^-$ .

I materiali ossidi più promettenti come  $TiO_2$ ,  $CaTiO_3$  e  $SrTiO_3$  resistono alla corrosione e alla foto corrosione in ambienti acquosi.

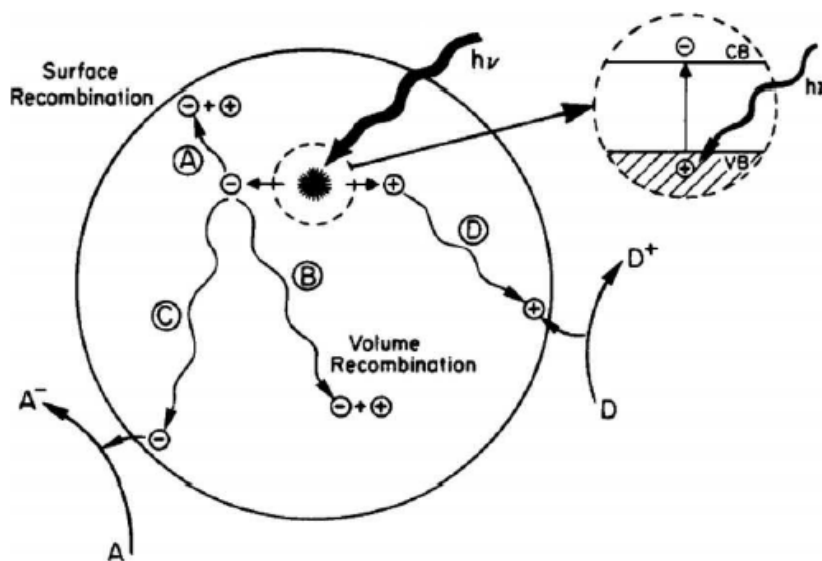
Il  $TiO_2$  è uno dei maggiori candidati come foto-elettrodo per celle foto-elettrochimiche commerciali per la produzione solare di idrogeno, per le seguenti ragioni:

- a. è molto resistente alla corrosione e alla foto corrosione in mezzi acquosi;
- b. è economico e facilmente reperibile;
- c. non inquina;
- d. le soglie delle bande di energia hanno una buona corrispondenza con il livello di riduzione dell'acqua;
- e. le proprietà del  $TiO_2$  possono essere modificate variando la chimica dei difetti e la struttura elettronica ad essa associata modificando la sua stechiometria.
- f. Il  $TiO_2$  è reattivo sia con la luce che con l'acqua.
- g. Il  $TiO_2$  con maggiore foto-sensibilità trova molte applicazioni supplementari amiche dell'ambiente, quali la foto-degradazione di sostanze inquinanti.

Attualmente l'efficienza nella conversione dell'energia solare in idrogeno tramite lo splitting dell'acqua ottenuto con  $\text{TiO}_2$  fotocatalitico è ancora bassa, principalmente per via delle seguenti ragioni:

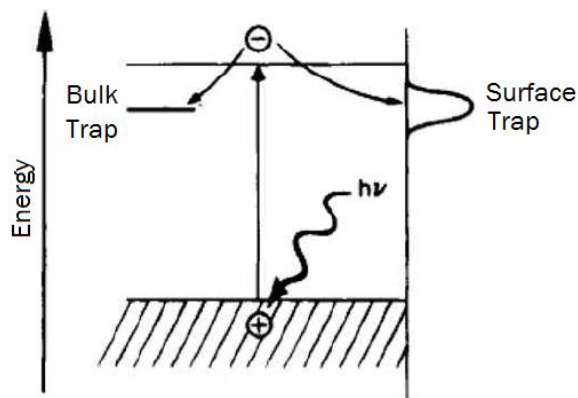
1) Ricombinazione di coppie elettrone/lacuna foto-generate

La Figura 1.3 mostra lo schema della fotoeccitazione di una particella di semiconduttore esposto a una radiazione con energia al di sopra del valore dell'energia del band gap. Il simbolo a stella indica un'eccitazione prodotta dall'assorbimento di un fotone. Questo processo è seguito da una separazione di carica, ovvero la produzione di una coppia elettrone-lacuna. Il trasporto di carica verso la superficie della particella, indicato con C e D, porta rispettivamente alle reazioni in superficie di riduzione e ossidazione desiderate. I processi A e B rappresentano la ricombinazione della coppia elettrone – lacuna, rispettivamente alla superficie e nel bulk.



**Figura 1.3:** Schema della fotoeccitazione in una particella di semiconduttore e eventi successivi.

La Figura 1.4 mostra lo schema energetico degli stati di trappola alla superficie o del bulk. Questi stati esistono sia nel TiO<sub>2</sub> cristallino che in quello colloidale dove i difetti delle vacanze di ossigeno alla superficie e i difetti del reticolo cristallino producono nuovi livelli energetici localizzati non ottenibili in un cristallo perfetto. In più, dato che la superficie perfetta rappresenta comunque una brusca discontinuità dal reticolo, essa produce un'alta densità di stati nella regione della superficie. L'energia di questi differisce quindi dai valori delle bande presenti in un solido perfetto e possono costituire delle trappole per elettroni, aumentando i processi di ricombinazione e producendo lacune con tempi di vita minori: tutto ciò compromette l'efficienza della chimica di superficie data dalla produzione di lacune.



**Figure 1.4:** Schema energetico degli stati di trappola alla superficie e del bulk.

## 2) Veloce reazione inversa

La decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno è un *energy increasing process*, per cui il processo inverso (la ricombinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno in acqua) avviene spontaneamente. Nel lavoro pionieristico di Fujishima e Honda [3], l'irradiamento con luce UV di un foto-elettrodo di TiO<sub>2</sub> in soluzione acquosa porta alla produzione di H<sub>2</sub> all'elettrodo di Pt e di O<sub>2</sub> al foto-elettrodo di TiO<sub>2</sub>. I prodotti della reazione erano però piuttosto bassi, ciò era

dovuto in parte alla ricombinazione dei gas liberati alla superficie delle particelle di Pt.

### 3) Incapacità di impiegare la luce visibile

La capacità di assorbire la luce visibile dei foto-elettrodi ha un forte impatto sulla conversione dei fotoni in energia. Il band gap,  $E_g$ , è una quantità fondamentale per i materiali che sono candidati per divenire foto-elettrodi. Solo i fotoni con un'energia pari o maggiore a quella del band gap possono essere assorbiti e usati per la conversione. Il band gap del  $\text{TiO}_2$  è circa 3.2 eV e solo la luce UV può essere utilizzata per la produzione di idrogeno. Dato che la luce UV costituisce solo il 4% dell'energia della radiazione solare mentre la luce visibile contribuisce per circa il 50%, l'incapacità di impiegare la luce visibile limita notevolmente l'efficienza della produzione di idrogeno con il processo fotocatalitico.

I problemi citati sopra possono essere risolti tramite le seguenti soluzioni [4]:

Il drogaggio del  $\text{TiO}_2$  con ioni di altre specie atomiche è una delle strategie più promettenti per sintetizzare  $\text{TiO}_2$  per la luce visibile, formando livelli di impurità all'interno del gap proibito. Di recente, si è studiato in particolare il  $\text{TiO}_2$  drogato con metalli *3d* di transizione (V, Cr, Mn, Fe, Cu, Co e Ni) perché questi sono in grado di introdurre dei livelli all'interno del band gap producendo un assorbimento significativo del  $\text{TiO}_2$  nel visibile.

Il ruolo dei metalli di transizione droganti sull'attività fotocatalitica è ancora oggetto di studio, infatti anche se la formazione dei livelli energetici delle impurezze contribuisce all'aumento dell'assorbimento dei fotoni, dato che questi hanno energie più basse rispetto al band gap del  $\text{TiO}_2$ , il tempo di vita dei portatori di carica risulta però molto più breve. Un aumento del tasso di ricombinazione dei portatori di carica implica una diminuzione dell'attività fotocatalitica.

Gli studi condotti da Choi *et al.* sull'attività fotocatalitica del  $\text{TiO}_2$  drogato con 21 differenti ioni di metallo, provano che i processi di ricombinazione di carica

dipendono largamente sia dalla concentrazione di droganti che dal loro tipo. Piccole concentrazioni di metalli di transizione (inferiori a 1 at.%) sono in grado di introdurre trappole per elettroni e/o lacune, quindi di aumentare il tempo di ricombinazione. D'altra parte, questa bassa concentrazione non è sufficiente per aumentare significativamente l'assorbimento della luce visibile nel  $\text{TiO}_2$ . Alte concentrazioni di drogante (circa 5 – 10 at.%) causano un avvicinamento efficace del band gap del  $\text{TiO}_2$  ma allo stesso tempo introducono nuovi centri di ricombinazione per le cariche foto-generate, aumentando quindi i processi di ricombinazione.

Per le considerazioni appena fatte diventa importante risolvere il problema della ricombinazione per il  $\text{TiO}_2$  drogato. A questo proposito, usando coppie redox come elettrolita all'interno della cella foto-elettrochimica, si possono ridurre in parte i processi di ricombinazione. In più, la separazione di carica può essere ottenuta dall'applicazione di un bias esterno. Le due soluzioni proposte però non sono convenienti per scopi commerciali riferiti alla conversione dell'energia solare.

Il modo migliore per ridurre i processi di ricombinazione è quello di produrre degli specifici stati di carica che consentano la cattura di elettroni e lacune con la separazione spaziale adatta. Questo può essere ottenuto impiegando layer accoppiati di semiconduttori con livelli di energia per elettroni adeguati, per cui la soglia della banda di conduzione del primo semiconduttore dovrà essere più bassa di quella del secondo semiconduttore. Se i layer dei semiconduttori non sono molto spessi gli elettroni foto-generati in un layer vengono facilmente iniettati nel secondo. All'interfaccia dei semiconduttori, si verrà a formare un sottile layer di carica spaziale di alcune decine di nanometri per fare in modo che i loro livelli di Fermi si equivalgano. In questa regione di carica spaziale si crea il campo elettrico di giunzione dell'elettrodo, questo campo origina la forza che muove gli elettroni foto-generati da un semiconduttore all'altro, favorendo la separazione delle coppie elettrone – lacuna. Lo sviluppo di un certo numero di interfacce nei foto-elettrodi crea uno scenario ideale per ridurre il tasso di ricombinazione. Molti sistemi

accoppiati di  $\text{TiO}_2$  come  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  etc., sono stati usati nel passato come foto-catalizzatori.



## Capitolo 2

# Condensazione in gas inerte

### 2.1 Principi della tecnica

La tecnica di *Condensazione in Gas Inerte* (IGC) è impiegata per sintetizzare particelle nanometriche (nanoparticelle) di metalli e di ossidi sia nell'ambito della ricerca sia in campo industriale.

La tecnica è stata messa a punto a partire dagli anni sessanta per studiare la morfologia e la struttura delle nanoparticelle in funzione dell'elemento metallico e delle condizioni di sintesi ed è stata poi rivisitata da Granqvist e Buhrman. La procedura indicata da Gleiter e collaboratori [5] per ottenere materiali nanocristallini compattando nanoparticelle ottenute per IGC ne ha aperto nuovi campi di impiego.

Il materiale viene fatto evaporare all'interno di una sorgente di calore a temperatura controllata, producendo un'emissione di atomi in un gas a bassa densità. Il gas inerte agisce sia da termalizzatore e induttore della condensazione che come mezzo di trasporto per le nanoparticelle che si vanno a formare. Le nanoparticelle migrano nel gas per diffusione e attraverso moti convettivi, dalla regione di formazione alla zona di raccolta.

Il vapore può essere prodotto per evaporazione termica riscaldando il materiale mediante una resistenza elettrica o un campo a radiofrequenza oppure mediante estrazione per bombardamento ionico (sputtering).

Le dimensioni medie delle nanoparticelle aumentano al crescere della pressione (densità) del gas inerte, della massa atomica del gas e della densità del vapore soprassaturo [6].

Variando opportunamente questi parametri si producono particelle metalliche con dimensioni da pochi nanometri a oltre 500 nm. La forma delle particelle da sferica, ellissoidale o equiassica per le particelle più piccole, assume forme geometriche particolari dipendenti dalla struttura cristallografica degli elementi impiegati al crescere delle dimensioni. Le particelle, prima di depositarsi sulla superficie di raccolta, tendono ad agglomerarsi in volo formando grappoli o catene.

Le polveri composte dagli aggregati a bassa densità di nanoparticelle si possono compattare in vuoto producendo materiali nanostrutturati simili al bulk, tuttavia le interfacce e le zone tra particelle possono presentare contaminazioni gassose, presenza di ossidi o idrossidi, se non si adottano opportune precauzioni.

Sono stati sviluppati sistemi con due sorgenti per evaporare contemporaneamente due materiali con geometrie che favoriscano la miscelazione delle particelle dei due metalli.

In definitiva l'IGC è una metodica semplice ma con alcune limitazioni per quanto concerne la produzione sia di particelle mono-disperse e separate sia di materiali nanocristallini massivi mediante compattazione, ma è valida per l'ottenimento di sistemi granulari, in particolare ceramici.

L'IGC è un metodo di sintesi fisico, tuttavia sono possibili varianti in cui in concomitanza o successivamente all'evaporazione-condensazione può avvenire un'ossidazione parziale o totale delle particelle.

## 2.2 Aspetto teorico della crescita tramite IGC

Il materiale viene vaporizzato da un crogiolo riscaldato per effetto Joule ed emesso nel gas a bassa densità. I vapori metallici prodotti dal riscaldamento perdono molto rapidamente energia per effetto degli urti con il gas, si crea sopra la sorgente una condizione di vapore sovrassaturo, poiché il vapore perde energia cinetica quindi riduce la sua temperatura. Il risultato è che a quella temperatura non è più stabile in fase vapore ma in fase solida e quindi nuclea, in modo omogeneo, dato che non ci sono vincoli di interfaccia che ne impediscano la nucleazione. Si originano così piccole goccioline di materiale condensato. Queste crescono, finché c'è un po' di vapore nella zona, fino a una certa dimensione, che dipende dai parametri di sintesi.

Il diametro critico  $x_{cri}$  per gli embrioni delle particelle può essere espresso tramite una semplice equazione di equilibrio termodinamico [6]:

$$x_{cri} = 4\xi[\rho RT \ln(p_v/p_0)]^{-1} \quad (2.1)$$

dove  $\xi$  è l'energia libera di superficie,  $\rho$  è la densità,  $R$  è la costante dei gas per il vapore alla temperatura assoluta  $T$ ,  $p_v/p_0$  rappresenta il rapporto della sovrassaturazione, ossia la pressione di vapore reale (determinata dalla temperatura della sorgente  $T_s$ ) diviso la pressione vapore all'equilibrio alla temperatura attuale. Data la rapidità con cui il vapore si raffredda ci si aspetta che  $x_{cri}$  sia estremamente piccolo. La nucleazione è ostacolata dal termine di energia libera espressa come  $\frac{1}{3}\pi\xi x_{cri}^2$ , per cui se  $x_{cri}$  è piccolo la barriera è facilmente superabile.

La frequenza di nucleazione ( $J$ ) viene stimata attraverso l'approssimazione di capillarità, ossia considerando l'energia libera di una particella formata da  $N$  molecole, come l'energia libera di una particella bulk di  $N$  molecole più un termine di energia superficiale [7].

$$J = \frac{p_v v_c}{\sqrt{2\pi m_v k_B T}} \sqrt{\frac{\gamma}{k_B T}} N_c \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v_c^2}{3(k_B T)^3 \ln^2 S}\right] \quad (2.2)$$

dove  $p_v$  e  $m_v$  sono rispettivamente la pressione di vapore e la massa atomica degli atomi del vapore,  $v_c$  e  $N_c$  il volume ed il numero di atomi nel nucleo critico,  $S = p_{vap}/p_{sat}(T)$  e  $\gamma$  è la tensione superficiale.

Assumendo che tutte le molecole che giungono sulla superficie di una particella contribuiscano alla sua crescita, la velocità di incremento del raggio  $a$  risulta:

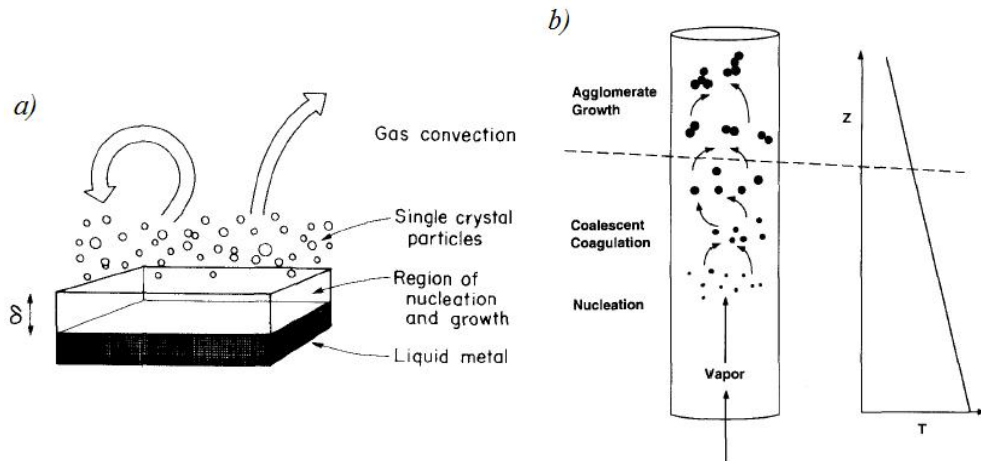
$$\frac{da}{dt} = \frac{N_c \bar{c}}{4} \quad (2.3)$$

dove  $\bar{c}$  indica la velocità termica media delle molecole. Se gli embrioni che si formano nella prima fase hanno raggio compreso nell'intervallo  $[a_0, a_0 + \Delta a]$  e durante la fase di condensazione la velocità di crescita delle particelle è costante (in accordo con la 2.3), allora il raggio delle particelle aumenterà ma senza che aumenti l'ampiezza dell'intervallo  $\Delta a$ ; ovvero la dispersione nelle dimensioni  $\Delta a/a$  tenderà a decrescere, rendendo le particelle di dimensioni molto simili tra loro. Questa fase di condensazione ha una durata molto breve perché la pressione di vapore cala rapidamente; le particelle tuttavia sono ancora abbastanza calde e, diffondendo in modo Browniano, quando si trovano a contatto coagulano in un'unica particella.

Il processo continua finché il gas è ancora relativamente caldo e le particelle abbastanza piccole; queste crescendo diminuiscono la loro mobilità così come l'eccesso di energia libera superficiale e la coagulazione, che dipende da quest'ultima, rallenta, influenzata pure dalla diminuzione della temperatura man mano che ci si allontana dalla sorgente. Le particelle da questo momento tendono ad aggregarsi in agglomerati di bassa densità.

Dunque si può riassumere la crescita delle particelle per condensazione in gas inerte in tre fasi (vedi Figura 2.1.b):

- Condensazione
- Coagulazione
- Agglomerazione



**Figura 2.1:** Modelli per il processo di crescita delle particelle.

Nella maggioranza dei casi, l'obiettivo comune nella sintesi di nanoparticelle è quello di ottenere strutture sferiche o, al più agglomerati densi. Osservando il processo di crescita schematizzato in Figura 2.1, occorre conoscere i tempi caratteristici di coagulazione e di agglomerazione, al fine di poter impostare la struttura dell'apparato per poter interrompere la crescita nella situazione desiderata.

Nel caso più generico, l'equazione di crescita, ovvero il volume medio in funzione del tempo, può essere scritto come [7]:

$$\bar{v}(t) = \bar{v}_0 \left[ 1 + \frac{1}{\tau_{ca}} \int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{T/T_0}} \right]^{\frac{1}{3/2 - \nu/D_f}} \quad (2.4)$$

dove  $\bar{v}_0$  e  $T_0$  indicano il volume medio e la temperatura iniziale, mentre  $D_f$  la dimensione frattale il cui valore varia da 3 per geometria sferica a 1.8 nel caso di agglomerati,  $\nu = \min(D_f, 2)$ .

$\tau_{ca}$  è il tempo caratteristico di agglomerazione e vale:

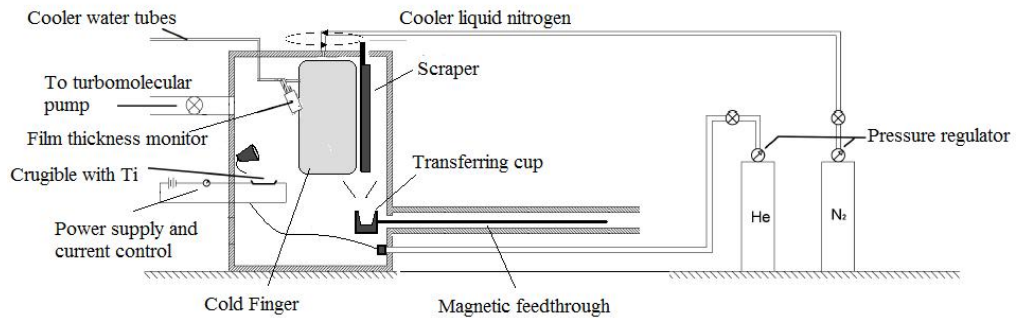
$$\tau_{ca} = \frac{\tau_{cs}}{\frac{6}{5} 2^{2-\nu} \left( \frac{3}{2} - \frac{\nu}{D_f} \right)} \quad (2.5)$$

$$\tau_{cs} = \frac{12\bar{v}_0^{5/6}}{5\psi k_0 \rho_0 V} \quad (2.6)$$

$\tau_{cs}$  rappresenta il tempo caratteristico per crescita di tipo sferico:  $\rho_0$  è la densità iniziale del gas;  $V$  il volume totale delle particelle;  $k_0 = (3/4\pi)^{1/6} \sqrt{6k_B T / \rho_p}$ , dove  $\rho_p$  indica la densità delle particelle; infine  $\psi = 6.67$  nel caso di coagulazione di particelle sferiche nel regime di molecole libere [7].

Osservando i tempi si nota che  $\tau_{ca} < \tau_{cs}$ , per cui ci sarà la tendenza a formare aggregati piuttosto che particelle dense di forma sferica.

## 2.3 Apparato sperimentale



**Figura 2.2:** Schema dell'impianto usato per la condensazione in gas inerte.

L'apparato IGC utilizzato per la produzione di nanoparticelle è schematizzato in Figura 2.2. È composto da una camera da ultra-alto vuoto in acciaio inox Thermionics NANO-A-2L-2-S di dimensioni: 45 cm di diametro e 69 cm di altezza (ovvero una capacità di 110 l) all'interno della quale è disposto un crogiolo in tungsteno per l'evaporazione di titanio. Questo è alimentato da un generatore di alta corrente Thermionics HCPS 8 i cui contatti sono raffreddati ad acqua da un circuito esterno.

Dietro il crogiolo è posizionata la bocchetta direttrice del gas inerte, a forma di tronco di cono rovesciato. Questa è collegata ad un controllore di flusso, che, interfacciato al computer, permette di monitorare il gas in ingresso nella camera e di impostare il flusso in base alle esigenze.

Al coperchio metallico è fissato il cilindro (*dito freddo*) in acciaio, di dimensioni 150×305 mm, ruotabile lungo il suo asse, che funge da superficie di raccolta delle nanoparticelle. Il cilindro durante le evaporazioni può essere raffreddato internamente con azoto liquido attraverso un passante impiegato anche per porlo in rotazione mediante un motore elettrico installato esternamente. La rotazione del cilindro assicura una deposizione omogenea delle nanoparticelle sulla sua superficie ed è necessaria per la raccolta del materiale che avviene per raschiatura. Una lama di acciaio è posta a contatto della superficie del cilindro in rotazione, causando il distacco dello strato di

nanoparticelle che cadono attraverso un imbuto nella coppa di raccolta/trasferimento. La coppa di raccolta/trasferimento, fissata all'asta di un passante magnetico, è traslabile dalla camera di evaporazione alla camera di compattazione. Le due sezioni dell'impianto comunicano attraverso una valvola gate e sono munite di impianti da vuoto indipendenti. Nella camera di compattazione un secondo imbuto convoglia le polveri nello stampo della pressa idraulica con cui è possibile ottenere delle pastiglie. La flangia che contiene la testa dello stampo può anche essere sostituita con un adattatore per tubi di vetro con inserita una provetta, per la raccolta delle nanopolveri.

Accanto al sistema di raccolta è stata posta una microbilancia al quarzo Edwards - Film Thickness Monitor FTM7 E086-69-000. La microbilancia si basa sulla variazione della frequenza di risonanza di un cristallo di quarzo (eccitato da un potenziale alternato) che, a seguito della deposizione di materiale che ne modifica lo spessore, varia la sua frequenza di vibrazione. La frequenza di vibrazione iniziale del cristallo è di 6 MHz e può misurare spessori compresi tra 0.0 nm e 999.9  $\mu\text{m}$  con una risoluzione di 0.1 nm.

