

**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

Sede amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari

Indirizzo in Scienze Chimiche

Ciclo XXII

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI COMPOSITI C/TiO₂ PER LO
SVILUPPO DI MATERIALI FOTOATTIVI NANOSTRUTTURATI**

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Maurizio Casarin

Supervisore: Ch.mo Prof. Eugenio Tondello

Dottorando: Simone Battiston

Gennaio 2010

Abstract

Titanium oxide has been widely studied for its potential application in many scientific and technological fields. In particular, its photoelectrochemical properties are of great interest for possible applications in the conversion of solar energy into electricity, hydrogen production by water photosplitting and photocatalytic degradation of recalcitrant organic and inorganic pollutants (O'Regan and Grätzel 1991; Linsebigler, Lu et al. 1995; Mills and Le Hunte 1997; Grätzel 2001; Carp, Huisman et al. 2004; Mor, Varghese et al. 2006; Aprile, Corma et al. 2008; Varghese, Paulose et al. 2009).

During the three years of the Ph.D. School in Molecular Sciences, the experimental work, performed at the Institute for Energetics and Interphases (IENI) of the Italian National Research Council (CNR) of Padua (Italy) (under supervision of Dr Monica Fabrizio), was focused on the study and optimization of vapor deposition techniques, physical vapor deposition (PVD) e chemical vapor deposition (CVD), of titanium oxide-based nanostructured materials for photocatalytic applications and their chemical-physical, morphological and functional characterizations.

The PVD magnetron sputtering instrumentation (located at IENI-CNR laboratories) was adapted for ceramic thin film deposition, varying the geometrical and mechanical configuration. Therefore, the optimal synthesis conditions of photocatalytic titanium oxide thin films were identified by tuning the main process parameters: power supply (DC or RF), deposition time, substrate heating and motion, target-substrate distance, total pressure, inlet gas partial pressure.

In order to improve the photocatalytic efficiency of titanium oxide thin films, several nitrogen doping attempts were carried out. Such kind of doping, indeed, was reported in literature as the most efficient way to reduce the titanium oxide band gap thus permitting the absorption of a larger solar spectrum fraction maintaining its photochemical stability (Asahi, Morikawa et al. 2001; Kitano, Funatsu et al. 2006; Asahi and Morikawa 2007).

A large part of the experimental work was addressed towards the development and setting up of an apparatus for the photoinduced current measurement in titanium oxide electrodes under UV irradiation.

The thin film deposition process studies performed on several planar substrates, such as soda-lime glass, ITO or fused quartz, the optimization of the process parameters and the

knowledge of the titanium oxide-based system behavior permitted to figure out and develop new materials with improved photocatalytic efficiency.

In particular, hybrid nanocomposites employing single wall carbon nanohorns (SWCNHs) as substrate for titanium oxide deposition were developed.

In recent years, many published papers aimed to improve the titanium oxide photocatalytic behavior with mesoporous carbon-based hybrid nanocomposites (Orlanducci, Sessa et al. 2006; Liu and Zeng 2008; Wang, Ji et al. 2008; Yu, Quan et al. 2008).

As a potential titanium oxide support, SWCNHs are very interesting nanostructures in virtue of their electronic properties, morphological features and high production yield (Kasuya, Yudasaka et al. 2002; Gattia, Vittori Antisari et al. 2007). Part of the great family of carbon nanotubes, they consist of a single layer of a graphene sheet wrapped into an irregular cone-shaped tubule with a variable diameter of generally few nanometers and a length of about ten nanometers (Iijima, Yudasaka et al. 1999; Murata, Kaneko et al. 2000). Depending on synthesis parameters, the SWCNHs assemble together in three types of spherical aggregates with diameters in the order of hundred nanometers (Yudasaka, Iijima et al. 2008). The photocatalytic efficiency improvement of titanium oxide in the hybrid material SWCNHs/TiO₂ is due to the mesoporous morphology with high surface area (over than 300 m²g⁻¹) of such carbon nanostructure aggregates and to the formation of the heterojunction with the oxide, which can reduce the electron-hole recombination process and therefore the overall efficiency of photocatalytic process (Cioffi, Campidelli et al. 2007; Petsalakis, Pagona et al. 2007).

An important result obtained during the Ph.D. activity was the synthesis, through magnetron sputtering, of a novel nanostructured morphology of titanium oxide named "*strelitzia-like titanium oxide*" induced by the SWCNHs employed as substrates (Battiston, Bolzan et al. 2009).

Therefore, the experimental activity was focused on the comprehension and optimization of nucleation and growth of this novel titanium oxide architecture. Moreover, in collaboration with the Institute of Inorganic Chemistry and Surfaces (ICIS) of the Italian National Research Council (CNR) of Padua (Italy), the TiO₂ metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) was performed (Battiston, Bolzan et al. 2009) obtaining the SWCNH coating with different morphologic features with respect to the PVD synthesized morphologies. The characterization the hybrid nanocomposite obtained via MOCVD, that showed a

homogeneous covering of SWCNH grains, suggested its employment as substrate for *the* magnetron sputtering deposition thus maximizing the *strelitzia-like titanium oxide* structure nucleation on all SWCNH aggregates. The broad nucleation of such novel nanostructures permitted to perform a deeper structural and functional characterization which finally showed that *strelitzia-like* nanocomposites have higher photocatalytic performances compared to the other kinds of titanium oxide samples investigated.

The characterizations of thin films and hybrid nanocomposites were carried out in close cooperation with Padua University (Italy), IENI-CNR, ICIS-CNR, ITC-CNR (Construction Technologies Institute in Milan, Italy), Turin University (Italy) and Piezotech Japan Ltd (spin off of Research Institute for Nanoscience Kyoto, Japan), where a three month stage was performed with a fellowship of Italian Interuniversity Consortium on Materials Science and Technology.

The structural, compositional, morphological and functional analyses were performed respectively by XRD, Raman spectroscopy, ICP-MS, SIMS, XPS, Cathodoluminescence, SEM, TEM, AFM, mechanical profiler, photocurrent measurements and photocatalytic degradation of phenol under UV irradiation.

Sommario

L'ossido di titanio è considerato un eccellente materiale fotocatalizzatore grazie alla sua elevata efficienza, alla stabilità fotochimica, all'atossicità e al basso costo. Grazie a queste proprietà, i materiali nanostrutturati di ossido di titanio sono largamente studiati e impiegati in diversi settori tecnologici quali quelli della fotocatalisi, della degradazione fotocatalitica di composti organici ed inorganici, della sensoristica e della conversione dell'energia solare in elettricità (O'Regan and Grätzel 1991; Linsebigler, Lu et al. 1995; Mills and Le Hunte 1997; Grätzel 2001; Carp, Huisman et al. 2004; Mor, Varghese et al. 2006; Aprile, Corma et al. 2008; Varghese, Paulose et al. 2009).

Il lavoro svolto nell'arco dei tre anni di attività di ricerca effettuata, nell'ambito della Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari, presso i laboratori dell'Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI) del CNR di Padova (sotto supervisione della Dott.ssa Monica Fabrizio), è stato focalizzato sullo studio e ottimizzazione di tecniche di deposizione da fase vapore, *physical vapor deposition* (PVD) e *chemical vapor deposition* (CVD), e caratterizzazione chimico-fisica, morfologica e funzionale di materiali nanostrutturati a base di ossido di titanio per applicazioni fotocatalitiche.

La strumentazione PVD *magnetron sputtering*, presente presso i laboratori IENI, è stata adattata per la deposizione di film di natura ceramica, intervenendo sulla configurazione geometrica e meccanica dell'apparato. In seguito, è stato possibile individuare le condizioni ottimali di sintesi per la deposizione di film sottili di ossido di titanio efficienti dal punto di vista fotocatalitico, studiando ed agendo sui principali parametri di processo: modalità DC o RF, tempo di deposizione, movimentazione e riscaldamento del substrato, distanza *target-substrato*, pressione totale, pressioni parziali dei gas introdotti in camera e potenza trasferita al plasma.

Al fine di incrementare l'efficienza fotocatalitica dei film sottili, sono stati condotti diversi tentativi di sintesi introducendo azoto come drogante dell'ossido di titanio. Tale drogaggio è riportato in letteratura (Asahi, Morikawa et al. 2001; Kitano, Funatsu et al. 2006; Asahi and Morikawa 2007) come il metodo più idoneo per ridurre l'*energy gap* efficace del materiale, permettendo contemporaneamente l'assorbimento di una frazione più ampia dello spettro solare ed il mantenimento della stabilità fotochimica.

Parte consistente del lavoro sperimentale è stata impiegata, inoltre, per intraprendere lo sviluppo e l'allestimento di un sistema per la misura della corrente fotoindotta, in seguito ad irraggiamento di luce UV-VIS, dell'ossido di titanio.

Lo studio del processo di deposizione su vari tipi di substrati piani (vetro, ITO, silice pura), l'identificazione dei parametri di processo ottimali e la conoscenza acquisita del comportamento di tali sistemi ha permesso, infine, lo sviluppo e la progettazione di nuovi materiali più efficienti dal punto di vista fotocatalitico.

In particolare, sono stati progettati e realizzati nanocompositi ibridi, impiegando *Single Wall Carbon Nanohorn* (SWCNH) come substrati per le deposizioni di ossido di titanio. Negli ultimi anni, infatti, sono stati pubblicati numerosi articoli sulla sintesi di materiali nanocompositi ibridi che impiegano materiali mesoporosi a base di carbonio, con lo scopo di incrementare le proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio (Orlanducci, Sessa et al. 2006; Liu and Zeng 2008; Wang, Ji et al. 2008; Yu, Quan et al. 2008). Con questo scopo, i SWCNH rappresentano un buon candidato grazie alle loro proprietà elettroniche, caratteristiche morfologiche e all'alta resa di produzione (Kasuya, Yudasaka et al. 2002; Gattia, Vittori Antisari et al. 2007). Essi sono costituiti da aggregati, a simmetria sferica e delle dimensioni dell'ordine del centinaio di nanometri, di coni irregolari di grafene a parete singola di qualche nanometro di diametro e qualche decina di nanometri di lunghezza (Iijima, Yudasaka et al. 1999; Murata, Kaneko et al. 2000; Yudasaka, Iijima et al. 2008). L'incremento dell'efficienza fotocatalitica dell'ossido di titanio nel materiale ibrido SWCNH/TiO₂ è giustificato dalla morfologia mesoporosa ad elevata area superficiale di questi aggregati (superiore a 300 m² g⁻¹) e dalla formazione dell'eterogiunzione con l'ossido, che può ridurre sensibilmente la ricombinazione elettrone-lacuna e incrementare, perciò, l'efficienza globale del processo fotocatalitico (Cioffi, Campidelli et al. 2007; Petsalakis, Pagona et al. 2007).

Un importante risultato conseguito nello svolgimento dell'attività di dottorato riguarda l'ottenimento, grazie all'impiego del *magnetron sputtering*, di una nuova singolare morfologia nanostrutturata dell'ossido di titanio, chiamata "*strelitzia-like titanium oxide*", indotta proprio dalla particolare morfologia dei SWCNH impiegati come substrati (Battiston, Bolzan et al. 2009).

La successiva attività sperimentale è stata, quindi, indirizzata alla comprensione e all'ottimizzazione dei meccanismi di nucleazione e crescita di queste innovative strutture nanocomposite ibride SWCNH/TiO₂. A questo proposito, in collaborazione con l'Istituto di

Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS) del CNR di Padova, è stato eseguito un approfondito studio sull'influenza del metodo di deposizione utilizzato su nucleazione e crescita dell'ossido di titanio sui SWCNH, impiegando anche la tecnica *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD) (Battiston, Bolzan et al. 2009), che ha permesso di ottenere morfologie del rivestimento molto differenti da quelle ottenute tramite *magnetron sputtering*. Lo studio e la caratterizzazione del nuovo materiale nanocomposito, ottenuto via MOCVD, ne ha suggerito l'impiego come substrato per la deposizione via *magnetron sputtering* permettendo, infine, di giungere all'ottimizzazione della nucleazione delle strelitzie di ossido di titanio, sfruttando ogni singolo aggregato di SWCNH. Tale risultato ha permesso, inoltre, di eseguire una approfondita caratterizzazione di tipo strutturale e funzionale della nuova morfologia dell'ossido di titanio che, infine, ha dimostrato possedere proprietà fotocatalitiche superiori rispetto a tutti i materiali a base di ossido di titanio con cui è stata comparata.

Le caratterizzazioni dei film sottili e dei nanocompositi ibridi sono state eseguite in stretta collaborazione con diversi gruppi di ricerca appartenenti, oltre che all'Università di Padova e al CNR IENI, anche al CNR-ICIS, al CNR-ITC (Istituto per le Tecnologie delle Costruzioni), l'Università di Torino e *Piezotech Japan Ltd*, *spinoff* del *Research Institute for Nanoscience* con sede a Kyoto (Giappone), presso cui è stato svolto uno stage della durata di tre mesi nell'ambito della convenzione Italia-Giappone a cui prende parte il Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM).

Le analisi effettuate sono state di tipo strutturale (XRD e Spettroscopia Raman), composizionale (ICP-MS, SIMS, XPS, Catodoluminescenza), morfologico (SEM, TEM, AFM e profilometro meccanico) e funzionale (misure di fotocorrente e degradazione fotocatalitica di composti organici).

Indice

Abstract	3
Sommario	7
Indice	11
CAPITOLO 1: l'ossido di titanio e le sue proprietà fotocatalitiche	15
1.1 <i>Introduzione: la catalisi eterogenea</i>	15
1.2 <i>Giunzione Schottky</i>	17
1.3 <i>L'efficienza del processo fotocatalitico</i>	19
1.4 <i>Ossido di titanio come materiale fotocatalizzatore</i>	19
1.5 <i>Incremento dell'efficienza fotocatalitica dell'ossido di titanio</i>	24
1.6 <i>Le applicazioni fotocatalitiche dell'ossido di titanio</i>	29
1.6.1 <i>Sintesi fotocatalitica e degradazione chimica</i>	30
1.6.2 <i>Applicazioni mediche: trattamenti di sterilizzazione ed anti-tumorali</i>	32
1.6.3 <i>Conversione dell'energia solare in energia elettrica o chimica</i>	33
1.7 <i>Metodi di preparazione dell'ossido di titanio</i>	35
CAPITOLO 2: tecniche di sintesi fisica e chimica da fase vapore	41
2.1 <i>La tecnica PVD magnetron sputtering</i>	41
2.1.1 <i>Il plasma</i>	44
2.1.2 <i>La scarica a bagliore</i>	46
2.1.3 <i>La resa di sputtering</i>	47
2.1.4 <i>Modelli di struttura a zona per rivestimenti ottenuti via deposizione per sputtering</i>	47
2.1.5 <i>Processo di sputtering in modalità di corrente continua (DC)</i>	50
2.1.6 <i>Processo di sputtering in modalità di radio frequenza (RF)</i>	51
2.1.7 <i>Rete di sintonia</i>	53
2.1.8 <i>La configurazione magnetron sputtering</i>	54
2.1.9 <i>Caratteristiche del campo magnetico</i>	55
2.1.10 <i>Proprietà del plasma in un dispositivo magnetron</i>	57
2.2 <i>Descrizione dell'apparato di deposizione magnetron sputtering</i>	59
2.3 <i>La tecnica chemical vapor deposition (CVD)</i>	64
2.3.1 <i>Reattori e varianti del CVD</i>	65
2.3.2 <i>Cenni di fluidodinamica</i>	69

2.3.3 Lo strato limite.....	70
2.3.4 Termodinamica e cinetica del processo CVD.....	72
2.3.5 La microstruttura dei film depositati.....	80
2.3.6 La scelta del precursore.....	83
2.4 Descrizione dell'apparato MOCVD.....	84
2.4.1 Parte a monte del reattore.....	85
2.4.2 Il forno ed il reattore.....	85
2.4.3 Parte a valle del forno.....	85
2.4.4 Studi cinetici sulla deposizione in reattore a pareti calde.....	86
2.5 Il precursore utilizzato.....	87
2.6 La scelta del substrato.....	88
2.7 Proprietà dei film sottili.....	88
CAPITOLO 3: Sintesi e caratterizzazione di film sottili nanostrutturati di ossido di titanio via PVD magnetron	
Sputtering.....	91
3.1 Deposizioni e caratterizzazioni preliminari di film sottili nanostrutturati ossido di titanio.....	91
3.1.1 Caratterizzazione funzionale: prove di fotodegradazione di BTEX.....	99
3.1.2 Drogaggio con azoto dell'ossido di titanio.....	101
3.1.3 Caratterizzazione funzionale: misure di foto corrente.....	104
3.1.4 Criticità riscontrate nelle prove di caratterizzazione fotoelettrochimica.....	112
3.2 Sintesi e caratterizzazione sistematica di film sottili nanostrutturati di ossido di titanio.....	114
3.2.1 Analisi di diffrazione di raggi X (XRD).....	115
3.2.3 Analisi di spettroscopia Raman.....	119
3.2.4 Analisi morfologica: microscopia a forza atomica (AFM) ed elettronica a scansione (SEM).....	122
3.2.5 Analisi di catodoluminescenza.....	123
3.3 Valutazione della foto attività dei campioni: degradazione fotocatalitica del fenolo.....	130
CAPITOLO 4: preparazione e caratterizzazione di compositi C/TiO₂ per lo sviluppo di materiali fotoattivi nanostrutturati.....	
4.1 Introduzione.....	135
4.2 I Single Wall Carbon Nanohorn (SWCNH).....	136
4.3 Caratterizzazione dei SWCNH.....	138
4.4 Un nuovo nanocomposito ibrido: Strelitzie di ossido di titanio.....	142
4.5 Ricoprimento dei SWCNH con ossido di titanio via metal-organic chemical vapor deposition.....	148

4.6 Ottimizzazione del processo di nucleazione e crescita di strelitzie di ossido di titanio.....	154
4.7 Caratterizzazione strutturale e funzionale delle strelitzie di ossido di titanio	157
CAPITOLO 5: tecniche di caratterizzazione impiegate	165
5.1 AFM - Microscopio a forza atomica.....	165
5.2 CL - Catodoluminescenza.....	168
5.3 CV - Voltammetria ciclica	171
5.4 ICP MS - Spettrometria di massa al plasma.....	173
5.5 Profilometro meccanico.....	174
5.6 Prove di degradazione fotocatalitica del fenolo.....	175
5.7 SEM - Microscopio elettronico a scansione	176
5.8 SIMS - Spettrometria di massa ad ioni secondari	180
5.9 Spettroscopia Raman	182
5.10 TEM – microscopio elettronico a trasmissione.....	184
5.11 TGA/DSC – Termogravimetria	186
5.12 XPS – Spettroscopia fotoelettronica a raggi X.....	187
5.13 XRD – Diffrazione di raggi X.....	191
CAPITOLO 6: conclusioni	195
Appendice: articoli pubblicati.....	197
Riferimenti	221
Ringraziamenti	239

CAPITOLO 1: l'ossido di titanio e le sue proprietà fotocatalitiche

1.1 Introduzione: la catalisi eterogenea

Per fotocatalisi eterogenea s'intende il fenomeno di catalisi di una reazione chimica, che avviene in fase liquida o gassosa, da parte di un materiale catalizzatore solido attivato da radiazione luminosa (nel visibile o nel vicino ultravioletto).

I materiali che attivano questo tipo di catalisi sono semiconduttori (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , ecc...) in cui, a seguito di esposizione alla radiazione luminosa (UV-VIS), si generano coppie elettrone-lacuna che, in particolari condizioni, possono dar luogo a reazioni di ossido-riduzione con specie e composti adsorbiti sulla superficie del materiale.

In figura 1.1 è possibile osservare una schematizzazione del processo di fotocatalisi nella particella di semiconduttore: un elettrone, eccitato da un'opportuna radiazione luminosa, passa dalla banda di valenza a quella di conduzione lasciando al proprio posto una lacuna. Il tempo di vita medio della coppia è stimato sull'ordine del centinaio di nanosecondi (Grätzel 1983); in questo periodo di tempo l'elettrone e la lacuna possono ridurre, od ossidare, le specie chimiche adsorbite sulla superficie sul materiale fotocatalitico.

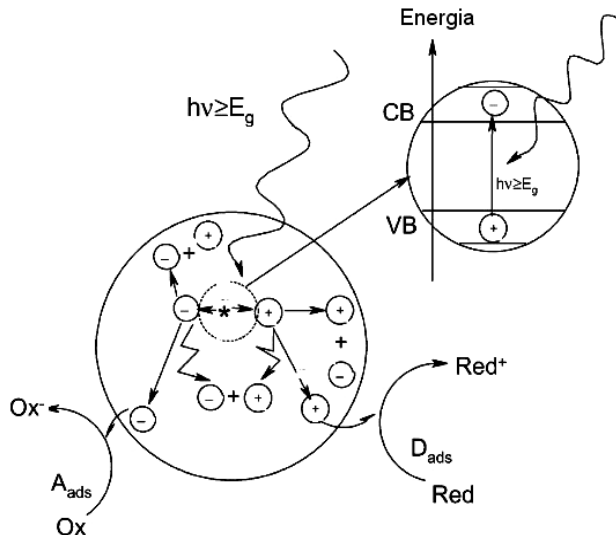


Figura 1.1: processo fotocatalitico; immagine adattata da (Mills and Le Hunte 1997).

Le lacune possono ossidare le molecole donatrici (per esempio sostanze organiche) o gruppi ossidrilici di superficie originando il radicale ossidante OH^\bullet (con $E^0=2.80$ V a 25°C , sono tra le specie chimiche con più alto potere ossidante, superate solamente dalla specie F^\bullet che ha $E^0=3.20$ V a 25°C), mentre gli elettroni possono ridurre le molecole accettrici, tra cui

l'ossigeno che origina il radicale superossido $O_2^{\bullet-}$. Queste specie, estremamente reattive, a loro volta possono reagire ossidando altre molecole, per esempio composti organici (Hoffmann, Martin et al. 1995). L'efficienza del processo di ossido-riduzione dipende, oltre che dal processo di trasferimento di carica all'interfaccia, anche dalla capacità di adsorbimento delle sostanze da degradare sulla superficie del materiale fotocatalizzatore: questo è un punto critico del processo, poiché i radicali che si formano, in quanto estremamente reattivi, hanno un tempo di vita breve e, quindi, possiedono un breve raggio di diffusione nell'eventuale soluzione presente. Allo stesso modo, è importante che il processo di desorbimento della molecola degradata sia veloce, così da lasciar libero il sito di coordinazione per una nuova molecola.

Alcune delle reazioni chimiche che possono avvenire sulla superficie del materiale fotocatalizzatore sono riassunte nel seguente schema (figura 1.2).

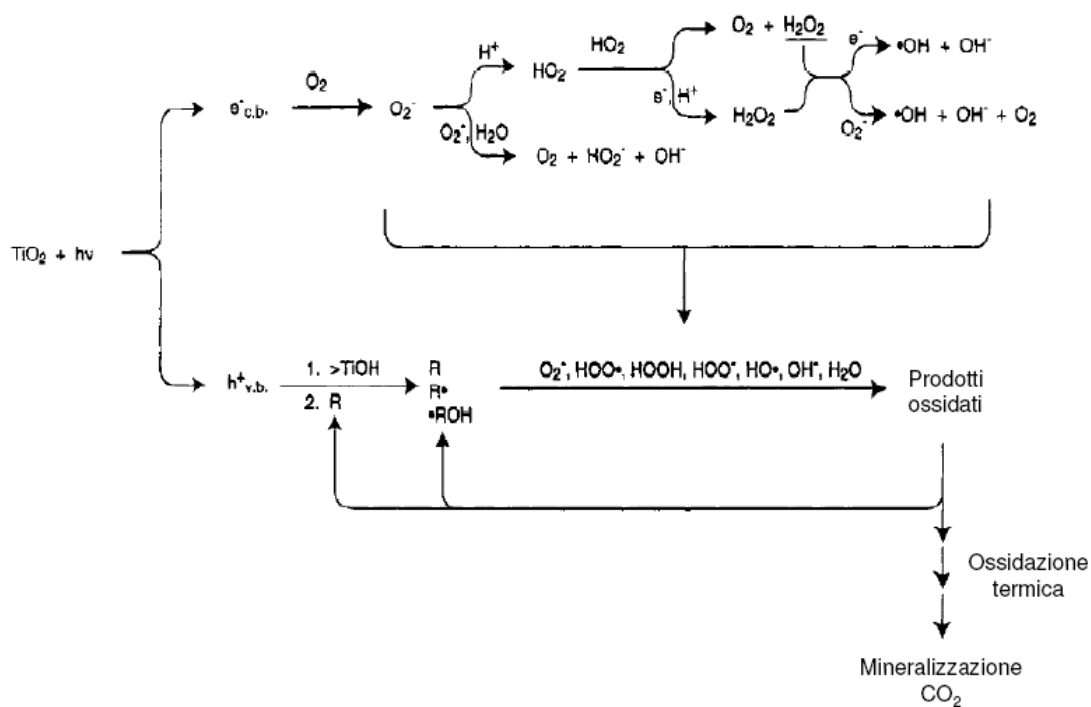


Figura 1.2: reazioni coinvolte nella degradazione fotocatalitica di molecole organiche; immagine adattata da (Hoffmann, Martin et al. 1995).

I meccanismi proposti per la fotoossidazione di molecole organiche su fotocatalizzatori in presenza di ossigeno sono vari e, a volte, controversi. Questa difficoltà a razionalizzare i risultati ottenuti è dovuta a diversi fattori:

- i modelli proposti per l'adsorbimento di O_2 prevedono la formazione di svariate e non sempre definite specie sulla superficie del solido;
- la presenza di acqua può variare la natura e la concentrazione delle specie radicaliche adsorbite e in soluzione;
- l'adsorbimento e la conseguente reattività del substrato organico sono legate alla sua natura e alla sua concentrazione;
- la natura del substrato ha un effetto anche sulle reazioni che avvengono successivamente ai processi fotochimici primari.

L'ottimizzazione del sistema fotocatalitico, in vista di possibili applicazioni anche su larga scala, passa comunque attraverso la caratterizzazione dei meccanismi di reazione. A questo scopo possono essere impiegati vari metodi di indagine, quali ad esempio, le tecniche elettrochimiche (Nozik and Memming 1996; Battiston, Gerbasi et al. 2000; Fabregat-Santiago, Garcia-Belmonte et al. 2003; Fabregat-Santiago, Mora-Sero et al. 2003; Vladikova 2004; Daniele, Battistel et al. 2007), di spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) (Dvoranová, Brezová et al. 2002; Hurum, Agrios et al. 2003; Canevali, Morazzoni et al. 2006; Hurum, Agrios et al. 2006; Bellobono, Scotti et al. 2009; Scotti, D'Arienzo et al. 2009) o di spettroscopia di fotoluminescenza in situ (Nakamura, Okamura et al. 2005).

1.2 Giunzione Schottky

Il contatto tra il semiconduttore ed un conduttore è detto giunzione Schottky. In figura 1.3 è possibile osservare la situazione prima (a) e dopo il contatto (b), mentre in figura 1.4 è raffigurata la situazione in condizioni di equilibrio.

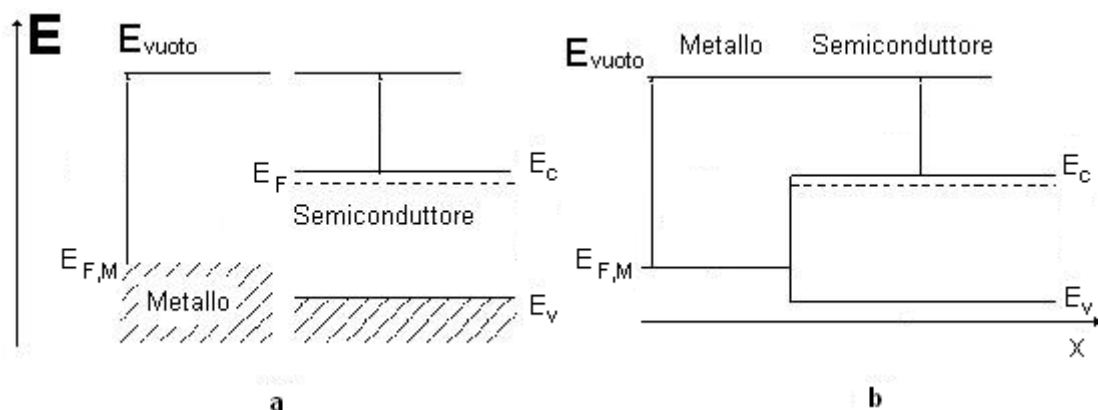


Figura 1.3: giunzione Schottky; (a) prima del contatto; (b) appena dopo il contatto, fuori dall'equilibrio.

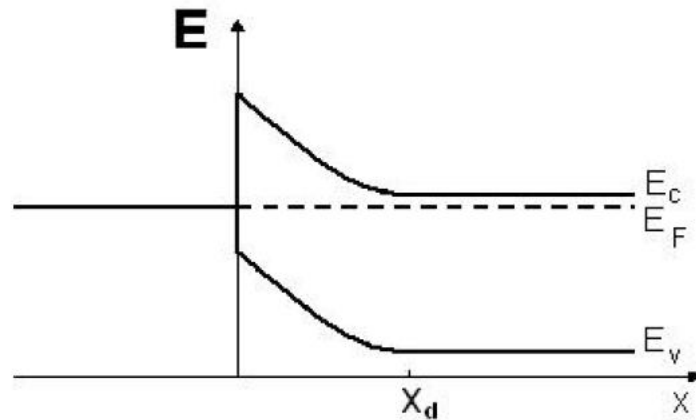


Figura 1.4: giunzione Schottky all'equilibrio.

L'energia di Fermi dei due sistemi, che è assimilabile al potenziale chimico ($\mu = E_F - (K_B T)^2$), quindi per $T \approx 0$ K si ha che $\mu = E_F$, deve eguagliarsi per poter raggiungere l'equilibrio; per far ciò le bande si deformano originando un movimento di elettroni verso la zona della banda a potenziale più basso (di conseguenza per le lacune verso un potenziale più alto). L'equilibrio si raggiunge con la creazione di una zona di svuotamento di elettroni che controbilancia il campo elettrico generato dalla separazione di carica (x_d nella figura 1.4).

In prossimità della giunzione si presentano fenomeni utili di migrazione dei portatori dal bulk all'interfaccia: in particolare nel caso di un semiconduttore di tipo n, la forma della banda permetterà alle lacune di migrare verso l'interfaccia (figura 1.5), aumentandone quindi il numero utile per le reazioni di ossidoriduzione; se il semiconduttore è, invece, di tipo p sono gli elettroni i protagonisti del fenomeno.

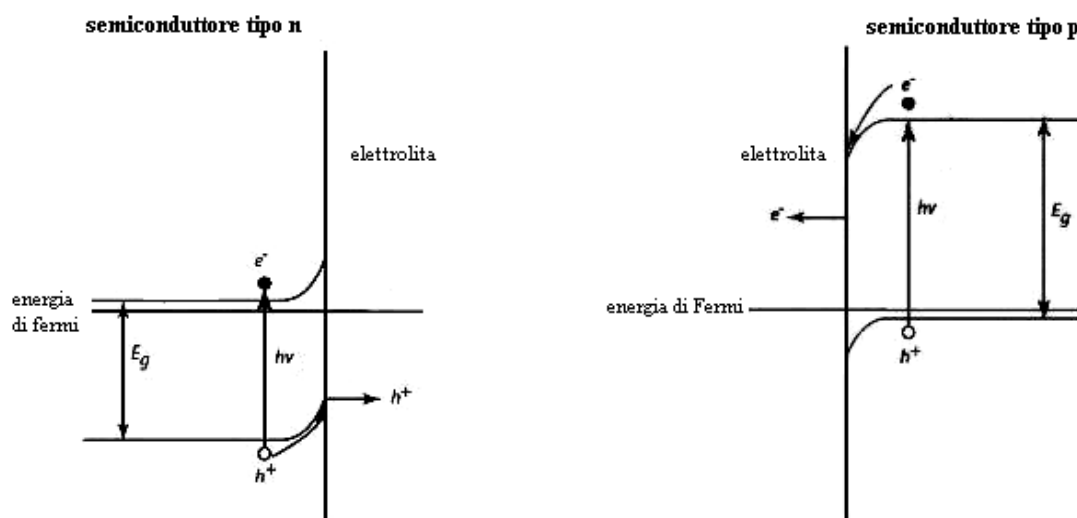


Figura 1.5: giunzione Schottky nel caso di semiconduttori tipo n e tipo p.

1.3 L'efficienza del processo fotocatalitico

L'efficienza del processo fotocatalitico dipende principalmente dai seguenti fattori:

- resa quantica del processo di fotoeccitazione;
- velocità del processo di separazione di carica;
- desorbimento dei prodotti dalla superficie del semiconduttore;
- posizione della banda di valenza e di conduzione del materiale semiconduttore fotocatalizzatore e potenziali di ossido-riduzione degli altri composti coinvolti;
- Stabilità nel tempo del materiale semiconduttore che deve risultare il più possibile inerte rispetto a reazioni di passivazione e corrosione.

1.4 Ossido di titanio come materiale fotocatalizzatore

Un materiale fotocatalizzatore è caratterizzato dalla sua capacità di adsorbire simultaneamente due reagenti, che possono essere ossidati o ridotti fotocataliticamente in seguito ad un efficiente assorbimento di radiazione ad un'opportuna lunghezza d'onda ($h\nu > E_g$). Esistono diversi materiali che presentano proprietà fotocatalitiche (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , ecc.), tuttavia non tutti sono abbastanza efficienti e stabili nel tempo per essere impiegati a tale scopo. La figura 1.6 riporta le posizioni delle bande di valenza e di conduzione di alcuni semiconduttori, in contatto con una soluzione acquosa a pH 1, paragonate ai potenziali standard di alcune coppie di ossido-riduzione di riferimento (Grätzel 2001). La capacità di trasferimento di carica ad una specie da parte di un semiconduttore è governata dalla posizione delle sue bande e dai potenziali di ossido-riduzione dell'adsorbato. Il minimo della banda di conduzione, infatti, determina il potenziale di riduzione dei fotoelettroni, mentre l'energia del massimo della banda di valenza determina il potere ossidativo delle lacune fotogenerate. Dal punto di vista termodinamico, infatti, è necessario che una specie accettrice, per venire ridotta fotocataliticamente, possieda un potenziale di ossido-riduzione minore della banda di conduzione del materiale fotocatalitico, mentre, nel caso di una specie donatrice, per venire ossidata fotocataliticamente, è necessario che possieda un potenziale di ossido-riduzione minore della banda di valenza del materiale fotocatalitico. La capacità ossido-riduttiva della coppia elettrone-lacuna, spesso, può essere controllata in soluzione modificando il pH della soluzione in equilibrio del semiconduttore, in quanto il potenziale delle sue bande ne è influenzato.

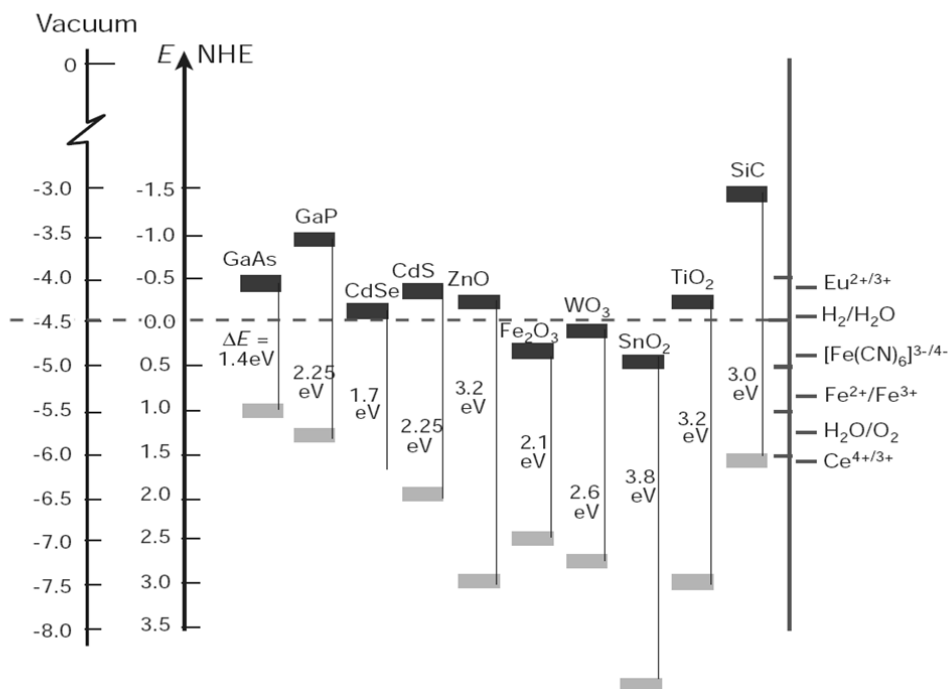


Figura 1.6: valore limite delle bande di diversi semiconduttori in contatto con una soluzione acquosa a pH 1. Immagine adattata da (Grätzel 2001).

Molti dei materiali elencati in figura 1.6, come GaP, GaAs, CdSe, CdS o Fe_2O_3 , pur assorbendo nell'intervallo del visibile, ovvero nella frazione maggioritaria dello spettro solare, risultano altamente instabili durante il processo di fotocatalisi in quanto soggetti a processi di corrosione chimica o fotochimica. Allo stesso modo, lo ZnO , pur possedendo un'ampiezza di band gap che ben si presta a favorire processi di degradazione fotocatalitica di composti organici in soluzione acquosa, forma uno strato passivante di $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sulla sua superficie, che ne compromette seriamente le caratteristiche fotocatalitiche (Peral, Casado et al. 1988). WO_3 e SnO_2 sono ossidi molto stabili ed economici; tuttavia, al contrario della TiO_2 , l'energia della loro banda di conduzione non è sufficiente per dar luogo al processo di riduzione dell'ossigeno, specie chiave, insieme all'acqua, nei processi di fotocatalisi.

L'ossido di titanio è considerato un eccellente materiale fotocatalizzatore grazie alla sua elevata efficienza, all'inerzia chimica, all'ottima stabilità in un ampio intervallo di pH, all'atossicità ed al basso costo (Fujishima and Honda 1972; Frank and Bard 1977; Frank and Bard 1977; Schrauzer and Guth 1977; Kraeutler and Bard 1978; O'Regan and Grätzel 1991; Linsebigler, Lu et al. 1995; Mills and Le Hunte 1997; Grätzel 2001; Carp, Huisman et al. 2004; Mor, Varghese et al. 2006; Aprile, Corma et al. 2008; Varghese, Paulose et al. 2009). Esso possiede intrinsecamente una natura di semiconduttore di tipo n, anche nel caso di

drogaggio di tipo p, a causa della considerevole numero di vacanze di ossigeno presenti nella sua struttura reticolare: $O_o^x \xrightarrow{TiO_2} V_o^{hh} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$, dove la notazione di Kröger-Vink è stata impiegata per spiegare che nel reticolo dell'ossido di titanio si forma una vacanza ionica V_o^{hh} carica 2^+ con conseguente rilascio di una molecola di ossigeno. Per esempio, tale reazione può essere indotta da riscaldamento in atmosfera povera di ossigeno (Carp, Huisman et al. 2004).

In particolare, le vacanze d'ossigeno introducono nell'ossido di titanio stati localizzati al di sotto della banda di conduzione; nel caso della fase rutilo questi si trovano da 0.75 a 1.18 eV sotto il minimo della banda di conduzione (Cronemeyer 1959). Tale potenziale risulta inferiore a quello di ossido-riduzione H^+/H_2 e, inoltre, la mobilità degli elettroni nella regione del bulk ne risulta notevolmente diminuita a causa della scarsa sovrapposizione tra questi stati e la banda di conduzione. Al contrario, nel caso della fase di anatasio la presenza di vacanze d'ossigeno genera una banda che, oltre a sovrapporsi in maniera efficace con la banda di conduzione dell'ossido di titanio, modifica le regole di selezione aumentando la probabilità che si verifichi la transizione di tipo indiretto e quindi incrementando la resa quantica del processo fotocatalitico (Justicia, Ordejón et al. 2002).

Di facile produzione in grandi quantità, fino ad ora l'utilizzo principale dell'ossido di titanio è quello di pigmento bianco per vernici, plastiche e carta; inoltre, in virtù anche della sua atossicità, è usato anche in tessuti, farmaci, alimenti (indicato con il codice E-171) e, in quanto assorbente UV, nelle creme solari e cosmetiche. Grazie alla sua biocompatibilità viene usato come biomateriale (per esempio rivestimenti di protesi mediche). La dipendenza della sua conduttività elettrica rispetto alla composizione gassosa dell'ambiente ne determina l'impiego come sensore di gas, in particolare per rivelare le concentrazioni dei gas ossigeno, monossido di carbonio e metano (Carp, Huisman et al. 2004).

L'ossido di titanio presenta tre diverse strutture cristalline (rutilo, anatasio e brookite). La brookite (B in figura 1.7) ha una struttura ortorombica, le altre due forme, l'anatasio (A in figura 1.7) ed il rutilo (C in figura 1.7), che sono le più diffuse in natura, hanno invece una struttura tetragonale e sono le due fasi che mostrano un'elevata efficienza fotocatalitica. Le tre strutture polimorfe derivano da differenti distorsioni dell'unità di base di simmetria ottaedrica TiO_6 dove ogni atomo di titanio si ritrova al centro di un ottaedro leggermente distorto i cui vertici sono occupati da atomi di ossigeno.

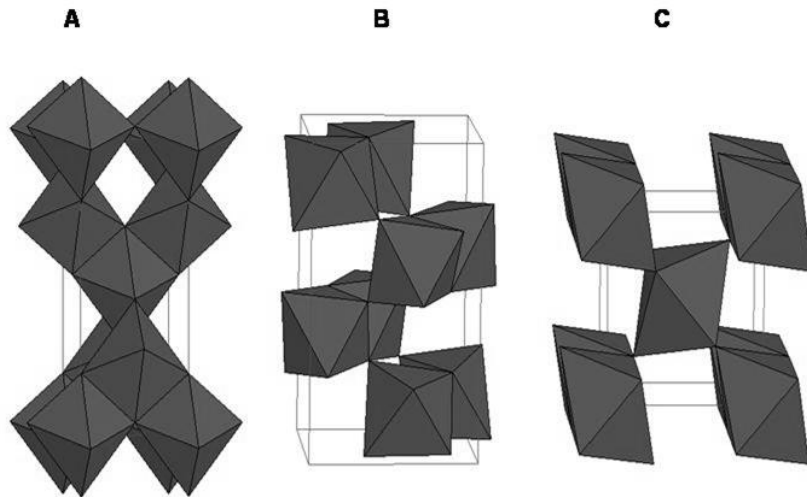


Figura 1.7: forme polimorfe della ossido di titanio, (A) anatasio, (B) brookite, (C) rutilo.

Nel rutilo gli ottaedri sono connessi per gli spigoli, nell’anatasio per i vertici, mentre nella brookite per entrambi, spigoli e vertici.

Il rutilo è la forma cristallina più stabile termodinamicamente ed è la più usata industrialmente, mentre la brookite e l’anatasio sono metastabili; la transizione da anatasio alla struttura rutilo è però cineticamente sfavorita per cui anche cristalli di anatasio sono presenti in natura (figura 1.8): di origine idrotermale, i maggiori giacimenti si trovano in Brasile, Stati Uniti d’America e Russia.

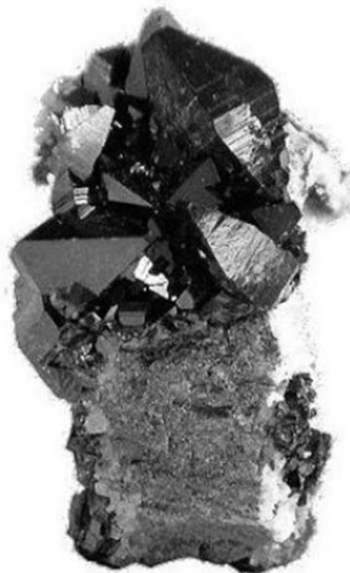


Figura 1.8: cristallo di anatasio di origine naturale.

In tabella 1.1 sono riportate alcune caratteristiche cristallografiche delle diverse fasi di ossido di titanio.

Tabella 1.1: alcune caratteristiche dell'ossido di titanio.

	Rutilo	Anatasio	Brookite
Peso molecolare (g mol⁻¹)	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Struttura cristallina	Tetragonale	Tetragonale	Ortorombica
Gruppo Puntuale	4/mmm	4/mmm	Mmm
Gruppo spaziale	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Densità (g cm⁻³)	4.2743	3.895	4.123

Nonostante il rutilo abbia un band gap inferiore, 3.0 eV ($\lambda=410$ nm) nel caso di un monocristallo, e sia quindi in grado di assorbire nell'intervallo di lunghezze più vicino al massimo di intensità dello spettro solare (attorno a 500 nm), l'anatasio, con un band gap di 3.2 eV ($\lambda=384$ nm) nel caso di un monocristallo, pare mostrare la più elevata attività fotocatalitica. L'anatasio possiede, infatti, una banda di conduzione più negativa di 0.2 eV che fornisce una maggiore efficienza nella riduzione dell'ossigeno, una più alta mobilità elettronica, una più bassa costante dielettrica, una più bassa densità ed una scarsa tendenza ad adsorbire permanentemente l'ossigeno; inoltre è in grado di ospitare un gran numero di gruppi ossidrilici sulla superficie e presenta un'energia di Fermi leggermente più alta di quella del rutilo. Il tutto concorre a facilitare la produzione di radicali reattivi OH[•] protagonisti dei processi indotti da fotocatalisi dell'ossido di titanio in soluzione acquosa (Carp, Huisman et al. 2004).

Nel caso di nanoparticelle di TiO₂, le dimensioni di queste ultime influenzano notevolmente la stabilità del tipo di struttura: per dimensioni inferiori a 11 nm la fase più stabile termodinamicamente è quella di anatasio, la brookite è la più stabile tra 11 e 35 nm, mentre particelle di dimensioni superiori stabilizzano il rutilo. Tra 5 nm e 25 nm di diametro le dimensioni divengono comparabili con la lunghezza d'onda di De Broglie dei portatori di carica, quindi essi non devono diffondere per dare reazioni di ossido-riduzione: in questo modo si ottiene un aumento della resa quantica del fotocatalizzatore fino ad arrivare quasi

all'unità, ovvero per ogni fotone assorbito si ha una molecola coinvolta in una reazione di ossido-riduzione (Carp, Huisman et al. 2004). Un'ulteriore conseguenza delle piccole dimensioni delle nanoparticelle è l'aumento del valore dell'*energy gap* con conseguente aumento del potenziale di ossido-riduzione e quindi della reattività delle cariche fotogenerate (Pichat 1994), ma contemporaneamente aumenta anche l'interazione coulombiana tra elettroni e lacune che ne favorisce la ricombinazione.

L'ossido di titanio può presentare diverse morfologie nanostrutturate: nanorod, platelet, nanowire, nanowall, nanotubi, nanoribbon, whisker (Carp, Huisman et al. 2004) e anche a strelitzia (Battiston, Bolzan et al. 2009), che consiste in uno dei risultati dell'attività sperimentale descritta in questa tesi.

1.5 Incremento dell'efficienza fotocatalitica dell'ossido di titanio

L'aumento dell'efficienza fotocatalitica dell'ossido di titanio è, da oltre trent'anni, uno degli obiettivi principali della ricerca scientifica che ha come oggetto questo particolare materiale. E' possibile, infatti, intervenire sui diversi aspetti che compongono globalmente il processo fotocatalitico come, per esempio, la capacità di assorbimento e desorbimento delle molecole sul fotocatalizzatore, la velocità di trasferimento di carica all'interfaccia e lo spettro di assorbimento del materiale.

Importante ruolo ha sicuramente l'area superficiale, ma anche l'eventuale presenza nel materiale di eterogiunzioni, che favoriscono la separazione elettrone-lacuna e che, quindi, facilitano il processo fotocatalitico tramite l'aumento del tempo di vita dei portatori ed il miglioramento del processo di trasferimento di carica ai composti adsorbiti sulla superficie. Tali eterogiunzioni possono essere costituite tra l'ossido di titanio e un materiale semiconduttore o conduttore, come un metallo per esempio.

L'impiego di un materiale semiconduttore con le bande posizionate a diverse energie rispetto a quelle dell'ossido di titanio non solo può aiutare la separazione dei portatori di carica ma anche, nel caso di un band gap inferiore, può ampliare lo spettro di assorbimento del materiale complessivo, che normalmente consiste nella sola frazione UV (il 5% dello spettro di emissione solare), verso frequenze della radiazione visibile (fig. 1.9).

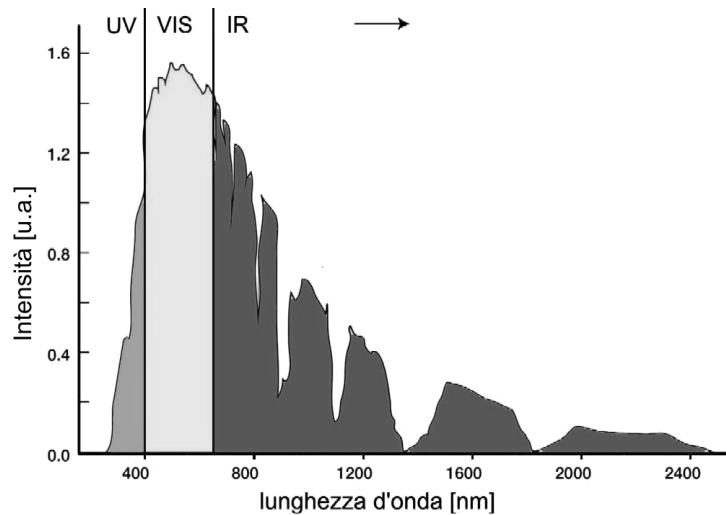


Figura 1.9: spettro di emissione solare relativo ad un pannello piano in condizioni standard AM1.5.

Un caso particolare di eterogiunzione, che si è dimostrata essere molto efficace nel migliorare le proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio, è quella ottenuta impiegando le due fasi cristalline dell'ossido di titanio, ovvero l'anatasio ed il rutilo (Bickley, Gonzalez-Carreno et al. 1991; Di Paola, Bellardita et al. 2009).

L'impiego, invece, di *cluster* o rivestimenti di metalli nobili (Au, Pt, Pd, Ag) favorisce notevolmente il trasferimento elettronico a composti adsorbiti sulla superficie del materiale e quindi il processo globale di fotocatalisi (Vorontsov, Savinov et al. 1999; Carp, Huisman et al. 2004).

Similmente, è possibile impiegare dei coloranti (dye) adsorbiti sulla superficie dell'ossido di titanio, i cui elettroni, a seguito assorbimento di radiazione visibile, vengo eccitati tra l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ed il LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), e successivamente iniettati direttamente nella banda di conduzione dell'ossido di titanio (figura 1.10). Contemporaneamente, la lacuna, nello stato fondamentale della molecola di colorante, è in grado di dare origine a sua volta a reazioni di ossidazione.

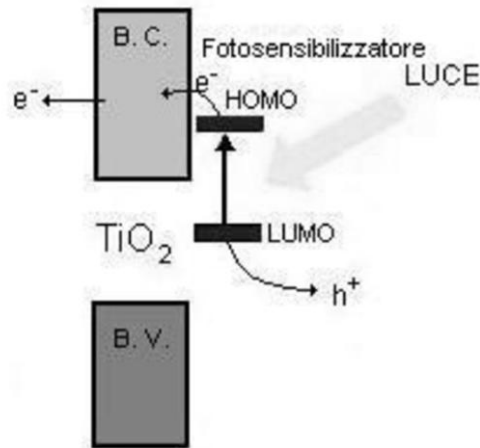


Figura 1.10: processo che avviene grazie ai pigmenti fotosensibilizzatori.

Un esempio è $\text{RuL}_2(\mu\text{-(CN)Ru(CN)L}_2')_2$, dove L è 2,2'-bipiridina-4,4'-acido dicarbossilico e L' è 2,2'-bipiridina (Nazeeruddin, Péchy et al. 1997). Di colore marrone, questa sostanza è in grado di assorbire a 550 nm. Il problema principale nell'utilizzo di questi materiali consiste nel fatto che i radicali ossidanti, ottenuti per fotocatalisi, sono capaci di ossidare il fotosensibilizzatore degradandolo e riducendone di conseguenza la stabilità nel tempo.

Questo tipo di sistema è quello impiegato per l'ottenimento della conversione fotoelettrochimica dell'energia solare in corrente elettrica nelle note celle di Grätzel, altresì chiamate Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) (Grätzel 2001) (si veda paragrafo 1.6.3).

Un'ulteriore sistema per migliorare le proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio è il drogaggio.

L'influenza dei droganti sull'attività fotocatalitica è un problema complesso e spesso controverso, che molto spesso coinvolge tutti quei meccanismi che concorrono all'efficienza del processo fotocatalitico: intervallo spettrale assorbito, capacità di adsorbimento delle specie reagenti sulla superficie del materiale e la velocità di trasferimento di carica all'interfaccia. Tuttavia, l'obiettivo principale del drogaggio è, generalmente, quello di ridurre il band gap, o di introdurre stati intra-gap, in maniera tale da assorbire la luce visibile mantenendo intatte le proprietà fotocatalitiche.

E' importante che gli stati di impurezze introdotti con il drogaggio siano localizzati ad energie tali da non compromettere le caratteristiche fotocatalitiche del materiale fungendo da trappole di ricombinazione dei portatori fotogenerati (Palmisano, Augugliaro et al. 1988; Mu, Herrmann et al. 1989; Navío, Testa et al. 1999; Asahi, Morikawa et al. 2001; Tseng, Chang et al. 2002). Inoltre, i livelli introdotti devono essere sufficientemente sovrapposti alle bande

del semiconduttore per potersi muovere abbastanza liberamente nel materiale da raggiungere i siti reattivi sulla superficie entro il loro tempo di vita.

L'ossido di titanio può essere drogato, impiegando svariate tecniche di preparazione, con diversi ioni metallici come, per esempio, gli alcalino terrosi Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , i metalli di transizione V^+ , Cr^+ , Mn^+ , Fe^+ (Yamashita H., Harada et al. 2001), Fe^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mo^{5+} (Brezová, Blazková et al. 1997; Dvoranová, Brezová et al. 2002; Carp, Huisman et al. 2004), e Al^{3+} (Teodorescu, Blanchin et al. 1999), Ga^{3+} , In^{3+} (Wang, Cheng et al. 1999), Ag^+ (Herrmann, Tahiri et al. 1997), Ru^{3+} (Choi, Termin et al. 2002), Nd^{5+} (Wang, Cheng et al. 1999), Sb^{5+} (Moon, Takagi et al. 2001), e terre rare (La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}) (Carp, Huisman et al. 2004). La sostituzione del Ti^{4+} nel reticolo del TiO_2 con uno ione metallico di configurazione elettronica d^n crea stati di energia all'interno del band gap che possono indurre transizioni elettroniche tra questi stati e la banda di conduzione in seguito ad assorbimento di luce visibile (Borgarello, Kiwi et al. 1982)

Lo spostamento dello spigolo di assorbimento del materiale drogato può essere originato dalla sostituzione omogenea del Ti^{4+} o dalla formazione di *cluster* di ossidi M_xO_y (Anpo, Takeuchi et al. 2002; Gracia, Holgado et al. 2002; Xu, Gao et al. 2002). Generalmente, se lo spostamento della banda di assorbimento dipende dalla concentrazione del drogante, allora la sua origine può essere attribuita all'incorporazione dello ione metallico, fino al limite di solubilità di quel particolare drogante nell'ossido di titanio. Se, invece, lo spostamento risulta dipendente dal trattamento termico, essa può essere originata dalla formazione di *cluster* metallici. Mentre queste due differenti tipologie di drogaggio non influenzano le proprietà ottiche del materiale drogato, il loro studio risulta cruciale per la corretta interpretazione della foto attività dei sistemi $\text{M}^{n+}/\text{TiO}_2$.

Un approccio alternativo per rendere l'ossido di titanio fotoattivo, nell'intervallo di frequenze del visibile, è la sostituzione dell'ossigeno con gli anioni N (Asahi, Morikawa et al. 2001), C (Colón, Hidalgo et al. 2004), S (Belardi, Piga et al. 1998), F (Vohra, Kim et al. 2003), Cl, Br e P (Kositzi, Poulios et al. 2004). Proprio quest'ultima tipologia di drogaggio è risultato essere quello più efficace, in quanto gran parte delle specie cationiche compromettono, generalmente, la stabilità termica, chimica e fotochimica del materiale e spesso fungono più da trappole di ricombinazione più che da droganti efficaci.

In termini di efficienza di assorbimento nelle frequenze del visibile e di stabilità nel tempo, il drogaggio più efficace sembra essere quello basato su azoto in posizione sostituzionale (TiO_2 -

xN_x). Ciò si giustifica con la capacità degli stati 2p del drogante di mescolarsi con quelli dell'ossigeno dando origine ad un'efficace sovrapposizione delle bande (Asahi, Morikawa et al. 2001; Carp, Huisman et al. 2004). L'atomo di azoto si può inserire nella matrice dell'ossido in diverse posizioni e reagire col titanio per formare differenti composti; le diverse possibilità sono schematicamente riportate in figura 1.11.

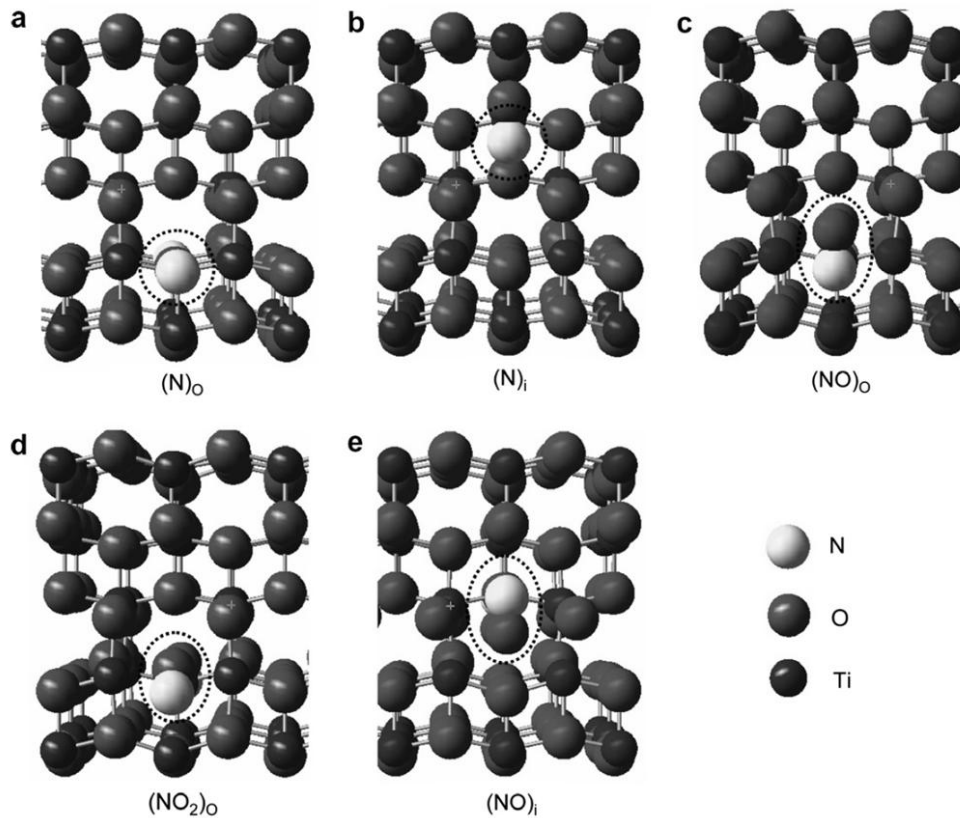


Figura 1.11: modelli schematici riguardanti la titania drogata con azoto; l'azoto può occupare un posizione sostituzionale dell'ossigeno (N_O) (a), una posizione interstiziale (N_i) (b), legarsi ad uno o due atomi di ossigeno ed occupare una posizione sostituzionale ($(NO)_O$) (c), ($(NO_2)_O$) (d), oppure una posizione interstiziale ($(NO)_i$) (e); (Asahi and Morikawa 2007).

Gli atomi di azoto in posizione sostituzionale dell'ossigeno contribuiscono in maniera efficace alla riduzione dell'*energy gap*, grazie ad i loro orbitali p localizzati sopra la banda di valenza dell'ossido di titanio, senza che ciò comporti l'incremento della ricombinazione dei portatori. La presenza di azoto sostituzionale, inoltre, permette una sostanziale riduzione dell'energia di formazione delle vacanze di ossigeno nell'ossido (Asahi and Morikawa 2007) che, come riportato nel paragrafo 1.4, giocano un ruolo fondamentale nel processo fotocatalitico di questo materiale.

La presenza di azoto in posizione interstiziale e la formazione di specie NO_x interstiziali o sostituzionali, invece, generano stati localizzati nel profondo del band gap e fungono da trappole di ricombinazione, senza perciò favorire la diminuzione del band gap efficace (Asahi and Morikawa 2007).

1.6 Le applicazioni fotocatalitiche dell'ossido di titanio

Nella gran maggioranza degli impieghi, l'ossido di titanio è utilizzato in forma di polvere, in maniera tale da massimizzarne l'area superficiale attiva e, quindi, da aumentarne le proprietà fotocatalitiche. Tuttavia, il suo utilizzo come polvere implica difficoltà e costi elevati sia di ingegnerizzazione dei dispositivi (difficoltà nell'approvvigionamento in continuo della polvere) sia dell'eventuale recupero del materiale. Per questo motivo, negli ultimi anni la ricerca si è indirizzata allo studio di tecniche di immobilizzazione dell'ossido di titanio e di impiego di diversi tipi di supporti. Procedura comune è l'immobilizzazione della polvere, precedentemente sintetizzata, su supporti che possono essere, per esempio, una matrice polimerica (Lu, Roam et al. 1993), vetro, acciaio (Fernández, Lassaletta et al. 1995) o strutture a base di carbonio come i nanotubi (Li, Niu et al. 2003; Kongkanand, Martinez Dominguez et al. 2007; Dong and Lu 2009). Altra via è quella di ricoprire il materiale supportante tramite tecniche di deposizione di film sottili quali, per esempio, sol gel, chemical vapor deposition o physical vapor deposition (si veda capitolo 2).

Spesso, l'immobilizzazione dell'ossido di titanio su supporti solidi introduce delle limitazioni alla sua efficienza fotocatalitica (Matthews 1990). Generalmente, infatti, essi presentano un'importante riduzione dell'attività fotocatalitica causata da diversi fattori: riduzione dell'area superficiale attiva (Galan-Fereres, Alemany et al. 1995; Alemany, Banares et al. 1997), limitazioni al trasferimento di massa dei reagenti e dei prodotti di reazione (Ollis, Pelizzetti et al. 1991; Dijkstra, Michorius et al. 2001) e presenza all'interno dell'ossido di cationi estranei come Si^{4+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , migrati dal substrato a seguito di trattamento termico, che incrementano notevolmente la ricombinazione dei portatori di carica comportandosi da trappole di ricombinazione (Fernández, Lassaletta et al. 1995; Paz and Heller 1997; Robert, Piscopo et al. 1999; Guillard 2000).

Le proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio possono essere sfruttate con diversi scopi, di seguito ne sono riportati alcuni che hanno stimolato numerosi studi su questo composto.

1.6.1 Sintesi fotocatalitica e degradazione chimica

La totalità delle sostanze organiche con un doppietto di elettroni non legati oppure una coniugazione π può essere ossidata direttamente dall'ossido di titanio. La riduzione, invece, è generalmente meno efficiente poiché, da un lato, il potere riducente di un elettrone nella banda di conduzione dell'ossido di titanio è significativamente inferiore a quello ossidante di una lacuna in banda di valenza, dall'altro anche le molecole più reattive non sono in grado di competere cineticamente con la riduzione dell'ossigeno.

Molto spesso la degradazione parziale di una sostanza è molto più efficiente di quella totale (che arriva a conversione della molecola in H_2O , CO_2 , NO_3^- , PO_4^{3-} , ecc. ecc.); l'ossido di titanio può perciò essere impiegato nella sintesi fotocatalitica di composti organici: per esempio, è possibile ottenere molecole organiche come metano, metanolo e acido formico dalla riduzione fotocatalitica della stessa CO_2 in presenza di acqua (Carp, Huisman et al. 2004).

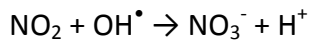
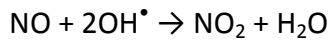
La degradazione di sostanze organiche ed inorganiche inquinanti, invece, si è affermata essere una delle applicazioni dell'ossido di titanio più promettenti.

Purificazione dell'aria: tramite il processo fotocatalitico è possibile ottenere una concreta diminuzione della concentrazione di sostanze organiche ed inorganiche: fumo di sigaretta, odori da crescite di funghi, ma anche gas che possono essere fonte di malesseri domestici come tioli, mercaptani, aldeide formica; oppure inquinamento atmosferico prodotto da fabbriche, automobili e riscaldamenti domestici (Pichat, Disdier et al. 2000).

In particolare, è molto interessante l'applicazione che riguarda la degradazione di ossidi d'azoto che, presenti nei gas di scarico delle automobili, sono tossici soprattutto per animali e piante e risultano tra i maggiori responsabili della formazione dell'ozono in troposfera e di piogge acide; essi vengono trasformati in sostanze non nocive dall'ossido di titanio contenuto in materiali ceramici e cementizi (pitture, pavimentazioni o asfalti) o di altro genere, come carta o polietilene. Le molecole NO_x (NO e NO_2), analogamente ad ozono ad altri composti inorganici (come per esempio SO_2) e i composti organici volatili (VOC), diffondendo attraverso la superficie porosa del materiale supportante, entrano in contatto con il materiale fotocatalizzatore contenuto nei materiali edili e dei rivestimenti. L'assorbimento della frazione UV dello spettro solare attiva il processo fotocatalitico con conseguente degradazione dei composti inquinanti che, nel caso dei composti d'azoto, vengono trasformati in acido nitrico (HNO_3). L'acido, in seguito, può essere allontanato dalla

pioggia come ioni nitrati innocui oppure può essere neutralizzato dal carbonato di calcio alcalino contenuto nei materiali cementizi stessi (figura 1.12).

Le reazioni chimiche che coinvolgono gli ossidi d'azoto sono:



Mentre le possibili reazioni di riduzione dell'ozono sono (Pichat, Disdier et al. 2000):

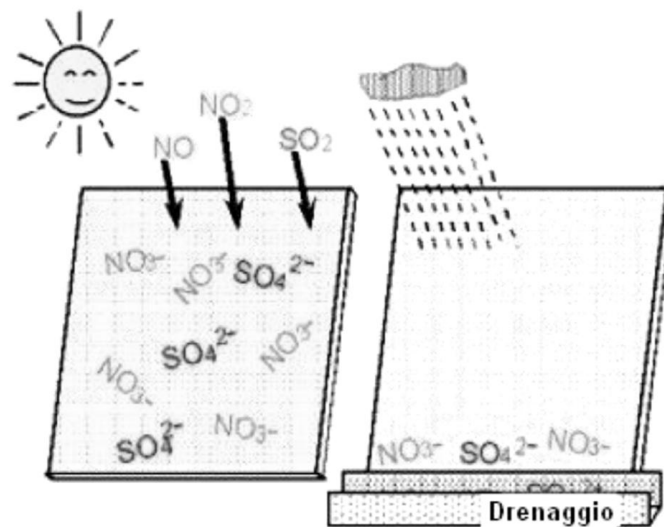
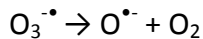
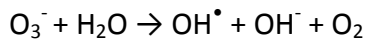
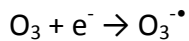


Figura 1.12: fasi del processo di degradazione fotocatalitica dove, prima, le sostanze inquinanti vengono trasformate dall'ossido di titanio e, poi, vengono trasportate altrove dall'acqua piovana.

Notevole importanza ha anche il materiale in cui è disperso o depositato l'ossido di titanio: in recenti lavori (Yamashita, Ichihashi et al. 1996; Hashimoto, Wasada et al. 2001), infatti, è stato proposto l'impiego di materiali adsorbenti, come zeoliti o carbone attivo, in quanto è stato osservato un aumento dell'efficienza globale del processo di degradazione fotocatalitica di NO_x dovuto alla compensazione del basso potere adsorbente del TiO_2 .

Purificazione dell'acqua: la maggior parte delle sostanze pericolose inquinanti è di origine industriale: raffinerie, chimica fine, lavorazione del carbone, campo tessile e cartaceo. A questo si aggiunge l'importante contributo di origine non industriale: carburanti per trasporto e riscaldamento, pesticidi, fertilizzanti, detersivi, ecc...

Le sostanze inquinanti vengono generalmente rimosse con l'uso di adsorbenti o coagulanti, trattamenti che però, secondo le nuove leggi in vigore, devono essere affiancati da altri processi. Un'alternativa ai metodi convenzionali è rappresentata da avanzati processi di ossidazione basati sul processo di fotocatalisi dell'ossido di titanio. Il potere ossidante delle lacune è, infatti, superiore ai comuni agenti ossidanti usati per disinfettare: ipocloriti, perossido di idrogeno e ozono.

Le concentrazioni di ioni inorganici molto nocivi come Hg^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cr^{6+} (Carp, Huisman et al. 2004) o CN^- (Frank and Bard 1977), possono essere diminuite tramite riduzione o, nel caso dei cianuri, per ossidazione. Spesso però si ricorre all'ausilio di solventi, quali per esempio EDTA, che permettono la loro precipitazione come ossidi insolubili (Carp, Huisman et al. 2004). Alcuni composti organici inquinanti la cui mineralizzazione è stata studiata per via fotocatalitica su TiO_2 in fase acquosa sono: cloruri aromatici, cloruri alifatici e olefine, composti azotati, idrocarburi, acidi carbossilici, alcoli e composti eterociclici (Hoffmann, Martin et al. 1995). La degradazione di coloranti organici è un problema particolarmente sentito dall'industria tessile. Recentemente, alcuni autori hanno dimostrato che è possibile mineralizzare alcuni coloranti organici mediante irradiazione con luce visibile (> 470 nm) degli stessi in presenza di TiO_2 in forma dispersa. Infatti, sono i coloranti stessi che, fungendo da fotosensibilizzatori (paragrafo 1.5), iniettano elettroni in banda di conduzione dell'ossido di titanio attivando, così, il processo di fotodegradazione.

Importante è, inoltre, la possibilità di rendere l'acqua completamente inodore ed insapore eliminando batteri e muffe.

1.6.2 Applicazioni mediche: trattamenti di sterilizzazione ed anti-tumorali

Un campo applicativo di grande interesse è quello medico. In particolare, è possibile fabbricare superfici autopulenti ed autosterilizzanti, eliminando efficacemente batteri e funghi (*Escherichia coli*, *Staphylococcus*, ecc.) (Fujishima, Rao et al. 2000). L'effetto antibatterico dell'ossido di titanio, infatti, è più efficace di qualsiasi altro agente antimicrobico, in quanto la reazione lavora anche quando vi sono cellule che coprono la superficie interessata e quando i batteri si stanno attivamente propagando.

Tuttavia, l'impiego più innovativo dell'ossido di titanio fotocatalitico in campo medico riguarda il trattamento antitumorale: il fotocatalizzatore, infatti, unito ad un opportuno agente di targeting, a seguito di irraggiamento in situ con luce ultravioletta, è in grado di dare

origine a reazioni di degradazione fotocatalitica di cellule cancerogene (Rozhkova, Ulasov et al. 2009).

1.6.3 Conversione dell'energia solare in energia elettrica o chimica

Sin da quando l'effetto fotoelettrico fu scoperto (Bequerel 1839), scienziati ed ingegneri hanno cercato di sfruttare tale fenomeno per convertire l'energia solare in energia elettrica o chimica.

A tale scopo, è possibile sfruttare le proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio per costruire delle celle fotoelettrochimiche per la conversione dell'energia solare.

Un primo tipo di cella, chiamata rigenerativa, è in grado di convertire l'energia solare sfruttando i processi di ossido-riduzione tra il materiale fotocatalizzatore (ossido di titanio) ed un elettrolita (per esempio, a base di solfuri/polisolfuri, V^{2+}/V^{3+} o I_2/I^-) che, alla fine del processo, viene rigenerato (figura 1.13) (Grätzel 2001). Le famose celle di Grätzel (Dye Sensitized Solar Cell) sono celle di questo tipo che, in aggiunta, impiegano un fotosensibilizzatore per ampliare lo spettro di assorbimento alla frazione visibile dello spettro solare (si veda paragrafo 1.5).

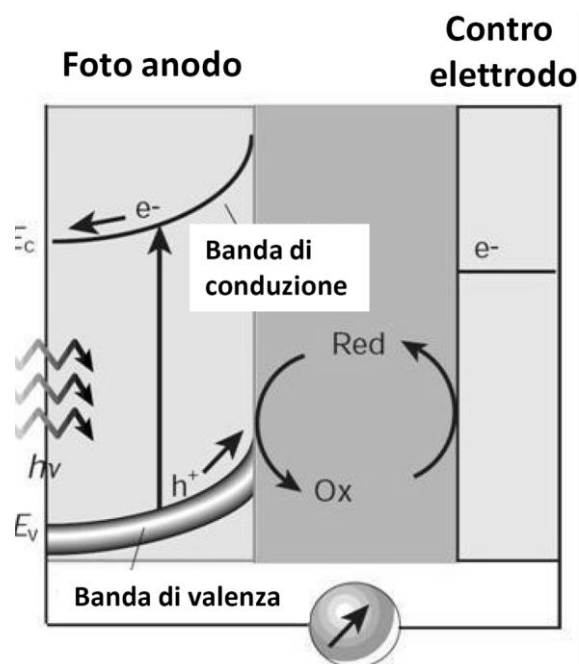


Figura 1.13: schema di funzionamento della cella fotoelettrochimica rigenerativa; immagine adattata da (Grätzel 2001).

Un secondo tipo di cella, chiamata fotosintetica, opera in modo analogo alla prima ma differisce in quanto impiega contemporaneamente due sistemi ossido-riduttivi: uno reagisce

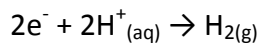
con le lacune fotogenerate sulla superficie dell'ossido di titanio e il secondo con gli elettroni al contro elettrodo. Con questo tipo di cella è possibile attuare la fotoelettrolisi dell'acqua per la produzione d'idrogeno.

L'idrogeno è, infatti, considerato essere il vettore energetico del futuro: non è tossico, la sua combustione genera della semplice acqua e, inoltre, il suo trasporto su grandi distanze risulta essere più economico ed efficiente rispetto alle linee elettriche di alta tensione. Tuttavia, al giorno d'oggi la sua produzione non è propriamente ecologica e rinnovabile poiché procede tramite cracking di idrocarburi ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{calore}} \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{calore}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Neppure l'elettrolisi tradizionale dell'acqua è ancora conveniente, perché costosa e sempre dipendente da altre forme di energia.

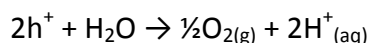
Fujishima e Honda furono i primi che, circa trenta anni fa (1972), ottennero idrogeno ed ossigeno gassosi dall'elettrolisi dell'acqua supportata da un fotocatalizzatore che, nel caso specifico, consisteva in ossido di titanio nella fase rutilo (Fujishima and Honda 1972).

In particolare, il processo procede nel modo seguente: gli elettroni fotogenerati all'anodo migrano tramite un circuito esterno al catodo metallico (platino per esempio), mentre le lacune all'interfaccia con l'elettrolita (figura 1.14).

Al catodo avviene la reazione di riduzione e si ottiene idrogeno gassoso:



Mentre, all'anodo avviene la reazione d'ossidazione con produzione di ossigeno gassoso:



L'elettrolisi dell'acqua necessita in teoria di 1.23 V ma, in pratica, è necessario applicare un potenziale di almeno 1.5 V per superare le sovratensioni presenti nel dispositivo. Perciò, essendo il potenziale fornito da una cella con fotoanodo in ossido di titanio di $0,7 \div 0,9$ V, affinché avvenga il processo di fotoelettrolisi dell'acqua è necessario applicare una forza elettromotrice esterna (Carp, Huisman et al. 2004). Tale forza elettromotrice può essere fornita, per esempio da una cella fotovoltaica al silicio accoppiata al fotoanodo: tali dispositivi prendono il nome di fotoelettrodi ibridi (Morisaki, Watanabe et al. 1976) (figura 1.14).

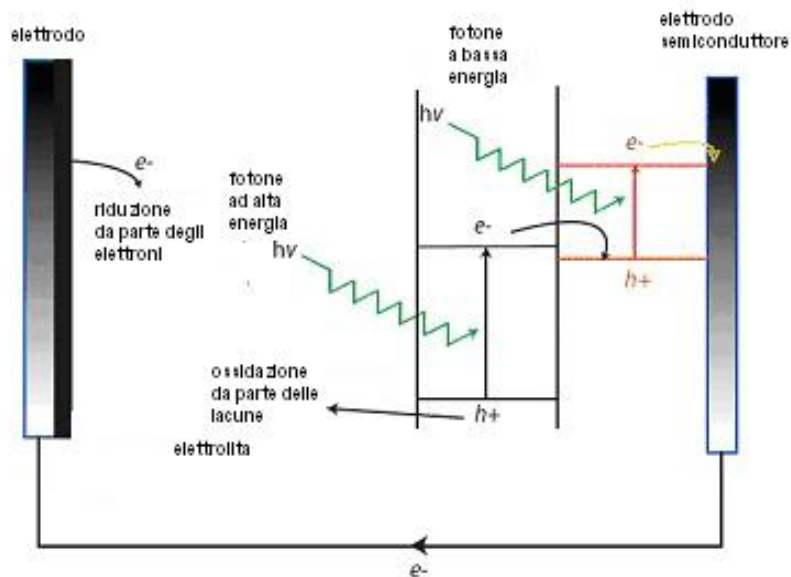


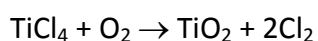
Figura 1.14: funzionamento del fotoelettrodo ibrido.

Il fotoelettrodo ibrido, anche chiamato elettrodo bipolare, consiste di un deposito di TiO_2 su una giunzione p-n in silicio. La luce che non viene assorbita dalla titania viene trasmessa alla cella fotovoltaica in silicio, la quale assorbe fino a 1.2 eV.

1.7 Metodi di preparazione dell'ossido di titanio

L'ossido di titanio è un materiale che può essere preparato in numerose forme, tra cui quelle più comuni sono polvere, cristallo o film sottile. Sia le polveri che i film sottili possono avere cristalliti con dimensioni che vanno dai pochi nanometri a svariati micrometri.

Dal punto di vista industriale, vi sono attualmente due metodi principali di preparazione del TiO_2 : il primo è il cosiddetto "metodo del solfato": il composto precursore di titanio (FeTiO_3 , ilmenite) viene sciolto in acido solforico; la soluzione risultante viene purificata dal ferro e quindi idrolizzata. Il precipitato, in forma idrata, viene calcinato per eliminare l'acqua. Il prodotto ottenuto ha la struttura anatasio in quanto gli ioni solfato stabilizzano questa forma cristallografica. Le impurezze di solfato condizionano il comportamento della superficie. Il secondo metodo è l'ossidazione in fase vapore di TiCl_4 :



Il principale contaminante è costituito da cloro. L'ossido di titanio risultante è di solito una miscela di anatasio e rutilo, come nel caso del prodotto commerciale P-25 della Degussa.

