



**Università degli Studi di Padova**

---

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"  
Corso di Laurea in Fisica

**CRESCITA DI NANOPETALI  
DI OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE  
A PARTIRE DA FILM SOTTILI METALLICI**

Candidato:  
**Giulio Grazian**

Relatore:  
**Dott.ssa Chiara Maurizio**







## Sommario

I materiali la cui dimensione in almeno una direzione spaziale sia nanometrica hanno un rapporto superficie/volume enormemente più grande di quello di un'uguale massa di materia in condizioni standard. Questo li rende particolarmente interessanti per lo studio dei fenomeni che avvengono in prossimità della superficie e che sono promettenti per varie applicazioni tecnologiche, ad esempio nell'ambito delle energie rinnovabili e della purificazione dell'acqua. In quest'ambito, la crescita di nanostrutture gerarchiche (caratterizzate cioè da un insieme di nanostrutture, ciascuna delle quali è a sua volta nanostrutturata in una scala di lunghezze più piccola) è un argomento di studio particolarmente intenso e interessante. Benchè la formazione di questi peculiari sistemi possa essere indotta anche con procedimenti relativamente semplici, la comprensione dei processi fisici alla base della loro formazione non è ancora completamente compiuta. La tesi consiste nello studio delle nanostrutture cristalline di ossidi di cobalto che si formano a partire da film sottili di cobalto metallico (spessore intorno a qualche decina di nanometri) a seguito di specifici trattamenti termici in grado di indurre la formazione di nanostrutture gerarchiche.



# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Deposizione di film sottili per sputtering</b>	<b>5</b>
2.1	Sputtering . . . . .	5
2.2	Magnetron sputtering . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Diffrazione di raggi X</b>	<b>9</b>
3.1	Diffrazione di raggi X . . . . .	9
3.1.1	Parametri di cella . . . . .	9
3.1.2	Dimensione dei domini cristallini . . . . .	11
3.2	Apparato sperimentale e analisi GI-XRD . . . . .	12
3.2.1	Apparato sperimentale . . . . .	12
3.2.2	Analisi in incidenza radente . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Nanopetali di ossidi di cobalto</b>	<b>17</b>
4.1	Preparazione dei campioni . . . . .	17
4.2	Analisi SEM . . . . .	17
4.3	Analisi GI-XRD . . . . .	18
4.3.1	Quantità Ricavate . . . . .	26
4.3.2	Spessore del film analizzato a GI . . . . .	30
4.3.3	Discussione dei risultati . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>35</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>37</b>



# Capitolo 1

## Introduzione

La ricerca di soluzioni a basso costo, alta efficienza e basso impatto ambientale per la purificazione dell'acqua, resa necessaria dalla disponibilità sempre minore di fonti d'acqua potabile e dalla grande quantità d'acqua di scarico prodotta da agricoltura e industria, ha alimentato la ricerca e lo sviluppo nell'ambito degli Advanced Oxidation Processes (AOPs) come alternative innovative ai tradizionali metodi di potabilizzazione. D'altra parte, i trattamenti fisici o chimici più tradizionali, come la sedimentazione, la filtrazione, la clorificazione e altri, sono solitamente costosi e spesso permettono di degradare determinati inquinanti solamente al prezzo di introdurre nell'ambiente altri prodotti di scarto altrettanto dannosi [2].

Gli AOPs si basano sulla generazione in-situ di specie transitorie altamente reattive che permettono la decomposizione dei composti organici dannosi, come batteri patogeni, virus, coloranti, pesticidi e altri inquinanti, e sono solitamente progettati in modo da risultare efficaci in condizioni di temperatura ambiente e pressione atmosferica [2]. Tra questi, vale la pena ricordare i processi di fotocatalisi eterogenea.

Il processo di fotocatalisi avviene in prossimità dell'interfaccia tra catalizzatore e soluzione. L'assorbimento di un fotone, tipicamente di lunghezza d'onda nel visibile o nel vicino UV, da parte del catalizzatore innesca delle reazioni di ossidazione e riduzione che hanno come effetto quello di ossidare l'inquinante in soluzione. In particolare, si mostra che i processi di fotocatalisi eterogenea che impiegano come catalizzatori dei materiali semiconduttori costituiscono dei metodi efficaci per trattare un ampio spettro di composti organici. In questo caso, se il fotone ha energia almeno pari alla differenza di energia tra le bande di conduzione e di valenza, l'assorbimento del fotone avviene da parte di un elettrone in banda di valenza che viene così trasferito nella banda di conduzione. Uno dei catalizzatori semiconduttori più studiati è l'Ossido di Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), che con un band-gap di circa 3 eV è il più attivo tra lunghezze d'onda di 300 e 390 nanometri e che, a differenza di altri semiconduttori, presenta un'elevata resistenza agli stress meccanici e rimane chimicamente stabile anche dopo diverse reazioni, caratteristiche che lo mostrano adatto all'utilizzo per più cicli consecutivi [2].

La particolare efficacia dei semiconduttori nella fotocatalisi è determinata proprio dal loro caratteristico range di valori del gap tra banda di valenza e banda di conduzione, che a temperatura ambiente corrisponde a lunghezze d'onda nel range del visibile.

Per massimizzare l'efficienza di questo genere di processi, è opportuno che la superficie di separazione tra catalizzatore e soluzione sia la più grande possibile. Perciò, un notevole contributo all'ambito della fotocatalisi è dato dallo studio dei materiali nanostrutturati: questi presentano infatti un rapporto tra superficie e volume molto elevato, con evidenti implicazioni nell'ambito delle reazioni catalitiche. Inoltre, il fatto che questi materiali si formino restando adesi ad un substrato è molto importante nel processo di trattamento dell'acqua, perchè a differenza dell'utilizzo di metodi chimici, per i quali di solito si utilizzano delle polveri che poi rimangono disperse nel liquido, la rimozione del substrato dopo il trattamento permette di rimuovere direttamente il materiale fotocatalizzatore dall'acqua.

Per *nanostruttura* si intende un sistema costituito da un certo numero di atomi o molecole che presenta almeno una dimensione dell'ordine dei nanometri. Il loro studio è molto interessante dal punto di vista fisico, si osserva infatti che i materiali nanostrutturati presentano proprietà molto diverse dai materiali più comuni; si trovano ad esempio in alcuni casi metalli nanostrutturati che mostrano le proprietà dei semiconduttori, oppure semiconduttori che si comportano come isolanti [6]. Le nanostrutture possono essere zerodimensionali, monodimensionali o bidimensionali a seconda che le loro dimensioni nel range dei nanometri siano rispettivamente tre, due o una. Al primo caso appartengono i *quantum dots*; nel secondo rientrano invece i *nanofili* e i *nanotubi*; infine, le nanostrutture bidimensionali sono strutture laminari dello spessore dell'ordine dei nanometri.

Queste nanostrutture di base possono essere combinate in sistemi più complessi detti *nanostrutture gerarchiche*, che possono essere sia strutture composte da una sola nanostruttura ripetuta in più dimensioni, sia strutture composte da più nanostrutture differenti. Nel primo caso, i possibili arrangiamenti geometrici differenti ottenuti ripetendo la stessa struttura in più direzioni portano al miglioramento di determinate proprietà o ne fanno emergere di nuove rispetto a quelle delle nanostrutture prese singolarmente; nel secondo caso, si osservano invece funzionalità multiple all'interno dello stesso materiale [6].

Un esempio tipico di nanostruttura gerarchica è dato dai *nano-urchins*: a partire da micro-sferiche metalliche depositate su un substrato, l'impiego di processi termici in atmosfera controllata induce la formazione di nanofili cristallini composti di ossidi del metallo di partenza [6].

Se la parte di catalisi e fotocatalisi è ben compresa dal punto di vista chimico e fisico, non lo è altrettanto il fenomeno di crescita vero e proprio delle nanostrutture. È noto che la crescita di nanostrutture di ossidi di metalli di transizione a seguito di trattamenti termici di strutture metalliche è possibile solo per particolari condizioni tecniche, come la durata del trattamento termico e la temperatura, ma il meccanismo fisico che determina e regola la crescita delle nanostrutture non è ancora inquadrato completamente.

Ragionevolmente, la crescita di nanostrutture a partire dall'ossidazione di alcuni metalli può essere dovuta alla minimizzazione dell'energia superficiale da parte del processo stesso, come viene osservato ad esempio per l'ossido di vanadio [6]. Ad ogni modo, quello che spesso si osserva nell'auto-assemblamento delle nanostrutture descritte in precedenza è che la loro crescita sia correlata a situazioni di stress che si vengono a creare in superficie durante l'ossidazione del materiale a tempe-

rature di alcune centinaia di gradi centigradi. Ad esempio, nel caso di urchin-like prodotti a partire da micro-sfere di ferro in aria i nanofili crescono dalle crepe dello strato di ossido che si forma preliminarmente sulla superficie del metallo [5]. Nel caso invece di micro-sfere bimetalliche di cobalto e boro scaldate in atmosfera  $O_2$  a 600 °C, la crescita di nanofili è probabilmente favorita dallo stress superficiale causato dai differenti coefficienti di espansione termica dei due metalli [3]. Si osserva che l'ossido formato dal cobalto nelle strutture urchin-like ( $Co_3O_4$ ) può essere usato al posto dell'ossido di titanio nel processo foto-Fenton: presenta infatti gli stessi pregi del  $TiO_2$ , ma con alcuni bonus, come l'alta efficienza quando irradiato da luce solare, la sua disponibilità in natura a basso costo e l'alta efficienza di ossidazione di composti organici anche a pH neutro [3].

A posteriori, l'elevato rapporto superficie - volume caratteristico dei materiali strutturati su scala nanometrica e la possibilità di preparare campioni relativamente estesi (si arriva a dimensioni di qualche centimetro) tramite metodi tutto sommato semplici, rende la ricerca nel settore delle nano-scienze molto interessante e porta evidentemente allo sviluppo di nuove tecnologie legate non solo alla catalisi, ma anche, ad esempio, alla bio-sensoristica, al gas-sensing e gas-monitoring, alla rimozione di ioni tossici, alla conversione dell'energia solare, alle energie rinnovabili, alla produzione di idrogeno gassoso dall'acqua e alla produzione di dispositivi elettronici [6].

La seguente tesi tratterà il processo che permette lo studio delle nanostrutture cristalline formate su un film sottile di cobalto sottoposto a trattamenti termici di durata definite a 300 °C e avrà come scopo la determinazione delle fasi cristalline presenti nel film e dei loro parametri più importanti. I sistemi nanostrutturati a base di cobalto sono dei sistemi modello: nanostrutture molto simili si possono produrre infatti anche a partire da altri ossidi di metalli di transizione, come ferro, rame e titanio, che sono almeno altrettanto interessanti nel caso delle applicazioni fotocatalitiche.

Per prima cosa, nel **Capitolo 2** verrà presentata la tecnica del *Magnetron Sputtering*, che viene utilizzata in laboratorio per la preparazione dei campioni di cobalto; successivamente, nel **Capitolo 3** si introdurrà la diffrazione a raggi X e si spiegherà come la tecnica dell'incidenza radente permetta di determinare, per il campione analizzato:

- le fasi cristalline presenti e la loro frazione di volume;
- il parametro di cella dei cristalli per ogni fase cristallina;
- le dimensioni medie dei cristalliti di cui sono composte le fasi cristalline.

A questo punto, nel **Capitolo 4** verranno presentati i risultati sperimentali assieme all'analisi dati e, infine, nel **Capitolo 5** saranno riassunti e discussi i metodi di analisi utilizzati e i risultati ottenuti.



## Capitolo 2

# Deposizione di film sottili per sputtering

Per ottenere un film sottile (10 nm - 1  $\mu\text{m}$ ) di solido su un substrato possono venire impiegate tecniche diverse, distinte in base al loro principio di funzionamento. Generalmente, queste tecniche di deposizione possono essere di tipo fisico (*evaporazione termica, evaporazione mediante fascio elettronico, sputtering, pulsed laser deposition*), dette tecniche di *deposizione fisica da fase vapore (Physical Vapour Deposition)*, oppure di tipo chimico (*placcatura, deposizione da soluzioni chimiche, deposizione chimica da vapore*).

Visto che i film di cobalto analizzati sono stati ottenuti tramite magnetron sputtering, è utile introdurre prima di tutto i concetti fondamentali alla base del fenomeno dello sputtering, così da comprendere successivamente il funzionamento della tecnica utilizzata vera e propria.

### 2.1 Sputtering

Il *processo di sputtering* è un processo di PVD che sfrutta il trasferimento di quantità di moto dagli ioni prodotti da un plasma agli atomi di un target del materiale da depositare. Il plasma è un gas globalmente neutro parzialmente ionizzato nel quale la presenza di particelle cariche è dovuta alla collisione anelastica tra gli elettroni e gli atomi presenti nel gas. Una prima scarica elettrica (provocata ad esempio da un forte campo elettrico combinato ad una bassa pressione del gas) ionizza alcuni atomi del gas tramite processi d'urto, facendo sì che gli elettroni strappati dagli atomi vengano accelerati provocando un'ulteriore ionizzazione e quindi di fatto il successivo auto-sostentamento del plasma. Se il momento trasferito dagli ioni è sufficiente, il plasma erode il materiale bersaglio e si verifica l'emissione di atomi da esso.

Se la pressione all'interno della camera da vuoto in cui si fa avvenire il processo è sufficientemente bassa, il cammino libero medio degli atomi, relativamente lungo, consente agli atomi vaporizzati di depositarsi sulla superficie di un substrato su cui progressivamente cresce quindi un film. La composizione del film dipende da quella del materiale del target e del plasma. Il controllo che questa tecnica garantisce sulla

composizione del film e sul suo spessore lo rende uno tra i processi più utilizzati per la deposizione di film sottili.

Il gas che va a generare il plasma è tipicamente composto di atomi di gas inerte e in particolare nel nostro caso è stato utilizzato l'argon; in questo modo, infatti, si è abbastanza sicuri che gli ioni del plasma non reagiscano con gli atomi del target o del film che si va a depositare sul substrato.