L'area del cristallo è di 1  $\text{cm}^2$  ed è stato posto ad una distanza di  $\sim 15$  cm dalla sorgente (accanto alla zona di raccolta), al fine di essere il più vicino possibile alle condizioni alle quali si trovano i substrati. L'unico aspetto negativo è rappresentato dai moti convettivi presenti durante l'evaporazione; la bilancia viene raffreddata ad acqua e quindi si trova ad una temperatura più alta rispetto ai componenti raffreddati ad azoto liquido. La quantità depositata in queste condizioni non è la stessa presente sul substrato. L'utilizzo della bilancia è stato finalizzato non alla valutazione dello spessore dei metalli depositati, quanto piuttosto ad avere un parametro di confronto per la riproducibilità delle deposizioni.

Il vuoto nella camera viene raggiunto in modo differenziale tramite una pompa rotativa Edwards E2M18 (portata massima 5.7 l/s) che permette di raggiungere valori dell'ordine del Pa, quindi il regime di alto vuoto ( $\sim 10^{-5}$  Pa) grazie ad una pompa turbomolecolare Varian TURBO-V300 (portata massima



300 l/s ); queste due pompe sono calettate alla camera rispettivamente tramite valvole Thermionics A-1000-H e Thermionics PFB-TLG 4.1-H.

Il vuoto viene letto mediante lettori di pressione di tipo pirani (Varian ConvecTorr *p*-type) e di tipo IMG (Inverted Magnetron Gauge) Varian; durante l'introduzione di He viene utilizzato un lettore di pressione di tipo capacitivo Varian ceramical CDG gauge VCMT13TGA con una accuratezza  $\pm 0.25\%$  della lettura. Questi dispositivi vengono connessi e controllati tramite Varian Multi-gauge controller L8350301. L'immissione di gas inerte (He) avviene tramite una valvola a spillo. Il controllore di flusso, impiegato è un EL-FLOW select Bronkhorst Hi-tec Modello F201CV-200-BBD-22-V, con sigilli metallo-metallo. Questo dispositivo permette una misurazione accurata per flussi di gas da 700 bar in su, a seconda delle caratteristiche del gas.

## **2.4 Procedura di evaporazione**

Il metallo da evaporare è caricato sulla vaschetta sottoforma di piccoli blocchi, barrette o granuli. Migliore è il contatto termico con la vaschetta minori sovrariscaldamenti sono necessari per fondere ed evaporare il materiale.

Inizialmente si evacua la camera di sintesi fino alla pressione di base ( $\sim 10^{-7}$  torr) e quindi si procede al degassamento del campione e della vaschetta. Concluso il degassamento si inserisce il gas inerte. È possibile operare sia in riempimento statico sia in riempimento dinamico. Nel modo statico il gas è introdotto prima di iniziare l'evaporazione sino a raggiungere la pressione scelta. Nel caso dinamico il gas, regolato dal controllore di flusso, è introdotto attraverso un ugello posto sopra la vaschetta e orientato verso la superficie di raccolta; allo stesso tempo il gas è aspirato tramite l'impianto da vuoto in modo da mantenere costante la pressione. Le nanoparticelle durante l'evaporazione vengono quindi dirette nel punto di raccolta dal flusso di gas che garantisce un trasporto forzato.

Ultimata l'evaporazione si rimuove il gas inerte e si ripristina l'alto vuoto, infine viene introdotto ossigeno nella camera. L'inserimento dell'ossigeno è

un'operazione delicata per la notevole reattività delle polveri a causa dell'elevato rapporto superficie volume. Dopodiché si ristabilisce l'alto vuoto. Successivamente si procede al recupero del materiale che nel caso di polveri raccolte su dito freddo avviene mediante raschiatura. Nel caso di materiale depositato su substrato si procede per prima cosa all'introduzione lenta di aria in camera. Una volta raggiunta la pressione ambiente la camera viene aperta e si procede alla rimozione manuale dei substrati.

## **2.5 Parametri di sintesi**

La tecnica IGC è in grado di produrre nanoparticelle con una distribuzione in dimensioni e forma. Il valore medio e la varianza delle dimensioni dipendono dalle condizioni di sintesi, quali la pressione (densità) del gas inerte, la massa atomica del gas, la temperatura di evaporazione. Il tipo di gas e la pressione a cui evaporare sono parametri scelti dallo sperimentatore prima di avviare l'evaporazione e sono mantenuti costanti durante il processo. La temperatura ha un controllo più difficoltoso e meno diretto per questioni sia implicite al metodo sia tecnologiche.

La semplice ispezione visiva dell'incandescenza delle vaschette mostra che la temperatura non è costante sulla loro superficie: le temperature maggiori si osservano al centro. La diminuzione della quantità di metallo fuso durante l'evaporazione, o l'eventuale corrosione della vaschetta, alterano il valore della resistenza elettrica del sistema vaschetta-campione e quindi, pur mantenendo la corrente di alimentazione costante, varia la potenza dissipata e conseguentemente il campo di temperatura della vaschetta.

Il sistema non è provvisto di misuratore di temperatura (termocoppia o pirometro) sulla vaschetta, la valutazione indiretta della temperatura viene eseguita facendo riferimento ai punti di fusione del metallo evaporato e i valori di corrente applicata. Inoltre viene monitorata costantemente anche la tensione agli elettrodi e quindi la potenza.

Notando inoltre che a parità di corrente applicata la temperatura dipende dal tipo e dalla pressione di gas presente, si sono individuate le condizioni di

sintesi per programmare la taglia media delle particelle e per produrre materiale uguale in evaporazioni successive.

La rimozione dei gas atmosferici prima dell'introduzione del gas inerte mediante l'impianto da vuoto raggiunge la pressione di base della camera di circa  $10^{-7}$  torr. Eseguendo il degassamento per riscaldamento la pressione di base diminuisce di circa un ordine di grandezza.

Per ridurre la contaminazione dovuta ai gas rilasciati durante il riscaldamento dal materiale da evaporare, dalla vaschetta e in generale da tutte le parti interne della camera, che riscaldandosi desorbono, si esegue la procedura di degassamento del sistema, riscaldando il materiale per circa 15 minuti. La temperatura raggiunta durante il degassamento è minore della temperatura di evaporazione per evitare di evaporare in vuoto il metallo.

La componente critica dell'impianto per il controllo della purezza è costituita dal passante del dito freddo. Durante la rotazione del cilindro la tenuta delle guarnizioni del passante peggiora con l'aumentare della velocità di rotazione. Per evitare l'ingresso di ossigeno e acqua si fa fluire gas inerte (argon) nell'intercapedine tra le due guarnizioni.

Per le evaporazioni sono state impiegate vaschette di tungsteno, il loro utilizzo rende impossibile evaporare in presenza di ossigeno per la sintesi di nanoparticelle di ossido. La pressione di vapore dell'ossido di tungsteno è talmente bassa da causare l'evaporazione della vaschetta prima che possano evaporare quantità apprezzabili del metallo richiesto o del suo ossido. Lo stesso problema si presenta anche per gli altri materiali refrattari e conduttivi (Mo, Ta, C, etc.) per le alte temperature di fusione del titanio. Volendo effettuare la sintesi in presenza di ossigeno si dovrebbe ricorrere ad altri metodi di vaporizzazione: laser ablation, sputtering, molto più costosi (il primo) o che pongono altri problemi per la raccolta delle nanoparticelle (l'ultimo).

## **2.6 Campioni sintetizzati**

Per questo lavoro è stato impiegato Titanio in polvere (Alfa Aesar, purezza 99.9%, -150 mesh), perché facilita la sua fusione.

La modalità di raccolta delle particelle è stata variata in corso d'opera. Alcuni campioni sono stati depositati direttamente sulla superficie del cilindro. Per gli altri campioni si è proceduto al deposito di materiale su tre diversi tipi di substrati: wafer di silicio, vetro e vetro con un layer di *indium tin oxide* (ITO), allo scopo di ottenere particelle di dimensioni inferiori e per consentire delle ulteriori analisi funzionali,

Le nanoparticelle depositate direttamente sul cilindro hanno formato uno strato simile in aspetto al nerofumo. Le evaporazioni su dito freddo hanno richiesto dai 60 ai 100 min, i tempi dipendono dalle condizioni di evaporazione e dalla quantità di materiale voluta.

Le evaporazioni su substrato hanno richiesto dai 2 ai 10 minuti.

Si sono effettuate diverse prove di evaporazione variando i parametri: la pressione di elio e la corrente al crogiolo, al fine di poter ottenere un controllo sulle dimensioni delle nanoparticelle di titanio.

In queste evaporazioni le quantità prodotte sono per la maggior parte inferiori ai 10-20 mg. Al calare del valore della corrente i tempi di evaporazione aumentano mentre la quantità di materiale diminuisce e questo è consistente con la diminuzione della velocità di evaporazione in funzione della temperatura e quindi della corrente che scorre nel crogiolo.

Per la deposizione sui substrati sono state modificate le condizioni di evaporazione. Le nanoparticelle sono state depositate su vetro di spessore 0.5 mm e area  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , su wafer di silicio di area  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , e su vetro di diverso spessore (0.5 mm e 1 mm) e grandezza ( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ ,  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ ) precedentemente ricoperto da indium tin oxide (ITO). I substrati sono stati applicati direttamente sul cilindro tramite grasso da vuoto o grafite colloidale.

In questo lavoro sono state adottate varie procedure per inserire l'ossigeno e, una volta inserito, il materiale è stato mantenuto sotto pressione di  $\text{O}_2$  da pochi minuti a qualche ora.

In alcuni casi sono stati introdotti solo 0.5 torr di  $\text{O}_2$ , in altri si è proceduto a un'ossidazione rapida, aprendo completamente la valvola di immissione, che

ha portato allo sviluppo di bagliori e alla conseguente trasformazione completa delle polveri. Tali trasformazioni sono state rese evidenti anche dal cambiamento di colorazione delle polveri che sono passate dal nerofumo a un argento molto scuro.

I parametri di produzione dei campioni sono elencati in Tabella I.

A ciascun campione è stato assegnato un nome composto dal simbolo dell'elemento costituente e dal numero progressivo dell'evaporazione.

Per ogni campione sono indicate le condizioni di sintesi quali pressione e flusso (espresso in millilitri normali al minuto) del gas inerte, la corrente applicata alla vaschetta durante l'evaporazione, lo spessore del deposito indicato sul film thickness monitor (FTM) dato dalla bilancia al quarzo, e la successiva ossidazione.

## **2.7 Trattamenti termici**

Alcuni campioni, sia sottoforma di polveri che di materiale depositato sui vari substrati, sono stati sottoposti a trattamenti di annealing a varie temperature in presenza di aria, per una o due ore. I trattamenti sono stati condotti con un forno tubolare da laboratorio della ditta Heraeus, in grado di raggiungere 800°C.

I campioni in polvere, a seguito del trattamento, hanno mostrato degli evidenti cambiamenti, in base ai valori di temperatura raggiunti durante il processo di annealing, passando dal grigio scuro al bianco sporco giallo pallido. I cambiamenti cromatici hanno avuto riscontro poi negli studi di diffrazione effettuati successivamente, come verrà riportato nelle sezioni che seguiranno.

**Tabella I:** Parametri di deposizione e campioni sintetizzati.

$P_{He}$  = pressione di elio in torr;  $\Phi_{He}$  = flusso di elio in ml<sub>n</sub>/min; FTM = spessore del deposito in nm;  $I_{Ti}$  = corrente di evaporazione del titanio in A;  $\Delta t$  = durata evaporazione in minuti; T = temperatura del substrato in °C, LN<sub>2</sub> indica che il punto di raccolta è stato raffreddato con azoto liquido; Sub = tipo di substrato; O<sub>2</sub> = pressione di ossigeno introdotta in torr, 'sc' sta ad indicare senza controllo.

CAMPIONE	$P_{He}$	$\Phi_{He}$	FTM	$I_{Ti}$	$\Delta t$	T	SUB	O <sub>2</sub>
Ti_2	2	70	5	345	15		Cilindro	$3 \cdot 10^{-3}$
Ti_3	2	70	6.8	360	7	LN <sub>2</sub>	Cilindro	sc
Ti_5	2	70	20	360	24		Si	sc
Ti_6	2	70	20	367	30	49	Si	2.4
Ti_12	2	65	2.6	360	3	56	Si, Vetro	0.48
Ti_13	2	65	4.4	360	6	60	Si, Vetro	0.48
Ti_14	2	65	10.1	358	12	67	Si, Vetro	0.48
Ti_15	2	65	15.9	358	20	68	Si, Vetro	0.48
Ti_16	2	65	-	350	2	-	Si, Vetro	0.3
Ti_17	2	65	-	360	1	-	Si, Vetro	0.3
Ti_18	2	65	-	360	2	-	Si, Vetro	0.3
Ti_19	2	65	-	370	2	77	Si, Vetro	0.3
Ti_20	2	65	-	380	2	85	Si, Vetro	0.3
Ti_21	2	7	1.7	350	2	44	Si, Vetro	0.3
Ti_22	2	7	1.7	360	2	48	Si, Vetro	0.3
Ti_23	2	7	1.7	370	2	50	Si, Vetro	0.3
Ti_24	2	7	1.7	380	2	51	Si, Vetro	0.3
Ti_27	$3.5 \cdot 10^{-7}$	-	36	360	2.5	60	Si, Vetro	0.5
Ti_28	$3.5 \cdot 10^{-7}$	-	9.6	360	1.3	60	Si, Vetro	0.5
	2	65	2.5	360	2	46		
Ti_29	2	65	2.5	350	2	55	Si, Vetro	0.5
Ti_30	2	65	1.6	360	2	55	Si, Vetro	0.5
Ti_31	2	65	2.3	370	2	55	Si, Vetro	0.5
Ti_32	2	65	55.8	380	75	LN <sub>2</sub>	Cilindro	30
Ti_33	$1.7 \cdot 10^{-7}$		5.0	330		130	Si, Vetro	30
Ti_34	$1.7 \cdot 10^{-7}$		5.0	330		130	Si, Vetro	30
	2	65	2.8	360	2	34		
Ti_35	2	65	2.0	360	2	36	Si, Vetro, ITO	30

CAMPIONE	$P_{He}$	$\Phi_{He}$	FTM	$I_{Ti}$	$\Delta t$	T	SUB	$O_2$
Ti_36	2	65	2.2	360	2	37	ITO	30
Ti_37	$1.7 \cdot 10^{-7}$		5.0	330	-	80	Si, Vetro	30
Ti_38	$1.7 \cdot 10^{-7}$		5.0	330	-	160	Si, Vetro	30
	2	65	2.2	360	2	30		
Ti_39	2	65	2.2	360	2	31	Si, Vetro	30
Ti_40	2	65	1.8	360	2	31	ITO	30
Ti_41	2	65	1.0	360	3	37	ITO	30
Ti_42	2	65	1.3	362	3	37	Si, ITO	30
Ti_43	2	65	1.3	362	3	37	Si, ITO	30
Ti_44	2	65	1.3	360	2.5	37	ITO	30

**Tabella II:** Campioni trattati termicamente

CAMPIONE	SUBSTRATO	TEMPERATURA FORNO	DURATA ANNEALING
Ti_12	Wafer Si	400° C	1h
Ti_16	Wafer Si	400° C	1h
Ti_17	Wafer Si	400° C	1h
Ti_18	Wafer Si	400° C	1h
Ti_19	Wafer Si	400° C	1h
Ti_20	Wafer Si	400° C	1h
Ti_27	Wafer Si	400° C	1h
Ti_28	Wafer Si	400° C	1h
Ti_29	Wafer Si	400° C	1h
Ti_30	Wafer Si	400° C	1h
Ti_31	Wafer Si	400° C	1h
Ti_32_lama	Polveri	300° C	2h
		400° C	2h
		500° C	2h
		600° C	2h
Ti_32_manuale	Polveri	400° C	2h
Ti_37	Wafer Si	400° C	2h
Ti_38	Wafer Si	400° C	2h
Ti_39	Vetro, wafer Si	400° C	2h
Ti_42	ITO	400° C	2h
Ti_43	ITO	600° C	2h





## Capitolo 3

# Il biossido di titanio

Ai fini dell'interpretazione dei dati strutturali è inserita una sintetica digressione sulle proprietà degli ossidi di titanio, in particolare dell'anatasio, della brookite e del rutilo.

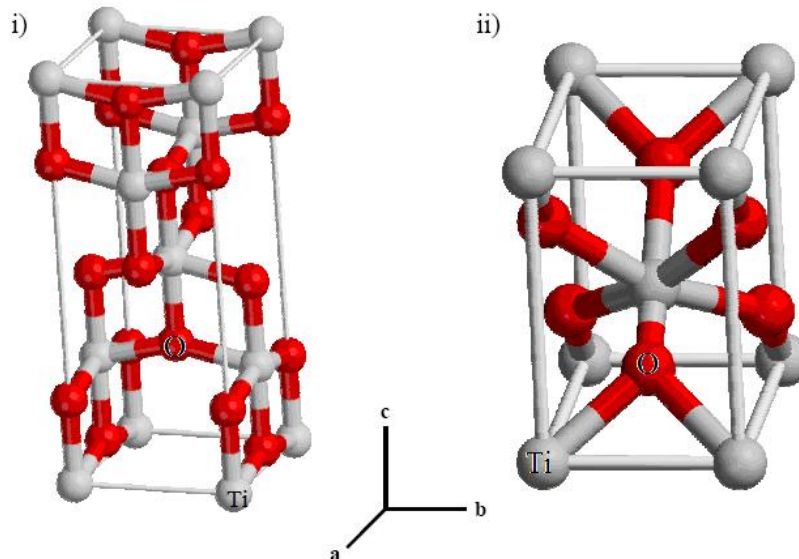
### 3.1 Proprietà elettroniche e strutturali

Il biossido di titanio può cristallizzare in diversi polimorfi: rutilo (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale  $P4_2/mnm$ ), anatasio (sistema tetragonale, gruppo spaziale  $I4_1/amd$ ), brookite (sistema ortorombico, gruppo spaziale  $Pbca$ ) e  $TiO_2(B)$  (sistema monoclinico, gruppo spaziale  $C2/m$ ) [8].

Fra questi polimorfi, solo il rutilo è termodinamicamente stabile: se sottoposte ad opportuno ciclo termico, le fasi metastabili si trasformano irreversibilmente in rutilo. La trasformazione di fase brookite  $\rightarrow$  rutilo ha luogo a circa  $750^\circ C$ , mentre l'anatasio si trasforma in rutilo a  $900^\circ - 950^\circ C$  [9].

Le fasi di interesse per la fotocatalisi sono l'anatasio ed il rutilo, anche se, per molti autori, l'anatasio è il fotocatalizzatore più efficace, in particolare per la sua migliore attitudine a catturare le lacune fotogenerate.

L'anatasio è costituito da gruppi ottaedrici  $\text{TiO}_6$  distorti che dividono fra loro quattro spigoli, mentre la struttura del rutilo è costituita da catene di ottaedri  $\text{TiO}_6$  con un vertice in comune lungo l'asse  $c$ .



**Figura 3.1:** Struttura di: i) anatasio e ii) rutilo.

Nella fase più stabile del rutilo la cella unitaria contiene due unità  $\text{TiO}_2$ . Ogni atomo di Ti è coordinato ai 6 atomi di ossigeno vicini tramite due legami apicali (lunghi) e quattro legami (corti) equatoriali, di lunghezza rispettivamente 1.976 e 1.946 Å a 15 K.

Ogni atomo di ossigeno è coordinato a 3 atomi di Ti tramite un legame lungo e due legami corti, che giacciono sullo stesso piano.

L'anatasio metastabile è ~9% meno denso del rutilo, e possiede una cella unitaria tetragonale che contiene quattro unità di  $\text{TiO}_2$ . La coordinazione degli atomi di Ti e di O è la stessa che si ha nel rutilo; tuttavia gli ottaedri sono significativamente più distorti con i legami apicali di 1.979 Å e quelli equatoriali di 1.932 Å.

Da un punto di vista elettronico, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo *n*; il valore di  $E_g$  dell'anatasio è pari a 3.4 eV, quello del rutilo a 3.0 eV (brookite 3.3 eV) [8]. Da questi valori, impiegando la seguente equazione:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.1)$$

si evince che l'anatasio è “attivato” da luce avente lunghezza d'onda  $\lambda \leq 388$  nm, ossia dalla porzione UVA dello spettro elettromagnetico, mentre il rutilo da  $\lambda \leq 413$  nm. Nella equazione (3.1),  $h$  rappresenta la costante di Planck,  $\nu$  la frequenza della radiazione incidente e  $c$  la velocità della luce nel vuoto; il prodotto  $hc$ , termine costante, è espresso in [eV×nm] e la lunghezza d'onda  $\lambda$  in nm.

Proprietà cristallografiche e fisiche di rutilo, anatasio e brookite. [9]

	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>	<b>Brookite</b>
Chemical formula	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Crystal system	tetragonal	tetragonal	orthorhombic
Point group according to Schönflies	D <sub>4h</sub>	D <sub>4h</sub>	D <sub>2h</sub>
Point group according to Hermann-Mauguin	4 mmm	4 mmm	mmm
a (nm)	0.4594	0.3785	0.9184
b (nm)	0.4594	0.3785	0.5447
c (nm)	0.2958	0.9514	0.5245
Volume of the elementary cell (nm <sup>3</sup> )	62.07	136.25	257.38
Molar volume (cm <sup>3</sup> /mol)	18.693	20.156	19.377
Moh's hardness	6.5 - 7	5.5 - 6	5.5 - 6
Density (g/cm <sup>3</sup> )	4.2 - 4.3	3.8 - 3.9	3.9 - 4.1
Melting point (°C)	1830 - 1850	transformation to rutile	transformation to rutile

### 3.2 Stabilità di fase della titania nanocristallina

L'anatasio è un polimorfo del  $\text{TiO}_2$  che risulta meno stabile del rutilo, ma molto più efficiente per le applicazioni di catalisi e fotocatalisi, ciò che riveste un ruolo fondamentale sono le proprietà della superficie.

Lazzeri *et al.* [10] hanno condotto uno studio approfondito, partendo da principi primi, sulla struttura e le proprietà energetiche di alcune superfici stechiometriche dell'anatasio. Si sono soffermati con maggiore dettaglio sulle superfici (101) e (001), e hanno studiato anche le superfici (100), (110) e (103). La più stabile, (101), è quella maggiormente esposta, e costituisce più del 94% della superficie del cristallo. Tutte queste superfici risultano esposte nei nanocristalli di  $\text{TiO}_2$  ottenuti con le tipiche tecniche di sintesi come la procedura sol-gel.

L'unico studio teorico antecedente, sulle superfici di anatasio, di cui erano a conoscenza, era una simulazione atomistica basata su potenziali interatomici di forma empirica. Un punto interessante suggerito dai risultati di questo studio è che le energie di superficie dell'anatasio possono essere più piccole rispetto a quelle della fase rutilo. Questo è molto importante, dato che una differenza dei valori di energia di superficie di questo tipo può spiegare il fatto che, sperimentalmente, le nanoparticelle cristalline di  $\text{TiO}_2$  hanno mostrato preferire la struttura anatasio per diametri inferiori a circa 10 nm, trasformandosi in rutilo solo dopo aver superato una certa dimensione.

È stata necessaria un'attenta valutazione delle energie di superficie relative sia all'anatasio che al rutilo, allo scopo di confermare questa dichiarazione, per cui nel loro lavoro i calcoli sono stati estesi anche al caso della superficie (110) del rutilo, che è noto essere la più stabile e costituisce il 56% della superficie esposta per questo tipo di polimorfo. Le energie di superficie sono state calcolate con la stessa tecnica per avere un confronto più significativo dei dati. Secondo i calcoli di Lazzeri *et al.*, la fase anatasio risulta più stabile di quella del rutilo, mentre, sperimentalmente, il rutilo è la più stabile, di circa 1.2–1.5 kcal/mol.

È chiaro che il rilassamento degli atomi sulla superficie contribuisce significativamente nel calcolo delle energie di superficie, queste ultime sono legate alla presenza di atomi di titanio sottocoordinati. Nel loro lavoro mostrano come le superfici con Ti con numero di coordinazione 4 hanno una maggiore energia rispetto a quelle con Ti con numero di coordinazione 5. Inoltre, l'energia di superficie (della struttura rilassata) aumenta con l'aumentare della densità degli atomi di Ti sottocoordinati.

Le energie di superficie calcolate per l'anatasio sono più piccole rispetto a quelle del rutilo.

Gli atomi di ossigeno sottocoordinati mostrano un diverso rilassamento, in accordo con l'angolo Ti-O-Ti che formano con gli atomi vicini. Nell'anatasio bulk ogni atomo di ossigeno e i suoi 3 primi vicini di Ti formano una struttura planare a forma di T, con un angolo di  $101.9^\circ$  tra il legame lungo e quello corto, e un angolo di  $156.2^\circ$  tra i due legami corti.

In accordo con Burdett *et al.* la struttura bulk dell'anatasio è regolata dal bilanciamento di due forze: la repulsione O-O (che determina principalmente le distanze dei legami Ti-O e gli angoli Ti-O-Ti); e le interazioni attrattive Ti-O (che determinano la planarità delle unità O-Ti).