Il TiO₂ Degussa P-25 è il prodotto commerciale più usato. E' relativamente ben caratterizzato: si tratta di una miscela non porosa di anatasio e rutilo nella proporzione 70 a 30; l'area superficiale è dell'ordine di 55±15 m²g⁻¹; le dimensioni delle particelle variano da 30 nm a 1 µm; la sua attività fotocatalitica nei confronti di diversi substrati organici è generalmente più alta rispetto a quella di diversi tipi di TiO₂.

Nell'ambito della ricerca, i metodi di sintesi dell'ossido di titanio riportati in letteratura sono molto numerosi, ognuno dei quali fornisce un prodotto avente diversa struttura, cristallinità e tipo di contaminanti, come per esempio solfati o cloruri derivanti dai precursori. Il metodo di preparazione, di fatto, influisce fortemente sulle caratteristiche delle superfici dell'ossido; di seguito viene riportato un breve resoconto per dare una panoramica generale del vasto mondo che riguarda la sintesi dell'ossido di titanio (Carp, Huisman et al. 2004).

Metodi di precipitazione: l'ossido è prodotto per mezzo della calcinazione e della cristallizzazione degli idrossidi, ottenuti in seguito all'aggiunta al materiale grezzo, quale TiCl₃ (Poznyak, Kokorin et al. 1998) o TiCl₄ (Diebold 2003), di soluzioni basiche come NaOH, NH₄OH od urea.

Lo svantaggio principale del metodo consiste nella difficoltà di controllo delle dimensioni delle particelle causata dall'alta velocità di precipitazione.

Metodi solvotermali: le reazioni chimiche avvengono in solventi acquosi (metodo idrotermale) od organici (metodo solvotermale) quali metanolo (Yin, Fujishiro et al. 2003), 1,4 butanolo (Kang 2003) o toluene (Kim, Moon et al. 2003), a temperature relativamente basse (inferiori a 250°C). Spesso, ma non sempre, è necessario far cristallizzare il prodotto finale.

Il trattamento solvotermale, tramite il controllo della composizione della soluzione, temperatura di reazione, pressione, tipo di solvente, additivi e tempo di invecchiamento, garantisce un efficiente controllo della granulometria, morfologia e cristallinità del prodotto.

Metodo sol-gel: usato per la sintesi di film sottili e polveri, il metodo ha la particolarità di garantire ottimi livelli di purezza, omogeneità, flessibilità in quanto in grado d'ospitare grandi quantità di droganti, controllo della stechiometria e della composizione, facilità di processo e possibilità di ricoprire aree di grandi dimensioni e forme complesse.

Utilizzando alcossidi (per esempio titanio tetraetossido), in seguito ad idrolisi e policondensazione si ottiene inizialmente un sol, ovvero una soluzione colloidale di particelle

solide disperse in un liquido, che evolve poi in un gel, una sostanza con struttura semirigida continua contenente una fase liquida che può essere vista come un'unica macromolecola. In seguito ad essiccamento, si ottiene il prodotto solido finale. Possono essere usati anche sali inorganici (come nitrati, cloruri, acetati, carbonati, acetilacetoni, ecc...) che richiedono una successiva rimozione dell'anione inorganico.

Metodo delle microemulsioni: una microemulsione è una dispersione termodinamicamente stabile di un liquido in un liquido con esso immiscibile, sotto forma di gocce nanodimensionate (micelle), stabilizzate da un opportuno tensioattivo. L'uso delle microemulsioni nella produzione di materiali nanostrutturati consiste nell'impiego di queste micelle come reattori di dimensione nanometrica, in modo da controllare la crescita delle particelle ottenute. E' sufficiente mescolare due microemulsioni, una contenente un sale metallico e l'altra l'agente riducente o precipitante, per ottenere delle particelle nanodimensionate (Bonini, Bardi et al. 2002). Le dimensioni finali dei *cluster* sono dipendenti dalla concentrazione dei reagenti, dalla natura dell'agente riducente e, soprattutto, dal rapporto tra il contenuto in acqua e in tensioattivo della microemulsione. La sospensione, infine, può essere destabilizzata usando un'agente flocculante, in modo da precipitare il contenuto solido e separarlo dalla sospensione. Tuttavia la separazione delle nanopolveri dal tensioattivo, che costituisce le gocce della microemulsione, è un processo estremamente complicato e, anche dopo un lungo e laborioso procedimento, la quantità di polvere ottenuta è scarsa. Questo è senza dubbio il limite principale dell'utilizzo della tecnologia delle microemulsioni nella sintesi di nanopolveri e sebbene i primi studi fossero promettenti, l'ossido di titanio è raramente preparato seguendo questo processo.

Sintesi per combustione: la sintesi per combustione origina particelle con un alto grado di cristallinità (Nagaveni, Hegde et al. 2004). Il processo consiste nel rapido riscaldamento di una soluzione o di composto contenente delle specie redox. Durante la combustione la temperatura per pochi minuti è di circa 650°C, ciò permette la formazione di particelle cristalline, ma a causa del breve periodo di riscaldamento non si ha il loro accrescimento e non si ottiene la transizione di fase a rutilo.

Sintesi elettrochimica: in questo caso, l'anodo, immerso in una soluzione elettrolitica, funge da substrato e viene ricoperto da uno strato di film di ossido. Con questa tecnica è possibile produrre anche film sottili di tipo epitassiale, film mesoporosi e nanotubi di ossido di titanio

(Mor, Varghese et al. 2006; Varghese, Paulose et al. 2009). Inoltre è possibile avere un facile controllo delle caratteristiche del film variando parametri quali: il potenziale, la densità di corrente, la temperatura ed il pH. I principali problemi riscontrati nell'elettrodeposizione dell'ossido di titanio riguardano la tendenza dei sali inorganici di titanio (come $TiCl_3$ (Kavan, O'Regan et al. 1993) o $TiOSO_4$ (Natarajan and Nogami 1996)) ad idrolizzare.

Spray Pyrolysis Deposition (SPD): tale metodo di sintesi di polveri e film sottili, consiste nello spruzzare la soluzione di reagenti nebulizzata (aerosol) sulla superficie del substrato, dove si realizza la reazione che porta alla formazione del film. I precursori generalmente sono metallorganici o sali metallici. Le dimensioni e la morfologia delle particelle sono fortemente dipendenti da parametri di deposizione tra loro interconnessi quali: temperatura del substrato, flusso del gas, distanza di nebulizzazione. Rispetto agli altri metodi di deposizione di film sottili, lo *spray pyrolysis* risulta più semplice, di minor costo, più riproducibile, in grado di ricoprire grandi aree in breve tempo mantenendo buone proprietà elettriche ed ottiche. Tuttavia uno dei principali problemi riscontrati riguarda il mantenimento di una buona uniformità del film (Carp, Huisman et al. 2004).

Molecular Beam Epitaxy (MBE): in questa tecnica un laser compie un'ablazione di un bersaglio ceramico di TiO_2 ; il materiale così sublimato viene collimato in fascio e depositato su un substrato in atmosfera controllata di argo od ossigeno. I film ottenuti sono di ottima qualità, con un buon controllo sull'orientazione dei grani.

Dynamic Ion Beam Mixing (DIMB): questa tecnica usa fasci ad alta energia di ioni O_2^+ e/o O^+ e vapore di Ti per depositare film di ossido di titanio ad elevata velocità e controllo della composizione (Carp, Huisman et al. 2004).

Physical Vapor Deposition (PVD): le diverse tecniche di deposizione per via fisica si distinguono tra loro per la modalità di produzione degli atomi e degli ioni reagenti che aderiscono al substrato.

Il processo fisico più semplice di deposizione è l'evaporazione. Il precursore viene riscaldato sotto vuoto spinto ($10^{-3} \div 10^{-4}$ Pa), ad una temperatura tale da farlo vaporizzare e successivamente condensare sulla superficie del substrato che si trova unicamente di fronte alla sorgente. Il riscaldamento può avvenire tramite l'uso di resistenze, termistori, fasci luminosi od elettronici sufficientemente intensi. Le condizioni blande alle quali si opera

impediscono tuttavia, una perfetta aderenza del prodotto sul substrato soprattutto se questo ultimo presenta forme complesse.

Un altro metodo PVD, che assieme al CVD è la tecnica maggiormente utilizzata per la deposizione di film sottili, è il così detto *sputtering*. Tale metodo verrà descritto nel prossimo paragrafo capitolo 2) in quanto è stato metodo principale di sintesi dell'ossido di titanio, impiegato nel lavoro descritto in questa tesi di dottorato (capitoli 3 e 4).

Chemical Vapor Deposition (CVD): questa tecnica ha il grande vantaggio di poter ricoprire grandi aree di forma complessa in breve tempo. All'interno della famiglia della deposizione chimica in fase vapore esistono diverse tecniche che si distinguono per metodo di attivazione, tipi di reattori, pressioni e precursori. Questa tecnica verrà descritta nel capitolo 2, in quanto è stato impiegata come metodo alternativo al PVD *sputtering* per la sintesi dell'ossido di titanio (capitolo 4).

CAPITOLO 2: tecniche di sintesi fisica e chimica da fase vapore

La deposizione dei film sottili nanostrutturati di ossido di titanio, oggetto di questa tesi, è stata condotta impiegando due tecniche di sintesi da fase vapore: *physical vapor deposition* (PVD) e la *chemical vapor deposition* (CVD).

Questi due metodi lavorano in regimi fluidodinamici diversi e, di conseguenza, possiedono caratteristiche del processo di deposizione molto differenti. La tecnica PVD lavora in regime molecolare, ovvero il cammino libero medio delle particelle del vapore (o gas) è maggiore della lunghezza caratteristica della camera di reazione (*numero di Knudsen* >1), mentre la tecnica CVD lavora in regime viscoso (*numero di Knudsen* <0.01), più precisamente in regime laminare (paragrafo 2.3.2).

Nel corso dell'attività svolta sono state impiegate le particolari varianti PVD *magnetron sputtering* (paragrafo 2.1) e la *metal-organic CVD* (paragrafo 2.3).

Queste due tecniche presentano reciprocamente dei vantaggi e degli svantaggi, tuttavia, la particolarità che più le differenzia consiste nella diversa capacità di ricoprire uniformemente substrati di morfologia complessa. In particolare, la tecnica MOCVD, lavorando in regime viscoso, è in grado di ricoprire in modo uniforme geometrie tridimensionali molto complesse mentre, al contrario, la tecnica PVD *magnetron sputtering*, lavorando in regime molecolare, opera un tipo di deposizione altamente direzionale, ottenendo ricoprimenti anisotropi, poco uniformi nel caso substrati di morfologia complessa.

Queste caratteristiche così differenti dei due processi di deposizione sono state sfruttate in maniera sinergica nella sintesi di un nuovo materiale nanocomposito ibrido, composto da ossido di titanio e nanostrutture di carbonio, la cui descrizione è riportata nel capitolo 4 di questa tesi.

2.1 La tecnica PVD *magnetron sputtering*

La deposizione per *sputtering* è una delle tecniche PVD più diffuse per l'ottenimento di film sottili con spessore uniforme su substrati planari di grande varietà e per molteplici applicazioni. In particolare, per quanto riguarda la sintesi dell'ossido di titanio, tale tecnica è molto impiegata per la relativa semplicità con cui è possibile depositare film sottili nanostrutturati di ossido, sia in fase anatasio che in quella di rutilo, tal quali o drogati (Martin and Rousselot 1998; Asahi, Morikawa et al. 2001; Barnes, Kumar et al. 2005; Kitano,

Funatsu et al. 2006; Nakano, Morikawa et al. 2007; Obata, Irie et al. 2007; Dholam, Patel et al. 2008).

Più precisamente, il processo di *sputtering* consta nell'estrazione di atomi e molecole, ionizzati o neutri, da un materiale sorgente (detto *target*) che subisce urti con gli ioni di un plasma accelerati da una differenza di potenziale.

Questo plasma, detto scarica a bagliore, viene prodotto applicando una tensione ad un gas rarefatto, generalmente argo, a pressioni inferiori a 1 Pa. Quando, infatti, cariche libere in gas vengono accelerate da un campo elettrico applicato e possiedono un cammino libero medio tale da acquisire sufficiente energia cinetica generano ioni ed elettroni, in seguito agli urti con atomi o molecole del gas stesso, dando inizio ad un processo a cascata di collisioni con conseguente innesco del plasma. La ionizzazione del gas che si ottiene è, comunque, molto bassa: il rapporto, infatti, tra le concentrazioni delle specie ionizzate e quelle neutre è inferiore a 10^{-4} . Gli ioni di argo che vengono accelerati dal campo elettrico, con energie di qualche centinaio di elettronvolt, impattano sul materiale da depositare (*target*) dando luogo a una consistente vaporizzazione superficiale del materiale che, sotto forma di atomi neutri, va a depositarsi sul substrato opportunamente posizionato seguendo, in prima approssimazione, traiettorie pressoché rettilinee, senza ulteriori interazioni con altri atomi o molecole (condizioni di regime di flusso molecolare).

Nell'intervallo di energia degli ioni abitualmente coinvolti nello *sputtering*, l'interazione tra lo ione incidente e li atomi bersaglio possono essere trattate come una serie di collisioni binarie. La situazione che si presenta a livello atomico può essere visivamente associata a ciò che avviene nel primo colpo di una partita di biliardo (in cui il triangolo di palle è colpito e "spaccato" dalla palla bianca). Lo ione incidente colpisce gli atomi impacchettati e li disperde in tutte le direzioni (fenomeno detto "cascata di collisioni"), compresa quella che li porta a venire emessi dal *target* (figura 2.1).

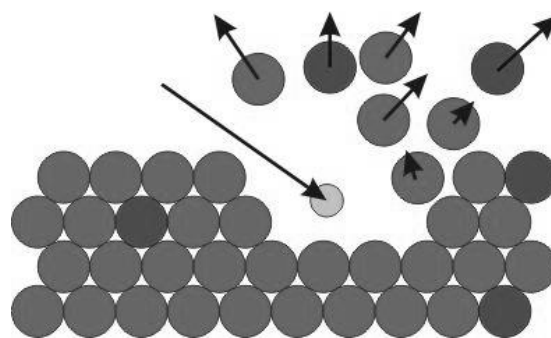


Figura 2.1: Schematizzazione del processo di erosione per *sputtering*.

In base a considerazioni geometriche, inoltre, è evidente che un'incidenza obliqua degli ioni che colpiscono il *target* aumenta la resa di *sputtering*: un'incidenza non perpendicolare favorisce il conferimento agli atomi del *target* di una componente di velocità diretta verso l'esterno.

Le particelle emesse si posano sul substrato con energie superiori quelle che si ottengono tramite le tecniche per evaporazione e questo influisce favorevolmente sulla qualità dello strato depositato. Rispetto all'evaporazione, i vantaggi di questa tecnica sono principalmente:

- 1) migliore aderenza dello strato depositato al substrato;
- 2) miglior controllo dello spessore;
- 3) migliore sfruttamento del materiale di partenza;
- 4) grande versatilità nella scelta dei materiali e dei substrati.

Il processo può essere attuato applicando al *target* una tensione continua (DC) oppure in radio frequenza (RF, 13.56 MHz); nel primo caso è possibile utilizzare unicamente *target* di natura conduttiva, nel secondo, invece, è possibile erodere anche *target* isolanti.

Con l'introduzione di un gas reattivo in camera (modalità detta "*sputtering* reattivo") è possibile, inoltre, far avvenire delle reazioni chimiche ed ottenere composizioni e drogaggi differenti dal materiale di partenza.

Un sistema di *sputtering* consiste in una camera in cui è possibile realizzare condizioni di alto vuoto, in cui sono affacciate due piastre a qualche centimetro di distanza tra loro, delle quali una costituisce il catodo ed è il materiale che si vuole erodere, mentre l'altra è il substrato, che assieme all'intera camera funge da anodo. Nel corso del processo di deposizione, nella camera è immesso un gas (tipicamente argo) di elevata purezza a una pressione tipicamente nell'intervallo $10^{-2} \div 1$ Pa, che opportunamente ionizzato, erode il catodo. Onde evitare importanti danneggiamenti al sistema causati dall'elevato aumento di temperatura superficiale del *target*, dovuta agli urti con il gas ionizzato (anche qualche centinaio di gradi), il sistema *magnetron-target* viene raffreddato ad acqua durante tutta la durata del processo. Al contrario, il substrato può essere sottoposto a riscaldamento allo scopo di migliorare la qualità del film depositato.

2.1.1 Il plasma

Come già anticipato nel paragrafo precedente, il plasma consiste di un gas ionizzato in cui coesistono contemporaneamente particelle cariche e neutre.

La densità elettronica e la densità ionica, mediamente dello stesso valore, definiscono la cosiddetta *densità di plasma* che, generalmente, risulta essere ordini di grandezza inferiore alla densità delle particelle neutre.

Benché l'interazione coulombiana tra particelle cariche sia forte a corto raggio, in un plasma tale interazione può ritenersi trascurabile in virtù della bassa densità ed il comportamento delle particelle può essere considerato assimilabile a quello di particelle libere. Tale assunzione, naturalmente, non è più corretta quando il plasma è perturbato: a pressione ambiente o superiore, infatti, l'alta densità del gas comporta un cammino libero medio relativamente limitato e, di conseguenza, un elevato numero di urti tra gli elementi presenti nel plasma, permettendo un'efficace redistribuzione di energia che porta il sistema ad un equilibrio termodinamico.

Il plasma può raggiungere anche temperature molto elevate (fino a qualche migliaio di kelvin); questo avviene, per esempio, nel caso degli analizzatori per assorbimento atomico e nei processi di fusione nucleare.

In sistemi, invece, che si trovano a pressione inferiore a quella atmosferica, come il caso del *magnetron sputtering*, la densità di plasma risulta molto inferiore rispetto al caso ad alta pressione e gli urti tra particelle sono eventi molto più rari: in questo caso, perciò, il plasma viene definito *plasma freddo*. Al diminuire della pressione, il libero cammino medio delle particelle cariche aumenta e la frequenza delle collisioni tra i diversi componenti del plasma diminuisce; le particelle non sono in equilibrio termodinamico e quindi elettroni, ioni e particelle neutre hanno differenti velocità e temperature*. La temperatura globale del plasma è relativamente bassa, similmente a quanto avviene nelle lampade al gas neo.

La caratteristica *tensione-corrente*, riportata in figura 2.2, fornisce una schematizzazione esaustiva della formazione del plasma in un mezzo gassoso.

* Per temperatura qui s'intende la temperatura cinetica secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann ($E = k_B T = 1/2 m v^2$). Valori tipici in un plasma di tipo scarica a bagliore per le velocità e le temperature di elettroni, ioni e atomi neutri sono: $T_e = 23000$ K, $E_e = 2$ eV, $v_e = 9.5 \times 10^5$ m/s; $T_i = 500$ K, $E_i = 0,04$ eV, $v_i = 5.2 \times 10^2$ m/s; $T_n = 293$ K, $E_n = 1/40$ eV, $v_n = 4 \times 10^2$ m/s.

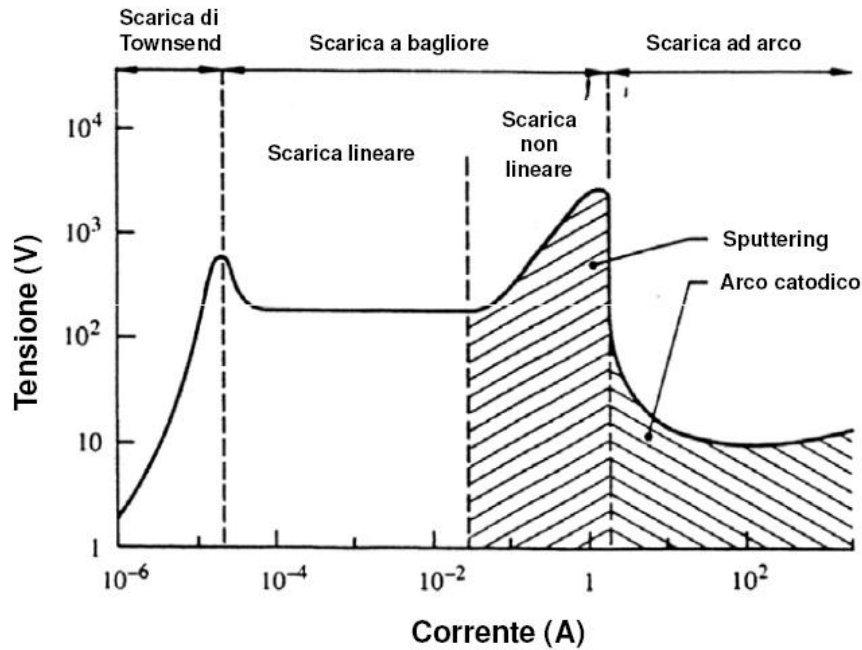


Figura 2.2: Schematizzazione della caratteristica I/V in un mezzo gassoso; figura adattata da (Martin 1997).

In un gas rarefatto, anche in assenza di tensione applicata, esiste un fenomeno, chiamato *ionizzazione di fondo*, per il quale la formazione e la neutralizzazione di cariche avviene continuamente grazie all'interazione con raggi cosmici. Applicando tensione tra anodo e catodo tali cariche vengono accelerate; se la loro energia non è, però, sufficiente ad originare una nuova ionizzazione tramite urti con altri atomi o molecole neutre, non si innesca alcuna scarica e si è nel cosiddetto *regime di saturazione*. Quando la velocità acquisita dalla cariche (in particolare gli elettroni) è sufficientemente elevata da produrre una nuova ionizzazione, si innesca una scarica a valanga, detta *scarica di Townsend*, che è in grado di auto sostenersi. A questo punto, la corrente diverge rapidamente fino a una tensione massima, detta di *breakdown*, oltre la quale il plasma diviene un ottimo conduttore (quindi un sistema equipotenziale) mantenendo lo stesso valore di corrente con una caduta di tensione da 2 a 4 volte più piccola. Tale situazione viene chiamata regime di *scarica a bagliore* a causa della tipica luminescenza che si estende nella zona interelettrodica con correnti comprese tra $10^{-5} \div 1$ A, con zone scure in prossimità degli elettrodi (chiamate guaine elettrodiche), sulle quali si concentra la caduta di potenziale. Se si tenta di tornare verso il *regime di Townsend*, la presenza della guaina, che scherma il corpo del plasma dalle pareti e dagli elettrodi, origina una notevole isteresi. Quando il processo di emissione di elettroni

coinvolge tutto il catodo si ottiene un ulteriore aumento della corrente e la scarica passa ad un regime detto di *scarica non lineare*, nel quale generalmente opera il processo *magnetron sputtering*, per poi evolvere fino ad un arco elettrico, con una luminosità intensa compresa tra i due elettrodi. Le regioni elettrodiche sono caratterizzate da contrazioni dell'arco e cadute di tensione maggiori (principalmente al catodo). Tale fenomeno si presenta a causa dell'incremento di emissione termoionica da parte del catodo e la caduta di tensione si riduce fino a valori piccolissimi con correnti generalmente maggiori di 1 A.

2.1.2 La scarica a bagliore

Come accennato nel paragrafo precedente, in regime di scarica a bagliore il plasma diviene un buon conduttore e la scarica si autosostiene; il potenziale a cui ha luogo questo meccanismo dipende dalla pressione del gas e dalla distanza tra gli elettrodi e viene descritta dalle curve di Paschen che sono caratteristiche per ogni tipo di gas.

La distribuzione del potenziale e delle cariche in una scarica a bagliore si riflette visivamente in un alternarsi di regioni luminose e spazi scuri lungo la sezione trasversale della scarica stessa come schematizzato in figura 2.3.

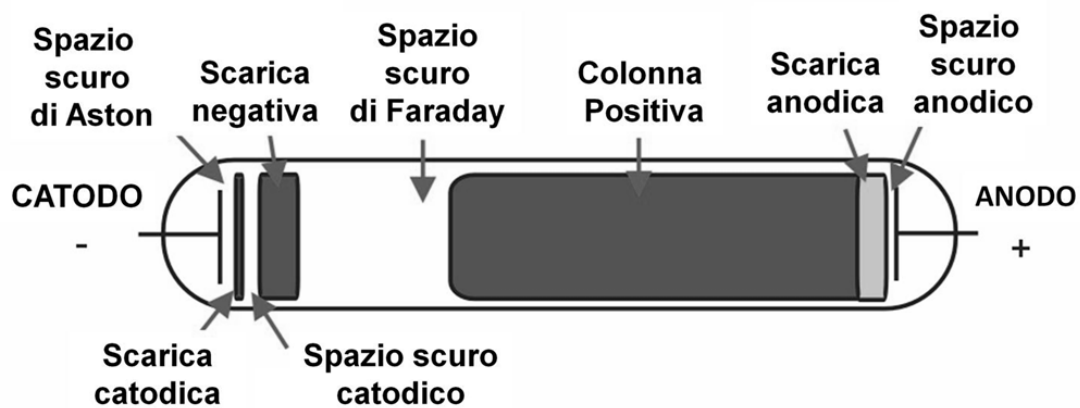


Figura 2.3: Schema di una scarica a bagliore.

Di particolare importanza è la zona chiamata guaina catodica (spazio scuro catodico e spazio scuro di Aston in figura 2.4) dove gli ioni positivi si accumulano per formare una distribuzione di carica spaziale. La sua ampiezza è approssimativamente la distanza media percorsa da un elettrone prima di effettuare una collisione ionizzante e vale all'incirca $5 \div 10$ volte il libero cammino medio elettronico. A causa dell'elevato campo elettrico presente in questa regione gli elettroni la attraversano velocemente senza effettuare collisioni e quindi

non viene emessa luce. Una volta raggiunto il limite di questa zona gli elettroni iniziano a produrre collisioni ionizzanti generando una regione globalmente neutra in cui il numero di ioni e di elettroni si bilancia, cioè un plasma; questa zona (scarica negativa) è luminosa a causa dell'energia rilasciata sotto forma di radiazione durante gli urti. Una volta perduta la loro energia nelle collisioni, gli elettroni percorrono la regione successiva senza causare ionizzazione o eccitazione degli atomi, perciò non viene emessa luce visibile (spazio oscuro di Faraday). In questa zona non sono prodotti ioni positivi e quindi si forma una carica spaziale negativa. Gli elettroni che oltrepassano per diffusione lo spazio oscuro di Faraday vengono accelerati verso l'anodo ed hanno sufficiente energia per effettuare altre collisioni ionizzanti originando una regione luminosa detta colonna positiva.

Nei processi di *sputtering* solitamente la separazione tra gli elettrodi è tale da far sì che l'anodo si trovi all'interno di scarica negativa, perciò la colonna positiva e lo spazio oscuro di Faraday non esistono.

2.1.3 La resa di *sputtering*

La resa di *sputtering* è definita come il rapporto tra il numero di atomi emessi ed il numero ioni incidenti sul *target*. Il suo valore, che generalmente oscilla tra 0.5 e 20, dipende da proprietà del materiale, come densità ed energia di legame degli atomi costituenti, e dalla densità di energia trasmessa alla superficie del *target*. Quest'ultima, a sua volta, è proporzionale alla densità del materiale da erodere ed alla sezione d'urto degli atomi che lo compongono. Tale fattore dipende dall'energia, dall'angolo di incidenza del fascio di ioni e dal rapporto tra la loro massa e quelli dell'atomo bersaglio.

In prima approssimazione, è possibile asserire che il processo di *sputtering* è in grado di mantenere, in un film depositato, la stessa stechiometria di un *target* composto da diversi elementi. Infatti, il flusso di materiale eroso per ogni elemento è proporzionale sia alla resa di *sputtering* sia alla sua concentrazione nel *target*. La variazione nella concentrazione degli elementi con diverse rese di *sputtering*, che si ottiene durante il processo di erosione del *target*, compenserà proprio queste ultime equilibrando, così, i flussi e mantenendo inalterata la composizione del film depositato rispetto a quella del *target* eroso.

2.1.4 Modelli di struttura a zona per rivestimenti ottenuti via deposizione per *sputtering*

In prima approssimazione, è possibile trattare in modo generale le morfologie strutturali di rivestimenti di natura metallica, semiconduttrice e ceramica (Ohring 2002). L'influenza delle

variabili del processo di deposizione sulle caratteristiche del film sottile possono essere rappresentate in un diagramma di struttura a zone (Koch 1994).

Il processo di condensazione in un film sottile della fase vapore coinvolge gli atomi incidenti sul substrato che, inizialmente, si adsorbono sulla superficie (adatom) e che, in seguito, possono diffondere lungo la superficie per essere, infine, desorbiti o intrappolati in siti reticolari a bassa energia. Gli atomi incorporati nello strato sottile, inoltre, possono raggiungere le loro posizioni di equilibrio tramite un'ulteriore diffusione entro quella che si potrebbe definire la parte massiva (bulk) dello strato sottile. In questo processo è possibile, quindi, distinguere quattro passaggi fondamentali: l'effetto ombra, la diffusione in superficie, la diffusione in bulk e, infine, il desorbimento. Gli ultimi tre sono correlati alle energie di attivazione di diffusione e di sublimazione del materiale condensato che sono, a loro volta, riconducibili alla sua temperatura di fusione (T_m). L'effetto ombra, invece, è un fenomeno che viene originato dalle costrizioni geometriche imposte dalla rugosità del film in crescita e dalle traiettorie rettilinee degli atomi incidenti sul substrato. La prevalenza di uno dei quattro fenomeni rispetto agli altri, in funzione della temperatura del substrato e della pressione di gas inerte, origina differenti morfologie strutturali del film sottile, che vengono riassunte nel diagramma di struttura a zone (figura 2.5).

In particolare, il modello strutturale a quattro zone (1, T, 2 e 3) è stato costruito su film di 20÷250 μm di Ti, Cr, Fe, Cu, Mo e Al depositati via *magnetron sputtering* (paragrafo 2.1) ad una velocità compresa tra i 5 nm/min e i 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ (Ohring 2002).

La pressione in camera influenza la crescita del film sottile attraverso diversi meccanismi indiretti (Koch 1994). Per esempio, nel momento in cui la pressione aumenta a tal punto che il cammino libero medio delle collisioni elastiche, tra atomi erosi ed atomi del gas, diventa dello stesso ordine di grandezza della distanza *target*-substrato, avviene un incremento della componente obliqua del flusso di deposizione. Tale fenomeno porta ad un allargamento della zona 1, che può risultare amorfa o cristallina a seconda del materiale, causata da un effetto ombra molto accentuato ed una diffusione degli adatom molto limitata. Nel caso opposto, ovvero quando si riduce la pressione, si aumentano i fenomeni di bombardamento energetico del film che ne provoca la densificazione.

Nel caso in cui il fenomeno della diffusione in superficie divenga prevalente si ottiene la zona 2 mentre, ad alte temperature del substrato, i processi dominanti risultano le diffusioni nel reticolo e lungo i bordi di grano che danno origine a ricristallizzazione dei grani che, in

questo modo, assumo morfologia equiassica. La zona T, invece, consiste in una serie densa di grani fibrosi che possono essere considerati come una transizione tra la zona 1 e la zona 2. Contrariamente ai metalli, a bassi valori di temperatura omologa (temperatura substrato T/T_m), i materiali ceramici tendono a possedere durezza caratteristiche del film sottile inferiori, indicando un'importante presenza di difetti di reticolari. In zona 2 e 3, invece, i materiali ceramici mostrano un deciso aumento della durezza (Ohring 2002).

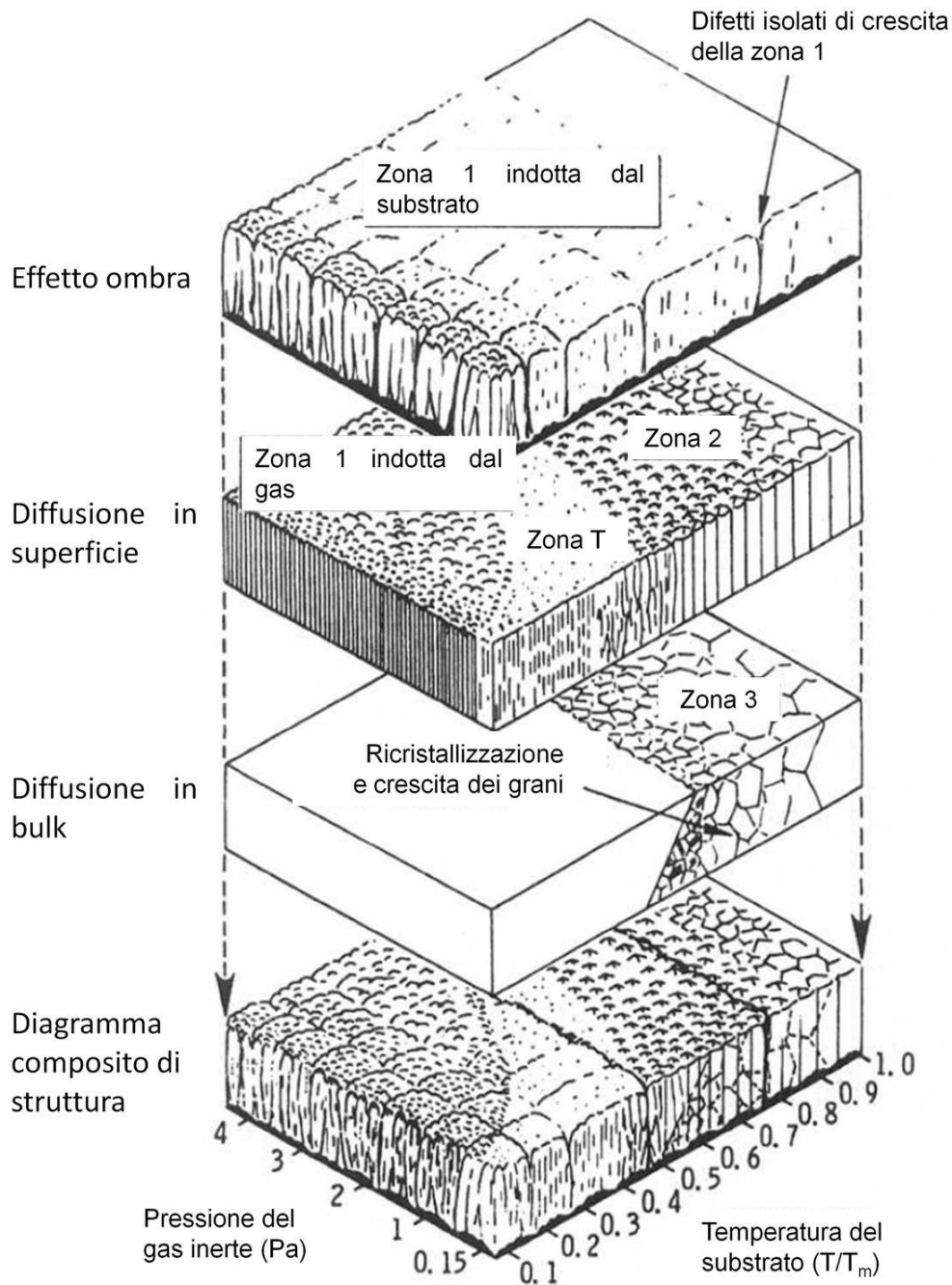


Figura 2.4: diagramma di struttura a zone per film sottili ottenuti per deposizione via *magnetron sputtering* di elementi metallici; figura adattata da (Ohring 2002).

Nel caso in cui si introduca in camera un gas reattivo, ossigeno per esempio, il diagramma di struttura a zone cambia profondamente e per poterne costruire uno nuovo è necessario tener conto di questa nuova variabile, che influenza pesantemente le proprietà elettriche e chimiche del sistema.

2.1.5 Processo di *sputtering* in modalità di corrente continua (DC)

In uno strumento da *sputtering* che funziona in modalità di corrente continua (DC), il *target* (catodo) è connesso al polo negativo dell'alimentatore ad alta tensione, mentre il rimanente della camera (anodo) ed il polo positivo dell'alimentatore sono posti a massa. L'applicazione di un'elevata differenza di potenziale in DC (anche fino a 5 kV) tra anodo e catodo produce una scarica a bagliore costituita da un plasma denso e molto conduttivo di ioni ed elettroni. Il bagliore è provocato fondamentalmente dai processi di ricombinazione radiativa tra ioni ed elettroni, ed è localizzato nello spazio tra i due elettrodi. Tuttavia una zona più vicina al *target*, che può essere spessa da qualche mm a circa 20 mm, appare scura. Questo è dovuto ad una scarsa capacità degli ioni di acquisire, entro quello spazio, abbastanza velocità da produrre, tramite urti, ionizzazione di altri atomi o molecole (spazio scuro catodico). Pertanto, in questa regione avviene una caduta di tensione che accelera gli ioni verso il *target* e gli elettroni verso la regione della scarica negativa, ovvero la zona luminescente della scarica a bagliore.

Gli elettroni, in seguito, producono altri ioni per urto contro atomi neutri del gas impiegato, generalmente gas argo che è facilmente ionizzabile: $e^- + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$.

Gli ioni che bombardano il *target* provocano l'estrazione di atomi, gruppi di atomi o molecole neutre che, dopo aver attraversato la regione di scarica, si depositano sul substrato. Tenendo conto della densità di ioni incidenti e della loro velocità media si può calcolare una densità di corrente ionica dell'ordine di qualche mA cm^{-2} .

Dal *target* sono, inoltre, emessi anche elettroni secondari, che accelerati attraverso la zona oscura, contribuiscono a loro volta nel sostenere la ionizzazione del gas. Molti altri processi chimici e fisici possono avvenire alla superficie del *target* (impiantazione ionica, emissione di fotoni, adsorbimenti e reazioni chimiche) e nella regione di plasma (eccitazione, dissociazione, cattura di elettroni, scambio di carica, ecc.), ma rivestono comunque un'importanza secondaria.

La pressione del gas immesso nella camera è un parametro che ha, invece, notevole influenza sulla velocità di deposizione: se la pressione è troppo bassa l'efficienza di ionizzazione è insufficiente e la scarica non si auto sostiene; viceversa, se la pressione è troppo alta, gli atomi estratti dal *target* possono essere diffusi per urto dal gas e non depositarsi efficientemente. Il processo può quindi svolgersi in maniera ottimale in un ristretto intervallo di pressioni.

2.1.6 Processo di *sputtering* in modalità di radio frequenza (RF)

Il processo di *sputtering* in modalità di radio frequenza (RF) permette di superare alcune importanti limitazioni dello *sputtering* in modalità DC (paragrafo 2.1.5) come, per esempio, l'impossibilità di usare *target* di natura isolante. Infatti, quando gli ioni bombardano la superficie di tali materiali apportano una carica positiva non neutralizzabile. Questa origina una differenza di potenziale che può interferire pesantemente con quella applicata dall'esterno, facendo cessare il bombardamento ionico o, peggio, creando un arco elettrico tra anodo e catodo con risultante danneggiamento del sistema e del *target*. Per ovviare a tali inconvenienti è possibile impiegare un potenziale alternato che permetta la neutralizzazione della carica positiva accumulata durante il processo. La frequenza convenzionale di rete (50 Hz) non è efficace a tal scopo in quanto il tempo di carica tipico di un *target* isolante risulta di gran lunga inferiore.

È possibile quantificare il tempo di carica di un *target* isolante considerando il sistema *target*-plasma come un condensatore avente capacità C . In prima approssimazione, consideriamo costante la corrente attraverso il *target*, sebbene in realtà questa diminuisca all'aumentare della carica sul *target*. Pertanto la carica accumulata nel tempo t sarà CV/I .

Impiegando i valori tipici di capacità di un *target* isolante e delle correnti ioniche si ottiene un tempo t pari a circa $1 \mu\text{s}$. Ciò significa che per produrre una scarica continua è necessario lavorare con frequenze dell'ordine dei MHz. Sperimentalmente si osserva che è possibile lavorare già a frequenze intorno ai 100 KHz poiché la corrente, in realtà, diminuisce nel tempo rallentando il processo di carica del *target*. Per questi motivi con la tecnica dello *sputtering* a radiofrequenza è possibile utilizzare anche materiali non conduttori e la scarica a bagliore si innesca generalmente a pressioni inferiori rispetto al caso DC.

Consideriamo nel dettaglio quanto avviene in un sistema da *sputtering* se si applica una differenza di potenziale alternata a bassa frequenza, con ampiezza di qualche kV, ai due

elettrodi metallici: durante ogni semiciclo un elettrodo si comporta da catodo e quindi è bombardato dagli ioni, l'altro da anodo ed è bombardato dagli elettroni, la corrente media è pertanto nulla. Se però la frequenza applicata è sufficientemente alta (circa 10 MHz), mentre gli elettroni riescono a passare dalla regione di plasma agli elettrodi, gli ioni, più pesanti e meno mobili degli elettroni, non ne hanno la possibilità e mediamente rimangono fermi. Pertanto gli elettrodi assumono, dopo un periodo transitorio, un potenziale medio negativo (V_{bias} , figura 2.5) rispetto al potenziale del plasma, con valore del modulo pari a circa al valore dell'ampiezza della tensione alternata. Per gran parte del ciclo gli ioni sono accelerati verso gli elettrodi, mentre per la parte rimanente (< 1%) gli elettrodi possiedono un potenziale elettrico superiore rispetto al quello del plasma e, di conseguenza, attirano verso sé gli elettroni.

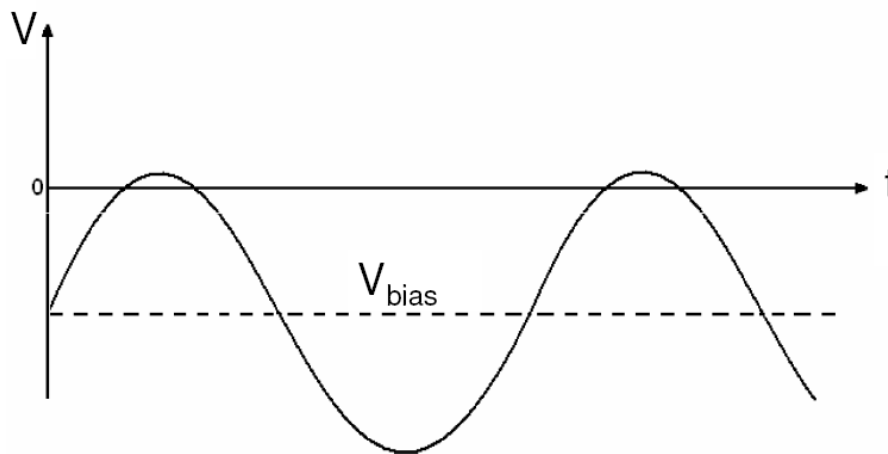


Figura 2.5: Andamento del potenziale nello *sputtering* in modalità di radio frequenza (RF).

Ovviamente, in un sistema funzionante in alternata la presenza di elementi ad alta resistività o isolanti non impedisce l'applicazione della tensione. Appare evidente, però, che i due elettrodi descritti come sopra svolgono un ruolo simmetrico, per cui questo sistema non consentirebbe un efficace processo di deposizione. Infatti, è possibile schematizzare il sistema come un circuito formato da due condensatori 1 e 2 a piastre piane in serie tra loro (gli elettrodi e il plasma), separati dalla zona scura non conduttiva. Se indichiamo con A_1 , A_2 le aree e con V_1 , V_2 le d.d.p. ai capi di ciascun condensatore, queste grandezze sono legate fra loro dalla relazione $V_1/V_2=(A_2/A_1)^2$.

Il sistema può, perciò, essere reso asimmetrico impiegando elettrodi con differenti aree superficiali. Con un *target* (catodo) dalla piccola area superficiale si ottiene l'instaurazione di

un'elevata d.d.p. con il plasma. Tra il resto della camera (ovvero l'anodo), che possiede alta area superficiale, ed il plasma, invece, si forma una d.d.p. di pochi volt, incapaci di accelerare gli ioni a sufficienza perché avvenga il processo di *sputtering* di questo elettrodo. Così facendo, tra anodo e catodo si crea una differenza di potenziale continua di alcuni kV (V_{bias} in figura 2.6 e V_2-V_1 in figura 2.7), che è necessario disaccoppiare dal generatore di radiofrequenza mediante un condensatore inserito nel circuito esterno (figura 2.6).

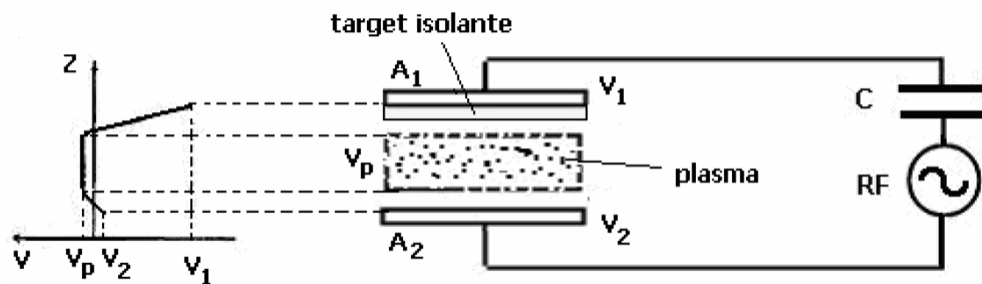


Figura 2.6: Schematizzazione del circuito elettrico in un sistema da *sputtering* RF e dell'andamento del potenziale medio.

2.1.7 Rete di sintonia

Per proteggere il generatore da dannose riflessioni del segnale RF e per aumentare la potenza della scarica è necessaria una *rete di sintonia* o *matching network*. Questa è collocata tra il generatore ed il *magnetron* (figura 2.7) ed è costituita da condensatori variabili e induttanze (anch'esse variabili).

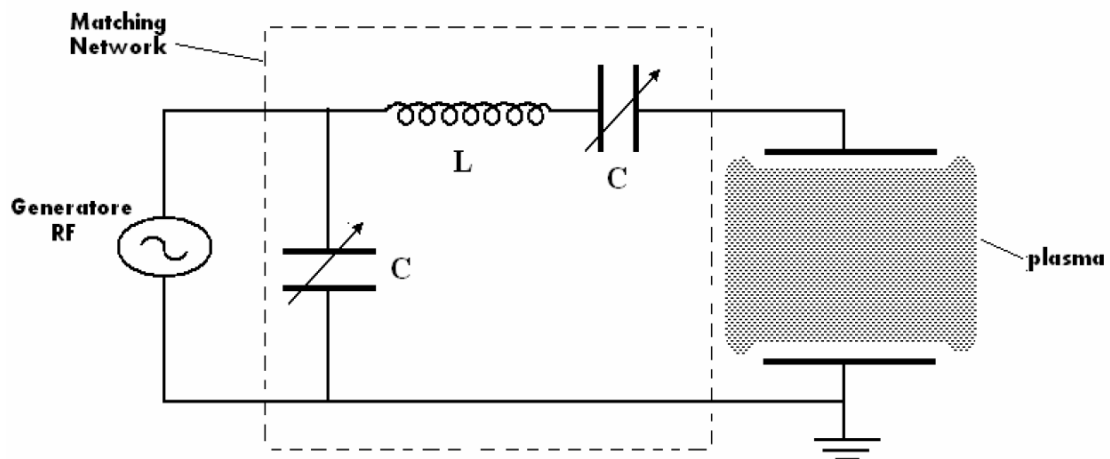


Figura 2.7: Schematizzazione del circuito elettrico in un sistema da *sputtering* RF.

Per massimizzare la potenza sul plasma il carico complessivo deve essere puramente resistivo. Una comune scarica RF ha un'impedenza che dipende dalla geometria degli

elettrodi, dalla pressione e natura del gas e, generalmente, presenta una componente capacitiva che può risultare anche maggiore di quella resistiva. Dal momento che la componente capacitiva non può essere variata senza compromettere il processo di scarica, attraverso la *rete di sintonia* è possibile ottenere un carico totale pari all'impedenza d'uscita del generatore (che è puramente resistiva e tipicamente pari a 50Ω); in altre parole, si adatta il carico all'impedenza d'uscita del generatore. Il risultato finale è quello di minimizzare l'onda riflessa (che potrebbe danneggiare il generatore) massimizzando al contempo l'onda trasmessa (ossia la potenza trasmessa al plasma).

2.1.8 La configurazione *magnetron sputtering*

Il dispositivo *magnetron* consiste in uno o più magneti permanenti la cui configurazione di campo permette di confinare nello spazio le particelle e gli ioni dotati di carica elettrica (figura 2.8) aumentando, così, la ionizzazione del plasma e la resa globale del processo di *sputtering*. Inoltre, il confinamento degli elettroni minimizza il riscaldamento del substrato permettendo l'utilizzo di supporti sensibili alle alte temperature, come per esempio materiali di natura organica.

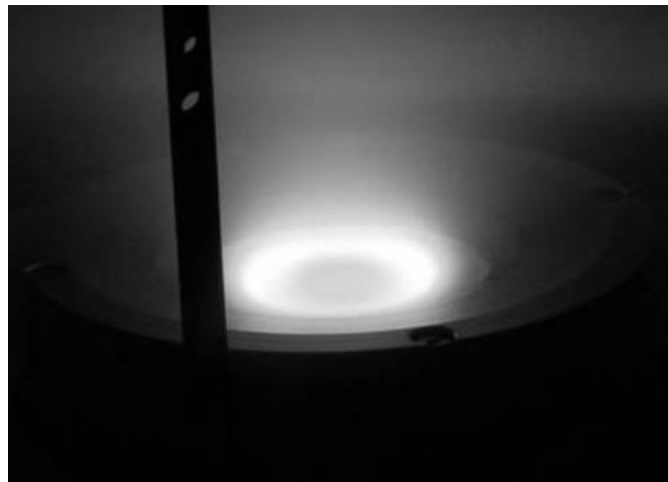


Figura 2.8: plasma confinato sulla superficie di un *target* secondo le linee di campo magnetico del *magnetron* sottostante.

I dispositivi *magnetron*, generalmente, operano nella regione della colonna positiva della scarica a bagliore (paragrafo 2.1.2, figura 2.3) e soddisfano le seguenti condizioni, dette di Penning (Thornton and Penfold 1978):

- 1) le linee del campo magnetico devono intersecare le superfici del catodo individuando una regione spaziale dalla forma toroidale;

- 2) l'applicazione di un potenziale negativo deve innescare e sostenere una scarica a bagliore all'interno del volume toroidale;
- 3) il campo magnetico deve essere sufficientemente intenso da trattenere gli elettroni, emessi dal catodo in seguito al bombardamento degli ioni provenienti dal plasma, fino a che questi non abbiano perso gran parte della loro energia in collisioni ionizzanti con gli atomi del gas presente in camera;
- 4) il catodo deve avere una geometria tale da attirare gli ioni generati nella trappola magnetica dalle collisioni elettroni-atomi gas. Questi ioni, accelerati nello spazio scuro catodico (paragrafo 2.1.2, figura 2.3) contribuiranno all'erosione della superficie del *target* (Penfold 1995).

2.1.9 Caratteristiche del campo magnetico

I dispositivi *magnetron* vengono classificati *bilanciati* o *sbilanciati* a seconda della tipologia del campo magnetico. I primi possiedono magneti dalla forza magnetica equivalente e creano delle linee di campo circolari (vedi figura 2.9 a) che confinano efficacemente le particelle cariche provenienti dal *target*. In questo modo, si aumenta notevolmente il grado di ionizzazione del plasma ed il numero di collisioni tra gli ioni e la superficie del *target* incrementando, così, la resa di *sputtering*. Le particelle emesse dal *target* sono prevalentemente neutre e, non interagendo con il campo magnetico, sono libere di muoversi in direzione del substrato opportunamente posizionato. Nei *magnetron* classificati *sbilanciati*, invece, i magneti presentano il polo esterno più forte e alcune linee di campo vanno si allargano verso l'esterno (vedi figura 2.9 b).

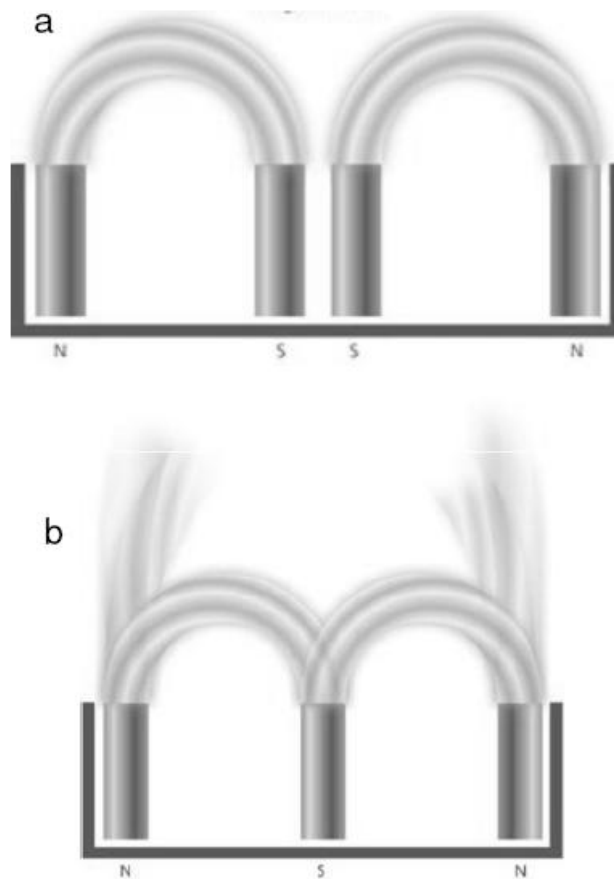


Figura 2.9: Schema di *magnetron* a magneti bilanciati (a) e sbilanciati (b).

L'effetto del *magnetron sbilanciato* è di confinare quegli ioni secondari che fuoriescono dalla superficie del *target* sfuggendo al principale effetto di confinamento del plasma. Questi ioni scontrandosi con gli atomi del gas formano un vero e proprio plasma secondario nella regione del substrato. Se al substrato viene applicato un potenziale negativo, gli ioni del plasma secondario possono essere accelerati sufficientemente da effettuare, oltre che a un processo di riscaldamento, anche vero e proprio processo di *sputtering* del film depositato. In questa maniera è possibile controllare maggiormente la crescita e la morfologia del film che si sta depositando, ottenendo uno strato più denso ed aderente al substrato.

La geometria dei magneti, influenzando la configurazione del campo magnetico, determina la forma e l'estensione dell'area del *target* erosa dal processo di *sputtering*. Nei processi industriali, per esempio, si impiegano magneti dalla forma irregolare (figura 2.10 a), che creano linee di campo magnetico più ampie, al fine di ottimizzare l'erosione del *target*. Viceversa con i normali magneti rettangolari (figura 2.10 b) le linee del campo magnetico

coprono solo parte della superficie del *target* non permettendone, così, un consumo ottimizzato.

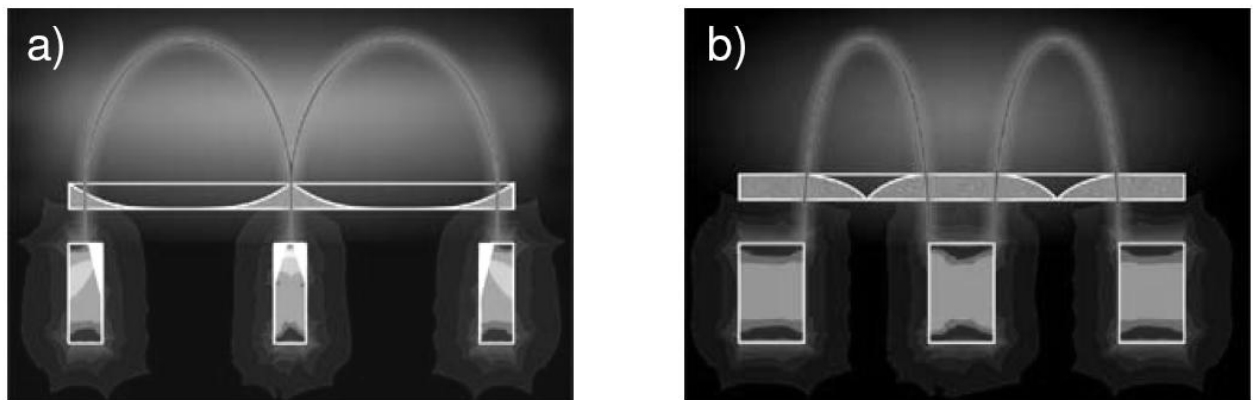


Figura 2.10: magneti di forma a) irregolare e b) rettangolare.

2.1.10 Proprietà del plasma in un dispositivo *magnetron*

I plasmi confinati tramite un dispositivo *magnetron* presentano un grado di ionizzazione maggiore e sono caratterizzati da movimenti collettivi di cariche più complessi rispetto ai plasmi generati da semplici sorgenti a diodo. In particolare, il campo magnetico ha lo scopo di allungare il percorso degli elettroni, uniche particelle cariche a risentire dell'intensità dei campi magnetici generalmente impiegati nei dispositivi *magnetron* ($10^{-2} \div 10^{-1}$ T), prima che questi collidano con l'anodo.

Il moto degli elettroni immersi in un campo magnetico \vec{B} uniforme, con una componente di velocità ($V_{||}$) parallela a quest'ultimo, compiono un'orbita elicoidale (figura 2.11 a) con frequenza di ciclotrone $\omega_c = eB/m_e$ (dove e e m_e sono rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone, mentre B è il modulo del campo magnetico). La presenza di un campo elettrico \vec{E} determina uno spostamento dell'elettrone nella direzione perpendicolare sia a \vec{E} che a \vec{B} , con velocità $V_E = E/B$ (figura 2.12 b).

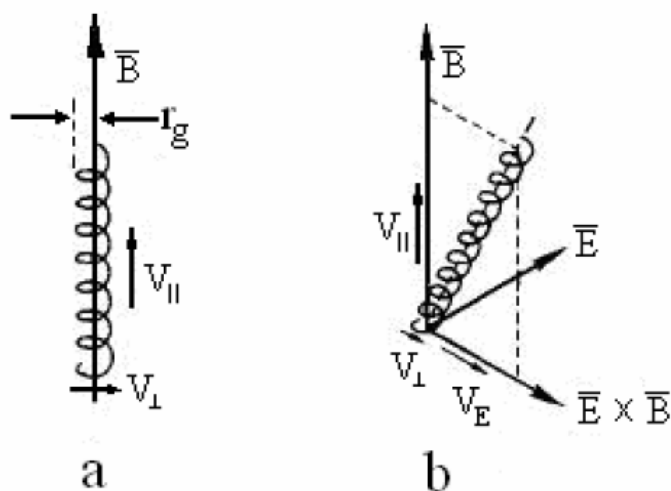


Figura 2.11: a) moto di un elettrone in un campo magnetico uniforme b) moto di un elettrone in presenza di una componente del campo elettrico normale al campo magnetico (Thornton 1978).

Analizziamo ora il moto di un elettrone, inizialmente fermo, in un sistema dove campo elettrico e magnetico sono uniformi e perpendicolari. In figura 2.12 è riportato schematicamente il moto cicloide di raggio $r_g(V_E)$ dell'elettrone che si muove con velocità V_E lungo la direzione $\vec{E} \times \vec{B}$.

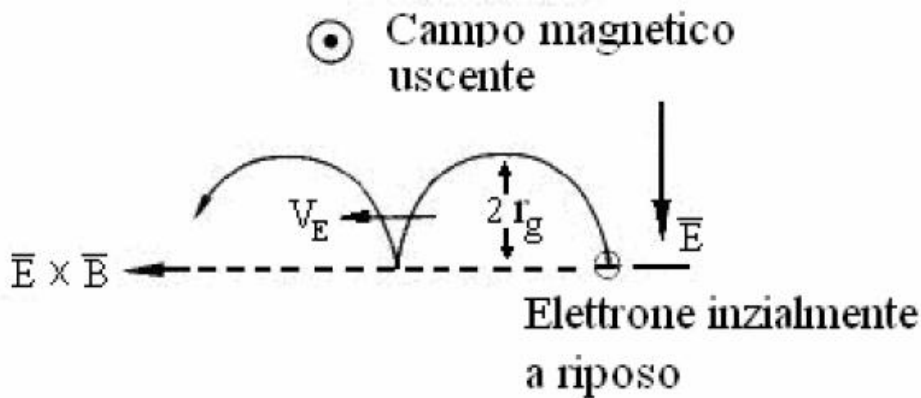


Figura 2.12: Moto di un elettrone inizialmente fermo in presenza di campo elettrico e magnetico ortogonali ed uniformi; figura adattata da (Thornton 1978).

Un campo magnetico con linee di campo circolari, come quello presente sulla superficie del *target* nel caso di *magnetron* planari, genera di un gradiente del campo magnetico perpendicolare ($\vec{\nabla} B_{\perp}$) e un gradiente parallelo ($\vec{\nabla} B_{\parallel}$), imprimendo agli elettroni una velocità lungo la direzione $\vec{\nabla} B_{\perp} \times \vec{B}$ proporzionale al quadrato di V_{\perp} . Questa traslazione sommata allo spostamento $\vec{E} \times \vec{B}$ lungo la stessa direzione da luogo alla velocità di deriva \mathbf{V}_D (figura 2.13). La corrente elettronica che si forma scorre parallelamente alla superficie del

target (catodo), vicino allo spazio scura catodico (paragrafo 2.1.2) (Thornton and Penfold 1978).

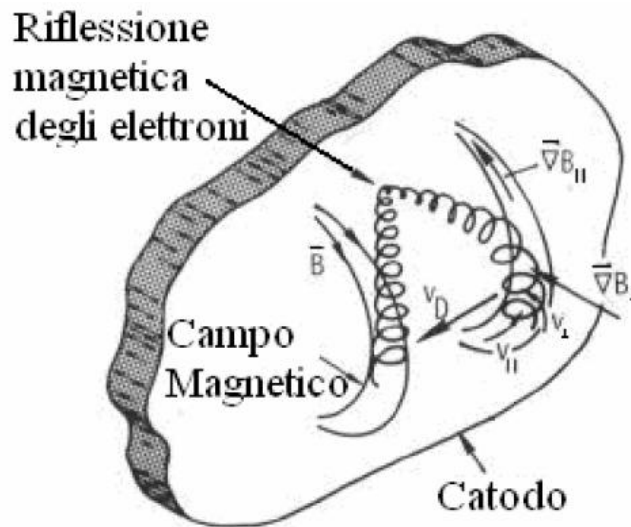


Figura 2.13: Spostamento degli elettroni sulla superficie catodica di un *magnetron* planare; figura adattata da (Thornton 1978)

Quello che si ottiene con questo tipo di confinamento è il cosiddetto fenomeno della riflessione magnetica (effetto collo di bottiglia) ed è dovuto alla conservazione del momento magnetico elettronico in corrispondenza dell'addensarsi delle linee di campo magnetico (Chen 1974).

Questi sistemi possiedono una caratteristica corrente (I) - tensione (V) che segue la legge $I \propto V^n$, con n tanto maggiore quanto è efficace il confinamento da parte del campo magnetico (Rossagel, Cuomo et al. 1990).

2.2 Descrizione dell'apparato di deposizione *magnetron sputtering*

L'apparato strumentale (figura 2.14), impiegato lo svolgimento dell'attività sperimentale, è composto da due camere da vuoto, dalle differenti dimensioni e configurazione, con un gruppo di pompaggio comune. Ogni camera ospita tre dispositivi *magnetron* bilanciati (paragrafo 2.1.9) di forma circolare, adatti a supportare *target* del diametro di 2 pollici.

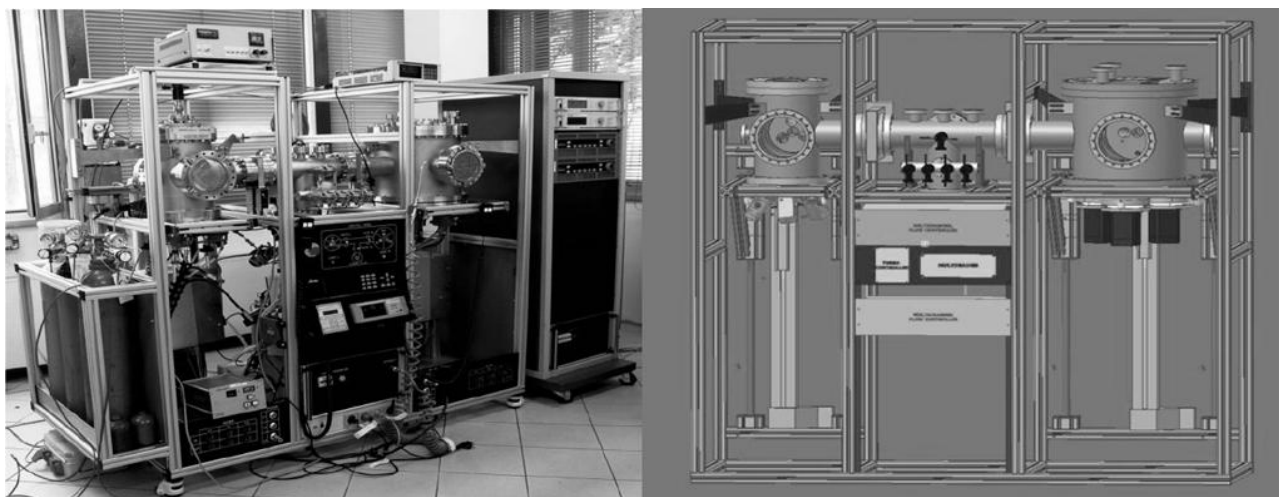


Figura 2.14: fotografia e modello 3D dello strumento *magnetron sputtering* impiegato.

La camera di sinistra, impiegata nell'attività sperimentale descritta in questa tesi, è di dimensioni inferiori rispetto a quella di destra e possiede tre *magnetron* inclinati di 30° rispetto al piano della flangia (figura 2.15 a e b), posizionati in maniera tale che i loro assi convergano in un unico punto lungo l'asse verticale della camera, sul quale va poi collocato il substrato. Questa configurazione chiamata a "cluster", permette di eseguire il processo di *co-sputtering*, ovvero la deposizione simultanea da diversi *target* (massimo tre), per ottenere materiali a composizione variabile.

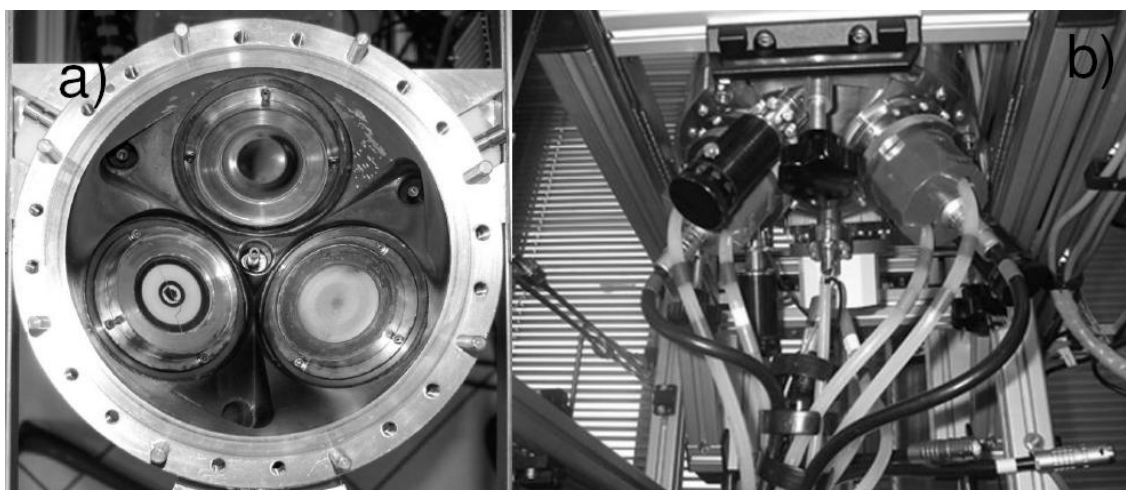


Figura 2.15: fotografie relative ai tre *magnetron* circolari confocali (a) e connessioni elettriche e circuito di raffreddamento dei *magnetron* (b).

Inizialmente, lo strumento montava un porta-campioni, chiamato P1, che consisteva in un cilindro con l'asse di rotazione, posizionato orizzontalmente e perpendicolare all'asse della

camera, con la superficie laterale affacciata ai *magnetron*, in grado di ospitare fino a sei campioni (figura 2.16).

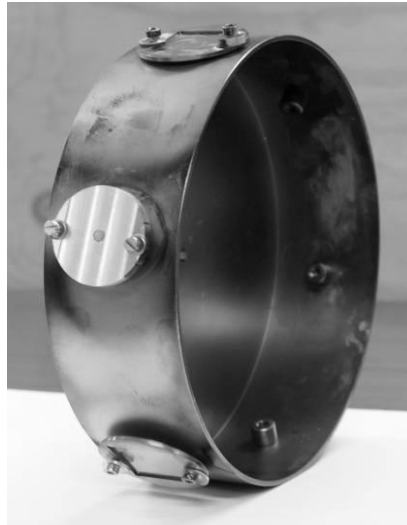


Figura 2.16: porta campioni P1 di forma cilindrica.

Per limitare la diffusione del materiale eroso al solo substrato di interesse, uno schermo era posizionato tra i *magnetron* e il porta-campioni (figura 2.17), che permetteva il passaggio del materiale vaporizzato solo in prossimità del campione selezionato. I *magnetron* non impiegati nel processo potevano essere protetti dalla deposizione tramite un diaframma mobile, pilotabile con una manopola dall'esterno della camera.

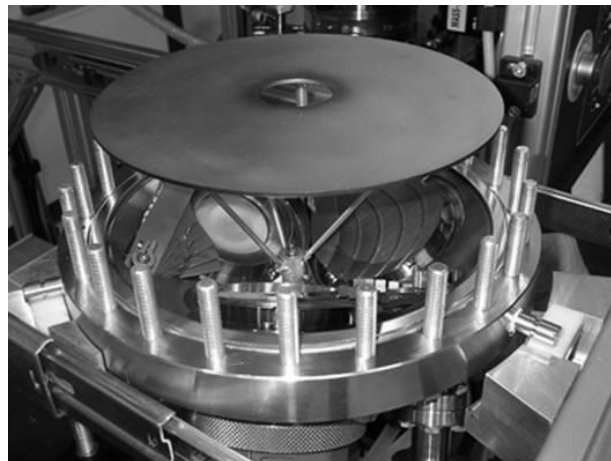


Figura 2.17: fotografia dell'interno della camera con configurazione a "cluster".

A questa camera sono state apportate successive modifiche in modo da aumentarne la flessibilità ed adattarne il funzionamento alle varie esigenze presentatesi. In particolare per l'attività sperimentale relativa alla deposizione di ossido di titanio, sono stati ideati e realizzati nuovi porta-campioni (figura 2.18 a, b, c), un sistema di movimentazione e uno di

riscaldamento dei substrati allo scopo di migliorare rispettivamente l'uniformità in spessore e lo stato cristallino dei film sottili depositati.

La versione finale del porta-campioni, chiamato M1 (figura 2.18 c), ruota attorno ad un asse verticale parallelo all'asse principale della camera cilindrica (figura 2.19 a), ed è costruito in modo da poter regolare agevolmente la distanza *target*-substrato. I substrati sono posizionati su un piano parallelo a quello del *target*. Queste modifiche hanno permesso di massimizzare la velocità di deposizione e l'uniformità delle caratteristiche del deposito.

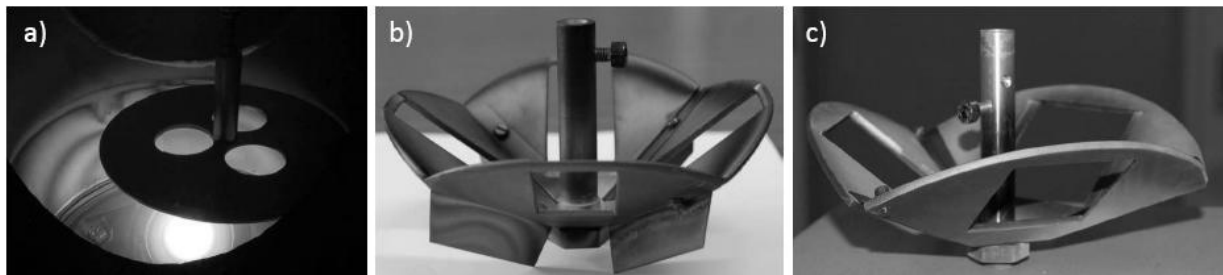


Figura 2.18: l'evoluzione dei porta-campioni, ideati e realizzati in laboratorio, chiamati P1 (a), C1 (b) e M1 (C).

Il riscaldamento del substrato, invece, è stato realizzato mediante lampade alogene alimentate a 24 V in DC; la regolazione della temperatura è realizzata tramite una termocoppia di tipo K con involucro in inox ed isolamento minerale resistente fino a 1000°C, accoppiata ad un controller digitale. Questo sistema permette all'operatore di impostare il set point e l'alimentazione delle lampade avviene in modalità *on/off*. Inoltre, per evitare il riscaldamento eccessivo di componenti delicate del sistema da vuoto come, per esempio le guarnizioni, sono stati introdotti ulteriori dispositivi di raffreddamento della camera ad aria e liquido.

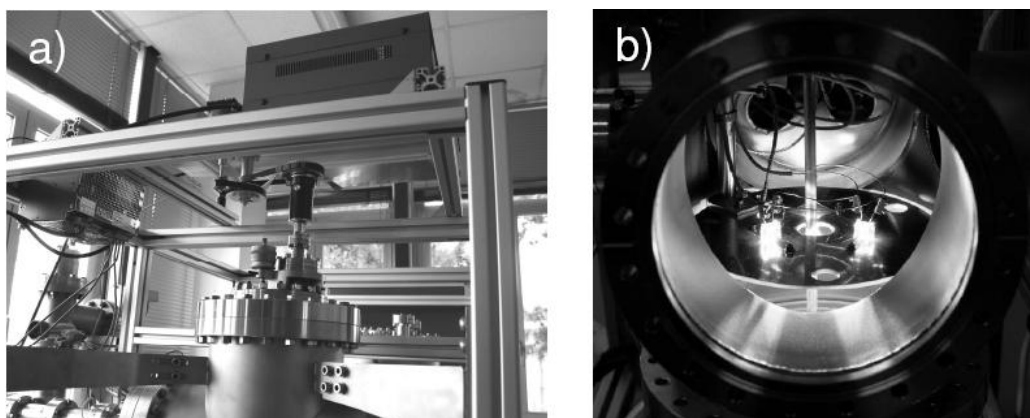


Figura 2.19: fotografie relative al sistema di movimentazione del porta campioni (a) e al sistema di riscaldamento del substrato (b).

Nella camera di destra, detta “camera multilayer”, i dispositivi *magnetron* sono posizionati ai vertici di un triangolo equilatero, con gli assi disposti perpendicolarmente al piano di appoggio. I substrati, invece, sono posizionati su un apposito disco porta-campioni rotante, posto ad una distanza regolabile per ottimizzare il processo a seconda delle esigenze. Questa configurazione permette di realizzare film multistrato utilizzando *target* costituiti da materiali differenti (figura 2.20).

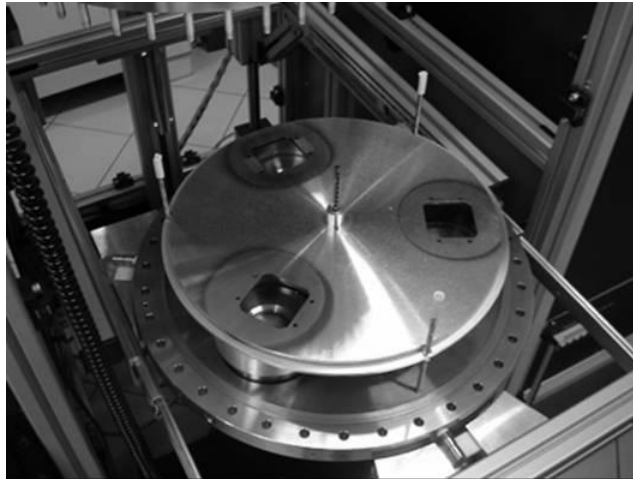


Figura 2.20: Interno della camera multilayer con piatto portacampioni girevole.

Le due camere sono separate dalla parte centrale comune da valvole a saracinesca a chiusura pneumatica. In questo modo è possibile eseguire la manutenzione di una delle due camere o la sostituzione dei campioni mentre l'altra è in funzione. In questa parte dello strumento, inoltre, sono collocati gli ingressi dei gas, il sistema di pompaggio e i sistemi di misura e controllo della pressione.

Per l'immissione in camera dei gas di processo viene utilizzato un sistema di 4 flussimetri gestiti da una centralina elettronica completamente programmabile. Si possono impiegare gas inerti, come gas argo, oppure gas reattivi come azoto, ossigeno o idrocarburi. Tutto può essere controllato regolando vari parametri, ad esempio mantenendo costante la portata del gas oppure mantenendo costante la pressione in camera, attraverso il feedback del sensore di tipo capacitivo. Per rendere riproducibili le condizioni, la centralina è dotata di memorie programmabili.

Il sistema di pompaggio è costituito da una pompa turbomolecolare in serie ad una pompa scroll.

Un sistema di quattro sensori monitora continuamente le condizioni del vuoto in camera: il primo, un sensore di tipo Pirani (termocoppia), è posto tra le due pompe e serve a

controllare la differenza tra la camera e lo scarico della turbopompa; un secondo sensore Pirani è posto nella sezione centrale di interconnessione assieme ad altri due sensori, un Baratron capacitivo e un Bayard Alpert a triodo. Il primo controlla la pressione fino a 10^{-1} Pa, il secondo fino a 10^{-4} Pa, mentre il terzo può misurare pressioni fino a 10^{-7} Pa.

Tutti i dispositivi *magnetron* possono essere alimentati in DC (paragrafo 2.1.4) o in RF (paragrafo 2.1.6). Gli alimentatori RF richiedono, inoltre, l'impiego d'induttori e i condensatori variabili che costituiscono la rete di sintonia (paragrafo 2.1.7).

2.3 La tecnica *chemical vapor deposition* (CVD)

La tecnica CVD è una delle tecniche di sintesi principalmente utilizzate per la produzione di materiali innovativi. La gran parte delle applicazioni riguarda la deposizione di film sottili, ma è anche usata nella produzione di materiali ultra puri in forma massiva (bulk) e di polveri (Park and Sudarshan 2001).

La tecnica consiste nel vaporizzare un precursore solido o liquido, che viene poi trasportato da un gas, inerte o reattivo, nella camera di deposizione ove si trova il substrato da ricoprire, ed eventualmente uno o più altri gas reattivi. La reazione chimica, attivata tramite semplice riscaldamento o per altre vie che si citeranno in seguito, avviene sulla superficie del campione e dà origine alla deposizione del film. I sottoprodotti di reazione gassosi vengono evacuati dal flusso del gas di trasporto e dal precursore che non ha reagito.

Così come esiste un gran numero di materiali che possono essere depositati tramite questa tecnica, ci sono un gran numero di varianti del processo CVD. Esse si distinguono l'una dall'altra per il processo di attivazione della reazione chimica; il metodo più semplice consiste nel riscaldare il substrato, oppure, per abbassare la temperatura del sistema o per aumentare la velocità di deposizione, ci si serve di plasma, ioni, fotoni, laser, filamenti caldi e anche reazioni di combustione. Di conseguenza il tipo di reattore utilizzato assume caratteristiche peculiari. La pressione alla quale si avviene il processo di deposizione è controllata e può variare dall'alto vuoto alla pressione ambiente. Le temperature variano in un intervallo che va dai 200°C ai 1600°C. L'acronimo CVD può essere modificato in base alle caratteristiche della deposizione che si vuole evidenziare. Il nome *metal-organic* CVD (MOCVD), per esempio, indica la natura organo-metallica dei precursori utilizzati, mentre *metal-organic vapor phase epitaxy* (MOVPE) evidenzia che l'accrescimento avviene epitassiale, anziché policristallino o amorfo.