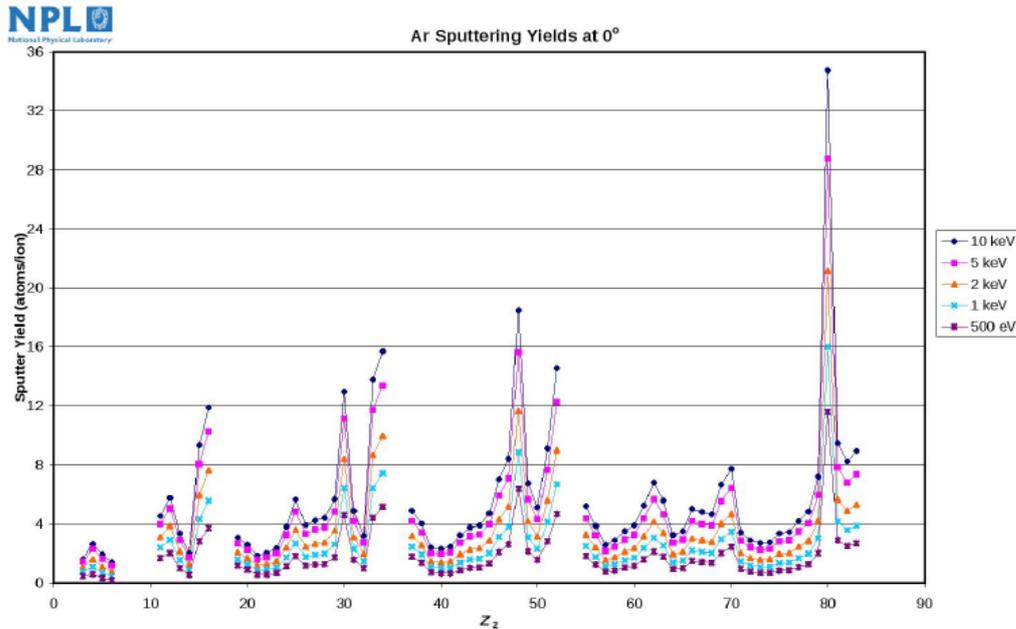
Nel caso specifico della deposizione del cobalto, che è un conduttore, il target e il supporto su cui viene installato il substrato vengono utilizzati rispettivamente come catodo e anodo e, una volta sottoposti ad una differenza di potenziale sufficientemente alta, sono responsabili dell'accensione del plasma. Si parla in questo caso di *DC sputtering*, in quanto il funzionamento a potenziale costante tra gli elettrodi genera una corrente continua che scorre attraverso il plasma.

Il numero di atomi emessi dal target rispetto al numero di ioni incidenti sul target stesso solitamente è molto basso (intorno all'1 %). Si definisce la resa del processo di sputtering (*sputtering yield*) come il numero di atomi emessi per ione incidente tramite la seguente formula:

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \frac{E}{U_0} \quad (2.1)$$

dove  $U_0$  è l'energia di legame superficiale del materiale del target,  $E$  l'energia dello ione incidente,  $m_t$  e  $m_i$  le masse di atomi e ioni coinvolti nelle collisioni e  $\alpha$  una funzione monotona del rapporto  $m_t/m_i$ . Lo sputtering yield risulta quindi direttamente proporzionale all'energia degli ioni incidenti, anche se nella pratica si osserva che per energie superiori a 1 keV la relazione perde il carattere lineare e  $S$  diventa praticamente indipendente dall'energia. Nella figura 2.1 si mostra la resa di sputtering per ioni di argon di energie differenti in funzione del numero atomico degli atomi del target.

I parametri da definire per far avvenire il processo di deposizione sono essenzialmente due: il range di pressioni all'interno della camera e le condizioni elettriche. La pressione deve stare in un intervallo determinato inferiormente dalla pressione minima necessaria a mantenere acceso il plasma e superiormente dal fatto che l'aumento della pressione fa aumentare il numero di collisioni tra gli atomi vaporizzati e le particelle del plasma, provocando una diminuzione del numero di atomi depositati sul substrato. Le pressioni tipiche sono dell'ordine di  $10^{-3}$  mbar durante la fase di deposizione. La tensione tra catodo e anodo viene invece determinata dal fatto che lo sputtering yield definito precedentemente, diviso per l'energia in input,  $S/E$ , presenta un massimo intorno a qualche centinaia di eV. Considerando la possibilità che gli ioni urtino tra loro prima di raggiungere il target, perdendo energia, si evince che il potenziale da applicare tra gli elettrodi sia dell'ordine delle centinaia di Volt.



© Crown Copyright 2005

Revision 27/5/05

Figura 2.1: Sputtering yield in funzione del numero atomico per ioni di Ar ad incidenza normale sulla superficie del target [4].

## 2.2 Magnetron sputtering

È possibile incrementare la velocità di deposizione del materiale sul supporto semplicemente immergendo il target in un campo magnetico statico con geometria opportuna. Un sistema di magneti permanenti è inserito sul supporto del target e sono così posizionati: uno è posto al centro del supporto e presenta magnetizzazione perpendicolare al bersaglio; gli altri sono disposti a cerchio intorno a primo ad una determinata distanza e anch'essi hanno magnetizzazione ortogonale al bersaglio diretta in senso opposto rispetto al magnete centrale. Questo sistema genera un campo magnetostatico di forma toroidale che, proprio per questa sua forma, tende a confinare magneticamente il plasma al suo interno.

L'introduzione del campo magnetostatico porta a due fenomeni che aumentano il processo di deposizione:

1. il campo vincola gli elettroni del plasma ad orbite ellittiche al suo interno, provocando un incremento delle collisioni nel plasma stesso e quindi delle ionizzazioni che lo alimentano; questo permette di conseguenza l'accensione del plasma a pressioni minori rispetto al caso di plasma non confinato;
2. il fatto che il plasma sia concentrato quasi completamente attorno al target fa aumentare in modo considerevole il numero di collisioni tra gli ioni di gas nobile e il target, facendo aumentare il numero di atomi vaporizzati e diminuendo di fatto il tempo necessario alla deposizione di una definita quantità di materiale sul substrato.

Uno schema semplificato dell'apparato descritto si può osservare in figura 2.2.

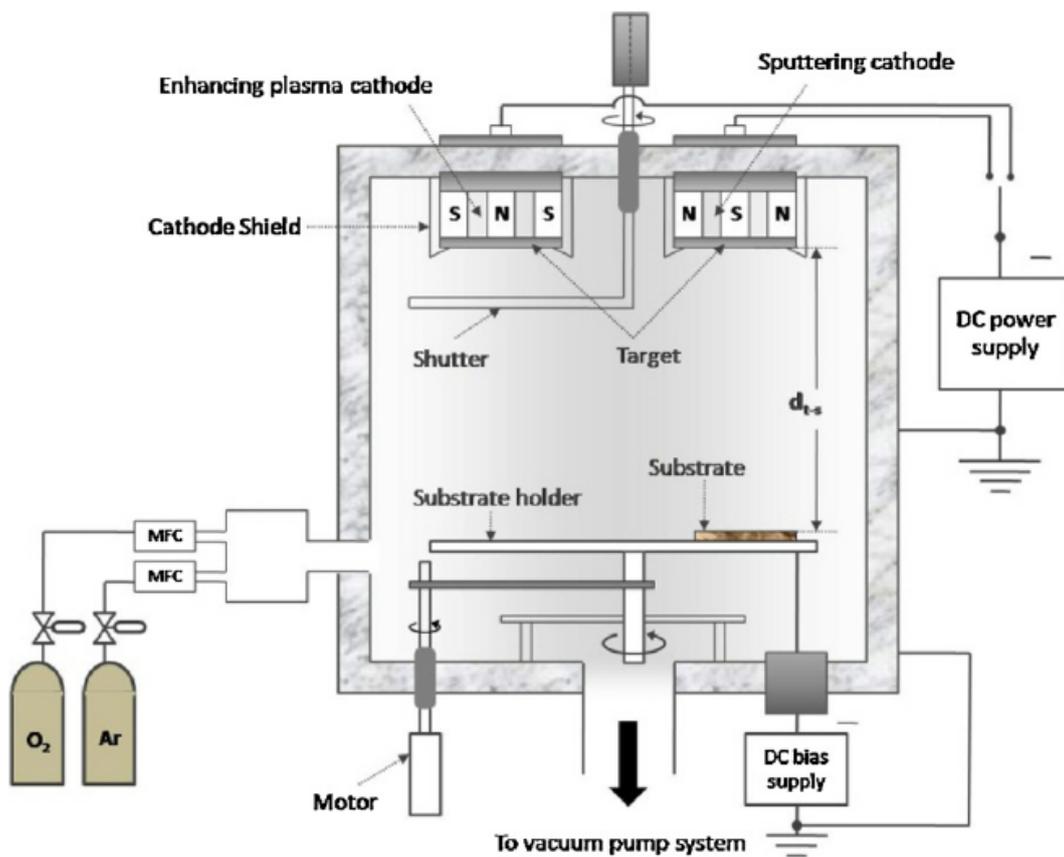


Figura 2.2: Esempio di schema per DC Magnetron Sputtering a doppio catodo ([7]).

# Capitolo 3

## Diffrazione di raggi X

Per studiare la struttura cristallina di un materiale si utilizzano usualmente elettroni, raggi X o neutroni, di energie corrispondenti a lunghezze d'onda paragonabili alle distanze interplanari del reticolo cristallino.

In questo capitolo verranno spiegati i concetti principali alla base della diffrazione a raggi X (*X-Ray Diffraction*, XRD), la tecnica usata nel nostro caso per analizzare i film nanostrutturati, introducendo i tre parametri su cui si concentrerà il lavoro di analisi dati, ovvero i *parametri del reticolo cristallino*, le *dimensioni dei cristalli* e il *volume relativo* delle diverse fasi cristalline nel materiale. Verrà quindi spiegato il legame tra queste quantità fisiche e le principali caratteristiche ricavabili da uno spettro di XRD: la *posizione angolare* dei picchi, la loro *larghezza a metà altezza* e l'*area* da essi *sottesa*. Infine verrà presentato il metodo sperimentale utilizzato per la misura di uno spettro di *diffrazione a raggi X in incidenza radente*.

### 3.1 Diffrazione di raggi X

#### 3.1.1 Parametri di cella

Si consideri un cristallo ideale in cui gli atomi siano disposti in piani paralleli distanti  $a$  e un fascio parallelo di raggi X di lunghezza d'onda  $\lambda$  incidente sulla sua superficie con un angolo  $\omega$  (figura 3.1). Parte della radiazione viene trasmessa attraverso i piani cristallini, mentre parte di essa viene riflessa. La differenza di cammino ottico delle onde riflesse da due piani consecutivi sarà  $2a \sin \omega$  e, se si suppone che la radiazione incidente sia descritta da un'onda piana, allora ogni volta che la differenza di cammino ottico eguaglia un multiplo della lunghezza d'onda della radiazione si ha interferenza costruttiva. Si ottiene quindi la seguente:

$$2a \sin \omega = n\lambda \tag{3.1}$$

nota come *Legge di Bragg* e che definisce pertanto la condizione di interferenza costruttiva per la radiazione incidente sul cristallo. Chiaramente, per  $2a \sin \omega = n\lambda/2$  si ottiene la sovrapposizione di onde piane sfasate di  $\pi$  e l'interferenza tra di esse è distruttiva.

La legge di Bragg mostra quindi che la radiazione diffratta dal cristallo presenta dei massimi e minimi di intensità in funzione dell'angolo  $\omega$  dovuti alla struttura

cristallina stessa; essendo poi  $|\sin \omega|$  al massimo 1, dalla legge di Bragg segue inoltre che la lunghezza d'onda della radiazione riflessa presenta frange di interferenza soltanto per lunghezze d'onda

$$\lambda < 2a. \quad (3.2)$$

Con distanze tipiche tra i piani cristallini di qualche Ångström, si ottengono dalla disequazione 3.2 lunghezze d'onda al più di quest'ordine di grandezza, che corrispondono a quelle dei raggi X.

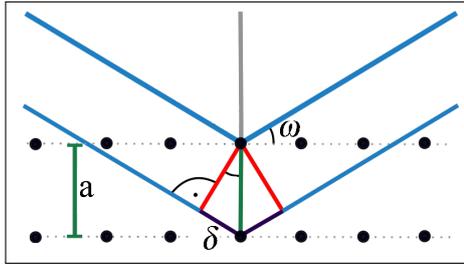


Figura 3.1: Derivazione della legge di Bragg.

Conviene ora passare ad una descrizione più generale del fenomeno, per comprendere meglio gli spettri di diffrazione misurati in laboratorio. A tal proposito, si consideri un reticolo cristallino infinitamente esteso nello spazio. Si considerino inoltre i tre *vettori primitivi del reticolo*  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  che definiscono la *cella unitaria* del reticolo. Allora i nodi del reticolo vengono identificati tramite il vettore

$$\mathbf{R} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$$

(con  $u_{1,2,3}$  interi) rispetto ad un'origine posta in un nodo arbitrario. Il vettore  $\mathbf{R}$  prende il nome di *vettore del reticolo diretto*.

A partire dai vettori  $\mathbf{a}_i$ , si possono definire i *vettori primitivi del reticolo reciproco*  $\mathbf{b}_j$  tramite la relazione  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{i,j}$ . Questi, a loro volta, determinano il vettore *vettore del reticolo reciproco*:

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3 .$$

Se ora si considera un'onda elettromagnetica che attraversa lo spazio all'interno del reticolo, si può introdurre il *vettore d'onda*  $\mathbf{k}$ , diretto nel verso di propagazione dell'onda stessa e di modulo  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ . Allora la condizione di interferenza costruttiva si può esprimere in termini di vettori d'onda e vettori del reticolo reciproco secondo la *condizione di von Laue*, che si dimostra essere equivalente alla legge di Bragg ricavata in precedenza:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (3.3)$$

dove  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  è la differenza tra i vettori d'onda diffuso e incidente, che prende il nome di *vettore di scattering*.