I risultati ottenuti da Lazzeri *et al.* per le superfici dell'anatasio confermano questa visione: le repulsioni O-O sembrano essere il fattore principale nel determinare la struttura, e sono anche in grado di destabilizzare la configurazione planare degli ossigeni alla superficie.

L'energia di superficie media di un cristallo di anatasio è più bassa rispetto a quella di un cristallo di rutilo. Questo può spiegare il fatto che, sperimentalmente, le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  sembrano preferire la struttura meno stabile dell'anatasio per diametri dell'ordine di 10 nm. Sono quindi le energie di superficie a giocare un ruolo cruciale nel determinare la struttura delle nanoparticelle.

### 3.2.1 Principi termodinamici

La stabilità di fase dell'anatasio e del rutilo nanocristallini è stata oggetto di studio anche di Zhang e Banfield, che hanno condotto un'analisi termodinamica del problema [11].

Secondo quanto da loro riportato, l'anatasio diventa più stabile del rutilo quando la dimensione delle particelle decresce al di sotto di *ca.* 14 nm.

Entrambe le energie, di superficie libera e di stress di superficie, giocano un ruolo importante nella stabilità della fase termodinamica, che è una funzione della dimensione delle particelle.

Una buona comprensione della stabilità di fase termodinamica del TiO<sub>2</sub> nanocristallino è utile per controllare i processi di nucleazione, la crescita dei grani, e le trasformazioni di fase dei nanocristalli di titania, e quindi risulta fondamentale per le sue applicazioni.

A pressioni standard (1bar) e temperature normali, il rutilo è termodinamicamente più stabile dell'anatasio.

Gli esperimenti condotti da questo gruppo di ricerca hanno rivelato che, nella sintesi di titania ultrafine con il metodo sol-gel, la titania ottenuta esiste nella forma di nanocristalli di anatasio e brookite (la brookite è un prodotto minoritario).

L'anatasio si trasforma in rutilo solo dopo aver superato una certa dimensione (circa 14 nm in diametro), l'anatasio dovrebbe essere più stabile del rutilo quando i cristalli hanno delle dimensioni di alcuni nm di diametro.

L'obiettivo del loro lavoro era quello di analizzare la stabilità termodinamica della titania nanocristallina per poter comprendere la stabilità di fase dell'anatasio di dimensioni ultrafini.

L'energia libera di superficie costituisce una buona parte dell'energia libera totale delle sostanze con particelle di dimensioni ultrafini. Il lavoro richiesto per unità di area per formare una nuova superficie di una sostanza è definito come l'energia libera di superficie specifica (o detta semplicemente energia

libera di superficie), mentre il lavoro per unità di area richiesto per estendere elasticamente la superficie è detto stress di superficie.

Per la trasformazione di un nanocristallo da anatasio a rutilo, la variazione di energia libera standard ( $J \cdot mol^{-1}$ ) è:

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0 (T, \text{Rutilo}) - \Delta_f G^0 (T, \text{Anatasio}) + A_R \gamma_R - A_A \gamma_A \quad (3.2)$$

dove  $\Delta_f G^0$  è l'energia libera standard di formazione,  $A$  e  $\gamma$  rappresentano, rispettivamente, l'area della superficie molare e l'energia libera di superficie delle particelle di titania; i pedici R ed A indicano rispettivamente rutilo e anatasio.

Supponendo che le particelle siano sferiche e che, nel calcolo di  $A$ , quando le dimensioni della particella cambiano, l'espansione o la contrazione in volume sia trascurabile, allora:

$$A = 3 \frac{V_m}{r} = 3 \frac{M}{\rho r} \quad (3.3)$$

dove  $V_m$  è il volume molare,  $r$  è il raggio delle particelle,  $M$  è il peso molecolare, e  $\rho$  è la densità. Sostituendo l'equazione (3.3) nella (3.2), si ottiene:

$$\Delta G^0 = \Delta_f G^0 (T, \text{Rutile}) - \Delta_f G^0 (T, \text{Anatase}) + \frac{3M}{r} \left( \frac{\gamma_R}{\rho_R} - \frac{\gamma_A}{\rho_A} \right) \quad (3.4)$$

Se  $\Delta G^0 = 0$  l'anatasio nanocristallino è in equilibrio con il rutilo per un certo valore di temperatura e una certa dimensione della particella.

L'equazione (3.4) non tiene conto degli effetti di stress di superficie sull'energia libera.

Le particelle sono soggette, in realtà, a una pressione aggiuntiva ( $\Delta P$ ) causata dallo stress di superficie ( $f$ ), che non può più essere trascurato nella scala nanometrica:

$$\Delta P = 2f/r \quad (3.5)$$

Lo stress di superficie è legato all'energia libera di superficie tramite la seguente relazione:

$$f = \gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} \quad (3.6)$$

dove  $\varepsilon$  è lo strain superficiale. La relazione esplicita tra energia libera di superficie e lo stress di superficie non è nota per la titania.

Per i metalli lo stress di superficie è circa una o due volte l'energia libera di superficie, quindi, è ragionevole assumere che lo stress di superficie sia  $t$  volte l'energia libera di superficie, cioè  $f = t\gamma$ . In base a queste considerazioni, l'equazione (3.4) può essere modificata aggiungendo il contributo della pressione in eccesso:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta_f G^0(\text{T, Rutilo}) - \Delta_f G^0(\text{T, Anatasio}) \\ &+ \frac{3M}{r} \left( \frac{\gamma_R}{\rho_R} - \frac{\gamma_A}{\rho_A} \right) + \Delta P_R V_{m,R} - \Delta P_A V_{m,A} \\ &= \Delta_f G^0(\text{T, Rutilo}) - \Delta_f G^0(\text{T, Anatasio}) + (2t+3) \frac{M}{r} \left( \frac{\gamma_R}{\rho_R} - \frac{\gamma_A}{\rho_A} \right) \end{aligned} \quad (3.7)$$

I dati per le energie libere di formazione standard del rutilo e dell'anatasio sono stati presi dalle tabelle JANAF.



Zhang e Banfield riportano i seguenti valori per le entalpie di superficie:

$$\text{entalpia di superficie del rutilo} \quad h_R(0K) = 1.93 \text{ Jm}^{-2} \quad (3.8)$$

$$\text{entalpia di superficie dell'anatasio} \quad h_A(0K) = 1.34 \text{ Jm}^{-2} \quad (3.9)$$

si può dunque notare che l'entalpia di superficie del rutilo è maggiore di quella dell'anatasio. Questo può essere giustificato impiegando la stima semi-empirica della tensione superficiale:

$$\gamma = \frac{2E}{d_0} \left( \frac{a}{\pi} \right)^2 \quad (3.10)$$

dove E è il modulo di Young di un solido,  $d_0$  è la distanza interplanare normale alla superficie del solido.  $a$  è un parametro che indica il raggio medio atomico o ionico degli atomi o degli ioni sulla superficie. Assumendo che  $a$  sia lo stesso per rutilo e anatasio, e  $d_{0,A}/d_{0,R} \approx (\rho_R/\rho_A)^{1/3}$ , si ha:

$$\frac{\gamma_R}{\gamma_A} \approx \frac{E_R}{E_A} \left( \frac{\rho_R}{\rho_A} \right)^{1/3} \approx \frac{B_R}{B_A} \left( \frac{\rho_R}{\rho_A} \right)^{1/3} = \frac{0.23}{0.21} \left( \frac{4.249}{3.893} \right)^{1/3} = 1.13 \quad (3.11)$$

dove B, il modulo di bulk (TPa) e le densità ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) sono prese dal lavoro di Kim, Enamoto Nakagawa. L'equazione (3.11) dimostra che il rutilo ha la tensione superficiale più alta.

La capacità termica superficiale dell'anatasio è assunta uguale a quella del rutilo.

L'entalpia di superficie e l'entropia di superficie della titania possono essere calcolate dalle equazioni (3.13) e (3.14), rispettivamente:

$$h(T) = h(0K) + \int_0^T c dT \quad (3.13)$$

$$s(T) = \int_0^T \frac{c}{T} dT \quad (3.14)$$

e l'energia libera di superficie

$$\gamma(T) = h(T) - Ts(T) \quad (3.15)$$

Le energie libere di superficie ( $\text{J m}^{-2}$ ) per rutilo e anatasio sono rispettivamente:

$$\gamma_R = 1.91 - 1.48 \times 10^{-4} (T - 298) \quad (3.16)$$

$$\gamma_A = 1.32 - 1.48 \times 10^{-4} (T - 298) \quad (3.17)$$

A pressione standard nel range 300 – 1000 K:

$$\Delta_f G^0 (T, \text{Rutilo}) - \Delta_f G^0 (T, \text{Anatasio}) < 0 \quad (3.18)$$

il che dimostra che l'anatasio è instabile rispetto al rutilo. Questa stabilità di fase relativa si ribalta quando la dimensione delle particelle decresce fino a un certo valore: circa 8 nm quando l'effetto dello stress superficiale non viene considerato, o circa 14 nm quando si assume che lo stress superficiale sia uguale all'energia libera di superficie. Queste due dimensioni sono evidentemente diverse, il che dimostra che l'effetto dello stress superficiale sulla stabilità di fase non può essere trascurato.

Il valore critico per la dimensione delle particelle per cui l'anatasio inizia a trasformarsi in rutilo è 14 nm.

La dimensione critica potrebbe essere dovuta a effetti cinetici o di costrizione termodinamica. Se fosse dovuta a effetti cinetici, ossia l'energia di attivazione della trasformazione fosse in qualche modo dipendente dalla dimensione della particella, ci si aspetterebbe che la dimensione vari maggiormente con la

temperatura, perché una variazione in temperatura può cambiare significativamente l'energia cinetica degli atomi nell'anatasio nanocristallino. Questo effetto cinetico è stato stimato: la dipendenza dalla temperatura della dimensione critica dell'anatasio è di  $0.2 - 0.6 \text{ nm K}^{-1}$  per un tempo di reazione pari a 50 h, e di  $0.1 - 0.3 \text{ nm K}^{-1}$  per un tempo di reazione di 100 – 200 h. La dipendenza massima dalla temperatura della dimensione critica dell'anatasio è  $0.035 \text{ nm K}^{-1}$ .

Dato che gli effetti cinetici non possono tenere conto del fenomeno della dimensione critica, se ne conclude che quando la dimensione della particella è sotto circa 14 nm l'anatasio è più stabile del rutilo.

La predizione teorica dipende dal fatto che il rutilo ha una più alta energia di superficie rispetto all'anatasio. Questo risultato è verificato anche dalle analisi strutturali dell'energia di superficie: la predominanza di più alte densità di carica non soddisfatte delle superfici del rutilo conferma che il rutilo ha una più alta energia libera di superficie rispetto all'anatasio.

Concludendo, le analisi termodinamiche, sperimentali e strutturali hanno confermato che quando la dimensione della particella decresce fino a un valore sufficientemente basso, l'energia libera totale del rutilo (data dal contributo di bulk e superficie) è maggiore rispetto a quella dell'anatasio, la relativa stabilità di fase di anatasio e rutilo si rovescia, e l'anatasio diventa la fase stabile.

### **3.3 Trasformazioni di fase anatasio – rutilo**

Molti ricercatori hanno tentato di comprendere la transizione anatasio rutilo ( $A \rightarrow R$ ), dato che queste sono le due fasi di  $\text{TiO}_2$  che, come già detto, mostrano di avere le proprietà migliori in processi come la fotocatalisi.

La trasformazione di fase anatasio  $\rightarrow$  rutilo segue un meccanismo di nucleazione-crescita [12]: la reazione polimorfica avviene attraverso un movimento cooperativo degli atomi di Ti e di O, dopo l'avvenuta rottura dei legami Ti–O dell'anatasio. I cristalliti di anatasio crescono di dimensione e, una volta raggiunta una certa dimensione critica ( $r_c$ ), cominciano a trasformarsi

in rutilo. Ai primi stadi della trasformazione, sembra essere operativo un meccanismo di taglio, che si manifesta nella formazione di particelle allungate di rutilo entro quelle preesistenti di anatasio. In tale fase, l'asse di zona dell'anatasio è parallelo all'asse di zona del rutilo di neoformazione; i piani dell'anatasio, invece, sono paralleli ai piani del rutilo neoformato. Il processo di crescita, una volta avvenuta la nucleazione, procede molto velocemente.

La trasformazione di fase anatasio → rutilo è condizionata da diversi fattori, fra i quali: la dimensione dei grani e dei cristalliti, l'atmosfera o la presenza di ioni dopanti.

Vediamo ora che effetti può avere la presenza della fase brookite sulla trasformazione anatasio → rutilo.

Abbiamo già detto che in condizioni ambientali il rutilo macrocristallino è termodinamicamente stabile rispetto all'anatasio o alla brookite macrocristallini. La stabilità termodinamica dipende dalla dimensione della particella, per diametri al di sotto di *ca.* 14 nm l'anatasio è più stabile del rutilo. Questo spiega perché l'anatasio può essere sintetizzato in dimensioni ultrafini. Se la titania di diametro nanometrico viene riscaldata, la crescita dei cristalli porta ad una alterazione delle stabilità di fase e, in ultimo, una conversione sia dell'anatasio che della brookite in rutilo.

Comunque non è chiaro se la brookite si trasformi in anatasio o viceversa. Ye *et al.* hanno riportato che la brookite si trasforma in anatasio e successivamente in rutilo. D'altra parte, i dati calorimetrici riportati da Zhang e Banfield [4] per le entalpie della trasformazione anatasio → rutilo e brookite → rutilo, suggeriscono che la stabilità di fase termodinamica per i tre polimorfi sia: rutilo > brookite > anatasio. Quindi l'anatasio si può trasformare o direttamente in rutilo, o in brookite e quindi in rutilo.

Gli esperimenti condotti da Zhang e Banfield [13] hanno indicato che a temperature elevate (sopra i 623 K) l'anatasio si trasforma in brookite e/o rutilo, e quindi la brookite si trasforma in rutilo. A temperature più basse, sotto 623 K, la trasformazione tra anatasio e brookite è reversibile.

Considerando che questo sia una conseguenza della dipendenza della stabilità termodinamica dalla dimensione delle particelle, si nota che il tasso di crescita dei polimorfi è diverso, ciò causa una variazione della stabilità relativa durante i trattamenti termici.

I risultati di calorimetria hanno suggerito che la stabilità di fase termodinamica per le fasi macrocristalline è nell'ordine rutilo > brookite > anatasio.

Per analizzare la stabilità di fase di particelle di dimensioni nanometriche, è necessario conoscere le entalpie di superficie delle tre fasi. I valori medi delle entalpie di superficie di anatasio e rutilo sono rispettivamente 1.34 e 1.93 J m<sup>-2</sup>, i risultati si basano su una simulazione atomistica. Da un'interpolazione dei dati di anatasio e rutilo è stata fornita una stima per l'entalpia di superficie della brookite che risulta essere 1.66 J m<sup>-2</sup>. Quindi l'entalpia di una fase titania rispetto a quella della fase rutilo di dimensioni infinite è:

$$H - H(\text{rutilo}, \infty \text{ size}) = H(\text{titania}, \infty \text{ size}) - H(\text{rutilo}, \infty \text{ size}) + A_m h = \\ H(\text{titania}, \infty \text{ size}) - H(\text{rutilo}, \infty \text{ size}) + 6 \frac{M}{D\rho} h \quad (3.19)$$

dove  $H$  rappresenta l'entalpia,  $A_m$  rappresenta l'area della superficie molare della titania che ha il diametro delle particelle  $D$  e densità  $\rho$ .  $M$  è il peso molecolare della titania ( $79.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e  $h$  è l'entalpia di superficie.

Sono giunti quindi ai seguenti valori per le entalpie delle tre fasi di titania [13]:

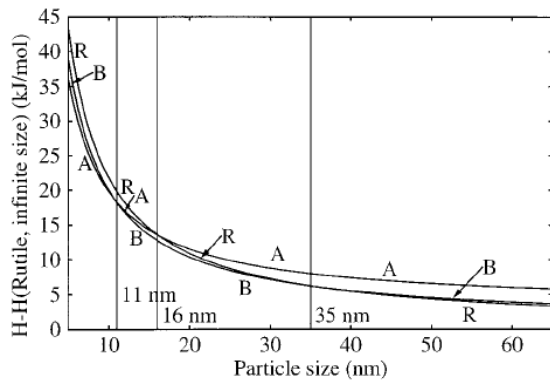
$$H_R - H(\text{rutilo}, \infty \text{ size}) = \frac{217.76}{D} \quad (3.20 a)$$

$$H_A - H(\text{anatase}, \infty \text{ size}) = \frac{165.01}{D} \quad (3.20 b)$$

$$H_B - H(\text{brookite}, \infty \text{ size}) = \frac{192.55}{D} \quad (3.20 c)$$

I pedici R, A e B indicano rispettivamente rutilo, anatasio e brookite. La dimensione delle particelle  $D$  nelle equazioni sopra è espressa in nanometri.

La Figura 3.2 mostra la variazione di entalpia delle tre fasi in funzione delle dimensioni della particella.



**Figura 3.2** : *Variazione di entalpia delle tre fasi in funzione delle dimensioni della particella [13].*

Si può notare che per dimensioni di particella inferiori agli 11 nm l'anatasio è la fase più stabile; per particelle tra 11 e 35 nm la fase più stabile è la brookite; mentre per particelle maggiori di 35 nm la fase più stabile è il rutilo.

La stabilità dell'anatasio e del rutilo si ribalta a 16 nm, il che è in ragionevole accordo con le analisi termodinamiche (14 nm).

I risultati mostrano che per particelle di titania di uguali dimensioni l'anatasio nanocristallino si può trasformare in brookite e quindi quest'ultima si trasforma in rutilo.

In accordo con i risultati sperimentali si è supposta la seguente sequenza di trasformazione per le tre fasi di titania:



Questo consiste di due reazioni consecutive ( $A \rightarrow B$  e  $B \rightarrow R$ ).

In alternativa la trasformazione può anche essere:



che consiste di due reazioni consecutive e di una in competizione  $A \rightarrow R$ . Nelle reazioni sopra,  $k$  è la costante cinetica della reazione corrispondente. Il caso (3.21) è un caso speciale del (3.22) quando  $k_3 \rightarrow 0$ .

La trasformazione da anatasio nanocristallino a rutilo è governata dalla nucleazione all'interfaccia e/o dalla nucleazione in superficie, e le equazioni cinetiche dedotte coinvolgono i termini delle dimensioni di particella.

Anatasio e brookite hanno una relazione strutturale politipica piuttosto che polimorfica e la loro interconversione richiede semplicemente uno spostamento degli atomi in siti adiacenti su due dei quattro piani di titanio.

Si è assunto  $k_3 = 0$ , e sono state ricavate le seguenti costanti cinetiche ( $h^{-1}$ ):

$$k_1 = 1.18 \exp\left(-\frac{1433}{T}\right) \quad (3.23 a)$$

$$k_2 = 3.48 \times 10^8 \exp\left(-\frac{19701}{T}\right) \quad (3.23 b)$$

dove  $T$  è la temperatura assoluta.

Le costanti sopra mostrano che l'energia di attivazione per la trasformazione  $A \rightarrow B$  ( $11.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) è più bassa rispetto a quella per la trasformazione  $B \rightarrow R$  ( $163.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mentre il fattore di frequenza dell'ultima è più grande di quello della prima.

Questo significa che la trasformazione da anatasio a brookite può essere attivata a temperature più basse mentre quella da brookite a rutilo richiede temperature più alte.

Inoltre, una volta che la trasformazione  $B \rightarrow R$  è iniziata, può procedere rapidamente (perché il fattore di frequenza è più grande).

Ye *et al.* hanno studiato la sequenza delle trasformazioni di fase in campioni nanocristallini ricchi in brookite. La loro conclusione secondo cui la brookite si trasforma in anatasio e quindi in rutilo sembra contraddire le conclusioni a cui sono giunti Zhang e Banfield, ma questa differenza può essere spiegata dalle diverse stabilità di fase termodinamiche, considerando le dimensioni delle particelle. Sulla base delle informazioni riportate da Ye *et al.*, riguardanti le dimensioni delle loro particelle, calcolando l'entalpia della brookite si nota che questa è più alta rispetto a quella dell'anatasio, per cui in questo caso la brookite è meno stabile e si può trasformare in anatasio e quindi in rutilo.

Nel lavoro di Zhang e Banfield l'entalpia dell'anatasio è maggiore rispetto a quella della brookite, quindi durante i trattamenti termici l'anatasio, meno stabile, si trasforma in brookite. L'entalpia del rutilo diventa la più bassa per temperature superiori a 850 K, quindi la trasformazione da brookite (o anatasio) in rutilo diventa molto rapida.

È stato riportato che il tasso di trasformazione  $B \rightarrow R$  è molto più veloce di quello della trasformazione  $A \rightarrow R$ . Si suppone quindi che il tasso di quest'ultima trasformazione venga aumentato dalla trasformazione  $B \rightarrow R$ .

Gribb e Banfield [14] suggeriscono che il numero di potenziali siti di nucleazione sia il fattore limitante della trasformazione anatasio  $\rightarrow$  rutilo. Inoltre, la pressione sui piccoli nanocristalliti di anatasio può promuovere il tasso di reazione riducendo l'energia di strain che accompagna la formazione di nuclei di rutilo. La pressione indotta dalla curvatura della superficie non comporta una grossa variazione nelle temperature della transizione  $A \rightarrow R$  dato che le dimensioni dei cristalliti hanno piccole differenze.

L'interfaccia tra brookite e anatasio con alte energie di interfaccia produce potenziali siti di nucleazione per la transizione  $A \rightarrow R$ . Le polveri con una frazione di volume di brookite maggiore possono avere una maggiore quantità di siti di nucleazione e quindi avere un più alto tasso di reazione e temperature di transizione più basse. L'esistenza della brookite, perciò, è responsabile dell'aumento della transizione  $A \rightarrow R$ .



## **Capitolo 4**

# **Caratterizzazione**

### **4.1 Spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS)**

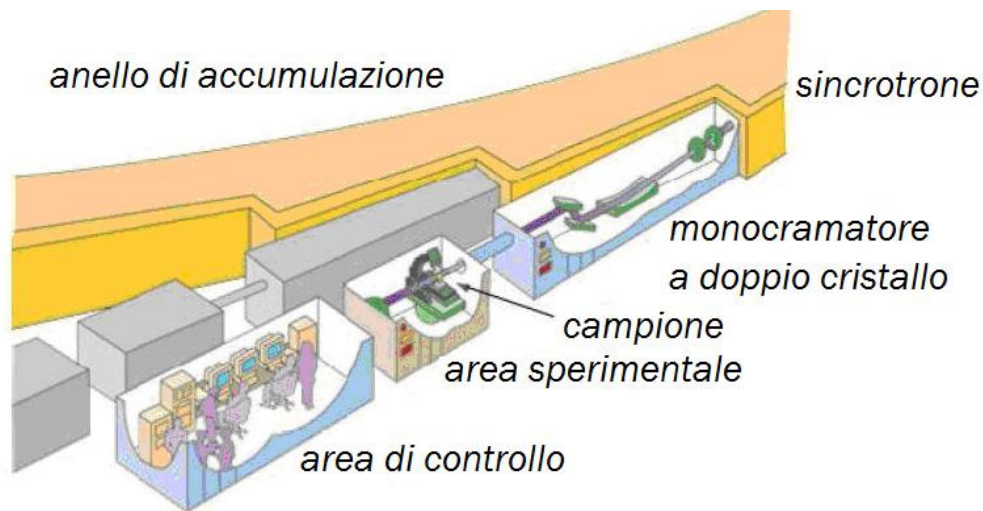
#### **4.1.1 Introduzione**

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

Per registrare uno spettro di assorbimento di raggi X sono necessari una sorgente di raggi X ad alta intensità e con spettro di emissione continuo, un monocromatore ed un set di detector. La sorgente di raggi X ideale in questo caso è la radiazione di sincrotrone generata da anelli di accumulazione di elettroni (o positroni).

Il termine luce di sincrotrone identifica la radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche che si muovono con velocità relativistiche lungo una traiettoria curva. Rispetto alle classiche sorgenti utilizzate in diffrazione permette la produzione di raggi X molto più intensi in un largo range di energie. Lo svantaggio principale risiede nell'alto costo.

Una tipica stazione sperimentale per esperimenti XAS è rappresentata in Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Illustrazione del funzionamento di un sincrotrone. Nel dettaglio viene mostrata come la luce di sincrotrone prodotta dall'anello centrale viene indirizzata a una beamline, in cui si trovano gli strumenti di analisi.

Il sincrotrone produce raggi X in un ampio range di energie. La singola energia (o  $\lambda$ ) è selezionata usando un monocromatore che funziona sfruttando i principi della diffrazione di Bragg, ossia  $\lambda$  varia al variare dall'angolo di incidenza  $\theta$  dei raggi X sul monocromatore. Lo spettro è quindi ottenuto ruotando il monocromatore e contemporaneamente misurando l'intensità  $I_0$  e  $I_T$  dei raggi incidente e trasmesso.