Numerosi sono i vantaggi della tecnica CVD: il primo, che ne costituisce uno dei maggiori punti di forza, è la possibilità di depositare lo strato sottile uniformemente su tutta la superficie di un oggetto, indipendentemente dalla sua forma o dimensione. Il secondo, è la possibilità di ottenere strati sottili molto puri poiché, generalmente, è possibile rimuovere le impurità dal gas precursore tramite tecniche di distillazione.

Un altro vantaggio della tecnica CVD è quello di permettere un'alta velocità di deposizione e, inoltre, di non necessitare di alto vuoto come invece la tecnica PVD.

Gli svantaggi riguardano prevalentemente la natura del precursore. Per rendere volatile il precursore alla temperatura a cui avviene la deposizione, spesso vengono utilizzati precursori che, oltre ad essere molto costosi, possono risultare pericolosi. Per esempio molti precursori di natura metallo organica usati nel MOCVD, come $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sono tossici e, inoltre, possono essere fonte d'inquinamento da carbonio del film a causa della decomposizione non completa del precursore; altri, come B_2H_6 , sono esplosivi, altri ancora, come SiCl_4 , risultano molto corrosivi. Nei sottoprodotti della reazione invece possono essere presenti CO , H_2 o HF , ed è necessario, quindi, adottare le dovute precauzioni.

La temperatura che generalmente viene utilizzata (si va dai 200°C ai 2000°C) restringe di molto la gamma dei substrati utilizzabili. Inoltre, oltre alla stabilità termica necessaria, è importante che lo strato sottile e il substrato abbiano un comportamento simile al variare della temperatura, e che quindi possiedano coefficienti di espansione compatibili, per evitare pericolose tensioni dello strato che si possono ingenerare al raffreddamento e che comportano instabilità di tipo meccanico.

2.3.1 Reattori e varianti del CVD

Come già detto, la tecnica CVD si divide in molte sottospecie ognuna delle quali è caratterizzata da un particolare processo e un particolare reattore. La scelta di una rispetto ad un'altra è determinata da:

- 1) natura del substrato,
- 2) morfologia, spessore,
- 3) natura del precursore,
- 4) uniformità dello strato sottile,
- 5) costi.

La maggior parte delle tecniche CVD utilizza reattori a pareti calde (*hot wall reactor*, figura 2.21), dove l'intera camera di deposizione è contenuta all'interno del forno che fornisce l'energia termica per l'attivazione del processo di deposizione. Il sistema, secondo il materiale di cui è costituito il forno, può essere portato ad alte temperature e a pressioni ridotte, dell'ordine delle decine di Pa.

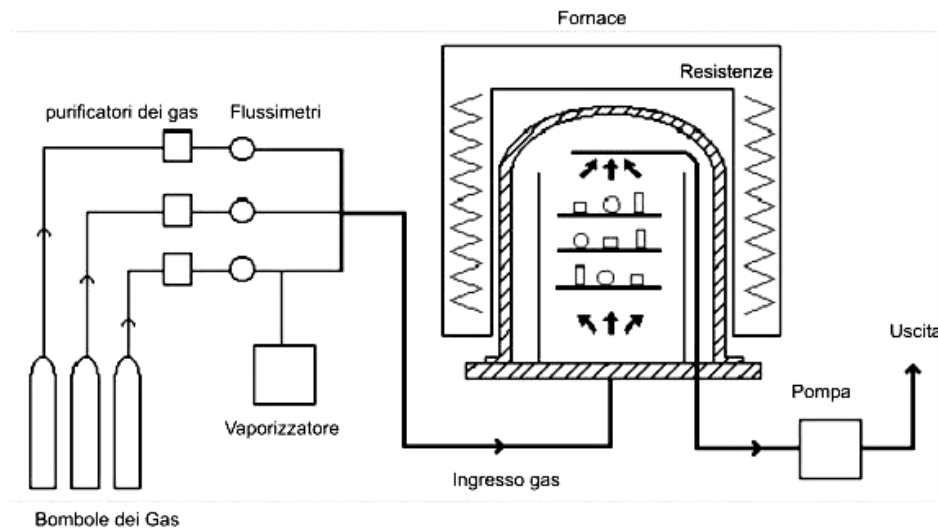


Figura 2.21: reattore a pareti calde.

In generale, i reattori a pareti calde possono essere molto grandi e quindi permettono la deposizione su un gran numero di substrati contemporaneamente, mantenendo temperatura e spessore dello strato depositato abbastanza uniformi.

La presenza dell'intera camera di deposizione nel forno comporta però anche alcuni svantaggi: l'energia spesa per riscaldare l'apparato è molto più grande rispetto al riscaldamento del solo substrato, la deposizione avviene anche sulle pareti della camera, la cui pulizia spesso non è semplice, il substrato rimane per lungo tempo ad alte temperature e ciò può implicarne il deterioramento.

Un gran numero di tecniche CVD utilizza pertanto reattori a parete fredda (*cold wall reactor*, figura 2.22), nei quali solamente il substrato è scaldato, per esempio tramite irraggiamento, induzione ad alta frequenza od effetto Joule.

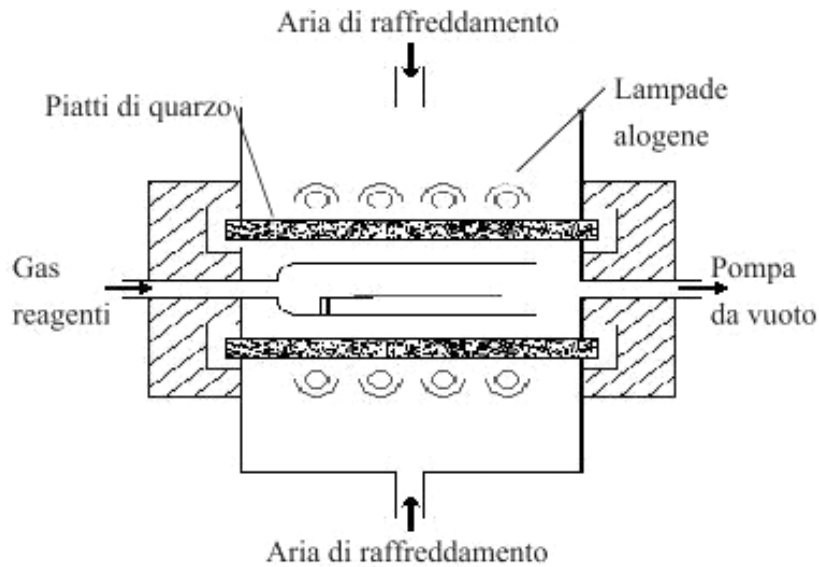


Figura 2.22: reattore a pareti fredde con riscaldamento del substrato per irraggiamento.

Le deposizioni con questo tipo di sistemi possono essere svolte a pressioni che vanno dalle migliaia di Pa fino a quella ambiente. Molti composti semiconduttori sono sintetizzati tramite questa tecnica. Per mezzo di questi sistemi si risolvono i problemi dei reattori a pareti calde: le pareti della camera, più fredde, si sporcano meno, il substrato non permane per lungo tempo ad alta temperatura, l'energia impiegata è minore e si evita la costosa attrezzatura per basse pressioni.

Il problema principale riguarda la temperatura non uniforme del substrato. I forti gradienti di temperatura portano alla deposizione di spessori non uniformi ed alla creazione di pericolose tensioni sullo strato depositato. Inoltre, nonostante le ridotte dimensioni della camera che già di per sé costituiscono un problema, il consumo di gas è ingente (fattore che contribuisce a mantenere la temperatura complessivamente bassa) a causa della bassa efficienza del precursore in queste condizioni.

Altra categoria è quella delle deposizioni assistite da plasma (*plasma enhanced CVD*). In questi sistemi, che operano a pressioni basse (dai decimi alle decine di Pa), un gas ionizzato è utilizzato per dissociare il precursore in molecole più piccole e altamente reattive. Ciò permette di ottenere un'alta velocità di deposizione mantenendo la temperatura bassa. Il substrato, generalmente, ha temperature dell'ordine delle centinaia di gradi centigradi. Per minimizzare la temperatura si utilizzano plasmi di non equilibrio (a scarica luminosa) nei

quali sono gli elettroni a possedere elevata energia cinetica. Spesso per confinare ed intensificare l'azione del plasma si utilizzano anche campi magnetici.

Operando a basse temperature si ha l'enorme vantaggio di ampliare la gamma dei substrati, includendo quindi anche quelli che soffrono di instabilità termica.

Lo svantaggio principale riguarda la scarsa qualità dello strato depositato: sono presenti, infatti, rugosità superficiali, impurità e danni provocati dall'impatto ionico sul film e sul substrato.

Altre categorie di processi CVD, ben più rare di quelle già esposte, sono quelle che utilizzano il supporto di fasci laser (*laser assisted CVD*) o più in generale di fotoni energetici (*photon CVD*), che spesso utilizzano radiazione UV. Essi possono incidere sul substrato o esclusivamente sulla fase gas, attivando così la reazione di deposizione o causando eccitazioni elettroniche caratteristiche del substrato, del film in crescita o delle molecole gassose (che possono originare radicali molto reattivi).

Un importante vantaggio di tali processi è la possibilità di ridurre la temperatura alla quale è sottoposto il substrato o, nel caso di radiazione UV, evitandone completamente il riscaldamento; in questo modo si previene il danneggiamento dei substrati più sensibili. Inoltre l'utilizzo di radiazione collimata del laser consente di creare figure particolari sul deposito (litografia); infatti, questo tipo di tecniche sono ampiamente utilizzate nella fabbricazione di circuiti integrati.

Lo svantaggio, che riguarda principalmente la tecnica *photon CVD*, è la bassa velocità di deposizione che ne limita la possibilità di impiego.

La tecnica CVD a filamento caldo (*hot filament CVD*) utilizza, appunto, un filamento alla temperatura di 1500-2000°C alle pressioni di 10^3 - 10^4 Pa, con lo scopo di dissociare il precursore in radicali, che sono specie molto reattive. Con questa tecnica si possono depositare film di diamante e anche nanotubi di carbonio.

La tecnica *combustion CVD* comporta costi più bassi rispetto alle altre: alla pressione ambiente il precursore è diluito in un combustibile e la soluzione viene poi atomizzata per mezzo di una fiamma che attiva così la deposizione. Per mezzo di questa tecnica possono essere depositati oltre settanta diversi materiali inorganici su substrati metallici, ceramici e polimerici, come pure film di composizione complessa e multistrati, con ottimo controllo della stechiometria.

Nella *chemical vapor infiltration* il gas reagente, prima della deposizione vera e propria, in parte si infiltra in un mezzo permeabile. Si attua a basse pressione e alte temperature. La sua più comune applicazione consiste nella densificazione di solidi e nel rivestimento di fibre.

La *polarized electrochemical vapor deposition* utilizza una cella elettrochimica allo stato solido per trasportare, tramite un gradiente di potenziale, uno o più reagenti allo stato ionico, che andranno a formare, reagendo con il vapore, il film desiderato. Il grande vantaggio della tecnica consiste nel facile controllo e monitoraggio del processo.

2.3.2 Cenni di fluidodinamica

Un qualunque processo CVD è soggetto ad una fluidodinamica alquanto complicata la cui comprensione è indispensabile per l'ottimizzazione dei parametri di crescita e del miglioramento della selettività.

I fluidi reali, nel loro moto, sono in genere soggetti, oltre alle forze di pressione, di gravità e d'inerzia, anche a forze di tipo viscoso. L'intensità di tali forze, che si manifestano come resistenza interna a cambiamenti di forma della massa fluida, dipende sia dal moto relativo delle particelle entro il fluido sia da una proprietà fisica caratteristica detta viscosità dinamica μ . Questa, che rappresenta l'attitudine del fluido a produrre azioni d'attrito interno, per un gas cresce all'aumentare della temperatura e, meno marcatamente, della pressione ed è definita con l'espressione:

$$\tau = \mu \frac{dw}{dy}$$

dove τ rappresenta il tensore degli sforzi tangenziali d'attrito nel fluido, mentre dw/dy è il gradiente di velocità lungo la perpendicolare alle due superfici considerate. La velocità del fluido in movimento varia dal valore zero sulla superficie dell'oggetto investito, ad un valore massimo raggiunto ad una certa distanza dall'oggetto. La proporzionalità diretta evidenziata dalla definizione vale solamente per i fluidi newtoniani, ovvero quelli la cui viscosità non varia con la velocità.



Figura 2.23: il fumo prodotto da un incenso ha un flusso prima laminare, poi turbolento.

A seconda della prevalenza delle forze viscosse su quelle d'inerzia o viceversa, nel moto dei fluidi reali si possono osservare i due regimi caratteristici di flusso: il regime laminare e il regime turbolento. Per esempio, se osserviamo un incenso che brucia in una stanza molto calma (figura 2.23), è possibile notare che un filo sottile ed uniforme di fumo si innalza diritto nell'aria senza mescolarsi ad essa; ad una certa distanza dalla sorgente, però, il filo di fumo si rompe e si diffonde irregolarmente e rapidamente nell'aria circostante. Nella zona del filo di fumo il flusso è laminare, mentre nella zona dove il fumo appare irregolare il flusso è in regime di turbolenza. Nel regime laminare le particelle di fluido percorrono traiettorie ordinate che coincidono con le linee di corrente, se il moto è stazionario, mentre, dipendono in modo noto dal tempo e dalla posizione se il moto è vario; sono in ogni caso totalmente assenti processi di mescolamento. Nel regime turbolento le particelle del fluido seguono invece traiettorie tortuose e complicate, e vi sono continui processi di mescolamento.

La causa principale che può potenzialmente provocare l'instabilità del moto laminare, è l'esistenza costante di elementi di perturbazione, che si possono solo ridurre, ma mai eliminare. Le forze viscosse, opponendosi al moto, tendono a smorzare le perturbazioni, mentre le forze d'inerzia ne mantengono gli effetti propagandoli nella massa fluida e talvolta amplificandoli. Il rapporto tra forze d'inerzia e forze viscosse è quindi il fattore determinante per la stabilità del moto laminare. Ai fini di caratterizzare quantitativamente il tipo di moto del fluido, viene definito il numero di Reynolds, un parametro adimensionale proporzionale al rapporto tra forze d'inerzia e forze viscosse (per unità di volume) ed esprimibile come:

$Re = \rho w \frac{d}{\mu}$ dove ρ è densità del fluido [kg m^{-3}], w la velocità media del fluido [m s^{-1}], d il diametro della tubazione [m], μ la viscosità dinamica [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$].

Elevati valori di Re denotano la presenza di alti rapporti tra forze d'inerzia e forze viscosse nella corrente e viceversa. Si deduce che il moto laminare è stabile per bassi valori di Re , mentre per alti si destabilizza e tende ad assumere caratteristiche turbolente. Inoltre, per ogni configurazione geometrica esiste un valore critico di Re , sotto al quale il moto si presenta stabilmente laminare.

2.3.3 Lo strato limite

La teoria dello strato limite considera la formazione in fase gas di un sottile strato, prossimo alla superficie del substrato, entro il quale si realizza una rapida variazione di velocità,

temperatura e concentrazione dei reagenti in direzione ortogonale al flusso principale. E' importante precisare come gli strati limite per le variabili sopra citate non siano tra loro coincidenti, anche se spesso, per comodità, si considerano come tali. Più in generale per strato limite si intende quella regione in cui la velocità di flusso varia da un valore nullo alla parete, al valore del flusso "indisturbato" lontano da questa, più precisamente fino alla distanza dalla superficie alla quale la velocità del fluido è pari alla velocità della corrente indisturbata. Ognuno di noi ha avuto esperienza, per un motivo o per l'altro, di qualche strato limite; per esempio sulla spiaggia in una giornata ventosa ci stendiamo a terra per sottrarci al vento: affondiamo allora in uno strato limite molto spesso, che raggiunge un'altezza di diversi centimetri al di sopra del suolo, e all'interno del quale la velocità dell'aria è bassa. Se vi è capitato di viaggiare su una grossa nave e sporgervi dalla murata a guardare fuori, avrete visto uno strato limite spesso molti centimetri muoversi lentamente lungo i fianchi della nave. Vicino alla prua questo strato limite è sottile, ma se lo seguite verso poppa lo vedete crescere di spessore e diventare decisamente molto largo vicino alla poppa. Un tipo di strato limite è anche quello che si può vedere inclinando una teglia contenente grasso caldo e osservando il grasso muoversi da una parte e dall'altra.

Nei reattori CVD standard, il flusso dei gas è generalmente di tipo laminare, ciò significa che prevalgono le forze di tipo viscoso. Nella camera di reazione, i gas reagenti diffondono attraverso lo strato limite, definito come strato limite di diffusione, fino alla superficie dove sono adsorbiti, dando luogo alla reazione e alla deposizione del film. I sottoprodotti formati subiscono desorbimento e, in seguito alla diffusione attraverso lo strato limite, vengono trascinati via dal flusso principale.

La formazione dello strato limite è favorito da alte pressioni fino a quella atmosferica. Al contrario, nel caso di basse pressioni, lo strato limite diviene estremamente sottile, in quanto sia i coefficienti di diffusione che il cammino libero medio molecolare del gas possiedono valori maggiori.

Dallo schema in figura 2.24 si può osservare l'andamento alle pareti che delimitano la corrente: si osserva un progressivo e significativo rallentamento delle particelle che fluiscono vicino alle pareti rispetto a quelle che sono a distanza maggiore.

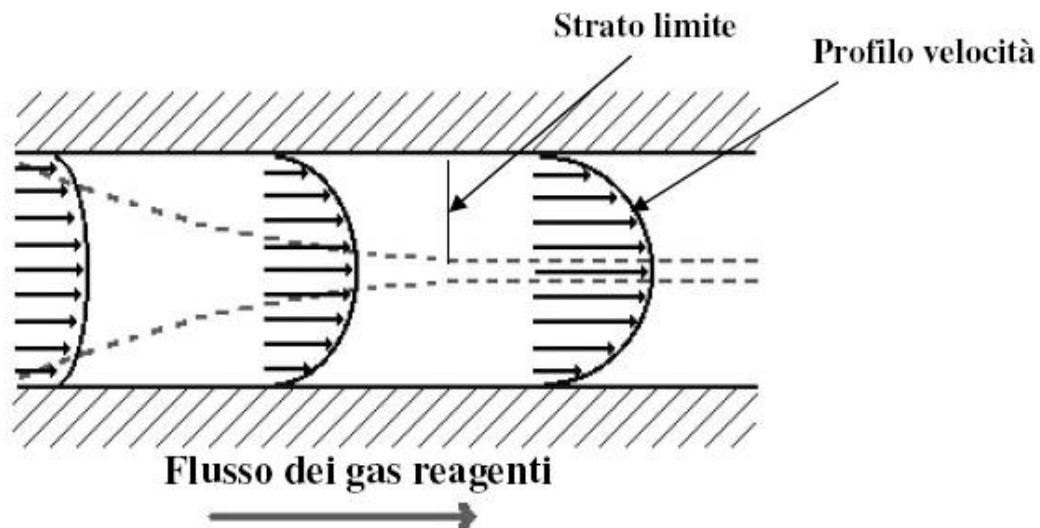


Figura 2.24: Andamento del profilo della velocità di flusso e dello strato limite corrispondente in un reattore CVD di forma tubolare. La lunghezza delle frecce rappresenta la velocità.

Lo strato limite inizia all'ingresso della camera di reazione ed aumenta il suo spessore, fino ad una certa distanza dove raggiunge una condizione stazionaria. Analogamente, il gradiente trasversale della velocità, che passa da un valore nullo alle pareti al valore massimo al centro del tubo, è di entità minore all'ingresso ed aumenta gradualmente verso valle fino a che non subisce più alcuna variazione con la posizione dando luogo ad un profilo nettamente parabolico.

2.3.4 Termodinamica e cinetica del processo CVD

Il processo CVD è estremamente complesso, dipendente da numerosi fattori quali, per esempio, tipo, forma e dimensioni del reattore, velocità e dinamica del flusso dei gas, temperatura, pressione e natura dei precursori. Le proprietà del film depositato dipendono da tutti questi fattori sperimentali, specifici per ogni sistema CVD. Per ottenere risultati riproducibili tutti i parametri devono essere controllati tramite la conoscenza della fluidodinamica dei gas, del trasporto di massa, degli equilibri termodinamici in gioco e degli stadi cineticamente limitanti. E' necessario quindi entrare nel merito dei vari aspetti che determinano la termodinamica e la cinetica del processo CVD (figura 2.25).

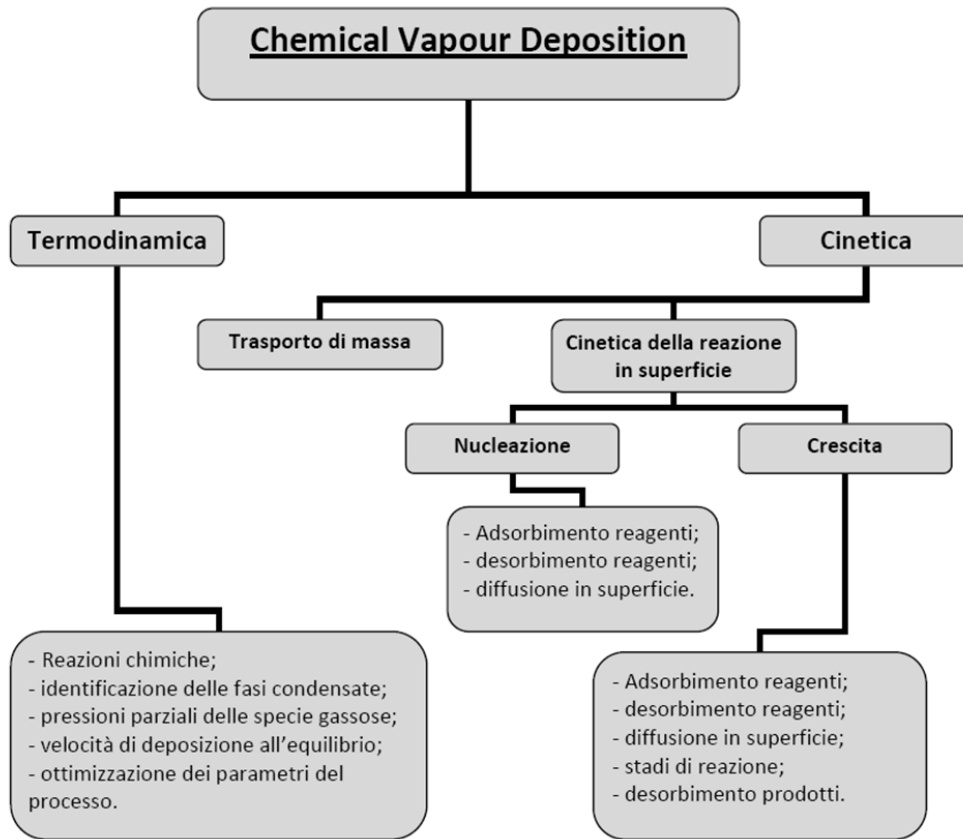


Figura 2.25: aspetti che determinano la termodinamica e la cinetica del processo CVD.

I calcoli termodinamici basati sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs del sistema gas-solido, sono molto utili per comprendere l'influenza sul processo CVD di variabili quali: temperatura, pressione, pressione parziale dei gas, concentrazione delle specie molecolari nei gas esausti. Lo stato termodinamico di equilibrio del sistema può essere calcolato per ottenere: le pressioni parziali di tutte le specie gassose, l'identificazione delle fasi condensate, le possibili velocità di deposizione all'equilibrio e le relative efficienze teoriche. Ovviamente i calcoli sono una guida, danno semplicemente un'idea di quello che accade, in quanto i sistemi CVD non sono affatto all'equilibrio termodinamico.

Il primo passo per affrontare un'analisi teorica è assicurarsi che la reazione CVD desiderata abbia luogo. Ciò accade solo se la variazione di energia libera di Gibbs ΔG_r complessiva della reazione è minore di zero. Per compiere questo calcolo è necessario conoscere le proprietà termodinamiche di ogni componente, ossia la loro energia libera di formazione ΔG_f , il cui valore varia in funzione di tipo di reagenti, frazione molare, temperatura, pressione di processo, ecc.

La variazione di energia libera di reazione si può esprimere come:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$$

dove: $\Delta G_r^0 = \sum_i n_i \Delta G_{f,i}^0$

con: n_i = coefficiente stechiometrico della specie i-esima nella reazione CVD che ha un valore negativo per i reagenti e positivo per i prodotti;

$\Delta G_{f,i}^0$ = energia libera standard di formazione della specie i-esima;

R = costante dei gas;

T = temperatura assoluta;

$$Q = \prod_i a_i^{n_i};$$

a_i = attività della specie i-esima, che è uguale a 1 per gli elementi che sono nel loro stato standard a quella temperatura e pressione, come per esempio accade per i solidi puri; mentre per i gas l'attività è ben approssimata dalla pressione parziale: $a_i = P_i = x_i P_T$ dove:

P_i = pressione parziale della specie i-esima;

P_T = pressione totale;

x_i = frazione molare della specie i-esima.

Per definizione la variazione d'energia libera per una reazione all'equilibrio è pari a zero:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K = 0$$

da cui deriva che $\Delta G_r^0 = -RT \ln K$

All'equilibrio Q prende il nome di costante di equilibrio K .

La costante d'equilibrio, che è una grandezza adimensionale, si applica a sistemi che hanno raggiunto l'equilibrio termodinamico. Essa misura la tendenza che i reagenti hanno a convertirsi in prodotti. Una costante d'equilibrio elevata indica che all'equilibrio, il sistema è costituito soprattutto dai prodotti; viceversa se è bassa, il sistema sarà costituito per la maggior parte da reagenti. Le condizioni d'equilibrio di composizione e attività vengono valutate per stimare il rendimento di una data reazione.

Avere $\Delta G < 0$ è una condizione necessaria ma non sufficiente, infatti, non assicura che la reazione possa realmente avvenire, infatti, molte reazioni termodinamicamente possibili nella realtà non hanno luogo: la termodinamica, infatti, indica la direzione verso cui c'è la possibilità che la reazione abbia luogo, ma è lo studio della cinetica chimica che indaga sul

come effettivamente evolve un sistema, dando informazioni sui meccanismi molecolari che stanno alla base delle trasformazioni chimiche.

Numerosi studi sono stati fatti in merito alla cinetica ed ai meccanismi delle reazioni CVD. Essi hanno dato informazioni come per esempio l'energia di attivazione e gli stadi limitanti delle reazioni di deposizione, che sono aspetti fondamentali per capire il processo di deposizione. Il problema principale negli studi della cinetica del processo CVD è la complessità del processo stesso. In particolare sono gli aspetti quali i gradienti di temperatura e di concentrazione, gli effetti geometrici ed i flussi dei gas, che danno le maggiori difficoltà. Ognuno di questi fattori è dipendente dal tipo di reattore, quindi un'analisi generica della cinetica del processo CVD risulta nella pratica irrealizzabile.

Esistono diversi fattori che limitano la velocità della deposizione, ma il trasporto di massa e la cinetica della reazione che avviene alla superficie sono i due predominanti.

Il controllo in trasporto di massa si ha quando l'apporto dei reagenti e dei prodotti di reazione attraverso lo strato limite determina la velocità di reazione, altrimenti è la reazione in superficie che ne controlla la cinetica e quindi la velocità con cui si deposita la nuova fase.

La figura 2.26 mostra i sette stadi che si ipotizza si susseguano nel processo di deposizione da fase vapore:

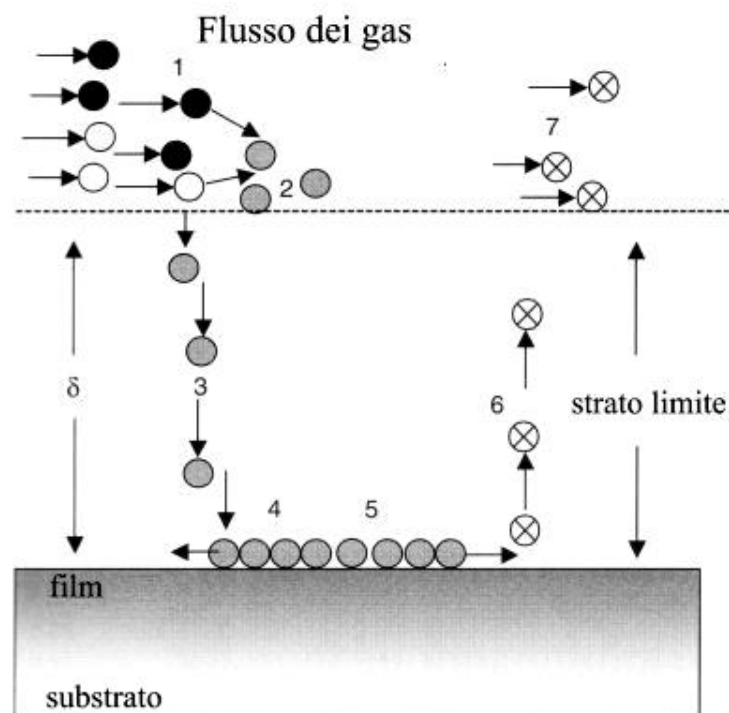


Figura 2.26: diagramma schematico degli stadi di un processo CVD; figura adattata da (Park and Sudarshan 2001).

- 1) Trasporto dei reagenti gassosi nella camera di reazione (reattore): questo è uno stadio critico in quanto, per garantire l'uniformità di composizione del materiale depositato, il flusso del precursore deve essere il più costante e uniforme possibile in prossimità della superficie di crescita.
- 2) Formazione di prodotti in fase vapore, ovviamente questo è un aspetto indesiderabile come per esempio la formazione di polveri, che compromettono la qualità del film e un consumo indesiderato di precursore.
- 3) Diffusione dei gas reagenti, attraverso lo strato limite, fino al substrato.
- 4) Adsorbimento dei gas sulla superficie del substrato: i legami originatisi sono labili tanto da permettere alle molecole stesse una certa mobilità.
- 5) Reazione a singolo o multi stadio sulla superficie del substrato che porta alla formazione della specie da depositare e successivamente, tramite la diffusione in superficie di atomi e piccole molecole, alla nucleazione e crescita del film. Questo stadio riveste un ruolo di primaria importanza per la riuscita del processo; infatti, da esso dipendono le caratteristiche e le proprietà del film stesso e quindi, in ultima analisi, il comportamento e le possibili applicazioni.
- 6) Desorbimento dei prodotti gassosi dalla superficie del substrato.
- 7) Attraversamento dello strato limite da parte dei prodotti gassosi e loro evacuazione forzata dal sistema.

In questo modello, tutti gli stadi possono essere raggruppati all'interno di due categorie: il trasporto di massa (punti: 1, 3 e 7) e la cinetica della reazione alla superficie (punti: 2, 4, 5 e 6).

Il più lento di tutti questi stadi determina se la cinetica complessiva del processo sia limitata dal trasporto di massa o dalla reazione alla superficie. Alle basse temperature generalmente lo stadio limitante la velocità di deposizione è costituito dalla reazione alla superficie. Aumentando la temperatura, la velocità della reazione aumenta esponenzialmente, quindi gradualmente lo stadio limitante diviene il trasporto di massa.

La diffusione dei reagenti attraverso lo strato limite è un tipico stadio in cui il processo è limitato dal trasporto di massa. In accordo con la legge di Fick, il flusso dei reagenti può essere scritto come

$$J_{gs} = -\frac{D}{RT} \frac{dC}{dx}$$

dove J_{gs} è il flusso di diffusione della specie reagente, mentre C la sua concentrazione, D il suo coefficiente di diffusione, x è la direzione perpendicolare alla superficie del substrato, R è la costante dei gas, T la temperatura assoluta.

Il gradiente di concentrazione del reagente può essere approssimato in questo modo:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_g - C_s}{\delta}$$

dove C_g è la concentrazione del reagente nel flusso del gas e C_s è la sua concentrazione sulla superficie del substrato, δ è lo spessore dello strato limite.

Quindi, il flusso di diffusione del reagente attraverso lo strato limite, può essere scritto:

$$J_{gs} = -\frac{D}{RT} \left(\frac{C_g - C_s}{\delta} \right)$$

dove δ , in regime di flusso laminare, è dato dalla seguente relazione:

$$\delta = 5.00 \frac{x}{\sqrt{Re}}$$

Re rappresenta il numero di Reynolds, mentre x è la distanza dall'imbocco nella direzione del flusso.

Questo significa che lo spessore dello strato limite aumenta con la diminuzione della velocità del flusso di gas e con l'aumentare della distanza dall'imbocco del tubo.

La figura 2.27 mostra come il processo di crescita dipenda dalla cinetica di superficie e dal regime di controllo di massa.

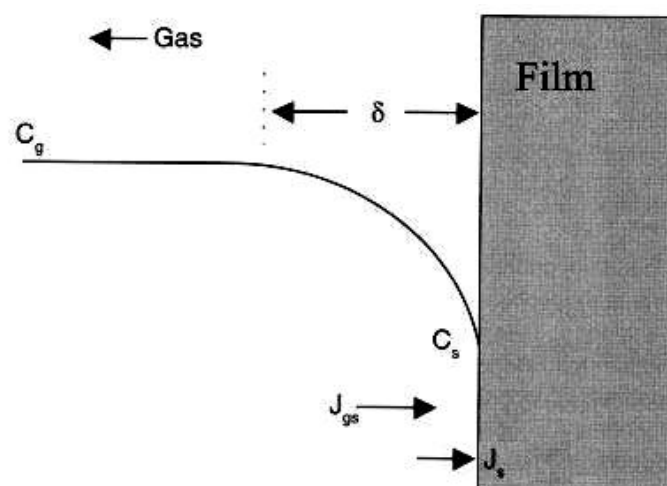


Figura 2.27: modello del processo di crescita; figura adattata da (Park and Sudarshan 2001).

C_g e C_s sono le concentrazioni del gas agli estremi dello strato limite, nel flusso del gas e alla superficie del substrato. La concentrazione dei reagenti diminuisce a partire dal flusso del gas andando verso la superficie del substrato; il corrispondente flusso è dato da:

$$J_{gs} = h_g (C_g - C_s)$$

dove h_g è il coefficiente di trasferimento di massa.

Il flusso sulla superficie, che è consumato dalla crescita del film, può essere invece approssimato al primo ordine in questo modo:

$$J_{gs} = k_s C_s$$

dove k_s è la costante cinetica per la reazione più lenta alla superficie.

Allo stato stazionario si ha che $J_{gs} = J_s$, quindi si ottiene:

$$C_s = \frac{C_g}{1 + \frac{k_s}{h_g}}$$

Se $k_s \gg h_g$, il sistema è sotto controllo di trasporto di massa, dove la bassa velocità di trasporto del gas attraverso lo strato limite, si contrappone alla rapida reazione alla superficie. Viceversa, la cinetica della reazione alla superficie controlla quella globale del processo se $k_s \ll h_g$.

Il coefficiente h_g aumenta con l'aumento della pressione e con il diminuire della temperatura; k_s , invece, ha un andamento che segue l'equazione di Arrhenius:

$$k_s = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

dove A è una costante (fattore pre-esponenziale o fattore di frequenza) e E_A è l'energia d'attivazione apparente per la reazione.

La costante cinetica della reazione, quindi, diminuisce con la temperatura molto più rapidamente di h_g . Pertanto, il controllo cinetico da parte della reazione alla superficie si osserva a basse temperature e pressioni, basse concentrazioni dei reagenti ed alte velocità di flussi di gas. La figura 2.28 mostra un diagramma schematico dove si può osservare l'effetto sulla velocità di deposizione della temperatura e della pressione.

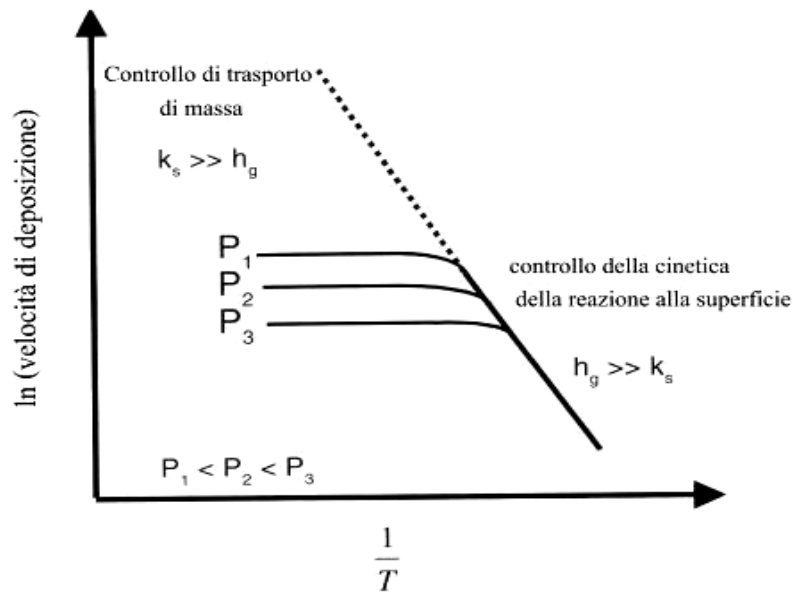


Figura 2.28: diagramma schematico dove si può osservare come varia la velocità di deposizione in funzione della temperatura e della pressione; figura adattata da (Park and Sudarshan 2001).

Le variabili del processo possono essere controllate in maniera tale che il processo di deposizione risulti limitato dalla diffusione dalla fase gas al substrato o dalla reazione sulla superficie. Tale controllo del sistema è molto prezioso in quanto si può guidare la morfologia del deposito. Per esempio, le irregolarità geometriche sulla superficie del substrato (solchi ed angoli) sono ricoperte uniformemente nel caso sia la cinetica di reazione alla superficie a controllare il processo. Invece, nel caso il controllo fosse della diffusione, una protuberanza sarebbe ricoperta di più rispetto ad una depressione, portando ad un aumento della rugosità della superficie.

Gli aspetti più importanti del processo di deposizione sono la nucleazione e la crescita (lo stadio 5 della figura 2.26). Questi fenomeni possono essere intesi in termini di cinetica della formazione dei nuclei di una fase solida derivante da un'iniziale formazione di *cluster* nella fase gas, seguito da una supplementare interazione con le molecole o atomi del vapore e con il film in crescita sulla superficie.

In figura 2.29 è possibile osservare i fenomeni presenti durante la reazione in superficie.

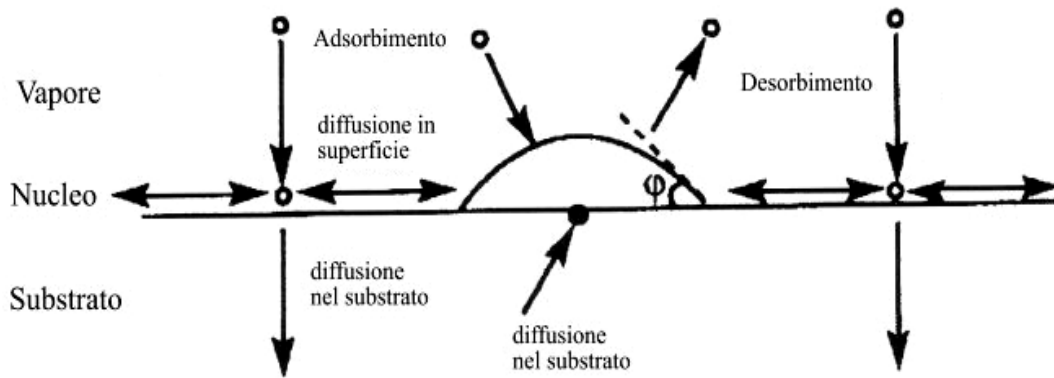


Figura 291: rappresentazione schematica dei vari meccanismi che accadono durante la reazione in superficie; figura adattata da (Park and Sudarshan 2001).

La frequenza di formazione di un nucleo stabile è proporzionale a $e^{-\left(\frac{\Delta G^* + \Delta G_a}{RT}\right)}$, dove il primo termine esponenziale, $e^{-\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right)}$, dà la probabilità di esistenza di embrioni di dimensioni critiche, ovvero quelli che hanno la possibilità di diventare veri e propri nuclei solidi, mentre il secondo, $e^{-\left(\frac{\Delta G_a}{RT}\right)}$, è la probabilità che un atomo o molecola si unisca ad un nucleo. Oltre che dalla temperatura, esiste una dipendenza anche dalla così detta supersaturazione $\left(\frac{P}{P_0}\right)$:

$$\Delta G^* = -\frac{RT}{\Omega} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

dove P è la pressione parziale del composto, in fase gas, da depositare, mentre P_0 è la pressione di vapore del solido depositato; Ω è il volume per atomo o molecola.

2.3.5 La microstruttura dei film depositati

Le tre modalità base di crescita sono mostrate in figura 2.30:

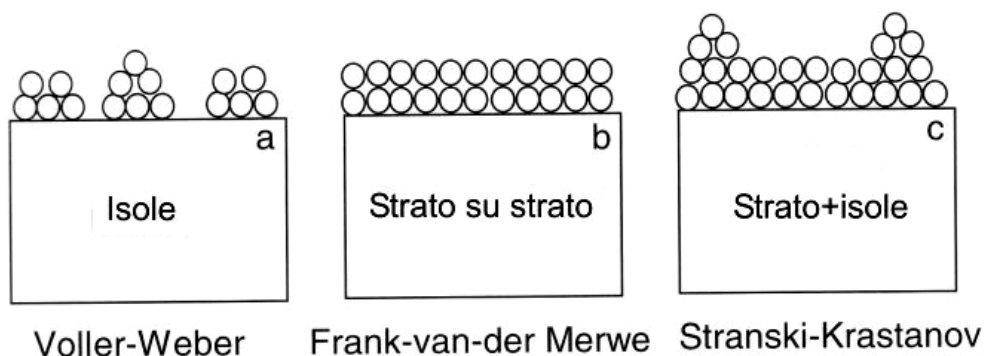


Figura 2.30: le tre modalità base di crescita del film figura adattata da (Park and Sudarshan 2001).

Voller-Weber, o crescita ad isole (figura 2.30 a), si forma quando i *cluster* più piccoli nucleano sul substrato e si accrescono nelle tre dimensioni. Ciò accade generalmente quando le interazioni tra gli atomi o le molecole del deposito sono più intense rispetto a quelle tra deposito e substrato.

La crescita Frank-van-der Merwe, o crescita strato su strato (figura 2.30 b), si forma quando gli atomi o molecole del deposito sono attratte più intensamente da quelle del substrato piuttosto che tra di loro.

Il meccanismo intermedio è quello della crescita Stranski-Krastanov (figura 2.30 c). La transizione da una modalità di crescita di tipo bidimensionale, come lo strato su strato, ad uno tridimensionale, come quello a isole, non è ancora ben chiaro; potrebbe essere dovuto a un mismatch reticolare tra substrato e film o ad un rilascio di energia derivante dallo strato di deposito intermedio. Dopo alcuni strati l'interazione più forte passa da quella tra substrato e deposito a quella tra le molecole o atomi del deposito.

Inoltre, sia la composizione che la struttura del substrato possono avere una forte influenza sulla nucleazione iniziale e la crescita del deposito.

La supersaturazione e la temperatura di deposizione sono i due fattori critici che possono essere effettivamente controllati per influenzare il tipo di morfologia del deposito (figura 2.31).

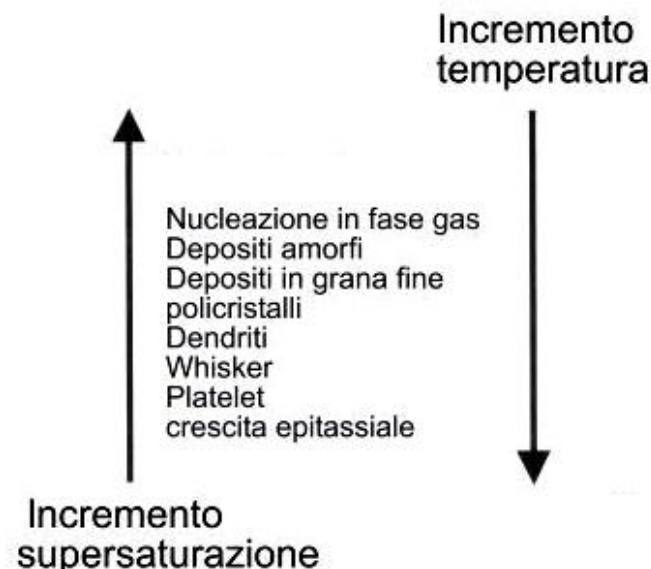


Figura 2.31: effetti sulla struttura da parte della supersaturazione e della temperatura di deposizione; figura adattata da (Park and Sudarshan 2001).

Il controllo della microstruttura è, ovviamente, fondamentale per ottimizzare le proprietà meccaniche del deposito; essa può essere ricondotta a tre tipologie principali, che sono rappresentate in figura 2.32.

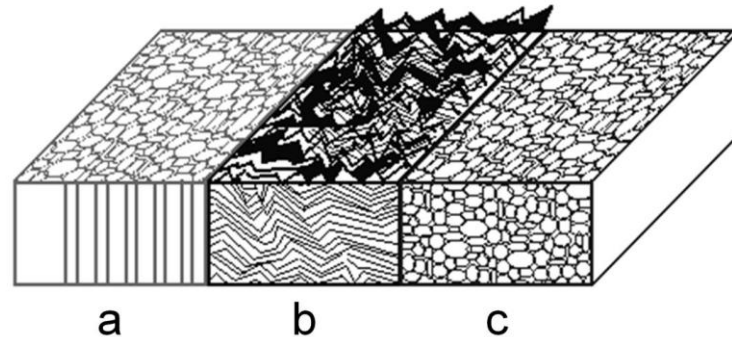


Figura 2.32: Schema delle strutture dei materiali ottenibili via CVD: a) grani colonnari con sommità a cupola; b) grani colonnari sfaccettati; c) fini grani equiassici.

La zona (a) è una struttura formata da grani colonnari la cui cima è ricoperta da una superficie a cupola; la zona (b) è caratterizzata anch'essa da una crescita colonnare ma più sfaccettata e irregolare. Depositi che tendono ad avere queste microstrutture sono di tipo metallico. La zona (c) è costituita da fini grani equiassici, essa offre le migliori proprietà meccaniche, durezza e resistenza alle fratture e alle incisioni. In generale sono i materiali amorfi di tipo ceramico e dielettrico che tendono ad avere questa struttura.

Spesso un deposito include due o più tipi di struttura: questo succede solitamente in depositi spessi, nei quali una struttura uniforme è più difficilmente ottenibile.

La crescita e la relativa microstruttura del film sono determinate, oltre che dalla natura del materiale depositato, dalla diffusione sulla superficie del substrato e dal processo di nucleazione all'interfaccia di crescita, parametri che sono a loro volta influenzati dalla temperatura del substrato, dalla pressione, dalla composizione del gas. Variando tali parametri si possono ottenere film epitassiali, policristallini o amorfi. La crescita epitassiale avviene tipicamente ad alte temperature e a basse velocità di crescita, condizioni in cui la diffusione superficiale è rapida rispetto all'arrivo dei reagenti sulla superficie del substrato, ciò favorisce la diffusione e l'aggregazione dei grani, con conseguente aumento della cristallinità. All'altro estremo, vale a dire a velocità di crescita elevate e basse temperature, la diffusione superficiale è lenta rispetto alla velocità con cui arrivano i reagenti del precursore: ne risulta un strato privo di struttura cristallina, cioè un film amorfo. A

temperature e tassi di crescita intermedi tra quelli riscontrati nella crescita di cristalli singoli da un lato e la crescita amorfa dall'altro, la nucleazione avviene in molti siti superficiali diversi, conducendo alla crescita d'isole che unendosi formeranno uno strato policristallino. La nucleazione è fortemente influenzata dalla natura della superficie e dalle specie adsorbite sulla superficie stessa.

2.3.6 La scelta del precursore

La scelta del precursore è un fattore fondamentale per il controllo delle caratteristiche microstrutturali e della composizione del film.

I precursori utilizzati nel processo CVD devono soddisfare una serie d'importanti requisiti:

- Elevata volatilità: la caratteristica è richiesta in quanto il precursore viene trasferito al substrato in fase gassosa. La tensione di vapore del precursore deve quindi essere apprezzabile nelle condizioni operative scelte. L'uso di una sostanza liquida consente un controllo molto efficiente del flusso e ne garantisce la costanza nel tempo, grazie ad una superficie d'evaporazione costante. Ciò non avviene in genere con i precursori solidi, perché la superficie di sublimazione dipende dalla quantità del solido e dalle dimensioni dei grani. La composizione e la struttura molecolare del precursore sono decisivi per la sua volatilità. Ci si orienta quindi verso la minor massa molecolare possibile (compatibilmente, però, con la necessità di un elevato ingombro sterico) e l'utilizzo di leganti con minime interazioni intermolecolari (evitare la presenza di dipoli permanenti, legami a idrogeno, legami ionici e di un alto grado di legami covalenti).
- Stabilità termica nelle condizioni di vaporizzazione e in fase vapore: questo è un prerequisito fondamentale per la conoscenza dettagliata delle condizioni sperimentali e per la loro riproducibilità. Se questa condizione non è soddisfatta, si possono avere non solo perdite indesiderate di precursore, ma anche diversi cammini di decomposizione che possono comportare disomogeneità a diversi livelli di processo.
- Decomposizione "pulita" e unica: la decomposizione del precursore sul substrato, deve essere pulita e ben definita, senza reazioni collaterali, per dare origine a sottoprodotti facilmente eliminabili. Questi ultimi devono poter essere rimossi

rapidamente dalla zona di reazione, allo scopo di prevenire reazioni parassite con conseguente contaminazione dei film in fase di crescita. Questo é un problema comune con l'utilizzo di precursori metallorganici, che spesso porta al conglobamento di carbonio nella matrice: esso può essere presente come carbonato, carburo o come gruppo legante non dissociatosi dal metallo in fase di decomposizione. Le condizioni in cui il problema dell'inquinamento da carbonio per questi precursori è minimizzato, avvengono in un ambiente fortemente ossidante (presenza di una sufficiente pressione parziale di O_2), fortemente riducente (presenza di una sufficiente pressione parziale di H_2) oppure con l'utilizzo di coreagenti che favoriscano decorsi puliti di decomposizione (anidride carbonica o acqua, per esempio, reagiscono con il carbonio per formare monossido di carbonio e idrogeno).

Ulteriori proprietà per un precursore non indispensabili ma auspicabili in quanto utili per una reale applicazione industriale, sono le seguenti:

- purezza, o facilità di purificazione, principalmente per evitare possibili contaminazioni del film;
- facilità di manipolazione e d'immagazzinamento;
- non tossicità e la non piroforicità, che implicherebbero l'adozione di particolari e costose misure di sicurezza e allestimento adeguato dell'apparato;
- basso impatto ambientale;
- possibilità di facile produzione, o di reperimento sul mercato a costi accessibili.

2.4 Descrizione dell'apparato MOCVD

L'apparato MOCVD impiegato per l'attività sperimentale, schematicamente riportato in figura 2.33, è un reattore orizzontale a pareti calde contenuto all'interno di un forno.

L'impianto è costituito essenzialmente di tre parti:

- 1) parte a monte del reattore;
- 2) forno e reattore;
- 3) parte a valle del reattore.

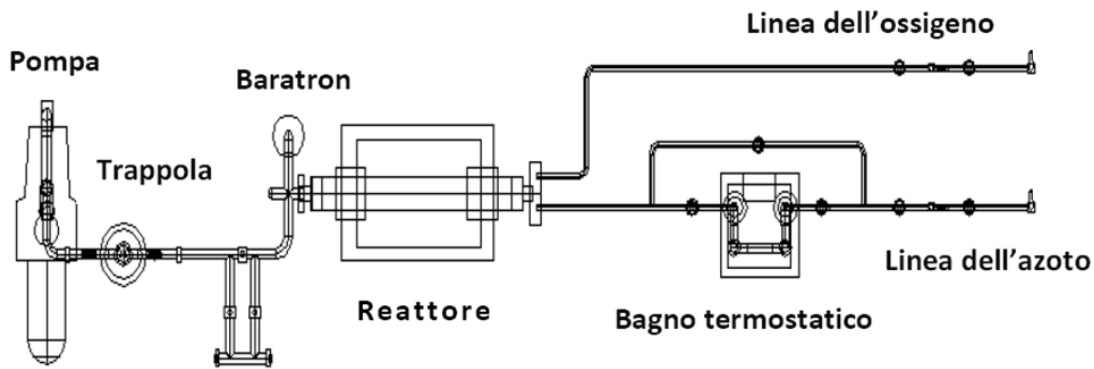


Figura 2.33: Schema dell'impianto MOCVD presente presso ICIS-CNR di Padova.

2.4.1 Parte a monte del reattore

In questa zona il reagente liquido viene fatto evaporare e condotto al reattore per mezzo di un gas, generalmente inerte, passante attraverso un contenitore ad U in vetro pirex, immerso in un bagno termostatico, che lo contiene.

Tutte le linee sono dotate di flussimetri collegati ad un dispositivo di controllo che permettono di regolare i flussi in entrata. Sono presenti valvole a saracinesca a monte ed a valle d'ogni flussimetro e valvole di by-pass per ogni linea, indispensabili per inserire o togliere il precursore anche durante il processo di deposizione.

2.4.2 Il forno ed il reattore

L'impianto utilizzato è costituito, come già detto, da un reattore orizzontale a pareti calde. La camera di reazione è costituita da un tubo in quarzo o vetro del diametro di 4.6 cm e lungo 60 cm situato all'interno di una stufa della lunghezza di 50 cm; la stufa è dotata di un sistema termostatico che permette di impostare e controllare la temperatura di deposizione. All'interno del tubo è, poi, situata una termocoppia attraverso la quale è possibile verificare la reale temperatura interna alla camera di reazione, nonché l'andamento della stessa al variare della posizione del substrato per diversi valori impostati attraverso il sistema termostatico.

2.4.3 Parte a valle del forno

A valle del reattore sono disposti:

- un lettore di pressione capacitivo (*baratron*) in grado di fornire misure accurate della pressione dei gas in uscita nell'intervallo tra $10^2 \div 10^5$ Pa;

- un'eventuale diramazione ad U per l'inserimento della cella di uno spettrometro a raggi infrarossi FT-IR;
- una trappola ad azoto liquido per evitare la liberazione nell'ambiente dei gas esausti ed impedire il possibile danneggiamento della pompa;
- un lettore di pressione di tipo *Pirani* per la misura della pressione nella regione a valle del reattore;
- una pompa rotativa con capacità di pompaggio di 12 l min^{-1} che permette allo strumento di lavorare in condizioni di basso vuoto.

2.4.4 Studi cinetici sulla deposizione in reattore a pareti calde

In un reattore CVD a pareti calde la diminuzione di precursore lungo l'asse longitudinale x del

reattore può essere rappresentata dalla seguente equazione: $J_p = \sum_{i=1}^m \left(\sum_{j=1}^{n(i)} \frac{1}{J_{i,j}} \right)^{-1}$ dove $J_p = -$

$\frac{\partial C}{\partial x}$ e C è la concentrazione del precursore ad una certa distanza dalle pareti del reattore e dalla superficie del substrato (cioè oltre lo strato limite di diffusione). L'equazione tiene conto di m processi paralleli, ognuno dei quali costituito da n step consecutivi.

Bisogna sottolineare che la velocità di diminuzione di precursore (J_p) non sempre coincide (in valore assoluto) con la velocità di crescita del film (J_q).

Si ha che $|J_p| = |J_q|$ solo quando $m=1$, cioè quando il processo di crescita del film è unico, ovvero non ci sono processi competitivi con il processo di crescita del film sottile. In tal caso

l'equazione precedente diventa: $\frac{1}{J_p} \equiv \frac{1}{J_q} = \sum_{j=1}^{n(1)} \frac{1}{J_{1,j}} = j \sum_{j=1}^{n(1)} \frac{1}{k_j C^{\alpha(j)}}$, dove k_j è la costante

relativa allo step j -esimo e $\alpha(j)$ è l'ordine della reazione j -esima.

Se si prendono in considerazione per esempio solo il contributo dovuto alla cinetica chimica ($1/k_s C$) e quello dovuto al trasporto di massa ($1/k_t C$), l'equazione si semplifica in questo

modo: $\frac{1}{J_q} = \frac{1}{k_s C} + \frac{1}{k_t C}$ ipotizzando, per semplicità, che le reazioni siano del primo ordine

con $\alpha(j) = 1$.

Ora è evidente che la velocità finale di crescita del film dipenderà dal processo avente costante di velocità più bassa, anche se può capitare che, in determinate condizioni, nessuna delle due costanti sia preponderante cosicché non si riesca a semplificare quest'ultima

relazione. Nel caso, invece, in cui si abbia $k_t \gg k_s$, l'equazione precedente può essere semplificata in questo modo: $J_q = k_s C$.

Il processo determinante la velocità di crescita sarà quindi quello cinetico. Questo è, per esempio, il caso della deposizione di titania con il reattore MOCVD a pareti calde descritto in questo capitolo. Inconvenienti che si possono presentare durante una deposizione sono, per esempio, la presenza di più reazioni simultanee con $m \neq 1$; un caso possibile, in condizioni di regime cinetico, è la presenza contemporanea di un processo eterogeneo di crescita del film ($m = 1$) e di un processo di formazione di polveri tramite reazioni omogenee in fase gas ($m = 2$). In questo caso la relazione con $m = 1, 2$ ed $n = 1$ diventa: $J_p = J_{1,1} + J_{1,2} = k_1 C^{\alpha(1)} + k_2 C^{\alpha(2)}$ e $J_q = J_{1,1} = k_1 C^{\alpha(1)}$, ossia si ha $J_p \neq J_q$, per cui il consumo di precursore sarà in eccesso rispetto a quello effettivamente utilizzato per la crescita del film.

2.5 Il precursore utilizzato

Per effettuare le deposizioni è stato utilizzato come precursore il composto titanio tetraisopropossido (TTIP, figura 2.34), la cui formula chimica è $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$.

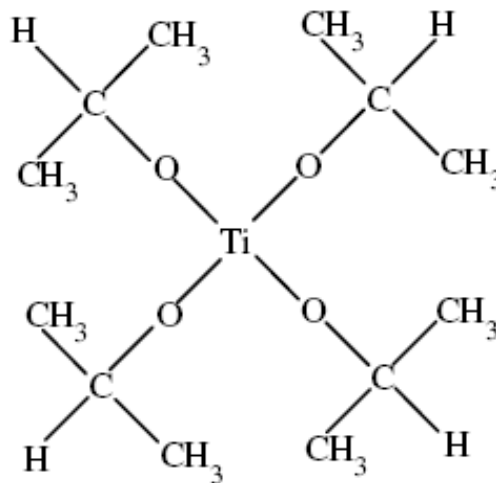


Figura 2.2: titanio tetraisopropossido (TTIP).

Il TTIP è un composto che può essere facilmente reperibile in commercio (nel nostro caso è stato acquistato dalla ditta Aldrich) e non presenta particolari difficoltà di stoccaggio sebbene, essendo irritante (se inalato o a contatto con cute e occhi), sia necessaria una certa cautela nel maneggiarlo.

È un precursore liquido, incolore e va conservato in atmosfera controllata poiché è sensibile all'umidità.

Proprietà fisiche:

Peso molecolare: 284.26 u.m.a.

Temperatura di fusione: 18÷20°C

Temperatura di ebollizione: 232°C

Flash point: 22°C

Solubilità in acqua a 20°C: decompone

Tensione di vapore a 50°C: ca. 15 Pa

Liquido incolore (diventa giallo se tenuto per un certo tempo alla luce)

Incompatibilità: All'acqua ed ai forti ossidanti.

2.6 La scelta del substrato

La scelta del substrato per le deposizioni PVD *magnetron sputtering* MOCVD è, generalmente, effettuata considerando sia i possibili impieghi tecnologici, sia le caratteristiche necessarie per poter eseguire le più comuni analisi di caratterizzazione dei film depositati.

I substrati più utilizzati per la ricerca di base, in quanto presentano elevata stabilità chimica e termica, sono: l'allumina, il silicio, il vetro ed il quarzo. Per le analisi di caratterizzazione il silicio offre vantaggi significativi: l'interfaccia film-substrato è molto netta, mentre l'interdiffusione è minima grazie alla presenza di un sottile strato di ossido che si forma per semplice esposizione all'aria del substrato; inoltre la trasparenza all'infrarosso permette di effettuare utili analisi spettroscopiche. Per studi di tipo ottico è generalmente utilizzata la silice pura (*fused quartz*), anche se, per motivi economici, spesso si ripiega sul normale vetro sodicocalcico, nonostante presenti alcuni svantaggi quali limitata trasparenza (in particolare per radiazione UV), limitata tenuta termica, problemi d'interdiffusione di specie alcaline ed alcalino terrose.

2.7 Proprietà dei film sottili

Lo scopo principale d'ogni film sottile è di quello conferire alcune particolari proprietà alla superficie del materiale "grezzo". Tali proprietà possono essere meccaniche, elettriche, magnetiche, ottiche o chimiche, o anche una combinazione di alcune di esse.

Qualunque sia il tipo di strato, ci sono tuttavia alcune caratteristiche comuni a tutti i film depositati:

- spessore: lo spessore dei film può variare entro limiti piuttosto ampi: da un solo strato d'atomi fino a qualche centinaio di micrometri a seconda del materiale. Generalmente lo spessore è misurato dopo la deposizione mediante tecniche ottiche, quali interferometria, microscopia, o profilometro meccanico e o ottico; la semplice pesatura di un campione prima e dopo la deposizione può essere, in alcune circostanze, una tecnica molto accurata, ammesso che lo strato sia uniforme e la densità sia nota, la deposizione omogenea e la superficie ampia (per eliminare l'influenza dei bordi).
- Adesione: qualunque strato idoneo ad essere utilizzato in applicazioni pratiche deve necessariamente avere una buona aderenza con il substrato sottostante: in questo senso è molto importante la pulizia del substrato prima della deposizione, in quanto, non solo le impurità superficiali possono bloccare fisicamente la deposizione di un ricoprimento e condurre così alla formazione di uno strato discontinuo e a scaglie, ma anche perché queste impurità possono influenzare marcatamente la nucleazione del materiale che va depositandosi. Talvolta per diminuire le tensioni causate da un disaccoppiamento dei parametri cristallografici, da diversi coefficienti d'espansione termica o da difetti microstrutturali, può essere utile formare una zona di transizione, spesso anche solamente poche decine di nanometri, tra il ricoprimento finale ed il substrato con caratteristiche intermedie tra i due.
- Purezza e composizione: la composizione di uno strato influenza drasticamente le sue proprietà, al punto che spesso sono sufficienti piccole tracce d'impurità per causare cambiamenti rilevanti nelle caratteristiche del film. Le impurità possono essere presenti nel *target* (nel caso della tecnica PVD) o nel flusso dei gas o in qualche parte del reattore: in tali casi, una volta diagnosticato il problema, i rimedi possono essere trovati facilmente. Impurità più difficili da controllare sono invece quelle provenienti dal substrato, che mediante diffusione contaminano il film in crescita, soprattutto ad alte temperature.

CAPITOLO 3: Sintesi e caratterizzazione di film sottili nanostrutturati di ossido di titanio via PVD *magnetron Sputtering*

3.1 Deposizioni e caratterizzazioni preliminari di film sottili nanostrutturati ossido di titanio

Buona parte dell'attività sperimentale ha avuto come obiettivo il perfezionamento dell'impostazione operativa dello strumento PVD *magnetron sputtering* in dotazione (paragrafo 2.2), e la conseguente ottimizzazione del processo di deposizione di film sottili nanostrutturati di ossido di titanio su vari substrati planari quali: ossido di stagno-indio (Indium tin oxide, ITO), vetro sodocalcico e silice pura (*fused quartz*).

A tale scopo è stata impiegata la camera con configurazione a *cluster* (figura 3.1), la cui geometria operativa è stata cambiata più volte allo scopo di individuare le migliori condizioni per la deposizione di film sottili dallo spessore più uniforme possibile (paragrafo 2.2).

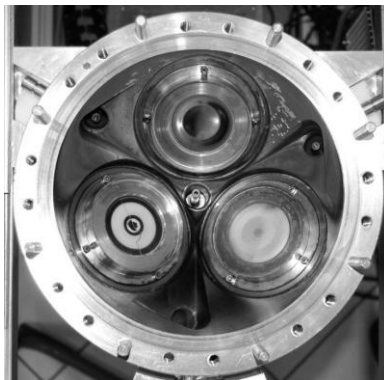


Figura 3.1: configurazione detta "cluster".

I primi tentativi di deposizione di ossido di titanio sono stati eseguiti via RF *magnetron sputtering* (paragrafo 2.1.6), impiegando un *target* di ossido di titanio preparato da polveri Degussa P-25 presso l'Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici del CNR di Faenza. Le problematiche derivanti dall'impiego di un materiale isolante, fragile e sensibile alle variazioni di temperatura, sono state numerose. Tra queste, sono risultati particolarmente critici la formazione di archi elettrici e fratture dei *target*, con conseguente formazione di pulviscolo in camera ed improvviso cambiamento della tensione di polarizzazione (V_{bias} , paragrafo 2.1.6), fondamentale parametro di processo.

In figura 3.2 è possibile osservare, al centro, il *target* di ossido di titanio fratturato in seguito agli stress intervenuti durante il processo di *sputtering*.

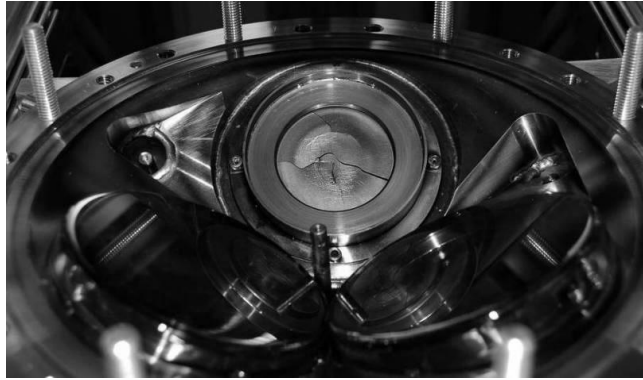


Figura 3.2: fotografia del *target* ceramico fratturato.

Per evitare tali inconvenienti, è stato, perciò, impiegato un *target* di titanio metallico ed il processo è stato condotto in modalità di sputtering reattivo con ossigeno (paragrafo 2.1). Tale modalità di deposizione, oltre a presentare una maggiore stabilità nel tempo delle condizioni di processo, possiede, inoltre, una maggiore flessibilità nella regolazione delle caratteristiche composizionali, morfologiche e strutturali dei depositi.

A partire da dati di letteratura (Zeman and Takabayashi 2002) sono state eseguite diverse serie di deposizioni, in modalità di alimentazione in radio frequenza (RF), per definire le condizioni sperimentali che consentissero di massimizzare la resa di *sputtering*, ottenendo selettivamente le due fasi attive dal punto di vista fotocatalitico: l'anatasio ed il rutilo (figura 3.3).

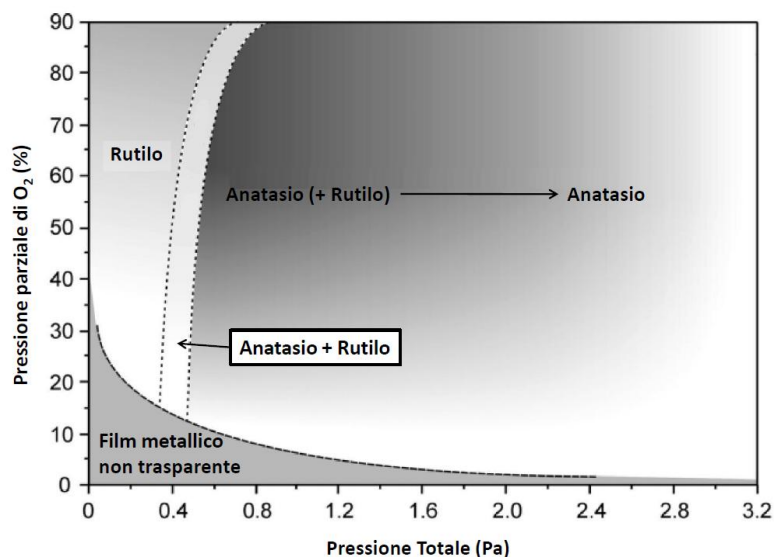


Figura 3.3: diagramma di stato relativo all'ossido di titanio depositato via RF magnetron sputtering su un substrato non riscaldato; immagine adattata da (Zeman and Takabayashi 2002).

Sono stati, perciò, ottenuti film sottili policristallini nanostrutturati di ossido di titanio, con un valore massimo della velocità di deposizione di 4 nm/min, utilizzando una potenza di circa 15 W cm⁻². Le analisi di diffrazione a raggi X (XRD, paragrafo 5.13) hanno mostrato la presenza di un'unica fase (rutilo o anatasio), o di una fase mista con 63% in peso di rutilo indotta dalle condizioni di pressione in camera di deposizione (figura 3.4).

Per quanto riguarda il calcolo della percentuale in peso di rutilo (W_R), è stata impiegata la relazione: $W_R = A_R / \alpha(A_R + A_A)$, dove A_R e A_A sono rispettivamente l'area relativa al picco (101) dell'anatasio, a 25.3°2θ, e al picco (110) del rutilo, a 27.4°2θ, mentre il coefficiente di correzione α è stato considerato pari a 0.884 (Gribb and Banfield 1997).

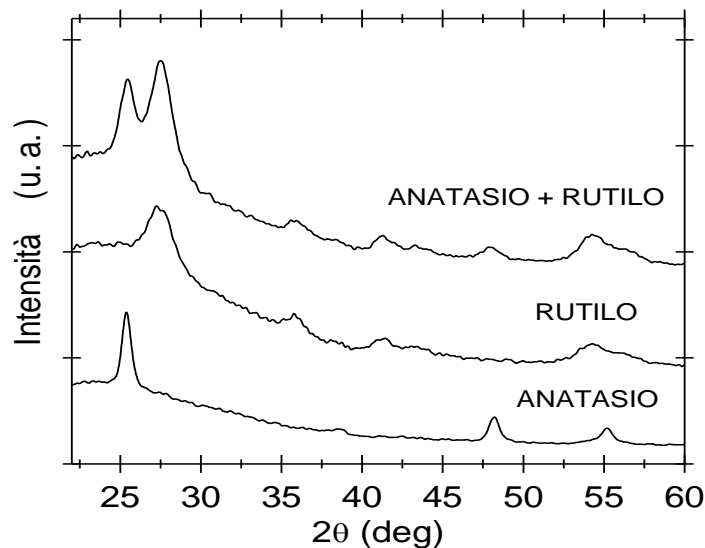


Figura 3.4: Spettri XRD di ossido di titanio depositati su vetro sodocalcico in diverse condizioni in atmosfera reattiva Ar/O₂: la struttura di anatasio è stata ottenuta a $P_{tot}=2.0$ Pa e $pO_2/P_{tot}=20\%$; la struttura di rutilo è stata ottenuta a $P_{tot}<1.3 \cdot 10^{-1}$ Pa e $pO_2/P_{tot}=60\%$; la struttura mista anatasio/rutilo, con 63% in peso di rutilo, è stata ottenuta a $P_{tot}<1.3 \cdot 10^{-1}$ Pa e $pO_2/P_{tot}=50\%$.

In figura 3.5, invece, sono riportate le fotografie di alcuni dei campioni prodotti impiegando come substrato comuni vetrini da microscopio (vetro sodocalcico).

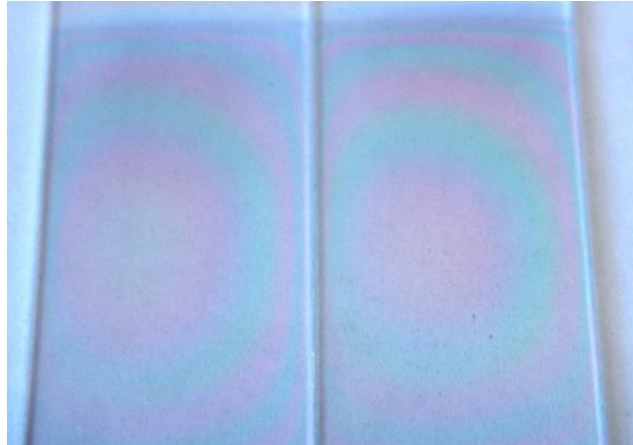


Figura 3.5: due campioni affiancati di film sottile di ossido di titanio depositato su vetro sodocalcico, prodotti con il porta-campioni C1 (si veda paragrafo 2.2); le frange di interferenza sono dovute alla non uniformità in spessore del deposito.

La deposizione della fase di rutilo richiede pressioni in camera significativamente basse richieste ($<10^{-1}$ Pa), al di sotto del limite di rilevabilità del sensore di pressione per basso vuoto installato nello strumento (paragrafo 2.2). I campioni ottenuti in tali condizioni di processo hanno presentato evidente delaminazione dello strato depositato una volta esposti all'aria. Tale comportamento è, probabilmente, dovuto all'elevata velocità di deposizione che si ottiene alle basse pressioni; diminuendo la potenza di alimentazione (da 15 a 5 W cm^{-2}), e quindi riducendone la velocità di deposizione, è stato possibile diminuire, ma non eliminare completamente, tale fenomeno.

Le prove di deposizione effettuate hanno permesso di individuare i parametri sperimentali di processo che influiscono maggiormente sulla struttura cristallografica dei depositi: potenza di alimentazione, pressione totale, pressione parziale di ossigeno, tempo di deposizione e temperatura del substrato.

Alla potenza impiegata e alla pressione in camera è correlata la resa di sputtering, la diffusività del materiale sublimato e, di conseguenza, l'energia con la quale questo impatta sul substrato, influenzando la temperatura locale, la struttura e morfologia stessa del deposito. In particolare, a basse potenze la crescita del film può essere rallentata fino a circa 1 nm min^{-1} (impiegando la potenza di 5 W cm^{-2}) ottenendo, in questo modo, film molto densi con una buona adesione al substrato, che può essere ulteriormente migliorata riscaldando il substrato durante il processo di crescita.

Il grafico in figura 3.6 mostra come la V_{bias} , con cui gli ioni vengono accelerati contro il *target*, sia influenzata, oltre che dalla potenza impiegata, anche dal tempo di deposizione. Infatti, il

film sottile di ossido di titanio non cresce unicamente sul substrato ma depositandosi, con spessori differenti a seconda della geometria, su tutta la superficie interna della camera di deposizione si forma anche sul *target* stesso ed interferisce, quindi, con le caratteristiche del sistema *target (catodo) - camera (anodo)*. Tale fenomeno è in continua evoluzione fino al raggiungimento di un certo spessore limite (oltre due ore di deposizione nelle condizioni impiegate), oltre il quale il sistema sostanzialmente rimane stabile.

Nel grafico in figura 3.7 è, invece, riportata la temperatura del substrato correlata alla variazione della V_{bias} : più alta è l'accelerazione con cui gli ioni urtano il *target* più elevata è l'energia del materiale vaporizzato che poi viene, infine, ceduta al substrato da ricoprire.

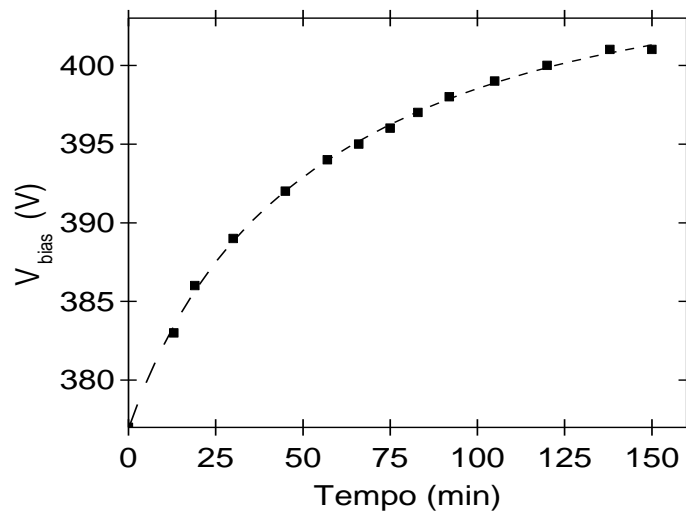


Figura 3.6: andamento della V_{bias} in funzione del tempo di deposizione e quindi dello spessore del film depositato (15 W cm^{-2} , $P_{tot}=1.1 \text{ Pa}$).

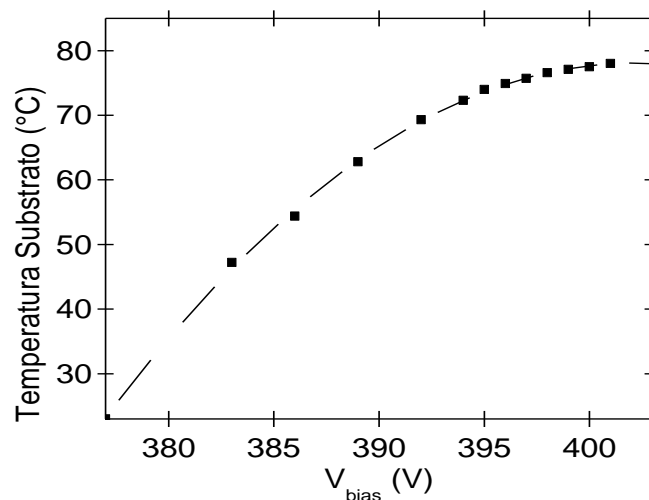


Figura 3.7: dipendenza della temperatura del substrato dalla variazione di V_{bias} che avviene durante il processo di deposizione (15 W cm^{-2} , $P_{tot}=1.1 \text{ Pa}$).

Nel grafico in figura 3.8 sono riportati gli spettri XRD relativi a film di titania con struttura cristallina di anatasio, ottenuti tutti nelle medesime condizioni sperimentali (15 W cm^{-2} , $P_{\text{tot}}=1.1 \text{ Pa}$, $p\text{O}_2/P_{\text{tot}} 20\%$), ma aventi differenti spessori. Si nota come lo spessore non influenzi sostanzialmente la struttura cristallina. Le dimensioni medie dei cristalliti, infatti, calcolate tramite la formula di *Debye-Scherrer* (paragrafo 5.13), sono per tutti i campioni inferiori a 20 nm.

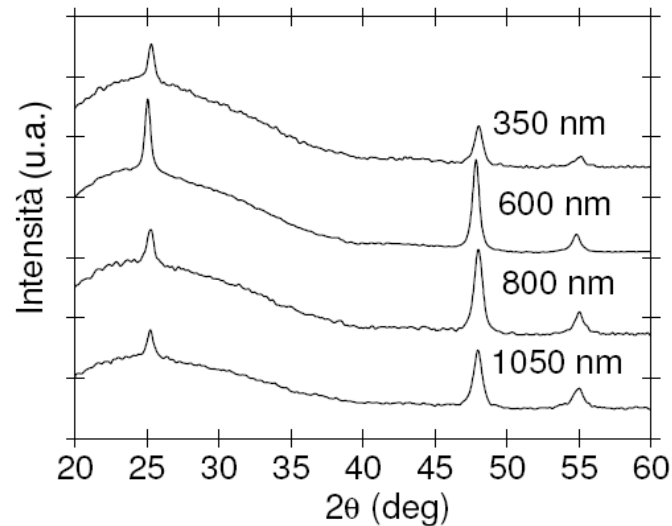


Figura 3.8: Spettri XRD relativi a campioni di anatasio con diversi spessori.