Una volta riscritta la legge di Bragg nella forma della condizione di von Laue, è chiaro che l'interferenza costruttiva si osserva qualora il vettore di scattering coincida con un vettore del reticolo reciproco. A questo punto, è utile introdurre la costruzione di Ewald: nello spazio del reticolo reciproco, con origine individuata

da un nodo, considero un vettore d'onda  $\mathbf{k}$  che parte dall'origine e finisce su un punto C; si traccia quindi una sfera centrata sul punto C e di raggio  $|\mathbf{k}|$  (figura 3.2). Supponendo lo scattering elastico, il modulo di  $\mathbf{k}'$  risulta equivalente a quello di  $\mathbf{k}$ , perciò i punti definiti dai possibili vettori d'onda diffusa corrispondono, per costruzione, ai punti sulla sfera di Ewald. Poichè  $|\mathbf{k}| \propto E$ , la sfera di Ewald ha dunque il raggio che dipende dall'energia della radiazione incidente. Nella pratica, se il fascio incidente ha energia  $E \pm \Delta E/2$ , la sfera di Ewald risulta essere un guscio sferico di spessore finito pari a  $2\pi\Delta E/hc$ , dove  $h$  e  $c$  sono rispettivamente la costante di Planck e la velocità della luce nel vuoto. A questo punto, la condizione di von Laue assicura di trovare un massimo di diffrazione per tutte le direzioni di  $\mathbf{k}'$  per le quali il reticolo reciproco interseca il guscio sferico.

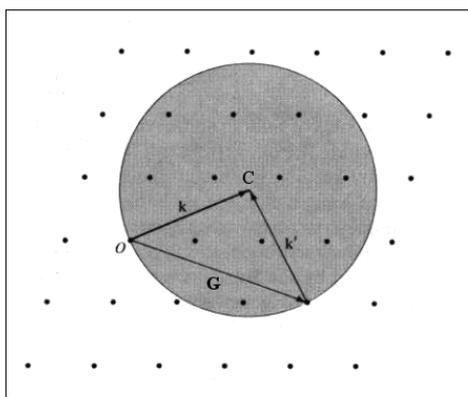


Figura 3.2: Costruzione di Ewald in due dimensioni [1].

Si può dimostrare che la distanza tra due piani reticolari è legata al vettore del reticolo reciproco tramite la relazione  $a = 2\pi/|\mathbf{G}|$ , perciò è chiaro che, in un esperimento di diffrazione a raggi X con radiazione monocromatica, lo studio dell'intensità di radiazione diffratta in funzione dell'angolo di diffrazione  $2\theta$  dà informazioni sui parametri del reticolo cristallino e sulle sue proprietà di simmetria.

### 3.1.2 Dimensione dei domini cristallini

Date le sue caratteristiche di periodicità spaziale, una porzione di cristallo è di fatto un reticolo di diffrazione tridimensionale. Considerando i risultati della teoria della diffrazione di un'onda piana da un reticolo di  $N$  fenditure larghe  $D$  e di passo reticolare  $a$ , l'intensità della radiazione diffratta in funzione dell'angolo di diffrazione  $2\theta$  presenta massimi e minimi dovuti al differente cammino ottico percorso dalla radiazione diffusa da ogni singola fenditura. Si mostra che la formula che descrive l'andamento dell'intensità in funzione dell'angolo di uscita dal reticolo è composta da due fattori: il primo è un *fattore di forma* che dipende dai parametri del reticolo solo tramite la larghezza delle fenditure; il secondo è un *fattore di struttura* che dipende invece dal numero di fenditure e dalla spaziatura tra esse. Vale:

$$I(2\theta) \propto \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{Dk}{2} \sin 2\theta\right)}{\left(\frac{Dk}{2} \sin 2\theta\right)^2}}_{\text{fattore di forma}} \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{Nka}{2} \sin 2\theta\right)}{\sin^2\left(\frac{ka}{2} \sin 2\theta\right)}}_{\text{fattore di struttura}} N^2. \quad (3.4)$$

Per quanto riguarda il reticolo cristallino tridimensionale, il fattore di forma dipende dalle caratteristiche della cella unitaria (che è l'analogo della fenditura), mentre

il fattore di struttura dipende dalle proprietà di simmetria del cristallo e dal parametro reticolare. Concentrandosi sul solo fattore di struttura, si può dimostrare a questo punto che per angoli bassi la distanza angolare tra un massimo e un minimo adiacenti è approssimabile a

$$\Delta(2\theta) \approx \frac{\lambda}{aN} . \quad (3.5)$$

Allora, da 3.4 e 3.5 si ricava che l'intensità massima di un picco è quadratica in  $N$ , mentre la sua larghezza angolare ne è inversamente proporzionale.

Evidentemente lo spettro finale è modellato anche dal fattore di forma, che nel caso del reticolo cristallino dipende dal numero atomico degli atomi e dalla loro disposizione nella cella unitaria, ma la cosa importante che si evince da questa formula è che il caso monodimensionale del reticolo di diffrazione fornisce già una spiegazione abbastanza convincente del legame tra la larghezza angolare dei picchi e la dimensione dei cristalli: la presenza di cristalli di grandi dimensioni corrisponde infatti ad un numero elevato di fenditure e quindi a picchi più stretti a causa della 3.5; viceversa, per lo stesso motivo, cristalli piccoli corrispondono ad un numero minore di fenditure e quindi alla comparsa nello spettro di diffrazione di picchi più larghi.

Questo andamento viene confermato dalla *formula di Debye - Scherrer*:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta) \cos 2\theta} \quad (3.6)$$

nella quale  $\tau$  è la dimensione media dei domini cristallini,  $\lambda$  la lunghezza d'onda dei raggi X,  $\Delta(2\theta)$  la larghezza a metà altezza del picco in radianti e infine  $K$  un fattore di forma adimensionale che tipicamente assume valori di poco inferiori all'unità e che dipende dalla forma dei cristalli. La formula di Debye - Scherrer pone immediatamente l'accento sulla dipendenza inversa delle dimensioni dei cristalli dalla larghezza angolare dei picchi.

## 3.2 Apparato sperimentale e analisi GI-XRD

### 3.2.1 Apparato sperimentale

I dati esposti ed analizzati nel **Capitolo 4** sono stati raccolti con l'uso del diffrattometro Philips X'Pert Pro del Dipartimento di Fisica e Astronomia di Padova. Esso utilizza come sorgente di raggi X un fototubo, nel quale un fascio di elettroni prodotti per emissione termoionica da un catodo attraversato da una corrente di 40 mA viene accelerato da un potenziale di 40 kV e fatto collidere su un bersaglio di rame. In questo modo:

- una frazione degli elettroni accelerati provoca l'eccitazione degli elettroni del rame, che transiscono verso i due livelli  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ ;
- la maggiorparte dell'energia degli elettroni accelerati viene dissipata nel materiale tramite l'interazione coulombiana tra questi e i nuclei di rame, con la conseguente emissione di radiazione di frenamento, o *bremstrahlung*.

La successiva diseccitazione e conseguente transizione dagli stati 2p allo stato 1s degli elettroni del rame è responsabile dell'emissione di raggi X di lunghezza d'onda corrispondente alla differenza di energia tra i livelli elettronici interessati. Le due righe di emissione determinate dal gap di energia tra stati 2p e 1s sono dette  $K_{\alpha,1}$  e  $K_{\alpha,2}$  e per il rame corrispondono a radiazione di energia 8.054 e 8.034 keV, o lunghezza d'onda 1.5405 e 1.5444 Å.

La radiazione in uscita dal fototubo viene quindi selezionata da una fenditura di 1/8 di grado e poi collimata sul piano di incidenza da uno specchio parabolico nella direzione del campione. Infine, oltre il portacampioni è presente un sistema di rivelazione composto da due famiglie di fenditure ortogonali in successione, usate per definire l'angolo solido di incidenza dei raggi X sul detector, ovvero l'angolo di diffrazione, e da una camera di ionizzazione che funge da detector.

### 3.2.2 Analisi in incidenza radente

Le misure sono state effettuate in configurazione di *incidenza radente*, tecnica che permette di analizzare i soli strati superficiali di un film sottile<sup>1</sup> e che viene tipicamente indicata come GI-XRD (da *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*). Quello che prevede questa tecnica è di fissare l'angolo di incidenza  $\omega$  e di misurare l'intensità del fascio di raggi X diffratto in funzione dell'angolo  $2\theta$  (rispetto alla direzione di incidenza del fascio di raggi X) facendo ruotare il sistema di rivelazione.

Siano  $n_1$  e  $n_2$  gli indici di rifrazione rispettivamente del mezzo 1 e del mezzo 2,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  gli angoli di incidenza e di rifrazione della radiazione rispetto alla direzione normale all'interfaccia tra i due mezzi (si mostra in figura 3.3 il caso  $n_2 < n_1$ ). Allora vale la *legge di Snell*:

$$n_i \sin \phi_i = n_r \sin \phi_r \quad (3.7)$$

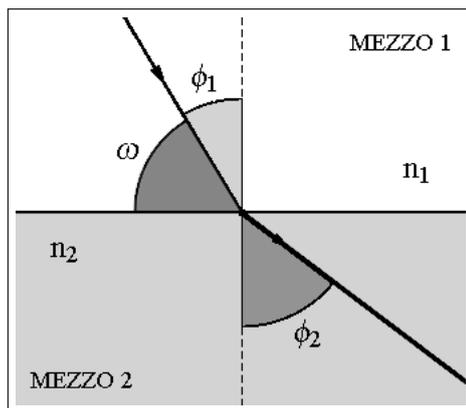


Figura 3.3: Rappresentazione del fenomeno della rifrazione descritto dalla legge di Snell per il caso  $n_2 < n_1$ .

Si supponga che il mezzo 1 sia l'aria, mentre il mezzo 2 sia un film sottile e che la radiazione sia composta di raggi X. Poichè nei materiali l'indice di rifrazione alle lunghezze d'onda dei raggi X è minore dell'unità, esiste per la radiazione incidente un angolo critico  $\phi_C$  oltre il quale la radiazione viene completamente riflessa dalla

<sup>1</sup>L'argomento verrà discusso nel **Capitolo 4**.

superficie. Nel caso del cobalto a  $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ ,  $n_{\text{Co}} \approx 1 - 2 \cdot 10^{-5}$ , quindi nei termini dell'analisi ad incidenza radente ( $\omega = \pi/2 - \phi$ ) l'angolo critico vale  $\omega_C \approx 0.4^\circ$ .

Per angoli di poco superiori all'angolo critico  $\omega_C$ , il fascio di raggi X è confinato nella regione superficiale del film. Questo rende la geometria corrispondente particolarmente adatta per l'indagine delle strutture cristalline superficiali.

Prima di passare all'analisi dei dati, è utile notare un'ultima cosa importante. Se si può supporre che i cristalliti si distribuiscano in modo casuale, producendo un materiale macroscopicamente isotropo, l'analisi degli spettri ottenuti dagli esperimenti di GI-XRD è molto semplificata; questo, infatti, fa sì che lo spettro complessivo sia equivalente alla somma delle possibili immagini di diffrazione ottenute da tutte le diverse orientazioni di un dominio cristallino nello spazio. Può essere utile visualizzare questo fatto tramite la costruzione di Ewald (rappresentata in figura 3.4 nel caso bidimensionale): il vettore d'onda corrispondente alla radiazione incidente e la corrispondente sfera di Ewald (la cui costruzione è stata descritta precedentemente), rimangono fissi nello spazio reciproco; il fatto che i domini cristallini possano essere orientati in modo isotropo si esprime quindi considerando le superfici sferiche generate dalle orbite dei nodi del reticolo reciproco quando vengono ruotati rispetto all'origine per tutto l'angolo solido. A questo punto, l'intersezione tra la sfera di Ewald e le superfici sferiche definite dai nodi del reticolo reciproco definisce le direzioni di scattering per cui si ottengono i massimi d'interferenza.