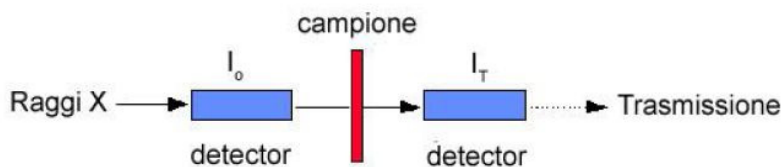
Il monocromatore è un monocristallo, di solito di silicio, tagliato lungo una ben precisa famiglia di piani, i più comuni dei quali sono (111) o (311).

I detector più utilizzati sono le camere a ionizzazione costituite da un tubo riempito di un gas (o una miscela di gas) che viene ionizzato dai raggi X, per cui quando viene applicato un voltaggio gli elettroni e gli ioni si dirigono agli elettrodi e di conseguenza viene emesso un impulso.

Lo spettro di assorbimento viene generalmente ottenuto attraverso misure in trasmissione misurando le intensità  $I_0$  e  $I_T$  dei raggi incidente e trasmesso (Figura 4.4) in funzione dell'energia del fotone incidente:

$$I_T = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (4.1)$$

e determinando il coefficiente di assorbimento lineare  $\mu$ , essendo  $t$  lo spessore del campione.



**Figura 4.2:** Schema relativo alla misura in trasmissione in un esperimento XAS.

Il coefficiente di assorbimento rappresenta quindi l'attenuazione del fascio di raggi X in seguito all'attraversamento del campione.

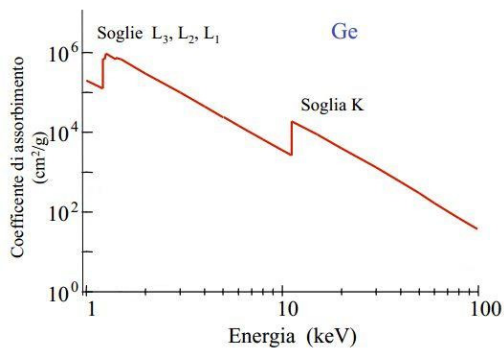
Il coefficiente di assorbimento dipende dalle specie atomiche che costituiscono il campione (aumenta con il numero atomico  $Z$ ) e dall'energia dei raggi X incidenti. In particolare, se  $t$  è costante  $\mu$  diminuisce con l'aumentare dell'energia, o con il diminuire della lunghezza d'onda, dei raggi X (raggi X più penetranti).

Poiché i fotoni X possono essere assorbiti attraverso l'eccitazione di elettroni delle shell più interne, l'andamento monotono di  $\mu$  è interrotto da nette discontinuità positive chiamate soglie di assorbimento; il coefficiente di assorbimento aumenta bruscamente quando l'energia dei raggi X diventa sufficiente ad estrarre un elettrone dai livelli elettronici più interni. Quindi le soglie di assorbimento si verificano per ogni livello energetico di core quando l'energia dei raggi X è uguale a quella di legame dell'elettrone. Le energie delle soglie di assorbimento dei raggi X, essendo in relazione con i livelli

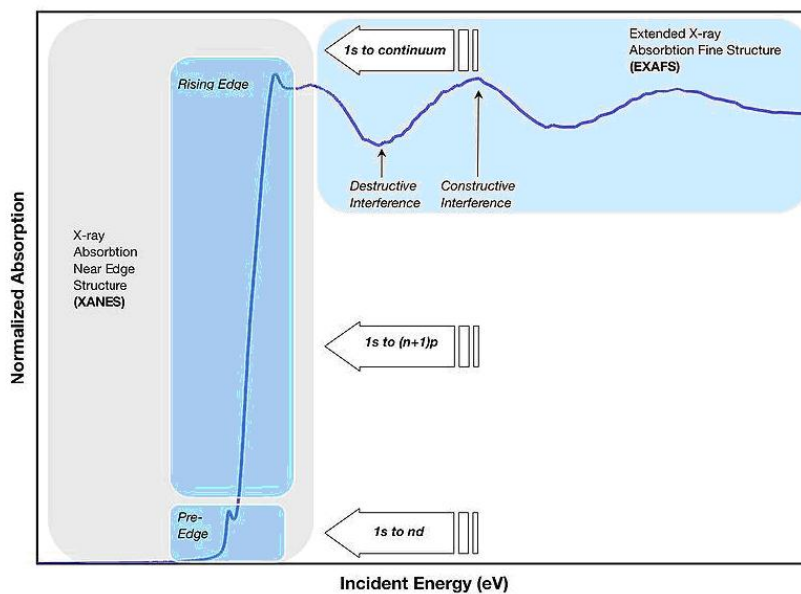
energetici atomici, sono diverse per le diverse specie atomiche e sono ben conosciute e tabulate. Inoltre, per energie dei fotoni vicine e maggiori delle energie di soglia, compaiono strutture fini dovute a transizioni elettroniche dal livello atomico di core a stati non occupati e a effetti di scattering (diffusione) elastico del fotoelettrone prodotto dall'eccitazione.

Le soglie di assorbimento sono etichettate a seconda dell'elettrone di core interessato: K:  $1s_{1/2}$ ; L<sub>1</sub>:  $2s_{1/2}$ , L<sub>2</sub>:  $2p_{1/2}$ , L<sub>3</sub>:  $2p_{3/2}$  (notazione  $n l_j$ )

Poiché l'energia corrispondente alla soglia,  $E_0$ , è unica per ogni elemento, la spettroscopia XAS è una tecnica specifica per ciascun elemento.



**Figura 4.3:** Esempio di soglie di assorbimento, caso del germanio.



**Figura 4.4:** Regioni dello spettro di assorbimento di raggi X.

Nelle molecole e nella materia condensata, l'andamento del coefficiente di assorbimento è caratterizzato da oscillazioni che si protraggono fino a 1 KeV oltre la soglia. Queste oscillazioni sono definite *X-ray Absorption Fine Structures* (XAFS). Il profilo XAFS è convenzionalmente diviso in due intervalli. Le strutture fino a 30-50 eV oltre la soglia sono definite *X Ray Absorption Near Edge Structures* (XANES), le strutture seguenti sono indicate come *Extended X Ray Absorption Fine Structures* (EXAFS). L'origine delle oscillazioni è la presenza di atomi attorno all'atomo assorbitore che retrodiffondono parzialmente il foto-elettrone emesso verso l'atomo assorbitore. La relazione di fase tra onde uscenti ed entranti dipende dalla lunghezza d'onda del foto-elettrone e dalla distanza assorbitore retrodiffusore. Quindi la densità della funzione d'onda del foto-elettrone sul sito assorbitore varia in funzione dell'energia del foto-elettrone determinando delle oscillazioni la cui intensità è proporzionale al numero di atomi retro diffusori il cui periodo è legato alla distanza tra assorbitore e retrodiffusori.

Da quanto sinteticamente esposto emergono due peculiarità della tecnica XAFS:

- a. La selettività di un elemento specifico, regolando l'energia dei raggi X in corrispondenza della relativa soglia di assorbimento;
- b. La sensibilità al solo ordine a corto raggio del sistema, poiché il libero cammino medio del foto-elettrone è dell'ordine di 10 Å.

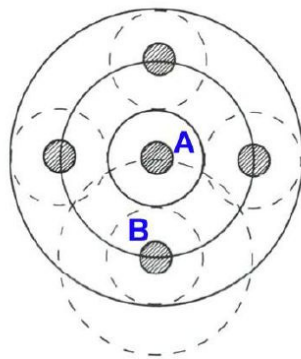
#### **4.1.2 Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)**

La regione EXAFS si estende da circa 30 eV fino a circa 1 keV oltre la soglia di assorbimento ed è dominata dagli effetti di scattering singolo. Questa regione fornisce informazioni quantitative sulle distanze di legame e sui numeri di coordinazione delle shell circondanti l'atomo assorbitore.

Per capire l'origine delle oscillazioni EXAFS, dobbiamo considerare più da vicino quello che succede quando un atomo assorbe un fotone X (Figura 4.5).

Quello che si verifica è un'interferenza tra l'onda fotoelettronica uscente dall'atomo assorbitore e le onde retrodiffuse dagli atomi circostanti.

L'energia del fotone assorbito è utilizzata per estrarre un elettrone da un livello di core dell'atomo A (centrale); se l'energia del fotone è maggiore di quella di legame dell'elettrone quest'ultimo verrà espulso dall'atomo, portando con sé l'energia in eccesso. L'elettrone viene espulso dall'atomo come fotoelettrone ed è convenientemente descritto da un'onda sferica la cui lunghezza d'onda è inversamente proporzionale al momento lineare del fotoelettrone: maggiore è l'energia del fotone di raggi X assorbito, più veloce sarà il fotoelettrone sfuggente, e più corta sarà la sua lunghezza d'onda. Il fotoelettrone può essere retro diffuso dall'atomo B generando una nuova onda sferica che interferisce con quella originale.



**Figura 4.5:** Schema dell'interferenza tra il fotoelettrone e le onde scatterate dagli atomi vicini.

Se la distanza tra l'atomo assorbitore e quelli retrodiffusori è fissa, l'interferenza tra le due onde dipende dalla lunghezza d'onda del fotoelettrone, che a sua volta è funzione dell'energia dei raggi X incidenti. Se l'energia del fotoelettrone aumenta in modo continuo, le condizioni di interferenza costruttiva e distruttiva si alternano.

Quando l'interferenza è costruttiva il coefficiente di assorbimento cresce, mentre se è distruttiva diminuisce. Quindi l'interferenza può essere costruttiva

o distruttiva a seconda della distanza tra atomo assorbitore e atomi diffusori e della lunghezza d'onda del fotoelettrone.

La frequenza delle oscillazioni dipende dalla distanza tra l'atomo centrale (atomo assorbitore) e i suoi vicini (atomi retrodiffusori). Maggiore è la distanza, maggiore è la frequenza delle oscillazioni. L'ampiezza delle oscillazioni dipende dal tipo di atomi retrodiffusori e dal loro numero.

Il momento lineare del fotoelettrone è descritto dal vettore d'onda  $k = 2\pi/\lambda$  e le oscillazioni EXAFS sono espresse dalla funzione interferenza EXAFS (4.2):

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f_i(k, R_j)| \sin(2kR_j + 2\delta_i(k) + \theta_i(k)) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_j}{\lambda(k)}\right)$$

dove:

$$k = \sqrt{(2m/\hbar^2)(E - E_0)} \quad (m = \text{massa dell'elettrone}, \hbar = \text{costante di Planck} / 2\pi)$$

$N_i$  = numero di atomi nella shell  $i$

$R_i$  = distanza dall'atomo centrale degli atomi della shell  $i$

$\sigma_i$  = fattore di Debye-Waller (tiene conto del disordine termico e strutturale)

$f_i(k.R)$  = fattore di backscattering

$\delta(k) + \theta_i(k)$  = shift di fase dell'onda fotoelettronica

$\lambda$  = cammino libero medio del fotoelettrone

$S_0$  = fattore ( $<1$ ) che tiene conto di eccitazioni multiple

Gli atomi alla stessa distanza dall'atomo assorbitore contribuiranno all'EXAFS in modo additivo, per cui l'ampiezza del segnale EXAFS di una data shell di coordinazione è proporzionale al suo numero di coordinazione.

Gli errori associati a questa tecnica sono tipicamente di  $\pm 0.01$  Å sulle distanze e del 10-20% sui numeri di coordinazione. Per distinguere il contributo delle diverse shell di coordinazione dell'atomo assorbitore è consuetudine sottoporre il segnale EXAFS ad una trasformata di Fourier. In questo modo le diverse frequenze del segnale EXAFS, corrispondenti a diverse shell di coordinazione, sono rappresentate da diversi picchi. Quindi l'interferenza che fornisce una

oscillazione in funzione del vettore d'onda  $k$  è convertita dalla trasformata di Fourier in un picco in funzione della distanza  $R$ .

Diversamente dai metodi diffrattometrici, l'EXAFS fornisce informazioni selettive sull'intorno di un particolare atomo, non dipende dall'ordine a lungo raggio e consente di studiare campioni con basse concentrazioni di atomo assorbitore. La natura spettroscopica dell'EXAFS implica la selettività verso diverse specie atomiche: si può studiare l'intorno di un dato atomo in un composto selezionando l'energia dei raggi X ad un valore di energia corrispondente ad una delle sue soglie di assorbimento.

Il campione da analizzare deve essere preparato in modo tale da risultare di spessore il più omogeneo ed uniforme possibile, in quanto la presenza di disomogeneità, o peggio di buchi, diminuisce le ampiezze delle oscillazioni EXAFS. Inoltre lo spessore deve essere scelto in modo tale che l'assorbimento dopo soglia sia compreso tra 1 e 2, e che la differenza tra il coefficiente di assorbimento prima e dopo soglia sia superiore a 0.1-0.3.

Il modo più semplice di effettuare una misura EXAFS è in trasmissione, ma è possibile fare misure in fluorescenza nei casi in cui non sia possibile soddisfare le condizioni sopra riportate.

Il primo passo dell'elaborazione del segnale EXAFS consiste nella sottrazione del fondo presoglia, che proviene da soglie dello stesso atomo assorbitore ad energia più bassa o da soglie di altri atomi, e nella sottrazione del fondo post-soglia.

Quest'ultimo termine costituisce l'assorbimento che l'atomo avrebbe se fosse isolato,  $\mu_0$ . In assenza di vicini, l'onda fotoelettronica uscente dall'atomo assorbitore si propaga imperturbata e il coefficiente di assorbimento  $\mu = \mu_0$  varia monotonicamente in funzione della lunghezza d'onda del fascio incidente. Viceversa, quando l'assorbitore è circondato da altri atomi, l'onda fotoelettronica, come descritto prima, viene retrodiffusa dagli atomi circostanti e quindi si può verificare un'interferenza con conseguente variazione di  $\mu$  rispetto all'andamento monotono di  $\mu_0$ .



A questo punto si procede con il calcolo della  $\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$ , che rappresenta la funzione interferenza EXAFS contenente le oscillazioni caratteristiche della struttura. Poiché le oscillazioni della  $\chi(k)$  decadono velocemente con  $k$ , la  $\chi(k)$  è spesso moltiplicata per una potenza di  $k$  (di solito  $k^2$  o  $k^3$ ). Successivamente si esegue la trasformata di Fourier complessa che fornisce picchi corrispondenti alle distanze che producono le oscillazioni EXAFS:

$$F(R) = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) W(k) \exp(2kR) dk \quad (4.3)$$

dove  $W(k)$  è una funzione finestra, utilizzata per minimizzare gli effetti di troncamento, che vale zero agli estremi di integrazione e raggiunge l'unità nella zona centrale dei dati.

Il passo finale dell'elaborazione consente di estrarre le informazioni strutturali eseguendo il fit della funzione  $\chi(k)$  sperimentale con il modello strutturale, dove ovviamente i parametri affinabili sono  $N_i$ ,  $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ . A tale fine le ampiezze di backscattering e gli shift di fase di ogni shell di coordinazione devono essere conosciute a priori tramite calcoli ab-initio.

Tutto il procedimento è svolto con l'ausilio di appropriati software.

#### 4.1.3 X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

La regione XANES è la parte a bassa energia dello spettro che si estende da pochi eV prima fino ad alcune decine di eV oltre la soglia di assorbimento. In questa regione l'elettrone può essere eccitato a livelli non occupati oppure espulso dall'atomo assorbitore con bassa energia cinetica e pertanto interagisce fortemente con gli atomi vicini subendo processi di scattering multiplo.

Sebbene un'interpretazione quantitativa sia piuttosto complessa (non c'è una semplice descrizione analitica o fisica) si possono ottenere informazioni sulla struttura elettronica, sullo stato di ossidazione, e sulla geometria di

coordinazione locale dell'atomo assorbitore per confronto con composti modello.

L'effetto dello stato di ossidazione si trasmette sui valori di energia della soglia di assorbimento: uno stato di ossidazione più elevato corrisponde a un maggior valore di energia della soglia (maggior carica positiva sull'atomo eccitato e quindi elettrone in uno stato più fortemente legato); generalmente un aumento dello stato di ossidazione pari a +1 corrisponde a +3 eV nel valore di energia della soglia.

Poiché lo XANES fornisce un segnale molto più intenso dell'EXAFS, possono essere ottenuti risultati soddisfacenti anche su campioni con concentrazioni più basse di atomo assorbitore o comunque in condizioni meno ideali. Per contro, in questa regione i dati necessitano di una calibrazione precisa delle energie.

Il metodo più semplice e più comune di interpretare gli spettri XANES è l'approccio "fingerprint", che consiste nel confronto qualitativo con spettri XANES di campioni di riferimento con quelli dei campioni in studio, basata sul fatto che se campione e riferimento presentano la stessa struttura i loro spettri XANES saranno estremamente simili.

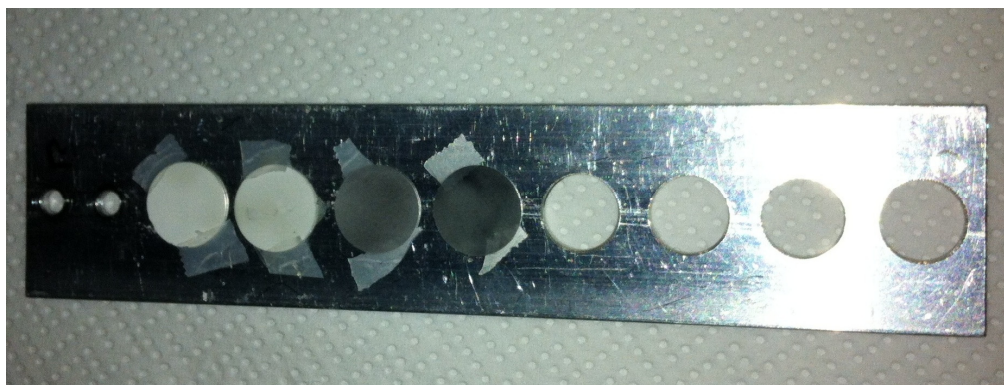
La presenza di un picco nella regione subito prima della soglia fornisce informazioni molto utili sulla geometria di coordinazione. Infatti, nel caso delle soglie K dei metalli di transizione appare un ben definito picco prima della soglia di assorbimento esclusivamente quando l'atomo centrale si trova in un sito asimmetrico in quanto si possono formare orbitali ibridi *pd* e diventano possibili transizioni elettroniche dall'orbitale *1s* a livelli *nd* non occupati.

Il confronto quantitativo degli spettri del campione con spettri XANES simulati può essere effettuato usando la struttura a bande o calcoli di scattering multiplo. Tuttavia, questo approccio risulta molto più complicato e quindi molto meno frequentemente utilizzato.

#### 4.1.4 Configurazione sperimentale

Sono state condotte misure XANES ed EXAFS alla soglia K del titanio su alcuni campioni di ossido di titanio.

I campioni allo stato di polvere sono stati macinati in un mortaio di agata con un materiale polimerico, il composto così ottenuto è stato pressato per ottenere delle monete con un diametro di circa 10 mm. Le pasticche così ottenute sono state fissate con nastro adesivo sul porta campioni (Figura 4.6), per essere analizzate in trasmissione.



*Figura 4.6: Monete per l'analisi in trasmissione*

I campioni di materiale depositato su substrati di silicio sono stati analizzati in fluorescenza.

Gli spettri EXAFS e XANES sono stati registrati nella beamline XAFS del sincrotrone Elettra (Trieste).

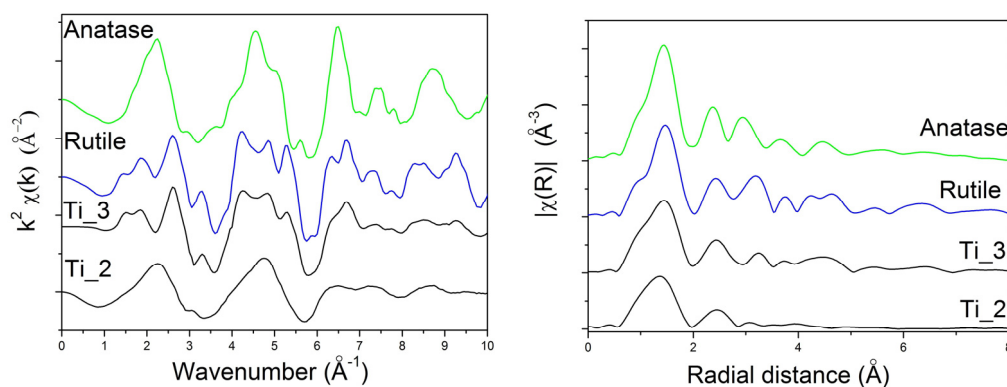
Gli assorbimenti sono stati misurati a temperatura ambiente e a temperature criogeniche raggiunte con l'impiego di azoto liquido.

Oltre ai campioni sono stati misurati i riferimenti di Titanio (di forma di foglio metallico), di Anatasio (Alfa Aesar, purezza 99,6%, mesh -325) e di Rutilo (Alfa Aesar, purezza, 99.99%) sotto forma di polveri.

#### 4.1.5 Analisi dei Dati EXAFS

**Tabella I:**

CAMPIONE	PRESSIONE	FLUSSO	FTM	SUBSTRATO	INTROD. O <sub>2</sub>
Ti_2	2 Torr He	70 ml <sub>n</sub> /min	5 nm	Powder	3 · 10 <sup>-3</sup> Torr
Ti_3	2 Torr He	70 ml <sub>n</sub> /min	6.8 nm	Powder	Rapida-senza controllo



**Figura 4.7:** Funzioni  $\chi(k)$  dei campioni e dei riferimenti.

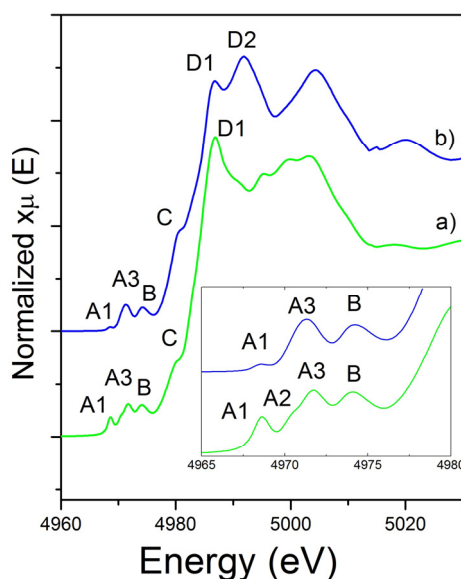
**Figura 4.8:** Funzioni  $\chi(R)$  dei campioni e dei riferimenti.

La funzione più utile è la  $\chi(R)$  (figura 4.8), essa evidenzia l'andamento della funzione EXAFS in funzione delle distanze di legame tra l'atomo selezionato (Ti) e i suoi vicini. Solo i primi due o tre picchi corrispondono ai contributi delle diverse shell di coordinazione (Ti-O e Ti-Ti) e, generalmente, si considerano come picchi reali. La restante modulazione ha facilmente origine numerica.

Da un semplice confronto di tipo qualitativo tra le funzioni EXAFS ottenute si può osservare una profonda differenza tra i due campioni, Ti\_2 e Ti\_3.

Il campione Ti\_3 sembra avere una fase molto simile a quella del rutilo di riferimento. Considerazione che verrà ribadita anche dall'analisi dello spettro XANES di questo campione.

#### 4.1.6 Studio teorico degli spettri XANES di rutilo e anatasio



**Figura 4.9:** Spettri XANES sulla soglia K del Ti per anatasio a) e rutilo b), nell'inset vengono mostrati in dettaglio i picchi preedge di anatasio e rutilo.

Le features del preedge riflettono la densità degli stati associata all'ordine a medio raggio del solido. I risultati presentati di seguito fanno riferimento al lavoro di Wu *et al.* [15] in cui è stata condotta un'analisi teorica dei dati sperimentali seguendo la teoria dello scattering multiplo (MS) e il metodo del tight-binding muffin tin orbital band structure. Le simulazioni si sono trovate in buon accordo con gli spettri sperimentali XANES di rutilo e anatasio.

##### Ti K edge per il rutilo:

Il rutilo ha una struttura tetragonale, la cella unitaria contiene due atomi di titanio e quattro atomi di ossigeno, con costanti reticolari  $a_0 = 4.594 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 2.595 \text{ \AA}$ . L'ottaedro di ossigeno attorno all'atomo di titanio è leggermente distorto con due diverse lunghezze di legame: due Ti-O di circa  $1.9803 \text{ \AA}$  e quattro a  $1.9487 \text{ \AA}$ . Il gruppo puntuale di simmetria rispetto al sito del Ti è  $D_{2h}$ . La presenza dei picchi A è associata all'esistenza di stati non occupati formati dal mix tra orbitali Ti-4p con gli orbitali Ti-3d. Nel dettaglio i picchi A1 e A3

sono dovuti a transizioni di dipolo verso gli stati Ti-4*p* ibridizzati con gli orbitali 3*d* degli atomi di Ti vicini.

Il picco B ha principalmente il carattere *p*, quindi può essere assegnato alla transizione verso l'orbitale 4*p* dell'atomo centrale ibridizzato con l'orbitale 4*s* di Ti e/o con gli orbitali 2*p* dell'O vicini.