Gli spessori dei film sottili sono stati stimati misurando, tramite profilometro meccanico (paragrafo 5.5), lo scalino tra l'area ricoperta e quella non ricoperta del substrato. Quest'ultima, in particolare, è ottenuta applicando sul substrato, prima del processo di deposizione, del nastro adesivo di *kapton*, un polimero adatto al vuoto, isolante elettrico ed in grado di resistere fino a 400°C, che viene poi distaccato al termine del processo.

Allo scopo di migliorare l'uniformità in spessore dei film, è stato progettato e costruito un nuovo porta-campioni chiamato M1 (paragrafo 2.2), con movimentazione automatica programmabile, con asse di rotazione coincidente con quello della camera.

L'omogeneità degli spessori del deposito è stata verificata eseguendo misure in diversi punti del substrato (dimensione dei supporti 2,6 x 7,5 cm). Il valore finale dello spessore è la media aritmetica dei valori misurati nei diversi punti, mentre per l'errore è stata considerata la deviazione standard che, con questo porta-campioni, non ha mai superato il 10÷15%.

La movimentazione del campione durante il processo di deposizione favorisce l'uniformità degli spessori, anche se diminuisce drasticamente la velocità di deposizione. Nelle seguenti

figure sono riportate le fotografie di un campione ottenuto senza (figura 3.9) e con movimentazione di 360° ad una velocità di 140°min^{-1} (figura 3.10). Il movimento del campione durante il processo di deposizione ha permesso, rispetto al caso senza movimento, di dimezzare il valore massimo di deviazione standard misurata parallelamente al lato lungo del vetrino, mentre la deviazione standard lungo il lato corto, mediamente del 12%), è rimasta pressoché invariata.

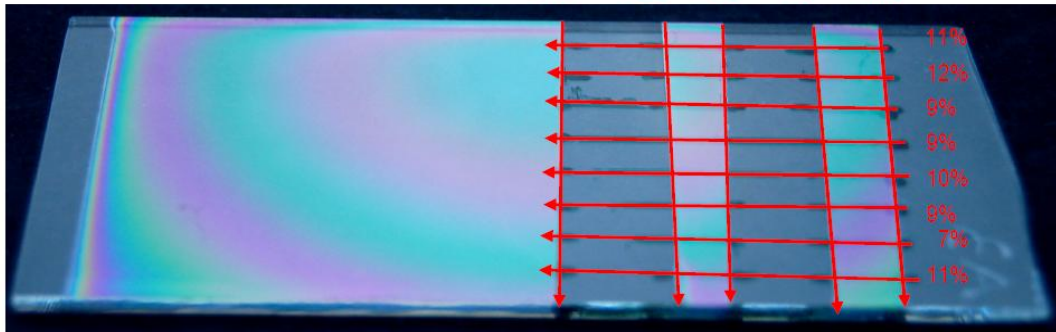


Figura 3.9: vetrino da microscopio con un deposito di ossido di titanio, di spessore di 500 nm, ottenuto con il porta-campioni fermo; le frecce indicano le direzioni lungo le quali sono state calcolate le deviazioni standard relative a misure di spessore.

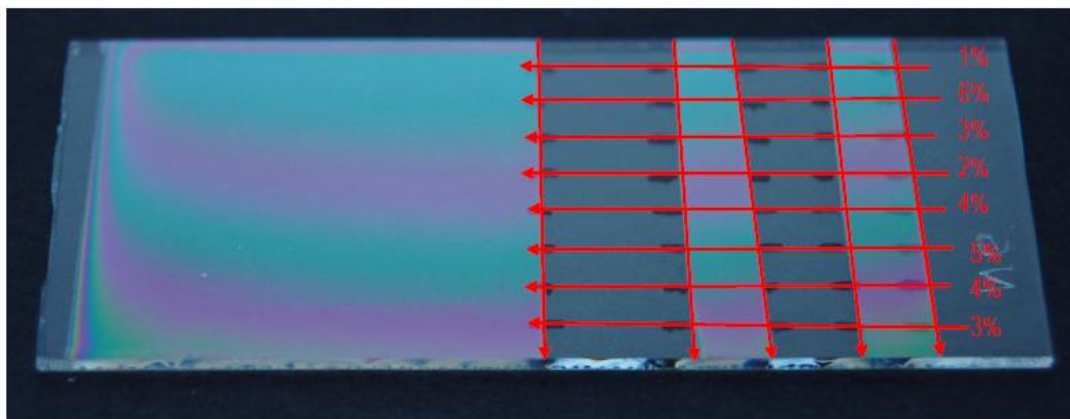


Figura 3.10: vetrino da microscopio con un deposito di ossido di titanio, di spessore di 500 nm, ottenuto con movimentazione del porta-campioni; le frecce indicano le direzioni lungo le quali sono state calcolate le deviazioni standard relative a misure di spessore.

Grazie all'analisi degli spettri XRD (in figura 3.11 sono riportati alcuni esempi) è stato possibile determinare che la movimentazione del porta-campioni, così come un debole riscaldamento del substrato (225°C), non influenzi in maniera evidente la dimensione dei cristalliti.

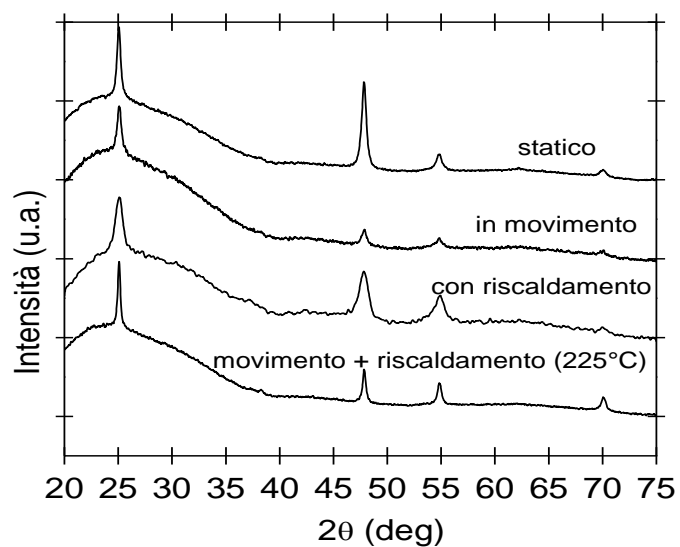


Figura 3.11: spettri XRD relativi a film di anatasio di 500 nm di spessore depositati in differenti condizioni sperimentali su substrati in vetro sodocalcico.

Micrografie SEM mostrano una morfologia superficiale differente per i film prodotti senza (figura 3.12) e con movimentazione (figura 3.13).

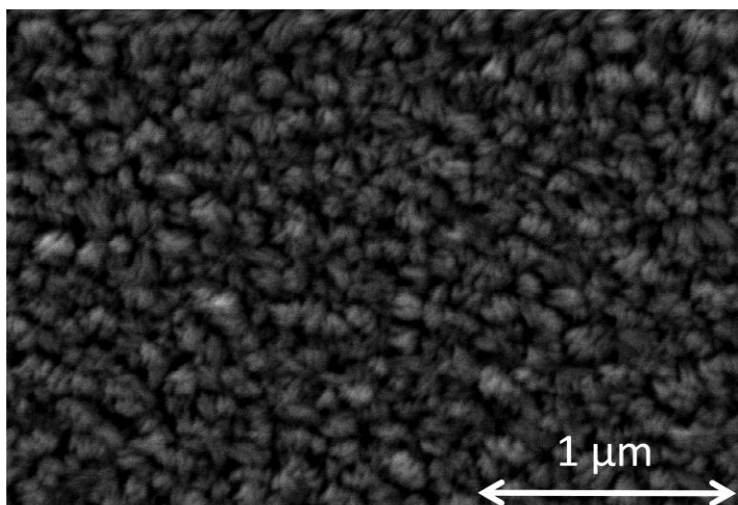


Figura 3.12: micrografia SEM relativa ad un film di ossido di titanio di 500 nm di spessore depositato con il substrato sodocalcico senza movimentazione.

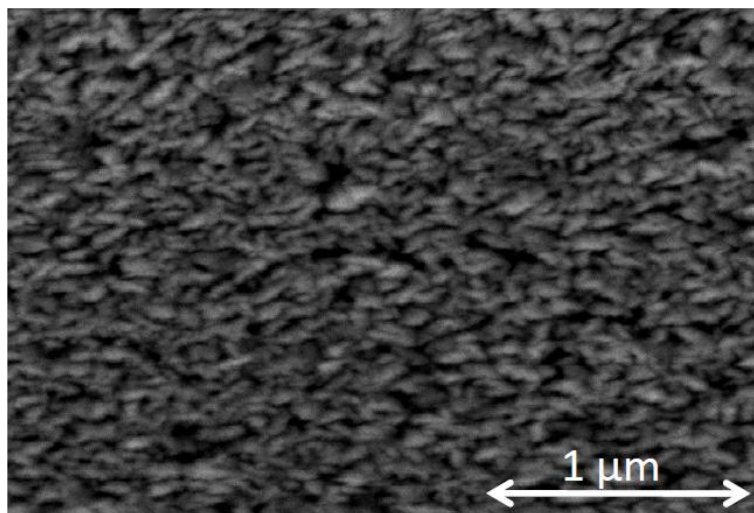


Figura 3.13: micrografia SEM relativa ad un film di ossido di titanio di 500 nm di spessore depositato con il substrato sodocalcico con movimentazione.

3.1.1 Caratterizzazione funzionale: prove di fotodegradazione di BTEX

Al fine di evidenziare le proprietà funzionali dei primi film depositati aventi strutture di anatasio, rutilo ed in fase mista anatasio e 5% in peso di rutilo, sono stati condotti presso l'Istituto per le Tecnologie della Costruzione del CNR di Milano, in via del tutto preliminare, esperimenti di fotodegradazione di molecole organiche aromatiche volatili (Strini, Cassese et al. 2005) quali benzene, toluene, etilbenzene e xilene (BTEX) in concentrazione di $10\div 100\ \mu\text{g m}^{-3}$, valore tipico in ambiente urbano (Saarela, Tirkkonen et al. 2003).

I film sottoposti a tali analisi sono stati ottenuti nelle condizioni sperimentali riportate in figura 3.4. Tuttavia, è stato riscontrato che le numerose modifiche apportate allo strumento (paragrafo 2.2), nel corso dell'attività sperimentale, hanno perturbato la riproducibilità delle pressioni parziali dei gas introdotti in camera nel caso della sintesi della fase rutilo e della fase mista rutilo-anatasio che, come già riportato precedentemente, sono al di sotto della rivedibilità dei sensori dell'apparato di deposizione. In particolare, non è stato possibile riprodurre lo stesso rapporto in peso tra anatasio e rutilo nel caso della sintesi dalla fase mista, ottenendo il 5% in peso di rutilo anziché 63%.

In figura 3.14 sono riportate le efficienze di degradazione, rispetto alla quantità di gas introdotti, dei diversi composti aromatici volatili impiegati, da parte di un deposito di anatasio di circa 340 nm di spessore.

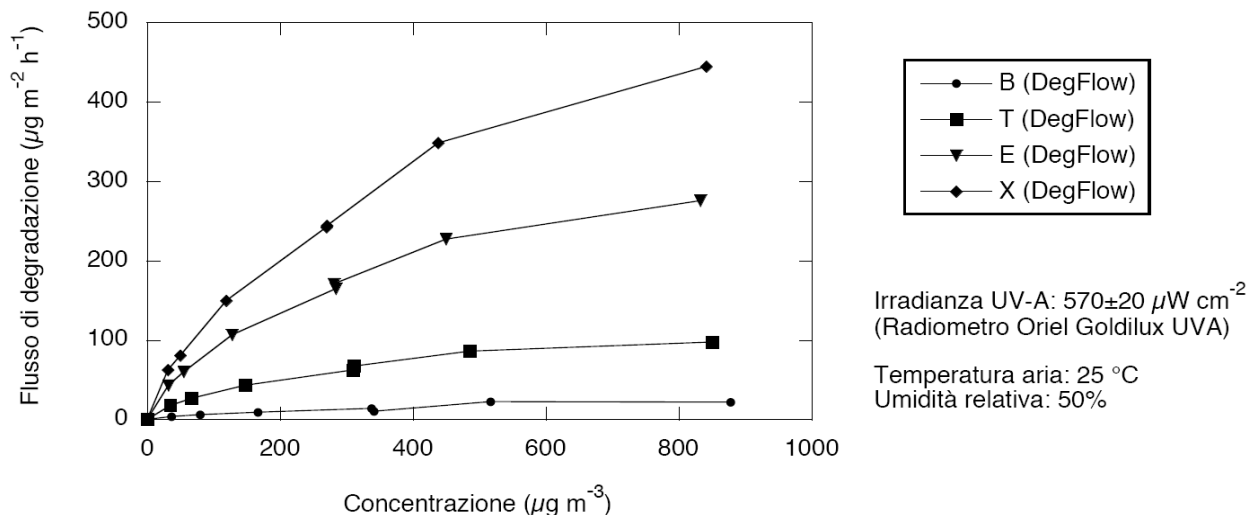


Figura 3.14: flusso di degradazione di benzene (B), toluene (T), etilbenzene (E) e xilene (X) da parte di un campione di anatasio con spessore di circa 340 nm depositato su vetro sodocalcico.

In figura 3.15, invece, sono riportati i flussi di degradazione fotocatalitica relativi all'etilbenzene (il comportamento degli altri gas è analogo) a concentrazione fissa ($285 \pm 5 \mu\text{g/L}$). In questo modo è possibile eseguire un'effettiva comparazione delle attività dei diversi campioni operanti nelle medesime condizioni. È possibile notare che la struttura di anatasio ha una notevole efficienza di fotodegradazione rispetto alle altre due strutture. Apparentemente, l'efficienza della fotodegradazione non ha mostrato un'evidente correlazione con lo spessore dei film.

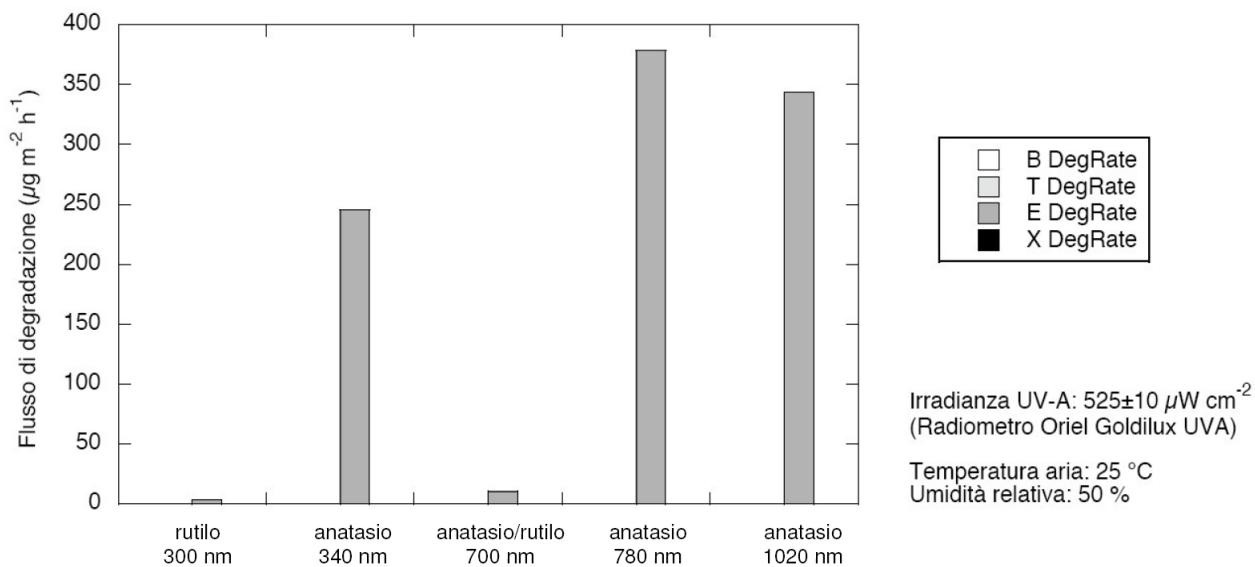


Figura 3.15: flusso di degradazione di etilbenzene ($285 \pm 5 \mu\text{g/L}$) da parte di film di ossido di titanio, depositati su vetro sodocalcico, con diverso spessore e struttura cristallina.

3.1.2 Drogaggio con azoto dell'ossido di titanio

Come già riportato nel paragrafo 1.5, il drogaggio più efficace dell'ossido di titanio, in termini di efficienza e di stabilità nel tempo, sembra essere quello ottenuto inserendo atomi di azoto in posizione sostituzionale degli atomi di ossigeno ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) (Asahi, Morikawa et al. 2001; Carp, Huisman et al. 2004). Per questo motivo, sono stati eseguiti diversi tentativi di deposizione in atmosfera mista ossigeno/azoto, con lo scopo di ottenere film sottili di ossido di titanio nanostrutturato drogati con azoto.

Sono state condotte, perciò, deposizioni impiegando diversi rapporti tra i flussi introdotti in camera di ossigeno ed azoto, pur mantenendo costante la pressione totale (2.0 Pa). Tali variazioni del processo di deposizione hanno originato differenti strutture cristalline dei film depositati:

- con $p\text{N}_2/p_{\text{tot}}=14\%$ si è ottenuta una struttura cristallina composta unicamente dalla fase anatasio;
- con $p\text{N}_2/p_{\text{tot}}=78\%$ si è ottenuta una struttura cristallina composta unicamente dalla fase rutilo;
- con $p\text{N}_2/p_{\text{tot}}=25\%$ si è ottenuta una struttura cristallina mista con 27% in peso di rutilo.

Nel seguente grafico (figura 3.16) sono riportati i relativi spettri XRD.

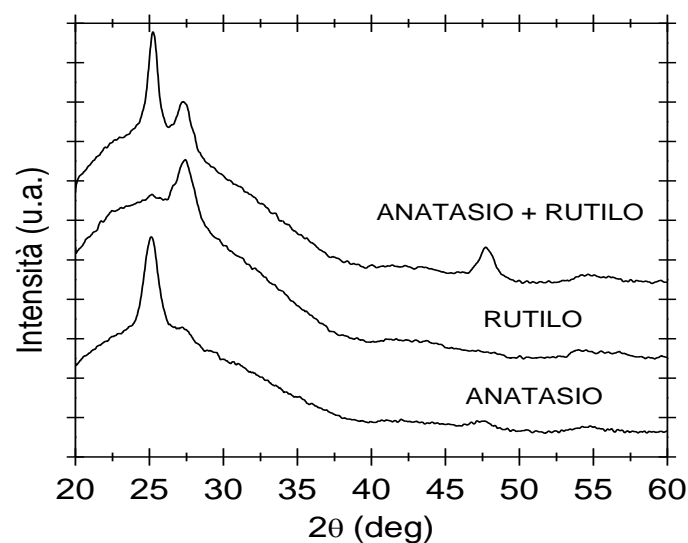


Figura 3.16: Spettri XRD relativi ai film sottili di ossido di titanio drogato con azoto, depositati su vetro sodocalcico, con differenti fasi cristalline ottenute impiegando diversi rapporti tra i flussi di azoto e ossigeno introdotti durante il processo.

I tre campioni, aventi la struttura cristallina di anatasio (spessore 500 nm), rutilo (spessore 350 nm) e fase mista anatasio/rutilo (spessore 350 nm), sono stati quindi sottoposti ad analisi di spettroscopia di fotoelettroni a raggi X (XPS, paragrafo 5.12) per verificare l'effettiva presenza di azoto sostituzionale nella struttura.

La scansione di ogni campione è stata condotta negli intervalli d'interesse dello spettro dove si osservano i picchi: O1s, C1s, N1s, Ti2p.

Nel grafico in figura 3.17 è riportato lo spettro XPS eseguito sul campione con struttura cristallina di rutilo.

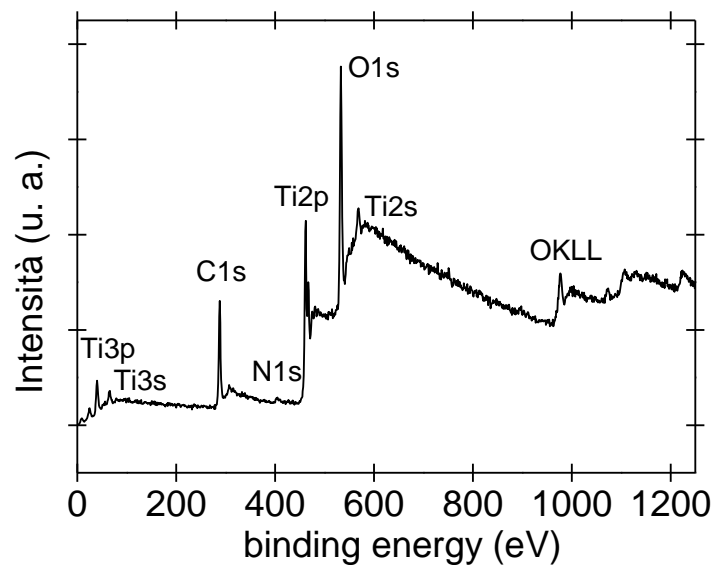


Figura 3.17: spettro XPS eseguito in superficie (senza aver effettuato il processo di *sputtering*) sul campione con struttura cristallina rutilo.

La composizione atomica è stata calcolata dopo aver eseguito una sottrazione del background di Shirley (Shirley 1972), usando i fattori di sensibilità forniti da Perkin-Elmer (Moulder, Stickle et al. 1992). L'erosione superficiale del campione è stata realizzata con l'ausilio di un fascio di Ar^+ di 3.0 kV, ad una pressione parziale di Ar di 5×10^{-6} Pa, su una superficie di dimensioni $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Le analisi sono state eseguite in superficie e dopo 5' di *sputtering*. L'erosione superficiale ha lo scopo di rimuovere eventuali contaminanti sulla superficie del campione; tuttavia lo *sputtering* preferenziale dell'ossigeno tende ad originare una parziale riduzione del titanio, cambiando di fatto la stechiometria dell'ossido (Battiston, Gerbasi et al. 2000). Per questo motivo l'analisi è stata eseguita anche prima dell'erosione superficiale dei campioni.

E' possibile osservare, dai dati riportati in tabella 3.1, come le percentuali atomiche di titanio aumentino in seguito a *sputtering*, mentre diminuiscano quelle relative ad azoto ed ossigeno; unica eccezione si riscontra nel campione di anatasio relativamente al rapporto Ti/N.

Tale comportamento è interpretabile come la somma di due fenomeni: il primo consiste nel già citato *sputtering* preferenziale di ossigeno da parte degli ioni di argo, che incrementa la percentuale relativa di titanio dopo l'erosione, anche se le caratteristiche del fascio (energia e tempo di *sputtering*) sono state impostate in modo tale da eseguire solamente una leggera pulizia superficiale del campione. Il fenomeno predominante, che probabilmente influisce maggiormente sulla variazione delle percentuali atomiche, consiste nella presenza di composti di azoto adsorbite sulla superficie del campione (398÷400 eV) (Bertoncello, Casagrande et al. 1992).

Tabella 3.1: composizione atomica dei campioni sottoposti ad analisi XPS.

Struttura cristallina	spessore (nm)	Cond. di sintesi pN_2/P_{tot}	Tempo di sputtering	Ti%	O%	N%	Ti/O	Ti/N
Anatasio	500	14%	0'	26.9	71.5	1.6	0.38	16.8
			5'	34.1	63.3	2.6	0.54	13.1
Anatasio + Rutilo (27% in peso)	350	25%	0'	16.9	80.1	2.2	0.21	7.7
			5'	27.6	71.4	1.0	0.39	27.6
Rutilo	350	78%	0'	24.5	72.6	2.9	0.34	8.4
			5'	30.4	67.3	2.3	0.45	13.2

Il picco presente a 406.0 eV, attribuibile al picco N1s del nitrato di titanio (Seah 1990; Moulder, Stickle et al. 1992; Di Valentin, Finazzi et al. 2007; Qiu and Burda 2007), è individuato da diversi autori, come caratteristica tipica dell'ossido di titanio drogato con azoto sostituzionale (Asahi and Morikawa 2007; Di Valentin, Finazzi et al. 2007; Qiu and Burda 2007).

La binding energy del picco Ti2p, invece, rientra nell'intervallo peculiare dell'ossido di titanio (458.3-458.6 eV).

I risultati delle analisi XPS indicano, perciò, che i film depositati sono composti da ossido di titanio con una piccola percentuale di azoto introdotto come impurità sostituzionale.

3.1.3 Caratterizzazione funzionale: misure di foto corrente

Per correlare le condizioni di sintesi dei film sottili nanostrutturati di ossido di titanio alla loro effettiva funzionalità come fotoanodi, film sottili di ossido di titanio depositati su un substrato conduttore, sono stati sottoposti a prove di voltammetria ciclica (cyclic voltammetry, CV, paragrafo 5.3), voltammetria lineare (linear sweep voltammetry, LSV, paragrafo 5.3), cronoamperometria (CA) e cronopotenziometria (CE). In figura 3.18 è riportata una fotografia della cella impiegata per le misure fotoelettrochimiche.

Gli elettrodi prodotti sono stati realizzati ricoprendo una superficie di 1 cm^2 di un substrato conduttore di ossido di stagno drogato indio (indium tin oxide, ITO) con film sottili nanostrutturati di ossido di titanio con

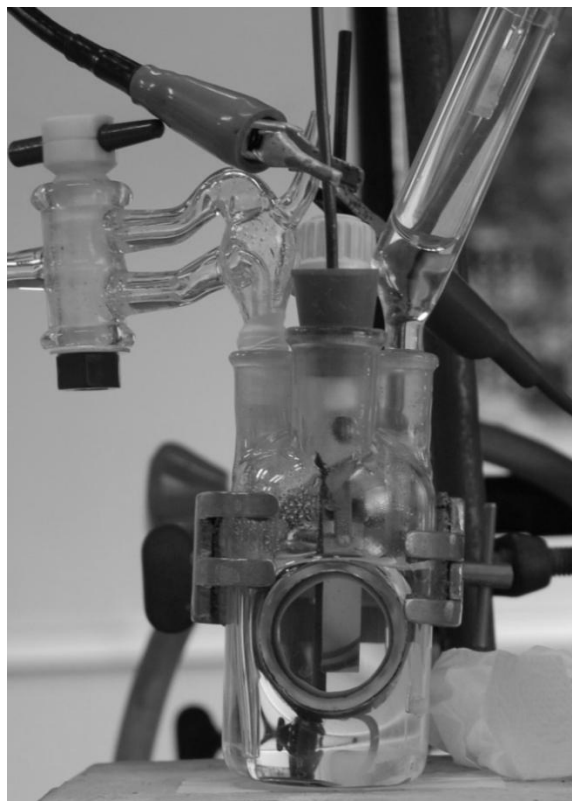


Figura 3.18: configurazione della cella utilizzata per le misure elettrochimiche. Attraverso la finestra in silice è possibile osservare un campione.

spessori variabili da 300 a 1000 nm. Dopo le prime prove sperimentali, le misure di voltammetria ciclica e lineare sono state condotte nell'intervallo di potenziale -1.0 V e 1.0 V, dove il substrato ITO ha un comportamento capacitivo stabile e non subisce fenomeni di degradazione. In questo stesso intervallo, inoltre, l'ossido di titanio non subisce processi che ne alterano le proprietà in maniera irreversibile.

Le misure sono state condotte ad una velocità di scansione di 50 mV s^{-1} , con un incremento di 2.00 mV ed un filtro a 5,3 Hz; nel caso delle voltammetrie cicliche l'elettrodo di lavoro è stato mantenuto a 0 V per 30 s, per poi eseguire cicli di scansione di potenziale da 0 a 1 V e ritorno.

In base ai risultati preliminari ottenuti dalle prove di fotodegradazione BTEX (paragrafo 3.1.1), sono stati depositati e caratterizzati film sottili di sola fase anatasio.

Nel grafico seguente (figura 3.19) sono riportate delle curve LSV di un film di spessore di 300 nm depositato su ITO in assenza ed in presenza di irraggiamento UV (4 W).

Dai profili I/E si osserva una risposta del materiale a seguito dell'irraggiamento di luce UV nell'intervallo di potenziale da 0.5 a 1.0 V. In particolare, è possibile osservare, al potenziale di 1.0 V, un aumento dell'intensità della corrente anodica di oltre due ordini di grandezza (da $1.0 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ a circa $2.3 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$), comportamento tipico di un semiconduttore di tipo n (Kitano, Funatsu et al. 2006). A potenziali negativi, invece, è osservabile una scarica catodica di andamento esponenziale, relativa a produzione di idrogeno, preceduta da un picco anodico, che si presenta unicamente nelle scansioni da potenziale catodico ad anodico, che sembra attribuibile a stati localizzati nel band gap del semiconduttore, dovuti a gruppi ossidrilici legati in superficie che subiscono processo di riduzione: $\text{Ti}^{(\text{IV})}\text{OH} + \text{e}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ti}^{(\text{III})} + \text{H}_2\text{O}$ (Wang, He et al. 2001; Fabregat-Santiago, Mora-Sero et al. 2003). Il picco anodico, che si presenta a potenziali positivi, non è di facile attribuzione ed è stato rilevato unicamente nel caso di irraggiamento con lampada UV di bassa potenza (4 W); impiegando una sorgente a potenza più elevata (150 W), invece, tale fenomeno non è stato osservato (figura 3.20).

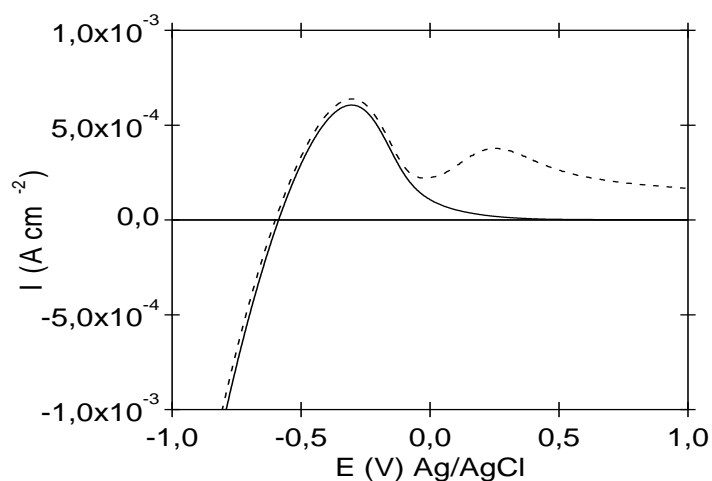


Figura 3.19: curve LSV ottenute senza (linea continua) e con irraggiamento UV (linea tratteggiata), da parte della lampada da 4 W, di un film di 300 nm di ossido di titanio depositato su ITO, in soluzione a pH 1.2 di HClO_4 .

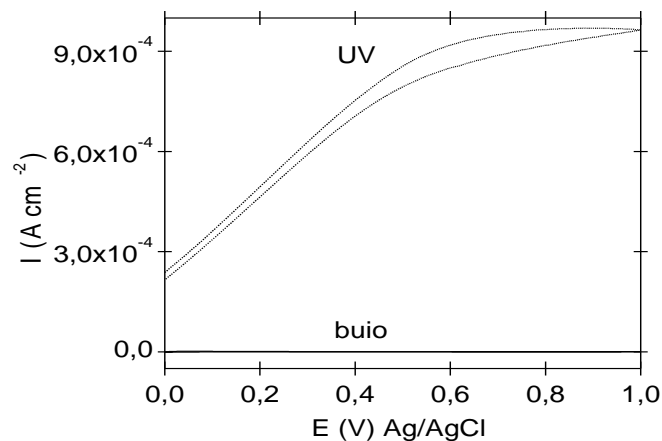


Figura 3.20: curve CV ottenute senza (linea continua) e con irraggiamento UV (linea tratteggiata), da parte della lampada da 150 W, di un film di 300 nm di ossido di titanio depositato su ITO, in soluzione a pH 1.2 di HClO_4 .

Di seguito sono riportate le misure di cronoamperometria (figura 3.21) e di cronopotenziometria (figure 3.22 e 3.23), effettuate su un film sottile di ossido di titanio di 300 nm di spessore depositato su ITO, con illuminazione UV intermittente (lampada 150 W). Nel caso della cronoamperometria, si osserva una risposta in fotocorrente istantanea i cui valori si portano immediatamente a quelli di equilibrio in relazione al potenziale di cella applicato.

Nel caso delle misure di cronopotenziometria, invece, è possibile osservare sia una risposta immediata a seguito di irraggiamento (figura 3.22), ma anche un tempo di rilassamento di circa un migliaio di secondi dopo interruzione dell'irraggiamento (figura 3.23).

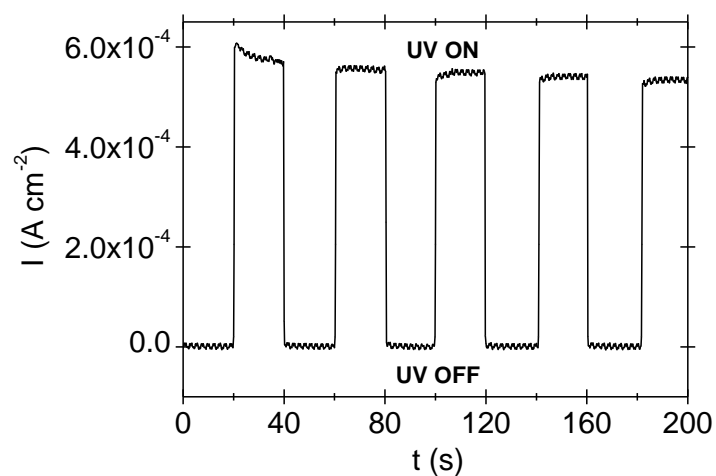


Figura 3.21: cronoamperometria ($E=0.5$ V) di un film sottile di ossido di titanio di spessore 300 nm, depositato su ITO, a seguito di irraggiamento UV intermittente (lampada 150 W), in soluzione a pH 1.2 di HClO_4 , impiegando un elettrodo di riferimento Ag/AgCl.

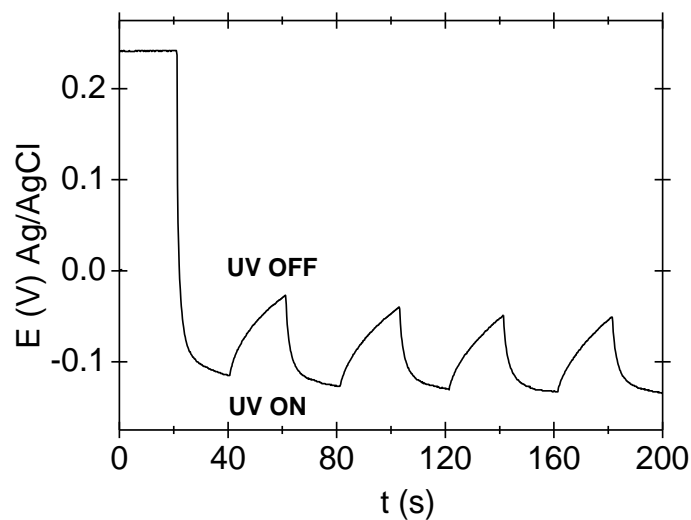


Figura 3.22: cronopotenziometria ($I=0.0$ A) di un film sottile di ossido di titanio di spessore 300 nm, depositato su ITO, a seguito di irraggiamento UV intermittente (lampada 150 W), in soluzione a pH 1.2 di HClO_4 , impiegando un elettrodo di riferimento Ag/AgCl.

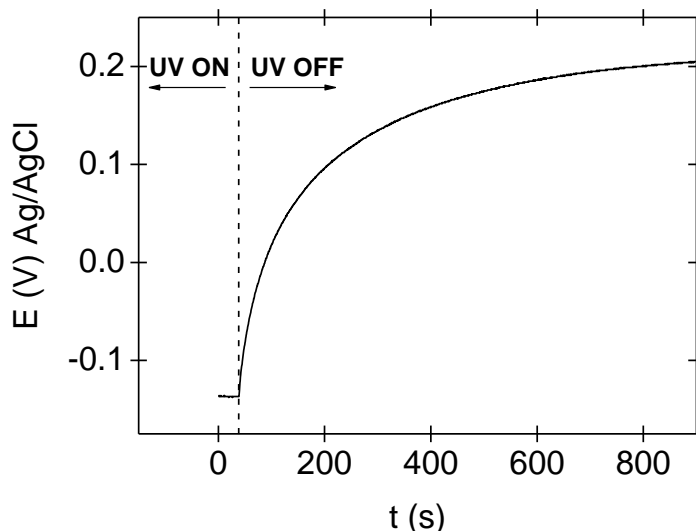


Figura 3.23: cronopotenziometria ($I=0.0$ A) di un film sottile di ossido di titanio su ITO di spessore 300 nm a seguito di irraggiamento UV (lampada 150 W), in soluzione a pH 1.2 di HClO_4 , impiegando un elettrodo di riferimento Ag/AgCl.

Di seguito, in figura 3.24, sono riportate due serie di più voltammetrie cicliche effettuate su un film di ossido di titanio di spessore 200 nm. La prima serie, di 5 cicli, è stata effettuata dopo un'ora di irraggiamento del campione con luce UV; la seconda serie di 15 cicli è stata, invece, realizzata a 10 min di tempo dalla prima. Nel grafico sono riportati unicamente la prima e l'ultima voltammetria ciclica di ogni serie. Durante l'esecuzione dei diversi cicli si osserva un decadimento della risposta in corrente fino ad un certo valore asintoto. Il

fenomeno potrebbe essere correlato alla saturazione dei siti attivi dell'ossido. Dopo una decina di minuti dall'apertura del circuito, il sistema torna allo stato iniziale e, nello svolgimento di una nuova serie di cicli, non mostra variazioni apprezzabili (curva continua in figura 3.24).

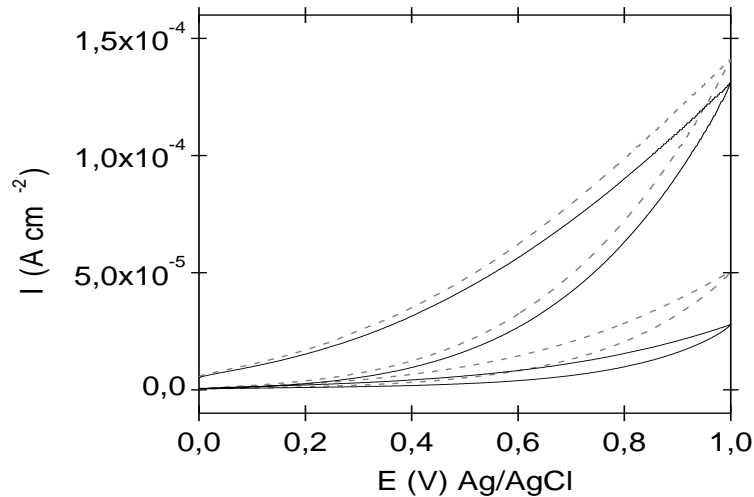


Figura 3.24: due serie di più CV relative ad un film di ossido di titanio, depositato su ITO, di spessore 200 nm; la prima, di cui si riportano solamente il primo e l'ultimo dei 5 cicli, è stata effettuata dopo 1h di irraggiamento di luce UV (linea tratteggiata), la seconda, di cui sono riportati solo il primo e l'ultimo dei 15 cicli, è stata effettuata dopo 10 min dalla precedente serie (linea continua); lampada da 150 W, soluzione di HClO_4 a pH 1.2.

Per ognuno dei campioni prodotti è stata registrata una curva CV al buio e dopo 10 minuti di irraggiamento di luce UV, impiegando un filtro Schott GG 395, posizionato tra la sorgente UV e la cella elettrochimica, in grado di tagliare le lunghezze d'onda inferiori a 395 nm.

Il grafico CV (figura 3.25), relativo ad un film di spessore 500 nm, mostra come la risposta fotocatalitica sia significativa unicamente sotto irraggiamento UV; infatti, nel caso di irraggiamento con frequenze del visibile, la risposta a 1.0 V si è ridotta di un ordine di grandezza.

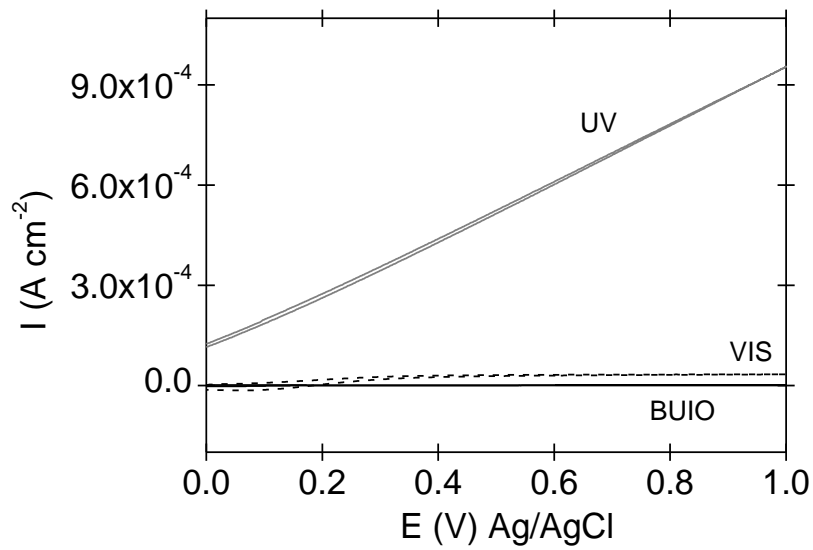


Figura 3.25: curve CV, relative ad un film di ossido di titanio depositato su ITO di spessore 500 nm, effettuate al buio e sotto irraggiamento UV con e senza filtro che taglia le lunghezze d'onda inferiori a 395 nm; lampada da 150 W, soluzione di HClO₄ a pH 1.2.

Considerando il valore di corrente registrato al potenziale di 1.0 V, il valore massimo di fotocorrente raggiunto aumenta di un ordine di grandezza al di sopra di un certo spessore critico, valutabile in circa 500 nm (si va da 4×10^{-5} A cm⁻² per campioni spessi circa 200 nm a 4×10^{-4} A cm⁻² per quelli di 500 nm). Invece, nel caso di spessori superiori (1000 nm) il valore sostanzialmente non cambia (figura 3.26). Si nota, inoltre, un comportamento diverso tra i film di spessore 500 e 1000 nm e quello di 200 nm: l'andamento, infatti, passa da un regime sostanzialmente faradico (resistivo) ad un comportamento capacitivo con l'aumentare del potenziale applicato. Nei campioni simili al film di 200 nm di spessore, per ritrovare la transizione dal comportamento faradico a quello capacitivo è necessario aumentare il voltaggio di scansione notevolmente (a seconda dei campioni, fino a 2 o 3 V) con il rischio di compromettere la conducibilità dello strato sottostante di ITO.

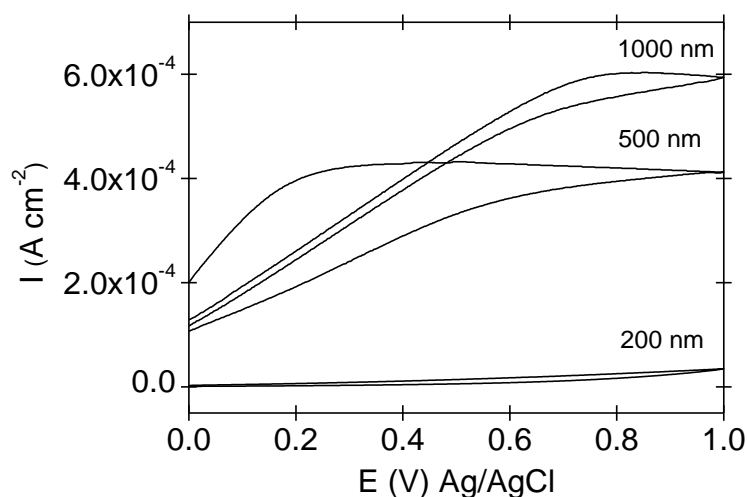


Figura 3.26: confronto tra curve CV di film di ossido di titanio, su ITO, di differenti spessori; lampada da 150 W, soluzione di HClO_4 a pH 1.2.

Allo scopo di indagare l'influenza dello stato cristallino sull'efficienza fotocatalitica dei film nanostrutturati di ossido di titanio sono state effettuate analisi di voltammetria ciclica su un campione prima e dopo trattamento termico in aria a 400°C per 1 h (figura 3.27).

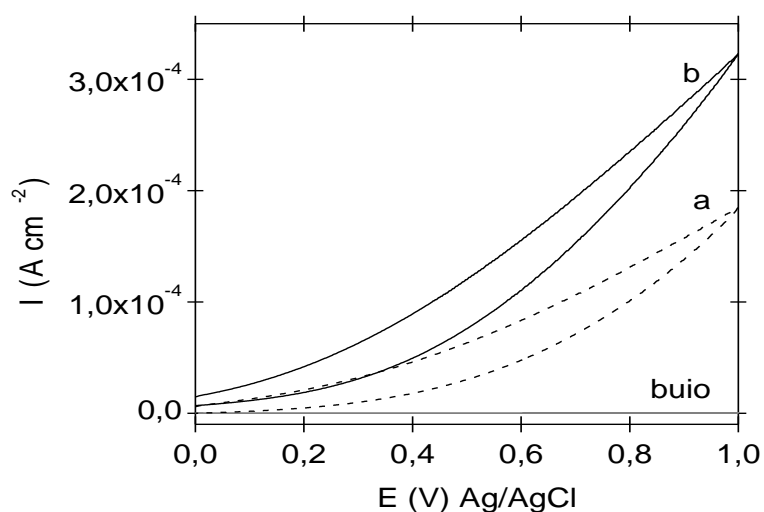


Figura 3.27: curve CV di un film sottile di ossido di titanio tal quale al buio e sotto irraggiamento UV (a) e, sempre sotto irraggiamento UV, dopo trattamento termico in aria a 400°C per 1 h; lampada da 150 W, soluzione di HClO_4 a pH 1.2.

Il grafico in figura 3.27 mostra come un trattamento termico in aria migliori le proprietà fotocatalitiche dei film, i cui cristalliti passano da una dimensione di 20 nm a 35 nm (calcolo eseguito tramite la formula di *Debye-Scherrer* applicata agli spettri XRD).

Come già riportato in precedenza, mediante *magnetron sputtering* è possibile drogare i film di ossido di titanio, al fine di aumentarne l'efficienza fotocatalitica e renderli attivi anche

quando sottoposti a sola radiazione visibile. La ricerca in tal senso è stata condotta impiegando azoto come drogante introdotto in posizione sostituzionale dell'ossigeno nella struttura cristallina dell'anatasio via *magnetron sputtering* in modalità reattiva (paragrafo 3.1.2).

In particolare, mediante prove fotoelettrochimiche sono stati caratterizzati film sottili nanostrutturati di ossido di titanio (anatasio) drogato con azoto, che sono stati depositati a 15 W cm^{-2} , con una pressione (P_{tot}) in camera di 1.1 Pa e $p\text{N}_2/P_{\text{tot}} = 20\%$. L'aspetto dei film così prodotti e le dimensioni dei loro cristalliti sono risultati paragonabili a quelli dei film non drogati.

Il grafico in figura 3.28 riporta la comparazione tra la curva di voltammetria ciclica di diversi campioni drogati, depositati introducendo alcune modifiche nel processo come il riscaldamento ed il movimento del porta-campioni. I campioni drogati hanno, tuttavia, mostrato un'attività fotocatalitica inferiore rispetto ai campioni non drogati. Tale comportamento è probabilmente dovuto ad un drogaggio errato che induce, anziché un miglioramento delle proprietà fotocatalitiche del materiale, l'aumento di ricombinazione dei portatori fotogenerati.

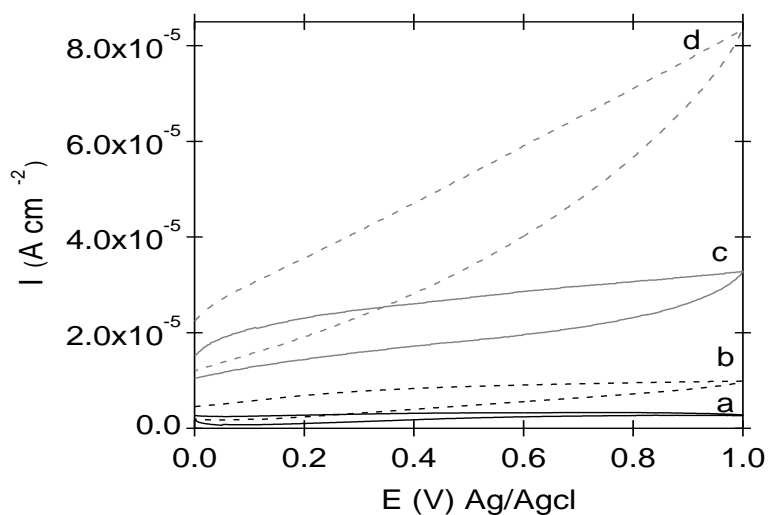


Figura 3.28: confronti tra curve CV relative ai film drogati con azoto depositati alla temperatura ambiente con movimentazione del porta campioni (a), con riscaldamento del substrato a 225°C durante il processo di deposizione e con movimentazione del porta campioni (b), con riscaldamento del substrato a 225°C durante il processo di deposizione ma senza movimentazione del porta campioni (c) e, infine, alla temperatura ambiente senza movimentazione del porta campioni (d); lampada da 150 W, soluzione di HClO_4 a pH 1.2.

Dal grafico precedente (figura 3.28) è possibile, inoltre, osservare come le modifiche introdotte al processo di deposizione (movimentazione e riscaldamento del substrato) abbiano influenzato solo in modo lieve le proprietà di fotocatalitiche dei film di ossido di titanio ottenuti. In particolare, la movimentazione ha influito negativamente riducendo l'efficienza fotocatalitica del materiale, mentre il riscaldamento in fase di deposizione ne ha comportato un aumento.

3.1.4 Criticità riscontrate nelle prove di caratterizzazione fotoelettrochimica.

La caratterizzazione elettrochimica di campioni film sottile di ossido di titanio nanostrutturato non si è dimostrata essere lo strumento più adatto al confronto delle proprietà fotocatalitiche dei diversi campioni prodotti.

Uno degli aspetti più critici riscontrati nel processo di caratterizzazione dei campioni è risultato l'impossibilità di avere una perfetta riproducibilità del loro comportamento funzionale. Alcuni campioni, infatti, pur essendo stati depositati ed analizzati nelle medesime condizioni sperimentali, hanno dato una risposta fotoelettrochimica differente, con variazioni dei valori di corrente registrati anche fino al 40%. In figura 3.29 ne viene riportato un esempio eclatante: le curve di voltammetria ciclica (rispettivamente a e b), relative a due campioni depositati nelle stesse condizioni (15 W cm^{-2} , $P_{\text{tot}}=1.1 \text{ Pa}$, $p\text{O}_2/P_{\text{tot}}$ 20%), si mostrano decisamente diverse tra loro.

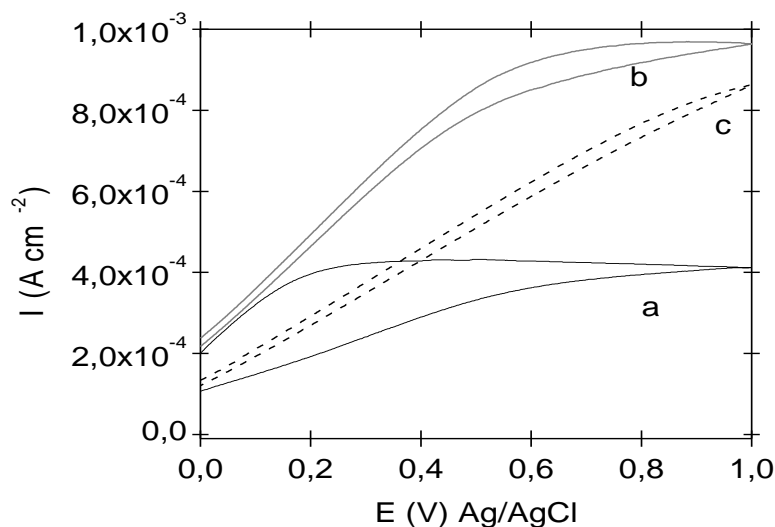


Figura 3.29: confronto tra curve CV di film di ossido di titanio su ITO, depositati nelle medesime condizioni (a e b) ma con risposte all'irraggiamento differenti e di uno dei due (lo stesso della curva a) dopo trattamento termico in aria a 400°C per 1 h (c); lampada da 150 W , soluzione di HClO_4 a pH 1.2.

Inoltre, spesso è accaduto che i valori di corrente, registrati per lo stesso campione, siano mutati di una percentuale significativa nel corso di sessioni di misura diverse.

Le cause sono dovute a problemi di riproducibilità e stabilità meccanica di film depositati su substrati di piccole dimensioni, tali da poter essere introdotti nella cella fotoelettrochimica. I film sottili, infatti, per poter essere caratterizzati devono essere depositati su un'area superficiale di 1 cm^2 su substrati di ITO di dimensioni $1 \times 3 \text{ cm}^2$ (figura 3.30). Ne consegue che il film risente molto dei difetti dovuti al taglio del substrato e alla difficoltà di operare, date le ridotte dimensioni, una sua adeguata pulizia prima del processo di deposizione. Tali condizioni hanno portato a palesi fenomeni di delaminazione del film che sono aumentati di entità durante la manipolazione necessaria per la caratterizzazione.



Figura 3.30: tipico campione per prove fotoelettrochimiche. E' possibile notare l'estesa delaminazione sul bordo del film.

Probabilmente, il grado stesso di cristallinità dei film depositati è influenzato dalle problematiche relative alla preparazione del substrato. Per esempio, la differenza riscontrata tra il campione della curva a e quello della curva b in figura 3.29 è imputabile ad un differente grado di cristallinità. Infatti, trattando termicamente il campione della curva b, a 400°C in aria per 1 h, si è ottenuta una curva di voltammetria ciclica con un valore di corrente, a 1.0 V, paragonabile a quello del campione della curva c. Il profilo ottenuto in questo caso è, però, differente rispetto agli altri due non trattati termicamente: esso mostra, infatti, un comportamento prevalentemente faradico mentre per gli altri l'andamento della curva passa da un regime faradico (resistivo) ad uno capacitivo all'aumentare del potenziale. Le difficoltà riscontrate nell'adeguata preparazione dei substrati adatti alla caratterizzazione elettrochimica e quelle legate alla complessità sperimentale del sistema di caratterizzazione fotoelettrochimica (come, per esempio, la difficoltà di assicurare un costante irraggiamento di luce UV su un'area relativamente di 1 cm^2 di estensione) ha costretto, sebbene l'investimento in termini di tempo e lavoro, ad abbandonare tale tipo di caratterizzazione

che non è risultata in grado, con gli strumenti a disposizione, di confrontare in maniera davvero quantitativa l'attività fotocatalitica dei campioni prodotti. L'attività è proseguita, quindi, tramite l'impiego di una tecnica di caratterizzazione molto diffusa, nell'ambito della fotocatalisi dell'ossido di titanio, in virtù della sua affidabilità e velocità e semplicità di svolgimento: la degradazione fotocatalitica di fenolo. Tale tecnica di caratterizzazione (paragrafo 5.6) è stata condotta grazie alla collaborazione instaurata con il Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino ed ha permesso di svolgere un'attività più sistematica di sintesi e caratterizzazione dei film sottili di ossido di titanio nanostrutturato, che viene descritta nei paragrafi seguenti.

3.2 Sintesi e caratterizzazione sistematica di film sottili nanostrutturati di ossido di titanio

Il lavoro di sintesi e caratterizzazione preliminare di film sottili nanostrutturati di ossido di titanio, descritto nei paragrafi precedenti, è stato condotto con lo scopo di approfondire la conoscenza delle caratteristiche e funzionalità del materiale sintetizzato e per individuare le migliori condizioni sperimentali per conseguire, via RF *reactive magnetron sputtering*, la migliore uniformità in spessore ed adesione al substrato dello strato depositato.

In base ai risultati e le conoscenze così ottenuti, è stato condotto uno studio sistematico dell'influenza delle caratteristiche del film sottile sull'efficienza fotocatalitica del materiale, valutata tramite degradazione fotocatalitica del fenolo. Le caratteristiche indagate sono state le seguenti: spessore, morfologia e rugosità superficiale, stato cristallino (con particolare riguardo alla presenza di vacanze di ossigeno) e tipo di substrato impiegato.

A tale scopo, film sottili nanostrutturati di ossido di titanio (in fase cristallina di anatasio), aventi differenti spessori (100, 200 e 500 nm) sono stati depositati via RF *magnetron sputtering*, impiegando un *target* in titanio metallico (99.9% di purezza), su vetro comune (vetro sodocalcico) e su silice pura (*fused quartz*) di dimensioni $5.5 \times 2.6 \text{ cm}^2$ (vetrino porta-oggetto da microscopio opportunamente tagliato). Tutte le condizioni di processo di deposizione, tranne la durata, sono state mantenute invariate per la sintesi dei campioni: potenza di alimentazione (15 W cm^{-2}), pressione totale (1.1 Pa) e pressione parziale di ossigeno (pari a 20% della pressione totale). Per migliorare l'uniformità in spessore, i campioni sono stati mantenuti in rotazione (rispetto all'asse principale della camera) durante il processo di deposizione con una velocità angolare di $140^\circ \text{ min}^{-1}$ (impiegando il porta campioni M1, paragrafo 2.2) con un distanza *target*-substrato di 40 mm.

Successivamente, alcuni campioni sono stati sottoposti a differenti trattamenti termici in aria: 450°C per 1 h (T1), 450°C per 3 h (T2) o 550°C per 1 h (T3). In tabella 3.2 è riportato l'elenco dei campioni prodotti con l'indicazione del trattamento termico subito. I campioni che, non hanno subito trattamento termico sono stati indicati con "T0".

Tabella 3.2: elenco dei campioni prodotti e caratterizzati di ossido di titanio nella struttura cristallina di anatasio.

Campione	Spessore (nm)	Substrato	Trattamento termico
M100T0	100	Vetro sodocalcico	T0 (nessun trattamento termico)
M100T1	100	Vetro sodocalcico	450°C – 1 h (T1)
M100T2	100	Vetro sodocalcico	450°C – 3 h (T2)
M100T3	100	Vetro sodocalcico	550°C – 1 h (T3)
M200T0	200	Vetro sodocalcico	T0 (nessun trattamento termico)
M200T1	200	Vetro sodocalcico	450°C – 1 h (T1)
M200T2	200	Vetro sodocalcico	450°C – 3 h (T2)
M200T3	200	Vetro sodocalcico	550°C – 1 h (T3)
M500T0	500	Vetro sodocalcico	T0 (nessun trattamento termico)
M500T1	500	Vetro sodocalcico	450°C – 1 h (T1)
M500T2	500	Vetro sodocalcico	450°C – 3 h (T2)
M500T3	500	Vetro sodocalcico	550°C – 1 h (T3)
Q500T0	500	fused quartz	T0 (nessun trattamento termico)
Q500T1	500	fused quartz	450°C – 1 h (T1)
Q500T2	500	fused quartz	450°C – 3 h (T2)
Q500T3	500	fused quartz	550°C – 1 h (T3)
Q100T3	100	fused quartz	550°C – 1 h (T3)

3.2.1 Analisi di diffrazione di raggi X (XRD)

Le analisi XRD effettuate hanno evidenziato come lo stato cristallino dei film di anatasio migliori leggermente (e quindi i cristalliti aumentino di dimensione) con l'incremento dello spessore (figura 3.31). Per i campioni di 100 nm di spessore (M00T0, M100T1, M100T2, M100T3) e per quello di 200 nm non trattato termicamente (M200T0) non è stato possibile

eseguire, però, il calcolo della dimensione dei cristallini. L'andamento dello stato cristallino è ben visibile nel caso dei campioni a più alto spessore trattati termicamente (200 e 500 nm) (figura 3.36), mentre è meno evidente per i campioni di 100 nm di spessore che possiedono uno spettro poco definito a causa, oltre che dell'esigua dimensione dei cristalliti, anche del basso spessore.

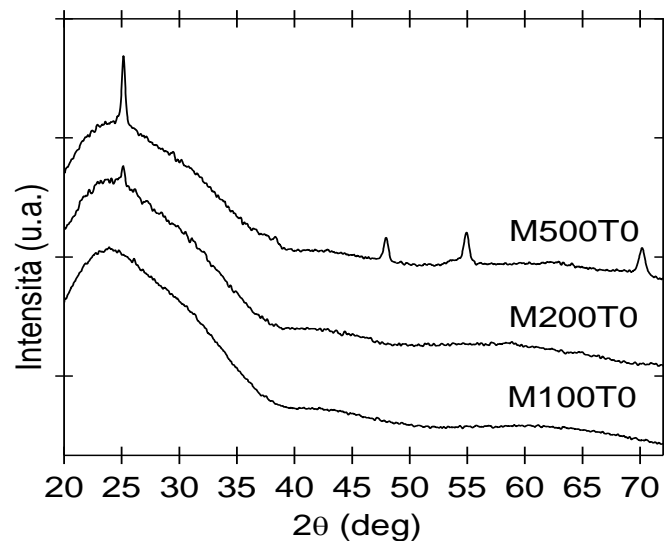


Figura 3.31: spettro XRD di film sottili di ossido di titanio, in fase anatasio, di tre differenti spessori (partendo dal basso: 100, 200 e 500 nm) depositati su vetro sodocalcico.

I trattamenti termici (T1, T2, T3) hanno indotto, anche in questo caso, un miglioramento dello stato cristallino dei film (figure 3.32-3.35) con conseguente accrescimento della dimensione dei cristalliti. Le analisi XRD non sono state in grado di distinguere sostanziali differenze tra i trattamenti termici T1 e T2, mentre è stato possibile osservare un lieve cambiamento in seguito al trattamento termico T3. Si nota, inoltre, un aumento della dimensione dei cristalliti anche nel caso dei film cresciuti su substrato in *fused quartz* rispetto a quelli cresciuti su vetro sodocalcico (figura 3.36).

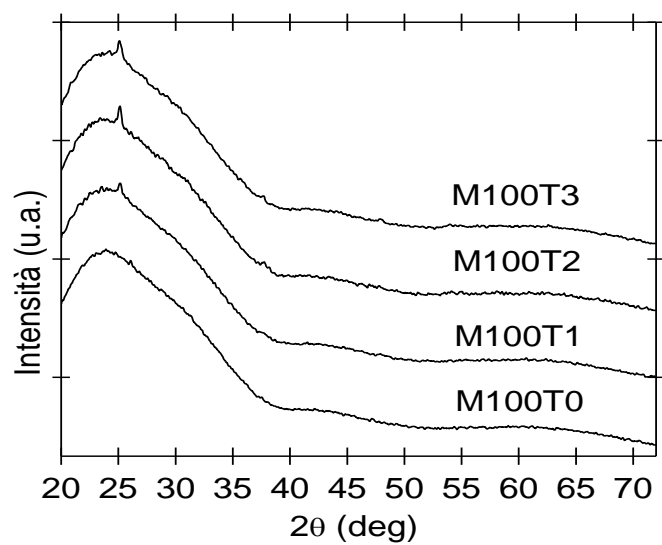


Figura 3.32: spettro XRD di film sottili di ossido di titanio di 100 nm di spessore, depositati su vetro sodocalcico, tal quali e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3.

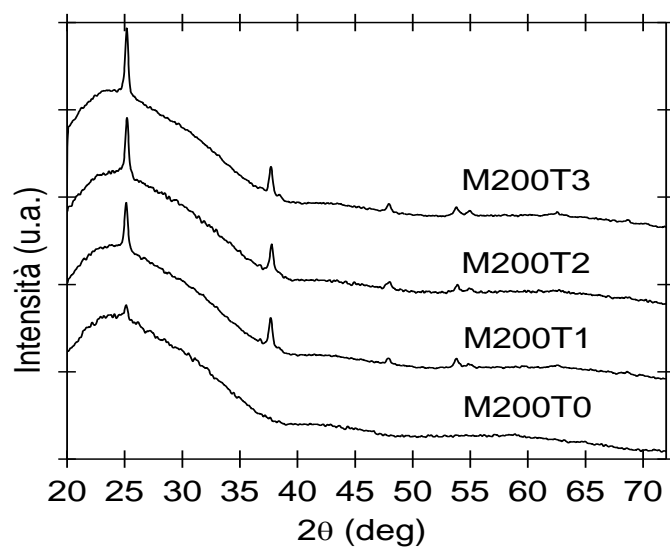


Figura 3.33: spettro XRD di film sottili di ossido di titanio di 200 nm di spessore, depositati su vetro sodocalcico, tal quali e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3.

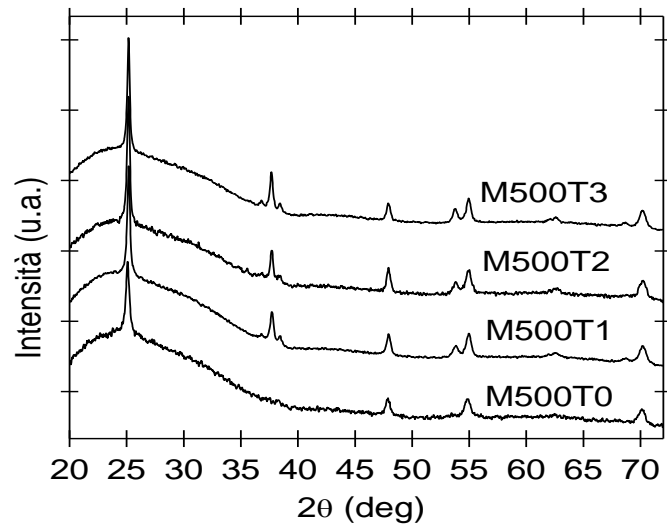


Figura 3.34: spettro XRD di film sottili di ossido di titanio di 500 nm di spessore, depositati su vetro sodocalcico, tal quali e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3.

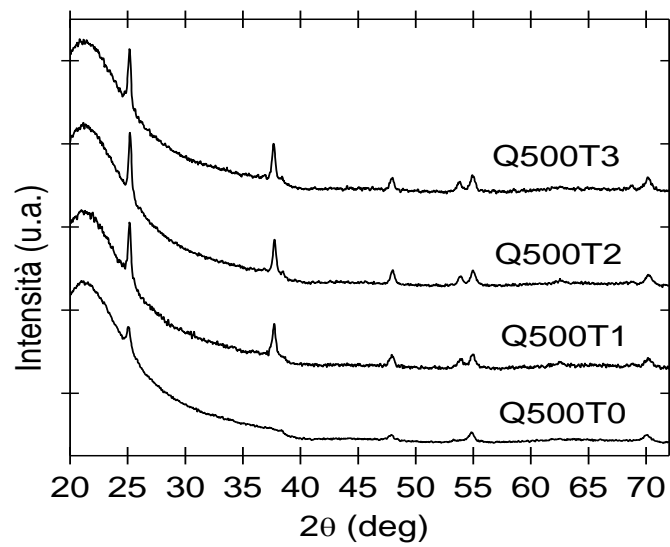


Figura 3.35: spettro XRD di film sottili di ossido di titanio di 500 nm di spessore, depositati su vetro *fused quartz*, tal quali (T0) e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3.

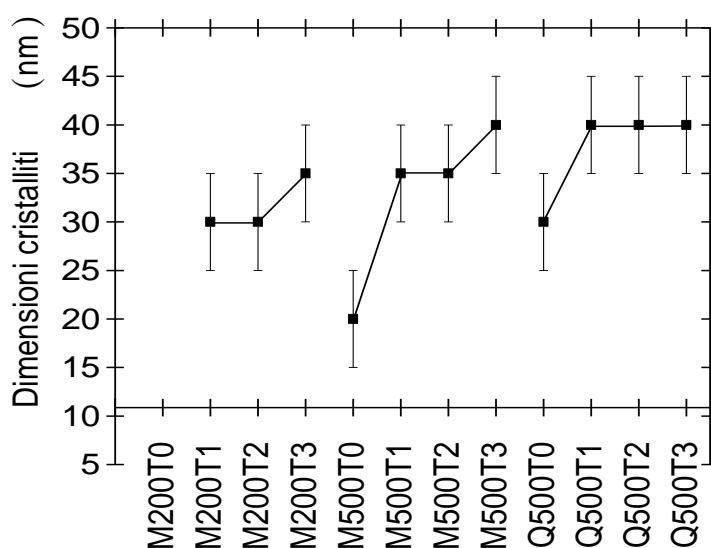


Figura 3.36: influenza del trattamento termico (T0, T1, T2, T3) sulla dimensione dei cristalliti determinata tramite XRD; lo spettro del campione M200T0 non ha permesso il calcolo della dimensione dei cristalliti.

3.2.3 Analisi di spettroscopia Raman

Analisi di spettroscopia Raman (paragrafo 5.9) di campioni con spessore di 500 nm (spessori inferiori, infatti, sono risultati al di sotto del limite inferiore di analisi dello strumento impiegato), eseguite con una sorgente laser ad Ar con lunghezza di emissione di 514 nm (40 mW), hanno permesso di confermare l'identificazione della fase cristallografica di anatasio ottenuta tramite analisi XRD e, inoltre, di osservare qualitativamente l'andamento della variazione della dimensione dei cristalliti con i trattamenti termici subiti dai campioni (figure 3.37 e 3.38). Più precisamente, è stato possibile correlare, in modo qualitativo, la diminuzione della larghezza a metà altezza del picco principale a 143 cm^{-1} (figura 3.39) e il suo spostamento verso frequenze inferiori (red shift) (figura 3.40) con l'aumento della dimensione dei cristalliti (Bersani, Lottici et al. 1998; Zhang, Zhang et al. 2000).

La dipendenza della forma e della posizione dei picchi Raman con la dimensione dei cristalliti può avere diverse spiegazioni. In casi analoghi, infatti, il fenomeno è stato spesso giustificato con un effetto di compressione del grano dovuto ai grani circostanti o alla tensione superficiale del grano stesso (Lee and Choi 1991); oppure, date le dimensioni nanometriche dei cristalliti, con la presenza di difetti, in particolare vacanze di ossigeno, e disordine nella struttura cristallina (presenza di più fasi) dell'ossido di titanio (Bersani, Lottici et al. 1998). Nel nostro caso, la presenza di altre fasi non è stata rivelata né tramite XRD né con

spettroscopia Raman, perciò tale comportamento è ragionevolmente attribuibile alla presenza di vacanze di ossigeno, tipiche dell'ossido di titanio (paragrafo 1.4).

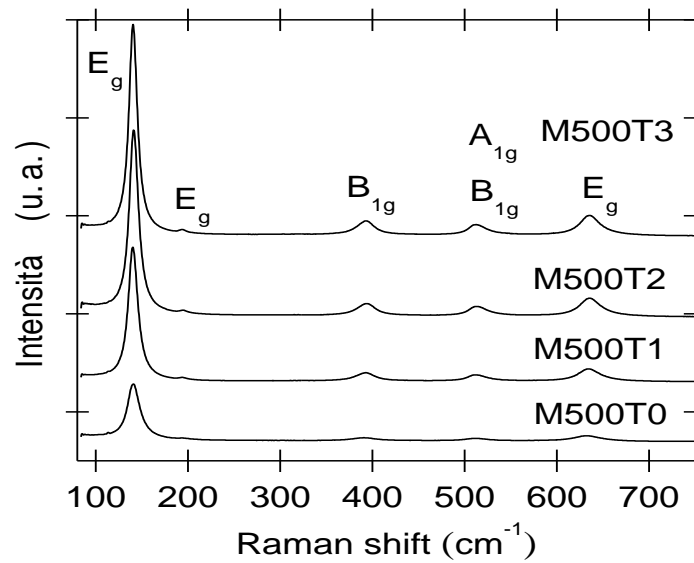


Figura 3.37: spettri Raman, e relativi modi di vibrazione associati alla struttura di anatasio (Zhang, Zhang et al. 2000), di film sottili di ossido di titanio di 500 nm di spessore, depositati su vetro sodocalcico, tal quali (T0) e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3.

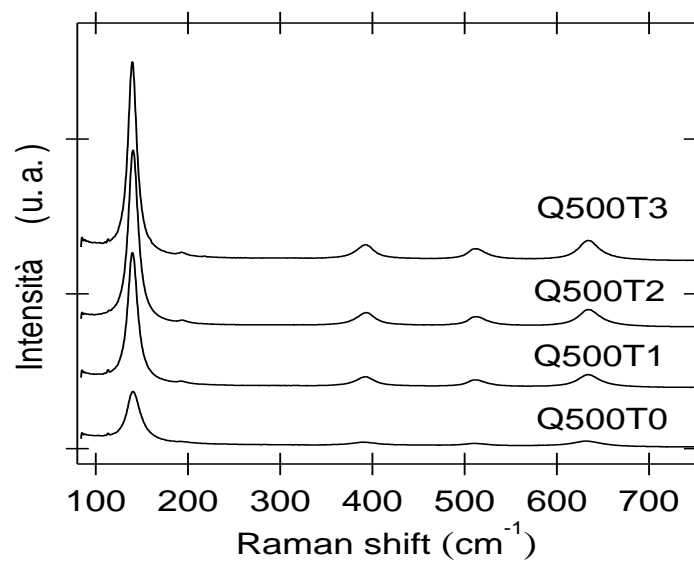


Figura 3.38: spettri Raman di film sottili di ossido di titanio di 500 nm di spessore, depositati su vetro *fused quartz*, tal quali (T0) e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3.

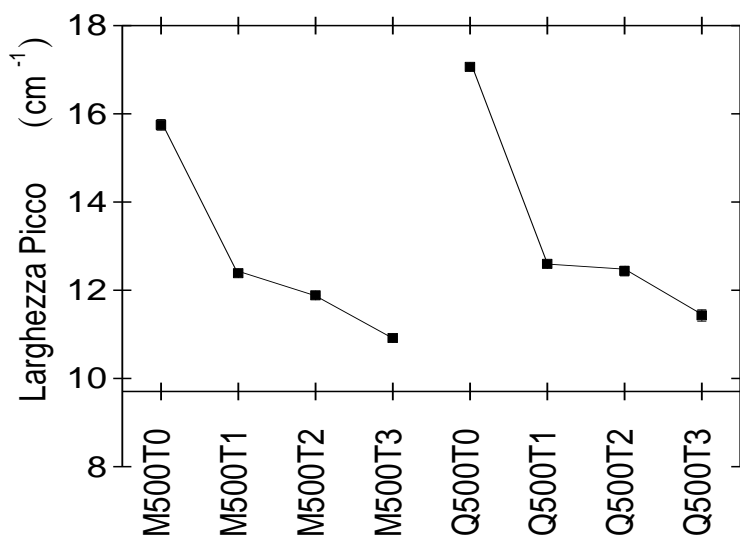


Figura 3.39: andamento della larghezza a metà altezza del picco principale (modo di vibrazione E_g) dello spettro Raman di film sottili di spessore di 500 nm, depositati su vetro (serie M) o *fused quartz* (serie Q), tal quali (T0) e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3. Gli errori derivano dal calcolo d'interpolazione del picco.

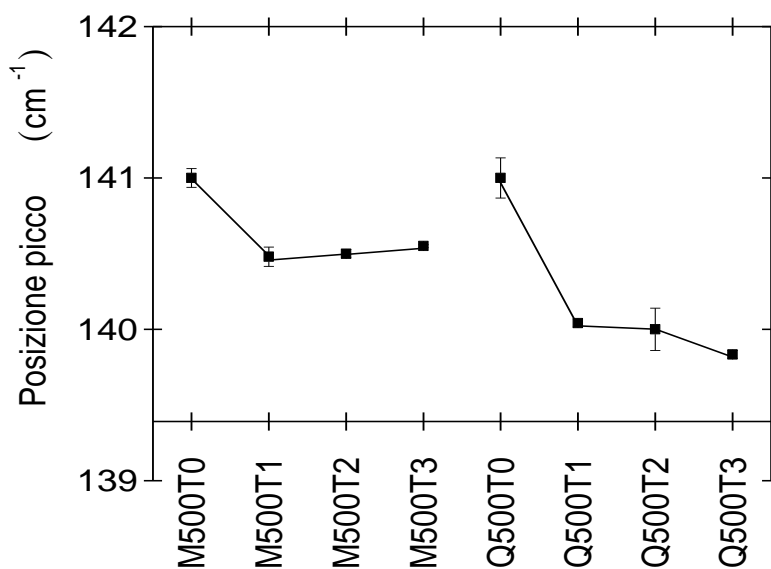


Figura 3.40: andamento della posizione del picco principale (modo di vibrazione E_g) dello spettro Raman di film sottili di spessore di 500 nm, depositati su vetro sodocalcico (serie M) o *fused quartz* (serie Q), tal quali (T0) e sottoposti ai trattamenti termici T1, T2 e T3. Gli errori derivano dal calcolo d'interpolazione del picco.

3.2.4 Analisi morfologica: microscopia a forza atomica (AFM) ed elettronica a scansione (SEM)

Le misure AFM (paragrafo 5.1) della superficie dei campioni (figura 3.41) non hanno evidenziato influenza né dello spessore del film né del trattamento termico sulla rugosità (S_a) dei campioni (figura 3.42) che è risultata essere compresa tra 1 e 5 nm per tutti i campioni analizzati. L'errore sulla misura è del 20%, calcolato tramite la deviazione standard della serie misure effettuate su ciascun campione, su aree $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

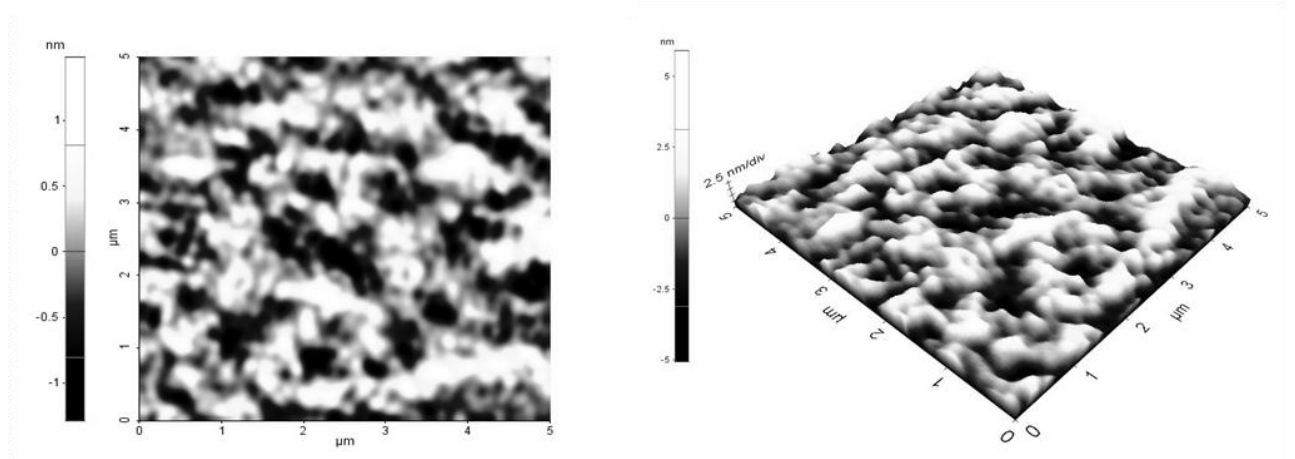


Figura 3.41: esempio di un'immagine AFM di un film sottile di ossido di titanio dello spessore di 500 nm, depositato su *fused quartz*.