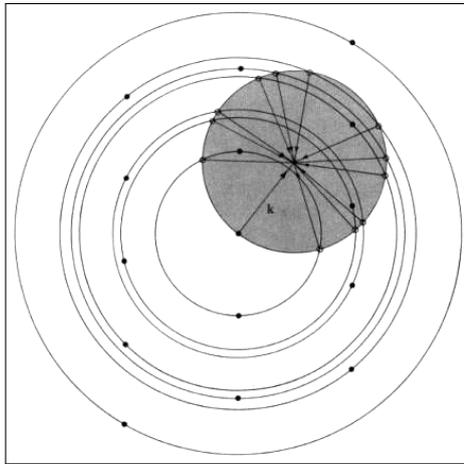
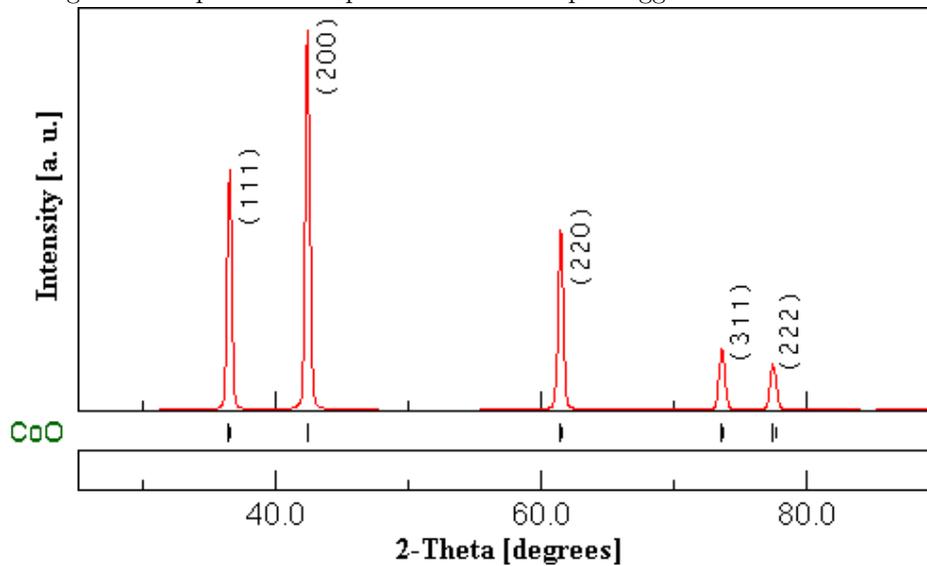
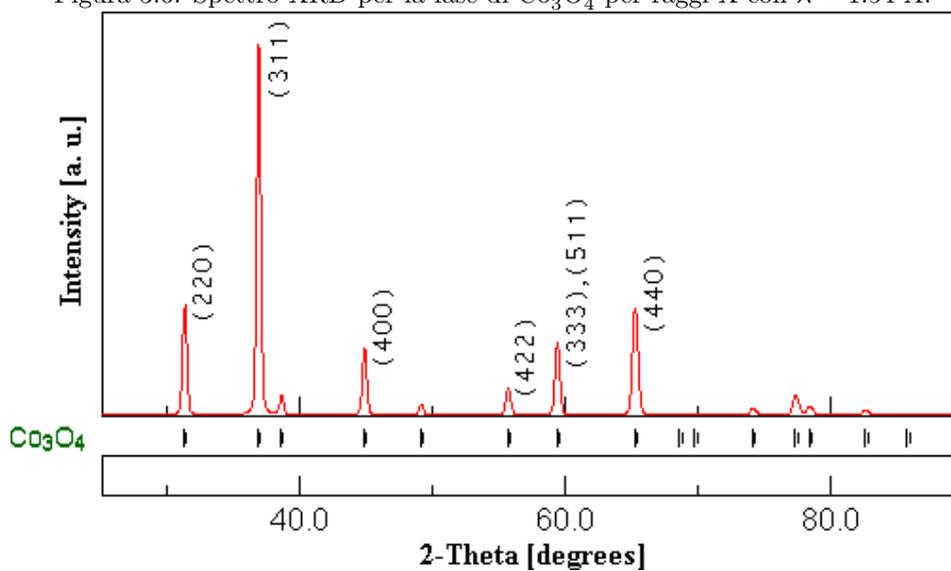


Figura 3.4: Costruzione di Ewald nel caso di un materiale cristallino isotropo [1].

A partire da questa considerazione, è evidentemente possibile associare ad una fase cristallina un suo spettro tipico, che racchiude quindi, per quanto descritto nel corso della **Sezione 3.1**, tutte le informazioni sulla sua struttura cristallina. Visto che nel caso analizzato in questa tesi le fasi principali trovate sono quelle di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ , se ne riportano di seguito gli spettri caratteristici nelle figure 3.5 e 3.6. In questi grafici vengono specificati per i picchi principali i corrispondenti indici di Miller, che individuano i piani cristallini responsabili dei massimi di diffrazione dello spettro.

Figura 3.5: Spettro XRD per la fase di CoO per raggi X con  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .Figura 3.6: Spettro XRD per la fase di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  per raggi X con  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

Infine, si consideri ancora il caso del reticolo di diffrazione monodimensionale. Considerando un picco di diffrazione e ricordando che, per quanto detto nel paragrafo precedente,

$$\Delta(2\theta) \propto 1/N \quad I(2\theta) \propto N^2 ,$$

si ricava che l'area sottesa dal segnale è proporzionale al numero di fenditure del reticolo,  $N$ , cioè alla dimensione del reticolo di diffrazione.

Per quanto spiegato, nel caso di un cristallo macroscopicamente isotropo il segnale di diffrazione misurato in funzione dell'angolo di scattering è dato dalla somma delle intensità di diffrazione di tutti i domini cristallini presenti al suo interno, perciò l'integrale del segnale di diffrazione sull'intervallo di angoli di misura  $2\theta$  permette di ottenere una stima delle dimensioni del cristallo. Evidentemente, se nel cristallo coesistono diverse fasi cristalline, il rapporto tra le aree sottese dai picchi di diffrazione determinati da fasi diverse permette di stimarne le frazioni di volume.

# Capitolo 4

## Nanopetali di ossidi di cobalto

In questo capitolo verrà descritta in sintesi la preparazione dei film sottili nanostrutturati a base di cobalto e successivamente verranno presentati ed analizzati i dati raccolti dalle misure nell'esperimento di GI-XRD.

### 4.1 Preparazione dei campioni

La deposizione del film sottile di cobalto su substrati di silice è stata effettuata tramite DC magnetron sputtering su un target di cobalto di due pollici di diametro. La camera da vuoto è stata preparata con una pressione di circa  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar e si è poi inserito argon ad una pressione di circa  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar per accendere il plasma. In una prima fase di calibrazione dell'apparato, con una potenza di alimentazione del plasma di 70 W, un tempo di pre-sputtering di 3 secondi e un tempo di deposizione di 20 minuti, è stato depositato sui substrati un film sottile di cobalto. La misura tramite *Atomic Force Microscopy* dello spessore, pari a 95 nm, ha permesso di stimare il rate di deposizione dello sputtering alle condizioni di pressione e di potenza di alimentazione descritte. Successivamente, con uguali pressioni e potenza di alimentazione del plasma e con lo stesso tempo di pre-sputtering, è stato depositato sui substrati di silice un film sottile di 200 nm di cobalto con un tempo di deposizione di 40 minuti.

Dopo aver ottenuto quattro campioni identici dalla stessa deposizione, questi sono stati quindi trattati termicamente uno alla volta a 300 °C in aria rispettivamente per 1, 4, 9 e 18 ore. Riferendosi a questa fase si parlerà in seguito anche di *fase di annealing* e del corrispondente *tempo di annealing*.

### 4.2 Analisi SEM

Come risulta evidente dalle immagini dei campioni in esame prodotte tramite *Scanning Electron Microscope* dal *Gruppo Nano-Strutture* del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Padova, mostrate in figura 4.1, la superficie dei campioni preparati come descritto nella sezione precedente presenta la crescita di nanostrutture bidimensionali. Il sistema può essere immaginato come un insieme di nanopetali di spessore intorno a 5 – 20 nm e dimensioni intorno a qualche centinaio di nanometri.

È interessante notare che la crescita delle nanostrutture sulla superficie di cobalto avviene solamente a temperature comprese tra 250 e 350 °C. Pertanto, la fase di trattamento termico a cui sono sottoposti i campioni è la fase in cui si ha l'alterazione della struttura del film sottile responsabile della crescita delle nanostrutture.

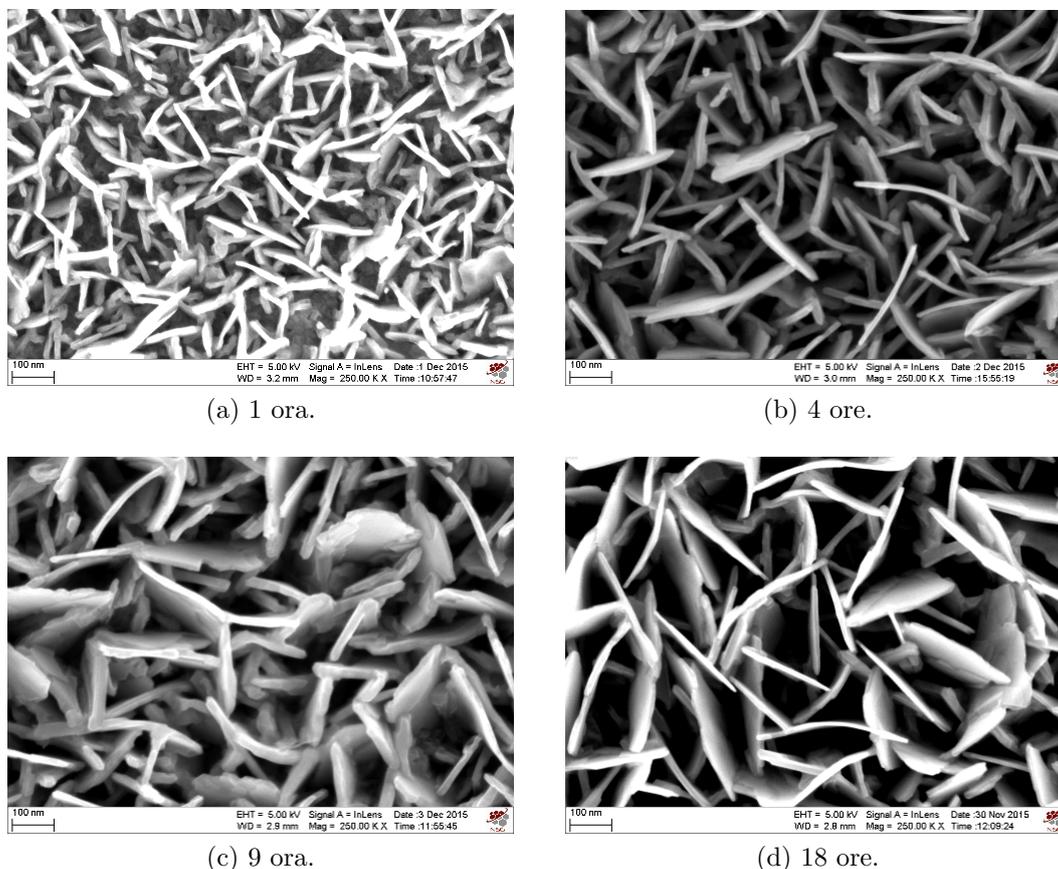


Figura 4.1: Analisi SEM per i campioni trattati termicamente in aria a 300 °C per 1, 4, 9 e 18 ore.

In virtù di quanto mostrato dall'analisi SEM e dell'elevato rapporto superficie - volume delle nanostrutture, risulta particolarmente interessante lo studio dei campioni ottenuti soprattutto in relazione alla loro possibile applicazione futura nell'ambito della catalisi. A tale scopo, l'analisi delle figure di diffrazione prodotte dai campioni in esame risulta un opportuno punto di partenza per ricavare le informazioni principali sulle nanostrutture osservate, come le diverse fasi cristalline che le compongono e il volume relativo, i parametri di cella e le dimensioni dei domini cristallini di queste fasi nel materiale.

### 4.3 Analisi GI-XRD

I campioni sono stati analizzati in laboratorio nella configurazione a incidenza radente. Per tutti e quattro i campioni è stata misurata la figura di diffrazione all'angolo di incidenza  $\omega = 0.6^\circ$ , mentre per i campioni scaldati 4, 9 e 18 ore si sono misurate anche le figure di diffrazione a  $\omega = 2^\circ$  e  $\omega = 5^\circ$ . È stata eseguita una

scansione dell'angolo di scattering  $2\theta$  tra 28 e 80°. Come accennato nella **Sezione 3.2**, l'utilizzo di angoli di incidenza  $\omega$  crescenti permette di analizzare via via strati di materiale più profondi.

Ci si riferirà ai diversi set di misure nel seguente modo:

<i>denominazione</i>	<i>tempo di annealing</i>	<i>angolo di incidenza</i>
1h_0p6	1 ora	0.6°
4h_0p6	4 ore	0.6°
4h_2	4 ore	2°
4h_5	4 ore	5°
9h_0p6	9 ore	0.6°
9h_2	9 ore	2°
9h_5	9 ore	5°
18h_0p6	18 ore	0.6°
18h_2	18 ore	2°
18h_5	18 ore	5°

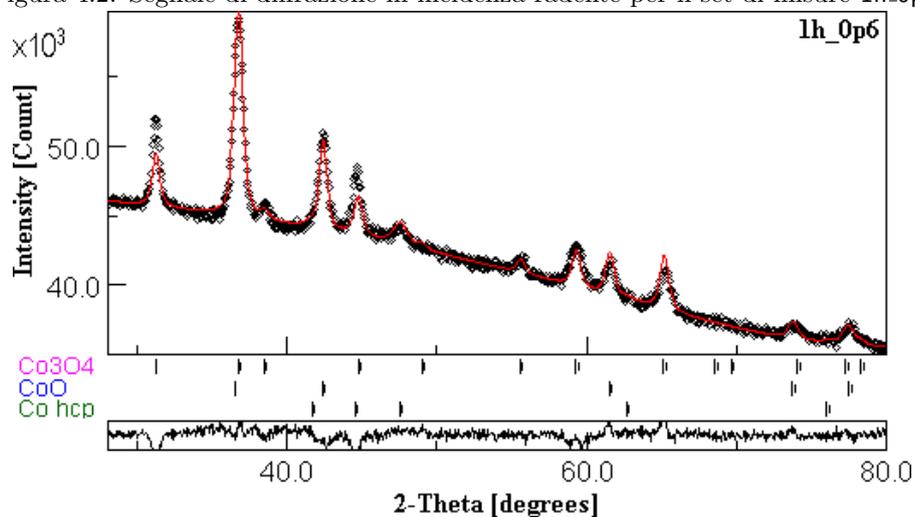
I dati sono stati a questo punto analizzati con l'uso del programma MAUD - Material Analysis Using Diffraction, versione 2.71 [8].

Gli spettri di diffrazione raccolti in laboratorio mostrano i picchi di intensità sovrapposti ad una radiazione di fondo piuttosto elevata, che può essere dovuta: allo scattering dei raggi X con l'aria all'interno del diffrattometro, con il portacampioni e, qualora l'angolo di incidenza sia sufficientemente alto da permetterlo, con il substrato su cui è depositato il film; alla fluorescenza X, se l'energia della radiazione primaria è tale da eccitare gli atomi del campione. Il fondo viene rimosso per mezzo della sua interpolazione tramite una curva polinomiale di grado fissato.

Una volta importate le fasi cristalline e ottimizzata la funzione polinomiale che descrive il segnale del fondo, l'analisi dati avviene tramite la progressiva ottimizzazione delle tre quantità che si vogliono ricavare per ogni fase cristallina, ovvero la frazione di volume (V), i parametri cristallini (a) e la dimensione dei domini cristallini (d).