La feature C è assegnata agli stati 4*p* del Ti ibridizzati con gli stati 2*p* dell'O con la stessa simmetria.

Infine il picco principale D1 è associato alle transizioni elettroniche verso gli stati *p* più alti.

#### Ti K edge per l'anatasio:

L'anatasio ha una struttura tetragonale che contiene dodici atomi per cella unitaria, con parametri reticolari  $a_0 = 3.784 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 9.514 \text{ \AA}$ . L'atomo di Ti è coordinato con sei atomi di ossigeno con due diverse lunghezze di legame Ti-O: quattro a 1.934 Å e due a 1.980 Å. Il gruppo puntuale di simmetria rispetto al sito del Ti è D<sub>2d</sub>.

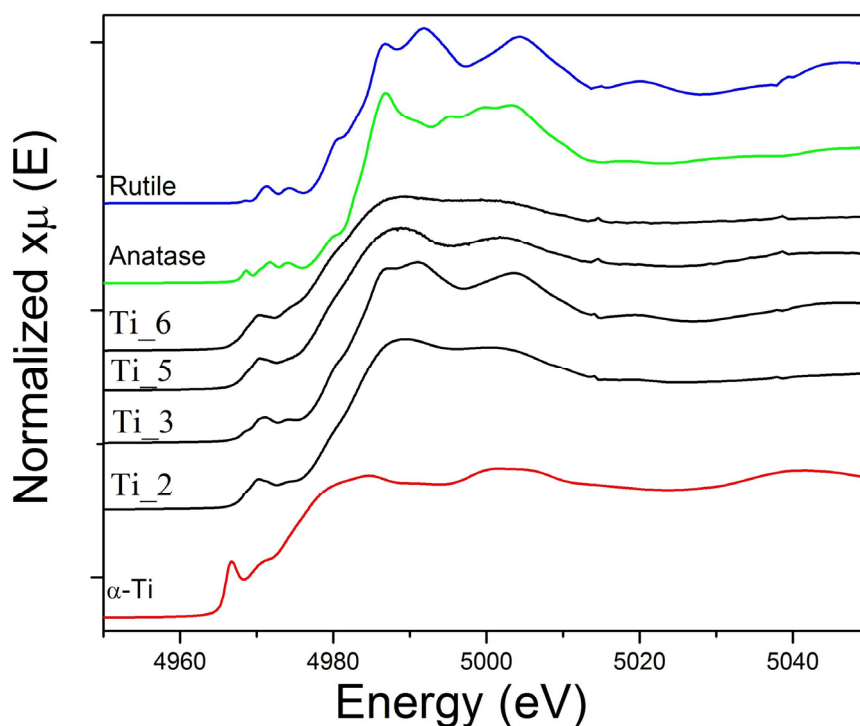
Anche nel caso dell'anatasio il modello usato da Wu *et al.* riproduce piuttosto bene le feature sperimentali. I tre prepicchi A1 A2 e A3 (mostrati in dettaglio nell'inset in figura 4.9) corrispondono alla transizione verso gli stati ibridizzati 3*d*-4*p*, la struttura B ha di base la stessa origine del picco B del rutilo, che è stata assegnata alla transizione verso gli orbitali di tipo *a<sub>1</sub>*. La feature C è nuovamente riferita ai livelli 4*p*; e il picco D1 è attribuito agli orbitali *p* più alti. Un diverso grado di ibridizzazione con gli orbitali 4*p* dell'atomo centrale di Ti dovuto a una distanza diversa delle shell dei due atomi di Ti può spiegare perché l'intensità del preedge nel caso dell'anatasio è più bassa rispetto a quella del rutilo. Infatti l'ampiezza della funzione d'onda dell'atomo centrale di carattere *p* decresce all'aumentare dei valori delle distanze Ti – Ti, che sono infatti maggiori nel caso dell'anatasio rispetto al rutilo.

#### 4.1.7 Analidi dei Dati XANES

L'analisi della regione XANES fornisce informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria di coordinazione dell'atomo assorbitore. In particolare lo stato di ossidazione può essere determinato accuratamente dal confronto della posizione della soglia di assorbimento principale con campioni di riferimento: anatasio e rutilo.

**Tabella III**

CAMPIONE	PRESSIONE	FLUSSO	FTM	SUBSTRATO	INTROD. O <sub>2</sub>
Ti_2	2 Torr He	70 ml <sub>n</sub> /min	5 nm	Powder	3 · 10 <sup>-3</sup> Torr
Ti_3	2 Torr He	70 ml <sub>n</sub> /min	6.8 nm	Powder	Rapida-senza controllo
Ti_5	2 Torr He	70 ml <sub>n</sub> /min	20 nm	Wafer Si	Rapida-senza controllo
Ti_6	2 Torr He	70 ml <sub>n</sub> /min	20 nm	Wafer Si	2.4 Torr



**Figura 4.10:** Spettri XANES sulla soglia K del Ti dei campioni con i riferimenti.

Da una prima analisi generale degli spettri XANES dei vari campioni possiamo escludere che si tratti in tutti i casi di titanio metallico. L'energia del picco pre-edge (4970 eV) per tutti gli spettri è ben lontana dal valore del picco del titanio metallico (4966 eV) riportato come riferimento in basso. Lo shift a più alte energie ci induce a pensare che per tutti i campioni si tratti di ossidi disordinati. I campioni Ti\_2 e Ti\_6 presentano delle oscillazioni molto smorzate, andamento visibile anche per il campione Ti\_5, anche se non è altrettanto marcato. Questo indica un maggiore disordine nell'intorno locale del titanio rispetto agli ossidi di riferimento riportati.

Il campione Ti\_3 presenta uno spettro molto simile a quello del rutilo. Sono ben visibili i tre picchi pre-edge che nella sezione precedente avevamo etichettato con A1, A3, B, si distingue bene anche la spalla indicata con la lettera C (figura 4.9).

Per quanto riguarda le oscillazioni, si possono fare delle ulteriori valutazioni prendendo spunto dai parametri di sintesi, riportati in tabella III, che si riferiscono ai campioni sotto esame. Condizioni di evaporazione e di ossidazione simili farebbero supporre che si debba ottenere lo stesso risultato, ma non è quello che si verifica.

I campioni Ti\_3 e Ti\_5 sono stati sottoposti allo stesso processo di ossidazione e nonostante questo gli spettri XANES a loro associati risultano molto diversi. Nel caso del Ti\_3 si nota una forte somiglianza con la fase rutilo, il che farebbe pensare che il processo di ossidazione rapida possa consentire la formazione di un ossido ordinato. Considerazione però smentita dallo spettro del campione Ti\_5, che presenta invece un maggiore disordine locale.

Il campione Ti\_6, sottoposto a una pressione di 2.4 torr di O<sub>2</sub>, presenta delle oscillazioni ancora più smorzate del campione Ti\_2, nonostante quest'ultimo non sia stato esposto all'ossigeno in maniera significativa, per lo meno non all'interno della camera di evaporazione.

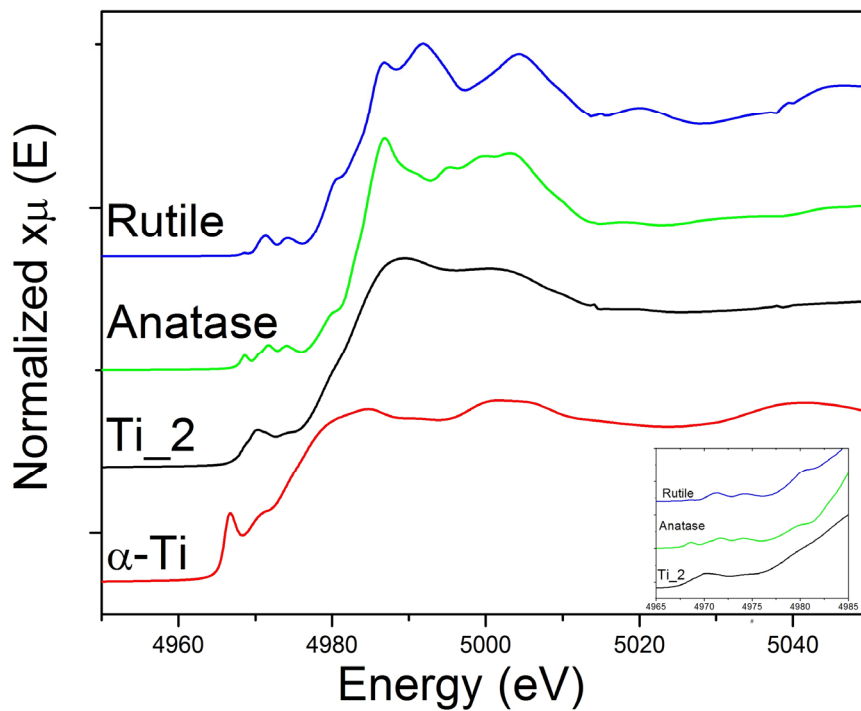
L'apparente non riproducibilità della tecnica può essere spiegata tenendo conto del fatto che le nanoparticelle sono state raccolte o direttamente sul cilindro (Ti\_3) o depositate su un wafer di Si (Ti\_5). Probabilmente il processo di ossidazione è più efficace per le nanoparticelle depositate sul cilindro, per il



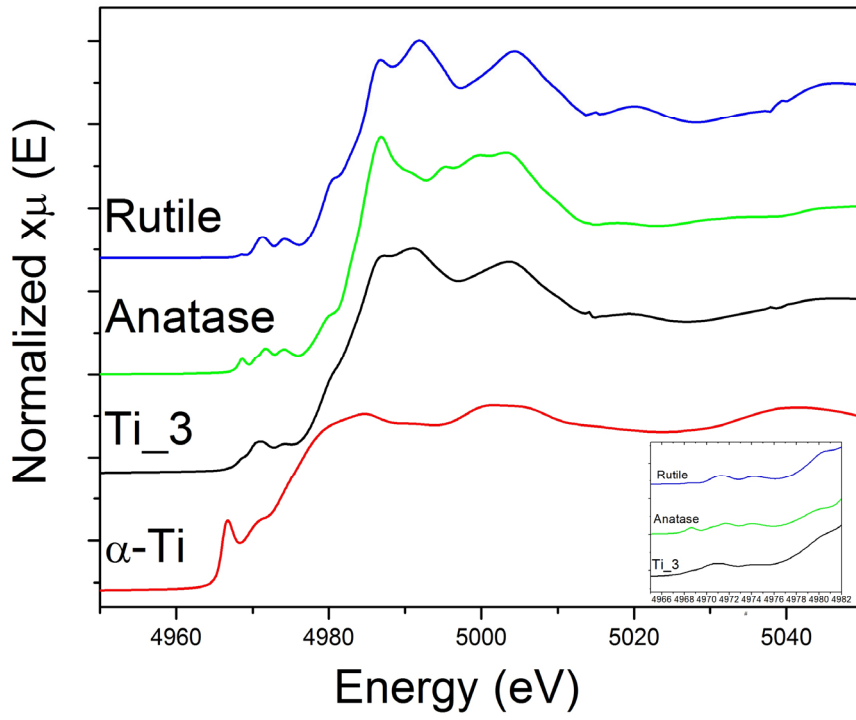
semplice motivo che, trovandosi distribuite su un'area molto più estesa, la superficie di materiale effettivamente esposta all'ossigeno è maggiore.

Di seguito vengono riportati singolarmente gli spettri XANES dei vari campioni con i riferimenti. All'interno di ogni figura è presente un riquadro in cui vengono mostrati in dettaglio i picchi presoglia del campione e dei due ossidi di riferimento.

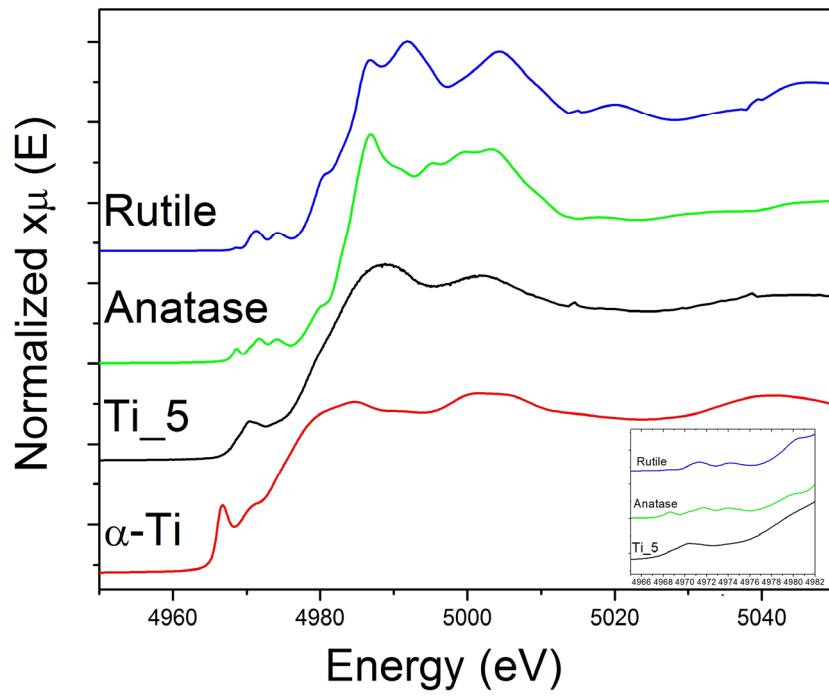
## Ti\_2



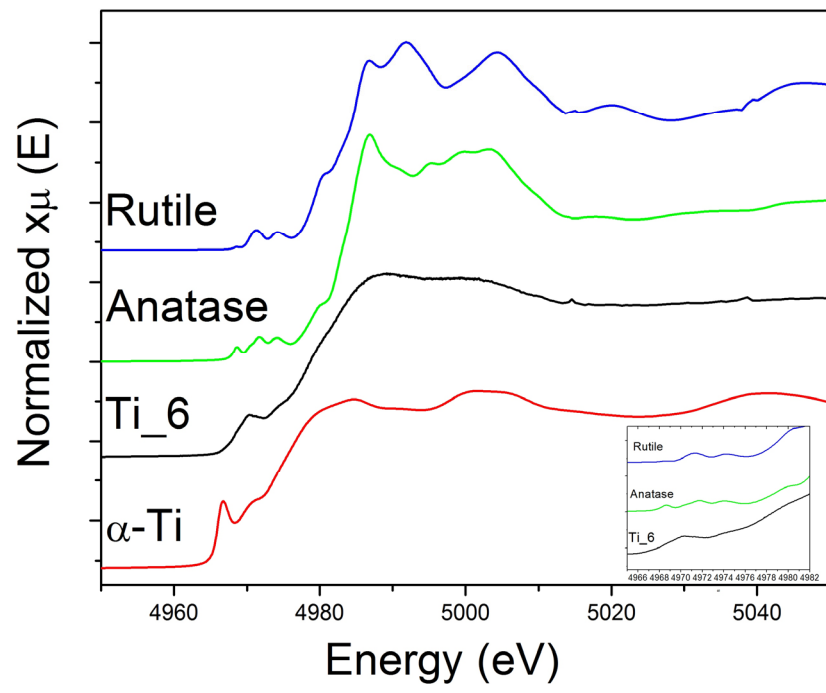
Ti\_3



Ti\_5



# Ti\_6



## 4.2 Diffrazione di raggi X

### 4.2.1 Principi teorici

Per Raggi X intendiamo l'intervallo dello spettro elettromagnetico che ha lunghezze d'onda comprese tra 1 nm e 0.1 Å, che corrisponde a un'energia del fotone compresa tra i  $10^3$  e  $10^5$  eV. La lunghezza d'onda  $\lambda \approx 1$  Å è dell'ordine della separazione interatomica della materia condensata, e i parametri reticolari nei cristalli sono dell'ordine di  $(3 \div 10)$  Å. Questo rende possibili fenomeni ondulatori: diffusione e interferenza, con cui si può determinare la struttura atomica. Il fenomeno di interferenza è alla base della tecnica di diffrazione.

La diffrazione di raggi X sfrutta dunque l'interferenza tra onde e si fonda sul principio che esista una precisa relazione di fase tra la radiazione X incidente sul campione e quella diffusa elasticamente dal campione. La radiazione X incidente interagisce con gli atomi (in particolare con gli elettroni) che a loro volta diventano centri di diffusione di onde sferiche aventi la stessa lunghezza d'onda del fascio incidente. Le onde sferiche così prodotte possono interferire in maniera costruttiva o distruttiva in funzione della differenza di cammino ottico, producendo un fascio diffratto solo in talune direzioni corrispondenti alle condizioni di interferenza costruttiva.

La più semplice e nota descrizione del fenomeno della diffrazione è quella fornita dall'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.4)$$

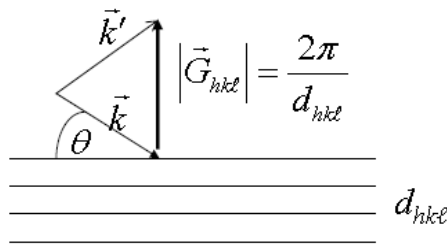
Si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino tra i raggi riflessi da piani successivi è uguale ad un numero intero  $n$  di lunghezze d'onda. Dove  $d_{hkl}$  è uguale alla distanza tra i piani reticolari;  $hkl$  sono gli indici di Miller dei piani considerati e  $\theta$  è l'angolo di incidenza.

La condizione di Laue sul vettore d'onda scambiato e sui vettori del reticolo reciproco fornisce una formulazione equivalente ma più generale.

Supponiamo di avere un fascio di raggi X con un certo vettore d'onda  $\vec{k}$ . Chiamiamo  $\vec{k}'$  il vettore d'onda del fascio diffuso e  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$  il vettore d'onda scambiato.

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (4.5)$$

La condizione necessaria per osservare nella direzione di  $\vec{k}'$  un fascio di raggi X intenso, quello che chiamiamo picco di diffrazione, è che questo vettore d'onda deve essere un vettore del reticolo reciproco:  $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$ .



L'intensità del picco di diffrazione è proporzionale a  $|F(\vec{q})|^2$ , dove con  $F(\vec{q})$  indichiamo il fattore di struttura, che dipende dalla distribuzione degli atomi all'interno della cella unitaria:

$$F(\vec{q}) = \sum_{n \in \text{cella}} f_n(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} e^{-2W_n} \quad (4.6)$$

$f_n$  è il fattore di forma atomico, che determina l'ampiezza dell'onda diffusa da un singolo atomo e dal posizionamento di quell'atomo all'interno della cella unitaria;  $\vec{r}_n$  è la posizione dell' $n$ -esimo atomo all'interno della cella unitaria e l'ultimo fattore è il fattore di Debye-Waller che rende conto della riduzione

dell'intensità dei riflessi all'aumentare dell'angolo di diffusione a causa del disordine reticolare.

Il fattore di forma atomico è una grandezza che dipende dalla distribuzione di carica all'interno dell'atomo, cambia molto poco se l'atomo è isolato o se l'atomo forma una molecola o un solido.

Il fattore di forma atomico è dato dalla trasformata di Fourier della densità elettronica:

$$f(\vec{q}) = \int dr^3 r \rho_{tot}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (4.7)$$

Nel fattore di Debye-Waller si individuano due contributi:

- a. Un contributo dinamico associato alla media temporale delle vibrazioni termiche degli atomi attorno alle posizioni di equilibrio;
- b. Un contributo statico associato a deformazioni del reticolo reale.

Nell'approssimazione di piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio il fattore è espresso da:

$$W_n = 8\pi^2 \langle u_n^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4.8)$$

dove  $\langle u_n^2 \rangle$  è lo spostamento quadratico medio nella direzione parallela al vettore d'onda scambiato.

Il contributo dinamico nel caso di un solido monoatomico nell'ambito del modello di Debye delle vibrazioni reticolari è dato da:

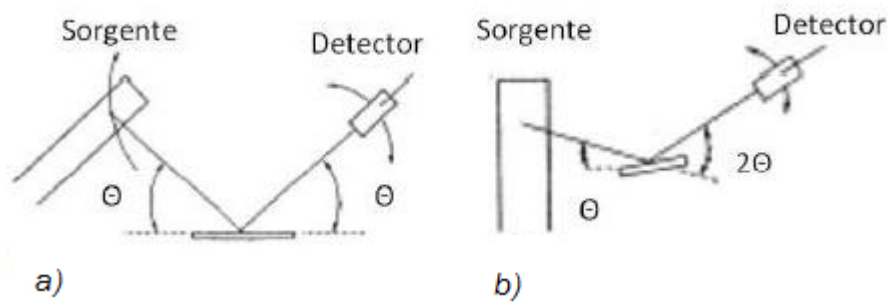
$$W = \frac{6h^2 T}{mk\Theta^2} \left[ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right] \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (4.9)$$

dove T è la temperatura, m è la massa degli atomi,  $\Theta$  la temperatura di Debye media,  $x = \Theta/T$  e  $\Phi(x)$  è la funzione di Debye.

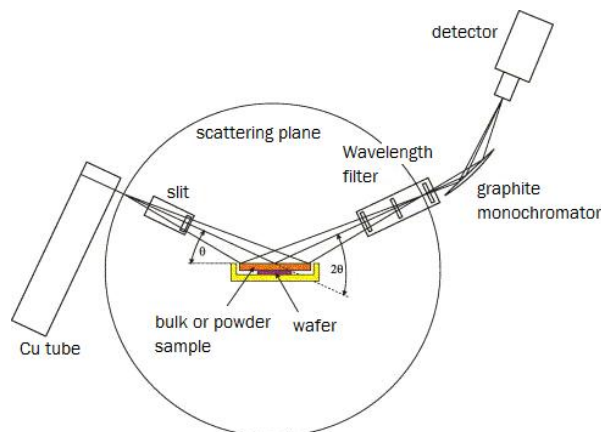
## 4.2.2 Diffratometro Bragg – Brentano

I diffrattogrammi possono essere ottenuti utilizzando diffrattometri in configurazione  $\theta$ - $\theta$  o  $\theta$ - $2\theta$ . Negli strumenti del primo tipo i due bracci, su cui sono montati rispettivamente la sorgente di raggi X ed il sistema di rivelazione, si muovono in modo sincrono formando un angolo  $\theta$  rispetto al campione che invece è fisso e disposto in posizione orizzontale. Negli strumenti del secondo tipo è la sorgente ad essere fissa mentre sono il campione ed il rivelatore a muoversi (il campione si muove di  $\theta$  e conseguentemente il rivelatore di  $2\theta$ ).

La maggior parte dei diffrattometri utilizza la geometria focalizzante di *Bragg – Brentano*.



**Figura 4.11:** Configurazione nel  $\theta$ - $\theta$  caso a) e  $\theta$ - $2\theta$  caso b).



**Figura 4.12:** Schema della configurazione Bragg – Brentano.

I raggi X sono emessi dalla superficie del target (anodo) in cui collidono gli elettroni emessi da un filamento di tungsteno e accelerati da una tensione di 40 kV necessaria per ionizzare le shell  $K$  degli atomi dell'anodo. Gli elettroni quindi colpiscono l'anodo che emette raggi X in modo anisotropo.

I raggi X sono emessi in mezzo angolo solido, però sono raccolti solo in alcune direzioni. Nel tubo da vuoto ci sono tipicamente quattro finestre di berillio. Il Be è un metallo che attenua molto poco i raggi X, perché ha un numero atomico molto basso. La potenza degli elettroni che arrivano sull'anodo non è trascurabile, e per evitare il surriscaldamento l'anodo viene raffreddato tramite un circuito ad acqua per evitare che fonda.

Con i tubi per raggi X convenzionali solo circa l'1% dell'energia è convertito in radiazione e solo una frazione di questa corrisponde alle transizioni elettroniche caratteristiche del target. Vengono trasmessi verso il campione solo i fotoni corrispondenti a una specifica transizione atomica, nel caso specifico del target di rame si impiega la transizione  $K_{\alpha}$ , con lunghezza d'onda  $\lambda(K_{\alpha}) = 1.54 \text{ \AA}$ .

Per minimizzare la divergenza assiale e le aberrazioni che ne derivano si introducono delle fenditure Soller (SL) costituite da sottili fogli metallici equispaziati e paralleli al piano goniometrico. Il rivelatore a scintillazione è posto subito dietro la fenditura di ricezione.

Lo spettro del tubo a raggi X, ossia la distribuzione dell'intensità in funzione dell'energia o della lunghezza d'onda, ha due componenti: una a righe e una continua.

Le righe di radiazione caratteristica o di fluorescenza sono prodotte per la ionizzazione di una shell interna dell'atomo e il successivo decadimento. Queste righe, abbastanza intense, sono sovrapposte a uno spettro continuo caratterizzato da una lunghezza d'onda minima. Questa componente dello spettro è detta radiazione di bremsstrahlung (di frenamento). Normalmente la radiazione di bremsstrahlung è poco intensa per cui il tubo di raggi X sfrutta le componenti della radiazione caratteristica.