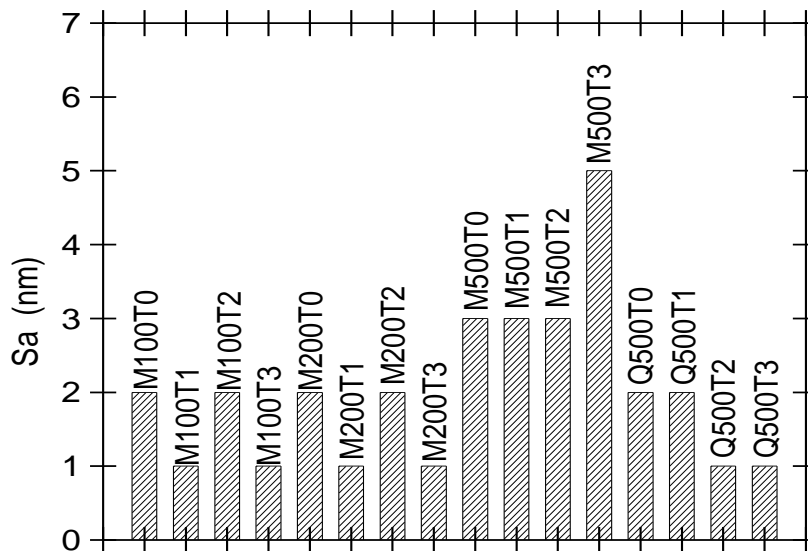


Figura 3.42: rugosità S_a misurata tramite AFM su un'area di $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Analogamente alle analisi AFM, le analisi SEM (paragrafo 5.7) hanno evidenziato una morfologia sostanzialmente invariata per tutti i campioni (figura 3.43).

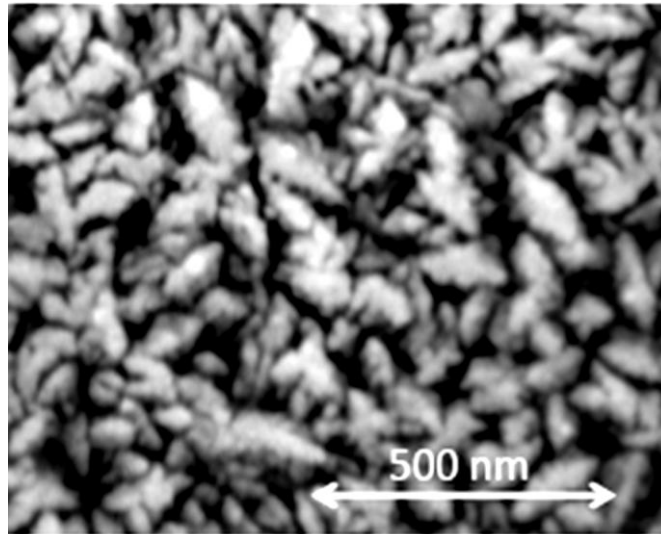


Figura 3.43: micrografia SEM della superficie di un film di ossido di titanio di 500 nm depositato su vetro sodocalcico.

3.2.5 Analisi di catodoluminescenza

Le vacanze di ossigeno nell'ossido di titanio, come già descritto nel capitolo 1, giocano un ruolo fondamentale nel processo di fotocatalisi comportandosi da siti attivi e, addirittura, da vero e proprio drogante del materiale (Justicia, Ordejón et al. 2002; Diebold 2003; Carp, Huisman et al. 2004). Tuttavia, le vacanze di ossigeno sono difetti della struttura cristallina e, come tali, possono interferire con l'efficienza del processo fotocatalitico inducendo la ricombinazione dei portatori fotogenerati come trappola di ricombinazione (Emeline, Ryabchuk et al. 2005; Wakabayashi, Yamaguchi et al. 2005).

Analisi di catodoluminescenza (paragrafo 5.2) sono state, quindi, condotte sui film di ossido di titanio di 500 nm di spessore, al fine di evidenziare l'influenza del trattamento termico sulla concentrazione di vacanze di ossigeno. La concentrazione delle vacanze di ossigeno dell'ossido di titanio è, generalmente, difficilmente quantificabile con altre tecniche d'indagine spettroscopica a causa dell'instabilità stechiometrica dell'ossido, molto sensibile alle radiazioni energetiche. Tuttavia, l'analisi di catodoluminescenza ne permette la determinazione senza che si abbia significativa alterazione della risposta in seguito all'interazione con il fascio elettronico, anche nel caso di tempi di esposizione ben superiori a quelli impiegati nel corso delle analisi qui discusse (20 s per spettro) (figura 3.44).

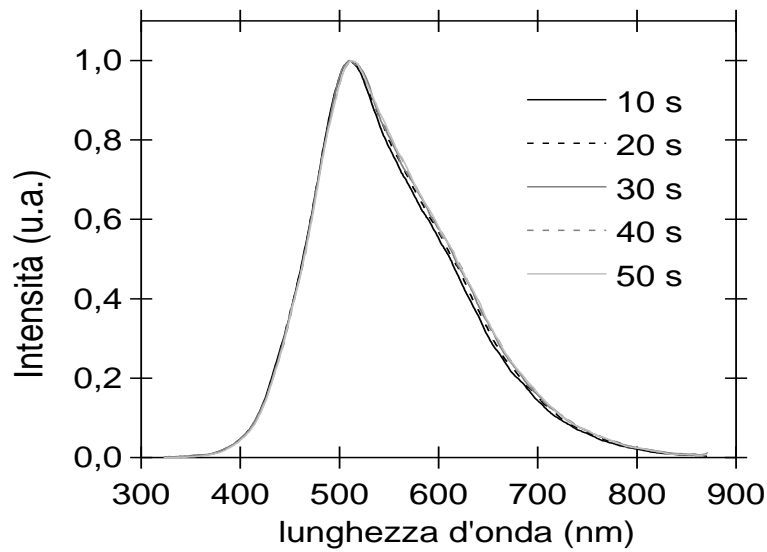


Figura 3.44: spettri normalizzati di catodoluminescenza eseguiti su uno stesso punto ogni 10 s, con un'accelerazione del fascio di 5 kV.

Il trattamento termico cui sono stati sottoposti i campioni determina un aumento nell'intensità del picco di catodoluminescenza direttamente attribuibile, come già osservato in precedenza, al netto miglioramento del loro stato cristallino (figure 3.45 e 3.46).

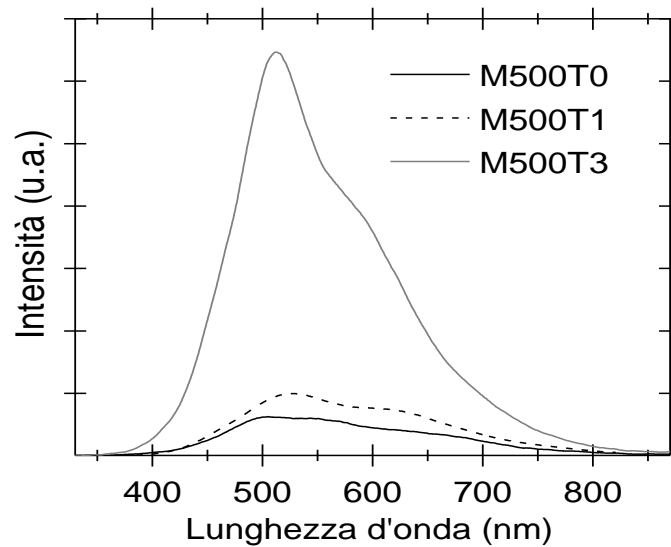


Figura 3.45: spettri di catodoluminescenza, con un'accelerazione del fascio di 5 kV, relativi ai film sottili di ossido di titanio, depositati su vetro sodocalcico, sottoposti a diversi trattamenti termici.

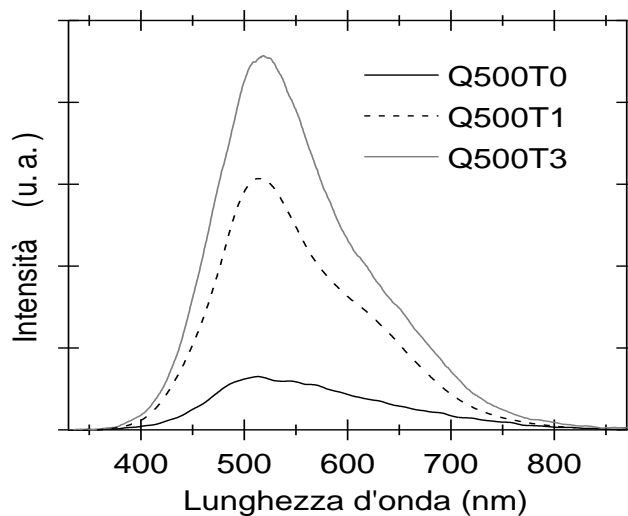


Figura 3.46: spettri di catodoluminescenza, con un'accelerazione del fascio di 5 kV, relativi ai film sottili di ossido di titanio, depositati su *fused quartz*, sottoposti a diversi trattamenti termici.

La larga banda di luminescenza dell'ossido di titanio (figura 3.47 e 3.48) può essere scomposta in tre bande molto vicine tra loro e in parte sovrapposte: la prima posizionata a circa 500 nm (*a*) è originata da rilassamenti che coinvolgono stati relativi alla specie Ti^{3+} (Sekiya, Kamei et al. 2000), la seconda a circa 550 nm (*b*) da transizioni che coinvolgono stati di intra-gap (*self trapped exciton*) tipici della struttura di anatasio (Tang, Lévy et al. 1995) e, infine, l'emissione a circa 610 nm (*c*), strettamente correlata con la concentrazione delle vacanze di ossigeno nella struttura (Sekiya, Kamei et al. 2000).

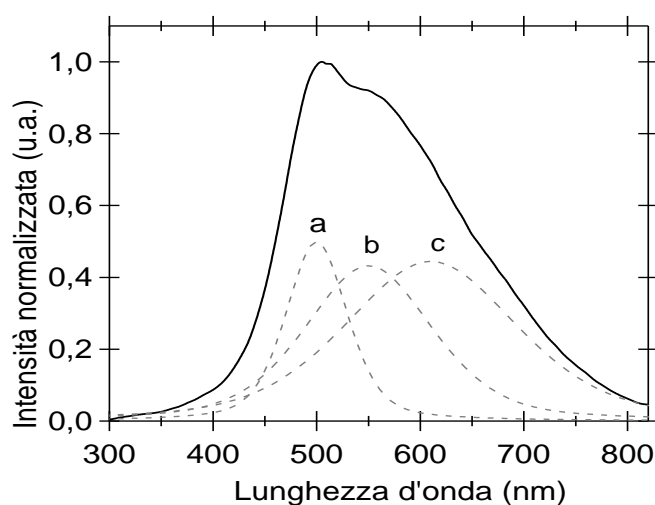


Figura 3.47: spettro di catodoluminescenza, relativo ad un film di ossido di titanio di 500 nm depositato su *fused quartz* e senza trattamento termico (campione Q500T0); è possibile osservare come lo spettro complessivo sia la convoluzione di tre bande (*a*, *b*, *c*) posizionate a 500, 550 e 610 nm.

Il processo di trattamento termico agisce in modo diverso su ciascuna banda cambiando la forma dello spettro complessivo, com'è osservabile nel seguente grafico (figura 3.48). In particolare, con l'aumento della temperatura o della durata del trattamento termico, le intensità delle bande *a* e *c* dovrebbero diminuire, mentre quella della banda *b*, legata ai rilassamenti che coinvolgono unicamente stati intra-gap, non ne dovrebbe essere influenzata (Sekiya, Kamei et al. 2000). Tuttavia, com'è possibile osservare chiaramente deconvoluzioni degli spettri riportati in figura 3.47 e 3.48, la stima quantitativa della variazione di intensità delle bande con il trattamento termico è resa davvero difficoltosa a causa della loro elevata sovrapposizione e, perciò, i risultati che ne derivano sono poco attendibili. Infatti, facendo un confronto tra figura 3.47 e 3.48 è possibile osservare un andamento opposto delle bande *a* e *c*, quando, invece, entrambe dovrebbero calare di intensità a seguito di trattamento termico.

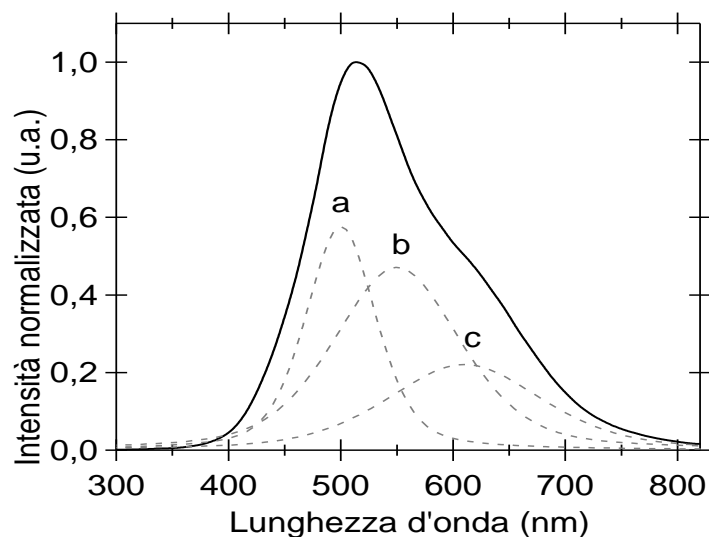


Figura 3.48: spettro di catodoluminescenza, relativo ad un film di ossido di titanio di 500 nm depositato su *fused quartz* dopo trattamento termico (campione Q500T3); è possibile osservare come lo spettro complessivo sia la convoluzione di tre bande (*a*, *b*, *c*) posizionate a 500, 550 e 610 nm.

Nonostante la difficoltà tecnica a ottenere una deconvoluzione attendibile dello spettro di emissione dell'ossido di titanio, la variazione del profilo di quest'ultimo, a seguito di trattamento termico, è molto marcato ed evidente. Normalizzando gli stessi spettri riportati nelle figure precedenti (figure 3.45 e 3.46), infatti, è possibile osservare come il trattamento termico influenzi il profilo della spalla destra dello spettro, causato dal cambiamento di

intensità della banda di luminescenza relativa alle vacanze di ossigeno (c) e, quindi, alla loro concentrazione nel campione (figure 3.49 e 3.50).

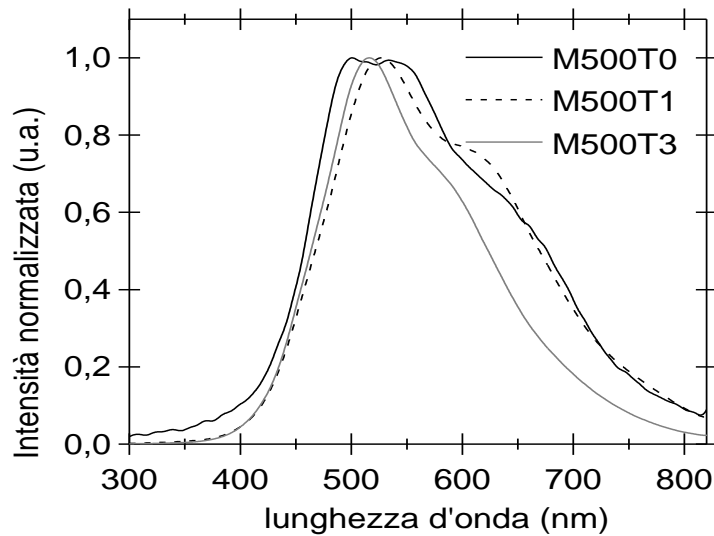


Figura 3.49: spettri di catodoluminescenza normalizzati relativi ai film sottili di ossido di titanio depositati su vetro sodocalcico e sottoposti a diversi trattamenti termici.

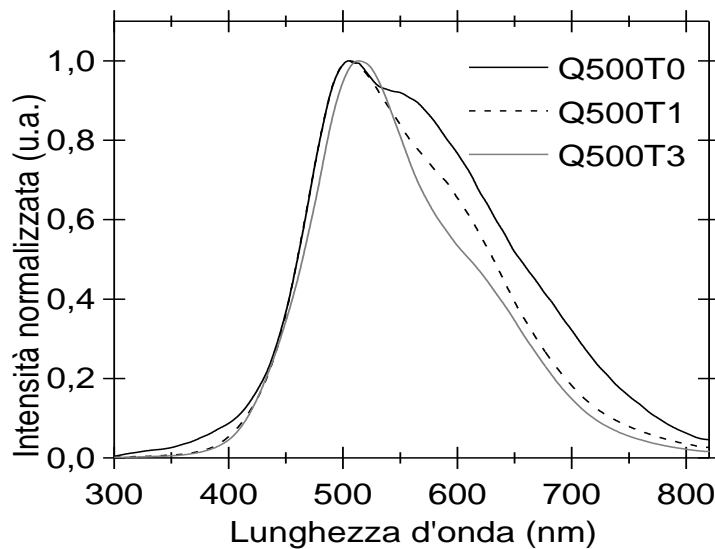


Figura 3.50: spettri di catodoluminescenza normalizzati relativi ai film sottili di ossido di titanio depositati su *fused quartz* e sottoposti a diversi trattamenti termici.

L'analisi degli spettri è stata condotta, perciò, attraverso un'analisi statistica di circa un centinaio di misure effettuate per ogni campione, prendendo in considerazione il valore del massimo assoluto λ_{max} della banda, la posizione della spalla destra del picco a metà altezza

$\lambda_{1/2}$ e l'intensità $I_{610\text{ nm}}$ relativa alla posizione 610 nm (figura 3.51), ottenendo, così, risultati con andamento compatibile con quanto riportato in letteratura (Sekiya, Kamei et al. 2000).

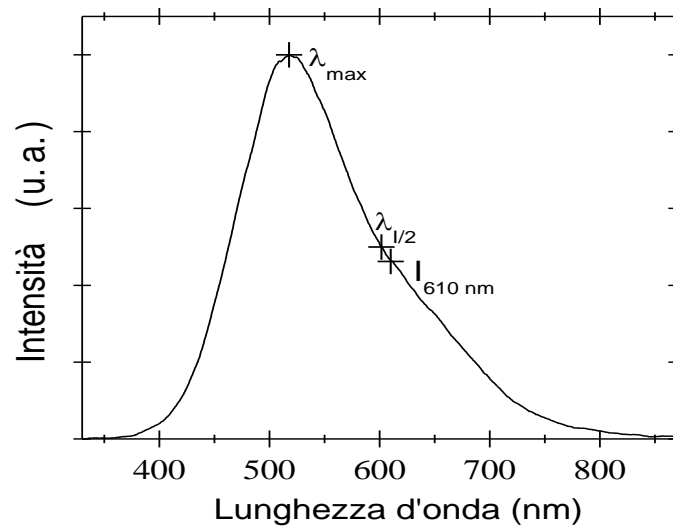


Figura 3.51: spettro rappresentativo di catodoluminescenza di un film di ossido di titanio di 500 nm, depositato su *fused quartz* e sottoposto successivamente a trattamento termico T3, su cui sono indicati i punti di riferimento impiegati (λ_{max} , $\lambda_{1/2}$ e $I_{610\text{ nm}}$) come mezzo di paragone dei diversi campioni.

In particolare, con l'aumento della temperatura, o della durata del trattamento termico, si osserva uno spostamento a valori di lunghezza d'onda maggiori (*red shift*) del massimo dello spettro complessivo λ_{max} (figura 3.52), corrispondente ad una diminuzione di intensità della banda *a*, poiché, da quanto riportato in letteratura (Sekiya, Kamei et al. 2000), la banda *b* dovrebbe rimanere costante in quanto legata ai rilassamenti che coinvolgono stati intra-gap non influenzabili da eventuali processi termici. Allo stesso modo, la banda *c*, strettamente legata alla concentrazione delle vacanze di ossigeno, diminuisce di intensità e determina l'abbassamento della spalla destra dello spettro complessivo, che viene quantitativamente osservato tramite i parametri $\lambda_{1/2}$ e $I_{610\text{ nm}}$ (figura 3.53 e 3.54).

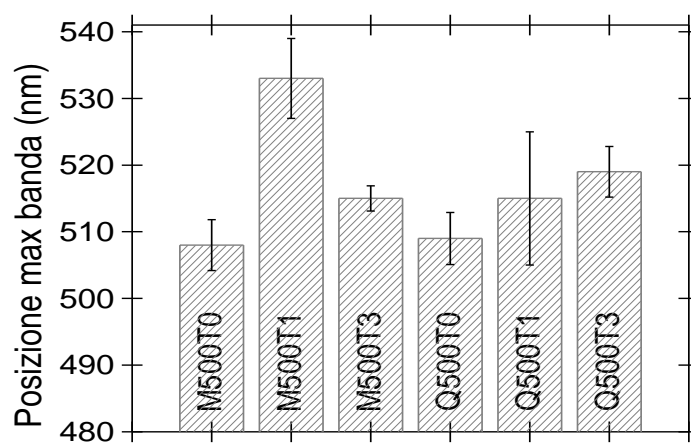


Figura 3.52: analisi statistica relativa al massimo assoluto della banda di catodoluminescenza.

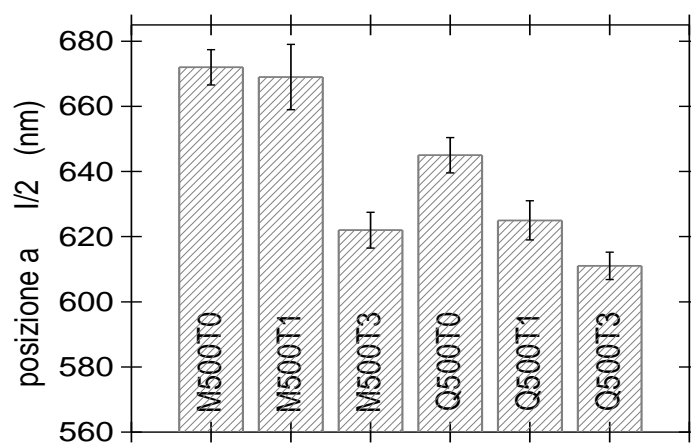


Figura 3.53: analisi statistica relativa alla posizione della spalla destra a metà altezza della banda di catodoluminescenza.

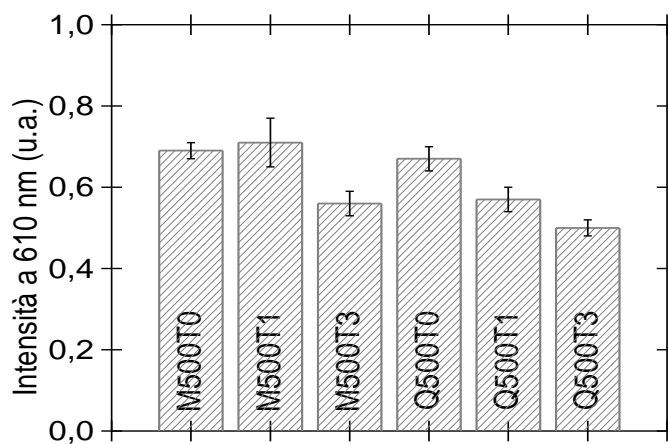


Figura 3.54: analisi statistica relativa alla posizione dell'intensità relativa alla posizione 610 nm.

I trattamenti termici (T1, T2, T3), cui sono stati sottoposti i campioni, hanno quindi determinato un aumento rimarchevole della cristallinità (evidente già alla temperatura più bassa, T1) e una diminuzione della concentrazione delle vacanze di ossigeno (particolarmente evidente nei campioni che hanno subito il trattamento a temperatura più alta, T3). Tale risultato era già stato osservato negli spettri Raman dei campioni (paragrafo 3.2.3), dove la sensibilità di questa tecnica alla dimensione dei cristalliti può essere spiegata tramite una sottostechiometria dei cristalliti nanodimensionati che in seguito a trattamento termico, oltre a aumentare di dimensione, riordinano la propria struttura colmando le vacanze di ossigeno (Bersani, Lottici et al. 1998).

3.3 Valutazione della foto attività dei campioni: degradazione fotocatalitica del fenolo

Per valutare l'influenza del substrato e del trattamento termico sulle proprietà fotocatalitiche dei campioni sono state eseguite misure di cinetica di degradazione fotocatalitica (paragrafo 5.6) in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino, impiegando una soluzione di fenolo in acido nitrico in concentrazione 2×10^{-5} M (pH 3) (Minero et al 2000).

Allo scopo di quantificare l'effetto della fotolisi del fenolo nelle condizioni sperimentali impiegate è stata eseguita sistematicamente l'analisi del bianco (*blank*) in assenza di ossido di titanio.

Le fig. 3.55-3.58 mostrano i profili di degradazione fotocatalitica del fenolo in presenza dei diversi campioni che generalmente seguono una legge di pseudo prim'ordine (Minero 1999). Tramite l'interpolazione esponenziale dei punti sperimentali, è stato possibile, quindi, valutare la velocità di degradazione iniziale del fenolo relativa a ciascun campione (figura 3.59), che ne rappresenta ragionevolmente la fotoattività.

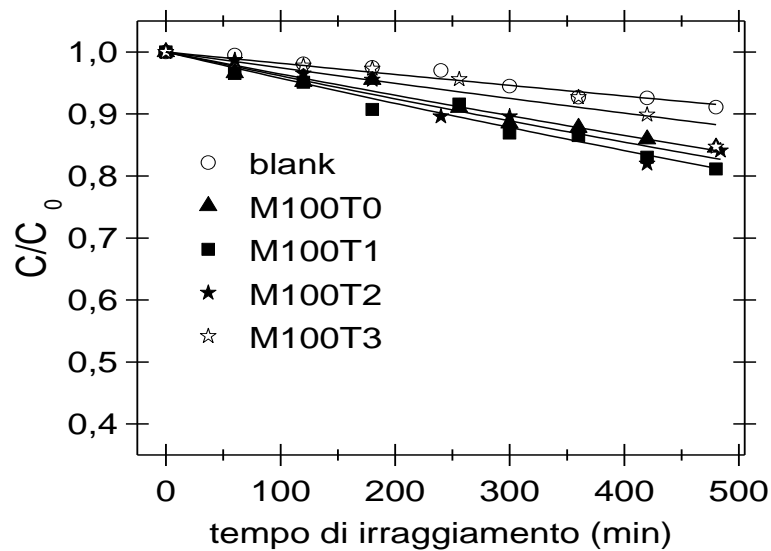


Figura 3.55: concentrazione relativa del fenolo in funzione del tempo di irraggiamento UV, a cui sono sottoposti i diversi campioni.

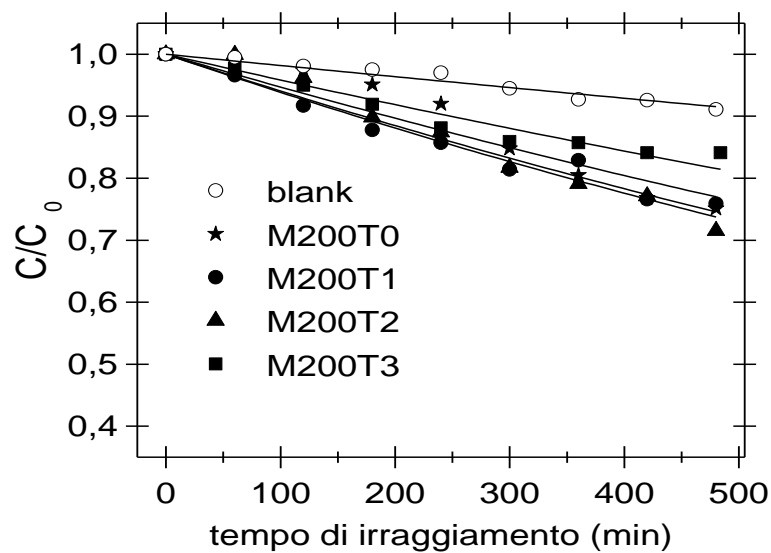


Figura 3.56: concentrazione relativa del fenolo in funzione del tempo di irraggiamento UV, a cui sono sottoposti i diversi campioni.

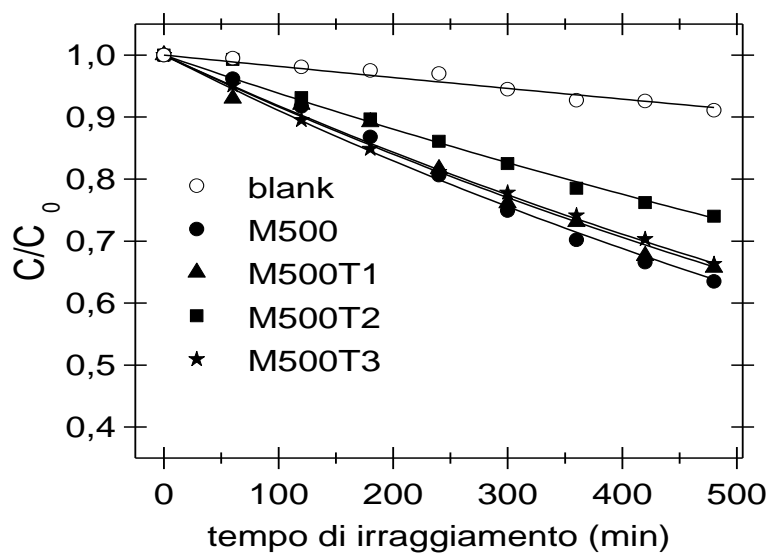


Figura 3.57: concentrazione relativa del fenolo in funzione del tempo di irraggiamento UV, a cui sono sottoposti i diversi campioni.

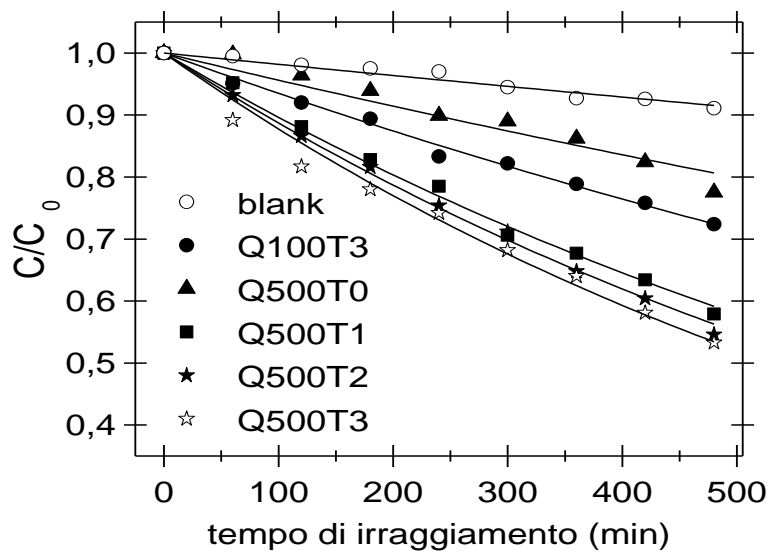


Figura 3.58: concentrazione relativa del fenolo in funzione del tempo di irraggiamento UV, a cui sono sottoposti i diversi campioni.

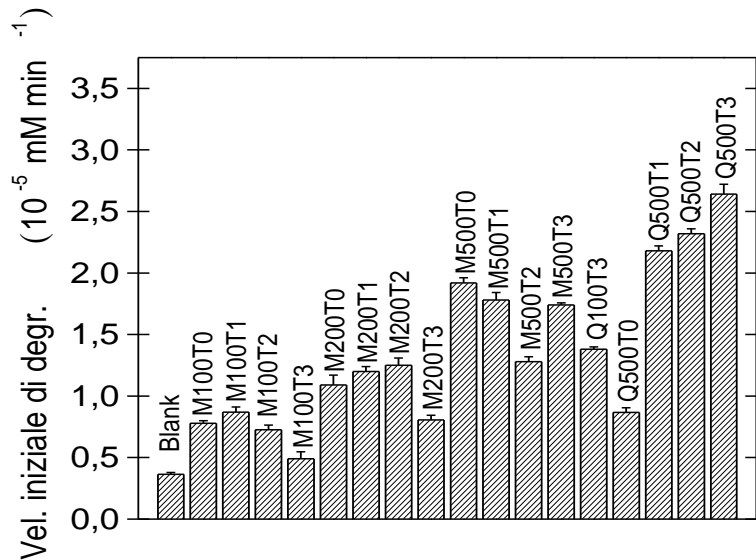


Figura 3.59: velocità di degradazione iniziale dei diversi campioni.

Dal precedente grafico (figura 3.59) è possibile osservare come l'attività fotocatalitica dei campioni, rappresentata dalla velocità di degradazione iniziale del fenolo, aumenti con lo spessore dei film. Questo comportamento è ragionevolmente dovuto ad un più efficiente assorbimento della radiazione incidente e, come osservato nelle caratterizzazioni strutturali presentate precedentemente, anche ad un migliore stato cristallino dei campioni aventi spessore maggiore. Allo stesso modo, anche il trattamento termico, diminuendo la concentrazione dei difetti strutturali (vacanze di ossigeno) del materiale e migliorandone l'ordine cristallino, comporta un aumento dell'attività fotocatalitica.

Tale comportamento è chiaramente osservabile nel caso dei film sottili depositati su *fused quartz* (Q100T3, Q500T0, Q500T1, Q500T2 e Q500T3). Per quanto riguarda i campioni depositati su vetro sodocalcico, invece, il trattamento termico favorisce, inoltre, la diffusione dei metalli alcalini ed alcalino terrosi che, fungendo da trappole di ricombinazione elettrone-lacuna, interferiscono considerevolmente con l'attività fotocatalitica del materiale (Fernández, Lassaletta et al. 1995; Paz and Heller 1997; Robert, Piscopo et al. 1999; Guillard 2000). Per questo motivo il trattamento termico su tali campioni non produce il medesimo risultato di quello ottenuto per i film sottili depositati su silice pura (*fused quartz*). L'aumento della concentrazione di tali impurità lungo lo spessore del film, generato dal trattamento termico, è osservabile nel profilo di concentrazione SIMS (paragrafo 5.8) relativo al sodio, effettuato su film sottili di 500 nm di spessore e depositati su vetro

sodalcalico tal quale (M500T0) e dopo aver subito trattamento termico (M500T3) (figura 3.60).

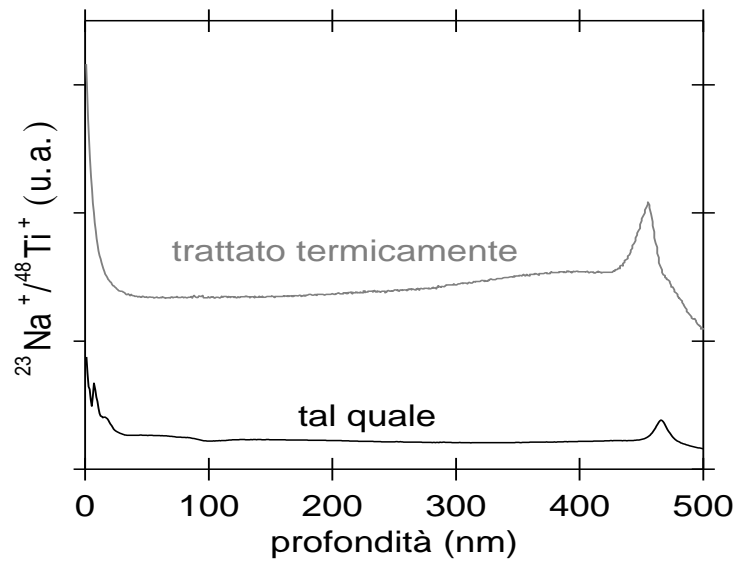


Figura 3.60: andamento in profondità del rapporto $^{23}\text{Na}^+ / ^{48}\text{Ti}^+$ in film sottili depositati su vetro soda-lime, tal quali (T0) e con trattamento termico (T3); il crollo dell'intensità del segnale dopo il picco, relativo al sodio derivante da contaminazione ambientale ed osservabile in prossimità dell'interfaccia con il substrato isolante, è un artefatto dovuto al repentino cambio di conducibilità del materiale sottoposto ad analisi.

CAPITOLO 4: preparazione e caratterizzazione di compositi C/TiO₂ per lo sviluppo di materiali fotoattivi nanostrutturati

4.1 Introduzione

L'incremento d'efficienza fotocatalitica dell'ossido di titanio può essere raggiunto tramite la realizzazione di architetture nanostrutturate dall'elevata area superficiale (Aprile, Corma et al. 2008). Ad esempio, i nanotubi di ossido di titanio hanno dimostrato possedere proprietà fotocatalitiche superiori rispetto a qualsiasi altra sua forma presentata nei campi della fotocatalisi, sensoristica, fotoelettrolisi o fotovoltaico (Mor, Varghese et al. 2006; Varghese, Paulose et al. 2009).

Negli ultimi anni, un'estensiva ricerca è stata condotta, anche in questo laboratorio, sulla sintesi di materiali ibridi basati sulla deposizione di ossido di titanio su supporti mesoporosi a base di nanostrutture di carbonio con l'intento di aumentare l'efficienza fotocatalitica del materiale, sfruttando le particolari proprietà del substrato come, ad esempio, l'elevata area superficiale, le caratteristiche di trasferimento di massa e le proprietà elettriche (Orlanducci, Sessa et al. 2006; An, Ma et al. 2007; Wang, Quan et al. 2008; Wang, Ji et al. 2008; Yu, Quan et al. 2008; Battiston, Bolzan et al. 2009; Dong and Lu 2009).

In questo campo di ricerca, particolarmente interessanti sono i lavori pionieristici di *Matsumoto et al.*, dove fibre di carbonio sono state ricoperte con ossido di titanio via idrolisi di TiCl₄ (Matsumoto, Tsutsumi et al. 1992), e di *Jitianu et al.*, dove vengono ricoperti nanotubi di carbonio a multiparete con film sottili e nanoparticelle di ossido di titanio via sol gel ed idrolisi idrotermale (Jitianu, Cacciaguerra et al. 2004). Recentemente, inoltre, è stata dimostrata la grande versatilità della tecnica di deposizione stata la deposizione *metal-organic chemical vapor deposition* nel ricoprire uniformemente con ossido di titanio *array* altamente ordinati di fasci (*bundle*) di nanotubi di carbonio (Orlanducci, Sessa et al. 2006; Yu, Quan et al. 2008).

L'attività sperimentale, descritta in questo capitolo, ha riguardato la realizzazione di un innovativo materiale nanocomposito ibrido, ottenuto accoppiando ossido di titanio con delle particolari strutture di carbonio strettamente imparentate con i nanotubi: i *single wall carbon nanohorn* (SWCNH).

4.2 I Single Wall Carbon Nanohorn (SWCNH)

I *single wall carbon nanohorn* (SWCNH) sono nanostrutture grafitiche costituite da un singolo foglio di grafene avvolto in un tubo dal profilo irregolare, con un diametro compreso tra i 2 e i 5 nm ed una lunghezza media compresa tra i 30 ed i 50 nm, la cui parte terminale forma un cono con un angolo di circa 20° (figura 4.1) (Iijima, Yudasaka et al. 1999; Murata, Kaneko et al. 2000). I coni (figura 4.2), sono chiusi ad un'estremità da strutture a sezione geodetica, di raggio uguale al fullerene (C₆₀), che contengono 5 anelli pentagonali collegati tra loro da esagoni.

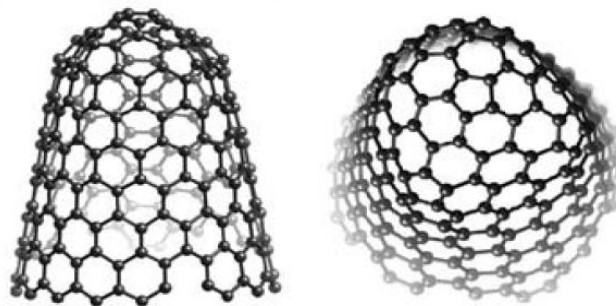


Figura 4.1: *single wall carbon nanohorn* (Iijima 2002).

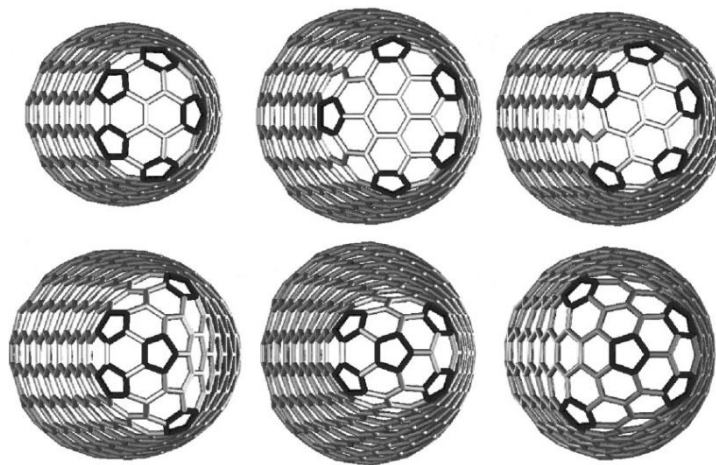


Figura 4.2: i diversi arrangiamenti del nanohorn nella parte terminale, che consiste in una sezione di fullerene (Berber, Kwon et al. 2000).

I SWCNH formano degli aggregati a simmetria sferica, di dimensioni comprese tra 80 e 120 nm, che prendono il nome di *dahlia*, *bud* o *seed* a seconda della loro morfologia (figure 4.3 e 4.4) (Iijima, Yudasaka et al. 1999; Kasuya, Yudasaka et al. 2002; Yamaguchi, Bandow et al. 2004; Azami, Kasuya et al. 2007; Azami, Kasuya et al. 2008).

Una delle caratteristiche peculiari dei *nanohorn* consiste nella loro struttura mesoporosa ad alta area superficiale, che va da un minimo di 300 m²/g fino a raggiungere i 1500 m²/g

quando sottoposti ad opportuni trattamenti di ossidazione (Iijima 2002; Murata, Hirahara et al. 2002; Utsumi, Miyawaki et al. 2005).

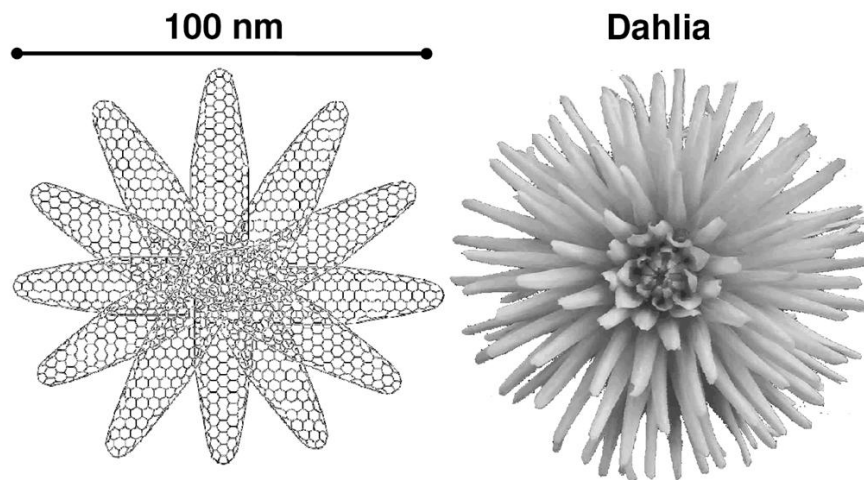


Figura 4.3: questo aggregato di SWCNH prende il nome di *dahlia* per la sua sorprendente somiglianza con il fiore.

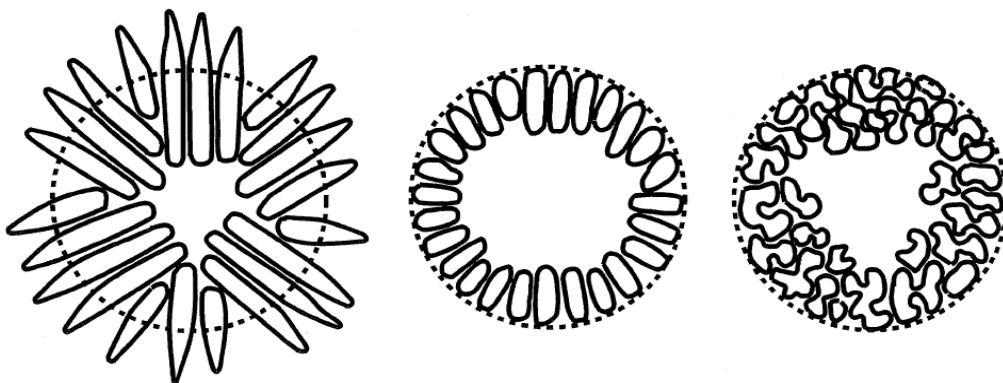


Figura 4.4: rappresentazione schematica degli aggregati che i SWCNH possono formare: a partire da sinistra, con i “cornetti” più lunghi si presentano a forma di *dahlia*, mentre con l’aumento dell’impaccamento della la struttura, con “cornetti” più corti, si hanno i *bud* e i *seed* (Iijima, Yudasaka et al. 1999).

I metodi principali riportati in letteratura per la sintesi dei SWCNH sono l’ablazione laser o la vaporizzazione per arco elettrico, sia su scala di laboratorio (Iijima, Yudasaka et al. 1999; Kasuya, Yudasaka et al. 2002) che su quella industriale (Azami, Kasuya et al. 2008).

Diversamente dai nanotubi, la sintesi dei SWCNH non necessita l’impiego di alcun catalizzatore e, di conseguenza, possiede un’alta resa di produzione, fino ad 1 kg al giorno (Azami, Kasuya et al. 2008), che rende questo materiale adatto ad un impiego su larga scala.

Secondo recenti studi, inoltre, proprio l’assenza di impiego di *cluster* metallici nella sintesi, principale causa di tossicità dei nanotubi in carbonio, rende i SWCNH particolarmente

biocompatibili ed adatti ad un impiego nel campo biomedico (Lynch, Voy et al. 2007; Miyawaki, Yudasaka et al. 2008).

Le proprietà chimico-fisiche dei *nanohorn*, analoghe a quelle dei nanotubi (elevata conduttività elettrica, elevata conduttività termica, alta stabilità in vuoto a 1400°C, alta resistenza meccanica e bassa densità), le loro caratteristiche di alta area superficiale, di alta resa di produzione e atossicità, ne fa prevedere il possibile impiego in numerosi settori di applicazione, tra i quali anche quelli dello stoccaggio di gas (Yang, Kasuya et al. 2004; Utsumi, Miyawaki et al. 2005; Yang, Noguchi et al. 2005; Fernandez-Alonso, Bermejo et al. 2007) e del rilascio controllato di farmaci (Murakami, Ajima et al. 2004; Ajima, Yudasaka et al. 2005).

4.3 Caratterizzazione dei SWCNH

I SWCNH, utilizzati nel lavoro descritto in questo capitolo, sono stati forniti da una piccola azienda locale, *Carbonium Srl*[†], che impiega un nuovo sistema di produzione basato sulla sublimazione di grafite, tramite riscaldamento per induzione, in flusso di gas inerte (Ar) (Schiavon 2006). Tali campioni, in forma di polvere, sono stati sottoposti a caratterizzazione tramite microscopio elettronico a trasmissione (TEM, paragrafo 5.10), termogravimetria (TGA, paragrafo 5.11), spettrometria di massa al plasma (ICP-MS, paragrafo 5.4), diffrazione a raggi X (XRD, paragrafo 5.13) e, infine, spettroscopia Raman (paragrafo 5.9).

In figura 4.5 sono riportate immagini TEM in alta risoluzione nelle quali è possibile osservare i tipici aggregati di SWCNH presenti nei campioni: l'aggregato a *bud* (figura 4.5 a) e a *dahlia* (figura 4.5 b, c, d). Le dimensioni riscontrate per tali aggregati sono di circa 80 nm per i *bud* e di 120 nm circa per le *dahlia*, in accordo con quanto riportato in letteratura (Iijima, Yudasaka et al. 1999; Kasuya, Yudasaka et al. 2002; Yamaguchi, Bandow et al. 2004; Azami, Kasuya et al. 2007; Azami, Kasuya et al. 2008).

[†] info@carbonium.it

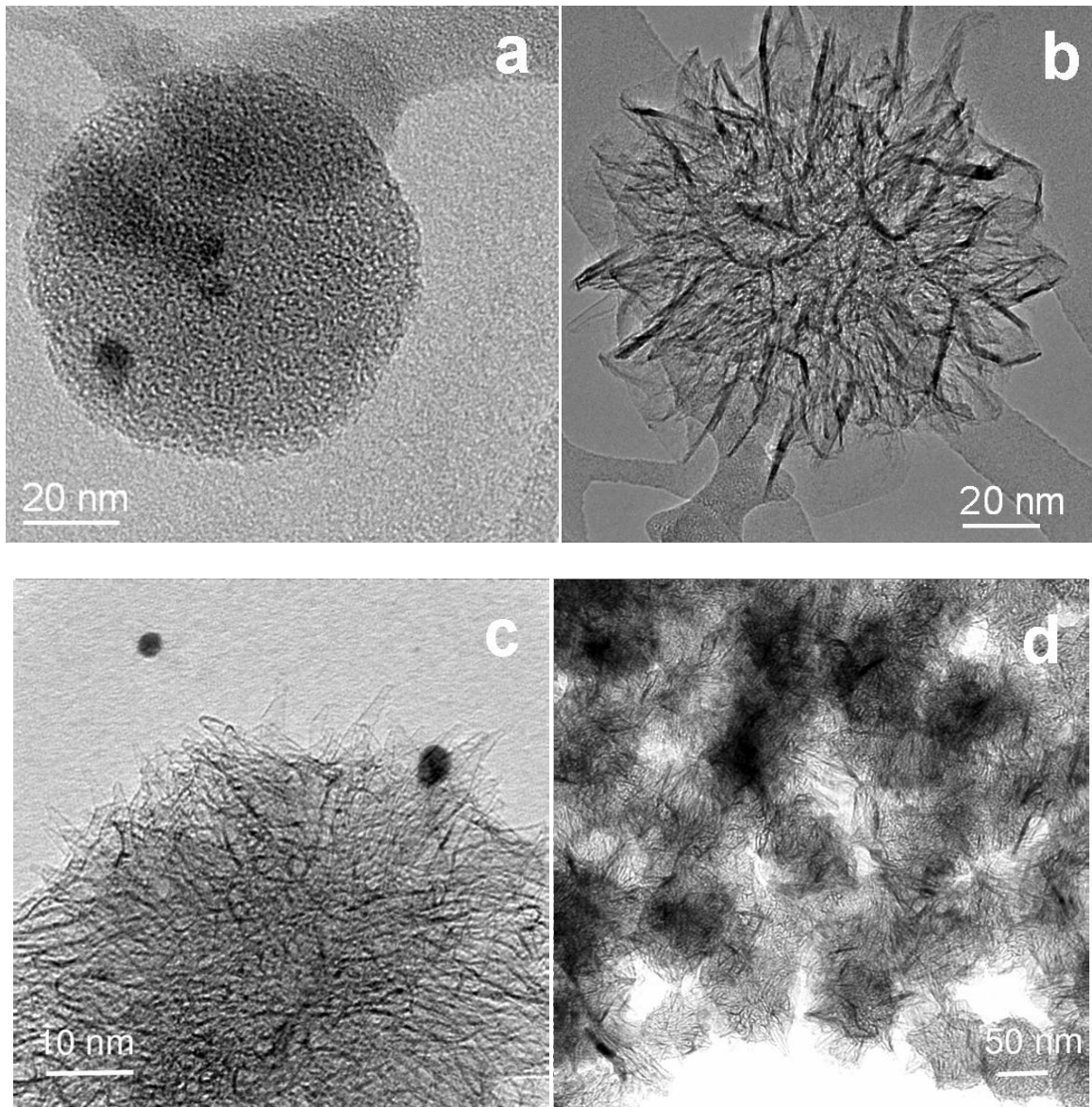


Figura 4.5: immagini TEM di strutture *bud* (a) e *dahlia* (b, c, d) dei *nanohorn* presenti nei campioni utilizzati negli esperimenti.

L'analisi TGA è uno strumento molto efficiente per la determinazione della qualità complessiva di un materiale di carbonio nanostrutturato. Tale tecnica di caratterizzazione permette di individuare le differenti strutture di carbonio presenti nel campione, che si distinguono per la diversa temperatura di decomposizione. In figura 4.6 è possibile osservare la comparazione tra le curve TGA e loro derivate DTA, ottenute mediante una scansione in aria tra 100 e 900°C, relative ai SWCNH e alla grafite isostatica utilizzata come materiale sorgente della sintesi.

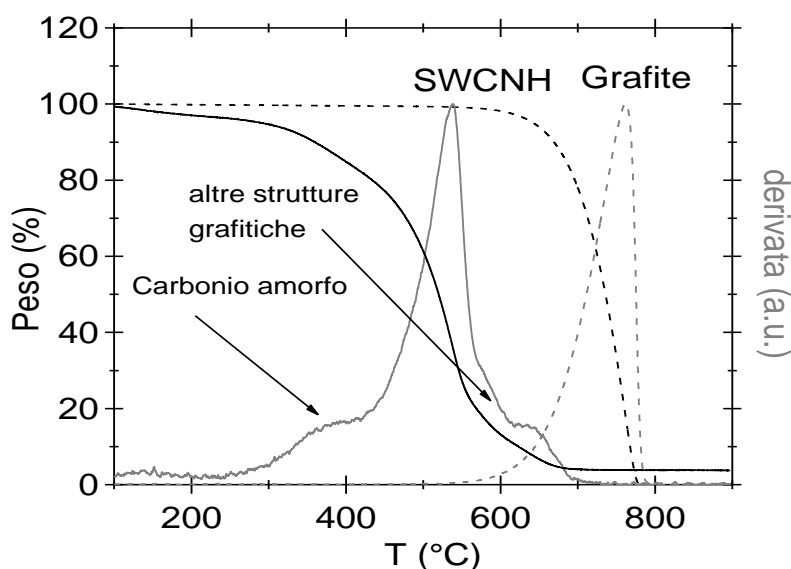


Figura 4.6: curva TGA (linea continua nera) e sua derivata (linea continua grigia), ottenute a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, dei SWCNH confrontate con quelle relative alla grafite (linee tratteggiate) usata come materiale di partenza dalla ditta produttrice.

La derivata della curva termogravimetrica possiede diversi picchi caratteristici: quello relativo al carbonio amorfo a $300\div 400^{\circ}\text{C}$, un picco centrato attorno a 538°C relativo ai SWCNH e, infine, picchi attribuibili a strutture grafittiche residue attorno a $600\text{-}700^{\circ}\text{C}$ (Fan, Yudasaka et al. 2005; Utsumi, Miyawaki et al. 2005; Azami, Kasuya et al. 2007). La stima quantitativa delle differenti strutture di carbonio presenti nel campione è stata condotta tramite una deconvoluzione di tipo gaussiano della derivata della curva TGA. Il carbonio amorfo, i SWCNH e le rimanenti strutture grafittiche residue (tra cui le *Giant Graphite Ball*) sono stati stimati essere rispettivamente circa il 13%, il 82% ed il 2% in peso. Il peso residuo dopo l'analisi, quando tutto il carbonio ha subito il processo di combustione, è inferiore al 4%. In particolare, l'analisi ICP-MS del residuo ha rilevato la presenza di tracce di Cu, Ni, Fe e Zn, impurità tipiche della grafite isostatica impiegata come materiale sorgente per la sintesi dei SWCNH da parte della *Carbonium Srl*.

In figura 4.7 è riportato lo spettro XRD dei SWCNH che mostra diversi picchi caratteristici della grafite esagonale (JCPDS#041-1487) (Bandow, Kokai et al. 2000): il picco a $26.4^{\circ}2\theta$ corrispondente al piano (002) e il picco a $25.9^{\circ}2\theta$ che corrisponde sempre ad un riflesso relativo al piano (002) che si sposta ad angoli inferiori in conseguenza della riduzione del numero di strati di grafite accatastati (*carbon layer stacking number*) presenti nella struttura

(Fujimoto 2003); tale fenomeno è stato spesso osservato anche nel caso di cristalliti di grafite di dimensioni differenti (Andersson, Prasad et al. 1998).

Il doppio picco potrebbe corrispondere a strutture periodiche simili alla grafite di tipo turbostatico[‡] (Yuge, Yudasaka et al. 2005), spesso riscontrate in questo tipo di nanostrutture di carbonio (Saito, Yoshikawa et al. 1993; Yuge, Yudasaka et al. 2005; Azami, Kasuya et al. 2008). Il largo picco, invece, centrato a $43.0^\circ 2\theta$ è ragionevolmente la convoluzione di due picchi corrispondenti ai riflessi dei piani (100) e (101) della grafite (Andersson, Prasad et al. 1998) ed è tipicamente riscontrato nello spettro di diffrazione X dei SWCNH (Bandow, Kokai et al. 2000). Invece, i picchi presenti a 21.4 , 23.7 , 28.5 , $28.8^\circ 2\theta$, che in parte sono stati rilevati anche da parte altri autori (Bandow, Kokai et al. 2000), non sono ancora stati identificati.

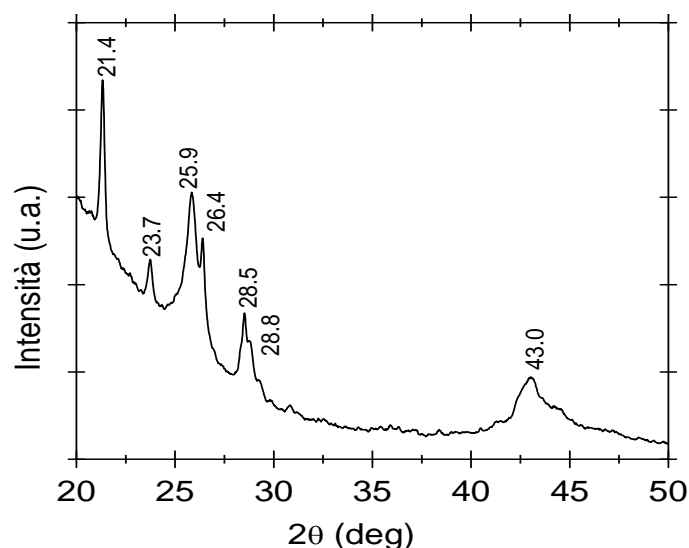


Figura 4.7: Spettro XRD dei SWCNH, i picchi a 25.9 , 26.4 e $43.0^\circ 2\theta$ sono tipici della struttura della grafite esagonale (JCPDS#041-1487).

L'analisi Raman (figura 4.8), condotte con una sorgente laser He-Ne con lunghezza di eccitazione di 632.8 nm, hanno evidenziato le bande tipiche dei SWCNH riportate in letteratura (Yamaguchi, Bandow et al. 2004): la banda D a 1314 cm^{-1} , relativa ai difetti della struttura grafitea, e la banda G a 1594 cm^{-1} , caratteristica della struttura grafitea. È osservabile, inoltre, anche la banda G', a 2620 cm^{-1} , prima *overtone* della banda D.

[‡] La grafite turbostatica differisce dalla grafite esagonale per l'impilamento disordinato dei piani, che sono rotati e spostati l'uno rispetto all'altro in maniera del tutto casuale.

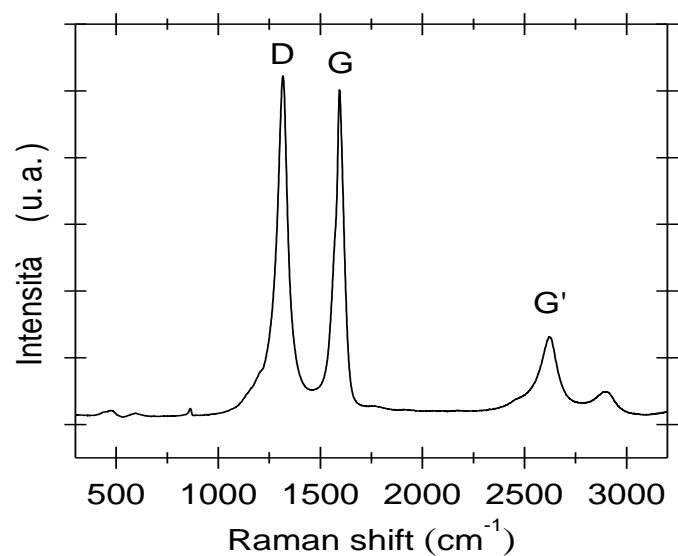


Figura 4.8: spettro Raman dei SWCNH.

4.4 Un nuovo nanocomposito ibrido: Strelitzie di ossido di titanio

L'idea che ha guidato il lavoro sperimentale è stata quella di sintetizzare un nanocomposito ibrido ricoprendo i SWCNH con ossido di titanio via RF *magnetron sputtering*, allo scopo di incrementare l'efficienza fotocatalitica del materiale fotocatalizzatore, sfruttando l'alta area superficiale, la natura mesoporosa ed il comportamento elettron accettore di questi particolari materiali carboniosi (Iijima 2002; Cioffi, Campidelli et al. 2007; Petsalakis, Pagona et al. 2007).

Come già riportato nel precedente paragrafo, gli aggregati di *nanhorn* si presentano in forma di polvere e, di conseguenza, non possono essere introdotti tal quali nella camera di deposizione dello strumento PVD *magnetron sputtering* (si veda capitolo 2) in quanto, portando la camera alle pressioni di lavoro (1 Pa), andrebbero subito dispersi. E' stato necessario, perciò, trovare un metodo per immobilizzare le polveri e quindi permetterne il ricoprimento tramite la tecnica PVD.

Gli aggregati di *nanhorn* sono stati perciò dispersi in alcuni solventi, per poi essere spruzzati su supporti adatti.

I SWCNH, come del resto tutte le strutture grafeniche, si disperdono in maniera stabile in solventi poco polari come, per esempio, diclorometano, etanolo e isopropanolo, ma tendono invece a non disperdersi affatto in acqua (figura 4.9).



Figura 4.9: fotografia in cui è possibile osservare il comportamento idrofobico dei *nanohorn* in acqua.

Sottoponendo i SWCNH in acqua ad un breve trattamento ad ultrasuoni (10 min a 450 W, Vibra Cell VCX130 SONICS), sotto agitazione, è possibile ottenere una dispersione in questo solvente abbastanza stabile nel tempo per procedere con il processo di spruzzatura. Il processo ad ultrasuoni ha la funzione di disgregare i macro-aggregati formati dalle strutture a *dahlia* o *bud* e rendere i numerosi difetti, presenti nella struttura reticolare del *nanohorn*, più facilmente raggiungibili da parte delle molecole di acqua. Queste ultime, adsorbendosi sulla struttura carboniosa, possono dar luogo a reazioni con i legami vacanti del *nanohorn* per formare gruppi ossidrilici e carbossilici (Ellison, Good et al. 2005), che rendono tali strutture compatibili con il solvente polare. In seguito, col passare del tempo (decine di minuti) i macro-aggregati tendono a riformarsi e, infine, a decantare sul fondo.

Le dispersioni, ottenute con i differenti solventi, sono state nebulizzate tramite un dito ultrasonico di elevata potenza, connesso ad una pompa a siringa (NE-1000 Syringe Pump), su diversi substrati mantenuti ad una temperatura di 100°C (figura 4.10): ossido di stagno-indio commerciale (Indium Tin Oxide, ITO), vetro sodocalcico ricoperto con un film sottile di platino (circa 150 nm, depositato via PVD DC *magnetron sputtering* Emitech K5/5X Turbo Sputter Coater, con corrente di deposizione di 40 mA e pressione di Ar di 5×10^{-1} Pa) e silice pura (*fused quartz*). I vari materiali impiegati come supporto, scelti perché largamente impiegati nei dispositivi fotoelettrochimici, pur essendo molto diversi tra loro, non hanno influenzato né le procedure impiegate né i risultati ottenuti.

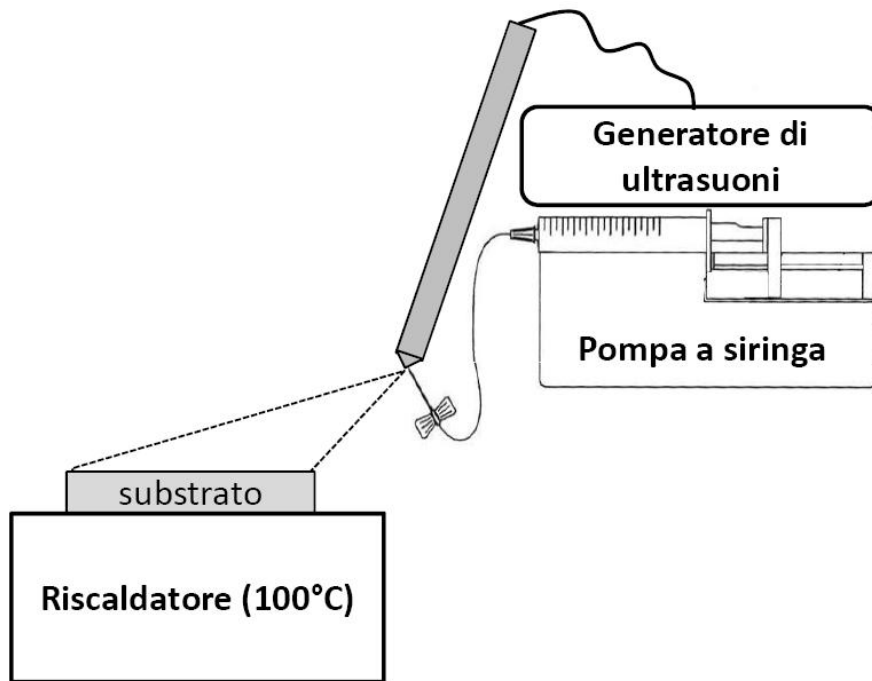


Figura 4.10: sistema di nebulizzazione delle dispersioni di SWCNH impiegato per depositare tali materiali su ITO, vetro sodocalcico.

Il processo di deposizione di ossido di titanio via RF *magnetron sputtering* è stato condotto impiegando le stesse condizioni sperimentali utilizzate per la deposizione dei film sottili di fase anatasio con spessore 500 nm (paragrafo 3.2), che hanno dimostrato possedere la migliore efficienza fotocatalitica nelle prove di degradazione del fenolo (paragrafo 3.3). Più precisamente, le condizioni di processo impostate sono state le seguenti: potenza di alimentazione 15 W cm^{-2} , pressione totale 1.1 Pa, pressione parziale di ossigeno pari a 20% della pressione totale, velocità angolare di rotazione del substrato di $140^\circ \text{ min}^{-1}$ e distanza *target*-substrato di 40 mm.

Come già descritto nel capitolo 2, la tecnica PVD *magnetron sputtering* lavora in regime di flusso molecolare e, perciò, il materiale vaporizzato segue traiettorie sostanzialmente rettilinee, ricoprendo il substrato senza essere in grado di seguirne un'eventuale morfologia complessa. Il paragone più calzante è quello della neve che ricopre le foglie di un albero dove il suo flusso, seguendo un'unica direzione, origina un ricoprimiento parziale della pianta, senza essere in grado di replicarne fedelmente la morfologia.

La deposizione PVD di ossido di titanio su SWCNH ha dato luogo, oltre che alla ricopertura "grossolana" degli aggregati di *nanohorn* senza replica "fine" della loro morfologia, anche ad una inaspettata nucleazione e crescita di una singolare morfologia dell'ossido di titanio, che non sembra essere mai stata riportata in letteratura, che è stata chiamata "*strelitzia-like*"

titanium oxide” (strelitzie di ossido di titanio, figura 4.11 e 4.12) per la sua somiglianza ai petali del noto fiore tropicale (figura 4.13) (Battiston, Bolzan et al. 2009).

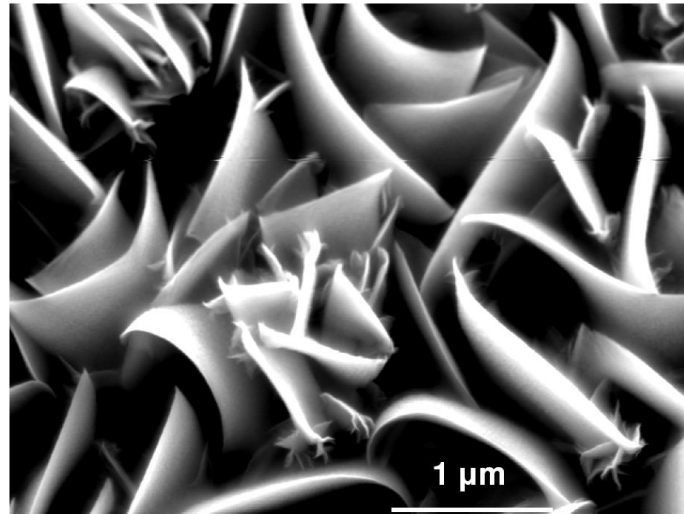


Figura 4.11: immagine SEM della morfologia dell'ossido di titanio chiamata "strelitzia".

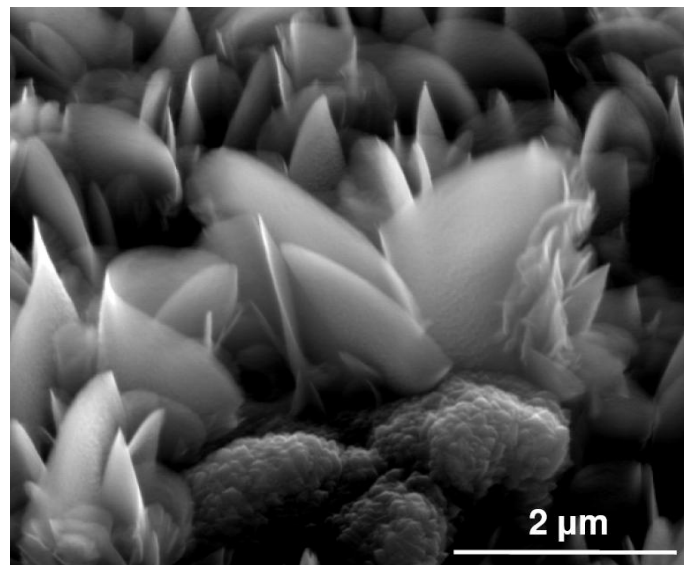


Figura 4.12: immagine SEM in cui è possibile osservare come il petalo di strelitzia cresca sul *carbon nanohorn* sottostante.



Figura 4.13: fiore di strelitzia.

I petali delle strelitzie di ossido di titanio, che analisi EDS (paragrafo 5.7) indicano possedere titanio come elemento costituente, hanno una lunghezza dell'ordine del micron con un rapporto dimensionale "lunghezza: larghezza: spessore" di circa 10:4:1. E' stato riscontrato, inoltre, che la velocità di crescita dei petali, calcolata riferendosi alla loro lunghezza, è di quasi quattro volte superiore a quella osservata nel caso della deposizione dei film di ossido di titanio su supporto planare come, per esempio, un vetrino porta oggetto da microscopio. La determinazione delle dimensioni delle strelitzie per mezzo delle immagini di microscopia elettronica a scansione (SEM, paragrafo 5.7) è, tuttavia, indicativa: non sempre, infatti, è stato possibile misurarne con accuratezza la lunghezza e determinarne larghezza e spessore a causa delle torsioni e inclinazioni caratteristiche delle nanostrutture. In figura 4.14 è riportato un esempio della modalità con cui è stata valutata la lunghezza di una strelitzia. L'errore sulla determinazione delle dimensioni, calcolato come la deviazione standard sulle misure effettuate, è stato stimato essere circa del 20%.

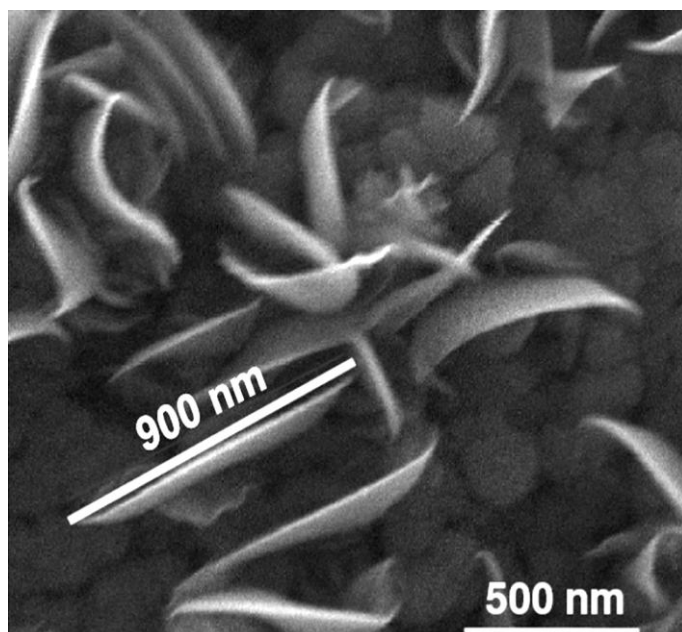


Figura 4.14: immagine SEM di strelitzie di ossido di titanio, la barra bianca ne indica la lunghezza (circa 900 nm).

La deposizione di ossido di titanio sui SWCNH tal quali, senza un'apparente influenza della natura del solvente utilizzato per la loro dispersione, ha dato luogo alla nucleazione e crescita di strutture a strelitzia altamente dendritiche, il cui numero, però, è risultato di molto inferiore rispetto a quello dei *nanohorn* depositati sul supporto tramite nebulizzazione (figura 4.15 a e b).

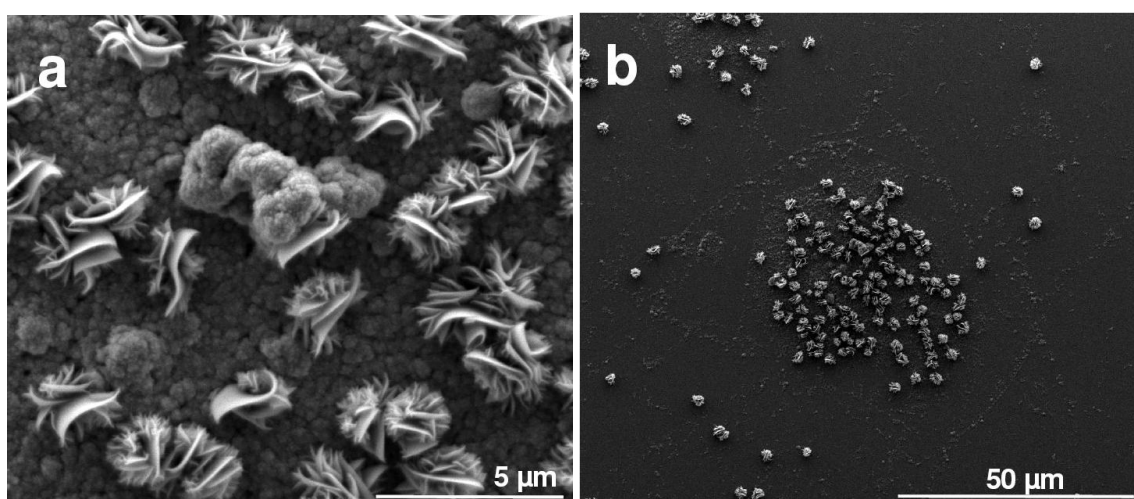


Figura 4.15: immagini SEM con diversi ingrandimenti di strelitzie di ossido di titanio cresciute su *nanohorn* depositati su un rivestimento sottile di platino su vetro sodocalcico.

La riproducibilità della nucleazione delle strelitzie su questo tipo di campioni, inoltre, è risultata molto influenzata dalla difettosità della struttura dei *nanohorn* che, con molta

probabilità, fungono da siti di nucleazione e crescita. Infatti, sono proprio i difetti delle strutture di carbonio a parete singola a costituire i siti dove l'ossido di titanio è in grado di formare legami chimici di tipo esterico con gli eventuali gruppi ossidrilici e carbossilici presenti (Li, Niu et al. 2003) e dove, quindi, può essere maggiormente influenzato dalla morfologia della struttura sottostante.

Nel tentativo di aumentare la concentrazione di questi difetti e, quindi, di incrementare i siti di nucleazione delle strelitzie di ossido di titanio, alcuni campioni sono stati trattati in aria a 450°C (Burghard 2005; Fan, Yudasaka et al. 2006) senza, tuttavia, ottenere sostanziali cambiamenti del risultato finale.

La causa della bassa efficienza di nucleazione delle strelitzie di ossido di titanio è, probabilmente, correlata alla difficoltà del materiale vaporizzato per *sputtering*, in regime di flusso molecolare, nel raggiungere i siti adatti alla nucleazione.

Allo scopo, quindi, di massimizzare la nucleazione di tali singolari morfologie sono state condotte deposizioni via RF *magnetron sputtering* impiegando SWCNH preventivamente ricoperti con ossido di titanio via *metal-organic chemical vapor deposition* (paragrafo 2.3). Quest'ultima tecnica di deposizione permette la nucleazione dell'ossido anche in quelle zone dei *nanohorn* geometricamente inaccessibili alla deposizione PVD e, quindi, di formare numerosi *cluster* che fungono, in un secondo tempo, da siti di nucleazione per le strelitzie di ossido di titanio (si veda il seguente paragrafo 4.5).

4.5 Ricoprimento dei SWCNH con ossido di titanio via metal-organic chemical vapor deposition

La *metal-organic chemical vapor deposition* (MOCVD) è una tecnica poco costosa, ben consolidata nella sintesi di film sottili di ossido di titanio policristallino nella forma di anatasio (Battiston, Gerbasi et al. 1994). Come riportato nella sezione dedicata del capitolo 2, tale tecnica di deposizione di film sottile è molto diversa dalla tecnica PVD *magnetron sputtering* ed è in grado di rivestire in maniera uniforme substrati dalla morfologia molto complessa e nanostrutturata come, per esempio, *array* nanotubi di carbonio (Orlanducci, Sessa et al. 2006) o SWCNH (Battiston, Bolzan et al. 2009), malgrado possiedano una complessa morfologia.

La polvere lanuginosa di SWCNH è stata accuratamente disposta in una navetta di alluminio collocata sul fondo del reattore MOCVD (orizzontale a pareti calde, paragrafo 2.4) e quindi,

nella zona dello strato limite meno perturbata dal flusso laminare (paragrafo 2.3.2). Tale accorgimento ha permesso di ottenere il ricoprimento del substrato, evitando che fosse disperso e trascinato fuori dal reattore dal flusso dei gas. Il precursore impiegato è titanio tetraisopropossido (TTIP, paragrafo 2.6), evaporato a 50°C in un bagno termostatico e trasportato, tramite 60 sccm di azoto, nel reattore mantenuto ad una temperatura di 400°C e ad una pressione di 100 Pa. E' stato impiegato un tempo di deposizione relativamente breve (20 min), sulla base di precedenti esperienze su substrati piani, allo scopo di limitare lo spessore del film di ossido di titanio ed il completo ricoprimento del *nanohorn* di carbonio sottostante, per non interferire con la successiva deposizione via RF *magnetron sputtering*. In figura 4.17 sono riportate alcune immagini TEM in alta risoluzione dei *nanohorn* ricoperti con un film ossido di titanio, SWCNH/TiO₂ (MOCVD), di spessore quantificabile nell'ordine della decina di nanometri. In figura è, inoltre, possibile distinguere gli aggregati ricoperti *bud* (figura 4.16 a e b) dai *dahlia* (figura 4.17 c), mentre nell'immagine in modalità *dark field* (figura 4.17 d, paragrafo 5.10) è possibile identificare le zone dove il rivestimento di ossido di titanio possiede spessore maggiore e osservare come la ricopertura non sia omogeneamente distribuita. Tale fenomeno è dovuto, probabilmente, alla vicinanza dei macro-aggregati di *nanohorn* (paragrafo 4.2) che si coprono l'un l'altro ostacolando la diffusione del precursore che da origine al film sottile.