Si riportano di seguito i grafici ottenuti dalla sovrapposizione dei fit alle misure sperimentali (figure 4.2 - 4.5) e i parametri ricavati dai fit (tabelle 4.1 - 4.4). A proposito dei parametri di cella, si noti che per quanto riguarda le fasi caratterizzate da una cella primitiva determinata da due parametri cristallini si suppone solitamente che il rapporto tra essi rimanga costante e se ne tiene conto nei fit fissando il valore di uno dei due ad un multiplo dell'altro. Questo permette di minimizzare il numero di parametri liberi dei fit. Nell'analisi esposta in seguito si è seguita proprio questa strada per quanto riguarda la fase esagonale del cobalto metallico.

Figura 4.2: Segnale di diffrazione in incidenza radente per il set di misure 1h\_0p6.

Tabella 4.1: Risultati dell'analisi di diffrazione in incidenza radente relativi ad un tempo di annealing di 1 ora ad angolo di incidenza  $\omega = 0.6^\circ$  (1h\_0p6).

Fase	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	$8 \pm 5$	$2.501 \pm 0.015$	$10 \pm 5$
		$4.060 \pm 0.024$	
CoO	$28 \pm 4$	$4.261 \pm 0.015$	$25.5 \pm 5$
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$64 \pm 2$	$8.095 \pm 0.015$	$23 \pm 5$

Figura 4.3: Segnale di diffrazione in incidenza radente per i set di misure 4h\_0p6, 4h\_2, 4h\_5.

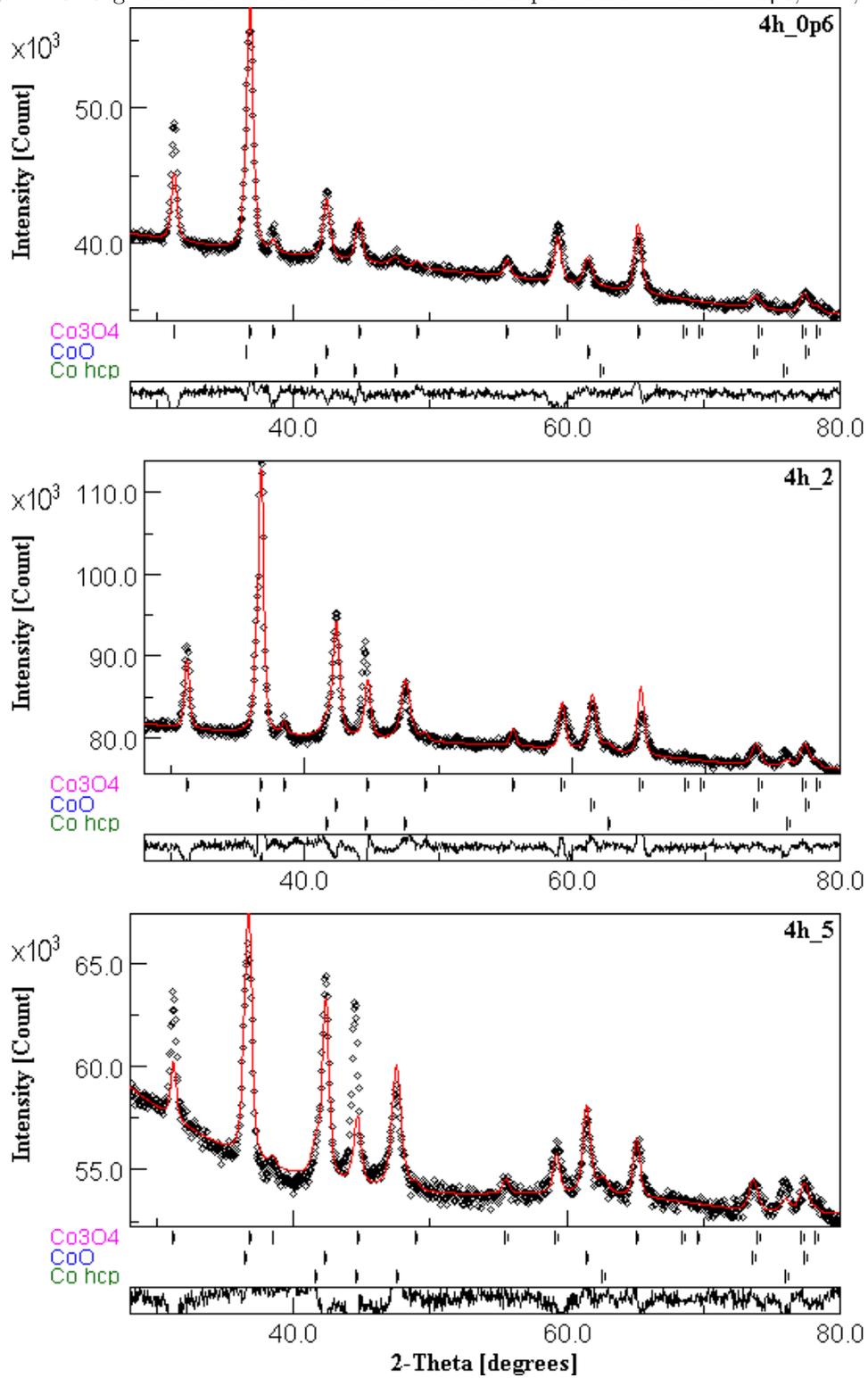


Figura 4.4: Segnale di diffrazione in incidenza radente per i set di misure 9h\_0p6, 9h\_2 e 9h\_5.

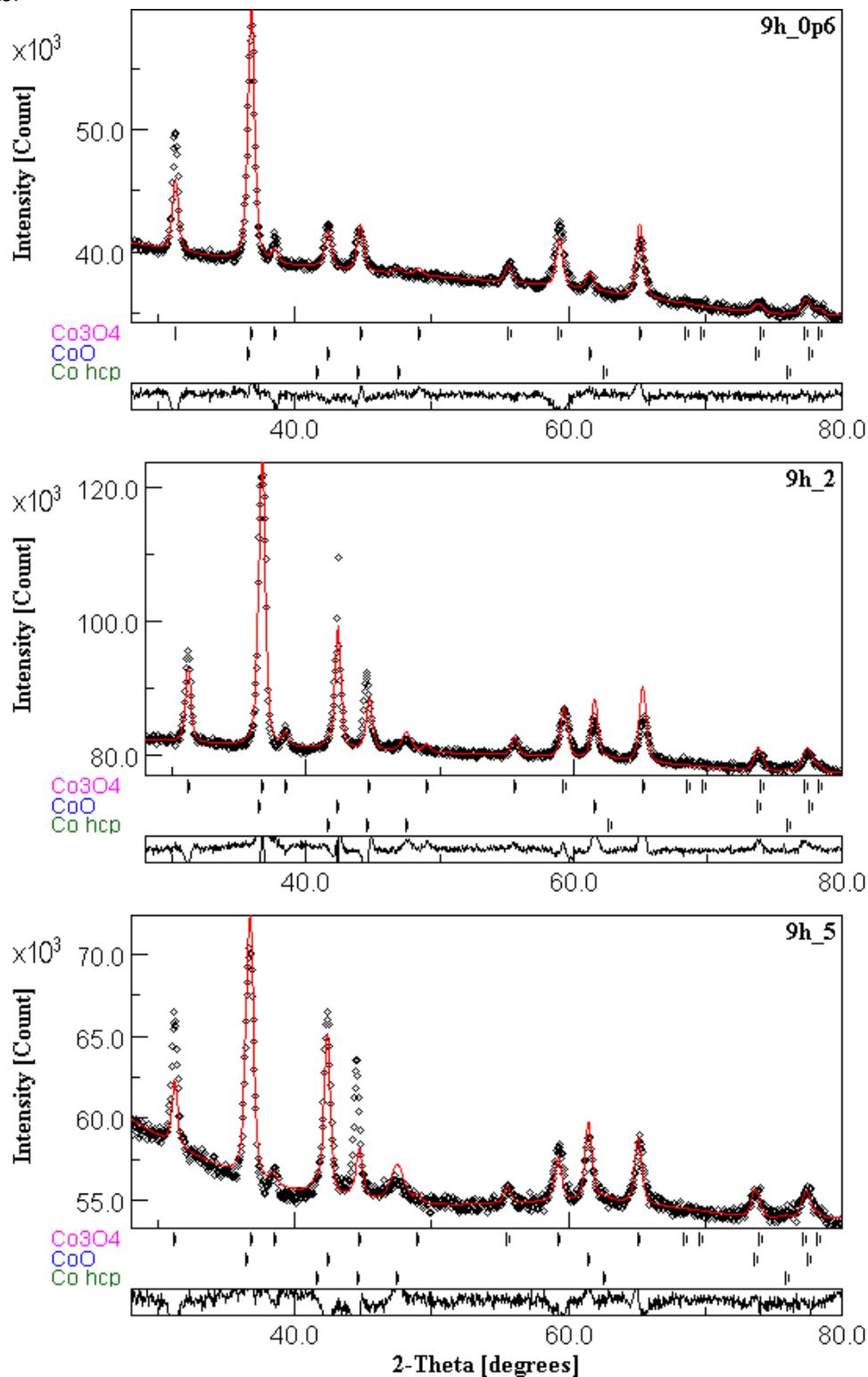


Figura 4.5: Segnale di diffrazione in incidenza radente per i set di misure 18h\_0p6, 18h\_2 e 18h\_5.

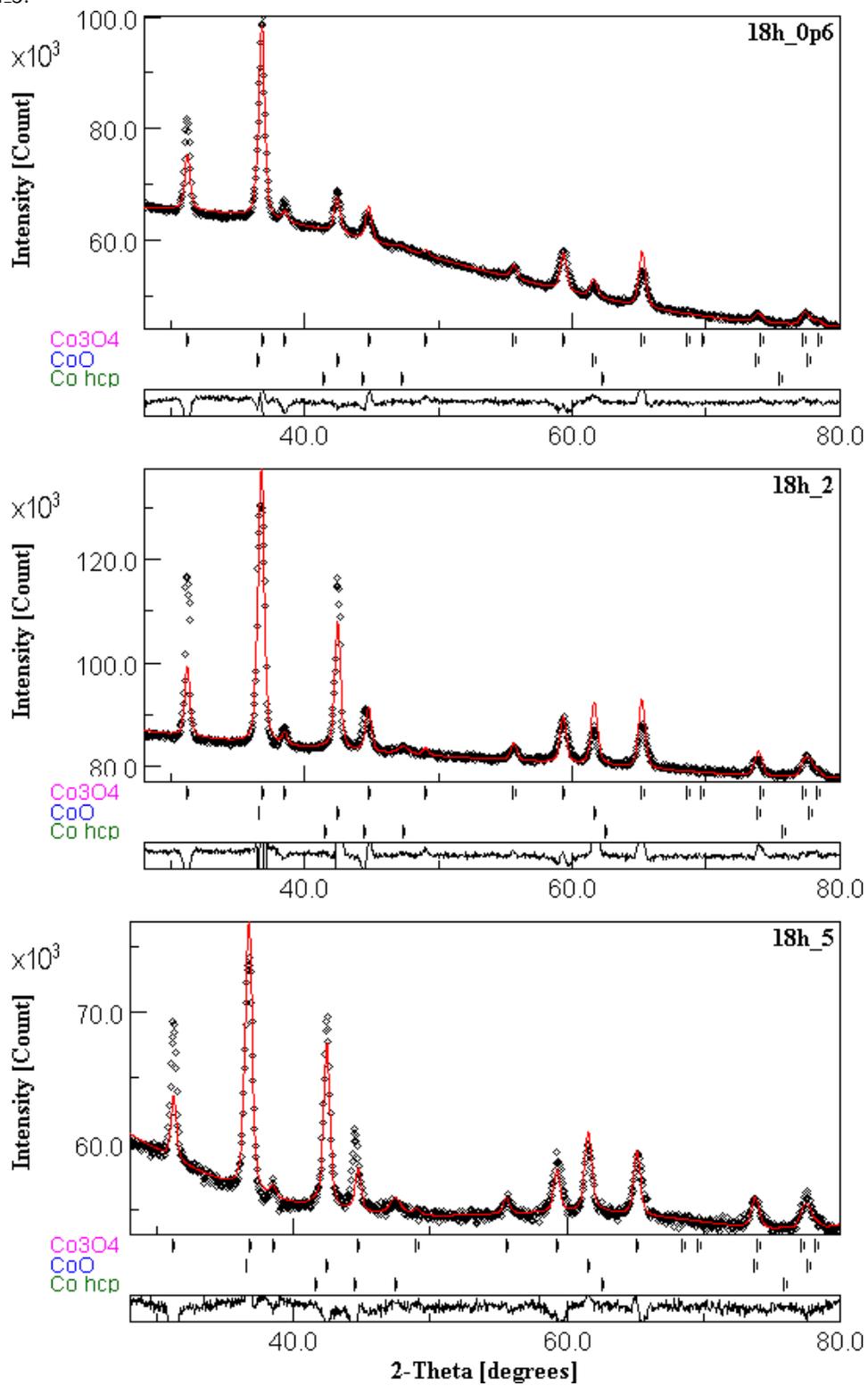


Tabella 4.2: Risultati dell'analisi di diffrazione in incidenza radente relativi ad un tempo di annealing di 4 ore.

Fase	(a) 4h_0p6			(b) 4h_2		
	V (%)	a (Å)	d (nm)	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	3 ± 5	2.507 ± 0.015 4.069 ± 0.024	14 ± 5	14 ± 5	2.502 ± 0.015 4.061 ± 0.024	16.5 ± 5
CoO	22 ± 4	4.262 ± 0.015	24 ± 5	34 ± 4	4.264 ± 0.015	26 ± 5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	75 ± 2	8.092 ± 0.015	31.5 ± 5	52 ± 2	8.101 ± 0.015	46 ± 5

(c) 4h_5			
Fase	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	22 ± 5	2.503 ± 0.015 4.063 ± 0.024	17 ± 5
CoO	40 ± 4	4.262 ± 0.015	27.5 ± 5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	38 ± 2	8.092 ± 0.015	35 ± 5

Tabella 4.3: Risultati dell'analisi di diffrazione in incidenza radente relativi ad un tempo di annealing di 9 ore.