### 4.2.3 Configurazione sperimentale

I pattern di diffrazione sono stati registrati con un diffrattometro di raggi X Rigaku Geigerex DMAX-IIIC e un diffrattometro della Panalytical. Entrambi gli strumenti sono stati usati nella geometria focalizzante Bragg-Brentano, dispongono come sorgente di un tubo a raggi X con anodo di Cu (radiazione  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.5426 \text{ \AA}$ ); nel caso del Rigaku un monocromatore in grafite agisce sul fascio diffratto. Il diffrattometro della Panalytical dispone di un detector lineare veloce "X-Celerator". Le condizioni operative del generatore di raggi X sono state di 40 kV e 40 mA.

Le analisi di XRD (X Ray Diffraction) sono state condotte sulle polveri di riferimento di anatasio e rutilo; sulle polveri raccolte dal dito freddo, alcune delle quali sono state sottoposte a trattamenti di annealing a vari valori di temperatura.

Le polveri sono state disperse su un vetrino di quarzo monocristallino. Il materiale disperso era inferiore ai 10 mg ed è stato difficile ottenere una distribuzione uniforme sul vetrino.

Lo scopo di queste analisi era prevalentemente quello di stimare le percentuali delle fasi presenti e le dimensioni dei cristalliti. La prima informazione è relativa all'intensità dei picchi, la quale ha una dipendenza dalla quantità di materiale presente. La seconda informazione si ricava invece dalla larghezza dei picchi.

I fit sono stati eseguiti con il software MAUD che, attraverso metodi di minimizzazione ai minimi quadrati, ricostruisce lo spettro tramite analisi Rietveld.

Viene riportata di seguito la formula Rietveld che connette l'intensità dei picchi ai vari parametri strutturali.

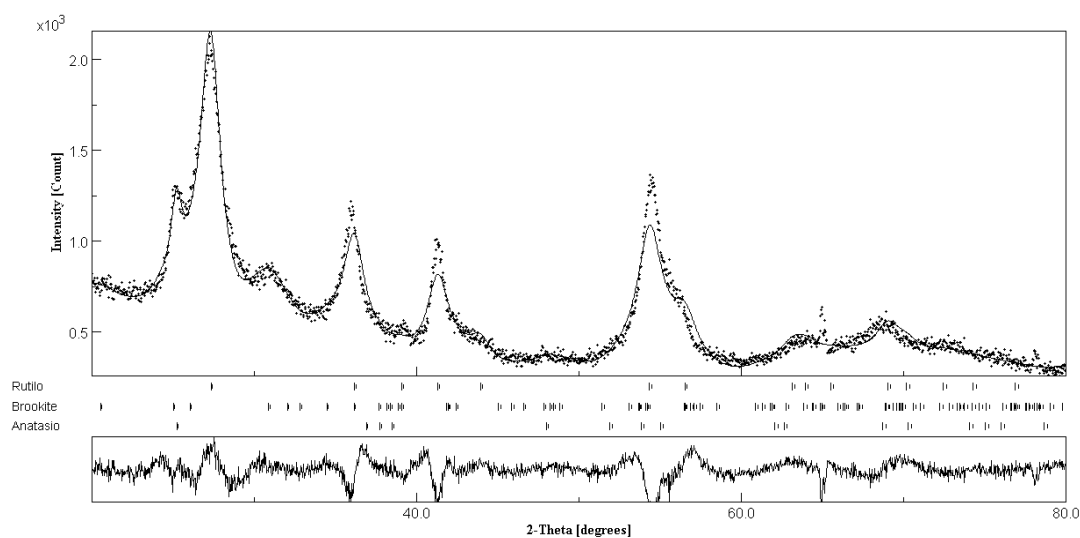
$$I_i^{calc} = S_F \sum_{j=1}^{N_{phases}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{peaks}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j (2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (4.7)$$

Il primo termine  $\left( S_F \frac{f_j}{V_j^2} \right)$  è il fattore di scala (per ogni fase),  $|F_{k,j}|^2$  il fattore di struttura,  $L_k$  il fattore di polarizzazione di Lorentz,  $A_j$  il fattore di assorbimento mentre  $P_{k,j}$  quello di tessitura, infine,  $S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j})$  rappresenta la funzione per la forma del profilo.

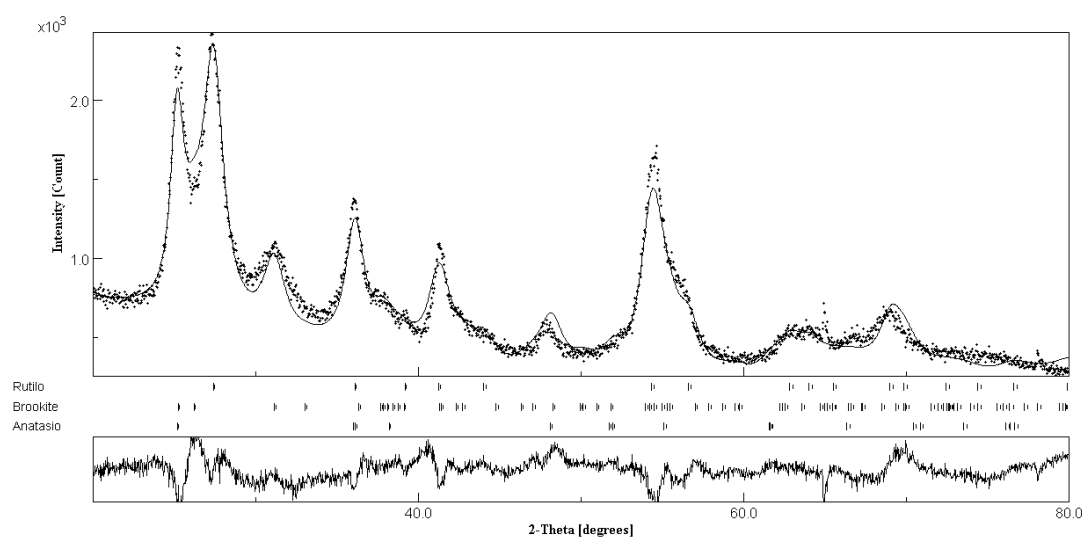
#### 4.2.4 Analisi dati XRD

Di seguito vengono riportati i profili di diffrazione con i fit eseguiti con MAUD delle polveri Ti\_32\_lama e Ti\_32\_manuale trattati a varie temperature. La dicitura “lama” e “manuale” inserita nel nome fa riferimento a come è stata grattata la polvere dal cilindro, nel primo caso è stata raschiata con la lama all’interno della camera di evaporazione, mentre nel secondo caso è stata grattata manualmente. La polvere Ti\_32\_manuale è stata esposta all’aria esterna quando ancora si trovava sul cilindro. Purtroppo il residuo di polvere lasciato dalla lama sulla superficie di raccolta è stato sufficiente per un solo trattamento in temperatura.

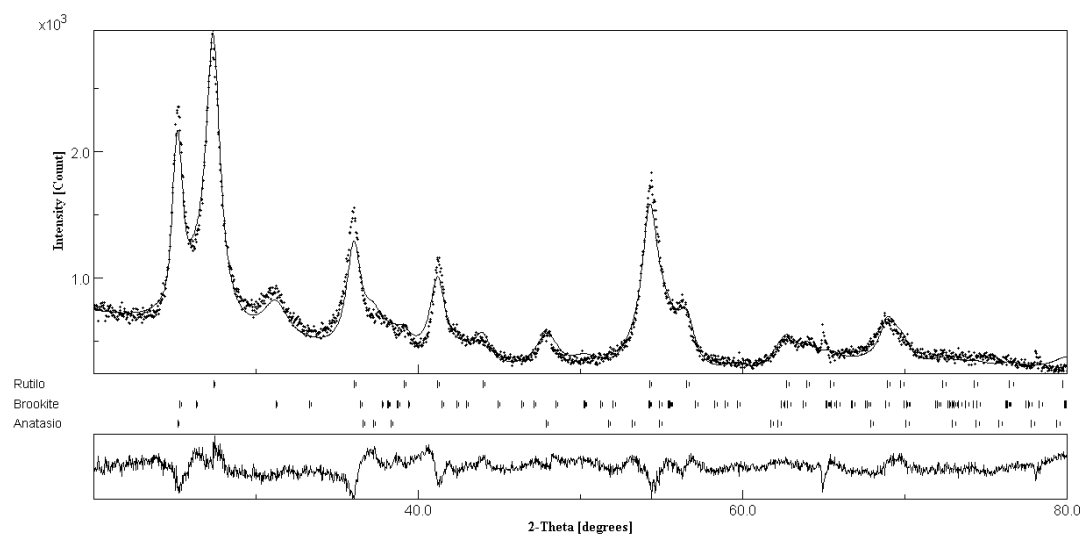
##### Ti\_32 lama 400° C



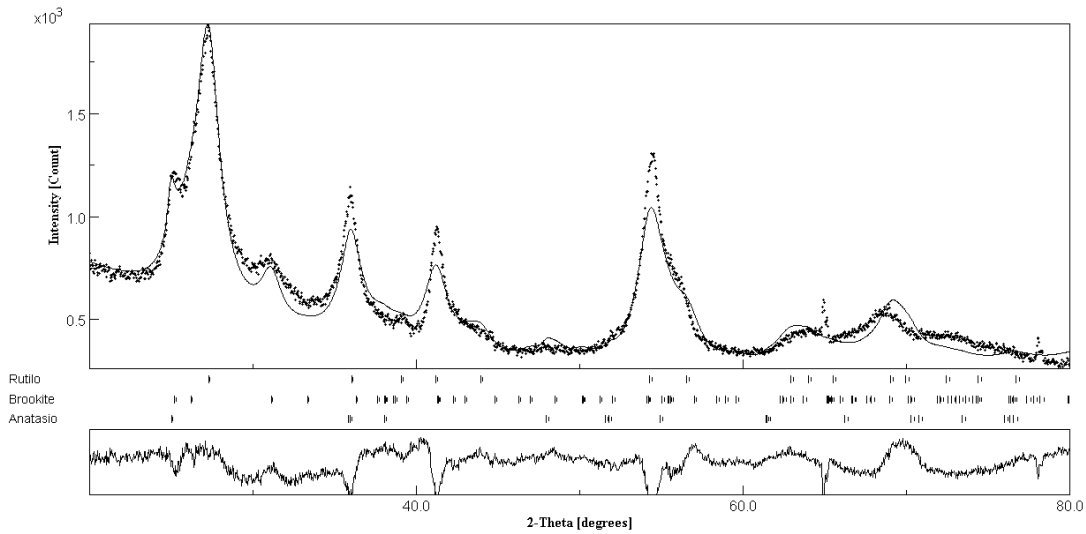
### Ti\_32 lama 500° C



### Ti\_32 lama 600° C



## Ti\_32 manuale 400° C

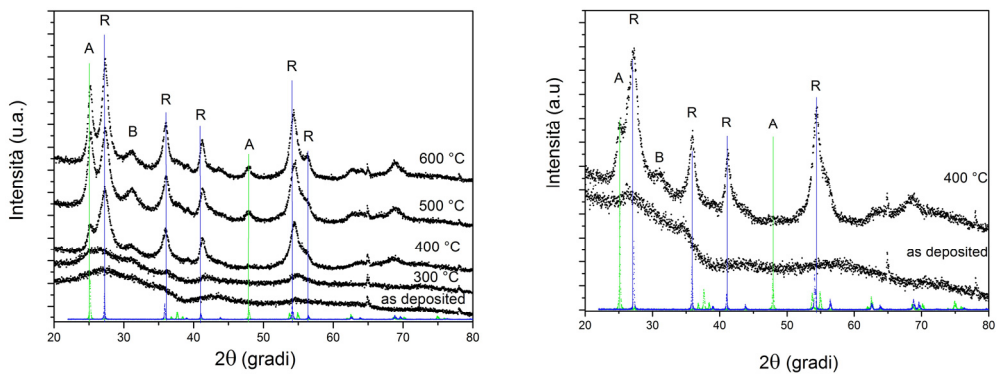


La diffrazione di raggi X permette di valutare la presenza di biossido di titanio in fase cristallina. A partire dai dati ricavati si è effettuata un'analisi quantitativa della percentuale di anatase, e brookite presenti rispetto alla fase cristallina rutile; i risultati sono riportati in tabella IV.

$X_a$ ,  $X_b$  e  $X_r$  sono le frazioni percentuali delle tre fasi cristalline, mentre  $D_a$ ,  $D_b$  e  $D_r$  sono le dimensioni delle particelle di anatase, brookite e rutile misurate con le analisi XRD.

**Tabella IV**

CAMPIONE	ANNEALING	FASI			DIMENSIONI NP (nm)		
		$X_a$	$X_b$	$X_r$	$D_a$	$D_b$	$D_r$
Ti_32_lama	<i>As deposited</i>						
Ti_32_lama	300° C in aria per 2 h						
Ti_32_lama	400° C in aria per 2 h	5.8	18.1	76.3	31	89	45
Ti_32_lama	500° C in aria per 2 h	7.0	34.9	58.0	25	8	7
Ti_32_lama	600° C in aria per 2 h	9.6	26.1	64.3	119	6	10
Ti_32_manuale	<i>As deposited</i>						
Ti_32_manuale	400° C in aria per 2 h						



**Figura 4:13:** Dati XRD relativi ai campioni *Ti\_32 lama* (sinistra) e *Ti\_32 manuale* (destra). Le etichette A, B ed R indicano i picchi associati rispettivamente a anatasio, brookite e rutilo. I profili di anatasio e rutilo sono riportati in basso come riferimenti.

Si può osservare che i campioni *as deposited*, sia quello grattato direttamente nella camera di evaporazione con la lama (figura a sinistra), che quello grattato manualmente (figura a destra), e il campione sempre grattato con la lama ma trattato a 300° C mostrano una struttura amorfa.

Nei campioni trattati a 400° C, sia in quello grattato con la lama che in quello grattato manualmente, si osserva la formazione della fase rutilo, in maniera predominante rispetto alle altre due fasi cristalline, anatasio e brookite.

Per il campione *Ti\_32\_lama* trattato a 500° C si nota un aumento dell'intensità dei picchi di anatasio e brookite; infine a 600° C torna a crescere l'intensità del picco di rutilo. Queste osservazioni di tipo qualitativo sembrano trovare riscontro anche nei dati riportati in tabella IV riguardanti le frazioni percentuali delle tre fasi.

I fit ottenuti con MAUD per i profili XRD del *Ti\_32\_lama* trattato a 400° e 500° C, e il profilo del *Ti\_32\_manuale* trattato a 400° C non sono molto buoni, la situazione migliora un po' con il profilo del *Ti\_32* trattato a 600° C. Probabilmente nei primi tre casi c'è ancora una grossa componente di fase amorfa, mentre a 600° C la polvere presenta un'abbondanza di fase cristallina, in particolare rutilo, per cui è più facile ottenere un buon fit.

Riprendendo quanto riportato nel capitolo 3, diventa interessante notare che gli studi condotti su nanopolveri di titania sottoposte a cottura in forno a varie temperature hanno mostrato un andamento delle trasformazioni di fase opposto rispetto a quello che si osserva per il campione Ti\_32\_lama.

I pattern di diffrazione di nanopolveri di  $\text{TiO}_2$  ottenute con la tecnica del sol-gel, presentati da Velten *et al.* [16], rivelano per la polvere *as prepared* una struttura amorfa. Dai 300° ai 450° C sono evidenti solo i picchi dell'anatasio, sopra i 500° C cominciano a comparire i picchi del rutilo e fino a 650° C si osserva una coesistenza delle due fasi. A 750° C si ha la completa trasformazione della fase anatasio in rutilo.

Nel caso del Ti\_32\_lama si osserva un andamento contrario almeno nel passare dalla fase iniziale (amorfa) a 400° in cui si ha una prevalenza di fase rutilo, fino a 500° C in cui aumenta l'anatasio, per poi tornare a crescere il rutilo a 600° C. Quanto detto in precedenza per giustificare la qualità del fit delle analisi MAUD può essere ripreso ora. I profili di diffrazione a 400° C del Ti\_32\_lama presentano ancora una struttura amorfa che al crescere della temperatura (500° C) porta alla cristallizzazione di particelle di dimensioni nanometriche in fase anatasio. Aumentando ancora la temperatura, arrivando quindi a 600° C, si verifica quanto riportato in letteratura [12, 13, 14, 17 18], le particelle di anatasio crescono di dimensione e iniziano a trasformarsi in rutilo.

### **4.3 Analisi morfologiche – SEM**

Lo *Scanning Electron Microscope* (SEM) deve la sua popolarità alla versatilità dei vari sistemi di imaging, all'eccellente risoluzione spaziale delle sue immagini, e alla facilità con cui possono essere interpretati i grafici di microanalisi generati.

Da una parte il range di operatività del SEM consente di ottenere immagini confrontabili con quelle ottenute con un microscopio ottico, mentre dall'altra parte le sue capacità sono complementari a quelle di strumenti come lo scanning tunneling (STM) o l'atomic force (AFM) microscope.

La sua risoluzione può arrivare a 0.5 nm, concorrendo con quella del *Transmission Electron Microscope* (TEM).

In prima approssimazione la dimensione del dettaglio visibile più fine nell'immagine può essere identificato con le dimensioni della probe che scansiona il campione.

Possono essere impiegati rivelatori multipli per raccogliere simultaneamente vari segnali, che possono poi essere mostrati individualmente o combinati tra loro. È questa sua capacità a rendere il SEM uno strumento così utile, dato che molteplici visioni di un campione possono essere raccolte e confrontate in un unico passaggio del fascio.

#### **4.3.1 Strumentazione**

Le componenti base del SEM possono essere suddivise in due categorie principali: l'elettro-ottica e i sistemi di rivelazione; e i sistemi di scanning, di processing e di display.

Le componenti elettro-ottiche sono spesso indicate come la "colonna" dello strumento, mentre le altre parti costituiscono la "console" della macchina.

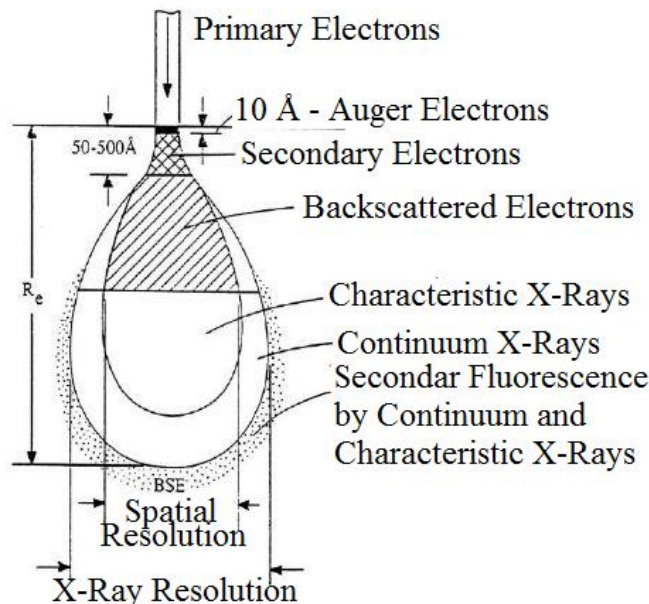
La sorgente consiste solitamente in un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio che produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni prodotti vengono poi accelerati a un'energia tipicamente nel range da 500 eV fino a 30 keV. Il fascio di elettroni viene foccheggiato tramite delle lenti elettromagnetiche.

I segnali raccolti dai rivelatori vengono amplificati e riportati sullo schermo della console.

Le performance di un microscopio sono definite in base alla risoluzione spaziale che si è in grado di ottenere [19]. Nel caso del SEM la risoluzione raggiunta è determinata da una serie di fattori che includono il diametro,  $d$ , dell'electron-beam probe che può essere generata, la corrente  $I_b$  della probe, l'ingrandimento dell'immagine, e la modalità di imaging utilizzata. La dimensione della probe e la corrente sono legate dalla seguente relazione:

$$d = (C_s^{1/4} \lambda^{3/4}) \left[ 1 + \frac{I_b}{\beta \lambda^2} \right] \quad (4.11)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda degli elettroni ( $\lambda = 1.226E_0^{1/2}$  nm, con  $E_0$  l'energia degli elettroni incidenti in eV),  $\beta$  è la brillantezza della sorgente di elettroni in  $\text{Acm}^{-2}\text{steradian}^{-1}$ , e  $C_s$  è il coefficiente di aberrazione sferica delle lenti.



**Figura 4.14:** Interazione sonda-campione.



### 4.3.2 Modalità di lavoro

In Figura 4.14 sono mostrate le provenienze dei segnali prodotti dal campione in seguito al bombardamento. I prodotti dell'interazione sonda-campione provengono infatti da regioni di dimensione e profondità diverse che dipendono dalla natura dei prodotti stessi:

#### *Secondary Electron Imaging:*

Gli elettroni secondari (che ricordiamo essere elettroni appartenenti al campione stesso, espulsi per mezzo di processi anelastici) provengono da una regione estremamente superficiale e dunque abbastanza ristretta. Il motivo sta nel fatto che gli elettroni secondari prodotti hanno un'energia abbastanza modesta; nel loro tragitto verso la superficie (necessario per l'espulsione) perdono parte di quest'energia essendo coinvolti in processi anelastici e quindi solamente quelli più prossimi alla "via di fuga" riescono effettivamente a sfuggire. Proprio per questo motivo la rivelazione di elettroni secondari fornisce informazioni morfologiche (piccola profondità).

#### *Backscattered Electrons (BSE)*

Gli elettroni retrodiffusi sono invece elettroni del fascio primario che fuoriescono dal campione a seguito di processi soprattutto elastici. La loro energia rimane dunque prossima a quella del fascio (alta rispetto all'energia degli elettroni secondari). Ne concludiamo che la regione di provenienza degli elettroni backscattered all'interno della "pera" è più estesa di quella dei secondari, pertanto l'indicazione morfologica che è possibile ricavare risulta meno precisa.

#### *Raggi X*

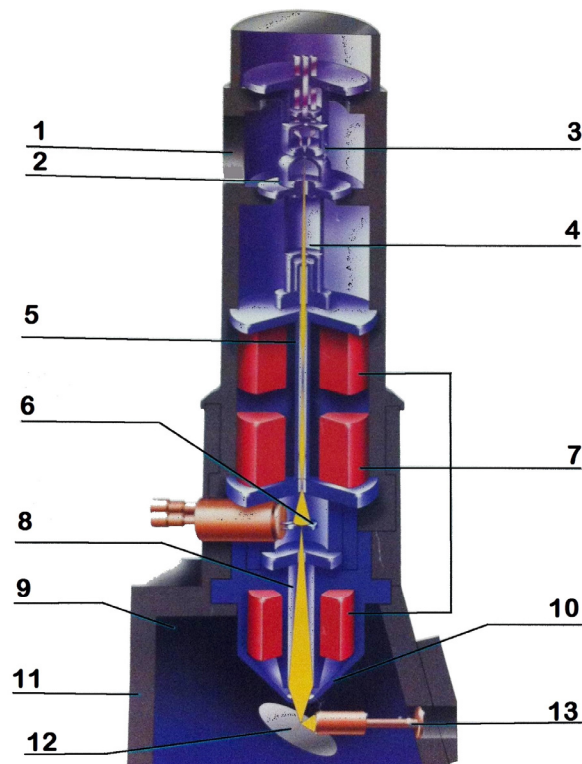
I raggi X emessi dal campione possono provenire da un qualunque punto della "pera" perché dopo essere stati generati, interagiscono poco nella risalita verso la superficie.

Riassumendo, la risoluzione nell'immagine ottenibile analizzando uno dei prodotti dell'interazione dipende dalla sua regione di provenienza. Il campione fornisce diversi tipi di risposte provenienti da profondità diverse, pertanto sono

possibili diverse risoluzioni spaziali a seconda del tipo di risposta che intendiamo misurare. La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione di elettroni secondari è ottima, prossima alla risoluzione (nanometrica) del fascio sulla superficie, questo perché provengono dal “collo” della “pera”. La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione degli elettroni retrodiffusi è molto minore, così come quella ottenibile dalla rivelazione dei raggi X, ed è dell'ordine dei  $\mu\text{m}$ .

### *Microanalisi*

L'analisi chimica nel microscopio elettronico a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia). L'intensità di queste radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione. La microanalisi ai raggi X dà informazioni specifiche circa la composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e distribuzione. L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione. Dato che la porzione di spazio eccitata dal fascio elettronico, che produce lo spettro X, è un intorno del punto di pochi micron, il SEM + EDS è un potente mezzo di indagine.



**Figura 4.15:** Stereoscan SEM S-360

1) Gun Pumping Port; 2) Anode; 3) Emitter - Tungsten or LaB<sub>6</sub>; 4) Gun align coils and emission image display coils; 5) Column liner low maintenance; 6) Multiple final Apertures with precise X-Y alignment; 7) 3 Electro - magnetic lenses fully - aligned for high performance electron optics; 8) Scanning coils and stigmator coils for fast accurate and precise astigmatism correction; 9) Clean vacuum due to turbo pumping; 10) 45° conical final lens - coarse and fine focus, manual or auto focus; 11) Ultra - stable, forget - still specimen chamber with numerous accessory ports; 12) Specimen under examination on eucentric & cartesian stages available; 13) Secondary electron detector Everhart - Thornley design.