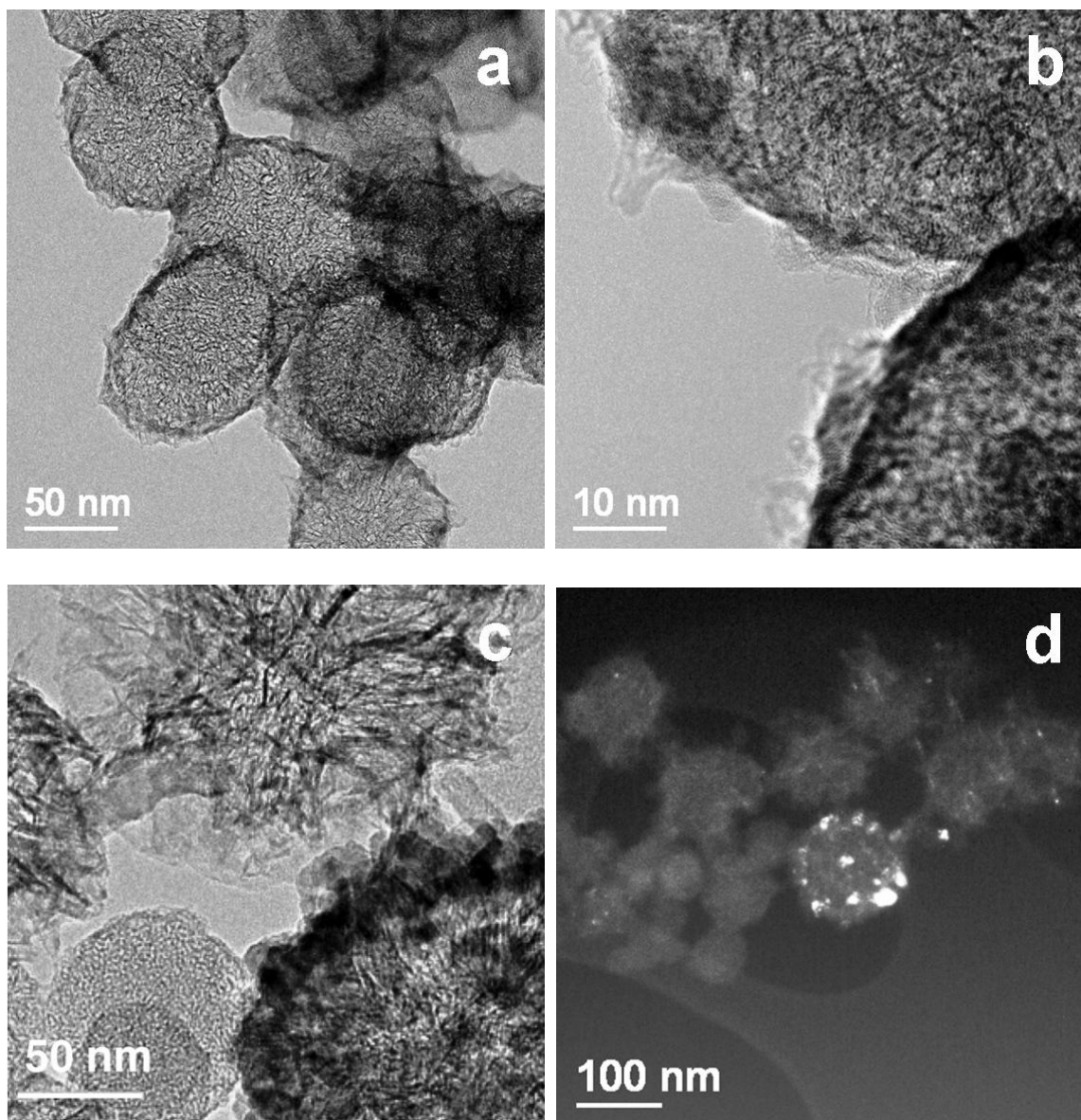


Figura 4.16: Immagini TEM di *nanohorn* ricoperti con ossido di titanio. In figura (a) e (b) sono riportate immagini in alta risoluzione di aggregati di tipo *bud*, mentre in (c) si possono osservare anche gli aggregati *dahlia*. L'immagine (d) in *dark field* mostra le zone dove il rivestimento di ossido di titanio possiede spessore maggiore.

Lo spettro XRD dei SWCNH/TiO₂ (MOCVD) mostra, sovrapposti ai picchi della grafite tipici dei SWCNH (paragrafo 4.2), i picchi peculiari della fase anatasio dell'ossido di titanio (figura 4.17), riscontrati anche tramite analisi di diffrazione elettronica (*selected area electron diffraction*, SAED, paragrafo 5.10) riportata in figura 4.19. Le dimensioni dei cristalliti sono state stimate essere di circa 20 nm tramite la formula di *Debye-Scherrer* (paragrafo 5.13).

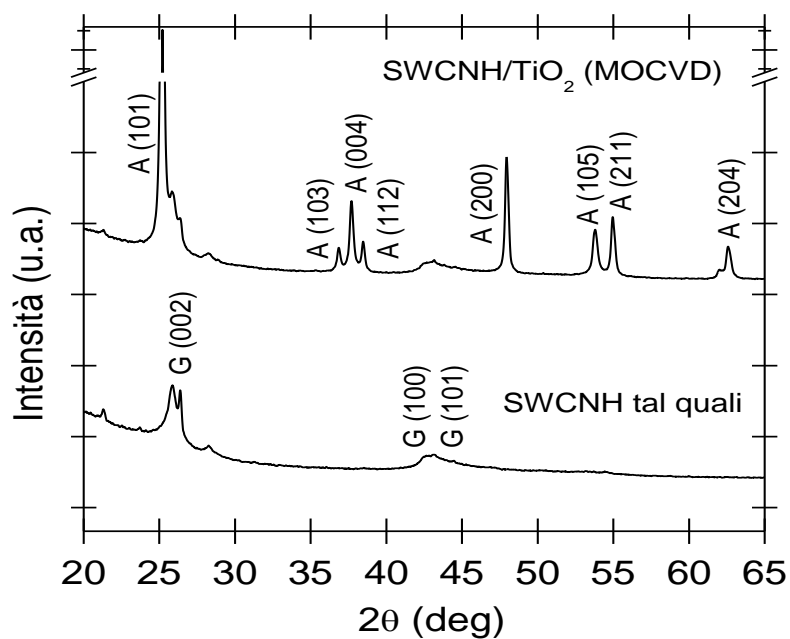


Figura 4.17: Spettro XRD di SWCNH tal quali e ricoperti con ossido di titanio, SWCNH/TiO₂ (MOCVD), di fase anatasio (JCPDS#021-1272). (G: grafite; A: anatasio).

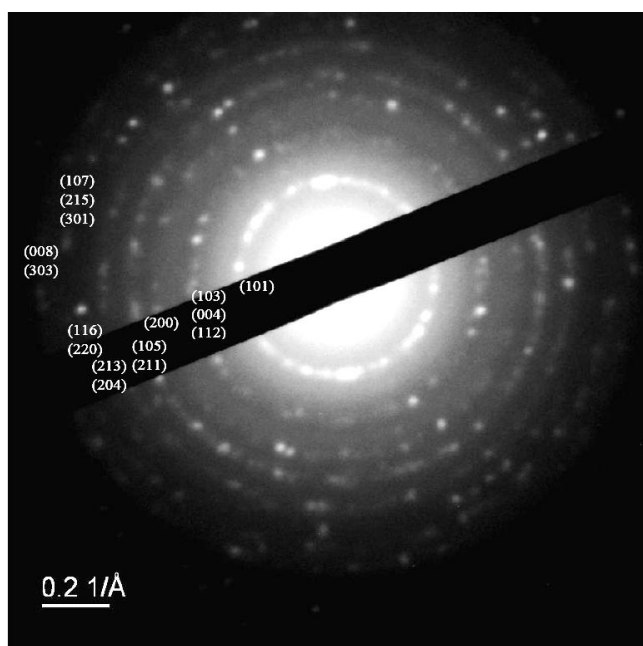


Figura 4.18: spettro SAED dei *nanohorn* ricoperti di ossido di titanio con i tipici riflessi della fase di anatasio (JCPDS#021-1272).

Analisi di Spettroscopia Raman (figura 4.19) e termogravimetria (TGA, figura 4.20) confermano come i SWCNH non abbiano subito degradazione o importanti modificazioni della loro struttura durante il processo MOCVD. In particolare, lo spettro Raman (figura 4.20) mostra i tipici picchi dei SWCNH (paragrafo 4.2) che sostanzialmente non differiscono tra

prima e dopo il processo di deposizione. I modi relativi all'ossido di titanio, invece, non sono eccitabili con la lunghezza d'onda del laser impiegato (632.8 nm).

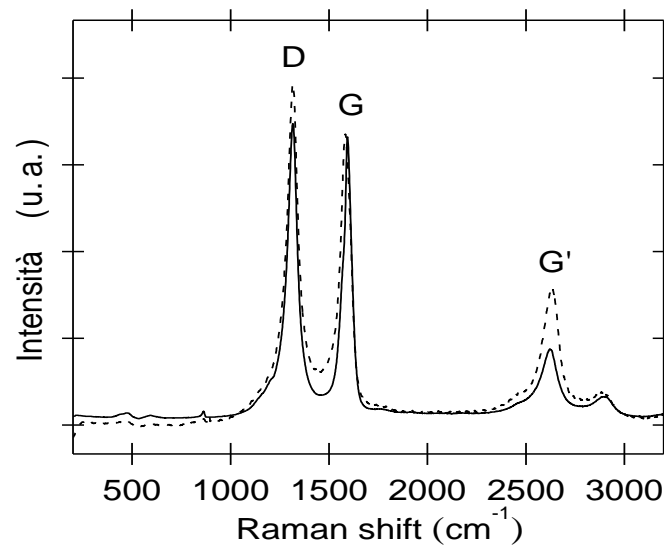


Figura 4.19: spettro Raman dei SWCNH prima (linea continua) e dopo la deposizione di ossido di titanio (fase anatasio) via MOCVD (lunghezza d'onda di eccitazione: 632.8 nm).

Nel grafico relativo all'analisi di termogravimetria (figura 4.20) sono riportate le curve TGA (linea continua) e le loro derivate (linea tratteggiata) relative ai SWCNH tal quali (curve di colore nero) e ricoperti con ossido di titanio via MOCVD (curve di colore grigio). Come già descritto nel paragrafo 4.2, sono osservabili diversi picchi: quelli presenti a temperature inferiori a 400°C sono ascrivibili alla combustione di carbonio amorfo (13%), i picchi centrati attorno a 560°C sono relativi a SWCNH (82%), mentre quelli a temperature superiori sono attribuibili a strutture grafittiche residue (2%) (Azami, Kasuya et al. 2007). Il picco principale dei SWCNH/TiO₂, ottenuti via MOCVD, è, ben sovrapposto a quello dei tal quali assicurando, in questo modo, che il processo di deposizione non ne abbia modificato la struttura. Mentre il residuo dei SWCNH tal quali è quantificabile al 4%, quello dei SWCNH/TiO₂ è stato stimato essere 37% del peso totale, derivato principalmente dal rivestimento di ossido di titanio (33%), presenza qualitativamente confermata tramite analisi ICP-MS. Il rimanente 4%, come già descritto nel paragrafo 4.2, è composto da altri elementi (Cu, Ni, Fe e Zn) già presenti nei *nanohorn* tal quali.

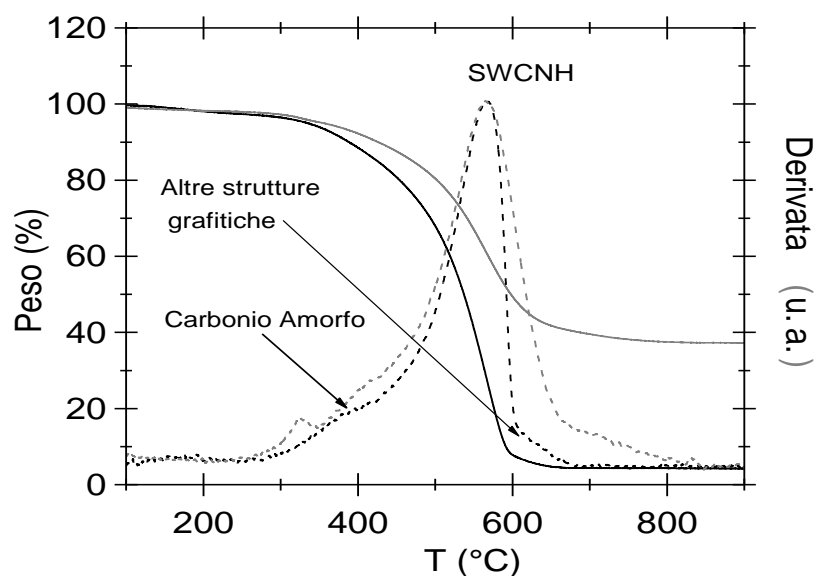


Figura 4.20: Analisi TGA (linea continua) e sua derivata (linea tratteggiata), ottenute a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, dei SWCNH prima (linea nera) e dopo deposizione di ossido di titanio via MOCVD (linea grigia).

Il processo di deposizione MOCVD ha permesso di ottenere un ricoprimento con ossido di titanio dei SWCNH senza che si abbia modifica sostanziale della struttura e morfologia, permettendo ai SWCNH, che normalmente possiedono una natura idrofobica (figura 4.21 a, si veda anche paragrafo 4.2) di acquisire proprietà idrofiliche (figura 4.21 b) e di formare una dispersione stabile in acqua nel tempo: anche dopo un periodo di sei mesi, infatti, non è stato riscontrato alcun evidente fenomeno di sedimentazione.

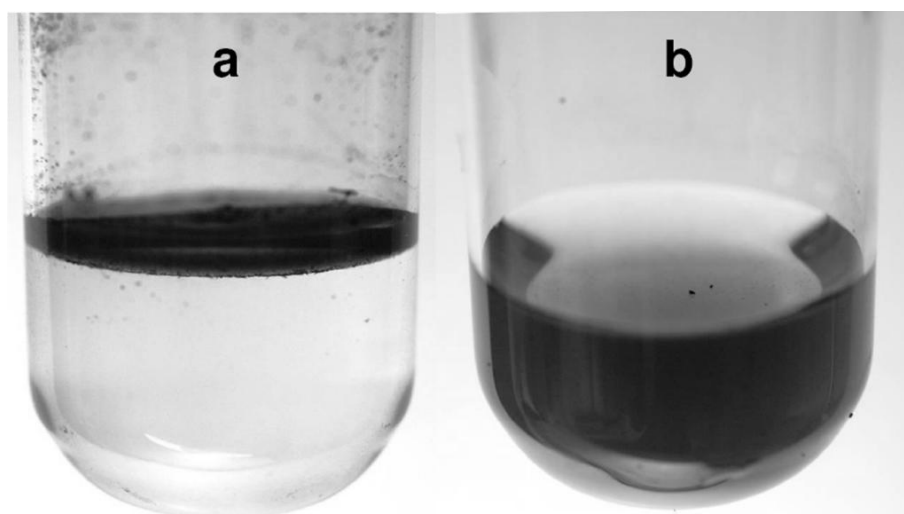


Figura 4.21: fotografie di 1 mg di SWCNH tal quali (a) e ricoperti con ossido di titanio via MOCVD (b) dispersi in acqua.

Come si vedrà nella prossima sezione (paragrafo 4.5), le dispersioni acquose del nanocomposito ibrido SWCNH/TiO₂, ottenuto via MOCVD, sono state impiegate per migliorare la resa di nucleazione delle strelitzie di ossido di titanio. Tuttavia, tale materiale ibrido può essere impiegato tal quale, senza ulteriori modificazioni, come materiale fotocatalizzatore in forma di polvere. Infatti, nel paragrafo 4.6 ne viene riportata la caratterizzazione funzionale relativa alla fotodegradazione di fenolo.

Un interessante possibile ambito d'impiego per questo materiale ibrido potrebbe essere il campo della nanofluidica. I nanofluidi sono sospensioni di nanoparticelle o nanofibre in oli o soluzioni acquose. Potenzialmente, tra le proprietà più interessanti vi sono un'elevata capacità di trasferimento di energia, massa e momento, una ridotta tendenza alla sedimentazione unite ad una bassa o nulla erosione delle superfici da essi bagnate (Gara 2007).

Negli ultimi anni questi fluidi sono stati oggetto di numerose ricerche, proprio in virtù delle loro ottime proprietà termiche, con particolare interesse verso nanofluidi a base di ossido di titanio (Murshed, Leong et al. 2005; Zhang, Gu et al. 2007; Sato, Li et al. 2008; Bobbo, Fedele et al. 2009) e nanostrutture di carbonio (Guo and Liu 2007; Hao, Zhang et al. 2007; Ko, Heo et al. 2007; Lee, Yoon et al. 2007; Park and Jung 2007; Zhang and Fujii 2007; Zhang, Gu et al. 2007; Hwang, Lee et al. 2008; Venkata Sastry, Bhunia et al. 2008; Bobbo, Fedele et al. 2009). Molti settori dell'industria, infatti, sono attratti dalla possibilità di utilizzare i nanofluidi per le loro proprietà di trasporto di calore in settori quali l'industria automobilistica, elettronica, manifatturiera, permettendo una considerevole riduzione dei costi ed aumentando l'efficienza dei macchinari.

In futuro, sono previste una serie di prove di caratterizzazione su questo nanocomposito ibrido proprio allo scopo di verificarne l'effettiva compatibilità ed efficacia in questo nuovo ambito, che negli ultimi anni sta richiamando sempre più l'attenzione della ricerca scientifica.

4.6 Ottimizzazione del processo di nucleazione e crescita di strelitzie di ossido di titanio

L'impiego delle dispersioni acquose dei SWCNH/TiO₂, ottenuti via MOCVD (paragrafo 4.4), per la sintesi delle strelitzie di ossido di titanio (paragrafo 4.3) ha permesso di ottenerne un'eccezionale nucleazione, rimarchevole sia per il grande numero di strutture formatesi, sia per l'elevata omogeneità della loro distribuzione.

Nelle micrografie SEM, riportate in figura 4.22, è possibile osservare la copiosa formazione delle strelitzie di ossido di titanio che crescono ovunque sia presente un aggregato di SWCNH. Anche in questo caso, le condizioni di deposizione del processo RF *magnetron sputtering* sono state le medesime del caso precedente (paragrafo 4.3).

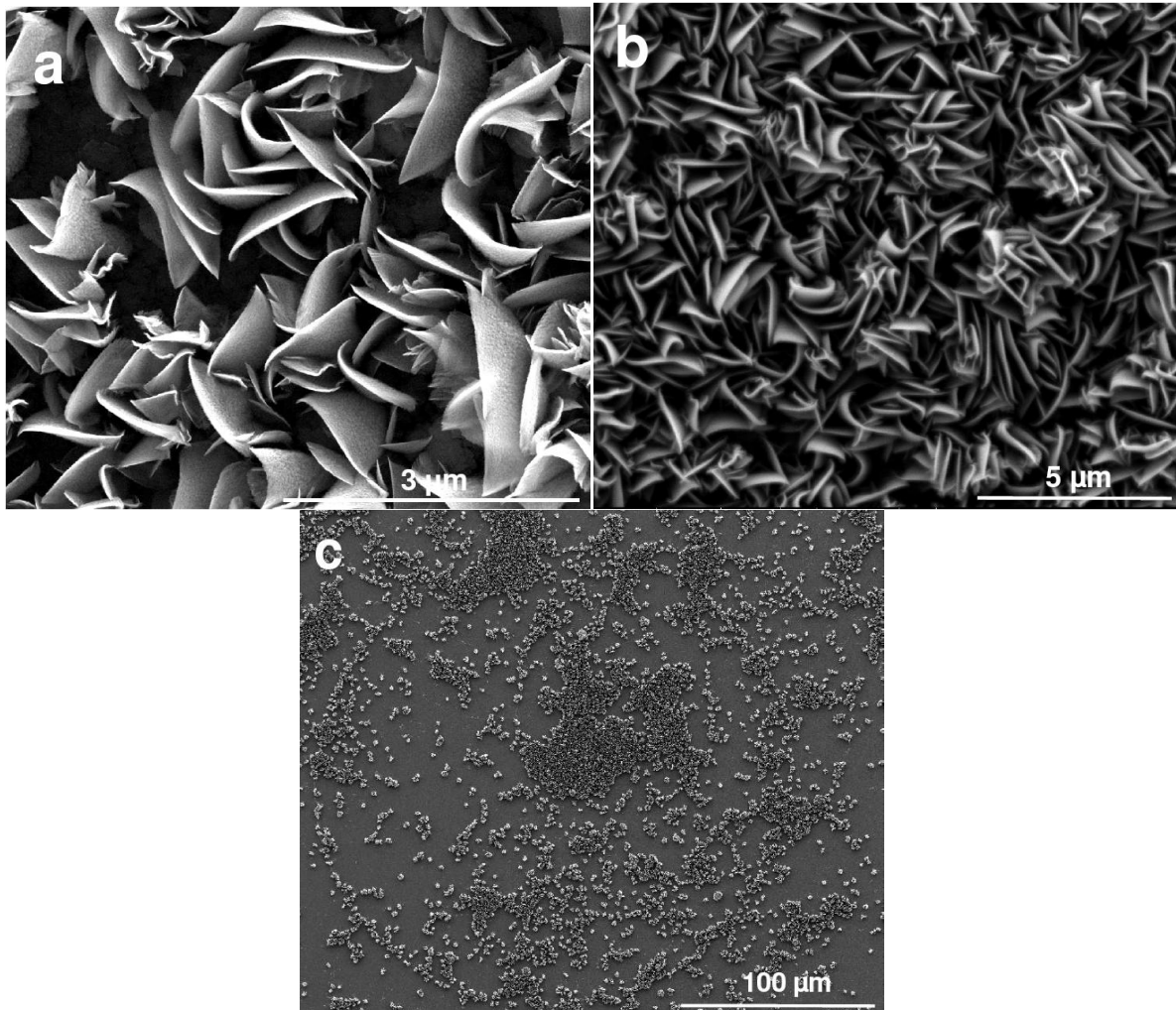


Figura 4.22: immagini SEM a diverso ingrandimento di uno dei campioni ottenuti facendo crescere le strelitzie di ossido di titanio su SWCNH/TiO₂ ottenuto via MOCVD. Il supporto impiegato, in questo caso, è un vetro sodocalcico ricoperto con uno strato sottile di platino.

E' importante notare inoltre, che riscaldando direttamente il substrato a 350°C durante il processo di deposizione RF *magnetron sputtering*, non si è osservata formazione di strelitzie di ossido di titanio. Presumibilmente, tali condizioni sperimentali favoriscono i processi di diffusione durante la crescita del film sottile, con la conseguente formazione di un deposito più uniforme sul substrato carbonioso (figura 4.23).

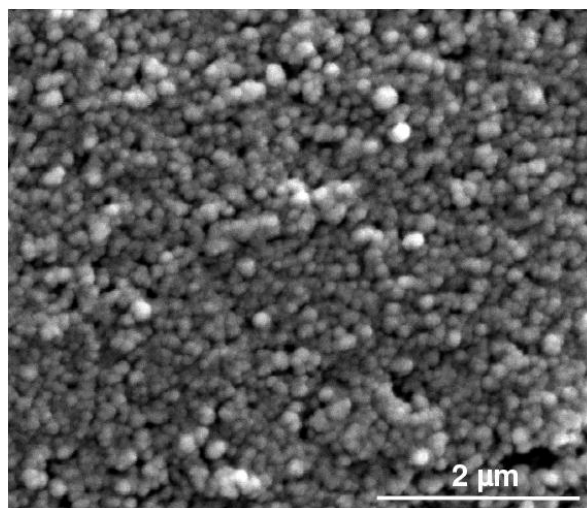


Figura 4.23: micrografia SEM del campione SWCNH/TiO₂, ottenuti via MOCVD, sottoposti a processo PVD RF *magnetron sputtering* ad una temperatura di 350°C.

Il ruolo giocato dal rivestimento di ossido di titanio ottenuto via MOCVD non è ancora completamente chiaro: è ragionevole ipotizzare che tale processo di deposizione permetta una profonda permeazione da parte del precursore negli aggregati di SWCNH originando, in questo modo, *cluster* di ossido di titanio nei siti dove avviene la nucleazione e la crescita delle strelitzie di ossido di titanio, difficilmente raggiungibili nelle condizioni di flusso molecolare in cui la tecnica PVD *magnetron sputtering* lavora. Tali siti di nucleazione sono resi, in seguito, disponibili alla deposizione PVD grazie alla dispersione ottenuta impiegando acqua come solvente. Infatti, in questo caso, l'impiego di altri tipi di solventi come diclorometano, isopropanolo o etanolo, non ha permesso di raggiungere l'eccezionale nucleazione di strelitzie di ossido di titanio, ma ha originato un risultato analogo a quello relativo riportato per il caso della ricopertura di SWCNH tal quali (paragrafo 4.3).

Si suppone, inoltre, che durante il trattamento MOCVD avvenga un processo ossidativo tale da aumentare i difetti presenti sulla struttura dei *nanohorn*, senza però degradarne pesantemente la struttura, analogamente a quanto riportato in letteratura per i *single wall carbon nanotube* (Li, Niu et al. 2003; Burghard 2005). Durante il processo di decomposizione del precursore MOCVD (titanio tetraisoprossido) a 400°C in atmosfera inerte (azoto) avviene, infatti, la formazione di prodotti secondari di reazione, quali isopropanolo e acetone (Battiston, Gerbasi et al. 2000), che potrebbero favorire il processo di ossidazione e, quindi, indurre la formazione di difetti e quindi di successivi siti di nucleazione.

È importante notare, inoltre, come il materiale impiegato come supporto per la nebulizzazione dei *nanohorn*, tal quali e ricoperti con ossido di titanio via MOCVD, non

influenzi il risultato finale. È quindi, perciò, possibile accoppiare facilmente le strelitzie di ossido di titanio a qualsiasi tipo di substrato, sia di natura metallica che ossidica (platino, ITO, vetro, ecc.).

Tramite analisi SEM è stato possibile, inoltre, verificare come le strutture a strelitzia risultino ben ancorate al supporto sottostante anche in seguito ad immersione in acqua sotto agitazione per diverse ore.

4.7 Caratterizzazione strutturale e funzionale delle strelitzie di ossido di titanio

I campioni con elevata e omogenea concentrazione di strelitzie di ossido di titanio, ottenuti sottoponendo a processo PVD RF *magnetron sputtering* i SWCNH, preventivamente ricoperti con ossido di titanio via MOCVD (paragrafi 4.4. e 4.5), hanno permesso di eseguire una serie di caratterizzazioni approfondite del materiale nanocomposito ibrido.

Alcuni campioni, inoltre, sono stati sottoposti a trattamento termico in aria a 450°C per 3 h (lo stesso trattamento termico denominato T2 nel capitolo 3) al fine di migliorare lo stato cristallino dell'ossido di titanio e quindi di incrementarne l'efficienza fotocatalitica, senza però rischiare di degradare i SWCNH. Come mostrano le analisi di termogravimetria riportate nel paragrafo 4.2 e 4.4, infatti, in aria a tali temperature, i *nanohorn* non subiscono modificazioni rilevanti.

In figura 4.25 sono riportati gli spettri XRD di un campione di strelitzie di ossido di titanio registrati prima e dopo trattamento termico e confrontati con un film sottile di ossido di titanio, di fase anatasio e spessore 500 nm (campione Q500 riportato nel capitolo 3), depositato nelle medesime condizioni sperimentali.

L'analisi XRD ha confermato che le strelitzie di ossido di titanio sono principalmente formate da ossido di titanio di fase anatasio (spettri a e b, figura 4.24) e, a differenza del film sottile (spettro c, figura 4.24), possiedono anche un 6% in peso della fase rutilo. Tale presenza della fase rutilo non è stata osservata nel caso del ricoprimento con ossido di titanio dei *nanohorn* via MOCVD (paragrafo 4.4) ed è, perciò, ragionevole concludere che sia la crescita particolare della morfologia a strelitzia ad indurre la formazione di tale fase cristallina.

Il trattamento termico, invece, non ha portato ad evidenti variazioni dello spettro XRD delle strelitzie di ossido di titanio (spettro b, figura 4.24).

La percentuale in peso delle diverse fasi cristalline dell'ossido di titanio è stata calcolata impiegando il rapporto tra le aree integrate dei picchi principali delle due fasi. In particolare,

per il calcolo della percentuale in peso di rutilo (W_R) è stata impiegata la relazione: $W_R = A_R / \alpha(A_R + A_A)$, dove A_R e A_A sono rispettivamente l'area relativa al picco (101) dell'anatasio, a $25.3^\circ 2\theta$, e al picco (110) del rutilo, a $27.4^\circ 2\theta$, mentre il coefficiente di correzione α è stato considerato pari a 0.884 (Gribb and Banfield 1997). La determinazione delle dimensioni dei cristalliti tramite formula di *Debye-Scherrer* non è applicabile in questo caso, in quanto la peculiare morfologia delle strelitzie, e quindi dei cristalliti che le compongono, interferisce con tale metodo di calcolo (paragrafo 5.13).

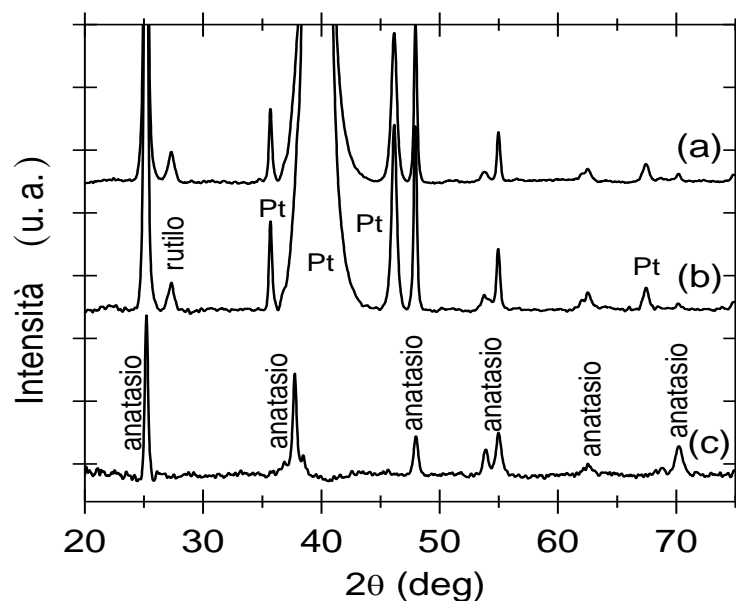


Figura 4.24: confronto tra spettri XRD relativi ai campioni di strelitzie di ossido di titanio, depositati su vetro ricoperto con uno strato sottile di platino, prima (a) ed dopo (b) trattamento termico in aria a 450°C per 3 h. Lo spettro (c) è relativo ad un film di ossido di titanio depositato su silice pura (*fused quartz*) nelle stesse condizioni sperimentali delle strelitzie.

Per indagare il livello di nanostrutturazione delle strelitzie di ossido di titanio sono state condotte delle analisi TEM su frammenti meccanicamente staccati dalla superficie di un campione non trattato termicamente.

In figura 4.25 è riportata un'immagine TEM in alta risoluzione nella quale è possibile osservare l'elevato grado di nanostrutturazione delle strelitzie, che sono composte da cristalliti aventi dimensioni stimate di 7 ± 3 nm. Tale particolare nanostrutturazione si aggiunge, quindi, a quella già particolarmente accentuata della morfologia, originando un'area superficiale del materiale ancora maggiore.

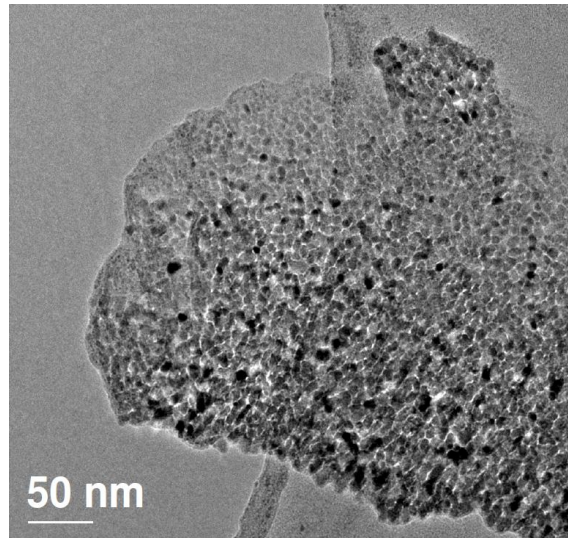


Figura 4.25: immagine HRTEM di un frammento di strelitzie di ossido di titanio.

L'analisi di diffrazione elettronica (SAED) del frammento di strelitzia, al contrario delle analisi XRD, ha evidenziato la presenza della sola fase cristallina di anatasio dell'ossido di titanio (figura 4.26).

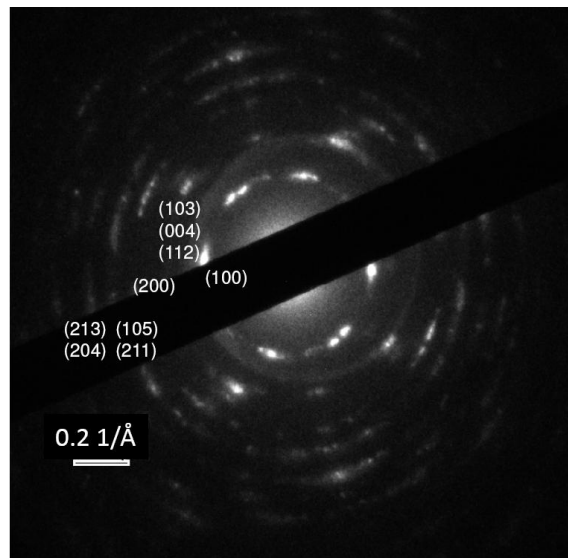


Figura 4.26: Diffrazione elettronica (SAED) del frammento di strelitzia di ossido di titanio della figura 4.30; sono visibili i riflessi relativi alla fase anatasio.

Analisi di spettroscopia Raman dei campioni di strelitzie di ossido di titanio, prima e dopo trattamento termico, sono state eseguite con una sorgente laser ad Ar con lunghezza di emissione di 514 nm (40 mW) (figura 4.27). Tale caratterizzazione ha confermato i risultati della tecnica XRD, riscontrando i tipici modi di vibrazione dell'ossido di titanio in fase anatasio e rutilo (Zhang, Zhang et al. 2000). Relativamente alla fase anatasio sono presenti, infatti, i picchi a 143, 195 e 635 cm^{-1} , relativi al modo E_g , e quelli a 367, 516 cm^{-1} , relativi ai

modi B_{1g} , A_{1g} o B_{1g} . I picchi che, invece, cadono a 445 e 612 cm^{-1} sono attribuibili rispettivamente ai modi A_{1g} e E_g della fase rutilo.

Contrariamente all'analisi XRD, che non ha evidenziato sostanziali variazioni dello spettro con il trattamento termico, l'analisi Raman ha mostrato un aumento d'intensità globale dei picchi, a dimostrazione del miglioramento generale dello stato cristallino, soprattutto per quanto riguarda la fase anatasio.

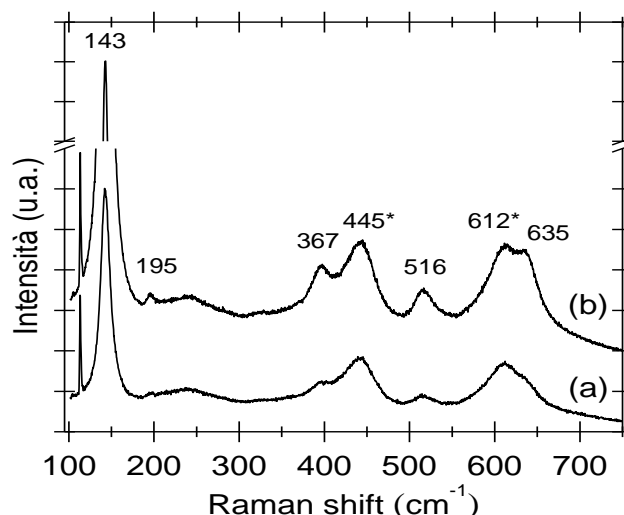


Figura 4.27: spettro Raman relativo ai campioni di strelitzie di ossido di titanio prima (a) e dopo trattamento termico in aria a 450°C per 3 h (b).

Nel sistema nanocomposito ibrido delle strelitzie di ossido di titanio sono presenti due tipologie di eterogiunzioni: la nanogiunzione tra *nanohorn* e ossido di titanio e quella tra anatasio e rutilo.

Come riportato nel capitolo 4.2, i SWNH possiedono proprietà di elettrone accettore (Iijima 2002; Cioffi, Campidelli et al. 2007; Petsalakis, Pagona et al. 2007) e, di conseguenza, possono aumentare l'efficienza del processo fotocatalitico ritardando la ricombinazione dei portatori di carica fotogenerati. Allo stesso modo, all'eterogiunzione anatasio-rutilo è stato spesso attribuito l'incremento della fotoattività dell'ossido di titanio (Bickley, Gonzalez-Carreno et al. 1991; Di Paola, Bellardita et al. 2009). In questi sistemi, infatti, gli elettroni fotogenerati possono passare dalla banda di conduzione dell'anatasio a quella del rutilo (Bickley, Gonzalez-Carreno et al. 1991; Kawahara, Ozawa et al. 2003; Jiang, Zhang et al. 2007), che si trova a potenziali più positivi, mentre le lacune fotogenerate possono passare dalla banda di valenza del rutilo a quella dell'anatasio (Yan, Chen et al. 2005) e, in questo modo, la probabilità di ricombinazione dei portatori di carica cala drasticamente. Il rutilo,

inoltre, possedendo un band gap inferiore a quello dell'anatasio, è in grado di ampliare lo spettro di assorbimento del materiale fotocatalizzatore complessivo verso frequenze più vicine al massimo di emissione dello spettro solare.

La contemporanea presenza delle due eterogiunzioni nei campioni di strelitzie di ossido di titanio, tra ossido di titanio e *nanohorn* e tra anatasio e rutilo, si presenta come un potenziale punto di forza di questo nuovo materiale nanocomposito ibrido per un suo impiego nel campo della fotocatalisi.

Analogamente a quanto fatto per i film sottili nel capitolo precedente (paragrafo 3.3), l'attività fotocatalitica delle strelitzie di ossido di titanio, tal quali e trattate termicamente in aria a 450°C per 3 h, è stata valutata tramite delle prove di fotodegradazione di fenolo (paragrafo 5.6).

Allo scopo di valutare il contributo di ogni elemento funzionale presente nel complesso materiale nanocomposito ibrido, la sua attività fotocatalitica è stata comparata con quelle relative a film di ossido di titanio (depositati via RF *magnetron sputtering* nelle stesse condizioni sperimentali delle strelitzie), tal quali e dopo trattamento termico (rispettivamente il campione Q500 e Q500T2, si veda paragrafo 3.2), e con i *nanohorn* ricoperti di ossido di titanio via MOCVD (SWCNH/TiO₂-MOCVD), depositati su un opportuno supporto tramite processo di nebulizzazione, anch'essi tal quali ed in seguito a trattamento termico. Tutti i campioni hanno impiegato, come supporto o substrato, vetrini porta-oggetto per microscopio (5.5×2.6 cm²) in silice pura (*fused quartz*). Tale materiale è stato appositamente scelto con il preciso scopo di evitare il fenomeno della diffusione di metalli alcalini ed alcalino terrosi, tipicamente presenti nel vetro sodocalcico, nell'ossido di titanio durante il trattamento termico che, come visto nel paragrafo 3.3, possono interferire pesantemente con il processo fotocatalitico fungendo da trappole di ricombinazione per i portatori fotogenerati (Fernández, Lassaletta et al. 1995; Paz and Heller 1997; Robert, Piscopo et al. 1999; Guillard 2000).

In figura 4.28 è riportato il profilo di degradazione del fenolo in funzione del tempo, dei diversi campioni sottoposti ad analisi, impiegando una soluzione di fenolo in acido nitrico in concentrazione 2×10^{-5} M (pH 3) (Minero et al 2000). Allo scopo di quantificare l'effetto della fotolisi del fenolo nelle condizioni sperimentali impiegate è stata eseguita sistematicamente l'analisi del bianco (*blank*) in assenza di ossido di titanio.

I profili di degradazione fotocatalitica del fenolo generalmente seguono una legge di pseudo prim'ordine (Minero 1999) e, quindi, tramite l'interpolazione esponenziale dei punti sperimentali, è stato possibile valutare la velocità di degradazione iniziale del fenolo relativa a ciascun campione (figura 4.29), che ne rappresenta ragionevolmente la fotoattività.

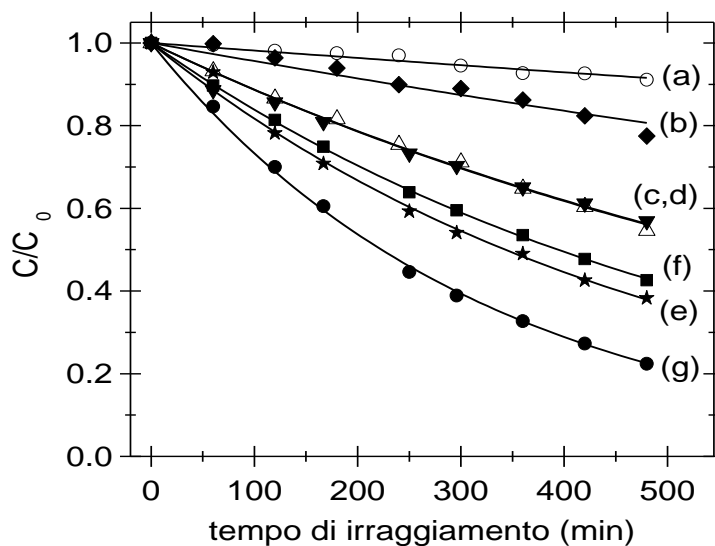


Figura 4.28: profilo di degradazione del fenolo del campione *blank* (a), film di ossido di titanio tal quale (Q500) (b) e trattato termicamente (Q500T2) (c), SWCNH/TiO₂-MOCVD (d), SWCNH/TiO₂-MOCVD trattato termicamente (e), strelitzie di ossido di titanio tal quali (f) e trattate termicamente (g); (concentrazione iniziale di fenolo: 2×10^{-5} M, pH 3).

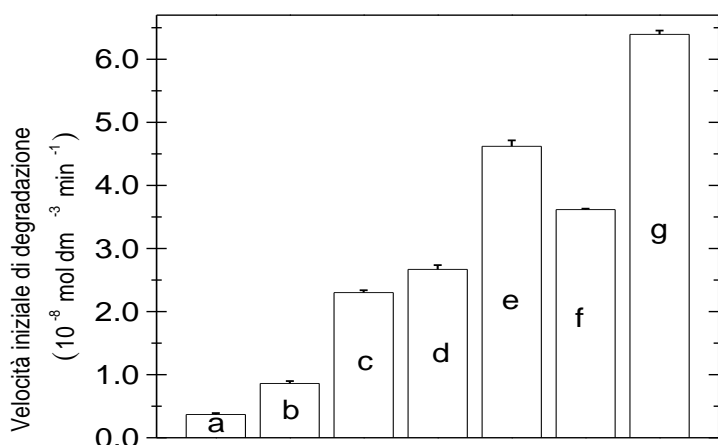


Figura 4.29: velocità di degradazione iniziale del fenolo del campione *blank* (a), film di ossido di titanio tal quale (Q500) (b) e trattato termicamente (Q500T2) (c), SWCNH/TiO₂ (MOCVD) (d), SWCNH/TiO₂ (MOCVD) trattato termicamente (e), strelitzie di ossido di titanio tal quali (f) e trattate termicamente (g); (concentrazione iniziale di fenolo: 2×10^{-5} M, pH 3).

Come nel caso dei film sottili (paragrafo 3.3), il trattamento termico comporta un netto miglioramento dell'attività fotocatalitica dei campioni, ragionevolmente dovuto al miglioramento dello stato cristallino dell'ossido di titanio.

Il campione SWCNH/TiO₂-MOCVD mostra proprietà superiori ai film sottili, a causa, molto probabilmente, sia dell'aumento dell'area superficiale, sia della presenza della nanogiunzione tra *nanohorn* e ossido di titanio che porta ad un incremento dell'efficienza quantica del processo fotocatalitico, intervenendo sull'efficienza di separazione fisica dei portatori fotogenerati.

I migliori risultati di fotodegradazione di fenolo sono stati, tuttavia, osservati nel caso delle strelitzie di ossido di titanio. Tale risultato è giustificabile con l'elevata area superficiale dei petali a strelitzia, che a loro volta possiedono un'elevata nanostrutturazione con cristalliti di dimensione inferiore a 10 nm, e con la duplice presenza della nanogiunzione tra *nanohorn* e ossido di titanio e di quella tra la fase anatasio e rutilo, in grado di aumentare l'efficienza fotocatalitica del materiale.

Infine, la singolare forma dei petali di strelitzie di ossido di titanio sembra possedere le caratteristiche morfologiche individuate come necessarie per un'efficiente produzione di radicali ossidrilici (Nakamura, Okamura et al. 2005), importanti protagonisti dei processi di fotodegradazione in soluzione acquosa, che si originano proprio in presenza di rugosità molto accentuata dove il reticolo cristallino dell'ossido di titanio mostra notevoli distorsioni.

CAPITOLO 5: tecniche di caratterizzazione impiegate

5.1 AFM - Microscopio a forza atomica

La microscopia a forza atomica (Binnig, Quate et al. 1986) è una tecnica in grado di ricostruire un'immagine tridimensionale della superficie di un solido in esame, con risoluzione verticale che può arrivare anche al di sotto del nanometro. La sua principale applicazione consiste nell'indagine della morfologia superficiale su scala atomica di un campione.

Un'apposita sonda, costituita da una punta microscopica con un raggio di curvatura alla sua estremità di una decina di Angstrom, viene applicata ad una barretta flessibile (cantilever) di nitruro di silicio di qualche centinaio di micron di lunghezza. Questa sonda, sensibile alle forze d'interazione con la superficie del campione, viene fatta muovere lungo un percorso di scansione predefinito e le sue deflessioni vengono registrate permettendo di ricostruire la morfologia superficiale del campione in esame.

È possibile operare secondo due metodologie principali: modalità di *contatto* oppure *non-contatto* (figura 5.1).

Nel primo caso, la sonda e il campione sono in contatto e vengono misurate le forze di van der Waals repulsive interagenti fra i due. In questo caso sono presenti altre due forze: una forza di capillarità, dovuta al sottile strato d'acqua che ricopre il campione derivante dall'umidità atmosferica, e la forza esercitata dallo stesso cantilever. In questa modalità operativa la forza totale esercitata sul campione varia da 10^{-8} N a 10^{-6} N.

Nel secondo caso, la sonda ed il campione sono tenuti a una distanza compresa fra 50 e 100 Å e vengono rilevate le forze attrattive di van der Waals interagenti fra i due corpi. Sono misurate, in questo caso, forze dell'ordine di 10^{-12} N e sono, pertanto, richiesti sistemi di rivelazione estremamente sensibili.

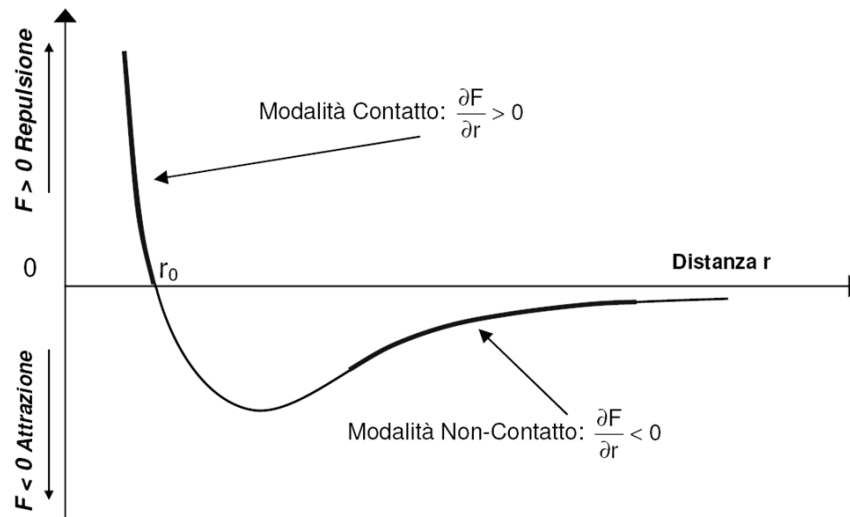


Figura 5.1: rappresentazione schematica dell'andamento delle forze di van der Waals al variare della distanza sonda-campione, dove sono evidenziate le due regioni che vengono sfruttate dalle modalità in contatto e in non contatto dell'AFM.

La modalità di *non-contatto* è particolarmente indicata qualora si vogliono analizzare campioni che potrebbero essere alterati dall'esecuzione della misura. Nel caso di campioni rigidi i due modi di operare dovrebbero fornire risultati equivalenti. Tuttavia, quando il campione è coperto da un sottile strato d'acqua (dovuto all'umidità atmosferica), se è utilizzata la modalità di "contatto" la punta penetrerà attraverso il liquido e rileverà l'immagine della superficie del campione, mentre quella di *non-contatto* sarà registrata l'immagine dello strato d'acqua superficiale.

Il principio di funzionamento dello strumento in modalità di *contatto* può essere descritto con l'ausilio della figura 5.2: un raggio luminoso emesso da un laser a diodo viene riflesso dal cantilever su un fotodetector sensibile alla posizione (PSPD). Quando il cantilever, a contatto col campione, si flette per effetto della topologia superficiale, la posizione dello spot laser sul PSPD si sposta e tale spostamento fornisce una misura di quanto si è piegato il cantilever. Il segnale di deflessione viene confrontato con un segnale di riferimento da un sistema elettronico che genera un segnale di feedback da inviare allo scanner. Lo scanner è il cuore del sistema, è costituito da un complesso di cristalli piezoelettrici (di solito ceramici a base di titanato e zirconato di piombo e lantanio, PZT), per i quali l'applicazione di una tensione agli estremi degli stessi è seguita da una distorsione del reticolo cristallino e dalla conseguente variazione di dimensioni del cristallo stesso. Tale variazione si mantiene, in pratica, lineare entro un'ampia finestra di potenziali e questo consente un accuratissimo movimento della

punta nelle tre dimensioni. In base al segnale ricevuto, lo scanner alza o abbassa la punta in modo da mantenere costante la deflessione del cantilever. Il movimento dello scanner quindi avviene in corrispondenza alla variazione di morfologia del campione e il segnale di feedback può essere allora utilizzato per generare un'immagine della superficie del campione.

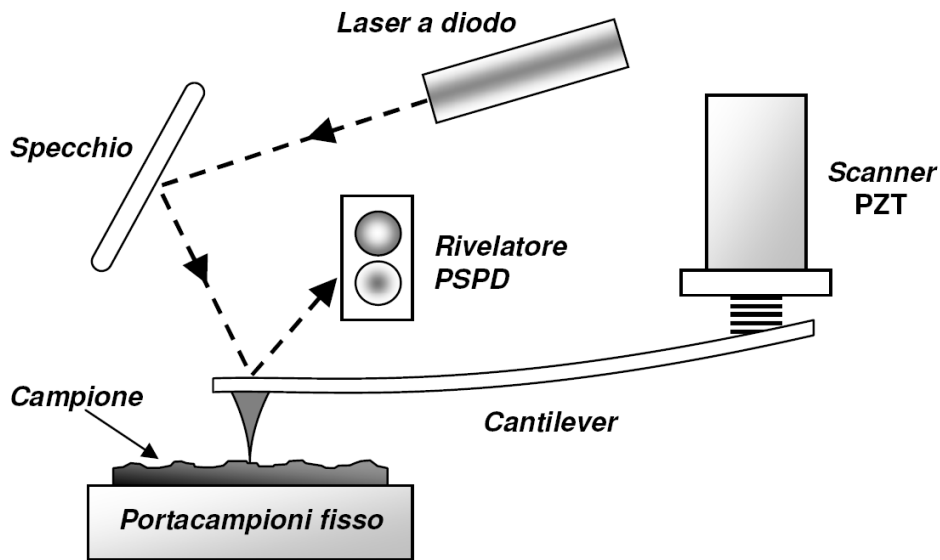


Figura 5.2: componenti del sistema di rivelazione della deflessione.

Per la modalità di *contatto*, viene mantenuta costante la forza applicata sul campione mantenendo costante anche la deflessione del cantilever; in tal modo l'immagine è generata dal movimento dello scanner. Altri strumenti utilizzano un metodo ad altezza costante in cui, invece, la posizione dello scanner resta fissa e varia la deflessione del cantilever che viene direttamente utilizzata per costruire l'immagine della superficie. Il metodo a forza costante è spesso impiegato in quanto garantisce un miglior controllo delle interazioni che si generano tra la punta ed il campione.

La modalità di *non-contatto*, invece prevede l'oscillazione del cantilever attorno alla sua frequenza di risonanza. Una volta avvicinato al campione, la punta montata sul cantilever risente delle forze attrattive a lungo raggio esercitate dagli atomi del campione, che vengono tradotte in una variazione della frequenza di risonanza la cui rilevazione e interpretazione permette la traduzione in un particolare topografico.

È necessario, comunque, prestare attenzione all'interpretazione delle immagini registrate in quanto entrambe le modalità sono il risultato della convoluzione della morfologia della

superficie con la geometria della punta della sonda. Pertanto, la geometria e le dimensioni della punta sono estremamente influenti sulla risoluzione dello strumento (figura 5.3).

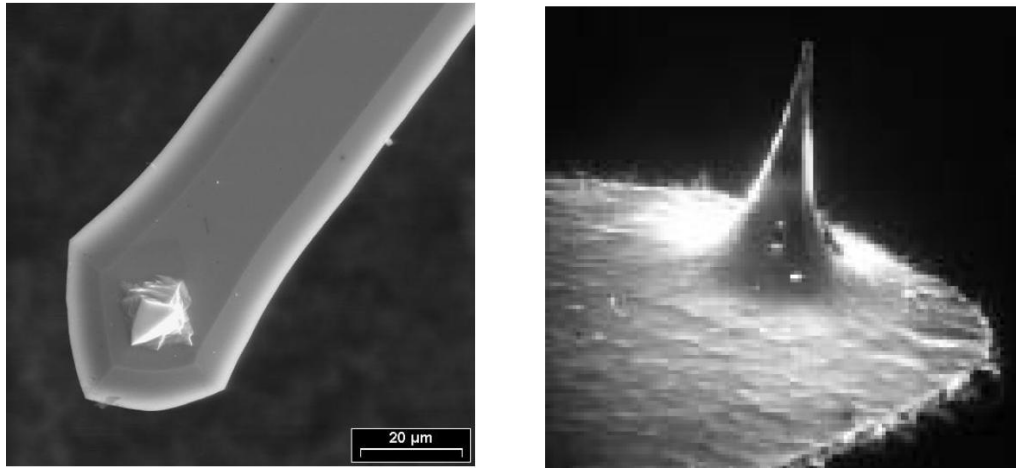


Figura 5.3: immagine SEM di una tipica punta piramidale e di una punta conica montate sul cantilever.

Le analisi AFM sono state eseguite presso il Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino impiegando, in modalità di contatto, uno strumento XE-100 Advanced Scanning Probe Microscopy (PSIA, Sunnam; South Korea).

L'analisi dei dati è stata eseguita tramite il programma SPIP (Scanning Probe Image Processor, Versione 4.8.3.0, 2009). La rugosità è stata calcolata valutando la cosiddetta Roughness Average (S_a), come raccomandato in (Barbato, Carneiro et al. 1994), che consiste in una media aritmetica di valori di rugosità raccolti lungo più linee in modo da ricoprire una determinata area del campione (nel caso specifico $5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

5.2 CL - Catodoluminescenza

La catodoluminescenza (CL) è il fenomeno di emissione di luce da parte di un materiale quando investito da un fascio di elettroni. Eseguire una misura di CL su un solido significa misurare lo spettro di questa luminescenza per derivarne informazioni sulle proprietà fisiche del solido stesso. La CL è associata ad un microscopio elettronico (paragrafo 5.7) tramite uno spettrometro che analizza la luce riflessa tramite un particolare specchio ellittico (figura 5.4).

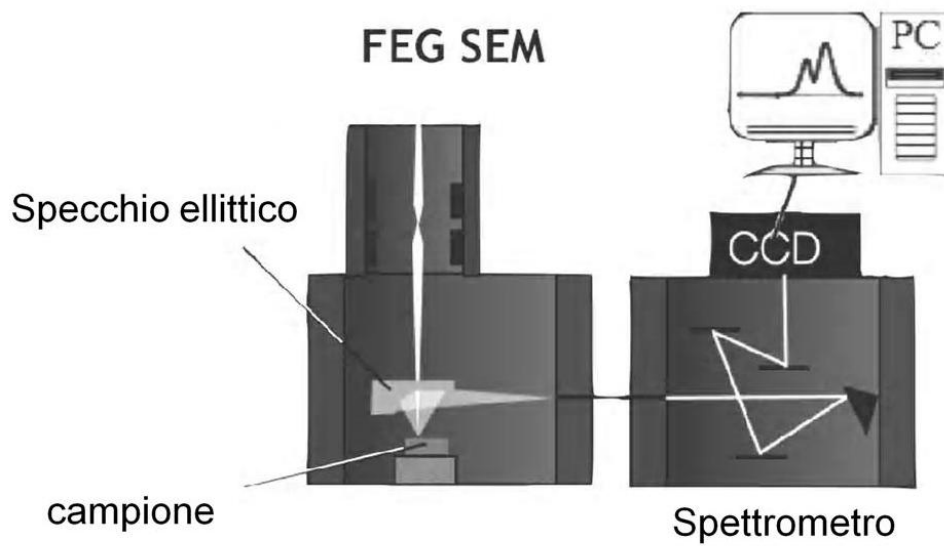


Figura 5.4: schema dell'apparato di misura di catodoluminescenza.

I meccanismi che portano all'emissione di fotoni nei materiali inorganici sono simili per i differenti tipi di modalità di eccitazione, così che la CL può essere paragonata ad altri fenomeni di luminescenza, come per esempio la fotoluminescenza. Possono subentrare, però, delle differenze legate alle caratteristiche del processo di eccitazione. L'eccitazione con un fascio di elettroni, in genere, porta all'emissione di luce da parte di tutti meccanismi di luminescenza presenti nel materiale. Per esempio, i centri di eccitazione-diseccitazione possono essere stimolati per collisione diretta o tramite un trasferimento di energia risonante da un coattivatore. La fotoluminescenza può dipendere, invece, fortemente dall'energia di eccitazione, e tale particolarità può essere impiegata per attuare un'eccitazione selettiva o per studiare particolari processi di emissione. Tuttavia, l'eccitazione di un solido tramite un fascio di elettroni può condurre alla creazione di portatori liberi in concentrazione anche di alcuni ordini di grandezza maggiore rispetto a quella ottenibile con delle tipiche eccitazioni ottiche. Lo studio dei materiali tramite CL, inoltre, può fornire informazioni risolte in profondità variando l'energia di elettroni del fascio incidente.

In generale, possono essere usati elettroni con energie fino a 100 keV senza alterare il campione in analisi. Generalmente la penetrazione del fascio elettronico nei materiali è nell'ordine del micron, ma l'area da cui è possibile rivelare il segnale di CL è ristretto a qualche centinaio di nanometri (a seconda dell'energia del fascio incidente) (figura 5.5).

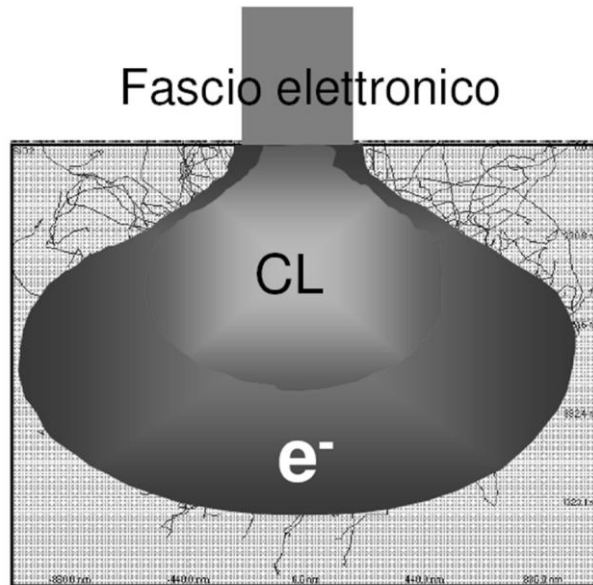


Figura 5.5: rappresentazione della diffusione di un fascio elettronico in un materiale e della zona da cui è possibile raccogliere il segnale di catodoluminescenza.

Tramite CL è possibile identificare i centri di luminescenza per misurarne la concentrazione e distribuzione e determinarne la composizione. Misurando la dipendenza dell'intensità della CL dal potenziale di accelerazione del fascio di elettroni incidente è possibile misurare la lunghezza di diffusione dei portatori e le velocità di ricombinazione superficiale; il tempo di vita dei portatori minoritari è determinabile tramite misure di CL risolte nel tempo. Tramite mappe di CL del materiale è possibile, invece, misurare la concentrazione e la distribuzione dei difetti, come dislocazioni o cricche.

Le analisi sono state condotte presso *Piezotech Japan Ltd, spinoff* del Research Institute for Nanoscience con sede a Kyoto (Giappone). Lo strumento impiegato per l'attività sperimentale è accoppiato ad un microscopio elettronico a scansione (FEG-SEM, SE-4300, Hitachi Co, Tokyo, Japan). Il segnale di luminescenza viene analizzato tramite un monocromatore (Triax 320, Jobin-Yvon/Horiba Group, Tokyo, Japan) e un sensore CCD (1024×256 pixel) raffreddato ad azoto liquido.

Per l'analisi degli spettri sono stati utilizzati i programmi di calcolo Labspec 4.02 (Jobin-Yvon/Horiba Group, Tokyo, Japan) e OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

5.3 CV - Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica (CV) è una metodica elettrochimica potenziodinamica basata sull'applicazione di un potenziale a forma di onda triangolare a un elettrodo stazionario immerso in una soluzione non agitata. In un normale esperimento il potenziale dell'elettrodo di lavoro è variato linearmente nel tempo come nel caso della voltammetria a scansione lineare (LSV). Tuttavia, in ciclovoltammetria la variazione del potenziale non termina quando questo raggiunge un dato valore, ma l'andamento è invertito. Questa inversione può avvenire per numerose volte durante un singolo esperimento. Tale tecnica è generalmente usata per studiare le proprietà di un analita in soluzione (Bard and Faulkner 2000), nonché per lo studio di sistemi redox e in chimica dello stato solido e delle superfici.

Nel caso specifico, la tecnica è stata impiegata per eseguire una caratterizzazione funzionale degli strati di ossido di titanio, depositati via *magnetron sputtering*, utilizzando un potenziostato modello 273A di EG and G PAR equipment.

L'apparato strumentale impiegato (figura 5.6), è stato posizionato all'interno di una gabbia di Faraday ben sigillata per eliminare interferenze di modo comune sul segnale e mantenere il campione al riparo dalla luce ambientale. La cella elettrochimica impiegata ha forma cilindrica, con una finestra (2×2 cm) in silice pura trasparente agli UV, contenente una soluzione elettrolitica in configurazione a tre elettrodi:

- l'elettrodo di lavoro (*working electrode, WE*), che nel caso specifico è l'elettrodo di ossido titanio, oggetto dell'indagine;
- l'elettrodo di riferimento di seconda specie (*reference electrode, RE*), che è un elettrodo Ag/AgCl.
- il contro elettrodo in carbonio amorfo (*glassy carbon*).

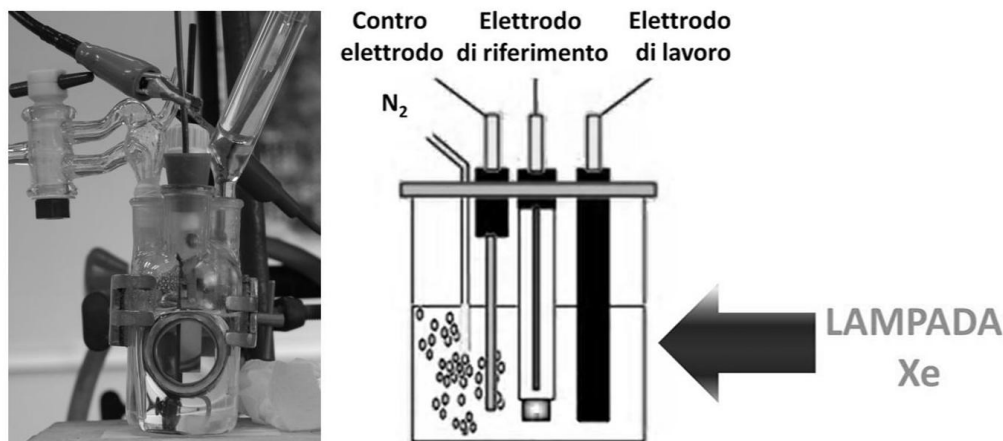


Figura 5.6: fotografia e rappresentazione schematica della cella di misura.

La tensione viene applicata tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo, il valore del potenziale sul WE viene misurato rispetto a quello di riferimento.

Gli elettrodi di lavoro prodotti sono stati realizzati con spessori di ossido di titanio variabili da 300 a 1000 nm, con una superficie planare attiva di ossido di titanio di estensione $1 \times 1 \text{ cm}^2$, che sono stati assicurati ad un'asta di argento, connessa al potenziostato, tramite un coccodrillo con due piastre in platino in modo da ottimizzare il contatto con il substrato conduttore.

Come soluzione elettrolitica acida è stata impiegata una soluzione di HClO_4 , scelta appositamente per minimizzare gli effetti di adsorbimento dell'elettrolita di supporto sulla superficie dell'elettrodo, il cui pH nel corso delle diverse prove è stato mantenuto a 1.2.

Prima di ogni misura è stato fatto gorgogliare azoto per almeno 5 min, in modo da minimizzare la presenza di l'ossigeno disciolto nella soluzione, che avrebbe potuto interferire con i processi di trasferimento dei portatori di carica tra elettrodo ed elettrolita.

La sorgente luminosa impiegata, che irradiava la cella attraverso un'apposita apertura nella gabbia di Faraday, inizialmente consisteva in una sorgente UV a bassa potenza (UVP, modello UVG-11, $\lambda = 254 \text{ nm}$, 4 W); successivamente, invece, è stata impiegata una lampada allo Xenon con potenza 150 W (Applied Photophysics, modello 4060 A), con fattore di conversione da potenza elettrica a potenza radiante di circa 30%. La geometria dell'apparato è stata fissata in modo tale da rendere riproducibile l'intensità del fascio luminoso incidente sul campione, allo scopo di rendere confrontabili le diverse misure effettuate sui differenti campioni.

5.4 ICP MS - Spettrometria di massa al plasma

La tecnica ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) è una tipologia di spettrometria di massa altamente sensibile in grado di determinare diverse sostanze inorganiche, metalliche e non, presenti in concentrazioni inferiori a una parte per bilione (10^{12}). La sorgente di ionizzazione negli spettrometri di tipo ICP è costituita da una torcia al plasma ad accoppiamento induttivo che consiste di 3 tubi concentrici in silice pura contenenti 3 flussi separati di Ar (figura 5.7).

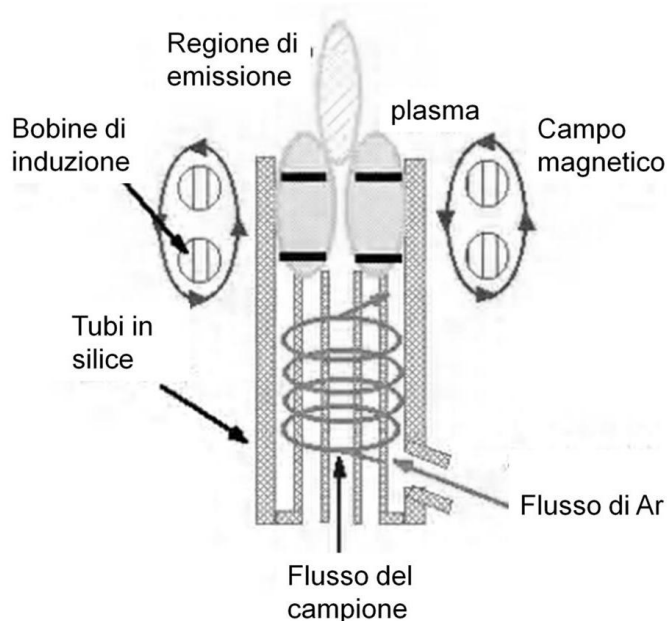


Figura 5.7: schema del sistema di atomizzazione ICP.

Il campione viene introdotto, per mezzo del capillare centrale di iniezione, in torcia sottoforma di aerosol fine o gas; la sezione intermedia del tubo ha la funzione di isolare il capillare di iniezione dal plasma caldo, mentre quella più esterna ha la funzione di raffreddare il sistema e, inoltre, di sostenere il plasma. L'introduzione del gas ausiliario e di raffreddamento avviene tramite tubi laterali in modo tale da creare un flusso vorticoso.

La torcia è posta all'interno di un campo magnetico originato da una bobina metallica alimentata da un generatore in radiofrequenza che mantiene il plasma stabile ad alte temperature (8000 K-10000 K).

Lo spettro di massa viene ottenuto separando gli ioni in base al loro rapporto massa/carica, con risoluzione isotopica, tramite un opportuno analizzatore.

Lo strumento impiegato per l'attività sperimentale è un sistema a quadrupolo Thermo Elemental X7 Series, equipaggiato con il programma PlasmaLab.

L'analizzatore a quadrupolo è costituito da un gruppo di quattro barre metalliche cilindriche che fungono da elettrodi; gli ioni provenienti dalla sorgente vengono accelerati da un potenziale ed immessi nello spazio tra le barre. Le barre opposte sono collegate elettricamente tra loro, una coppia al polo positivo e l'altra coppia al polo negativo di un generatore variabile a corrente continua; inoltre ad ogni coppia di barre è applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza, con uno sfasamento di 180°. Gli ioni che non possiedono il rapporto m/z selezionato vengono scaricati a massa ed allontanati come molecole neutre.

I campioni analizzati sono stati sciolti con una soluzione acida di H_2SO_4/HNO_3 in un digestore a microonde (Milestone, Ethos D).

5.5 Profilometro meccanico

Il profilometro è uno strumento che permette di misurare due parametri fondamentali per la caratterizzazione di un deposito: lo spessore e la rugosità. Le misure sono state condotte utilizzando un profilometro meccanico, modello P10 della KLA-TENCOR. Caratteristici di tale strumento sono la piattaforma mobile su cui poggia il campione che si muove mediante viti senza fini e la sonda triangolare fissa, in diamante, con raggio di curvatura di 2.0 μm . Il profilo del campione è seguito tramite un sensore a trasduttore capacitivo che registra il moto verticale della sonda. I parametri della scansione sono controllati tramite computer. Il P10 è dotato un programma per la movimentazione lungo il piano xy della piattaforma; in questo modo, registrando più scansioni, si possono ottenere ricostruzioni tridimensionali della morfologia dei depositi.

La risoluzione lungo l'asse z , dipendente dalla meccanica del sistema e dalla rugosità del campione, può arrivare fino a 1 nm; quella laterale, di circa 0.8 μm , dipende dal raggio di curvatura della sonda e dalla plasticità del campione. Per le misure di spessore è possibile ottenere una precisione dello 0.25%. La velocità di scansione può essere scelta nell'intervallo tra 1 $\mu m s^{-1}$ e 25000 $\mu m s^{-1}$. Nello studio illustrato è stata scelta una velocità di 50 $\mu m s^{-1}$, in modo da assicurare un buon compromesso tra l'estensione della superficie indagata e il tempo necessario per l'analisi. La forza della sonda ($9.8 \cdot 10^{-6} \div 490 \cdot 10^{-6}$ N) è il valore nominale della forza applicata durante il contatto con la superficie del campione, che in

questo caso è stata impostata al minimo, per evitare eventuali alterazioni delle misure indotte da eventuali deformazioni del campione.

Per ottenere una misura accurata con questa apparecchiatura è necessario stabilire una corretta linea di base. Per una scansione bidimensionale, due punti uguali in altezza definiscono un asse di riferimento, su cui sono riportati i dati e calcolato lo spessore. Nel profilometro i due punti sono indicati da una coppia di cursori di linearizzazione, che definiscono la regione d'interesse. I valori medi di altezza così definiti sono poi utilizzati per ottenere la corretta linea di base. Per le immagini tridimensionali il principio è lo stesso e si utilizzano 3 cursori di livello. Per lamine curve si utilizza una procedura di sottrazione del fondo che fa una deconvoluzione della linea di curvatura e permette di ricalcolare i valori di altezza come per una superficie piana.

Nell'attività sperimentale riportata in questa tesi, il profilometro è stato impiegato per stimare lo spessore di film sottili depositati su supporti planari misurando l'altezza di gradini ottenuti impiegando una maschera durante il processo di deposizione *magnetron sputtering*.

5.6 Prove di degradazione fotocatalitica del fenolo

Le misure di cinetica di degradazione fotocatalitica sono un sistema molto diffuso per la valutazione delle proprietà fotocatalitiche dell'ossido di titanio. Tali prove sono state eseguite in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino, impiegando una soluzione di fenolo in acido nitrico in concentrazione 2×10^{-5} M (pH 3) (Minero et al 2000), mantenuta in agitazione in maniera tale da poter considerare costante la concentrazione di ossigeno (scavenger elettronico) durante la misura e poter, ragionevolmente, approssimare la cinetica di scomparsa del fenolo ad una legge di pseudo-primo ordine (Minero 1999).

I campioni, prima di essere sottoposti alla misura, sono stati lavati con acqua deionizzata, sottoposti ad irraggiamento con radiazione UV per 12 h, quindi essiccati in stufa a 60°C per 15 min, con lo scopo di eliminare eventuali contaminazioni di natura organica o ionica che potessero interferire con l'attività fotocatalitica del materiale.

La sorgente UV utilizzata è una lampada a fluorescenza TLK 50W/05 (Philips) con un flusso di 33 W m^{-2} e una radiazione centrata a 360 nm (Pelizzetti, Maurino et al. 1990; Chiron, Barbati et al. 2009).

La soluzione, durante la misura, è stata mantenuta in agitazione a una temperatura di 30 ± 3 °C. Ad intervalli regolari (60 s) sono stati prelevati 800 μL di soluzione per l'analisi in cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC). La concentrazione iniziale del fenolo C_0 è stata misurata dopo un tempo di 15 min in assenza di luce e sotto agitazione, al fine di permettere ai campioni di raggiungere l'equilibrio con la soluzione impiegata. In questo modo è possibile escludere dalle misure, eseguite sotto irraggiamento di radiazione UV, la scomparsa del fenomeno causata da fenomeni di adsorbimento sul materiale fotocatalizzatore.

5.7 SEM - Microscopio elettronico a scansione

La microscopia elettronica a scansione (SEM, acronimo di *scanning electron microscopy*) è divenuta una tecnica di indagine tra le più moderne e all'avanguardia che trova applicazione in molti settori della scienza dei materiali. In particolare mediante SEM è possibile investigare la morfologia superficiale dei film sottili in modo complementare all'AFM.

In questa tecnica, un fascio di elettroni primari d'intensità nota incide su un campione conduttore e raccoglie, tramite adeguata scansione sull'area corrispondente all'ingrandimento selezionato dall'operatore, l'immagine bi-dimensionale e ingrandita della superficie stessa, convertendo in segnale, tramite opportuni rivelatori, i diversi fenomeni risultanti (emissione di elettroni secondari, *back-scattering* di elettroni primari, catodoluminescenza, ecc.). Tali segnali vengono poi riprodotti su uno schermo catodico il cui pennello elettronico deve risultare in fase con quello della colonna del SEM, o, talvolta, vengono rielaborati mediante opportuni pacchetti software per ottenere dati chimici qualitativi o quantitativi. L'immagine che si ottiene è dotata di un'ottima profondità di campo (ovvero di un ampio intervallo di distanze attorno al fuoco dell'immagine, dove essa risulta ancora nitida poiché la sfocatura è impercettibile o comunque tollerabile), per cui si possono osservare in dettaglio le asperità superficiali, le caratteristiche morfologiche di un singolo elemento o cristallo e le cavità della superficie.

Il microscopio elettronico a scansione è uno strumento elettro-ottico essenzialmente composto da una camera a vuoto e da un cannone elettronico che produce un sottile fascio di elettroni di elevata energia.

Schematicamente è costituito dalle seguenti parti essenziali (figura 5.8):

- una sorgente di elettroni, in genere un filamento di tungsteno (W) o esaboruro di lantanio (LaB_6);
- un anodo verso cui sono accelerati gli elettroni, tramite una differenza di potenziale variabile tra 1 e 30 kV;
- due lenti elettromagnetiche per la focalizzazione degli elettroni;
- una lente per la scansione del pennello elettronico sul campione;
- uno o più dispositivi di rivelazione degli elettroni emessi dal materiale analizzato.

In modalità convenzionale, per evitare che gli elettroni perdano energia e si sparpolino per effetto di collisioni con le molecole di gas presenti in aria, è necessario mantenere cannone, lenti e campione in un contenitore in condizioni di ultra alto vuoto ($10^{-6} \div 10^{-12}$ Pa); tuttavia negli ultimi anni, la tecnologia degli strumenti di microscopia elettronica è notevolmente migliorata, arrivando ad avere apparecchi in grado di fare analisi di campioni a pressioni molto più elevate (fino a 20 mbar nel caso di ESEM, *environmental scanning electron microscope*).

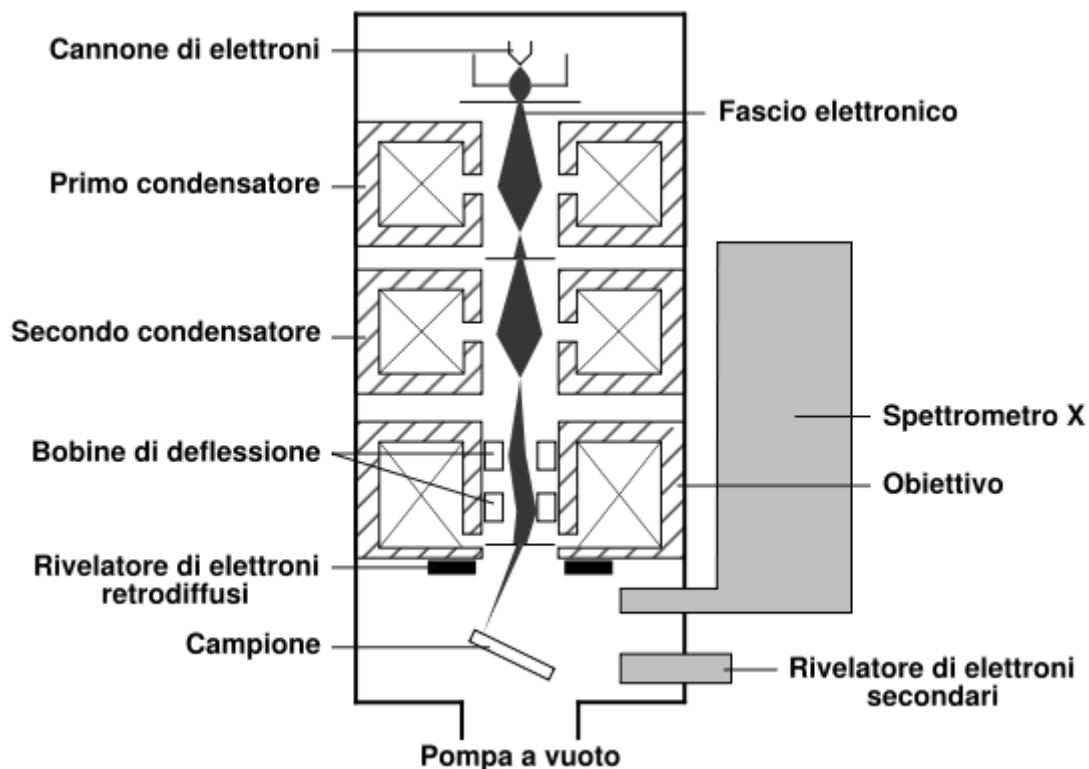


Figura 5.8: schema di un apparato SEM.