Fase	(a) 9h_0p6			(b) 9h_2		
	V (%)	a (Å)	d (nm)	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	1 ± 5	2.503 ± 0.015 4.062 ± 0.024	22 ± 5	4 ± 5	2.503 ± 0.015 4.063 ± 0.024	17 ± 5
CoO	13 ± 4	4.260 ± 0.015	29.5 ± 5	30 ± 4	4.262 ± 0.015	36 ± 5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	86 ± 2	8.091 ± 0.015	31 ± 5	66 ± 2	8.099 ± 0.015	33.5 ± 5

(c) 9h_5			
Fase	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	12 ± 5	2.505 ± 0.015 4.066 ± 0.024	10 ± 5
CoO	37 ± 4	4.266 ± 0.015	31.5 ± 5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	51 ± 2	8.103 ± 0.015	33 ± 5

Tabella 4.4: Risultati dell'analisi di diffrazione in incidenza radente relativi ad un tempo di annealing di 18 ore.

Fase	(a) 18h_0p6			(b) 18h_2		
	V (%)	a (Å)	d (nm)	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	2 ± 5	2.518 ± 0.015 4.087 ± 0.024	11 ± 5	2 ± 5	2.510 ± 0.015 4.074 ± 0.024	14 ± 5
CoO	17 ± 4	4.259 ± 0.015	31 ± 5	35 ± 4	4.255 ± 0.015	36.5 ± 5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	81 ± 2	8.091 ± 0.015	37 ± 5	63 ± 2	8.094 ± 0.015	40.5 ± 5

(c) 18h_5			
Fase	V (%)	a (Å)	d (nm)
Co (hcp)	5 ± 5	2.507 ± 0.015 4.069 ± 0.024	12 ± 5
CoO	43 ± 4	4.260 ± 0.015	31.5 ± 5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	52 ± 2	8.101 ± 0.015	38 ± 5

Si osserva prima di tutto che i dati sperimentali sono compatibili con la presenza dei due ossidi di cobalto CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e del cobalto metallico nella sua fase hcp (*hexagonal close-packed*), ovvero nella fase in cui i domini cristallini sono formati da celle primitive esagonali. Non vi sono, invece, tracce rilevanti di cobalto metallico nella fase fcc (*face-centered cubic*) o di altre fasi cristalline.

Per quel che riguarda le incertezze attribuite:

- l'errore statistico attribuito da MAUD ai parametri di cella è al più pari a 0.001 Å. D'altra parte, la stima del parametro di cella è influenzata anche da altri parametri, quali ad esempio quelli che determinano la simulazione del fondo. Per tenere conto di questo, si è pertanto deciso di attribuire ai parametri di cella un errore pari a 0.015 Å;
- per quanto riguarda i volumi relativi, si è stimato l'errore facendo variare i parametri di cella entro il loro intervallo di confidenza e fittando nuovamente i dati impostando come unici parametri liberi i volumi relativi; si è attribuito alle fasi di Co hcp, CoO e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> un errore pari rispettivamente al 5, 4 e 2 %;
- nel caso delle dimensioni dei domini cristallini, sfruttando lo stesso metodo dei volumi relativi e tenendo conto delle considerazioni fatte precedentemente sui fit, si sono proposti degli errori di 5 nm.

Si noti che la fase Co hcp è determinata da due parametri cristallini, uno corrispondente al lato dell'esagono di base della cella primitiva e uno corrispondente invece all'altezza della cella. Come già detto precedentemente in questo capitolo, durante l'analisi si è ottimizzato solamente un parametro di cella, in particolare quello che nelle tabelle viene riportato per primo, mentre l'altro, riportato per secondo, è stato vincolato al primo da un fattore moltiplicativo. L'errore per il secondo parametro di cella è stato calcolato tenendo conto di questo vincolo.

Va osservato infine che il calcolo diretto della taglia dei domini cristallini tramite l'equazione di Scherrer<sup>1</sup> per il primo picco sperimentale del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e per tutti i tempi di annealing disponibili a  $0.6^\circ$ , fornisce risultati comparabili a quelli ricavati dall'analisi effettuata con MAUD.

### 4.3.1 Quantità Ricavate

A questo punto, le quantità ricavate sono state graficate in due modi: in funzione del tempo di annealing ad angolo di incidenza  $\omega$  fissato, per ogni  $\omega$ ; in funzione dell'angolo di incidenza a tempo di annealing costante, per ogni tempo di annealing. Questo ha permesso, tenendo conto delle incertezze sulle misure, di evidenziare possibili trend seguiti dai tre parametri ricavati dai fit. Vengono riportate di seguito le considerazioni più rilevanti.

In figura 4.6 sono riportati i parametri cristallini in funzione dell'angolo di incidenza per un tempo di annealing di 18 ore.

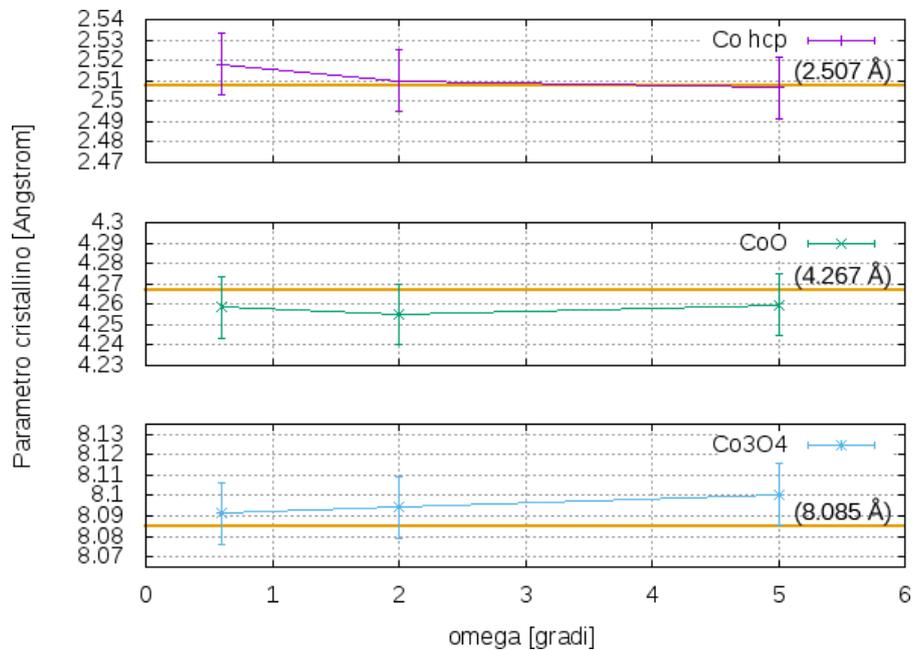


Figura 4.6: Parametri di cella delle fasi cristalline rilevate nel film nanostrutturato in funzione dell'angolo di incidenza  $\omega$  per un tempo di annealing di 18 ore. Nel grafico, le rette parallele all'asse  $x$  rappresentano il parametro di cella corrispondente alla fase massiva delle diverse fasi cristalline.

Si vede che il parametro di cella rimane costante, entro gli errori di misura, per ogni fase cristallina al variare sia del tempo di annealing che dell'angolo di incidenza. La stessa analisi vale anche per gli altri casi, mostrando che il parametro di cella è compatibile con quello delle corrispondenti fasi massive e che non dipende dal trattamento termico.

Questo fatto è coerente con ciò che ci si aspetta, cioè che il parametro di cella sia indipendente dalle dimensioni dei cristalli.

<sup>1</sup>Nel calcolo si è tenuto conto dell'allargamento strumentale di riga che per lo strumento usato è  $0.27^\circ$  ad angoli di diffrazione intorno a  $40^\circ$ .

In generale si registrano infatti contrazioni solo per cristalli di dimensioni non superiori a qualche nanometro, quando nel nostro caso le dimensioni misurate sono almeno di qualche decina di nanometri.

Si ottengono quindi i valori medi esposti in tabella 4.5, ai quali sono affiancati anche i relativi errori e gli scarti quadratici medi.

Tabella 4.5: Parametro cristallino medio per ogni fase cristallina.

fase	$\bar{a}$ (Å)	$\sigma_a$ (Å)
Co (hcp)	$2.506 \pm 0.005$	0.015
	$4.068 \pm 0.008$	0.024
CoO	$4.261 \pm 0.003$	0.009
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$8.096 \pm 0.004$	0.013

In figura 4.7 si mostrano le dimensioni dei domini cristallini in funzione dell'angolo di incidenza  $\omega$  per un tempo di annealing di 18 ore.

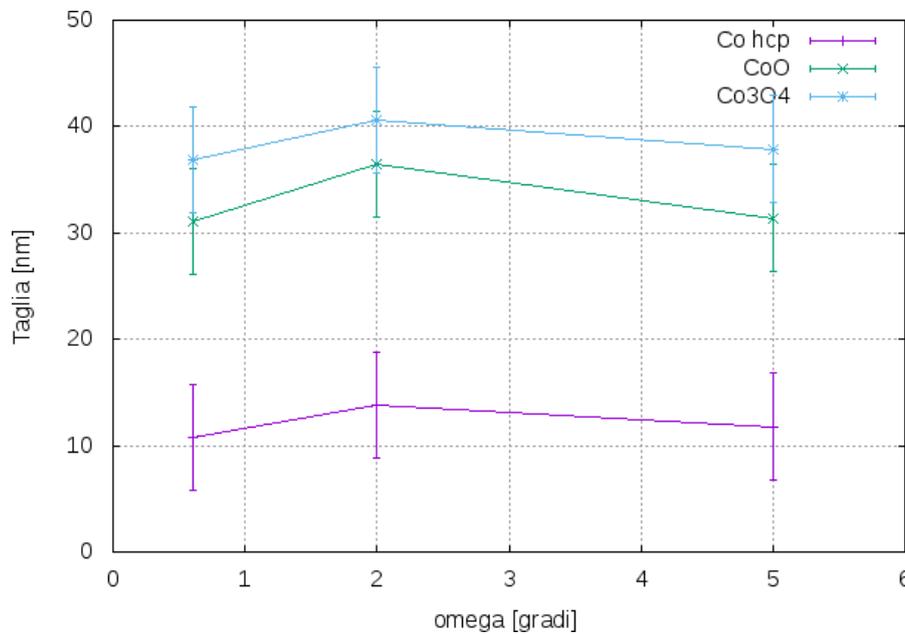


Figura 4.7: Dimensione dei domini cristallini delle fasi cristalline rilevate nei film nanostrutturati in funzione dell'angolo di incidenza  $\omega$  per un tempo di annealing di 18 ore.

Si vede che le taglie dei domini cristallini, qualora queste vengano espresse in funzione dell'angolo di incidenza, rimangono costanti all'interno del loro intervallo di confidenza. Lo stesso andamento si osserva per ogni tempo di annealing. Se espresse in funzione del tempo di annealing, non mostrano dipendenze funzionali evidenti. Se ne deduce che le dimensioni dei cristalliti delle diverse fasi rimangono costanti a diversi angoli di incidenza  $\omega$  e che sono indipendenti dalla durata del trattamento termico a cui viene sottoposto il film sottile.

Per ogni differente tempo di annealing si ottengono dunque i valori medi esposti in tabella 4.6, ai quali sono affiancati anche i relativi errori e gli scarti quadratici medi.

Tabella 4.6: Taglia media per ogni fase cristallina, per tempi di annealing di 4, 9 e 18 ore.

(a) 4h			(b) 9h		
fase	$\bar{d}$ (nm)	$\sigma_d$ (nm)	fase	$\bar{d}$ (nm)	$\sigma_d$ (nm)
Co (hcp)	$16 \pm 1$	2	Co (hcp)	$16 \pm 4$	6
CoO	$26 \pm 1$	2	CoO	$32 \pm 2$	3
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$38 \pm 4$	8	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$33 \pm 1$	1

(c) 18h		
fase	$\bar{d}$ (nm)	$\sigma_d$ (nm)
Co (hcp)	$12 \pm 1$	2
CoO	$33 \pm 2$	3
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$39 \pm 1$	2

Queste osservazioni sulle taglie permettono di attribuire delle dimensioni indicative ai domini cristallini di ogni fase rilevata, che sono intorno a 15 nm per il Co hcp, di circa 30 nm per il CoO e intorno ai 35 nm per il Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La frazione delle diverse fasi cristalline nel film mostra infine dei trend più marcati, sia quando espressa in funzione del tempo di annealing, sia quando espressa in funzione dell'angolo di incidenza.

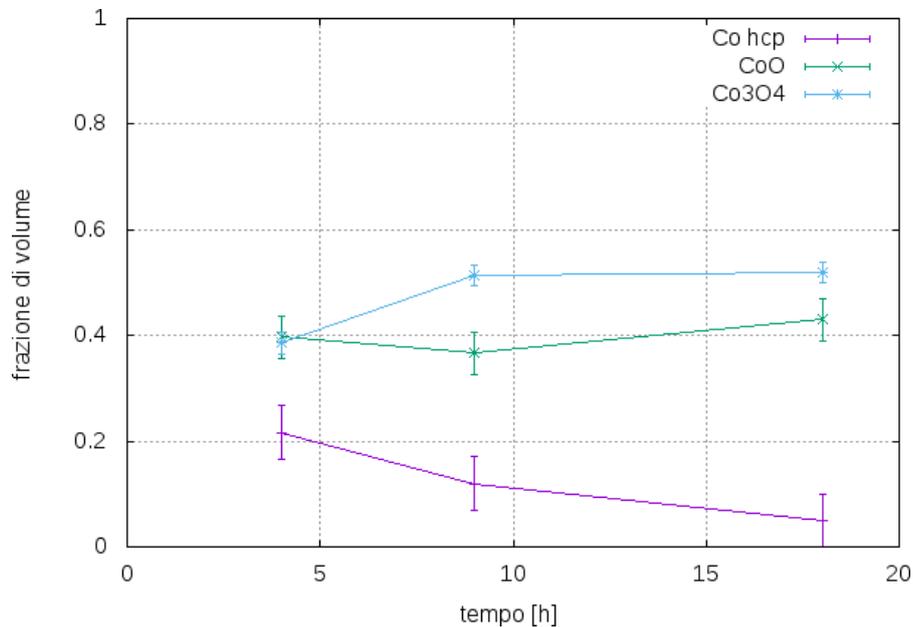


Figura 4.8: Frazioni di volume delle diverse fasi cristalline presenti nel film nanostrutturato in funzione del tempo di annealing per  $\omega = 5^\circ$ .