### 4.3.3 Analisi immagini SEM

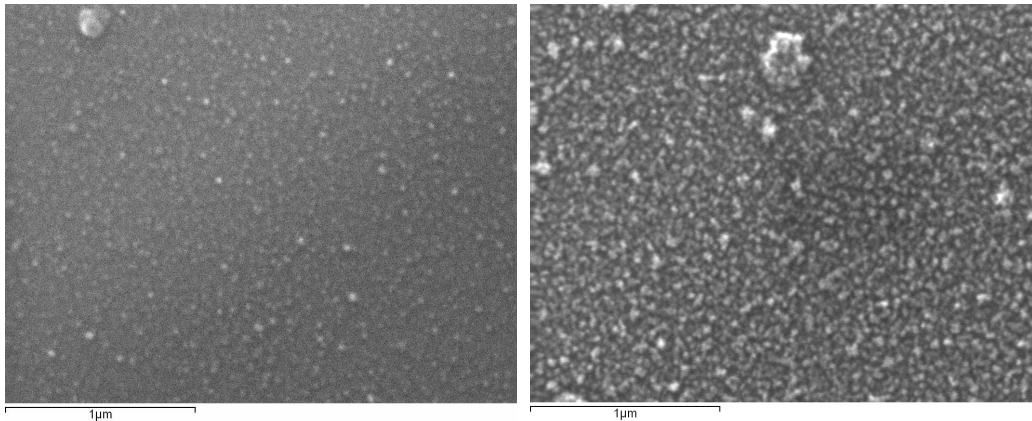
Di seguito sono riportate le immagini SEM acquisite per campioni in cui sono stati modificati di volta in volta uno o due parametri di crescita, e tenuti costanti gli altri. I titoli delle varie sottosezioni presentate discriminano i vari casi indicando appunto quali parametri sono stati modificati.

I parametri considerati sono:  $P_{He}$  = pressione di elio;  $\Phi_{He}$  = flusso di elio;  $I_{Ti}$  = corrente di evaporazione del titanio;  $\Delta t$  = durata evaporazione in minuti; Sub = tipo di substrato;  $O_2$  = pressione di ossigeno introdotta.

#### *Substrato*

Parametri fissi:  $P_{He} = 2$  torr;  $\Phi_{He} = 65$  ml<sub>n</sub>/min;  $I_{Ti} = 360$  A;  $\Delta t = 2$  min;  $O_2 = 0.5$  Torr.

I substrati sono vetro e vetro con un layer di ITO (indium tin oxide).



Vetro

Vetro + layer ITO

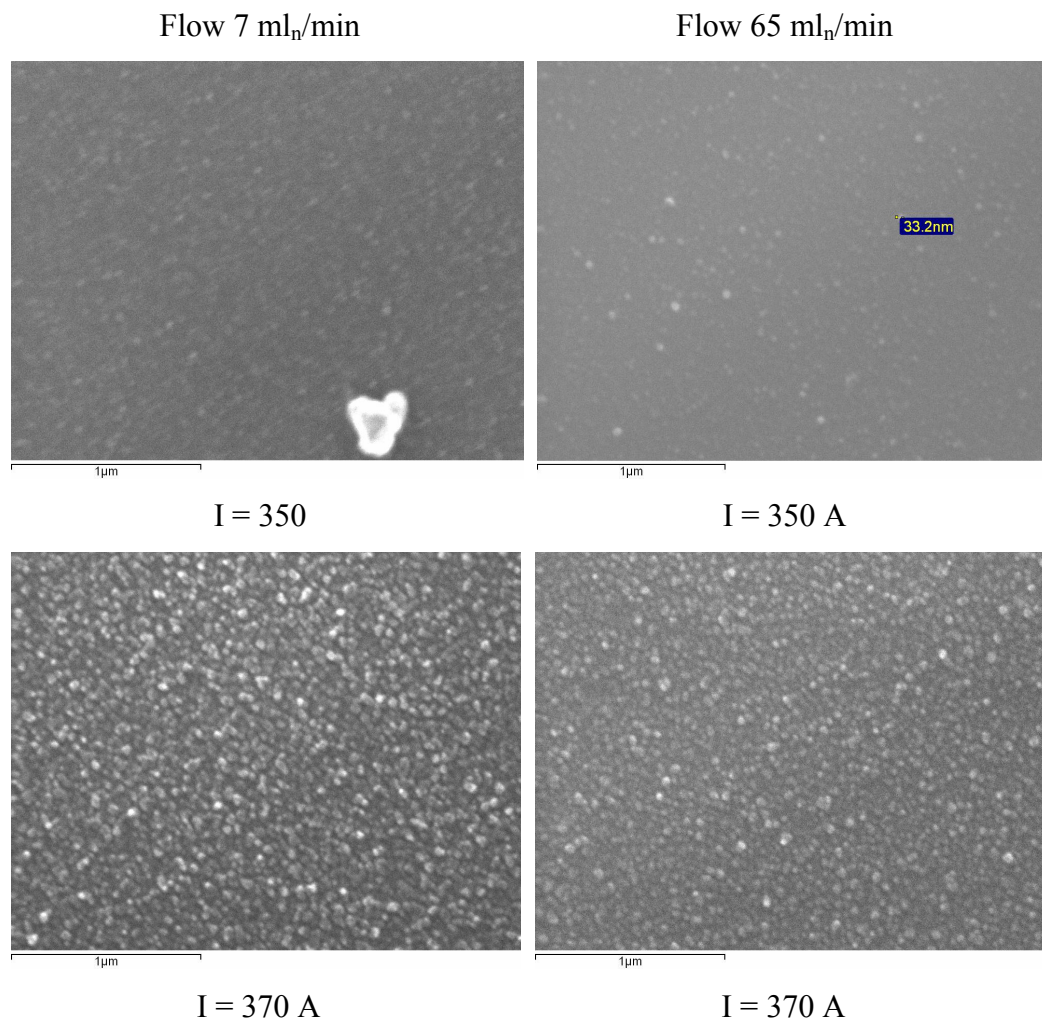
Si nota invece un aumento delle dimensioni delle particelle e dei loro agglomerati nel passare dal wafer di Si, al vetro e infine all'ITO.

*Flusso e corrente*

Parametri fissi:  $P_{He} = 2$  torr;  $\Delta t = 2$  min; Sub = wafer di silicio;  $O_2 = 0.5$  Torr.

Le immagini a sinistra fanno riferimento alle particelle depositate a basso flusso, come indicato in alto, a  $7 \text{ ml}_n/\text{min}$ . Le immagini a destra riguardano la deposizione in alto flusso, a  $65 \text{ ml}_n/\text{min}$ .

Sotto ogni immagine è indicata la corrente del crogiolo. È possibile seguire due strade di lettura: da sinistra a destra seguendo il flusso, e dall'alto verso il basso seguendo l'aumento della corrente del crogiolo.



Le particelle evaporate a 350 A sembrano avere le stesse dimensioni sia a basso che ad alto flusso, ma la qualità delle immagini non consente di dirlo con

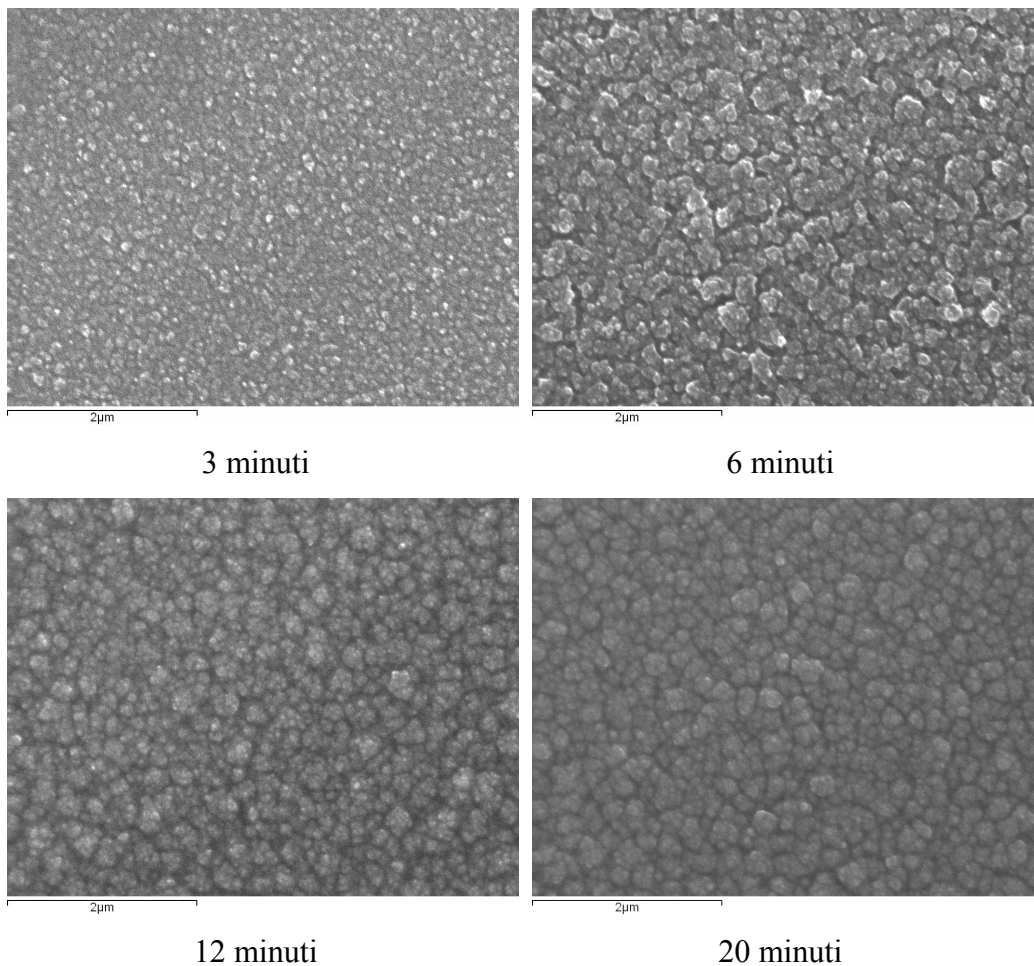
certezza. Nell'ultima immagine, per la corrente a 370 A, le particelle evaporate a basso flusso (a sinistra) sembrano essere più grandi.

Seguendo la linea di lettura verticale, è facile osservare come le dimensioni medie delle nanoparticelle e dei loro agglomerati aumentino al crescere del valore della corrente di evaporazione.

#### *Durata evaporazione*

Parametri fissi:  $P_{\text{He}} = 2$  torr;  $\Phi_{\text{He}} = 65$  ml<sub>n</sub>/min;  $I_{\text{Ti}} = 360$  A; Sub = wafer di Si  
 $O_2 = 0.5$  Torr.

La durata dell'evaporazione è indicata nella parte bassa di ogni figura.

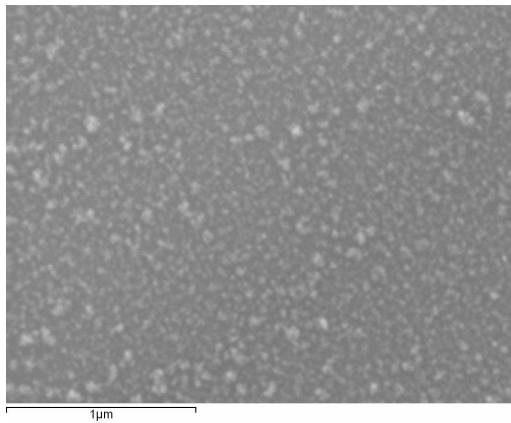


È evidente come la dimensione delle nanoparticelle e dei loro agglomerati tende a crescere con l'aumentare della durata dell'evaporazione.

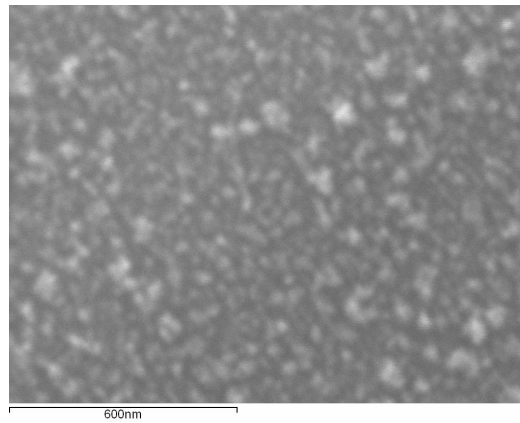
*Annealing*

Parametri fissi:  $P_{He} = 2$  torr;  $\Phi_{He} = 65$  ml<sub>n</sub>/min;  $I_{Ti} = 360$  A;  $\Delta t = 2$  min; Sub = wafer di Si, e vetro con layer di ITO;  $O_2 = 30$  torr;

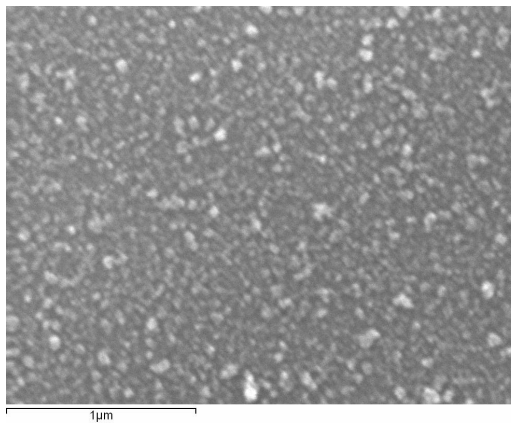
Vengono presentati sia i campioni *as deposited* che i campioni cotti in forno in aria per 2 ore. In basso ad ogni figura è indicato l'eventuale trattamento con la temperatura.



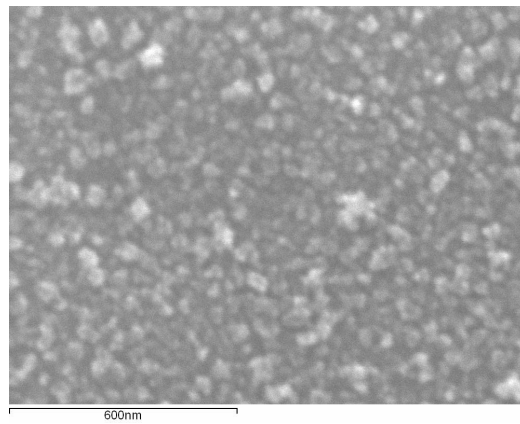
Wafer Si *as deposited* 40.000X



Wafer Si *as deposited* 80.000X

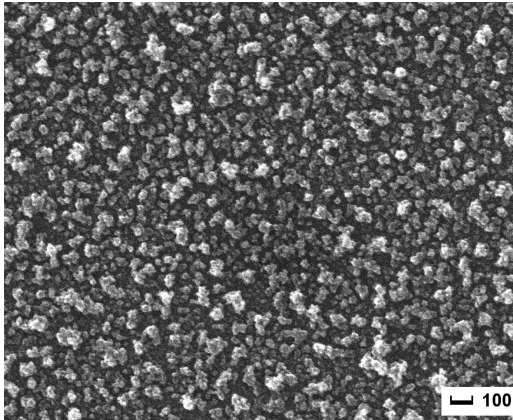


Wafer Si 400° C 40.000X

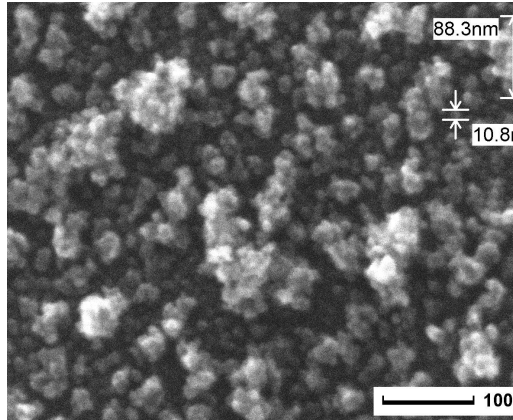


Wafer Si 400° C 80.000X

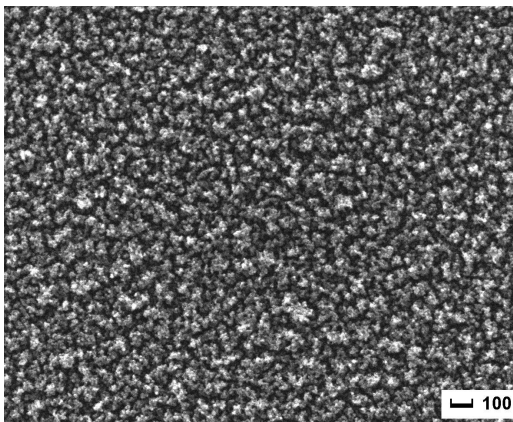




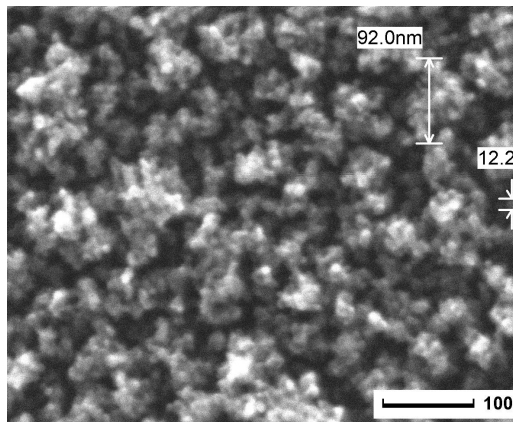
ITO *as deposited* 50.000X



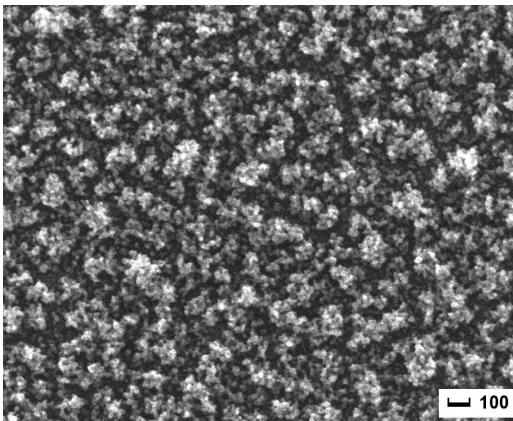
ITO *as deposited* 200.000X



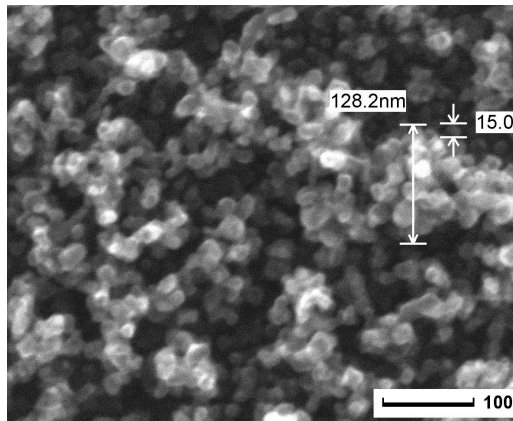
ITO 400° C 50.000X



ITO 400° C 200.000X



ITO 600° C 50.000X



ITO 600° C 200.000X

Si può notare un aumento delle dimensioni degli agglomerati di particelle a seguito dei trattamenti termici, e l'aumento delle dimensioni medie cresce con la temperatura.



## Capitolo 5

### Misure di fotocorrente

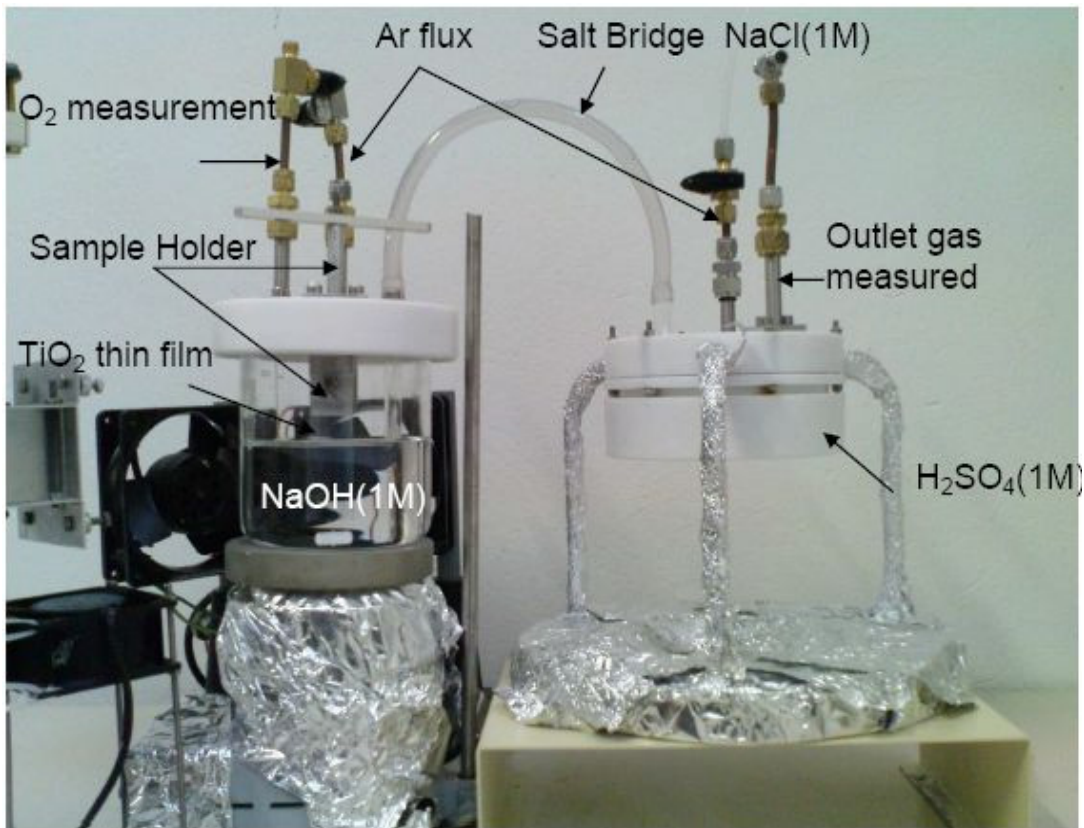
#### 5.1 Procedura di analisi

Prima di misurare l'attività fotocatalitica dei campioni di nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ , è necessario condurre delle misure di fotocorrente in una cella foto-elettrochimica.

La PEC (*photo-electrochemical cell*) consiste di un foto-anodo di  $\text{TiO}_2$ , una maglia di Pt come catodo, allo scopo di generare un bias chimico vengono impiegate due camere contenenti due diversi elettroliti con valori di pH differenti. Il foto-anodo di  $\text{TiO}_2$  è posto a contatto con una soluzione di NaOH (1M), mentre il catodo viene immerso in una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M), questo garantisce un'alta differenza di pH ( $\Delta\text{pH} = 14$ ), che dovrebbe costituire la driving force necessaria al trasferimento degli elettroni dal  $\text{TiO}_2$  al Pt. Per consentire il passaggio degli ioni tra le due camere viene impiegato un ponte salino contenente NaCl (1M).

La cella in cui è stata condotta la misura è mostrata in Figura 5.1.

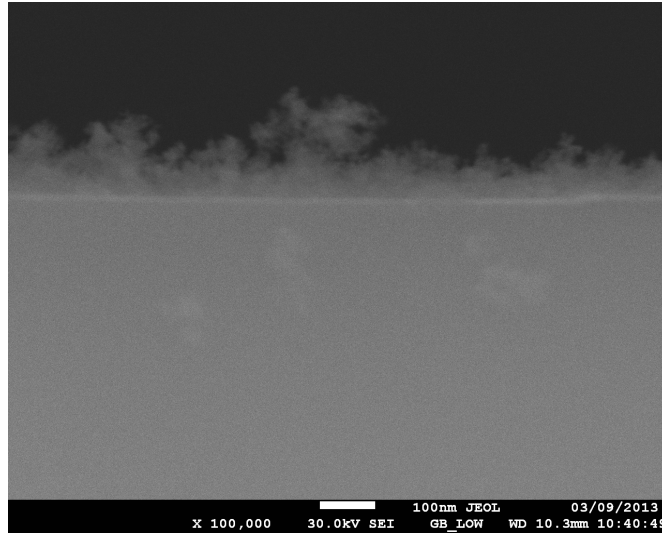
I campioni, durante il regime di luce, vengono irradiati con una lampada alogena al tungsteno (250 W) che emette principalmente nel visibile, con una piccola porzione di luce UV (0.5%). In questo modo si misura sia l'open-circuit photovoltage ( $V_{oc}$ ) che la fotocorrente.