Le caratteristiche più importanti del fascio di elettroni sono l'energia (1-30 keV) e la corrente (1 pA-1 μ A). Questi due parametri determinano:

- la dimensione del fascio (risoluzione);
- il danneggiamento del campione;
- la quantità di segnale utile;
- la profondità di penetrazione.

Ad esempio, lavorare con basse correnti di fascio migliora la risoluzione e diminuisce il danneggiamento, ma riduce anche il segnale utile rivelabile.

In figura 5.9 sono illustrati i quattro diversi "prodotti" di interazione elettrone-campione che si possono avere quando un fascio di elettroni colpisce la superficie di un materiale conduttore.

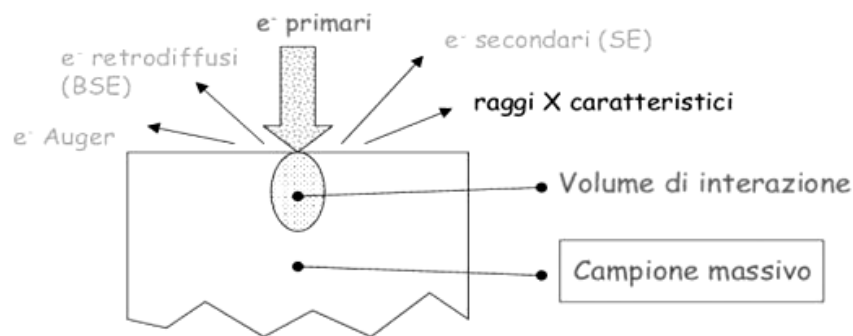


Figura 5.9: rappresentazione dei fenomeni generati dall'interazione elettrone-materia.

È possibile suddividere le interazioni tra il fascio di elettroni primari e gli atomi del campione in due categorie:

- *Urti elastici*: l'elettrone cambia la sua traiettoria (può anche cambiarla di 180°) ma mantiene invariata la sua energia. In questo caso il prodotto dell'interazione elettroni primari-campione è costituito da elettroni retrodiffusi (BSE, acronimo di *back scattered electron*). Più il materiale colpito ha un elevato numero atomico Z, più l'elettrone tende a subire urti elastici che lo fanno rimbalzare indietro. L'immagine al SEM viene fornita in toni di grigio: più sono gli elettroni retrodiffusi dal materiale, più il grigio è chiaro e, quindi, maggiore è il numero atomico Z del materiale. L'intensità dei BSE può, quindi, essere correlata con il numero atomico degli elementi presenti

nel volume del campione che ha interagito con gli elettroni primari e può fornire alcune indicazioni qualitative di composizione elementare.

- *Urti anelastici*: l'elettrone perde parte della sua energia trasferendola al materiale. Uno dei prodotti dell'interazione elettroni primari-campione è costituito da elettroni secondari (SE, acronimo di *secondary electron*). I SE sono gli elettroni di valenza (debolmente legati) di più bassa energia del campione che vengono liberati a causa dell'eccitazione provocata dall'interazione degli elettroni primari (0.5÷30 keV). A differenza dei BSE, i SE non danno informazioni composizionali (non avendo energie caratteristiche) ma forniscono informazioni sulla morfologia del campione.

I SE vengono generati dal fascio di elettroni primari lungo tutto il cammino percorso nel materiale. Essi sono poco energetici (<50 eV) e soltanto quelli generati nello strato più vicino alla superficie (25 nm) del materiale riescono ad uscire e ad essere quindi rivelati. L'intensità dei SE, inoltre, è governata dalla topografia superficiale del campione: il numero di SE rivelati dipende dall'orientazione, dall'inclinazione, dalla geometria superficiale del materiale rispetto al fascio incidente. Una superficie scabra emetterà SE che rifletteranno le asperità superficiali. Quando un fascio di elettroni incide sulla "cima" di un'asperità, un gran numero di SE generati nel volume d'interazione (figura 5.9) si trovano in prossimità della superficie (a distanze ≤ 25 nm) e riescono, quindi, ad emergere dal campione. Viceversa, quando il fascio incide nel fondo di una cavità solo pochissimi dei SE generati nel volume di interazione si troveranno in corrispondenza della superficie, mentre la maggior parte sarà troppo lontana dalla superficie per riuscire a fuggire.

Un'immagine della superficie del campione può, quindi, essere ricostruita misurando l'intensità dei SE in funzione della posizione del fascio primario nel suo movimento di scansione.

La topografia della superficie è anche percepibile con il segnale dei BSE, ma in quest'ultimo caso la risoluzione ($\approx 1 \mu\text{m}$) è inferiore a quella raggiunta con i SE ≈ 10 nm. La diversa risoluzione dell'immagine ottenibile analizzando i BSE o i SE dipende dal fatto che essi provengono da regioni di dimensioni e profondità diverse.

Oltre agli elettroni retrodiffusi (BSE) e secondari (SE), nell'interazione fascio primario-campione possono essere prodotti anche elettroni Auger e radiazione X caratteristica. L'accoppiamento al microscopio elettronico a scansione di sistemi di microanalisi che

analizzano i raggi X caratteristici emessi dal campione permette tutta una serie di indagini, sia qualitative che quantitative, circa la composizione elementare in materiali composti.

I due tipi di spettrometri utilizzati per l'analisi dei raggi X sono a dispersione di lunghezza d'onda (*wavelength dispersive X ray spectroscopy*, WDS) e quello a dispersione di energia (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDS).

Le analisi SEM sono state eseguite in collaborazione con il CNR-ICIS di Padova, impiegando uno strumento FEI Quanta 200 FEG ESEM con un emettitore a effetto di campo che in condizioni di alto vuoto è in grado di imprimere un'accelerazione agli elettroni del fascio da 5 a 30 keV. Inoltre, lo strumento è dotato di un rivelatore EDS (EDAX Genesis Energy-Dispersive X ray Spectrometer).

5.8 SIMS - Spettrometria di massa ad ioni secondari

Il SIMS è una tecnica di analisi superficiale che consente la determinazione di elementi presenti in matrici solide fino a valori di concentrazione di parti per milione (ppm) in atomi. Essa può essere applicata alla rivelazione di tutti gli elementi della tavola periodica, purché il loro tempo di vita sia superiore alla decina di millisecondi. L'elevata sensibilità si spiega con l'assenza di segnale di fondo intrinseco, cioè con l'elevato rapporto segnale-rumore.

Nella spettrometria di massa di ioni secondari, il campione, generalmente un solido, è posto sotto vuoto e bombardato da un fascio ionico focalizzato, di energia compresa tra 0.1 e 20 keV. Gli ioni primari possono essere Ar^+ , Cs^+ , N_2^+ , O_2^+ , O^- . Il risultato finale dell'interazione è l'emissione di particelle dalla regione superficiale (figura 5.10). Una certa frazione (< 1%) di queste particelle è sotto forma di ioni (ioni secondari), che quindi può essere separata da un analizzatore di massa in base al rapporto massa su carica e rivelata (un esempio di spettro di massa di ioni positivi secondari è riportato in figura 5.11).

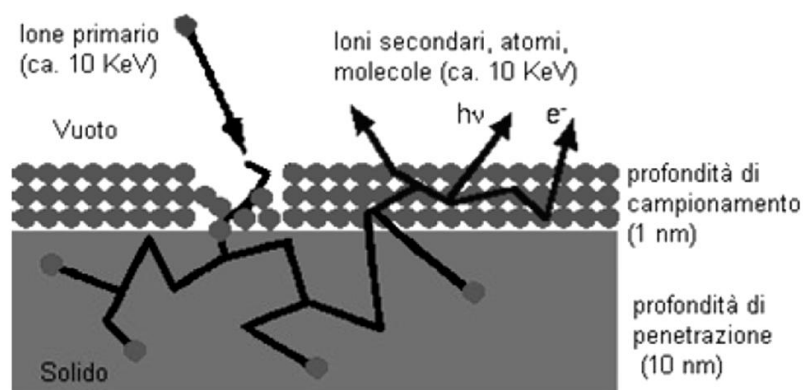


Figura 5.10: schema del processo di bombardamento.

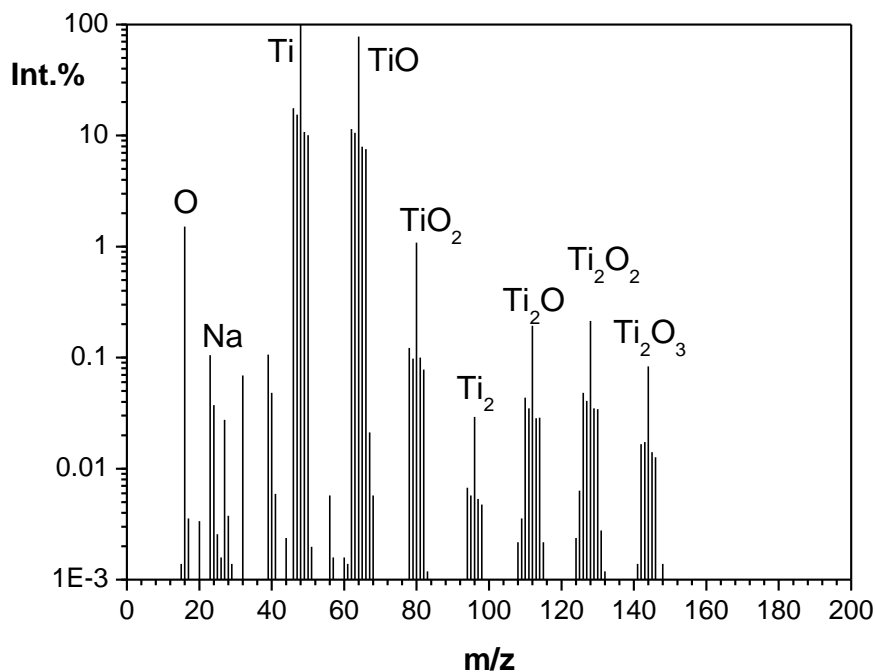


Figura 5.11: spettro SIMS relativo alle specie cationiche di un film di ossido di titanio spesso 180 nm depositato su silicio (1 0 0).

La versatilità della tecnica SIMS è dovuta principalmente alla combinazione tra l'alta sensibilità e la buona risoluzione topografica, sia in profondità sia lateralmente, che può arrivare in alcuni strumenti ad essere nanometrica.

La tecnica SIMS consente analisi superficiali e in profondità; data la sua elevata sensibilità trova applicazione nello studio di materiali isolanti e conduttori e quindi è utilizzata in elettronica, in metallurgia, nello studio dei materiali ceramici, ecc. ecc.

La metodologia SIMS consente l'analisi in continuo della parte erosa del campione e non del campione rimasto in seguito all'erosione.

Nello studio qui riportato, presso lo IENI del CNR di Padova, sono state analizzate, dei campioni riportati in tabella 4.3, sia le regioni superficiali sia la distribuzione delle specie in profondità utilizzando un SIMS quasi-statico (densità di corrente di $8 \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$). Un fascio ionico primario monocromatico di ioni O_2^+ (6 keV) è generato in un cannone ionico duoplasmatron a filtro di massa (VG Fisons, Mod. DP50B) collimato a 50 μm . Gli ioni primari, focalizzati da una serie di lenti, bombardano la superficie provocando l'emissione di particelle e la loro ionizzazione. Gli ioni secondari, aventi un'energia compresa tra 50 e 100 eV, sono focalizzati nell'analizzatore a quadrupolo (Mod. EQS1000, Hiden, UK, intervallo di massa 1-512 uma), con un settore elettrostatico a 45° come filtro di energia. All'interno dello

strumento il vuoto è intorno a 10^{-8} Pa, sia per garantire una bassa probabilità di collisione degli ioni primari e secondari con le particelle di gas residuo, sia per evitare eventuali contaminazioni della superficie del campione durante l'erosione. Queste condizioni di vuoto sono consentite dall'uso di pompe rotative turbomolecolari.

Per aumentare la risoluzione in profondità eliminando gli effetti di bordo del cratere, è stato usato un gate elettronico che permette di campionare solo gli ioni secondari emessi dalla zona centrale del cratere (10-30% dell'area erosa). La rivelazione degli ioni avviene focalizzando il fascio su un fotomoltiplicatore. In questo modo il fascio ionico è convertito in un segnale elettrico successivamente elaborato da un microprocessore. Il potenziale delle lenti e dell'analizzatore di energia, le unità di controllo elettronico del quadrupolo e il sistema di rivelazione sono controllati attraverso un'interfaccia Hiden HAL IV.

Negli spettri di massa, l'identificazione dei picchi è stata condotta utilizzando un programma di deconvoluzione per la risoluzione di spettri di massa inorganici, dove l'attribuzione dei segnali avviene sulla base della distribuzione isotopica delle specie.

5.9 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica basata sull'effetto Raman, ovvero sulla diffusione anelastica di fotoni da parte della materia.

In genere, un fascio di luce che incide su un campione lo attraversa senza subire modifiche o viene assorbito (a seconda della lunghezza d'onda della luce e della natura del campione). Una piccola parte del fascio incidente (solitamente meno dell'1%) viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza (*effetto Rayleigh*). Una percentuale di luce ancora minore (meno di 1 ppm) subisce diffusione anelastica (*effetto Raman*): viene cioè diffusa con una frequenza più alta o più bassa di quella originaria.

La differenza di energia tra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticamente corrisponde ai livelli energetici vibrazionali della molecola diffondente: l'analisi dello spostamento delle righe spettrali dovuto ad effetto Raman può dunque fornire informazioni sulla composizione chimica, la struttura molecolare, le interazioni intermolecolari del campione.

La spettroscopia Raman utilizza tipicamente una luce laser nel campo visibile, del vicino infrarosso o nel vicino ultravioletto. In questo modo è possibile eccitare i livelli energetici vibrazionali di campioni allo stato solido secondo regola di selezione $\Delta v = \pm 1$ (con v numero

quantico vibrazionale); sono presenti nello spettro Raman picchi overtone per $\Delta v = \pm 2, 3, \dots$ ma, ovviamente, risultano essere d'intensità molto inferiore.

La spettroscopia Raman è una spettroscopia di *scattering* dove si fa incidere sul campione la radiazione elettromagnetica monocromatica di intensità e frequenza nota e viene misurata la radiazione diffusa tramite un rivelatore posto a 90° rispetto al cammino ottico lungo il campione. La radiazione può essere diffusa in tre modi: *Stokes*, *anti-Stokes* e *Rayleigh* (figura 5.12).

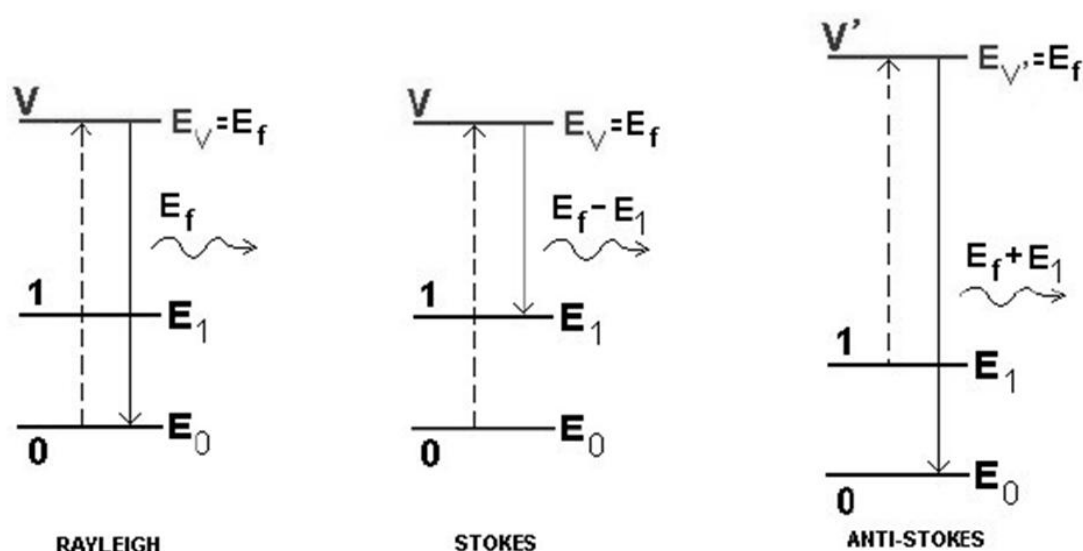


Figura 5.12: processi di diffusione della luce impiegati per le analisi di spettroscopia Raman.

La radiazione *Stokes* possiede energia minore rispetto alla radiazione originaria incidente, visto che una parte di tale energia è utilizzata per promuovere una transizione a un livello superiore. La radiazione *anti-Stokes* riceve, invece, un contributo energetico dallo stato eccitato quando passa a un livello inferiore, per cui è caratterizzata da maggiore energia. La radiazione *Rayleigh* risulta invece da *scattering* elastico e possiede la stessa energia della radiazione incidente.

La condizione necessaria affinché si verifichi l'interazione con la radiazione elettromagnetica è che la molecola sia anisotropicamente polarizzabile ed è necessario applicare la teoria dei gruppi per comprendere quando essa sia o non sia Raman attiva.

Sono stati impiegati due strumenti diversi per l'attività sperimentale riportata in questa tesi: il primo, utilizzato nel caso dei *nanohorn* di carbonio (capitolo 4), è presente presso il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova (Renishaw InVia microRaman con

un laser He-ne), mentre il secondo, impiegato per l'analisi dell'ossido di titanio (capitoli 3 e 4), è presso la *Piezotech Japan Ltd, spinoff* del *Research Institute for Nanoscience* con sede a Kyoto, Giappone (T-64000, ISA Jobin-Yvon/Horiba Group, Tokyo, Japan con un laser ad Ar).

5.10 TEM – microscopio elettronico a trasmissione

In un TEM (*transmission electron microscope* - microscopio elettronico a trasmissione), il fascio elettronico attraversa completamente il campione in analisi. Quest'ultimo, perciò, deve possedere uno spessore estremamente ridotto, fino ad un massimo di circa 500 nm. Il potere di risoluzione è di circa 0,2 nm, cioè circa 500.000 volte maggiore di quello dell'occhio umano. Questo tipo di microscopio è fornito, lungo l'asse elettro-ottico, di complessi sistemi di "lenti" magnetiche necessarie a pilotare il fascio di elettroni e permettere l'ingrandimento dell'immagine (figura 5.13). Il campione viene posto su di un piccolo dischetto in rame o nichel (del diametro di pochi millimetri), di solito a rete, in modo che la sezione possa essere osservata tra le sue maglie.

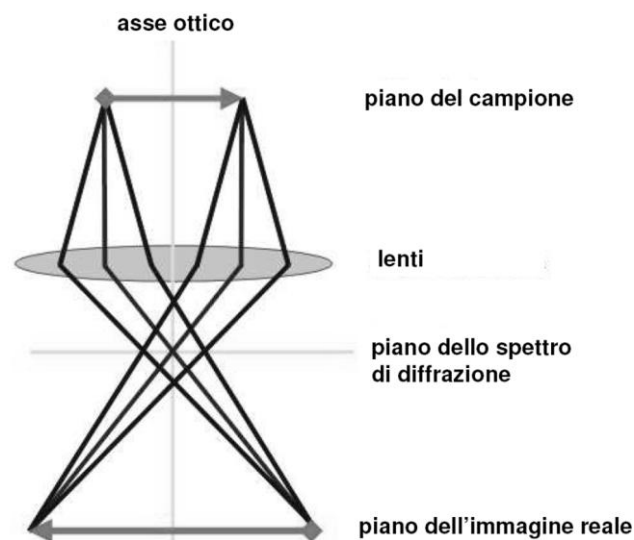


Figura 5.13: schema di funzionamento di un TEM.

Esistono diverse modalità di raccolta dell'immagine TEM: in campo chiaro (*bright field*), in campo scuro (*dark field*) ed in alta risoluzione (HRTEM).

In modalità di campo chiaro (figura 5.14), l'apertura è posta sul piano di diffrazione e l'obiettivo permette unicamente il passaggio al rivelatore del fascio diretto. L'immagine è, quindi, formata dall'"indebolimento" del fascio diretto dovuto al fenomeno di diffrazione

elettronica da parte del campione. In questa maniera è possibile mettere in risalto la presenza di atomi più pesanti oppure zone di maggior spessore o densità del campione.

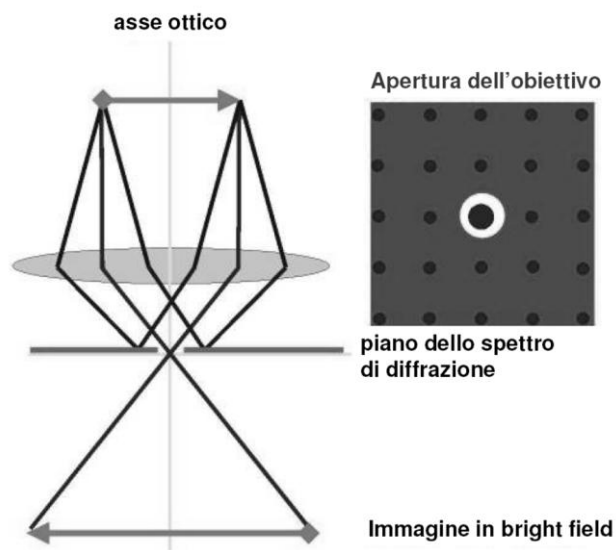


Figura 5.14: schema di funzionamento di un TEM in modalità di campo chiaro (*bright field*).

In modalità di campo scuro (figura 5.15), la trasmissione del fascio diretto viene bloccata, mentre viene permesso il passaggio di uno o più raggi diffratti. In questo modo è possibile mettere in risalto difetti planari, *stacking fault* o dimensioni delle particelle.

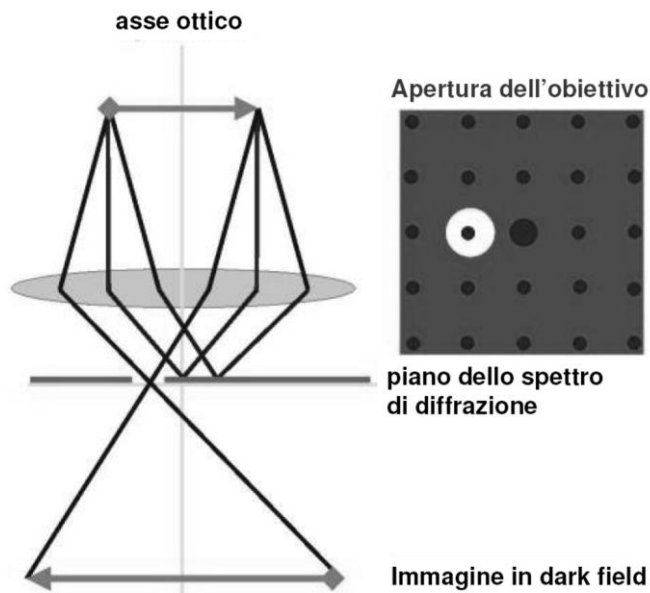


Figura 5.15: schema di funzionamento di un TEM in modalità di campo scuro (*dark field*).

In modalità di alta risoluzione (HRTEM, figura 5.16), si mantiene un'apertura dell'obiettivo più larga, rispetto alle modalità precedentemente descritte, includendo anche il fascio diretto di elettroni. L'immagine è formata dall'interferenza dei raggi diffratti con quello diretto (contrasto di fase). In questo modo è possibile arrivare ad una risoluzione tale da poter distinguere la struttura cristallina del campione in analisi.

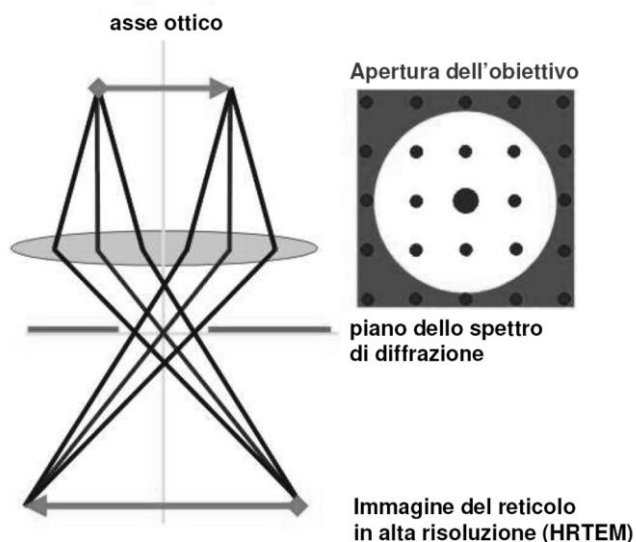


Figura 5.16: schema di funzionamento di un TEM in modalità di alta risoluzione (HRTEM).

È possibile, inoltre, sfruttare lo spettro di diffrazione elettronico che si forma nella colonna del TEM (figura 5.13) per l'identificazione delle fasi cristalline del campione, analogamente a quanto è possibile fare tramite diffrazione di raggi X (paragrafo 5.13). Selezionando un'area ben precisa del campione, tramite un'apposita apertura, è possibile ottenere uno spettro leggibile di diffrazione e quindi poter eseguire l'analisi cristallografica. Tale modalità prende il nome di SAED (selected area electron diffraction) ed è fondamentale per l'analisi di campioni policristallini.

Le analisi TEM sono state eseguite con uno strumento Jeol JEM 3010 presente presso il Dipartimento di Chimica dell'Università Ca' Foscari di Venezia.

5.11 TGA/DSC – Termogravimetria

La termogravimetria è una metodica di analisi nella quale si esegue, in atmosfera controllata, la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo, mentre in

ordinata la variazione di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

Generalmente le bilance disponibili per tali strumentazioni hanno un intervallo operativo compreso tra 5÷20 mg, anche se per esigenze specifiche ci sono bilance che arrivano fino a 100 g. Nella termobilancia il campione è posto nel forno, mentre il resto è isolato termicamente. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va a interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite un sistema di elaborazione.

Il forno opera solitamente in un intervallo compreso tra temperatura ambiente e 1500 °C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200 °C al minuto.

I gas più impiegati sono azoto o argo per testare il materiale in atmosfera inerte e prevenirne l'ossidazione. In altri casi si può anche alimentare ossigeno o aria se si vogliono studiare fenomeni di ossidazione.

Questo tipo di analisi è indirizzato allo studio di fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita di solvente, di cristallizzazione di sostanze polimorfe o di rapporti stechiometrici sui composti idrati. I termogravigrammi forniscono, inoltre, informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole, tanto che possono essere utilizzati per il riconoscimento delle sostanze.

Lo strumento impiegato per l'attività sperimentale è Simultaneous SDT Q600-TA Instruments.

5.12 XPS – Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

La spettroscopia XPS permette di valutare la composizione e gli stati elettronici delle regioni superficiali di un campione, sfruttando lo spettro in energia di elettroni che vengono emessi per effetto fotoelettrico indotto da raggi X.

I fotoni incidenti, di energia compresa tra 200 e 2000 eV, sono in grado di ionizzare gli elettroni che occupano i livelli di energia più profondi degli atomi (figura 5.17).

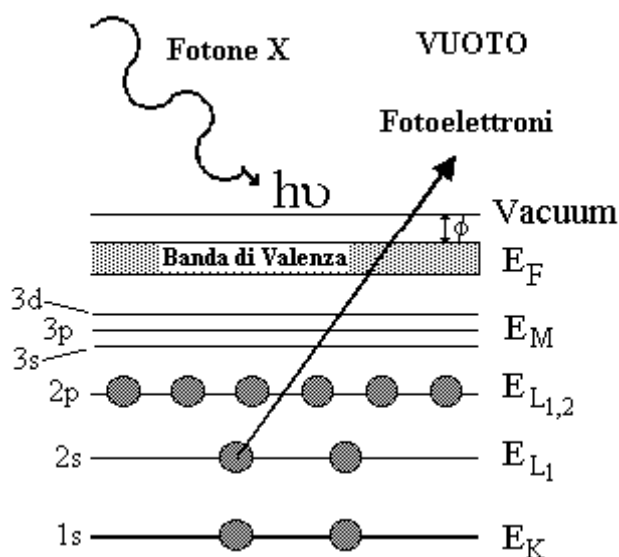


Figura 5.17: processo di ionizzazione elettronica indotta da raggi X.

La radiazione X penetra all'interno del campione per circa un micrometro; tuttavia, gli elettroni che possono essere utili per l'analisi del campione sono solo quelli che non subiscono interazioni anelastiche nel tragitto fino al rivelatore. Il libero cammino medio anelastico di questi elettroni, ovvero la distanza media percorsa da un elettrone nel solido prima di interagire anelasticamente con l'ambiente in cui si muovono, è tipicamente dell'ordine di qualche nanometro e ciò rende la tecnica XPS un'analisi prettamente superficiale.

Più precisamente il cammino libero medio degli elettroni è una funzione della loro energia cinetica, ma risulta abbastanza indipendente dal tipo di materiale in cui essi si muovono (figura 5.18).

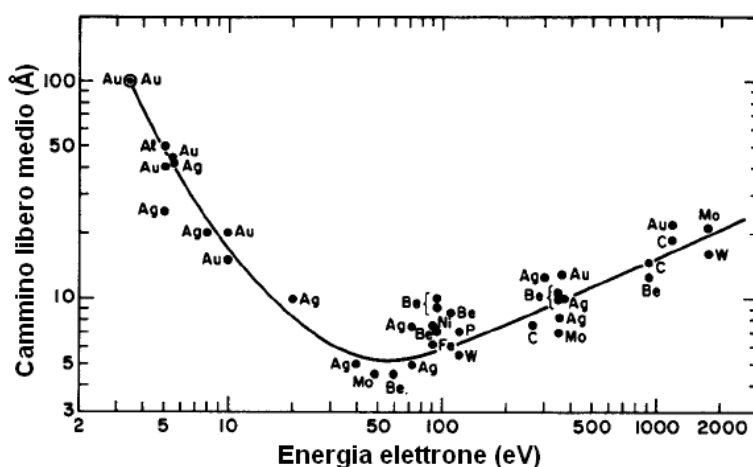


Figura 5.18: curva universale del cammino libero medio degli elettroni in funzione della loro energia; figura adattata da (Feldman and Mayer 1986).

L'energia cinetica dell'elettrone, che non ha subito urti anelastici, che viene rivelata dalla strumentazione è data dall'equazione $E_k = h\nu - E_B + \phi_D$, dove E_B , chiamata energia di legame (Binding Energy), è la differenza di energia tra lo ione positivo e l'atomo neutro, mentre ϕ_D è la funzione lavoro del rivelatore.

Uno spettro XPS è caratterizzato da picchi la cui posizione in energia dipende proprio dall'energia cinetica dell'elettrone. Risalendo alle energie di legame (*Binding Energy*) degli elettroni è possibile identificare lo stato chimico dei diversi elementi del campione, poiché tali energie sono caratteristiche dell'orbitale di un particolare elemento e variano a seconda dell'intorno chimico dell'atomo di provenienza; ciascun picco dello spettro XPS, quindi, viene indicizzato con il simbolo dell'elemento a cui si riferisce, l'orbitale ed il valore di $j = l \pm s$ che contraddistingue i livelli divisi per effetto spin-orbita.

L'intensità dei picchi, invece, rende possibile stimare la concentrazione dell'elemento; è possibile, perciò, eseguire anche un'analisi quantitativa. In particolare, le concentrazioni relative $C_i(\%)$ dei vari elementi contenuti nel campione sono state ottenute dividendo l'area di ogni picco A_j per un opportuno fattore di sensibilità S_j :

$$C_i(\%) = 100 \frac{A_i}{S_i} \left(\sum_j \frac{A_j}{S_j} \right)^{-1}$$

Volendo calcolare il rapporto stechiometrico tra un elemento a ed un elemento b , si ottiene:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{A_a S_b}{A_b S_a}$$

L'effetto complessivo della diffusione anelastica sullo spettro XPS è quello di aumentare il livello di fondo verso il lato a maggiore energia di legame (minore energia cinetica) dei picchi nello spettro originando un tipico andamento a gradino.

Un ulteriore contributo all'analisi XPS è dato dai cosiddetti elettroni Auger. Il fenomeno si verifica quando una lacuna creata per espulsione di un elettrone di un livello profondo, viene colmata da uno proveniente da un livello superiore con emissione di fluorescenza; se tale transizione elettronica produce un'emissione di radiazione abbastanza energetica, allora questa può causare l'eccitazione di un secondo elettrone contenuto in un livello esterno e causarne l'espulsione (figura 5.19).

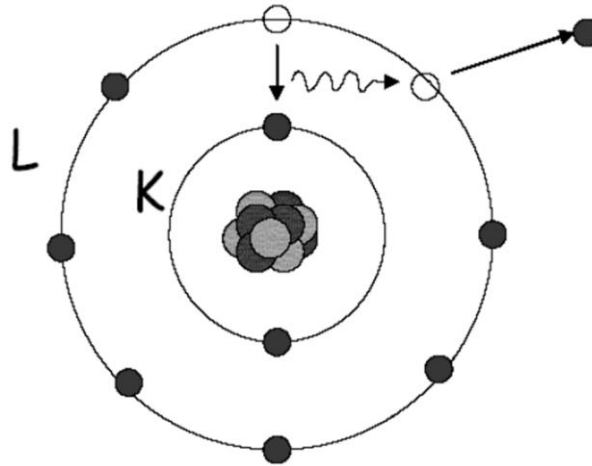


Figura 5.19: schematizzazione del processo di emissione di elettroni Auger.

Si tratta di un fenomeno più probabile per elementi leggeri, poiché le energie di legame elettroniche sono inferiori. L'energia cinetica dell'elettrone Auger è indipendente dall'energia e dalla natura della sorgente; quindi, la variazione della sorgente permette una immediata distinzione fra picchi di fotoelettroni e picchi Auger.

Nell'indagine di strati sottili è di notevole importanza l'analisi delle percentuali atomiche in profondità ed essa viene effettuata tramite rimozione controllata (*sputtering*) degli strati esterni tramite bombardamento ed erosione con un fascio ionico (es. Ar^+).

La tecnica XPS richiede che si operi in condizioni di ultra alto vuoto (UHV, $\approx 10^{-8}$ Pa), sia per evitare interazioni tra fotoelettroni emessi e molecole di gas residuo, sia per prevenire l'accumulo di contaminante sulla superficie del campione durante l'esecuzione dell'analisi.

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro Perkin-Elmer Φ 5600ci, con radiazione monocromatica Al-K_α (1486.6 eV), che lavora a potenza di 350 W. La pressione di lavoro è inferiore a 5×10^{-8} Pa. Lo spettrometro è calibrato per assumere binding energy (BE) del picco $\text{Au}4f_{7/2}$ a 83.9 eV rispetto al livello di Fermi. La deviazione standard per i valori di BE è stimata essere 0.15 eV. L'effetto di caricamento elettrostatico del campione, che influenza i valori di BE, è stato corretto assegnando al picco $\text{C}1s$ del carbonio adventizio il valore 284.6 eV (Seah 1990). Una scansione preliminare (187.85 pass energy, 1 eV/step, 25 ms per step) è stata ottenuta nell'intervallo 0÷1300 eV. Una scansione più precisa (58.7 eV pass energy, 0.05-0.1 eV/step, 100 ms per step) è stata poi eseguita negli intervalli dello spettro dove si osservano i picchi $\text{O}1s$, $\text{C}1s$, $\text{N}1s$, $\text{Ti}2p$.

L'assegnazione dei picchi è stata effettuata tramite valori riportati in letteratura (Moulder, Stickle et al. 1992) e nel data base NIST XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 3.0, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD; <http://srdata.nist.gov/XPS>).

5.13 XRD – Diffrazione di raggi X

La diffrazione di raggi X (XRD acronimo di *X ray diffraction*) è una tecnica molto potente in grado di fornire informazioni riguardo struttura cristallina, parametri reticolari, dimensione dei grani con la relativa orientazione e stress residui.

Secondo il modello di Bragg, nel reticolo cristallino vi sono svariate famiglie di piani, ognuna delle quali può essere interessata dalla "riflessione" delle onde incidenti. Tuttavia, data la natura dell'onda e le caratteristiche di periodicità del reticolo, la riflessione è limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza e il piano in questione.

Le condizioni per cui si genera interferenza costruttiva sono tali per cui la differenza di cammino ottico tra raggio incidente e raggio diffratto (figura 5.20), è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda:

$$|\bar{r}| + |\bar{r}| = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

che consente di derivare la legge di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

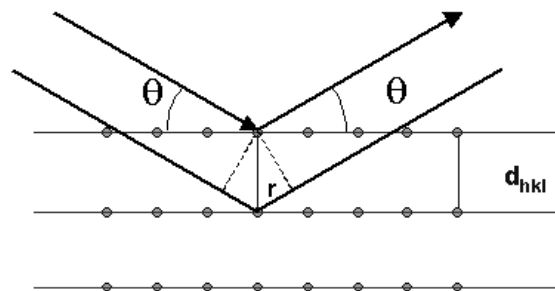


Figura 5.20: riflessioni di raggi X da parte dei piani di un cristallo.

Un diffrattometro è costituito da una sorgente di raggi X, che emette raggi che vanno ad incidere con un angolo θ sul campione. Questo ultimo può essere fatto ruotare così da far variare l'angolo d'incidenza, mentre contemporaneamente il rivelatore compie un angolo 2θ rispetto alla direzione del fascio incidente.

Uno spettro di diffrazione è costituito da picchi, ciascuno dei quali è contraddistinto da una intensità, un'ampiezza ed una posizione in unità di 2θ .

Mediante la diffrazione di raggi X è possibile valutare:

- distanze interplanari, grazie alla legge di Bragg;
- struttura cristallina (cubica, tetragonale, romboedrica, esagonale, ortorombica, monoclinica o triclinica) dalla posizione dei riflessi;
- tipo e distribuzione degli atomi nella cella unitaria, poiché le intensità delle righe dipendono proprio dal numero e dal tipo di centri atomici di riflessione presenti in ogni insieme di piani;
- dimensione dei grani nei materiali policristallini;
- deformazione dei grani, orientazioni preferenziali e stress residui.

Se effettuata ad alta temperatura, l'analisi XRD permette, inoltre, la determinazione dei coefficienti di dilatazione termica lineare (molto importanti nei materiali anisotropi) e le transizioni di fase.

L'identificazione della struttura cristallina, quando essa è nota e ampiamente studiata in letteratura, può essere condotta in modo empirico, tramite il confronto del suo spettro con quelli di composti la cui struttura è nota e raccolta in opportuni archivi di diffrazione quali: *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, *International Center for Diffraction Standards (ICDS)*, e *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

Per osservare picchi netti di diffrazione in un materiale policristallino, i cristalliti devono essere di dimensione sufficiente per cui, nell'intorno del massimo a 2θ , ci sia interferenza distruttiva dei riflessi generati da piani leggermente fuori fase rispetto ai successivi. In presenza di cristalliti di piccole dimensioni, che possiedono pochi piani, le intensità diffratte nelle vicinanze del 2θ non interferiscono in modo completamente distruttivo e questo porta all'allargamento della riflessione e a picchi larghi. Grazie alla formula di *Debye-Scherrer* è possibile calcolarne le dimensioni t (Weber 1994):

$$t = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \sqrt{B_C^2 + B_S^2}}$$

dove B_C e B_S sono le ampiezze a metà altezza in radianti del campione e di uno standard di riferimento. Il valore 0.9 corrisponde ad una approssimazione del fattore di forma per particelle di simmetria sferica (Patterson 1939). Tale approssimazione è ancora accettabile

nel caso della determinazione della dimensione dei cristalliti di un film policristallino, tuttavia non lo è nel caso si abbia a che fare con morfologie del deposito particolarmente asimmetriche, quali ad esempio le strelitzie di ossido di titanio che, ragionevolmente, possiedono cristalliti altrettanto asimmetrici.

L'ampiezza dello standard, che rappresenta l'errore strumentale, è ottenuta dallo spettro di diffrazione eseguito allo stesso angolo su un campione altamente cristallino.

Lo strumento impiegato è un diffrattometro Philips PW 1830 con una geometria Bragg-Brentano. La sorgente di raggi X è Cu-K α (40 kV, 30 mA).

L'errore sulla stima nelle misure effettuate è stato stimato pari a 0.05 gradi. Tuttavia, l'errore sulla stima dei cristalliti dei film sottili di ossido di titanio analizzati è stato empiricamente stimato essere di 5 nm, eseguendo analisi in punti diversi di uno stesso campione.

CAPITOLO 6: conclusioni

Il lavoro svolto nell'arco dei tre anni di attività di ricerca effettuata presso i laboratori dell'Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI) del CNR di Padova, nell'ambito della Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari dell'Università di Padova, è stato focalizzato sullo studio e ottimizzazione di tecniche di deposizione da fase vapore, *physical vapor deposition (PVD)* e *chemical vapor deposition (CVD)*, e sulla caratterizzazione chimico-fisica, morfologica e funzionale di materiali nanostrutturati a base di ossido di titanio per applicazioni fotocatalitiche.

La strumentazione PVD *magnetron sputtering*, presente presso i laboratori IENI, è stata adattata per la deposizione di film di natura ceramica, intervenendo sulla configurazione geometrica e meccanica dell'apparato. In seguito, è stato possibile individuare le condizioni ottimali di sintesi per la deposizione di film sottili di ossido di titanio, efficienti dal punto di vista fotocatalitico, studiando e agendo sui principali parametri di processo: modalità DC o RF, tempo di deposizione, movimentazione e riscaldamento del substrato, distanza *target-substrato*, pressione totale, pressioni parziali dei gas introdotti in camera e potenza trasferita al plasma.

Al fine di incrementare l'efficienza fotocatalitica dei film sottili, sono stati condotti diversi tentativi di sintesi introducendo azoto come drogante dell'ossido di titanio. Tale drogaggio è, infatti, riportato in letteratura (Asahi, Morikawa et al. 2001; Kitano, Funatsu et al. 2006; Asahi and Morikawa 2007) come il metodo più idoneo per ridurre l'*energy gap* efficace del materiale, permettendo contemporaneamente l'assorbimento di una frazione più ampia dello spettro solare ed il mantenimento della stabilità fotochimica.

Lo studio del processo di deposizione su vari tipi di substrati piani (vetro, ITO, silice pura), l'identificazione dei parametri di processo ottimali e la conoscenza acquisita del comportamento di tali sistemi ha permesso, infine, lo sviluppo e la progettazione di nuovi materiali più efficienti dal punto di vista fotocatalitico.

In particolare, sono stati realizzati nanocompositi ibridi impiegando *Single Wall Carbon Nanohorn* (SWCNH) come substrati per le deposizioni PVD *magnetron sputtering* e *metal-organic CVD (MOCVD)* di ossido di titanio. L'incremento ottenuto dell'efficienza fotocatalitica dell'ossido di titanio nel materiale ibrido SWCNH/TiO₂ è giustificato dalla morfologia mesoporosa ad elevata area superficiale di questi aggregati (superiore a 300 m²

g^{-1}) e dalla formazione dell'eterogiunzione con l'ossido, che può ridurre sensibilmente la ricombinazione elettrone-lacuna e incrementare, perciò, l'efficienza globale del processo fotocatalitico (Cioffi, Campidelli et al. 2007; Petsalakis, Pagona et al. 2007). In quest'ambito, un importante risultato conseguito riguarda l'ottenimento, tramite *magnetron sputtering*, di una nuova singolare morfologia nanostrutturata dell'ossido di titanio, chiamata "*strelitzia-like titanium oxide*" ("strelitzia di ossido di titanio"), che viene indotta, in particolari condizioni, proprio dalla singolare morfologia dei SWCNH impiegati come substrati (Battiston, Bolzan et al. 2009).

La successiva attività sperimentale è stata, quindi, indirizzata alla comprensione e all'ottimizzazione dei meccanismi di nucleazione e crescita di queste innovative strutture nanocomposite ibride SWCNH/TiO₂. A questo proposito, in collaborazione con l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici del CNR di Padova, è stato eseguito un approfondito studio sull'influenza del metodo di deposizione utilizzato su nucleazione e crescita dell'ossido di titanio sui SWCNH, permettendo di arrivare a comprendere come combinare sinergicamente le due differenti tecniche di deposizione, *magnetron sputtering* e MOCVD, per ottimizzare il processo nucleazione delle strutture a strelitzia, riuscendo a sfruttare ogni singolo aggregato di SWCNH impiegato. Tale risultato ha permesso, quindi, una più approfondita caratterizzazione di tipo strutturale e funzionale dimostrando, infine, come tali nuove strutture siano fotocataliticamente più efficienti nella degradazione del fenolo rispetto a tutti gli altri tipi di campioni con cui sono state comparate. L'aumento di fotoattività di questo tipo di campioni è, presumibilmente, da attribuire all'alta area superficiale della loro particolare morfologia, che possiede spigoli nanodimensionati (50 nm), alla loro elevata nanostrutturazione (con cristalliti di dimensioni inferiori ai 10 nm) e alla contemporanea presenza delle giunzioni tra *nanohorn* e ossido di titanio e tra le fasi anatasio e rutilo dell'ossido di titanio.

Le caratteristiche e le funzionalità evidenziate finora fanno di questo nuovo nanocomposito ibrido un materiale potenzialmente molto interessante per l'impiego in settori quali la fotodegradazione di composti organici in soluzioni acquose o in quello dei dispositivi per la conversione fotoelettrochimica dell'energia solare come, per esempio, le celle di Grätzel (Grätzel 2001).

Appendice: articoli pubblicati

In quest'appendice sono raccolti gli articoli pubblicati durante l'attività di ricerca svolta nell'ambito della Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari.

Oltre agli articoli già pubblicati, che sono stati inseriti integralmente nelle prossime pagine, si riportano i titoli relativi ad altri due lavori che, al momento, sono in fase di revisione da parte di referee internazionali:

- Battiston S., Bolzan M., Fiameni S., Gerbasi R., Meneghetti M., Miorin E., Mortalò C. and Pagura C. (2009). "Single wall carbon nanohorns coated with anatase titanium oxide". *Carbon*, 47 (5): 1321–1326 (allegato L3).
- Bobbo S., Fedele L., Fabrizio M., Barison S., Battiston S. Pagura C. (2009). "Influence of nanoparticles dispersion in POE oils on lubricity and R134a solubility". *3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants*, Boulder, CO: Paper No. 176 (allegato L4).
- Battiston S., Bolzan M., Fabrizio M., Gerbasi R., Guerriero P., Miorin E., Mortalò C., Pagura C. and Visentin F. (2009). "TiO₂ Strelitzia-like Hybrid Nanocomposites Obtained by a Synergic Combination of Vapor Techniques". *ECS Transactions* 25 (8): 821-828 (allegato L5).
- Battiston S., Minella M., Gerbasi R., Visentin F., Guerriero P., Leto A., Pezzotti G., Miorin E., Fabrizio F., Pagura C. "Growth of titanium oxide nanopetals induced by single wall carbon nanohorns". Inviato per pubblicazione a *Carbon* (Elsevier).
- Battiston S., Leto A., Minella M., Gerbasi R., Miorin E., Fabrizio M., Daolio S., Tondello E., Pezzotti G. "Cathodoluminescence evaluation of oxygen vacancy population in titania thin films for photocatalytic applications". Inviato per pubblicazione a *The Journal of Physical Chemistry A* (ACS).

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Single wall carbon nanohorns coated with anatase titanium oxide

S. Battiston^{a,c}, M. Bolzan^b, S. Fiameni^a, R. Gerbasi^b, M. Meneghetti^c,
E. Miorin^a, C. Mortalò^a, C. Pagura^{a,*}

^aCNR Istituto per l'Energetica e le Interfasi, C.so Stati Uniti, 4, 35127 Padova, Italy

^bCNR Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, C.so Stati Uniti, 4, 35127 Padova, Italy

^cDipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova, via Marzolo, 1, 35131 Padova, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 October 2008

Accepted 12 January 2009

Available online 18 January 2009

ABSTRACT

Single wall carbon nanohorns (SWCNHs) were coated with anatase titanium oxide thin films by metal-organic chemical vapour deposition with titanium tetraisopropoxide $Ti(OiPr)_4$ as the precursor. The pristine SWCNHs and the new hybrid material SWCNHs/ TiO_2 were characterized by transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric thermal analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry, showing that the deposition process does not alter the typical structures of the SWCNHs. Finally, it is shown how the hydrophilic properties of the titanium oxide coating allowed a stable dispersion of SWCNHs/ TiO_2 in water, opening new perspectives for water based nanofluids, biological sensing or drug delivery systems.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Materials based on anatase titanium oxide have been widely studied in many scientific and technological fields. Their photo-electrochemical properties are of great interest for possible applications in the conversion of solar energy into electricity [1], hydrogen production by water splitting [2], and the photo-degradation of bio-organic and inorganic pollutants [3–5].

Extensive research has been reported regarding hybrid materials based on the deposition of titania on mesoporous carbon supports, with the aim of increasing the active surface area, thereby maintaining a high mass transfer of the reacting species. Particularly interesting is the pioneering work of Matsumoto et al., focused on the coating of active carbon fibres with titanium oxide via the hydrolysis of $TiCl_4$ [6], and of Jiatianu et al. on the deposition of titania thin films and nanoparticles onto multi-wall carbon nanotubes via the sol-

gel method and hydrothermal hydrolysis [7]. A recent work [8] concerning anatase nanocrystalline titanium oxide coating of highly ordered single wall carbon nanotube bundle arrays via metal-organic chemical vapour deposition (MOCVD) demonstrated the versatility of this widely used and inexpensive technique.

With the aim of exploiting the synergy of titania and carbon nanostructure properties, the present paper reports the successful coating of single wall carbon nanohorns (SWCNHs) with anatase using the MOCVD technique.

In fact, SWCNHs are currently the most interesting nanostructures belonging to the thriving carbon nanotube family [9]. Not yet commercially available, SWCNHs can be produced in laboratory-scale quantities without metallic catalysts (a key feature since metals are very difficult to remove from the nanostructures) and with high purity starting from graphite by laser ablation/vaporization processes or by arc discharge techniques [10,11]. For relevant amounts, the only

* Corresponding author. Fax: +39 0498295878.

E-mail address: c.pagura@ieni.cnr.it (C. Pagura).

0008-6223/\$ - see front matter © 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

doi:10.1016/j.carbon.2009.01.016

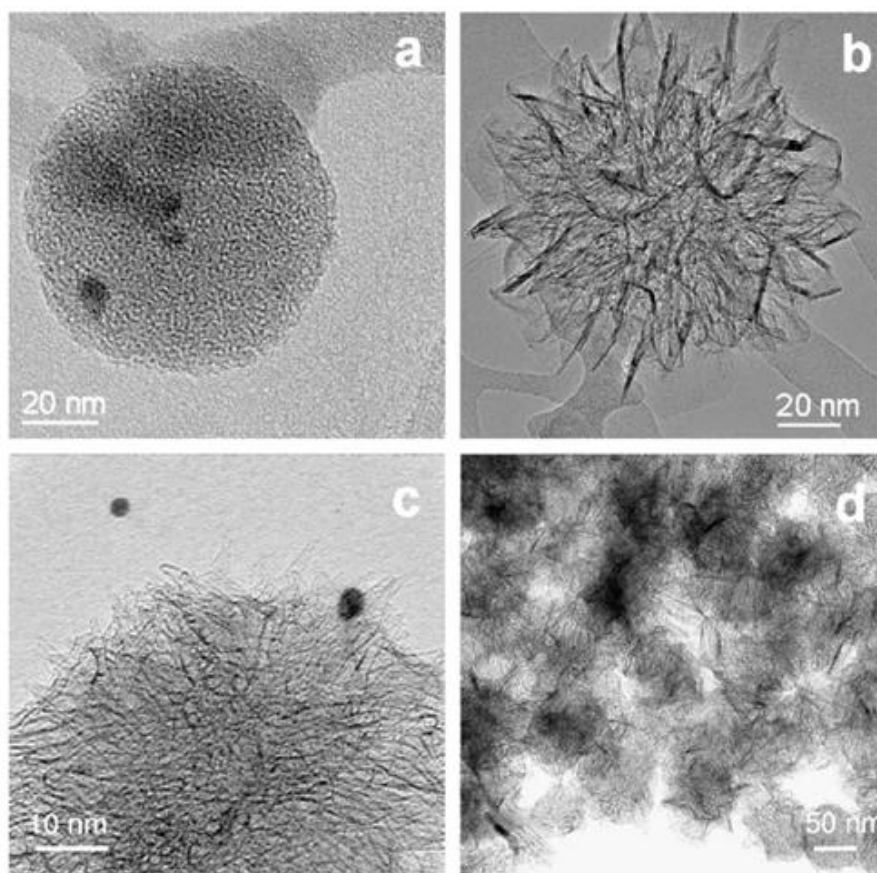


Fig. 1 – TEM images of carbon nanohorn particles in the untreated SWCNHs produced in an Ar atmosphere: both bud-like (a), petal-dahlia-like (b) and dahlia-like (c) structures are present. Image (d) shows a large number of petal-dahlia-like and dahlia-like SWCNHs in the sample.

known industrial-scale process uses an advanced graphite vaporization method, consisting of spotting a powerful CO₂ laser on a rotating cylindrical rod [12].

By virtue of their structure, SWCNHs could be particularly good candidates as mesoporous substrates because of their large surface area, which the literature reports to range from 300 to over 1000 m²/g, in the case of oxidizing treatments [13]. Furthermore, as presented in recent papers [14,15], SWCNHs play a role as electron-acceptors in hybrid systems; therefore, this effect in SWCNHs/TiO₂ hybrid materials could sensitively reduce the electron-hole recombination process, and consequently, increase the photocatalytic efficiency of anatase.

Moreover, a very important property in view of the potential use in biomedical applications, such as drug delivery, arises from the metal-free structure of nanohorns that makes their cytotoxicity negligible, as has been widely confirmed by experiments on mice and rats [16,17]. On the other hand, important applications of carbon nanostructures in medical fields, such as biological sensing or drug delivery systems [18,19], are hampered by the inherent hydrophobic nature of SWCNHs and the consequent difficulties in dispersing them in water solutions [20]. This paper shows that the TiO₂ coating of SWCNHs, even if not complete, results in sufficient hydro-

philicity for the stable dispersion of SWCNHs in water, opening interesting opportunities for practical applications in this medium, e.g. in a water based nanofluids [21,22].

2. Experimental

The SWCNHs used in this work were produced and provided by Carbonium Srl¹.

The MOCVD precursor, utilized for depositing the titanium oxide coating on the carbon nanohorns, was titanium tetraisopropoxide Ti(OⁱPr)₄, purchased from Aldrich® and used as received.

The deposition was carried out at 400 °C in a horizontal hot wall reactor, equipped with a Pyrex pipe (inner diameter 4.8, 31 cm length). One hundred milligrams of fluffy black/grey SWCNH powder was placed in an aluminum foil boat seated in the middle of the reactor pipe. The precursor was evaporated at 50 °C in a thermostatic bath and carried into the reactor by 60 sccm of nitrogen gas flow. The reactor was operated under vacuum at 100 Pa. A relatively short deposition time of 20 min was chosen on the basis of previous experiences with titania deposition on a flat glass substrate, but with the aim of limiting the complete coverage (clogging) of

¹ Carbonium Srl, Padova – Italy – www.carbonium.it – info@carbonium.it.

the graphitic structures in view of their further functionalizations.

A thorough characterization of coated and uncoated SWCNHs was performed by transmission electron microscopy (TEM) (JEOL JEM 3010 for high resolution and FEI Tecnai at 100 keV for lower resolution images), X-ray diffraction (XRD) (Philips PW 1830 diffractometer) with a Bragg-Brentano geometry, employing a Cu K α source (40 kV, 30 mA) and by Raman spectroscopy (Renishaw InVia microRaman equipped with a He-Ne exciting laser). Moreover, the samples were also tested by thermogravimetric analyses (TGA) (Simultaneous SDT Q600-TA Instruments), carried out on 2–3 mg of powder which was placed in the crucible and heated in air (flow = 100 ml/min) from 30 to 900 °C at 5 °C/min. The derivative TGA curves were deconvoluted into gaussian curves, so that the contribution of each peak could be evaluated and assigned to different structures. Qualitative compositional analyses of the TGA residue of coated nanohorns were conducted by a quadrupole based inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) (Thermo Elemental X7 Series) equipped with the PlasmaLab software package. For the above analyses, the sample was mineralized with H₂SO₄/HNO₃ acid solution in a microwave digestion apparatus (Milestone, Ethos D). Finally, to ascertain the tendency to form a stable disper-

sion in water, 1 mg of coated nanohorns and 1 mg of uncoated nanohorns were introduced into 4 ml of deionised water (resistivity 18 M Ω cm), at room temperature and gently sonicated at 40 W for 10 min by an ultrasonic bath (Sintec Srl, 22 kHz).

3. Results and discussion

TEM images of the SWCNH aggregates before and after anatase titanium oxide deposition are reported respectively in Fig. 1 and in Fig. 2. They both show the typical nanohorn assemblies: bud-like, petal-dahlia-like and dahlia-like. The average dimensions of aggregate structures were observed to be about 80 nm for the bud-like form and 120 nm for the dahlia-like form, in compliance with the findings of other authors [9,10,12,23,24].

It is worth noting that the typical bud-like (Fig. 2a–d) and dahlia-like (Fig. 2c) nanohorn structures were not altered during the deposition process.

Due to the short deposition time (20 min), the nanohorns were not homogeneously covered by titanium oxide, as clearly seen in the dark field image reported in Fig. 2d. This leaves open the possibility for a synergistic use of titanium oxide and carbon nanostructures in water based nanofluids or fur-

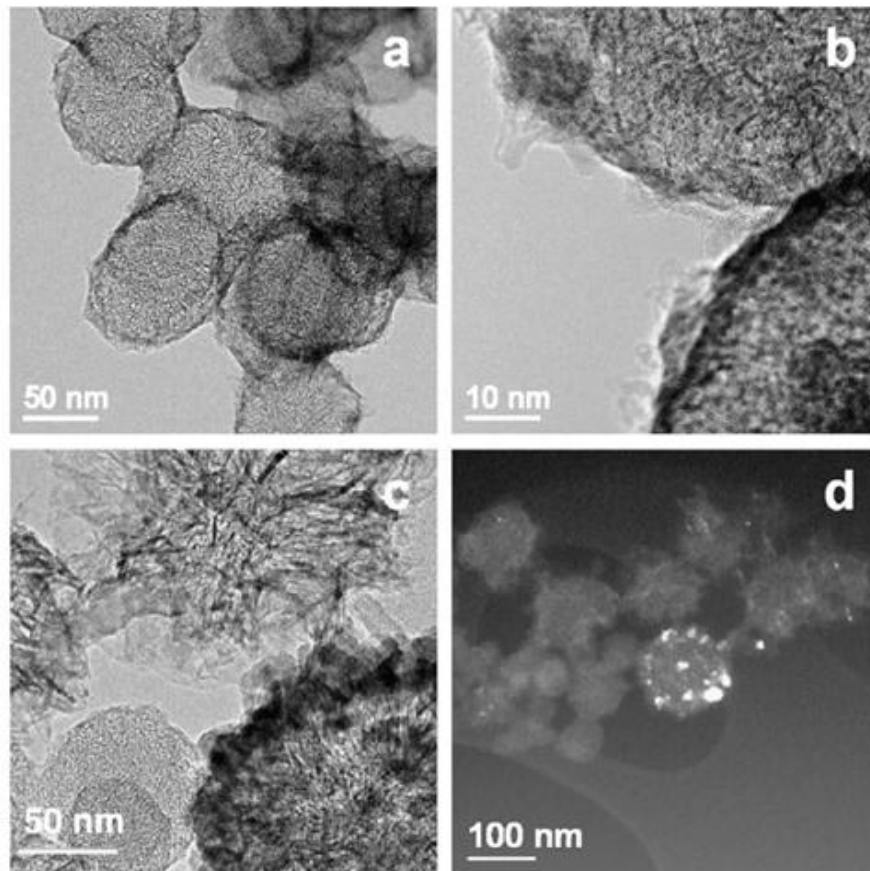


Fig. 2 – TEM images of nanohorns coated with anatase titanium oxide. Image (a) and (b) depict the bud-like structure; image (c) shows the dahlia structure, while (d) is a dark field image, where the thicker zones of the titanium oxide film are evidenced by brighter spots.

ther SWCNH functionalizations, e.g., a covalent linking of photoactive molecules to carbon atoms for photon harvesting.

The XRD analyses revealed the anatase crystallographic structure of the titanium oxide coating and the crystallite size, that was evaluated to be about 20 nm through the Scherrer formula, are in good agreement with the TEM images (Fig. 2).

XRD spectra of the nanohorns collected before and after the titanium oxide deposition are both reported in Fig. 3. The pristine SWCNH spectrum shows several peaks typical of graphitic structures: at 25.8° and 26.4° there are the reflections of graphite (002) with two different crystallite sizes, and between 42° and 44° there are the broad peaks of graphite (100) and (101), respectively [25]. After the titanium oxide deposition, the peaks of the anatase titanium oxide phase were well defined in addition to those related to carbon nanohorns.

The Raman spectra of nanohorns before and after anatase titanium oxide deposition are reported in Fig. 4 and show typical bands observed for SWCNHs [24]. A D band can be observed at 1314 cm^{-1} , related to defects of the graphite structure, and the G band can be observed at 1594 cm^{-1} , which is characteristic of the graphitic structures. The G' band (first overtone of the D band) is also observable at 2620 cm^{-1} . The spectrum of the coated SWCNHs (dash line Fig. 4) shows a D band with an increased intensity with respect to the G band, indicating a slight augment of defects on their structure. An intensity rise of the G' band can also be observed, although it is not dependent on the defect density. The presence of anatase titanium dioxide cannot be observed at 640 , 519 and 400 cm^{-1} , because of the resonance character of the SWCNH Raman spectrum.

In this case, TGA is a very efficient tool for determining the overall quality of the material, providing information on the various carbon structures in the sample due to differences in their decomposition temperatures. The solid lines in Fig. 5 represent the typical TGA and derivative TGA curve of an uncoated sample, while the dash lines are referred to SWCNHs/TiO₂ hybrid material. In agreement with the literature [23,26,27], in the derivative TGA profiles, several peaks

are clearly observable: the peak at $T < 400^\circ\text{C}$ could be ascribed to amorphous carbon, followed by peaks centred around 560°C that are related to SWCNHs, and those ($T \geq 600^\circ\text{C}$) attributable to residual graphitic structures [23]. TGA gave a quantitative estimation of different carbon structures by the deconvolution of the TGA derivative curve in the examined sample. In particular, the calculation concerning the pristine nanohorns, estimated the amorphous carbon fraction to be around 13%, while nanohorns represent 82% of the total carbon structures. Other graphitic carbon structures, which decomposed at the highest temperatures, were accounted for $\approx 2\%$. The TGA curve for the pristine nanohorns showed quite a low residual weight (around 4%) which was compatible with the purity of the isostatic graphite used for the SWCNH synthesis.

The main peak of the derivative TGA curve referred to the coated nanohorns was overlapped to that of the uncoated ones. This definitively ascertains that nanohorn structure remains unchanged after the deposition process and also lower peaks related to other graphitic structures and to amorphous carbon were still present.

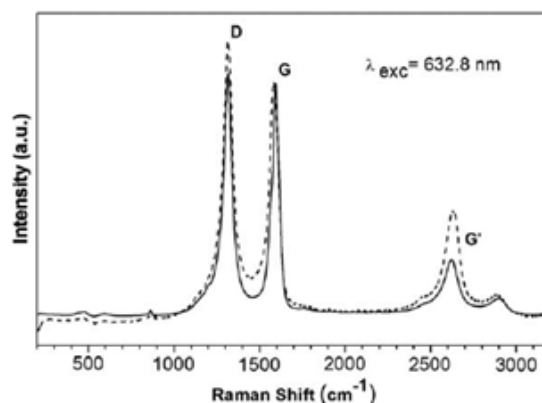


Fig. 4 – Raman spectra of SWCNHs, provided by Carbonium Srl, before (solid line) and after (dash line) anatase titanium oxide deposition.

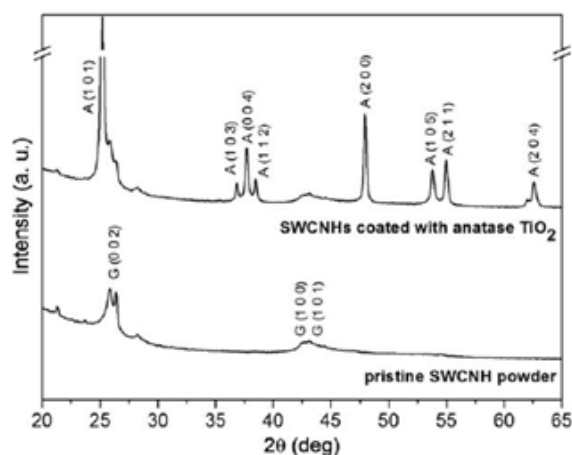


Fig. 3 – XRD spectra of the pristine SWCNHs and the SWCNHs/TiO₂ composite. (G: graphite; A: anatase titanium oxide).

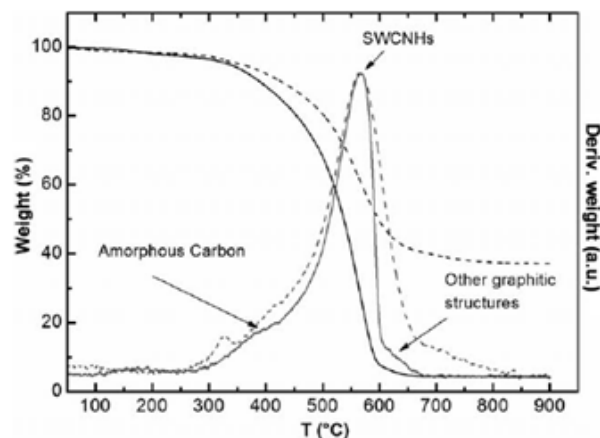


Fig. 5 – TGA (black line) and Derivative TGA (grey line) curves of SWCNHs before (solid line) and after (dash line) titanium oxide deposition process.

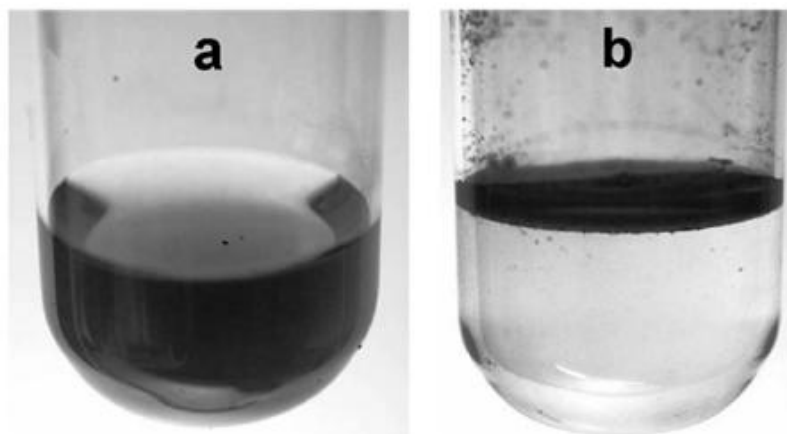


Fig. 6 – Images of the water dispersion of SWCNHs with (a) and without (b) titanium oxide coating.

The total residual weight of coated sample is estimated around 37%, mainly ascribed to titanium oxide coating (33%).

Indeed, qualitative ICP-MS compositional analyses, carried out on the TGA residue of the coated sample, revealed the only presence of titanium as the main element, and traces of Cu, Ni, Fe and Zn, which are typical impurities of isostatic graphite.

The verification of SWCNH/TiO₂ hydrophilic behaviour, induced by titania, was obtained by introducing 1 mg of the material into 4 ml deionized water. Fig. 6a shows the consequent effect of the dispersion in water, after a gentle sonication (10 min at 40 W). Its stability was ascertained for a period of 6 months, during which the sample did not exhibit significant decantation evidences. The effect of the same dispersion employing 1 mg of untreated SWCNHs, which remained floating on the water surface due to their native hydrophobicity, is reported in Fig. 6b.

4. Conclusions

A simple and effective method for the MOCVD deposition of anatase titanium oxide on SWCNHs was successfully exploited, opening new perspectives for uses of the new hybrid SWCNH/TiO₂ materials. It was shown that the hybrid is easily dispersible in water, even with partial coverage of the nanohorns: a property that could make this material appealing for new technological and biomedical applications.

Acknowledgments

Special thanks to Dr Simona Barison for the useful discussion of results, Mr. Giuseppe Tognon for the TEM images reported in Fig. 1, Dr. Marino Battagliarin (CNR – IENI) for the TEM images reported in Fig. 2. MIUR is acknowledged for funding (PRIN n. 2006034372).

REFERENCES

- [1] Gratzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 2001;414(6861):338–44.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972;238(5358):37–8.
- [3] Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progr Solid State Chem* 2004;32(1–2):33–177.
- [4] Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr JT. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Reviews* 1995;95(3):735–58.
- [5] Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photoch Photobio A* 1997;108(1):1–35.
- [6] Matsumoto A, Tsutsumi K, Kaneko K. Titania coating of microporous carbon surface by molecular adsorption deposition. *Langmuir* 1992;8:2515–32.
- [7] Jitianu A, Cacciaguerra T, Benoit R, Delpeux S, Beguin F, Bonnamy S. Synthesis and characterization of carbon nanotubes–TiO₂ nanocomposites. *Carbon* 2004;42(5–6):1147–51.
- [8] Orlanducci S, Sessa V, Terranova ML, Battiston GA, Battiston S, Gerbasi R. Nanocrystalline TiO₂ on single walled carbon nanotube arrays: towards the assembly of organized C/TiO₂ nanosystems. *Carbon* 2006;44(13):2839–43.
- [9] Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, et al. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chem Phys Lett* 1999;309(3–4):165–70.
- [10] Kasuya D, Yudasaka M, Takahashi K, Kokai F, Iijima S. Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism. *J Phys Chem B* 2002;106(19):4947–51.
- [11] Gattia DM, Vittori Antisari M, Marazzi R. AC arc discharge synthesis of single-walled nanohorns and highly convoluted graphene sheets. *Nanotechnology* 2007;18(25) [art. no. 255604].
- [12] Azami T, Kasuya D, Yuge R, Yudasaka M, Iijima S, Yoshitake T, et al. Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity. *J Phys Chem C* 2008;112(5):1330–4.
- [13] Iijima S. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B: Condens Matt* 2002;323(1–4):1–5.
- [14] Cioffi C, Campidelli S, Soombar C, Marcaccio M, Marcolongo G, Meneghetti M, et al. Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer in functionalized single wall carbon nanohorns. *J American Chem Soc* 2007;129(13):3938–45.
- [15] Petsalakis ID, Pagona G, Tagmatarchis N, Theodorakopoulos G. Theoretical study in donor-acceptor carbon nanohorn-based hybrids. *Chem Phys Lett* 2007;448(1–3):115–20.
- [16] Miyawaki J, Yudasaka M, Azami T, Kubo Y, Iijima S. Toxicity of single-walled carbon nanohorns. *ACS Nano* 2008;2(2):213–26.

- [17] Lynch RM, Voy BH, Glass DF, Mahurin SM, Zhao B, Hu H, et al. Assessing the pulmonary toxicity of single-walled carbon nanohorns. *Nanotoxicology* 2007;1(2):157–66.
- [18] Murakami T, Ajima K, Miyawaki J, Yudasaka M, Iijima S, Shiba K. Drug-loaded carbon nanohorns: adsorption and release of dexamethasone in vitro. *Mol Pharm* 2004;1(6):399–405.
- [19] Ajima K, Yudasaka M, Murakami T, Maigne A, Shiba K, Iijima S. Carbon nanohorns as anticancer drug carriers. *Mol Pharm* 2005;2(6):475–80.
- [20] Zhang M, Yudasaka M, Miyawaki J, Fan J, Iijima S. Isolating single-wall carbon nanohorns as small aggregates through a dispersion method. *J Phys Chem B* 2005;109(47):22201–4.
- [21] Murshed SMS, Leong KC, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO₂-water based nanofluids. *Int J Thermal Sci* 2005;44(4):367–73.
- [22] Sastry NNV, Bhunia A, Sundararajan T, Das SK. Predicting the effective thermal conductivity of carbon nanotube based nanofluids. *Nanotechnology* 2008;19(5):8.
- [23] Azami T, Kasuya D, Yoshitake T, Kubo Y, Yudasaka M, Ichihashi T, et al. Production of small single-wall carbon nanohorns by CO₂ laser ablation of graphite in Ne-gas atmosphere. *Carbon* 2007;45(6):1364–7.
- [24] Yamaguchi T, Bandow S, Iijima S. Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods. *Chem Phys Lett* 2004;389(1–3):181–5.
- [25] Andersson OE, Prasad BLV, Sato H, Enoki T, Hishiyama Y, Kaburagi Y, et al. Structure and electronic properties of graphite nanoparticles. *Phys Rev B* 1998;58(24):16387–95.
- [26] Fan J, Yudasaka M, Kasuya D, Azami T, Yuge R, Imai H, et al. Micrometer-sized graphitic balls produced together with single-wall carbon nanohorns. *J Phys Chem B* 2005;109(21):10756–9.
- [27] Utsumi S, Miyawaki J, Tanaka H, Hattori Y, Itoi T, Ichikuni N, et al. Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn. *J Phys Chem B* 2005;109(30):14319–24.

TiO₂ Strelitzia-like Hybrid Nanocomposites Obtained by a Synergic Combination of Vapor Techniques

S. Battiston^{a,c}, M. Bolzan^b, M. Fabrizio^a, R. Gerbasi^b, P. Guerriero^b, E. Miorin^a,
C. Mortalò^a, C. Pagura^a and F. Visentin^b

^a CNR Istituto per l'Energetica e le Interfasi, C.so Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

^b CNR Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, C.so Stati Uniti 4, 35127 Padova,
Italy

^c Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova,
Italy.

The preliminary results concerning the preparation of a new hybrid nanocomposite material are here presented. The process was achieved by various steps starting from the deposition of anatase TiO₂ on a powder of single wall carbon nanohorns (SWCNHs) via MOCVD by using titanium tetraisopropoxide Ti(OⁱPr)₄ as the precursor, then the dispersion and sonication of the obtained hybrid material in water, followed by the deposition onto a conducting ITO substrate, which finally led to the growth of the *strelitzia* flower-like titania via RF reactive magnetron sputtering employing a metal titanium target.

The new hybrid nanocomposite material was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The particular experimental conditions in which this singular growth was observed, are discussed.

Introduction

The latest in the family of carbon-based nanostructured materials, the carbon nanohorns (CNHs), discovered by Dr. Sumio Iijima (1), are raising high expectations in a variety of applications, such as fuel cells as the electrode material, gas storage material making use of their high adsorbability, and carrier vehicles for delivering therapeutic drugs, genes or proteins thanks to their large surface area and large number of cavities (2).

A single-wall CNH (SWCNH) consists of a single layer of a graphene sheet wrapped into an irregular tubule with a variable diameter of generally 2-5 nm and a length of 30-50 nm; the tips of the nanohorns are cone-shaped with an average angle of about 20° (3-4). The SWCNHs assemble to form roughly spherical aggregates of mainly three types: dahlias, buds and seeds (5), where the dahlia-flowerlike morphology has emerged as an intriguing material within the great family of carbon nanotubes (CNTs) (6). The critical points that differentiate CNHs from CNTs are their high purity due to the absence of any metal nanoparticles during their production, the heterogeneous surface structure due to their highly strained conical ends, and finally the aggregation in spherical superstructures, typically ranging between 50 and 100 nm. Moreover, the rough surface structure of CNH aggregates with minimum Van der Waals interactions between the superstructures gives rise to better dispersion of CNHs in liquid media, as compared to the tightly bundled CNTs, which do not show significant dispersion (7).

On the other hand, titanium dioxide is a widely studied material which however, continuously offers attractive and fruitful applications in a variety of fields, such as heterogeneous catalysis, gas sensors, as a pigment in paints, protective coatings, antireflective coatings, photocatalytic degradation of environmental contaminants and solar cells (8-12).

Therefore, hybrid materials based on the deposition of titania on mesoporous carbon supports have been extensively researched recently, with the aim of increasing the active surface area, thereby maintaining a high mass transfer of the reacting species. Particularly interesting is the pioneering work of Matsumoto et al., focused on the coating of active carbon fibres with titanium dioxide via the hydrolysis of TiCl_4 (13), followed by various papers which focused on the obtainment of hybrid CNTs/ TiO_2 materials (14-17).

In a recent paper (18) it was shown that the TiO_2 coating of SWCNHs, even if not all of them were coated, notably affected their hydrophilicity for the stable dispersion of SWCNHs in water, opening interesting opportunities for practical applications in this medium, e.g. in water based nanofluids or biological/biomedical uses.

Therefore the coupling of the intriguing characteristics of CNHs with the well known versatility of titanium dioxide has pushed us towards the realization of a novel and innovative hybrid nanocomposite for nanotechnological applications.

The TiO_2 *strelitzia*-like hybrid nanocomposites here presented for the first time, have been obtained through the utilization of two sequential vapor techniques, CVD and PVD, a combination of the two techniques which resulted in a surprising synergic effect.

Experimental Methods

The SWCNHs used in this work were produced and provided by Carbonium Srl, Padova –Italy (info@carbonium.it).

MOCVD Procedure

The precursor utilized for depositing the titania coating on the carbon nanohorns, was titanium tetraisopropoxide $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, purchased from Aldrich® and used as received. The deposition was carried out at 400°C in a horizontal hot wall reactor, equipped with a Pyrex pipe (inner diameter 4.8 cm, 31 cm length). 30-40 mg of fluffy black/grey SWCNH powder was placed in an aluminum foil boat set in the middle of the reactor pipe. The precursor was evaporated at 50°C in a thermostatic bath and carried into the reactor by 60 sccm of nitrogen gas flow. The reactor was operated under vacuum at 100 Pa. A relatively short deposition time of 20 min was chosen on the basis of previous experience with titania deposition on a flat glass substrate, but with the aim of limiting the complete coverage of the graphitic structures in view of their further functionalization.

PVD Magnetron Sputtering Procedure

1 mg of the SWCNH powder material was dispersed into 4 mL of deionized water and gently sonicated (10 minutes at 40 W) (16). Some dispersion drops were placed onto ITO glass. Consequently, a dry SWCNH layer was obtained with a low thermal treatment (80°C) in air. The TiO_2 deposition onto the samples was performed by reactive RF magnetron sputtering, at room temperature, employing a metal titanium target (99.9% purity) with a diameter of 50.8 mm. The distance between the target and the substrate was about 50 mm. The base pressure was lower than 9.0×10^{-4} Pa and the working pressure

was kept at 1.1 Pa. The sputtering process was carried out at a fixed RF power of 15 W/cm² with an oxygen partial pressure of about 22%, yielding a growth rate, calculated for a planar film deposition, of approximately 4 nm min⁻¹.