L'andamento delle frazioni di volume in funzione del tempo di annealing si può osservare per il caso a  $\omega = 5^\circ$  nella figura 4.8. In questo primo caso, si osserva che la frazione di Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cresce sostanzialmente nelle prime 9 ore di trattamento termico, per poi rimanere circa costante per tempi di annealing maggiori. La frazione di

CoO, invece, rimane circa costante con l'aumentare della durata del trattamento termico. La frazione di cobalto metallico, infine, diminuisce per tutta la durata del trattamento termico e viene rilevato in una frazione di volume praticamente nulla dopo 18 ore.

L'andamento delle frazioni di volume in funzione dell'angolo di incidenza  $\omega$  a tempo di annealing di 18 ore si può osservare invece nella figura 4.9. In questo secondo caso, si nota che la frazione di volume del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  diminuisce all'aumentare dell'angolo di incidenza, mentre le percentuali di CoO e di cobalto metallico crescono all'aumentare di esso. Si osserva lo stesso andamento per ogni tempo di annealing considerato, a parte solamente per la fase Co hcp del campione sottoposto a trattamento termico per 18 ore.

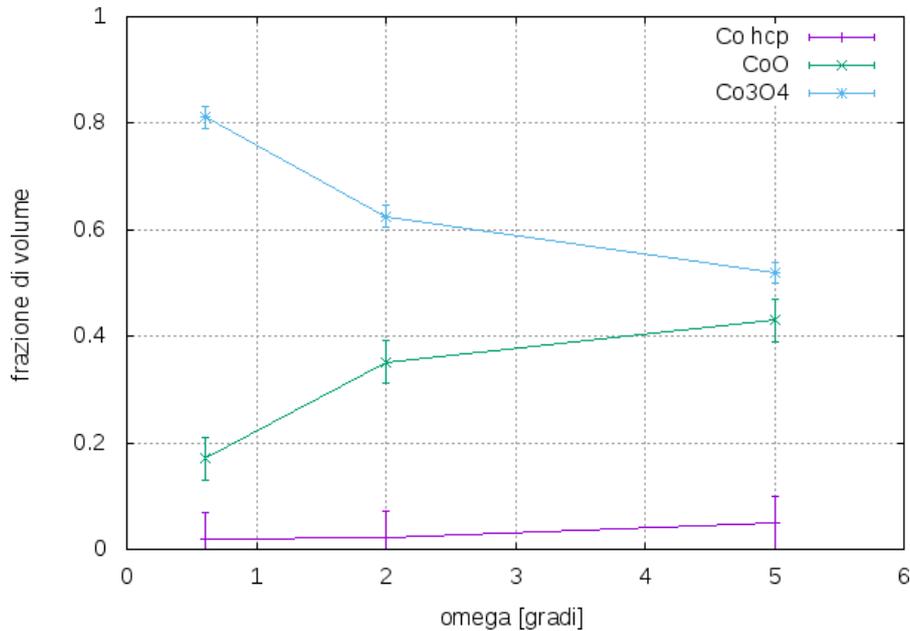
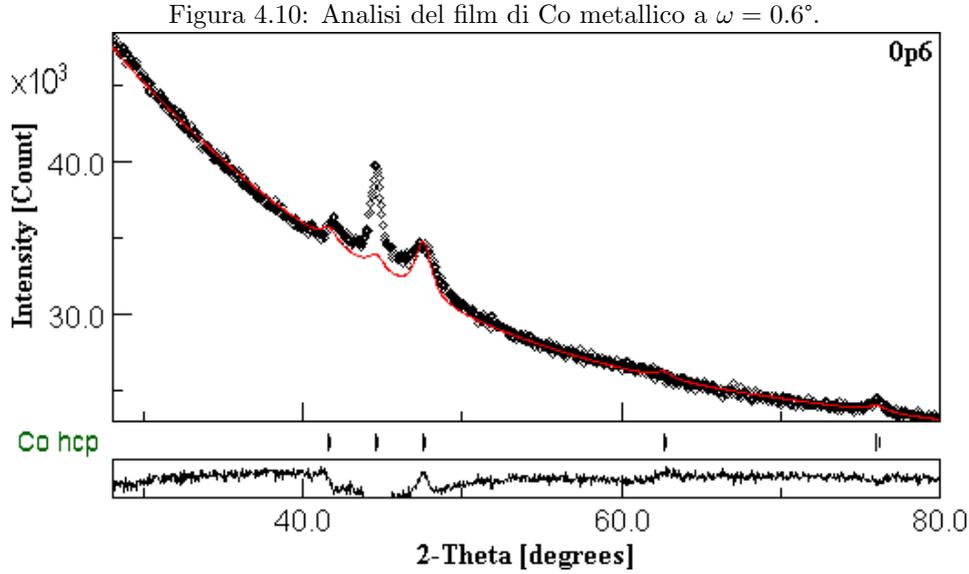


Figura 4.9: Frazioni di volume delle diverse fasi cristalline presenti nel film nanostrutturato in funzione dell'angolo di incidenza  $\omega$  per un tempo di annealing di 18 ore.

Dai grafici riportati nelle figure 4.2 - 4.5, si nota che non tutti i picchi sono ripresi bene dai fit. In particolare, i picchi di intensità corrispondenti ai piani cristallini (220) e (400) del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e (200) del CoO e il picco a  $45^\circ$  del cobalto metallico sono evidentemente riprodotti con un'intensità differente da quella misurata.

Allo stesso risultato si arriva tramite l'analisi ad incidenza radente di un film di 50 nm di cobalto metallico non riscaldato: in esso si trova traccia della fase esagonale del metallo e anche in questo caso il secondo picco misurato risulta evidentemente molto più intenso di quello stimato (figura 4.10). Per quanto descritto nel **Capitolo 3**, l'intensità dei picchi negli spettri di diffrazione simulati contiene al suo interno il contributo dovuto a tutte le possibili orientazioni nello spazio dei domini cristallini. Si può ipotizzare quindi che le anomalie riscontrate negli spettri in esame siano dovute alla presenza di direzioni privilegiate all'interno della struttura cristallina del film di cobalto. Queste possibili condizioni di anisotropia possono pertanto influenzare l'orientazione dei piani cristallini degli ossidi formati sulla superficie dei campioni, da cui la parziale discordanza delle misure dal fit.

Anche se è necessario considerare la possibile orientazione preferenziale delle fasi cristalline (l'analisi è in corso), non ci si aspetta che l'andamento osservato delle fasi cristalline in funzione del tempo di annealing e dell'angolo di incidenza cambi rispetto a quanto descritto nell'analisi presentata.



Per trarre delle conclusioni da quanto ottenuto finora, verrà spiegato nel paragrafo seguente come l'angolo di incidenza utilizzato nelle misure GI-XRD sia legato allo spessore di materiale sondato dai raggi X.

### 4.3.2 Spessore del film analizzato a GI

Come già detto, la tecnica GI-XRD viene usata per sondare gli strati superficiali del materiale studiato. Infatti, si consideri un solido investito da radiazione di intensità  $I_0$ ; questa entra nel materiale e viene attenuata, nell'attraversarlo, secondo la *legge di Lambert - Beer*

$$I(l) = I_0 e^{-\mu l} \quad (4.1)$$

con  $l$  la distanza percorsa nel mezzo e  $\mu$  il *coefficiente di attenuazione lineare*, dipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione e dalle caratteristiche del materiale. A partire dal coefficiente di assorbimento si definisce allora la *lunghezza di penetrazione*  $\tau = 1/\mu$ , che per radiazione di lunghezza d'onda  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  vale per il cobalto  $3.6 \text{ }\mu\text{m}$ , per il  $\text{CoO}$   $6.2 \text{ }\mu\text{m}$  e per il  $\text{Co}_3\text{O}_4$   $7.0 \text{ }\mu\text{m}$ .<sup>2</sup> A questo punto ad un angolo di incidenza  $\omega$  corrisponde una *lunghezza di penetrazione efficace*  $\Lambda$  pari a  $\tau \sin \omega$ .

Si riportano di seguito le lunghezze di penetrazione efficace dalla misura a  $\omega = 0.6^\circ$ ,  $\omega = 2.0^\circ$  e  $\omega = 5.0^\circ$  nel caso ipotetico di film composti da una singola fase alla volta:

<sup>2</sup>I valori sono ottenuti dal *X-Ray Database* disponibile al sito del *Center for X-Ray Optics* del *Lawrence Berkeley National Laboratory's, Materials Sciences Division* [9].

$\omega$ ( $^\circ$ )	0.6	2	5
$\Lambda$ Co (nm)	40	120	310
$\Lambda$ CoO (nm)	70	220	540
$\Lambda$ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (nm)	80	240	610

Nell'ipotesi che la lunghezza di penetrazione dell'ossigeno sia molto maggiore di quella del cobalto, lo spessore di film sondato è allora quello equivalente a 40 nm di cobalto metallico a  $\omega = 0.6^\circ$ , 120 nm di cobalto a  $\omega = 2^\circ$  e 310 nm di cobalto a  $\omega = 5^\circ$ .

Questi spessori stimati sono del tutto indicativi, nel nostro caso, visto che sulle superfici dei campioni analizzati si osserva la crescita di nanostrutture che determina un conseguente aumento considerevole della porosità dello strato superficiale del film. D'altra parte, il coefficiente di attenuazione lineare dipende dalla densità del materiale attraversato, per cui si potrebbe modellizzare lo strato composto da nanostrutture come uno strato di materiale di densità significativamente minore di quella caratteristica del suo stato solido e ricavarne un valore di  $\mu$  opportuno. A partire dalle sole analisi SEM, riportate in figura 4.1 nella **Sezione 4.2**, non è però possibile stimare la densità dello strato nanostrutturato, anche se dalla sequenza di immagini riportata sembra ragionevole supporre che la crescita in funzione del tempo di annealing avvenga sia in larghezza che in altezza e solo per alcune nanostrutture a scapito delle altre, che rimangono non completamente formate. Si può supporre quindi che la densità dello strato nanostrutturato cresca andando in profondità nello strato.

Il fatto che le nanostrutture osservate allo stadio più completo, cioè dopo 18 ore di trattamento termico, possano avere spessore dell'ordine di 10 - 20 nm e altezza e larghezza entrambe di qualche centinaio di nanometri, offre lo spunto per parlare di esse in termini di nanopetali.

La presenza esigua di fase CoO ad  $\omega = 0.6^\circ$  già a partire da 1 ora di trattamento termico, quando la crescita di nanopetali sulla superficie è comunque ben evidente, fa sembrare ragionevole pensare che a questo angolo di incidenza venga sondata solo la parte di campione composta da nanostrutture, che a questo punto devono essere formate da ossidi di cobalto. Ad angoli di incidenza maggiori quindi il fascio di raggi X penetra sia attraverso le nanostrutture sia, in parte, nel materiale alla base di esse, mostrando negli spettri sempre di più gli strati di cobalto non ancora ossidato.

### 4.3.3 Discussione dei risultati

Si possono a questo punto organizzare le considerazioni fatte nei paragrafi precedenti alla luce di quanto detto sul legame tra angoli di incidenza e spessori sondati dai raggi X.

Sondando il film sottile ad angoli crescenti, ovvero analizzando strati di materiale via via più profondi, si trova la fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in percentuale progressivamente minore, mentre le fasi CoO e Co hcp si trovano in percentuali crescenti (si faccia riferimento ancora alla figura 4.9). Questo è compatibile con l'ipotesi che i na-

nanopetali siano composti principalmente di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e che nella zona sottostante si trovino prima strati di  $\text{CoO}$  e successivamente strati di cobalto metallico. Non si può capire però, tramite questo tipo di analisi, se il  $\text{CoO}$  componga in parte le nanostrutture oppure se faccia parte solamente della base su cui esse crescono.

Per quanto osservato invece sulla frazione di volume in funzione del tempo di annealing, le osservazioni riportate precedentemente sono consistenti con l'ipotesi che dopo una fase iniziale di crescita di piccole nanostrutture bidimensionali sulla superficie del campione, mediata dall'ossidazione del cobalto, esse crescano in larghezza e in altezza fino a riempire con la larghezza lo spazio circostante disponibile e che successivamente una frazione di queste continui a crescere, ma solamente in altezza. Facendo riferimento ancora alle analisi SEM (figura 4.1), l'ipotesi sembra essere ragionevole: tra le 9 e le 18 ore si osserva infatti soprattutto una riduzione della densità di nanopetali, che può essere determinata dall'aumento della sola altezza di alcuni petali rispetto ad altri, ma non si osservano variazioni considerevoli del loro spessore o della loro larghezza.

Si vede poi che, all'aumentare del tempo di annealing, la frazione di  $\text{CoO}$  rimane pressochè costante e che la frazione di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cresce contemporaneamente alla diminuzione della frazione di  $\text{Co}$ . Questo permette di supporre che la superficie di cobalto metallico si ossidi preliminarmente in  $\text{CoO}$  e che successivamente crescano i nanopetali di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  per mezzo della progressiva ossidazione del cobalto metallico fino al suo esaurimento.

È interessante, a questo punto, cercare di capire se le nanostrutture osservate sono monocristalline o policristalline. A tal proposito, è necessario considerare che le dimensioni medie dei cristalliti delle fasi rilevate sono ottenute mediando su un numero enorme di nanopetali, che in prima approssimazione si possono considerare come dei prismi retti a base rettangolare.