**Figura 5.1:** Rappresentazione della cella foto-elettrolitica [20].

Per sopprimere la ricombinazione dei portatori di carica, si cerca di rimuovere immediatamente il fotoelettrone dalla zona di generazione, prima che possa ricombinarsi con le lacune attraverso processi radiativi o non radiativi. Questa rapida separazione può essere ottenuta usando dei semiconduttori accoppiati con i livelli di energia di conduzione appropriati. In questo caso si è impiegato il sistema accoppiato ITO/TiO<sub>2</sub>. L'ITO ha due fondamentali proprietà, possiede un'elevata conducibilità elettrica e trasparenza ottica. La prima facilita la separazione delle coppie elettroni-lacune fotogenerate, preservando le fotocorrenti degli elettrodi, la seconda garantisce che i fotoni possano raggiungere direttamente le nanoparticelle. La soglia della banda di conduzione dell'ITO (~ -4.5 eV) è più bassa rispetto a quella del TiO<sub>2</sub> (-4.0 eV) il che favorisce l'iniezione degli elettroni dal primo all'ultimo. Una volta che gli elettroni vengono iniettati dal TiO<sub>2</sub> all'ITO, la

probabilità che vengano trasferiti indietro è molto bassa, per cui gli elettroni e le lacune vengono separati definitivamente. Perché l'efficienza sia buona l'ITO deve trovarsi vicino alla regione di generazione dell'elettrone.



*Figura 5.2: Immagine SEM cross-section in cui è visibile lo strato di nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  e il layer di ITO (linea chiara) su vetro.*

Nella Figura 5.2 viene mostrata l'immagine SEM in cross-section di uno dei campioni, ottenuta in modalità BSE ossia con gli elettroni retrodiffusi.

Come già detto in precedenza la decomposizione elettrochimica dell'acqua è possibile quando la forza elettromotiva della cella è uguale o superiore a 1.23 V. L'elettrolisi richiede solitamente  $\sim 1.5$  V per superare l'impedenza della PEC.

## 5.2 Dati di fotocorrente

I campioni sottoposti alle misure di fotocorrente sono riportati in tabella I, dove vengono elencati sia parametri di sintesi, che il tipo di trattamento termico a cui sono stati sottoposti.

La dicitura “spesso” e “sottile” utilizzata per i substrati di ITO sta ad indicare lo spessore del vetro su cui è stato depositato il layer di indium tin oxide. Per brevità in seguito si riporterà il nome del campione con l’etichettatura *spe* o *sot*, proprio per distinguere i due tipi di substrato.

**Tabella I**

CAMPIONE	PRESSIONE	FLUSSO (ml <sub>v</sub> /min)	CORRENTE (A)	DURATA EVAPORAZ	SUBSTR.	INTROD. O <sub>2</sub>	ANNEALING
Ti_42	2Torr He	65	362	3 min	ITO sottile	30 Torr	400° C per 2h
Ti_43	2Torr He	65	362	3 min	ITO spesso	30 Torr	600° C per 2h
Ti_44	2Torr He	65	360	2.5 min	ITO spesso ITO sottile	30 Torr	<i>Nessuno</i>

Durante le misure è stata riscontrata un’inadeguatezza dei campioni sintetizzati per questo tipo di analisi. Il primo campione analizzato è stato il Ti\_44\_sot, per il quale non è stato possibile registrare nessun valore significativo in quanto il layer di ITO è entrato in contatto direttamente con la soluzione, vanificando così la misura.

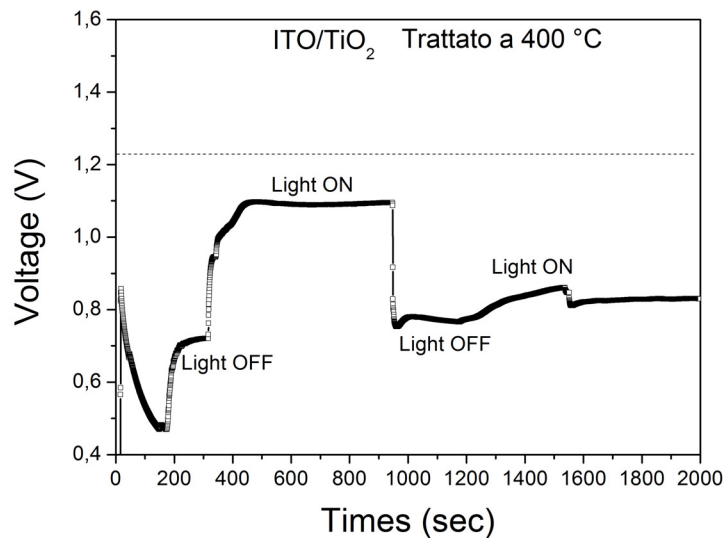
La metodica di sintesi dei campioni in esame limita la possibilità di fare delle misure di fotocorrente, perché il layer di ITO conduttivo non viene del tutto rivestito dalle particelle di TiO<sub>2</sub> e nel momento in cui il campione viene immerso nella soluzione acquosa entra in diretto contatto con l'elettrolita. Diventa quindi fondamentale isolare l'ITO.

Dalle immagini SEM si è potuto appurare però che le particelle di TiO<sub>2</sub> sono uniformemente distribuite sul substrato di ITO, per cui le uniche parti scoperte devono essere quelle ai bordi del campione. Per risolvere questo problema si è deciso di utilizzare uno spray isolante, Anticorona Winner AC 040. Questo rilascia

una pellicola trasparente in grado di aderire su qualsiasi superficie. Si è dunque deciso di immergere il campione per tre lati in questa sostanza, per un'altezza di pochi mm, in modo da isolare sì l'ITO ma non coprire totalmente lo strato di particelle depositate.

Il quarto lato in cui l'ITO è rimasto volutamente scoperto è stato rivestito di pasta d'argento. Il campione è stato dunque montato, proprio da questo lato, sull'holder, un morsetto che aggancia il lato metallizzato.

Il secondo campione analizzato è stato il Ti\_42\_sot. L'open-circuit Voltage è stato misurato in regime di luce OFF/ON (figura 5.3).



**Figura 5.3:** Open-circuit Voltage misurato in regime di luce OFF/ON, campione Ti\_42\_sot.

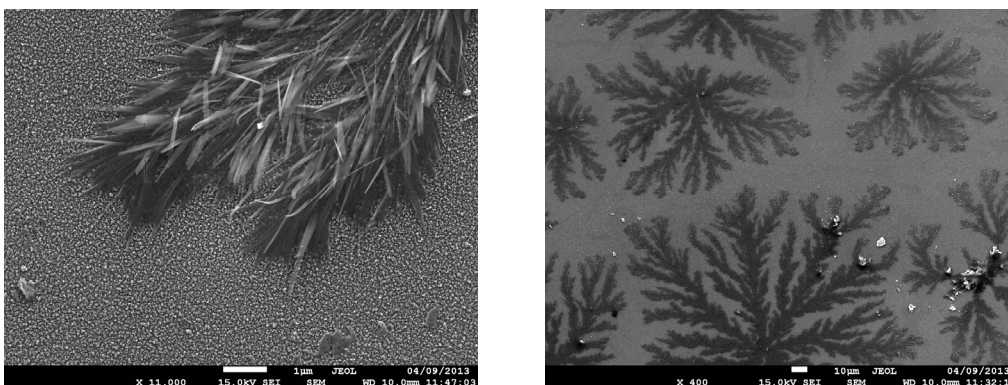
Il campione ha mostrato un andamento soddisfacente durante il primo ciclo di buio/luce, anche se non si raggiunge il valore di tensione richiesto perché possa

avvenire lo splitting dell'acqua, ossia i 1.23 V (indicato in figura 5.3 con la linea tratteggiata). Si raggiunge il valore massimo di 1.09 V.

Il regime light OFF produce un calo della tensione a circa il valore iniziale. La riesposizione alla luce però non provoca più un aumento della tensione al livello precedente, si ferma a circa 0.8 V. Non è stato dunque possibile misurare l'attività fotocatalitica del campione.

Se ne deduce che lo strato di particelle che ricopre il substrato può essersi corroso a contatto con la soluzione. Rimane il dubbio che la sostanza isolante abbia reagito con la soluzione elettrolitica coprendo l'intero campione. Le analisi SEM effettuate in seguito per appurare cosa sia successo hanno rivelato la presenza di cristalli di sodio sulla superficie (informazione ottenuta dalla microanalisi), ma non è chiaro se lo strato di particelle sia stato effettivamente corrosivo.

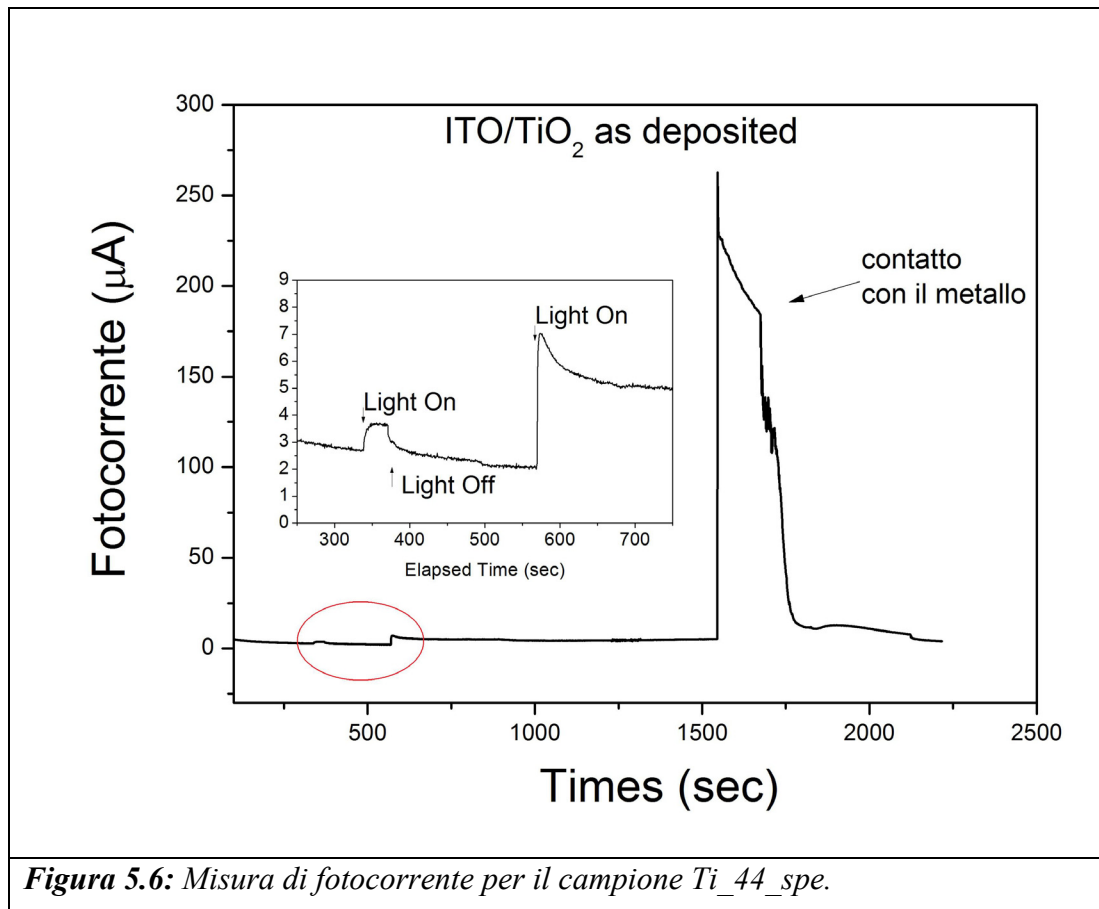
Dall'immagine SEM (figura 5.4) si notano delle strutture dendritiche che vanno a ricoprire in parte le nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 5.4:** Immagini SEM del campione *Ti\_42\_sot* dopo che è stato testato all'interno della PEC.

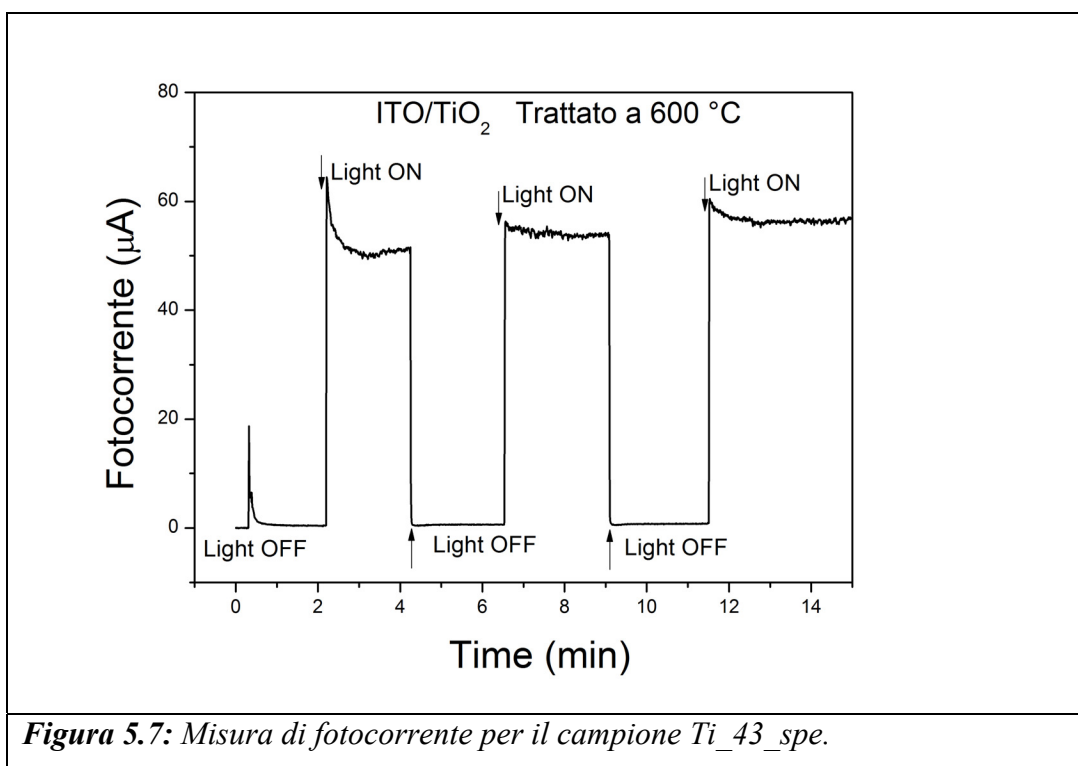
Per il campione Ti\_44\_spe si sono registrati valori di  $V_{co}$  poco significativi: 0.72 V in regime di buio; e 0.93 V in regime di luce. Valori non sufficienti per ottenere l'elettrolisi.

In figura 5.6 viene riportata la misura di fotocorrente, nell'inset è mostrato il dettaglio della regione cerchiata. Si può notare che i valori di fotocorrente dovuti alle particelle di  $TiO_2$  sono piuttosto bassi: raggiungono i 3.6  $\mu A$  nel primo ciclo di luce OFF/ON; e i 5  $\mu A$  nel secondo. Il brusco aumento di fotocorrente, che ha raggiunto i 200  $\mu A$  è stato causato dal fatto che la soluzione elettrolitica è entrata in contatto con il metallo.



**Figura 5.6:** Misura di fotocorrente per il campione Ti\_44\_spe.

Per il campione Ti\_43\_spe si sono registrati i seguenti valori di fotocorrente: 0.4  $\mu\text{A}$  in regime di buio e 50  $\mu\text{A}$  con la luce. A differenza degli altri campioni che hanno evidenziato non solo scarse prestazioni ma anche un rapido degrado, in questo caso si sono raggiunti valori di corrente un po' più significativi, seppur ancora insufficienti, e una riproducibilità della misura per alcuni cicli, anche se questi sono stati di breve durata, non più di 5 minuti l'uno.



### 5.3 Conclusioni

Al di là dei problemi di carattere pratico incontrati durante le misure, si può constatare che le prestazioni raggiunte dai campioni sono ben lontane da quelle necessarie per ottenere la scissione dell'acqua, in regime di luce la  $V_{oc}$  non ha superato i 1.09 V. L'unico catalizzatore particolarmente attivo è il Ti<sub>43</sub> che era stato trattato a 600° C.



## Capitolo 6

### Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro era la crescita di film nano particellari mediante la tecnica di condensazione in gas inerte con flusso dinamico. Sono state prodotte nanoparticelle di ossido di titanio depositate su vari substrati o raccolte sotto forma di nano-polveri. Grazie alla versatilità della modalità di raccolta è stato possibile sottoporre i campioni a trattamenti termici e condurre sia analisi strutturali che di tipo funzionale.

Per ottenere  $\text{TiO}_2$  nanocristallino il titanio metallico è stato evaporato da un crogiolo (vaschetta di tungsteno) riscaldato per effetto Joule, in presenza di una pressione di 2 Torr di gas inerte (He). Il materiale emesso nel gas a bassa densità, trovandosi in condizione di sovrassaturazione, condensa.

Si sono adottate varie procedure per inserire l'ossigeno: in alcuni casi sono stati inseriti in camera 0.5 torr di  $\text{O}_2$ ; in altri casi si è ricorsi a un'operazione di ossidazione violenta e incontrollata con lo sviluppo di bagliori e la trasformazione completa delle polveri. Tali trasformazioni sono state evidenziate dal cambiamento di colorazione delle polveri che sono passate dal nerofumo al grigio scuro, e sono state confermate dalle analisi strutturali effettuate in seguito.

Sia la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS), che la

diffrazione di raggi X (XRD) hanno confermato la formazione di ossidi.

Gli spettri XANES, le funzioni EXAFS ( $\chi(k)$  e  $\chi(R)$ ), consentono di escludere che si siano formate nanoparticelle con struttura core-shell, con una parte centrale di titanio metallico e un rivestimento esterno di ossido. Si tratta infatti di ossidi, seppur disordinati, eccezione fatta per alcuni campioni (vedi il Ti\_3) che presentano delle forti analogie con l'ossido di riferimento in fase rutilo.

I campioni analizzati con la spettroscopia di assorbimento non sono stati però sottoposti a trattamenti in temperatura, quindi se si considera il solo processo di ossidazione in camera di evaporazione ci si può ritenere soddisfatti del risultato ottenuto.

I profili di diffrazione confermano che con i parametri di sintesi impiegati si ottiene facilmente ossido di titanio. I successivi trattamenti termici a varie temperature consentono di formare strutture cristalline che possono essere associate alle fasi di riferimento anatasio, brookite e rutilo.

Gli spettri XANES e i profili di diffrazione dei campioni sintetizzati sono in buon accordo con quanto riportato in letteratura.

Per quanto riguarda gli spettri XANES degli ossidi più disordinati, questi hanno una forte somiglianza con lo spettro XANES di  $\text{TiO}_2$  amorfo riportato da Zhang, Chen e Banfield [21]. Lo spettro riportato nel loro lavoro presenta delle caratteristiche molto simili a quelle dei nostri campioni più disordinati, nelle zone sia del pre-soglia che del post-soglia, la quale presenta oscillazioni fortemente smorzate.

Per quanto riguarda lo studio sulle trasformazioni di fase in seguito a trattamenti a diverse temperature, anche in questo caso si trova un buon accordo con la letteratura. Infatti, i profili XRD dei campioni presentati in questo lavoro mostrano un'abbondanza di rutilo a  $400^\circ\text{C}$ , un aumento dell'anatasio a  $500^\circ\text{C}$ , e infine un nuovo aumento della fase rutilo a  $600^\circ\text{C}$ . A prima vista questo risultato sembra in disaccordo con quanto riportato in letteratura; tuttavia, si può spiegare se si considera che a  $400^\circ\text{C}$  ci sia ancora una frazione significativa di fase amorfa, che a  $500^\circ\text{C}$  cristallizza in anatasio e a temperature superiori inizia a trasformarsi in rutilo. A tali temperature infatti,

aumenta la dimensione media delle nanoparticelle, come evidenziato da alcune osservazioni SEM, e la fase anatasio diviene termodinamicamente instabile come dimostrato dal calcolo della sua energia libera di superficie e di volume.

Il fatto che non vi sia traccia di titanio metallico può essere attribuito alla forte reattività delle nanoparticelle quando vengono esposte all'ossigeno o all'aria in generale, per via dell'elevato rapporto superficie/volume. La tecnica dell'IGC consente di ottenere particelle singole dell'ordine della decina di nanometri, mentre lo spessore tipico dello strato di ossido che si forma in superficie è generalmente di 5 nm, portando quindi alla loro completa ossidazione.

Grazie all'ausilio delle analisi morfologiche effettuate con il SEM è stato possibile stabilire i parametri ideali per la crescita del film nano particellare: flusso di gas inerte e corrente di evaporazione, per ottenere particelle di piccole dimensioni.

Evaporando ad alto flusso e a basse correnti le dimensioni medie degli agglomerati di particelle sono dell'ordine di qualche decina di nanometri.

Un flusso di gas elevato impedisce alle particelle che si condensano di sostare a lungo sopra la sorgente e quindi di accumulare troppo materiale. Stesso discorso vale per la corrente, con valori più bassi di corrente la quantità di materiale evaporato è minore, quindi la particella embrionale è limitata nella sua crescita.

Il lavoro di tesi era finalizzato ad ottenere un materiale idoneo per la produzione di idrogeno tramite la foto-elettrolisi, e per questa ragione, sono state condotte delle misure di fotocorrente, presso i laboratori di Fisica dei Materiali dell'Università di Trento. Le analisi svolte hanno evidenziato che le prestazioni raggiunte dai campioni sono ben lontane da quelle necessarie per ottenere la scissione dell'acqua. L'unico catalizzatore particolarmente attivo è stato quello trattato a 600° C, ossia quello contenente una coesistenza delle fasi anatasio e rutilo. Ciò confermerebbe quanto riportato in letteratura, secondo cui l'efficienza maggiore, nei processi di fotocatalisi, la si raggiunge con materiali in cui si ha la coesistenza delle due fasi sopra citate.

Lo sviluppo futuro di questo studio può essere quello di cercare di ottenere dei film nanoparticellari più resistenti, soprattutto in vista delle condizioni in cui dovranno operare per i processi di catalisi. Una soluzione potrebbe essere quella di evaporare titanio in alto vuoto, e depositare sul film ottenuto le nanoparticelle in flusso. A questo punto sarebbe utile sviluppare anche una nuova procedura per l'ossidazione, introducendo un cannone ionico, che consentirebbe di generare un flusso di ossigeno direzionato direttamente sul punto di raccolta delle particelle in modo che non possa reagire con la sorgente. Unica limitazione sarebbero gli elevati costi dello strumento.

## Bibliografia

- [1] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas C.C. Sorrell, *Photo-electrochemical properties of the TiO<sub>2</sub>-Pt system in aqueous solutions*, Int. J. Hydrogen Energy **27** (2002) 19-26.
- [2] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas C.C. Sorrell, *Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*, Int. J. Hydrogen Energy **27** (2002) 991-1022.
- [3] Fujishima A, Honda K., *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, Nature **37** (1972); 238.
- [4] Santini A. *Synthesis and characterization of nanostructures for catalysis*. PhD thesis, University of Trento, (2012).
- [5] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein, P. Marquardt, *Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?*, Physics Letters, **102A**, (1984) 365.
- [6] C. G. Granqvist and R. A. Buhrmann, *Ultrafine metal particles*, J. Appl. Phys. **47**, 2220 (1976).
- [7] R.C. Flagan, M.M. Lunden, *Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase*, Materials Science and Engineering **A204** (1995) 113-124.
- [8] M Landmann, E Rauls and W G Schmidt, *The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>*, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 195503 (6pp).
- [9] Jochen Winkler, *Titanium Dioxide*, Vincentz (2003).
- [10] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces*, Phys. Rev. B **63**, 155409-1 (2001).
- [11] H. Zhang, J. F. Banfield, *Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania*, J. Mater. Chem., **8**(9), (1998) 2073–2076.

- [12] R. D. Shannon, J. A. Pask, *Topotaxy in the anatase-rutile transformation*, The American Mineralogist, **49**, November-December, 1994.
- [13] H. Zhang, J. F. Banfield, *Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*, J. Phys. Chem. B **104**, (2000) 3481-3487.
- [14] A. A. Gibb J. F. Banfield, *Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>*, American Mineralogist, Volume **82**, (1997) 717–728.
- [15] Z. Y. Wu G. Ouvrard, P. Gressier, C. R. Natoli, *Ti and O K edges for titanium oxides by multiple scattering calculations: Comparison to XAS and EELS spectra*, Phys. Rev. B, **55**, 16 10382- 10391 (1997).
- [16] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Brems, *Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization*, John Wiley & Son (2001).
- [17] P. I. Gouma, M. J. Mills, *Anatase-to-Rutile Transformation in Titania Powders*, J. Am. Ceram. Soc., **84** [3] 619–22 (2001).
- [18] Z. Ding, H. Liu, *Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders*, J. of Mat Science letters **15** (1996) 1789-1791.
- [19] S. Amelinckx, Dirk Van Dyck, J. Van Landuyt, Gustaaf Van Tendeloo, *Handbook of Microscopy Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry*, Wiley, (2008).
- [20] Rupali S. Dohlam *Development of Solar Sensitive Thin Film for Water Splitting and Water Heating using Solar Concentrator*, 2010.
- [21] H. Zhang, B. Chen, J. F. Banfield, *Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO<sub>2</sub>*, Phys. Rev. B **78**, 214106 (2008).