Characterization Techniques

The characterization of coated and uncoated SWCNHs was performed by X-ray diffraction (XRD) (Philips PW 3710 X-Ray diffractometer) with a Bragg-Brentano geometry, employing a CuK α source (40 kV, 30 mA), and by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a FEI Quanta 200 FEG ESEM instrument, equipped with a field emission gun, operating in high vacuum condition at an accelerating voltage variable from 5 to 30 keV, depending on the observation needs. Quantitative analyses were obtained by using an EDAX Genesis energy-dispersive X-ray spectrometer at an accelerating voltage of 25 keV. The thermogravimetric analyses (TGA) was performed with a Simultaneous SDT Q600-TA Instruments and was carried out on 1-2 mg of powder which was placed in the crucible and heated in air (flow = 100 mL min⁻¹) from 30°C to 900°C at 5°C min⁻¹.

Results and Discussion

The SWCNH aggregates were supplied in two different lots which were indicated as *a*-SWCNHs and *b*-SWCNHs. The corresponding XRD patterns are reported in fig. 1; they both showed quite a narrow peak at 26.38°2 θ corresponding to the (002) of the hexagonal graphite (JCPDS # 041-1487), and a broader peak at 25.9°2 θ we can attribute to a shift of the (002) peak to a lower angle, as a consequence of the decrease of the carbon layer stacking number. In fact, the positive interference from the intra-layer plane might be too strong to be cancelled by the negative interference function which became weak in the case of small stacking numbers of the carbon layer planes (19); as a result the scattering intensity in the small angle range becomes strongly positive and the (002) peak position partially shifts to the lower angle. Consequently the double peak near 26°2 θ could correspond to periodic structures close to graphite with a turbostratic frame (20), quite common in carbon nanostructures (21-22). Also the other little peaks in fig. 1 are not easy to be assigned, in particular 21.36, 23.74, 28.35, 28.85, 31.24, 32.27, 37.18, 43.18°2 θ , partly found by other authors and classified as unknown (23); they could be ascribed to forms of graphite nitrate or some kinds of C₆₀, especially present in *b*-SWCNHs, while *a*-SWCNHs seems little purer.

It is worth noting that this disquisition is related to the analysis of a relatively large quantity of nanohorn material, because when they are deposited as a very thin layer on ITO substrates, only the (002) graphite peak remained barely perceptible.

The purity of the SWCNHs was estimated also by TGA. In fig. 2 the derivative curves are reported as a continuous line for *a*-SWCNHs and as a dash line for *b*-SWCNHs; in both the cases the residuals were below 1%; for the *a*-SWCNHs the peak was centered at 580°C that is the temperature of nanohorn combustion normally reported in literature (21) with a shoulder of amorphous carbonaceous materials (a-C) which combusted below 500°C; for the *b*-SWCNHs the peak was centered around 640°C probably due to the effect of larger Giant Graphite Balls (GGB) that combusted at a higher temperature (more than 610°C) and/or to the formation of more dense and crystalline structures. These results are in agreement with XRD analysis, and we can conclude that *b*-SWCNHs can include heavier and more crystallized structures probably

like bud or seed nanohorns, while *a*-SWCNHs are less structured and less dense, more similar to other powders we recently studied (18).

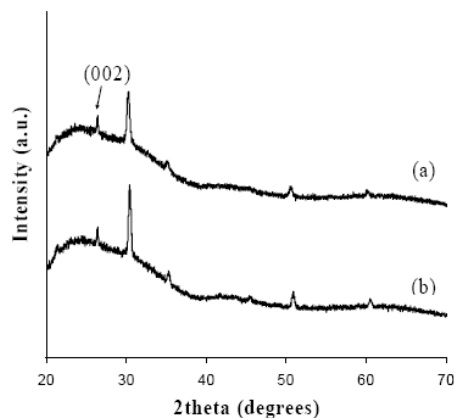


Figure 1. XRD patterns of *a*-SWCNHs (a) and *b*-SWCNHs (b). The (002) peak of graphite is indicated.

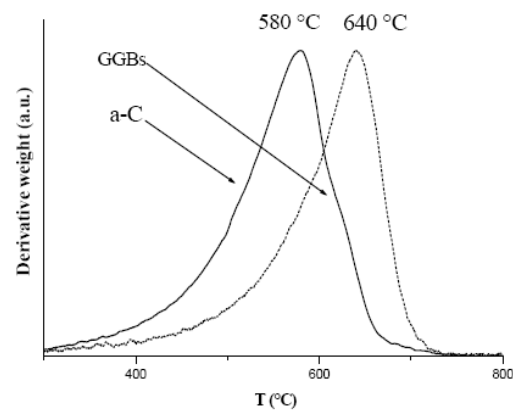


Figure 2. Derivative TGA curves for *a*-SWCNHs (black line) and for *b*-SWCNHs (dash line).

The two kinds of nanohorn powders, *a*-SWCNHs and *b*-SWCNHs respectively, were then coated with a very thin film of anatase TiO₂ for 20 minutes via MOCVD as described in the experimental section, with the aim of limiting the complete coverage of the graphitic structures, as already stated in a previous paper (18). Parts of the *a*-SWCNH/TiO₂ and *b*-SWCNH/TiO₂ powders were dispersed in deionized water and gently sonicated for 10 minutes. Some dispersion drops were placed onto ITO glass substrates for both the powders. The PVD-TiO₂ deposition onto these samples was finally performed via reactive RF magnetron sputtering.

All the samples deposited on ITO, i.e. *a*-SWCNHs and *b*-SWCNHs, *a*-SWCNH/TiO₂(CVD) and *b*-SWCNH/TiO₂(CVD), *a*-SWCNH/TiO₂(PVD) and *b*-SWCNH/TiO₂(PVD), and finally *a*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) and *b*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD), were then analyzed by SEM and XRD.

a-SWCNHs and *b*-SWCNHs deposited on ITO

In this section the nanohorns were simply dispersed as a thin layer on ITO substrates, because the use of a conductive substrate permits their analysis by SEM without further treatments. Due to the small quantity of nanohorns sprayed on the ITO substrates, the XRD patterns (not reported for the sake of brevity) now showed only the peaks relative to the ITO structure. No relevant features were observed by SEM.

a-SWCNH/TiO₂(CVD) and *b*-SWCNH/TiO₂(CVD)

Here the nanohorns were first covered by MOCVD with a thin layer of TiO₂ and then dispersed as a thin layer on ITO substrates. The SEM analysis showed quite a diffuse presence of titanium without relevant differences between *a*- and *b*-nanohorns.

The XRD patterns reported in fig. 3a-b evidence TiO₂ anatase for both of them.

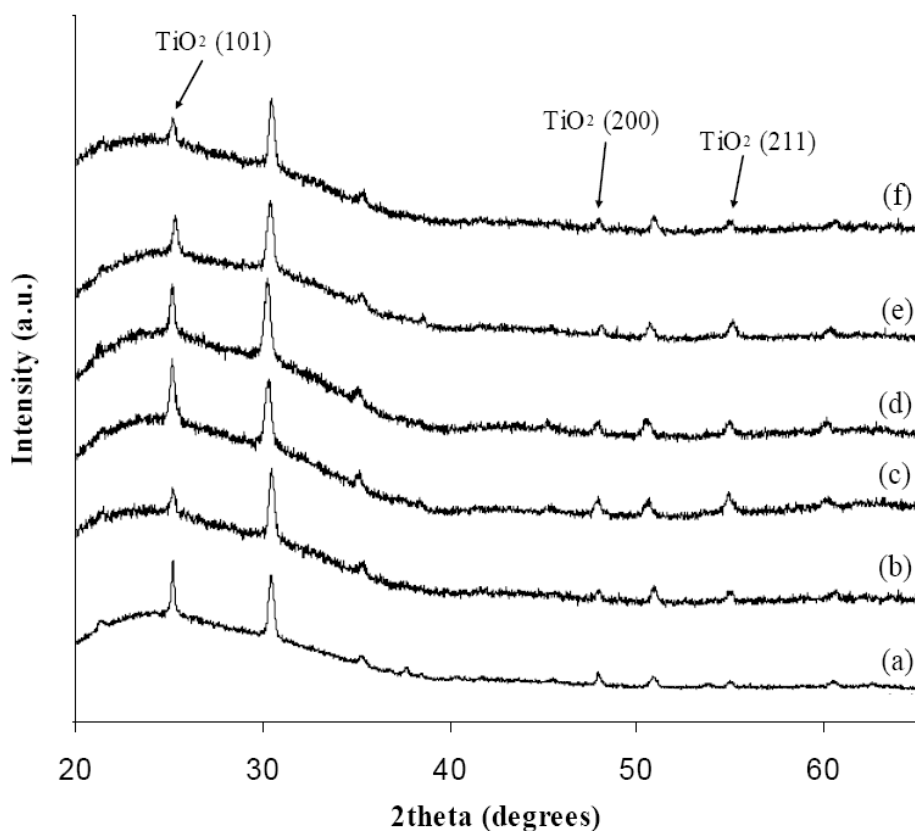


Figure 3. XRD patterns of *b*-SWCNH/TiO₂(CVD) (a), *a*-SWCNH/TiO₂(CVD) (b), *b*-SWCNH/TiO₂(PVD) (c), *a*-SWCNH/TiO₂(PVD) (d), *b*-WCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) (e), *a*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) (f). The peaks of anatase TiO₂ are indicated, all the others are relative to the ITO substrate.

a-SWCNH/TiO₂(PVD) and *b*-SWCNH/TiO₂(PVD)

In this section the nanohorns were first deposited as a thin layer on ITO substrates and then covered by PVD Magnetron Sputtering with a thin layer of TiO₂ at the process conditions by which we usually obtain the anatase crystalline structure. In this situation we observed for the first time the formation of a particular morphology that resembles a flower known as *Strelizia* or *Bird-of-Paradise* reported in fig. 4a. This conformation is visible in both the *a*-SWCNH/TiO₂(PVD) and *b*-SWCNH/TiO₂(PVD) micrographs (*a*-nanohorns are reported in fig. 4b as an example) but is very sparsely diffuse. These *Strelizia*-like hybrid nanocomposites appeared like petals, with a length of about 1 μm, with a ratio length:width:thickness of about 100:20:5. By EDX analysis these petals were confirmed to be made up of titanium and oxygen; by XRD the presence of only anatase was detected (fig. 3c-d).

It is worth noting that the nanohorns were dispersed and sonicated in a variety of solvents including water before their deposition on ITO, and each of them gave rise to very few *strelizia*-like conformations, excluding therefore a particular effect due to the solvent used.



Figure 4. The *Strelitzia* flower (a) and SEM micrograph of α -SWCNH/TiO₂(PVD) (b) showing the first examples of *strelitzia*-like titania via PVD.

α -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) and b -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD)

In this section the PVD coating was carried out on both the α -SWCNH/TiO₂(CVD) and b -SWCNH/TiO₂(CVD) already discussed, obtaining now α -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) and b -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) respectively.

Here the difference between α -SWCNHs and b -SWCNHs was enormous. On the one hand b -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) did not point out any difference with respect to b -SWCNH/TiO₂(PVD) and α -SWCNH/TiO₂(PVD) hybrid materials (fig. 5a) continuing to show very few agglomerates. On the other hand, α -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) hybrid nanocomposites showed an incredible blooming of *Strelitzia*-like agglomerates (fig. 5b-c). The XRD patterns reported in fig. 3e-f continued to evidence only the anatase peaks.

We can suppose that during the MOCVD treatment, a sort of thermal oxidative process happened analogously to what was observed for single wall carbon nanotubes (24-25), where oxygen may covalently bind to defects on the sidewalls or at the end, forming carboxylic and hydroxyl groups; in fact in our case the decomposition of Ti(OⁱPr)₄ at 400°C gave rise to by-products such as propene, isopropanol and acetone (26) whose presence can influence this process of thermal oxidation. These defective points can become themselves favourite sites for the decomposition of the Ti precursor. As a matter of fact, after the MOCVD treatment, the α -nanohorns became incredibly hydrophilic as reported in a recent paper (18).

The α -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) obtained as a TiO₂ PVD growth on water dispersed α -SWCNH/TiO₂(CVD) seemed to take advantage of this singular points to nucleate the new structures that grew preferentially perpendicularly to the surface, while the PVD growth on water dispersed b -SWCNH/TiO₂(CVD) showed a few new agglomerates like in other samples grown simply by PVD (fig. 4b), probably due to the higher density and crystallinity and lower defect presence of b -SWCNH, as suggested by TGA analysis (see figs. 1-2).

Also the use of water as the solvent for the nanohorn dispersions had a key-role in the growth mechanism of the *strelitzia* structure. Indeed, α -SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) obtained as a TiO₂ PVD growth on α -SWCNH/TiO₂(CVD) dispersed with other solvents such as CH₂Cl₂ and EtOH did not give rise to the broad *strelitzia* blooming, showing on the contrary the same results as α -SWCNH/TiO₂(PVD).

A rough estimation of the growth rate of TiO₂ *Strelitzia*-like hybrid nanocomposites was obtained on *a*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD); considering the length of the “petal” the growth rate resulted to be four time higher than the corresponding growth rate evaluated in the same PVD conditions on ITO substrates. In fig. 5d an example of petal length evaluation is reported; the white bar indicates a length of about 900 nm.

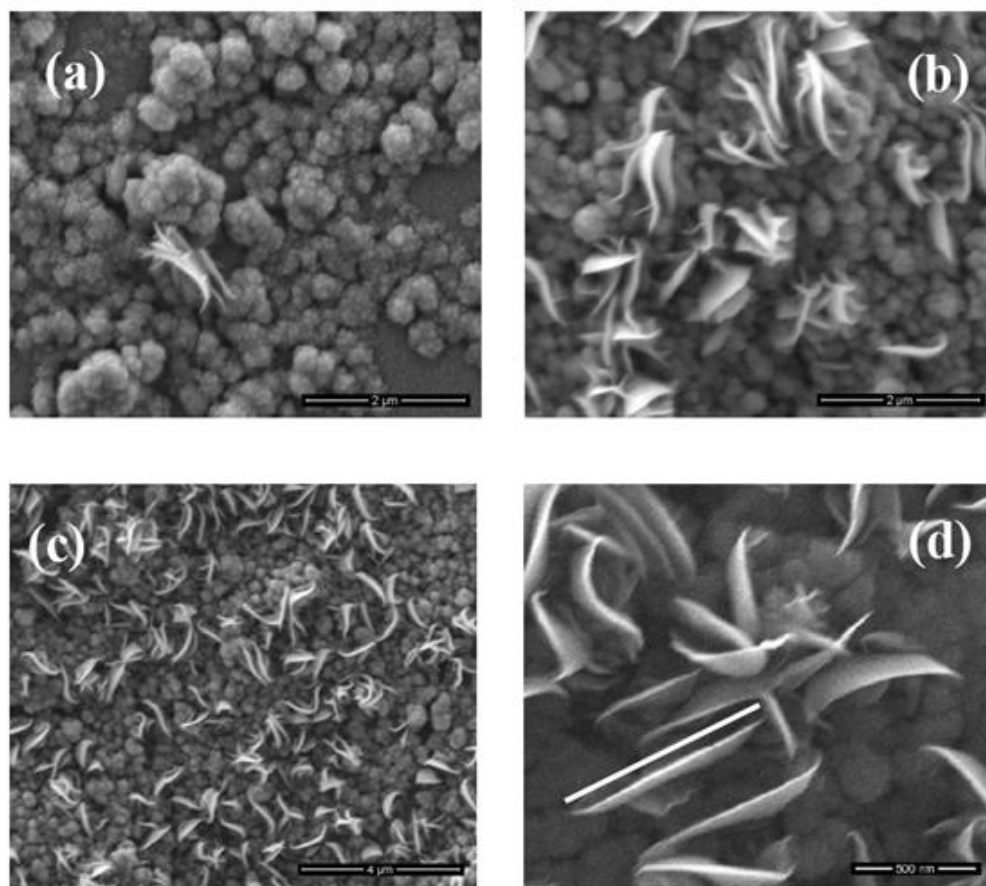


Figure 5. SEM images of *b*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) (a), *a*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD) (b-d), with an evaluation of the petal dimension of about 900 nm (d).

Conclusions

After a preliminary investigation on the structure of the nanohorns here presented, i.e. *a*-SWCNHs and *b*-SWCNHs, we studied different situations in which they were covered with TiO₂ by CVD, or by PVD, or covered with TiO₂ first by CVD and subsequently by PVD. We have found that only with *a*-SWCNHs and only thanks to a synergic contribution of both the vapor techniques, i.e. in the *a*-SWCNH/TiO₂(CVD)/TiO₂(PVD), we observed a blooming of these new *strelitzia*-like structures. The characteristics of this new intriguing TiO₂ hybrid nanocomposite, which showed interesting morphological features, make it appealing for its employment in electro-photo-catalytic applications.

Acknowledgments

The authors are grateful to EOS LIFE Srl for supplying the metal titanium target and Carbonium srl for supplying the SWCNHs. The authors are indebted to FILA INDUSTRIA CHIMICA SpA, San Martino di Lupari, Padova, Italy, owner of the Fei-ESem FEI Quanta 200 FEG instrument, for allowing us its use in this article.

References

1. S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 165 (1999).
2. X. Fan, J. Wang, G. Zhang and F. Zhang, *Nanotechnology*, **18**, 195103 (2007).
3. V. Krungleviciute, A. D. Migone and M. Pepka, *Carbon*, **47**, 769 (2009).
4. K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 14 (2000).
5. M. Yudasaka, S. Iijima and V. H. Crespi, in *Carbon Nanotubes*, A. Jorio, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, Editors, *Topics Appl. Physics* **111**, p. 605, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008).
6. J. L. Delgado, M. A. Herranz and N. Martin, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1417 (2008).
7. G. Pagona, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, J. Fan, N. Tagmatarchis, M. Yudasaka, S. Iijima and O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20729 (2006).
8. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**, 2891 (2007).
9. M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano and M. Schiavello, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3303 (2004).
10. H. Schliephake and D. Scharnweber, *J. Mat. Chem.*, **18**, 2404 (2008).
11. C. Aprile, A. Corma and H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 769 (2008).
12. A. Fujiishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Reports*, **63**, 515 (2008).
13. A. Matsumoto, K. Tsutsumi and K. Kaneko, *Langmuir*, **8**, 2515 (1992).
14. A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Beguin and S. Bonnamy, *Carbon*, **42**, 1147 (2004).
15. H. Dong and K. Lu, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **5**, 1 (2008).
16. G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao and K. Ding, *Carbon*, **45**, 1795 (2007).
17. H. Wang, X. Quan, H. Yu and S. Chen, *Carbon*, **46**, 1126 (2008).
18. S. Battiston, M. Bolzan, S. Fiameni, R. Gerbasi, M. Meneghetti, E. Miorin, C. Mortalò and C. Pagura, *Carbon*, **47**, 1321 (2009).
19. H. Fujimoto, *Carbon*, **41**, 1585 (2003).
20. R. Hüge, M. Yudasaka, J. Miyawaki, Y. Kubo, T. Ichihashi, H. Imai, E. Nakamura, H. Isobe, H. Yorimitsu and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **109** (38), 17861 (2005).
21. T. Azami, D. Kasuya, R. Yuge, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Yoshitake and Y. Kubo, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1330 (2008).
22. Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita and T. Hayashi, *Phys. Rev. B*, **48**, 1907 (1993).
23. S. Bandow, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, L. C. Qin and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 514 (2000).
24. M. Burghard, *Surf. Sci. Reports*, **58**, 1 (2005).
25. X. Li, J. Niu, J. Zhang, H. Li and Z. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2453 (2003).
26. G. A. Battiston, R. Gerbasi, A. Tiziani, A. Figueras and G. Garcia, *Mat. Sci. Forum*, **352**, 151 (2000).

INFLUENCE OF NANOPARTICLES DISPERSION IN POE OILS ON LUBRICITY AND R134a SOLUBILITY

Sergio Bobbo,^{(a)(c)} Laura Fedele,^(a) Monica Fabrizio,^(b) Simona Barison,^(b) Simone Battiston,^(b,d) and Cesare Pagura^(b)

^(a) Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per le Tecnologie della Costruzione
Corso Stati Uniti, 4, 35127 Padova, Italy

^(b) Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto per l'Energetica e le Interfasi
Corso Stati Uniti, 4, 35127 Padova, Italy

^(d) Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova,
via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy

^(d)Corresponding author:

CNR - ITC, Corso Stati Uniti, 4, 35127 Padova, Italy
sergio.bobbo@itc.cnr.it; fax:+39 049 8295728

ABSTRACT

Nanotechnologies offer the opportunity to improve the characteristics of the oil and the oil-refrigerant mixture in refrigeration and air conditioning equipment by dispersing nanoparticles in the oil. Here a study of the influence of the dispersion of single wall carbon nanohorns (SWCNH) and titanium dioxide (TiO₂) on the tribological properties of a commercial POE oil is presented, together with the effects on the solubility of R134a at different temperatures. The results obtained showed that the tribological behavior of the base lubricant here considered can be either improved or worsen, depending on the property (anti-wear or extreme pressure behaviour), by adding small amount of nanoparticles. On the other hand, nanoparticles dispersion in the base oil did not affect significantly the solubility, suggesting the independence of the thermodynamic properties of the oil from the presence of nanoparticles.

1. INTRODUCTION

The necessity to continuously reduce the environmental impact of refrigeration and air conditioning applications, through both the selection of environmentally benign substitutes to the traditional chlorinated refrigerants and the reduction of energy consumption during the systems operation, has led to new efforts in the research of alternative technical solutions. In particular, the selection of the optimum lubricant for the new working fluids (*i.e.* hydrofluorocarbons (HFCs) or natural fluids, such as carbon dioxide (CO₂)), that are not compatible with the mineral oils generally used in the past is still partially unsolved.

A new opportunity to optimise the performance of lubricants from both the thermodynamic and the tribological point of view is given by nanotechnologies. By dispersing solid nanoparticles in a base fluid (e.g. water, ethylene-glycol, refrigerants etc. - here the lubricant) a nanofluid (nano-oil in this case) is obtained with modified properties in comparison with the base fluid. It is well described in the literature that the dispersion of solid nanoparticles improves the thermal conductivity of the base fluid, not proportionally to the concentration of nanoparticles (an enhancement of 5% to 160% can be obtained with nanoparticles concentration of the order of 1% by volume depending on the base fluid and the nanoparticles type (e.g. Assael et al. 2006, Xing Zhang et al. 2007, Hwang et al. 2007)). This promises to significantly improve the thermal properties (in particular the heat transfer coefficient) and then the thermal efficiency. Thus, the employment of nanofluids could allow the realization of more compact and efficient systems, reducing both the environmental impact and the costs. Moreover, other important thermodynamic, transport and tribological properties can be enhanced by nanoparticles dispersion. Then,

in refrigeration and air conditioning applications, nanofluids give the opportunity to have smaller and more efficient heat exchangers, lower refrigerant charges, more reliable compressors, better compatibility between lubricants and refrigerants etc.

However, the information about the properties of nanofluids (except thermal conductivity) are still scarce, frequently contradictory and in some cases the nanofluids show poorer behaviour than the base fluid. Moreover, considering that nanofluids have different characteristics depending on several parameters (e.g. material, size, shape and dispersion methodology of the nanoparticles) a huge research effort is required to identify, optimise and commercialize proper nanofluids in relation to the application.

With particular reference to lubricants, several papers have discussed the properties of nano-oils in comparison with the pure lubricant, showing the possibility to get some improvement of thermodynamic and tribological properties and enhance the efficiency of refrigerating machines (e.g. Bi et al. 2007, Lee et al. 2007, Wang et al. 2006). However, the information delivered about the characteristics of the nano-oils and the results obtained are not always clear, still fragmentary and insufficient at the moment to properly select and optimise the nano-oil in relation to the application.

To increase the knowledge about nano-oils and enlarge the available database of properties, a study on the influence of nanoparticles dispersion in a commercial lubricant has been undertaken and presented here with the preliminary results. A commercial POE lubricant was used as the base fluid and two different nanofluids were prepared by dispersing single wall carbon nanohorns (SWCNH) and titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. SWCNHs are currently one of the most interesting nanostructures belonging to the thriving carbon nanotube family (Iijima et al., 1999). Not yet commercially available, SWCNHs can be produced in laboratory-scale quantities without metallic catalysts and with high purity starting from graphite by laser ablation/vaporization processes or by arc discharge techniques (Kasuya et al., 2002). Some tribological properties and the solubility of tetrafluoroethane (R134a) at different temperatures for the base oil and the two nano-oils were measured and compared.

2. EXPERIMENTAL

Three main experimental activities were developed to compare the properties of the oils considered here: nano-oils production, tribological tests and solubility measurements in R134a. The conditions and the methodology used for these activities are described below.

2.1 Base fluids

A commercial POE oil, (Castrol Icematic SW32), was used as a base fluid for the tests and the preparation of two different nanofluids. A POE oil was selected because this category of lubricants is widely used in refrigeration and air conditioning plants with HFCs as a working fluid. The refrigerant selected for the solubility measurements was R134a, delivered by Mariel srl with a purity higher than 99.5%. The refrigerant was used after degassing.

2.1 Nano-oils

The nano-oils were prepared at the IENI CNR laboratory by dispersing two different kind of nanoparticles in the POE lubricant by a two-step method. The TiO_2 nanoparticles used for the dispersions were purchased from Degussa (TiO_2 P25). They had a spherical shape with 21 nm diameter. The SWCNHs used in this work were produced and provided by Carbonium Srl (Battiston et al., in press.). The morphological characterization of SWCNHs was performed by transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM 3010 for high resolution and FEI Tecnai at 100 keV for lower resolution images). A

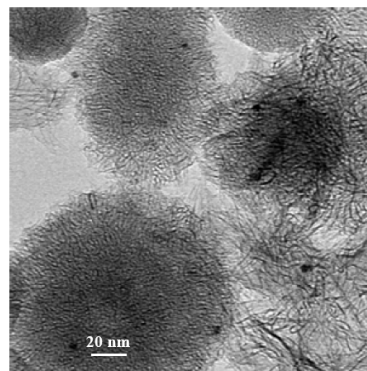


Figure 1: TEM image of SWCNHs

TEM picture of SWCNH is shown in Fig.1. The average diameter of these nanoparticles is estimated to be around 100 nm. No analogous picture is available for TiO_2 nanoparticles.

The nanoparticles were mechanically dispersed in the oil with 0.5 g/L concentration and then homogenised using ultrasonic vibration at room temperature at 110 W for 45 minutes by an ultrasonic bath (Sintec Srl, 22 kHz). The suspensions were verified to be stable after several days, with only a slight deposit in the case of TiO_2 -oil. Fig. 2 shows how the base oil and the two nanofluids appeared after the dispersion.

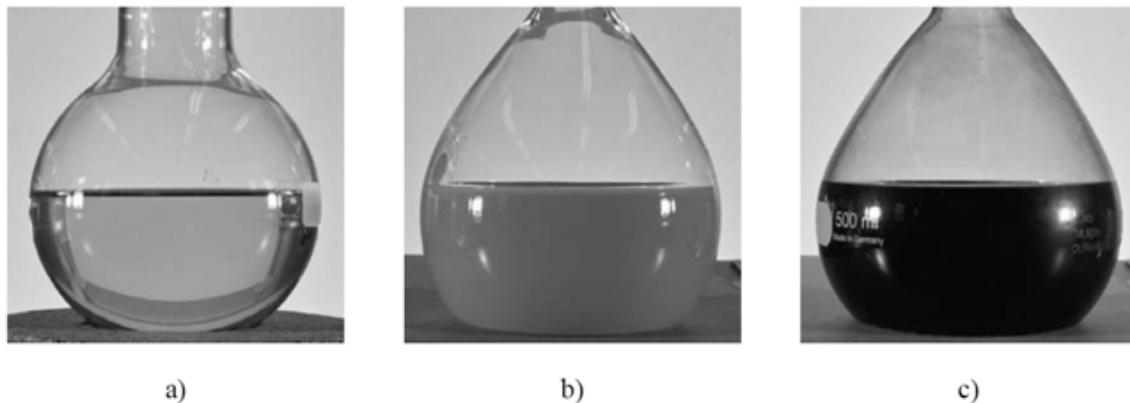


Figure 2. Picture of the base oil SW32 and the nano-oils obtained by dispersing TiO_2 and SWCNH. a) SW32, b) SW32 + TiO_2 , c) SW32 + SWCNH.

2.3 Tribological tests

The lubricity characteristics of the new nanofluids, especially compared to the base fluid, are necessary to understand their potential employment in a refrigeration system. There are several laboratory tests able to measure the degree of scoring, welding, or wear for the lubricant evaluation. To better understand the behaviour of the nano-oils, three tests standardized by ASTM were chosen to evaluate the anti wear and the extreme pressure properties of the lubricants. The tests were carried out by Falex Tribology N.V.

a) *Falex Pin and Vee Block Test (ASTM D 2670)*: the test measures the wear properties of the lubricant. In this test, two stationary V-Blocks are held against a rotating steel pin at a specified load corresponding to 3.3 mm indentation value from the apparatus calibration data. The tooth position of the loading ratchet mechanism is noted at the beginning and the end of the test period. The change in tooth number (the higher the number, the higher the wear) is reported as the tooth wear.

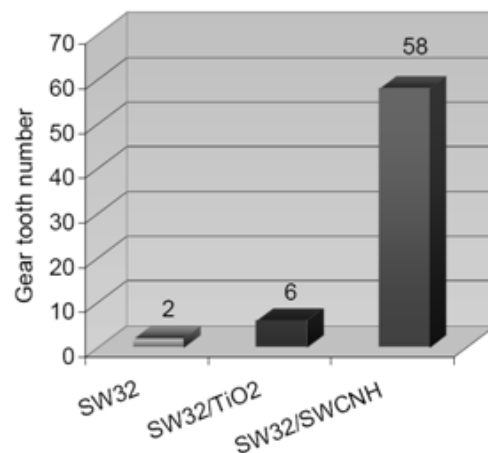


Figure 3: results obtained with the Falex Pin and Vee Block Test based on the ASTM D 2670 test standard

Figure 3 shows the results obtained for the three oils of interest. The wear properties shown by the nano-oils are poorer than those of the base SW32 oil, especially for the oil with added SWCNH nanoparticles.

b) *Falex Timken Test (ASTM D 2782)*: Timken OK load gives the extreme pressure properties of the lubricant looking towards scoring damage onto a line contact. The results of this test are very important for journal bearings. The test machine consists of a bearing race mounted on a tapered arbor rotating at

high speed. The race is brought into contact with a square steel test block under load. The contact area is flooded with the lubricant being tested. The test measures the Timken OK Load, which is the load at which the spinning bearing race produces a score mark on the test block. Another important parameter measured by the test is the score load, i.e. the minimum load added to the lever system at which scoring or seizure occurs. Figure 4 summarizes the results obtained in the tests for these parameters.

In this case, the oil added with TiO_2 shows the best behavior against scoring damage, showing both Score Load and OK Load higher than the other oils.

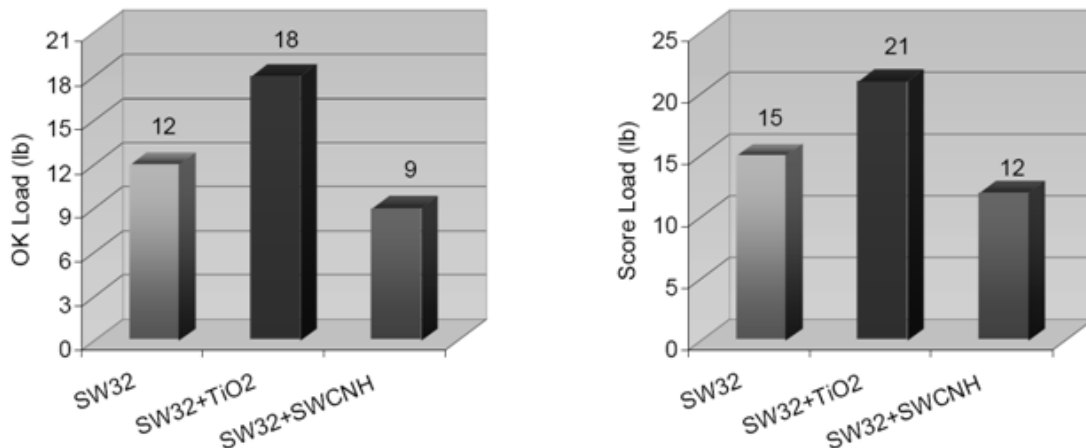


Figure 4: results obtained for the Falex Timken Test based on the ASTM D 2782 standard.

c) *Falex Four-Ball Extreme Pressure Test (ASTM D 2783)*: this test also gives an index of the anti seizure properties of the lubricant and a tool to compare different products in terms of extreme pressure properties, but looking at the welding instead of scoring damage as for the Timken method. Three 1/2 inch 52100 steel balls are locked into a pot containing the fluid which is forced against a fourth rotating ball (1800 rpm) at increasing loads and run for 10 seconds. The last non-seizure load is the moment before getting excessive wear and the scar diameter produced by the ball is no more than 5% greater than the plastic deformation of the balls under point contact load without turning the machine on. Greater loads produce much larger scars with scoring due to heavy metal-to-metal contact. When the Weld Load is attained, lubrication breaks down completely causing the balls to weld together by frictional heat. Weld Load indicates that the extreme-pressure level to the lubricants-force has been exceeded.

The antiwear property is determined from the average scar diameter on the stationary balls and is stated in terms of the Load Wear Index, giving the load-carrying property of a lubricant, i.e. the ability of a lubricant to minimize wear at applied loads. The smaller the scar, the higher the index and the better the anti-wear behaviour of the lubricant.

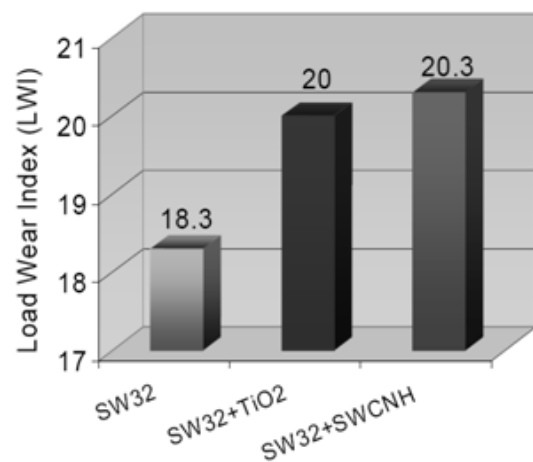


Figure 5: Load Wear Index obtained with the Four-Ball Extreme Pressure Test based on the ASTM D 2783 standard

The Last Non-seizure load and the Weld Load obtained in the tests are the same for three oils (40 kg and 126 kg respectively). However, the Load Wear Index is slightly higher for the nano-oils than for the commercial SW32 oil (Figure 5). This means both nano-oils show a better extreme pressure behaviour than the base SW32 in these tests. Moreover, nano-oil with SWCNHs shows a slightly better behaviour in comparison with nano-oil with TiO₂.

2.3 Solubility measurements

The solubility of refrigerant-lubricant mixtures circulating in the refrigerating circuit, expressed as the refrigerant concentration in oil at saturated liquid conditions, affects several characteristics: viscosity of the working fluid, oil return to the compressor, heat transfer coefficient of the heat exchangers, lubricity, etc. Its knowledge is thus very important to optimise the selection of the lubricant.

The main scope of the measurements presented here is the evaluation of the influence of SWCNH and TiO₂ nanoparticles dispersion in the commercial base lubricant SW32 on the solubility of a common refrigerant (R134a) at two different temperatures (293.15 K and 323.15 K). The measurements were performed with an apparatus available at the ITC-CNR laboratories, already described in previous papers (Bobbo et al. 2005 and Bobbo et al. 2008). Here only its main outlines will be specified.

The thermodynamic equilibrium between R134a and the lubricant was reached in a stainless steel cell with a calibrated volume of about 180 cm³, equipped with glass windows for the visual observation of the mixture. In order to attain the equilibrium faster, a magnetic coupling operated a helical stirrer inside the cell. The temperature stability was maintained within 0.01 K by immersing the cell in an 80 L thermostatic bath, filled with water, and regulated with a stability of about 0.01 K by a PID control, governing a heating resistance, compensating the cooling capacity of an external thermostatic bath. The measurement of temperature was made by means of a 100 Ω platinum resistance thermometer, with an accuracy of about 0.02 K, and a resulting total temperature measurement uncertainty of about 0.03 K. A Druck DPI 145 pressure gauge, with a full scale of 10 MPa and an uncertainty of 0.02 MPa was used for the pressure measurements.

Table 1. Experimental solubility data for R134a in SW32 oil and SW32/TiO₂ and SW32/SWCNH nano-oils.

$T = 293.15 \text{ K}$						$T = 323.15 \text{ K}$					
R134a+SW32		R134a+ (SW32/TiO ₂)		R134a+ (SW32/SWCNH)		R134a+SW32		R134a+ (SW32/TiO ₂)		R134a+ (SW32/SWCNH)	
x_{R134a}	P / MPa	x_{R134a}	P / MPa	x_{R134a}	P / MPa	x_{R134a}	P / MPa	x_{R134a}	P / MPa	x_{R134a}	P / MPa
0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000	0	0.0000
0.0195	0.0388	0.0228	0.0512	0.0312	0.0628	0.0340	0.1399	0.0266	0.1155	0.0301	0.1237
0.0474	0.0866	0.0478	0.0907	0.0722	0.1283	0.0662	0.2675	0.0566	0.2328	0.0588	0.2324
0.0815	0.1452	0.0882	0.1592	0.1118	0.1919	0.1007	0.3953	0.0882	0.3528	0.0969	0.3737
0.1156	0.1997	0.1333	0.2295	0.1493	0.2470	0.1550	0.5733	0.1241	0.4795	0.1536	0.5639
0.1560	0.2584	0.1863	0.3015	0.1930	0.3038	0.2269	0.7724	0.1663	0.6116	0.2297	0.7731
0.2272	0.3447	0.2464	0.3694	0.2320	0.3485	0.3229	0.9625	0.2574	0.8409	0.3374	0.9775
0.3093	0.4230	0.3299	0.4397	0.3172	0.4258	0.4168	1.0986	0.3747	1.0463	0.4463	1.1202
0.4190	0.4907	0.4695	0.5103	0.4459	0.4972	0.6006	1.2284	0.5066	1.1778	0.5945	1.2209
0.6543	0.5492	0.6846	0.5501	0.6043	0.5369	0.6977	1.2595	0.7250	1.2643	0.7738	1.2701
1	0.5717	1	0.5717	1	0.5717	1	1.3179	1	1.3179	1	1.3179

N.B.: R134a saturation pressures were calculated by Refprop 8.0 (Lemmon et al., 2007)

The lubricant was directly charged in the clean and open cell, by simply introducing a weighed amount of oil by means of a glass syringe. The syringe was weighed before and after the charge by means of an analytical balance (Gibertini E42S 240 g full scale) with an uncertainty of 0.002 g. The cell was then closed, the apparatus was reassembled and the measurements circuit put under vacuum. R134a was transferred inside the cell from a sample bottle, simply exploiting the difference in pressure with the cell, and the refrigerant mass transferred was measured by weighing the bottle before and after the charge with the analytical balance mentioned before.

When equilibrium was reached at the desired temperature, the level of the meniscus between liquid and vapour phases was measured by means of a cathetometer (Gaertner Scientific M940LE), with a resolution of 0.0001 mm and an uncertainty in the level's measurement of about 0.05 mm. A specific calibration equation allowed the calculation of the liquid volume from the meniscus level. Due to the negligible vapour pressure of lubricants, only R134a was assumed to be in vapour phase. Then the mass of R134a in the liquid phase was calculated simply subtracting the R134a in vapour phase from the total R134a mass charged. The R134a mass in the vapour phase was determined multiplying the vapour phase volume, calculated subtracting the liquid volume from the total one of the cell, and the R134a vapour density, estimated through the Refprop 8.0 database (Lemmon et al. 2007). At this point, the bath temperature was changed to the next desired value and the entire experimental procedure repeated.

Considering all the contributions to experimental uncertainties, the overall uncertainty in the liquid mass fraction was estimated to be from 0.002 (high R134a mass fraction) to 0.02 (low R134a mass fraction).

The experimental solubility data of R134a in SW32, SW32/SWCNH and SW32 + TiO₂, measured at 293.15 K and 323.15 K, are summarized in Table 1. The solubility trend for the three systems are shown in Fig.6.

The results obtained show that the nano-oils have practically the same behaviour as the base oil in terms of R134a solubility. It means the introduction of some amount of nanoparticles (either TiO₂ or SWCNH) do not change significantly the intermolecular forces between R134a and the POE oil. This is probably due to the surface features of the nanoparticles and their lack of interaction with the liquid molecules. The results obtained on solubility are an indication that thermodynamic properties of the oil-refrigerant mixtures are not influenced by the presence of nanoparticles, but a more systematic experimental analysis

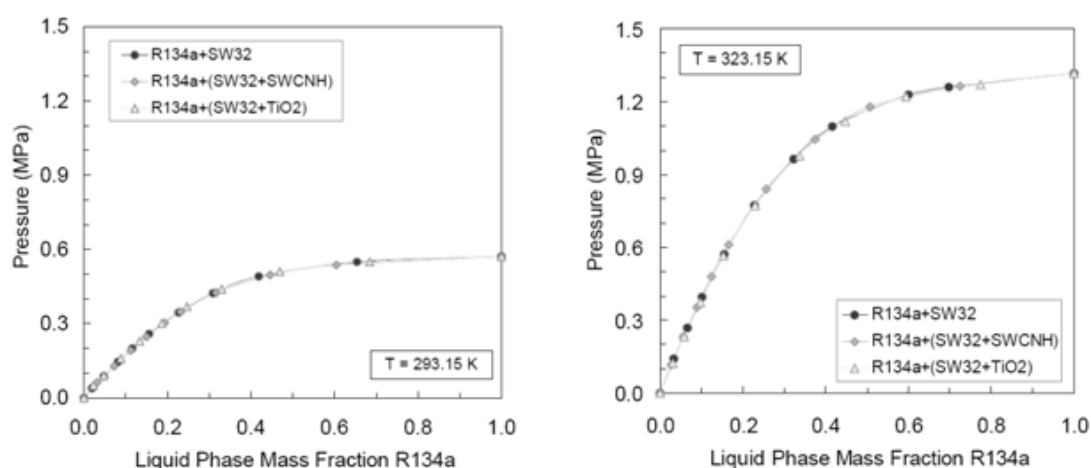


Figure 6: solubility of R134a in commercial lubricant Icematic SW32 and nano-oils SW32/TiO₂ and SW32/SWCNH expressed in terms of mass fraction at 293.15 K (left) and 323.25 K (right).

and the development of suitable theoretical models able to properly represent the interactions between the fluids and the nanoparticles are necessary to take any conclusion. This is suggested also by the results obtained from other authors, which on the contrary show an appreciable influence of nanoparticles on the solubility of other nano-oils (Wang et al. 2006).

3. CONCLUSIONS

The results obtained show that the tribological behavior of the base lubricant considered here can be either improved or worsened, depending on the property, by adding small amount of nanoparticles. In fact, while the anti-wear properties of the two nano-oils studied were poorer in comparison with those of the base lubricant, the best performance in terms of extreme pressure behavior were obtained by the SW32/TiO₂ oil. On the other hand, nanoparticles dispersion in the base oil did not affect significantly the solubility, suggesting the independence of the thermodynamic properties of the oil from the presence of nanoparticles, while other authors (with different refrigerant-oil-nanoparticles mixtures) observed a significant variation of the solubility. In conclusion, apart the thermal properties, other important and critical aspects can be taken into consideration for practical applications of nano-oils, but the proper “design” of the nano-oil is quite complex, depending on several parameters such as material, dimension, shape and concentration of the nanoparticles in the base fluid. A systematic and extended research program is then needed to experimentally and theoretically support the optimization of the nanofluid in relation to the practical applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

Mauro Scattolini is gratefully acknowledged for his kind help.

NOMENCLATURE

p	pressure (MPa)	x_{R134a}	mass fraction of R134a in liquid phase
T	temperature (K)		

REFERENCES

- Assael M. J., Metaxa I. N., Kakosimos K., and Constantinou D., 2006. Thermal Conductivity of Nanofluids – Experimental and Theoretical. *Int. J. Thermophys.* 27 (4), 999-1017
- ASTM D 2670: Standard Test Method for Measuring Wear Properties of Fluid Lubricants (Falex Pin and Vee Block Method), ASTM International, December 10, 1995
- ASTM D 2782: Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Timken Method), ASTM International, November 10, 2002
- ASTM D 2783: Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Four-Ball Method), ASTM International, August 10, 2003
- Battiston S., Bolzan M., Fiameni S., Gerbasi R., Meneghetti M., Miorin E., Mortalò C., Pagura C., 2009. Single wall carbon nanohorns coated with anatase titanium oxide, Carbon, in press.
- Bi S., Shi L., Zhang L., 2007. Performance Study of a Domestic Refrigerator Using R134a/Mineral Oil/Nano-TiO₂ as Working Fluid. In: CD-Rom Proceedings of the 22nd International Congress of Refrigeration, Beijing, China, IIR/IIF, paper ICR07-B2-346
- Bobbo S., Pernechele F., Fedele L., Stryjek R., 2008. Solubility Measurements and Data Correlation of Carbon Dioxide in Pentaerythritol Tetraalkyl Hexanoate (PEC6). *J. Chem. Eng. Data* 53, 2581-2585.

- Bobbo S., Scattolini M., Camporese R., Fedele L., Stryjek R., 2005. Solubility of Carbon Dioxide in Pentaerythritol Esters. In: Proceedings of the IIR International Conference – Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Vicenza, Italy, 193-200
- Hwang Y., Lee J.K., Lee C.H., Jung Y.M., Cheonga S.I., Lee C.G., Ku B.C., Jang S.P., 2007. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. *Thermochim. Acta* 455, 70–74
- Iijima S., Yudasaka M., Yamada R., Bandow S., Suenaga K., Kokai F., 1999. Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chem. Phys. Lett.* 309(3-4), 165-70.
- Kasuya D., Yudasaka M., Takahashi K., Kokai F., Iijima S., 2002. Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism. *J. Phys. Chem. B* 106(19), 4947-4951.
- Lee C. G., Cho S. W., Hwang Y., Lee J. K., Lee B. C., Park J. S., Jung J. S., 2007. Effects of Nano-Lubricants on the Friction and Wear Characteristics at Thrust Slide-Bearing of Scroll Compressors. In: CD-Rom Proceedings of the 22nd International Congress of Refrigeration, Beijing, China, IIR/IIF, paper ICR07-B2-1014
- Lemmon E. W., Huber M. L., McLinden M. O., 2007. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties - REFPROP, Version 8.0; Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology: Boulder, Colorado.
- Wang R., Wu Y., Xie G., 2006. Use of nano-particles (N-TiO₂(R) to make Hydro-fluorocarbons Refrigerants More Compatible with Oil Lubricants. In: Proceedings of the IIR –IRHACE International Conference on Innovative Equipment and Systems for Comfort and Food Preservation, The University of Auckland (New Zealand), 205-212
- Xing Zhang, Hua Gu, Motoo Fujii, 2007. Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles. *Exp. Therm Fluid Sci.* 31, 593–599

Riferimenti

- Ajima, K., M. Yudasaka, et al. (2005). "Carbon nanohorns as anticancer drug carriers." Molecular Pharmaceutics **2**(6): 475-480.
- Aleman, L. J., M. A. Banares, et al. (1997). "Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts." Applied Catalysis B: Environmental **13**(3-4): 289-297.
- An, G., W. Ma, et al. (2007). "Preparation of titania/carbon nanotube composites using supercritical ethanol and their photocatalytic activity for phenol degradation under visible light irradiation." Carbon **45**(9): 1795-1801.
- Andersson, O. E., B. L. V. Prasad, et al. (1998). "Structure and electronic properties of graphite nanoparticles." Physical Review B **58**(24): 16387.
- Anpo, M., M. Takeuchi, et al. (2002). "Design and development of titanium oxide photocatalysts operating under visible and UV light irradiation.: The applications of metal ion-implantation techniques to semiconducting TiO₂ and Ti/zeolite catalysts." Current Opinion in Solid State and Materials Science **6**(5): 381-388.
- Aprile, C., A. Corma, et al. (2008). "Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale." Physical Chemistry Chemical Physics **10**(6): 769-783.
- Asahi, R. and T. Morikawa (2007). "Nitrogen complex species and its chemical nature in TiO₂ for visible-light sensitized photocatalysis." Chemical Physics **339**(1-3): 57-63.
- Asahi, R., T. Morikawa, et al. (2001). "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides." Science **293**(5528): 269-271.
- Azami, T., D. Kasuya, et al. (2007). "Production of small single-wall carbon nanohorns by CO₂ laser ablation of graphite in Ne-gas atmosphere." Carbon **45**(6): 1364-1367.
- Azami, T., D. Kasuya, et al. (2008). "Large-scale production of single-wall carbon nanohorns with high purity." Journal of Physical Chemistry C **112**(5): 1330-1334.
- Bandow, S., F. Kokai, et al. (2000). "Interlayer spacing anomaly of single-wall carbon nanohorn aggregate." Chemical Physics Letters **321**(5-6): 514-519.

- Barbato, G., K. Carneiro, et al. (1994). Scanning Tunnelling Microscopy Methods for Roughness and Micro Hardness Measurements, Synthesis report on BCR project 3423/1/0/184/4/91 -BCR-DK(30): 1-109.
- Bard, A. J. and L. R. Faulkner, Eds. (2000). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. New York, John Wiley & Sons.
- Barnes, M. C., S. Kumar, et al. (2005). "The mechanism of low temperature deposition of crystalline anatase by reactive DC magnetron sputtering." Surface and Coatings Technology **190**(2-3): 321-330.
- Battiston, G. A., R. Gerbasi, et al. (2000). "PECVD of amorphous TiO₂ thin films: effect of growth temperature and plasma gas composition." Thin Solid Films **371**(1-2): 126-131.
- Battiston, G. A., R. Gerbasi, et al. (1994). "Influence of substrate on structural properties of TiO₂ thin films obtained via MOCVD." Thin Solid Films **239**(2): 186-191.
- Battiston, G. A., R. Gerbasi, et al. (2000). "Dental Implants of Complex Form Coated by Nanostructured TiO₂ Thin Films via MOCVD." Material Science Forum **352**: 151-158.
- Battiston, S., M. Bolzan, et al. (2009). "TiO₂ Strelitzia-like Hybrid Nanocomposites Obtained by a Synergic Combination of Vapor Techniques." ECS Transactions **25**(8): 821-828.
- Battiston, S., M. Bolzan, et al. (2009). "Single wall carbon nanohorns coated with anatase titanium oxide." Carbon **47**(5): 1321-1326.
- Belardi, G., L. Piga, et al. (1998). "Application of physical separation methods for the upgrading of titanium dioxide contained in a fine waste." International Journal of Mineral Processing **53**(3): 145-156.
- Bellobono, I. R., R. Scotti, et al. (2009). "Nonlinear Modelling of Kinetic Data Obtained from Photocatalytic Mineralisation of 2,4-Dichlorophenol on a Titanium Dioxide Membrane." International Journal of Photoenergy **2009**: 10 pages.
- Bequerel, E. (1839). "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques." Les Comptes Rendus de l'Académie des sciences **9**: 145-149.

- Berber, S., Y. K. Kwon, et al. (2000). "Electronic and structural properties of carbon nanohorns." Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics **62**(4).
- Bersani, D., P. P. Lottici, et al. (1998). "Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals." Applied Physics Letters **72**(1): 73-75.
- Bertoncello, R., A. Casagrande, et al. (1992). Tin, Tic and Ti(C, N) film characterization and its relationship to tribological behaviour. **18**: 525-531.
- Bickley, R. I., T. Gonzalez-Carreno, et al. (1991). "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts." Journal of Solid State Chemistry **92**(1): 178-190.
- Binnig, G., C. F. Quate, et al. (1986). "Atomic Force Microscope." Physical Review Letters **56**(9): 930.
- Bobbo, S., L. Fedele, et al. (2009). Influence of nanoparticles dispersion in POE oils on lubricity and R143a solubility. 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants. Boulder, CO.
- Bonini, M., U. Bardi, et al. (2002). "A New Way to Prepare Nanostructured Materials: Flame Spraying of Microemulsions." The Journal of Physical Chemistry B **106**(24): 6178-6183.
- Borgarello, E., J. Kiwi, et al. (1982). "Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles." Journal of the American Chemical Society **104**(11): 2996-3002.
- Brezová, V., A. Blazková, et al. (1997). "Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **109**(2): 177-183.
- Burghard, M. (2005). "Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes." Surface Science Reports **58**(1-4): 1-109.
- Canevali, C., F. Morazzoni, et al. (2006). "Nanocrystalline TiO₂ with enhanced photoinduced charge separation as catalyst for the phenol degradation." International Journal of Photoenergy, **2006**: Article ID 90809.
- Carp, O., C. L. Huisman, et al. (2004). "Photoinduced reactivity of titanium dioxide." Progress in Solid State Chemistry **32**(1-2): 33-177.

- Chen, F. F., Ed. (1974). Introduction to Plasma Physics. New York, Plenum Press.
- Chiron, S., S. Barbati, et al. (2009). "Bicarbonate-enhanced transformation of phenol upon irradiation of hematite, nitrate, and nitrite." Photochemical & Photobiological Science **8**: 91-100.
- Choi, W., A. Termin, et al. (2002). "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics." The Journal of Physical Chemistry **98**(51): 13669-13679.
- Cioffi, C., S. Campidelli, et al. (2007). "Synthesis, characterization, and photoinduced electron transfer in functionalized single wall carbon nanohorns." Journal of the American Chemical Society **129**(13): 3938-3945.
- Colón, G., M. C. Hidalgo, et al. (2004). "Enhancement of TiO₂/C photocatalytic activity by sulfate promotion." Applied Catalysis A: General **259**(2): 235-243.
- Cronmeyer, D. C. (1959). "Infrared absorption of reduced rutile TiO₂ single crystals." Physical Review **113**(5): 1222-1226.
- Daniele, S., D. Battistel, et al. (2007). "Titania-coated platinum thin films by MOCVD: Electrochemical and photoelectrochemical properties." Chemical Vapor Deposition **13**(11): 644-650.
- Dholam, R., N. Patel, et al. (2008). "Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting." International Journal of Hydrogen Energy **33**(23): 6896-6903.
- Di Paola, A., M. Bellardita, et al. (2009). "Highly Active Photocatalytic TiO₂ Powders Obtained by Thermohydrolysis of TiCl₄ in Water." The Journal of Physical Chemistry C **113**(34): 15166-15174.
- Di Valentin, C., E. Finazzi, et al. (2007). "N-doped TiO₂: Theory and experiment." Chemical Physics **339**(1-3): 44-56.
- Diebold, U. (2003). "The surface science of titanium dioxide." Surface Science Reports **48**(5-8): 53-229.

- Dijkstra, M. F. J., A. Michorius, et al. (2001). "Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation." Catalysis Today **66**(2-4): 487-494.
- Dong, H. and K. Lu (2009). "Attaching Titania Nanoparticles onto Shortened Carbon Nanotubes by Electrostatic Attraction." International Journal of Applied Ceramic Technology **6**(2): 216-222.
- Dvoranová, D., V. Brezová, et al. (2002). "Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts." Applied Catalysis B: Environmental **37**(2): 91-105.
- Ellison, M. D., A. P. Good, et al. (2005). "Interaction of Water with Single-Walled Carbon Nanotubes: Reaction and Adsorption." The Journal of Physical Chemistry B **109**(21): 10640-10646.
- Emeline, A. V., V. K. Ryabchuk, et al. (2005). "Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections." The Journal of Physical Chemistry B **109**(39): 18515-18521.
- Fabregat-Santiago, F., G. Garcia-Belmonte, et al. (2003). "Mott-Schottky Analysis of Nanoporous Semiconductor Electrodes in Dielectric State Deposited on SnO₂(F) Conducting Substrates." Journal of The Electrochemical Society **150**(6): E293-E298.
- Fabregat-Santiago, F., I. Mora-Sero, et al. (2003). "Cyclic Voltammetry Studies of Nanoporous Semiconductors. Capacitive and Reactive Properties of Nanocrystalline TiO₂ Electrodes in Aqueous Electrolyte." J. Phys. Chem. B **107**(3): 758-768.
- Fan, J., M. Yudasaka, et al. (2005). "Micrometer-sized graphitic balls produced together with single-wall carbon nanohorns." Journal of Physical Chemistry B **109**(21): 10756-10759.
- Fan, J., M. Yudasaka, et al. (2006). "Control of hole opening in single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns using oxygen." Journal of Physical Chemistry B **110**(4): 1587-1591.
- Feldman, L. C. and J. W. Mayer, Eds. (1986). Fundamentals of modern surface analysis. New York, North Holland.

- Fernandez-Alonso, F., F. J. Bermejo, et al. (2007). "Nature of the bound states of molecular hydrogen in carbon nanohorns." Physical Review Letters **98**(21).
- Fernández, A., G. Lassaletta, et al. (1995). "Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification." Applied Catalysis B: Environmental **7**(1-2): 49-63.
- Frank, S. N. and A. J. Bard (1977). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders." The Journal of Physical Chemistry **81**(15): 1484-1488.
- Frank, S. N. and A. J. Bard (1977). "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder." Journal of the American Chemical Society **99**(1): 303-304.
- Fujimoto, H. (2003). "Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures." Carbon **41**(8): 1585-1592.
- Fujishima, A. and K. Honda (1972). "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." Nature **238**(5358): 37-38.
- Fujishima, A., T. N. Rao, et al. (2000). "Titanium dioxide photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **1**(1): 1-21.
- Galan-Fereres, M., L. J. Alemany, et al. (1995). "Surface Acidity and Properties of Titania-Silica Catalysts." Chemistry of Materials **7**(7): 1342-1348.
- Gara, L. (2007). Nanofluids. School of Engineering and Computer Sciences, Department of Mechanical Engineering, Oakland University.
- Gattia, D. M., M. Vittori Antisari, et al. (2007). "AC arc discharge synthesis of single-walled nanohorns and highly convoluted graphene sheets." Nanotechnology **18**(25): art.no. 255604.
- Gracia, F., J. P. Holgado, et al. (2002). "Phase mixing in Fe/TiO₂ thin films prepared by ion beam-induced chemical vapour deposition: optical and structural properties." Surface and Coatings Technology **158-159**: 552-557.

- Grätzel, M. (1983). Energy Resources through Photochemistry and Catalysis. New York, Academic Press.
- Grätzel, M. (2001). "Photoelectrochemical cells." Nature **414**(6861): 338-344.
- Gribb, A. A. and J. F. Banfield (1997). "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ " American Mineralogist **82**: 717-728.
- Guillard, C. (2000). "Photocatalytic degradation of butanoic acid: Influence of its ionisation state on the degradation pathway: comparison with O₃/UV process." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **135**(1): 65-75.
- Guo, G. and Z. Liu (2007). "Heat transfer enhancement of small thermosyphon using carbon nanotube suspensions." Huagong Xuebao/Journal of Chemical Industry and Engineering (China) **58**(12): 3006-3010.
- Hao, S. J., Y. Z. Zhang, et al. (2007). "Stability of aqueous suspension containing carbon nanotubes." Dongbei Daxue Xuebao/Journal of Northeastern University **28**(10): 1438-1441.
- Hashimoto, K., K. Wasada, et al. (2001). "Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere." Applied Catalysis B: Environmental **30**(3-4): 429-436.
- Herrmann, J. M., H. Tahiri, et al. (1997). "Characterization and photocatalytic activity in aqueous medium of TiO₂ and Ag-TiO₂ coatings on quartz." Applied Catalysis B: Environmental **13**(3-4): 219-228.
- Hoffmann, M. R., S. T. Martin, et al. (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." Chemical Reviews **95**(1): 69-96.
- Hurum, D. C., A. G. Agrios, et al. (2006). "Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **150**(2-3): 155-163.
- Hurum, D. C., A. G. Agrios, et al. (2003). "Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR." The Journal of Physical Chemistry B **107**(19): 4545-4549.

- Hwang, Y., J. K. Lee, et al. (2008). "Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids." Powder Technology **186**(2): 145-153.
- Iijima, S. (2002). "Carbon nanotubes: Past, present, and future." Physica B: Condensed Matter **323**(1-4): 1-5.
- Iijima, S., M. Yudasaka, et al. (1999). "Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns." Chemical Physics Letters **309**(3-4): 165-170.
- Jiang, D., S. Zhang, et al. (2007). "Photocatalytic Degradation Characteristics of Different Organic Compounds at TiO₂ Nanoporous Film Electrodes with Mixed Anatase/Rutile Phases." Environmental Science & Technology **41**(1): 303-308.
- Jitianu, A., T. Cacciaguerra, et al. (2004). "Synthesis and characterization of carbon nanotubes-TiO₂ nanocomposites." Carbon **42**(5-6): 1147-1151.
- Justicia, I., P. Ordejón, et al. (2002). "Designed self-doped titanium oxide thin films for efficient visible-light photocatalysis." Advanced Materials **14**(19): 1399-1402.
- Kang, M. (2003). "Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and photodecomposition of methanol." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **197**(1-2): 173-183.
- Kasuya, D., M. Yudasaka, et al. (2002). "Selective production of single-wall carbon nanohorn aggregates and their formation mechanism." Journal of Physical Chemistry B **106**(19): 4947-4951.
- Kavan, L., B. O'Regan, et al. (1993). "Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃." Journal of Electroanalytical Chemistry **346**(1-2): 291-307.
- Kawahara, T., T. Ozawa, et al. (2003). "Photocatalytic activity of rutile-anatase coupled TiO₂ particles prepared by a dissolution-reprecipitation method." Journal of Colloid and Interface Science **267**(2): 377-381.
- Kim, C.-S., B. K. Moon, et al. (2003). "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route." Journal of Crystal Growth **254**(3-4): 405-410.

- Kitano, M., K. Funatsu, et al. (2006). "Preparation of Nitrogen-Substituted TiO₂ Thin Film Photocatalysts by the Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition Method and Their Photocatalytic Reactivity under Visible Light Irradiation." J. Chem . B **110**(50): 25266-25272.
- Ko, G. H., K. Heo, et al. (2007). "An experimental study on the pressure drop of nanofluids containing carbon nanotubes in a horizontal tube." International Journal of Heat and Mass Transfer **50**(23-24): 4749-4753.
- Koch, R. (1994). "The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films." Journal of Physics: Condensed Matter **6**(45): 9519-9550.
- Kongkanand, A., R. Martinez Dominguez, et al. (2007). "Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons." Nano Letters **7**(3): 676-680.
- Kositzi, M., I. Poulios, et al. (2004). "Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater." Water Research **38**(5): 1147-1154.
- Kraeutler, B. and A. J. Bard (1978). "Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates." Journal of the American Chemical Society **100**(13): 4317-4318.
- Lee, K. J., S. H. Yoon, et al. (2007). "Carbon nanofibers: A novel nanofiller for nanofluid applications." Small **3**(7): 1209-1213.
- Lee, M.-H. and B.-C. Choi (1991). "Crystallization of Lead Titanate Prepared by Wet Chemical Methods." Journal of the American Ceramic Society **74**(9): 2309-2311.
- Li, X., J. Niu, et al. (2003). "Labeling the Defects of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Titanium Dioxide Nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry B **107**(11): 2453-2458.
- Linsebigler, A. L., G. Lu, et al. (1995). "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results." Chemical Reviews **95**(3): 735-758.
- Liu, B. and H. C. Zeng (2008). "Carbon Nanotubes Supported Mesoporous Mesocrystals of Anatase TiO₂." Chemistry of Materials **20**(8): 2711-2718.

- Lu, M.-C., G.-D. Roam, et al. (1993). "Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **76**(1-2): 103-110.
- Lynch, R. M., B. H. Voy, et al. (2007). "Assessing the pulmonary toxicity of single-walled carbon nanohorns." Nanotoxicology **1**(2): 157-166.
- Martin, N. and C. Rousselot (1998). "Use of a theoretical model to investigate RF and DC reactive sputtering of titanium and chromium oxide coatings." Surface & Coatings Technology **110**(3): 158-167.
- Martin, P. J., Ed. (1997). Handbook of Thin Film Process Technology, Noyes
- Matsumoto, A., K. Tsutsumi, et al. (1992). "Titania coating of microporous carbon surface by molecular adsorption deposition." Langmuir **8**: 2515-2532.
- Matthews, R. W. (1990). "Purification of water with near--u.v. illuminated suspensions of titanium dioxide." Water Research **24**(5): 653-660.
- Mills, A. and S. Le Hunte (1997). "An overview of semiconductor photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **108**(1): 1-35.
- Minero, C. (1999). "Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface." Catalysis Today **54**(2-3): 205-216.
- Miyawaki, J., M. Yudasaka, et al. (2008). "Toxicity of Single-Walled Carbon Nanohorns." ACS Nano **2**(2): 213-226.
- Moon, J., H. Takagi, et al. (2001). "Preparation and characterization of the Sb-doped TiO₂ photocatalysts." Journal of Materials Science **36**(4): 949-955.
- Mor, G. K., O. K. Varghese, et al. (2006). "A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications." Solar Energy Materials and Solar Cells **90**(14): 2011-2075.
- Morisaki, H., T. Watanabe, et al. (1976). "Photo electrolysis of water with TiO₂-covered solar-cell electrodes." Applied physics letters **29**(6): 338-340.
- Moulder, J. F., W. F. Stickle, et al., Eds. (1992). Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy ed. J. Chastain, Perkin Elemer Corp., Eden Prairie, MN.

- Mu, W., J.-M. Herrmann, et al. (1989). "Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂." Catalysis Letters **3**(1): 73-84.
- Murakami, T., K. Ajima, et al. (2004). "Drug-loaded carbon nanohorns: adsorption and release of dexamethasone in vitro." Mol Pharm **1**(6): 399-405.
- Murata, K., K. Hirahara, et al. (2002). "Nanowindow-induced molecular sieving effect in a single-wall carbon nanohorn." Journal of Physical Chemistry B **106**(49): 12668-12669.
- Murata, K., K. Kaneko, et al. (2000). "Pore structure of single-wall carbon nanohorn aggregates." Chemical Physics Letters **331**(1): 14-20.
- Murshed, S. M. S., K. C. Leong, et al. (2005). "Enhanced thermal conductivity of TiO₂ - water based nanofluids." International Journal of Thermal Sciences **44**(4): 367-373.
- Nagaveni, K., M. S. Hegde, et al. (2004). "Synthesis and Structure of Nanocrystalline TiO₂ with Lower Band Gap Showing High Photocatalytic Activity." Langmuir **20**(7): 2900-2907.
- Nakamura, R., T. Okamura, et al. (2005). "Molecular Mechanisms of Photoinduced Oxygen Evolution, PL Emission, and Surface Roughening at Atomically Smooth (110) and (100) n-TiO₂ (Rutile) Surfaces in Aqueous Acidic Solutions." Journal of the American Chemical Society **127**(37): 12975-12983.
- Nakano, Y., T. Morikawa, et al. (2007). "Origin of visible-light sensitivity in N-doped TiO₂ films." Chemical Physics **339**(1-3): 20-26.
- Natarajan, C. and G. Nogami (1996). "Cathodic Electrodeposition of Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films." Journal of The Electrochemical Society **143**(5): 1547-1550.
- Navío, J. A., J. J. Testa, et al. (1999). "Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties." Applied Catalysis A: General **178**(2): 191-203.
- Nazeeruddin, M. K., P. Péchy, et al. (1997). "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex." Chemical Communications: 1705 - 1706.
- Nozik, A. J. and R. Memming (1996). "Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces." J. Phys. Chem. **100**(31): 13061-13078.

- O'Regan, B. and M. Grätzel (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films." Nature **353**(6346): 737-740.
- Obata, K., H. Irie, et al. (2007). "Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO₂ thin films under visible light." Chemical Physics **339**(1-3): 124-132.
- Ohring, M., Ed. (2002). Materials science of thin films (second edition). San Diego, Academic Press
- Ollis, D. F., E. Pelizzetti, et al. (1991). "Photocatalyzed destruction of water contaminants." Environmental Science & Technology **25**(9): 1522-1529.
- Orlanducci, S., V. Sessa, et al. (2006). "Nanocrystalline TiO₂ on single walled carbon nanotube arrays: Towards the assembly of organized C/TiO₂ nanosystems." Carbon **44**(13): 2839-2843.
- Palmisano, L., V. Augugliaro, et al. (1988). "Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for the phenol photodegradation." The Journal of Physical Chemistry **92**(23): 6710-6713.
- Park, J.-H. and T. S. Sudarshan, Eds. (2001). Chemical vapor deposition. Surface engineering series: volume 2, ASM International.
- Park, K. J. and D. Jung (2007). "Boiling heat transfer enhancement with carbon nanotubes for refrigerants used in building air-conditioning." Energy and Buildings **39**(9): 1061-1064.
- Patterson, A. L. (1939). "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination." Physical Review **56**(10): 978.
- Paz, Y. and A. Heller (1997). "Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention." Journal of Materials Research **12**(10): 2759-2766.
- Pelizzetti, E., V. Maurino, et al. (1990). "Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides." Environmental Science & Technology **24**(10): 1559-1565.
- Penfold, A. S., Ed. (1995). Handbook of thin film process technology. Bristol, IOP Publishing Ltd.

- Peral, J., J. Casado, et al. (1988). "Light-induced oxidation of phenol over ZnO powder." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **44**(2): 209-217.
- Petsalakis, I. D., G. Pagona, et al. (2007). "Theoretical study in donor-acceptor carbon nanohorn-based hybrids." Chemical Physics Letters **448**(1-3): 115-120.
- Pichat, P. (1994). "Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases." Catalysis Today **19**(2): 313-333.
- Pichat, P., J. Disdier, et al. (2000). "Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis." Catalysis Today **63**(2-4): 363-369.
- Poznyak, S. K., A. I. Kokorin, et al. (1998). "Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO₂ electrodes." Journal of Electroanalytical Chemistry **442**(1-2): 99-105.
- Qiu, X. and C. Burda (2007). "Chemically synthesized nitrogen-doped metal oxide nanoparticles." Chemical Physics **339**(1-3): 1-10.
- Robert, D., A. Piscopo, et al. (1999). "Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light." Catalysis Today **54**(2-3): 291-296.
- Rossagel, S. M., J. J. Cuomo, et al., Eds. (1990). Handbook of plasma processing technology, Noyes Publications.
- Rozhkova, E. A., I. Ulasov, et al. (2009). "A High-Performance Nanobio Photocatalyst for Targeted Brain Cancer Therapy." Nano Letters **9**(9): 3337-3342.
- Saarela, K., T. Tirkkonen, et al. (2003). "Exposure of population and microenvironmental distributions of volatile organic compound concentrations in the EXPOLIS study." Atmospheric Environment **37**(39-40): 5563-5575.
- Saito, Y., T. Yoshikawa, et al. (1993). "Interlayer spacings in carbon nanotubes." Physical Review B **48**(3): 1907.
- Sato, K., J. G. Li, et al. (2008). "Ultrasonic dispersion of TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension." Journal of the American Ceramic Society **91**(8): 2481-2487.
- Schiavon, M. (2006). Device and method for production of carbon nanotubes, fullerene and their derivatives. **US 7,125,525 B2**.

- Schrauzer, G. N. and T. D. Guth (1977). "Photocatalytic reactions. 1. Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide." Journal of the American Chemical Society **99**(22): 7189-7193.
- Scotti, R., M. D'Arienzo, et al. (2009). "Photocatalytic mineralization of phenol catalyzed by pure and mixed phase hydrothermal titanium dioxide." Applied Catalysis B: Environmental **88**(3-4): 497-504.
- Seah, M. P., Ed. (1990). Practical Surface Analysis.
- Sekiya, T., S. Kamei, et al. (2000). "Luminescence of anatase TiO₂ single crystals annealed in oxygen atmosphere." Journal of Luminescence **87-89**: 1140-1142.
- Shirley, D. A. (1972). "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold." Physical Review B **5**(12): 4709.
- Strini, A., S. Cassese, et al. (2005). "Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor." Applied Catalysis B-Environmental **61**(1-2): 90-97.
- Tang, H., F. Lévy, et al. (1995). "Urbach tail of anatase TiO₂." Physical Review B **52**(11): 7771.
- Teodorescu, V. S., M. G. Blanchin, et al. (1999). "XTEM study of Al doped TiO₂ anatase epitaxial films deposited on MgO by pulsed laser deposition." Journal of Materials Science **34**(22): 5469-5476.
- Thornton, J. A. (1978). "Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons." Journal of Vacuum Science and Technology **15**(2): 171-177.
- Thornton, J. A. and A. S. Penfold, Eds. (1978). Thin film Process. New York, Academic, chII2.
- Tseng, I. H., W.-C. Chang, et al. (2002). "Photoreduction of CO₂ using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts." Applied Catalysis B: Environmental **37**(1): 37-48.
- Utsumi, S., J. Miyawaki, et al. (2005). "Opening mechanism of internal nanoporosity of single-wall carbon nanohorn." Journal of Physical Chemistry B **109**(30): 14319-14324.

- Varghese, O. K., M. Paulose, et al. (2009). "Long vertically aligned titania nanotubes on transparent conducting oxide for highly efficient solar cells." Nat Nano **advance online publication**.
- Venkata Sastry, N. N., A. Bhunia, et al. (2008). "Predicting the effective thermal conductivity of carbon nanotube based nanofluids." Nanotechnology **19**(5).
- Vladikova, D. (2004). The technique of the differential impedance analysis. International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia, Bulgaria.
- Vohra, M. S., S. Kim, et al. (2003). "Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **160**(1-2): 55-60.
- Vorontsov, A. V., E. N. Savinov, et al. (1999). "Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **125**(1-3): 113-117.
- Wakabayashi, K., Y. Yamaguchi, et al. (2005). "Time-resolved luminescence spectra in colorless anatase TiO₂ single crystal." Journal of Luminescence **112**(1-4): 50-53.
- Wang, H., J. He, et al. (2001). "Electrochemical Investigation of Traps in a Nanostructured TiO₂ Film." J. Phys. Chem. B **105**(13): 2529-2533.
- Wang, H., X. Quan, et al. (2008). "Fabrication of a TiO₂/carbon nanowall heterojunction and its photocatalytic ability." Carbon **46**(8): 1126-1132.
- Wang, S., L. J. Ji, et al. (2008). "Influence of surface treatment on preparing nanosized TiO₂ supported on carbon nanotubes." Applied Surface Science **255**(5): 3263-3266.
- Wang, Y., H. Cheng, et al. (1999). "Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO₂ nanoparticles." Journal of Materials Science **34**(15): 3721-3729.
- Weber, M. T. (1994). Inorganic Materials Chemistry. New York, Oxford University Press.
- Xu, A.-W., Y. Gao, et al. (2002). "The Preparation, Characterization, and their Photocatalytic Activities of Rare-Earth-Doped TiO₂ Nanoparticles." Journal of Catalysis **207**(2): 151-157.

- Yamaguchi, T., S. Bandow, et al. (2004). "Synthesis of carbon nanohorn particles by simple pulsed arc discharge ignited between pre-heated carbon rods." Chemical Physics Letters **389**(1-3): 181-185.
- Yamashita, H., Y. Ichihashi, et al. (1996). "Photocatalytic Decomposition of NO at 275 K on Titanium Oxides Included within Y-Zeolite Cavities: The Structure and Role of the Active Sites." The Journal of Physical Chemistry **100**(40): 16041-16044.
- Yamashita H., M. Harada, et al. (2001). "Application of ion beam techniques for preparation of metal ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst available under visible light irradiation: metal ion-implantation and ionized cluster beam method." Journal of Synchrotron Radiation **8**(2): 569-571.
- Yan, M., F. Chen, et al. (2005). "Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties." The Journal of Physical Chemistry B **109**(18): 8673-8678.
- Yang, C. M., D. Kasuya, et al. (2004). "Microporosity development of single-wall carbon nanohorn with chemically induced coalescence of the assembly structure." Journal of Physical Chemistry B **108**(46): 17775-17782.
- Yang, C. M., H. Noguchi, et al. (2005). "Highly ultramicroporous single-walled carbon nanohorn assemblies." Advanced Materials **17**(7): 866-870.
- Yin, S., Y. Fujishiro, et al. (2003). "Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions." Journal of Materials Processing Technology **137**(1-3): 45-48.
- Yu, H. T., X. Quan, et al. (2008). "TiO₂-carbon nanotube heterojunction arrays with a controllable thickness of TiO₂ layer and their first application in photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **200**(2-3): 301-306.
- Yudasaka, M., S. Iijima, et al. (2008). Single-Wall Carbon Nanohorns and Nanocones. Carbon Nanotubes: 605-629.
- Yuge, R., M. Yudasaka, et al. (2005). "Controlling the Incorporation and Release of C₆₀ in Nanometer-Scale Hollow Spaces inside Single-Wall Carbon Nanohorns." The Journal of Physical Chemistry B **109**(38): 17861-17867.

- Zeman, P. and S. Takabayashi (2002). "Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate." Surface and Coatings Technology **153**: 93.
- Zhang, W. F., M. S. Zhang, et al. (2000). "Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals." Applied Physics B: Lasers and Optics **70**(2): 261-265.
- Zhang, X. and M. Fujii (2007). Experimental study on thermophysical properties of nanotubes and nanofluids. Proceedings of the 5th International Conference on Nanochannels, Microchannels and Minichannels, ICNMM2007.
- Zhang, X., H. Gu, et al. (2007). "Effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids containing spherical and cylindrical nanoparticles." Experimental Thermal and Fluid Science **31**(6): 593-599.

Ringraziamenti

In primis, desidero ringraziare il prof. Tondello, il direttore dello IENI CNR dott. Daolio e la dott.ssa Fabrizio, senza il cui supporto e guida l'esperienza del dottorato non sarebbe stata possibile.

Presso lo IENI CNR ho avuto la fortuna di giovare dell'esperienza dell'ing. Pagura, la dott.ssa Barison, l'ing. Miorin e la Dott.ssa Doubova e di apprendere dalla competenza della dott.ssa Fiameni, del dott. Boldrini, del dott. Montagner e dott. Fasolin.

Importante, inoltre, si è dimostrata la continua collaborazione con la dott.ssa Gerbasi, coautrice di diversi i lavori pubblicati e in fase di pubblicazione.

Fondamentale sono state, inoltre, le collaborazioni instaurate con il dott. Strini (ITC CNR) per le analisi preliminari di degradazione fotocatalitica dei film di ossido di titanio, la dott.ssa Silvia Gross (ISTM CNR e Università di Padova) per le analisi XPS, il prof. Meneghetti (Università di Padova) e il dott. Vincenzo Amendola (Università di Padova) per quanto riguarda il lavoro con i *nanohorn* di carbonio, il dott. Minella (Università di Torino) per il lavoro sistematico sulla fotoattività dei materiali sintetizzati.

Sono, inoltre, molto riconoscente al prof. Pezzotti e i suoi collaboratori più stretti (il dott. Leto, la dott.ssa Munisso, dott. Puppulin e il dott. Porporati) per l'importante esperienza professionale e umana vissuta durante lo stage di tre mesi presso *Piezotech Japan Ltd* a Kyoto (Giappone).