Si considerino allora un sistema di assi cartesiani  $x$ ,  $y$  e  $z$ , in cui  $x$  e  $y$  determinano il piano della superficie del film, e un fascio di raggi  $X$  diretto come l'asse  $x$  e parallelo alla superficie del campione. Se si suppone che la misura di diffrazione avvenga con il rivelatore ad un angolo  $2\theta$  nel piano  $x - z$ , come di fatto avviene nella configurazione ad incidenza radente, e che  $2\theta$  sia fatto variare all'interno di un determinato range, allora i piani cristallini che vengono sondati dalle misure sono quelli definiti dai vettori di scattering  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  (con  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  vettori d'onda incidente e diffratto) e dal vettore ortogonale a  $\Delta\mathbf{k}$  lungo  $y$ . Se l'angolo di misura vale  $2\theta$ , i piani cristallini sondati formano con la direzione del fascio incidente un angolo  $\pi/2 - \theta$ .

Si modellizzi ora un nanopetalo come un prisma cristallino di base rettangolare di lati  $s$  e  $L$ , alto  $h$ , dove  $s$ ,  $L$  e  $h$  corrispondono rispettivamente a spessore, larghezza e altezza della nanostruttura (figura 4.11). Nel sistema cartesiano introdotto precedentemente, il prisma avrà la base appoggiata al piano  $x - y$  e quindi l'altezza parallela all'asse  $z$ . Si consideri quindi il versore normale alla faccia principale del petalo,  $\hat{\mathbf{n}}$ . Allora si può definire l'angolo  $\varphi$  come l'angolo di cui è ruotato il versore  $\hat{\mathbf{n}}$  attorno all'asse  $z$  rispetto alla direzione del fascio di radiazione incidente.

La superficie dei campioni in esame contiene chiaramente un numero enorme di nanopetali, che sono in generale orientati casualmente, ovvero l'angolo  $\varphi$  definito precedentemente potrà assumere per uno di essi qualsiasi valore tra 0 e  $2\pi$ . La

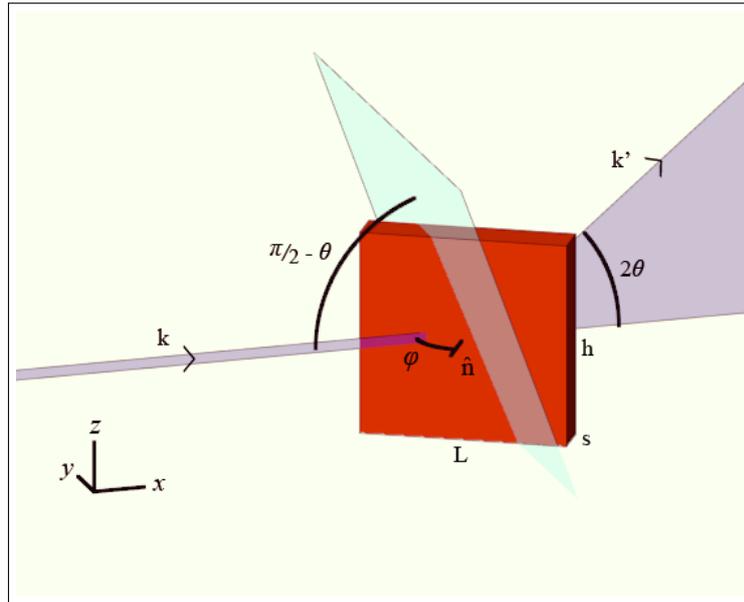


Figura 4.11: Rappresentazione grafica tridimensionale di un nanopetalo modellizzato da un prisma retto a base rettangolare, ruotato di un angolo  $\varphi$  rispetto alla direzione del fascio incidente.

dimensione del cristallo è misurata però lungo la direzione definita dall'intersezione tra il prisma e il piano su cui giacciono i vettori di scattering, e questa dimensione varia se si ruota il prisma di un angolo  $\varphi$  mantenendo fissi i vettori d'onda. Si consideri infatti i casi in figura 4.12 per semplicità, cioè si osservi cosa accade nel piano  $x - z$ . Nel caso (a) in figura si mostra il sistema per  $\varphi = 0^\circ$ , cioè per il caso in cui la radiazione incidente è ortogonale alla faccia principale del petalo. In questo caso, la direzione lungo la quale è misurata la dimensione del cristallo, che viene chiamata  $\hat{D}$ , è legata essenzialmente allo spessore  $s$ . Al più, se il petalo è monocristallino, la dimensione del cristallo misurata vale quindi  $s/\sin\theta$ . Viceversa, nel caso in cui  $\varphi = 90^\circ$ , mostrato in figura 4.12(b), il piano di incidenza e il piano principale del petalo sono paralleli. La lunghezza  $\hat{D}$  è determinata questa volta dall'altezza del petalo e vale  $h/\cos\theta$ . Nel passaggio da  $\varphi = 0^\circ$  a  $\varphi = 90^\circ$ ,  $\hat{D}$  cresce all'aumentare dell'angolo  $\varphi$  finché questo raggiunge un certo angolo  $\bar{\varphi}$ , oltre il quale  $\hat{D}$  è semplicemente pari a  $h/\cos\theta$ .

Si può esprimere quindi  $\hat{D}$  in funzione della variabile  $\varphi$ . Si noti che comunque  $\hat{D}$  dipende anche dai parametri  $\theta$  e  $\bar{\varphi}$ , dove quest'ultimo dipende a sua volta da  $\theta$  e dalle dimensioni del petalo. A questo punto, non essendoci un angolo  $\varphi$  privilegiato, il valore interessante è quello del valor medio di  $\hat{D}$  su tutti gli angoli a cui possono essere posizionati i nanopetali nel film. Supponendo che le altezze dei nanopetali siano comparabili alle loro stesse larghezze, si può quindi stimare il range di valori di  $\hat{D}$  con cui si ha a che fare nell'analisi effettuata. Per gli angoli  $2\theta$  utilizzati nell'esperimento, compresi tra  $28^\circ$  e  $80^\circ$ , e per  $h \approx 5s$  si ottengono i seguenti valori:

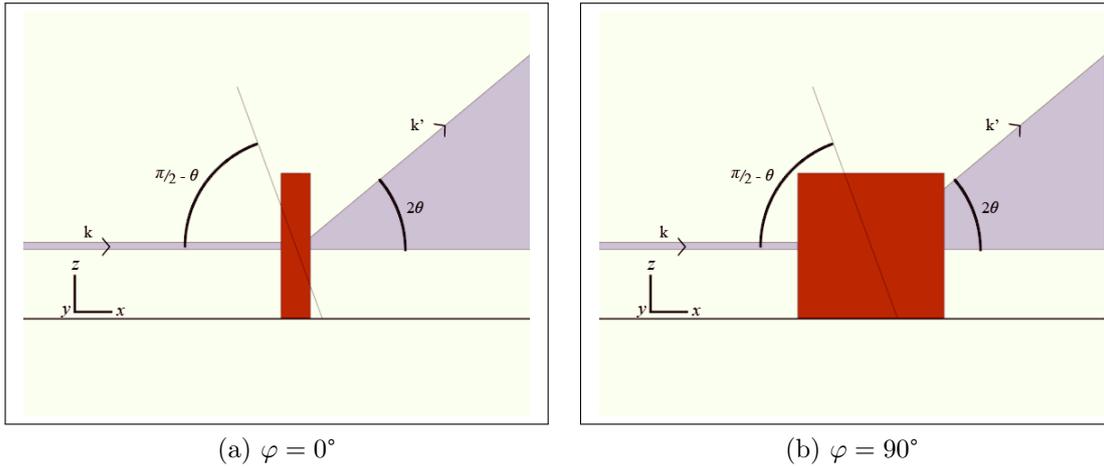


Figura 4.12: Rappresentazione grafica della proiezione sul piano  $x - z$  di un nanopetalo modellizzato da un prisma retto a base rettangolare, nelle configurazioni a  $\varphi = 0^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$  rispetto alla direzione del fascio incidente.

$2\theta$ ( $^\circ$ )	$1/\sin \theta$	$1/\cos \theta$	$\bar{\varphi}$ ( $^\circ$ )
28	$\sim 4$	$\sim 1$	$\sim 3$
80	$\sim 1.5$	$\sim 1.3$	$\sim 44$

Infine, basandosi sulle analisi SEM,  $s \approx 20$  nm, da cui:

$$\langle \hat{D} \rangle (2\theta = 28^\circ) \approx 100 \text{ nm} ; \quad \langle \hat{D} \rangle (2\theta = 80^\circ) \approx 106 \text{ nm} .$$

Questi due valori possono venire confrontati con i valori di  $\hat{D}$  nel caso di  $\varphi = 90^\circ$ . In questa configurazione, si ha infatti che le dimensioni del cristallo misurate sono determinate solo dall'altezza e sono massime. Si trova:

$$\hat{D}(2\theta = 28^\circ, \varphi = 90^\circ) \approx 103 \text{ nm} , \quad \hat{D}(2\theta = 80^\circ, \varphi = 90^\circ) \approx 131 \text{ nm} .$$

Questi valori mostrano che la media su tutti i  $\varphi$  è determinata quasi completamente dall'altezza del petalo. Ma, a questo punto, se i nanopetali fossero monocristallini, la stima di  $\hat{D}$  dovrebbe essere compatibile con le dimensioni dei domini cristallini ricavate dai fit per la fase di  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Queste sono però dell'ordine di qualche decina di nanometri e, supponendo che le altezze siano effettivamente paragonabili alle larghezze, è perciò evidente che le nanostrutture cresciute sul film di cobalto sono policristalline.

Le dimensioni misurate dal fit sono compatibili comunque con lo spessore stimato tramite SEM dei nanopetali, quindi è plausibile che questi siano formati da domini cristallini delle dimensioni dell'ordine di quelle del loro spessore.

# Capitolo 5

## Conclusioni

Sono stati prodotti film sottili nanostrutturati a base di cobalto tramite deposizione via magnetron sputtering e specifici trattamenti termici. Queste strutture sono promettenti per le loro possibili applicazioni nel campo della fotocatalisi.

Al fine di comprendere le caratteristiche principali delle nanostrutture osservate, sono state analizzate le misure di XRD a incidenza radente con l'utilizzo del software MAUD. L'analisi ha permesso di individuare le fasi cristalline presenti nel film e di stimarne le frazioni volumetriche, i parametri di cella e le dimensioni dei domini cristallini che le compongono.

Gli spettri di diffrazione sono risultati compatibili con la presenza nei campioni di tre fasi cristalline: il Co hcp, il CoO e il  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Si è osservato quindi che i loro parametri di cella sono costanti, entro gli errori di misura, al variare del tempo di annealing e dell'angolo di incidenza; si sono inoltre stimate le dimensioni dei domini cristallini, pari a poche decine di nanometri e indipendenti dalla durata del trattamento termico e dall'angolo di incidenza.

Dai risultati ottenuti per le frazioni di volume delle diverse fasi in funzione dell'angolo di incidenza si è capito che l'analisi è compatibile con l'ipotesi che i nanopetali siano principalmente composti di cristalliti di  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e che negli strati alla base delle nanostrutture siano presenti uno strato di CoO sopra ad uno di cobalto metallico.

I risultati ottenuti invece per le frazioni di volume in funzione del tempo di annealing, assieme a quanto mostrato dalle immagini SEM dei campioni, ha permesso di supporre un processo di crescita dei nanopetali, composto da:

- una prima fase di crescita di nanostrutture bidimensionali, determinata dall'iniziale ossidazione del film di cobalto;
- una seconda fase in cui si osserva l'aumento delle due dimensioni maggiori delle nanostrutture, fino a che i singoli nanopetali arrivano a riempire con la larghezza lo spazio circostante;
- una terza fase di crescita solo in altezza di alcune nanostrutture a scapito di altre.

Infine, tramite l'utilizzo di un semplice modello geometrico per il nanopetalo, si sono calcolati dei valori attesi per le misure tramite GI-XRD delle dimensioni

del dominio cristallino. Il confronto tra la previsione geometrica e i dati sperimentali ha permesso di supporre che i nanopetali siano policristallini e che siano formati da domini cristallini di dimensioni paragonabili a quelle dello spessore delle nanostrutture.

# Bibliografia

- [1] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, 1976.
- [2] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*, *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
- [3] R. Edla, N. Patel, M. Orlandi, N. Bazzanella, V. Bello, C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi, A. Miotello, *Highly photo-catalytic active hierarchical 3D porous/urchin nanostructured  $\text{Co}_3\text{O}_4$  coating synthesized by Pulsed Laser Deposition*, *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167 (2015) 475-484.
- [4] F. Dall'Armellina, *Synthesis and characterization of niobium and zirconium based nanostructured coatings, deposited via DC and HIPIMS magnetron sputtering*, 2013.
- [5] L.-C. Hsu, H.-C. Yu, T.-H. Chang, Y.-Y. Li, *Formation of Three-Dimensional Urchin-like  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Structure and Its Field-Emission Application*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 3084-3090.
- [6] Z. Ren, Y. Guo, C.-H. L, P.-X. Gao, *Hierarchically nanostructured materials for sustainable environmental applications*, *Frontiers in Chemistry — Green and Environmental Chemistry*, November 2013, Volume 1, Article 18.
- [7] *Dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering diagram*, [https://www.researchgate.net/figure/241083465\\_fig1.Fig-1-Dual-cathode-DC-unbalanced-magnetron-sputtering-diagram](https://www.researchgate.net/figure/241083465_fig1.Fig-1-Dual-cathode-DC-unbalanced-magnetron-sputtering-diagram)
- [8] *MAUD: Materials Analysis Using Diffraction*, <http://maud.radiographema.eu/>.
- [9] *CXRO X-Ray Interactions With Matter*, [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/).

## Ringraziamenti

Ringrazio di cuore la dott.ssa Chiara Maurizio per l'attenzione rivoltami durante questo periodo di stesura della tesi e il dott. Niccolò Michieli, autore delle analisi SEM esposte nel capitolo 4, per avermi permesso di assistere alla preparazione di alcuni campioni.