

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

**SVILUPPO DI FILM NANOSTRUTTURATI
DI OSSIDI CONDUTTIVI
A BASE DI $\text{TiO}_2\text{:Nb}$**

Relatore: Prof. Alessandro Martucci
Correlatore: Ing. Marco Sturaro

Laureando: SAMUELE BARDUCA

ANNO ACCADEMICO 2013– 2014

Abstract

Negli ultimi anni l'uso di ossidi semiconduttori trasparenti (TCO) ha avuto una veloce evoluzione, l'interesse crescente per questi ossidi è dato dalla possibilità di essere utilizzati in device di ultima generazione come per esempio per la costruzione di touch screen, possono inoltre essere utilizzati come LED, oppure possono venire impiegati nel campo fotovoltaico ovvero nell' "elettronica trasparente".

I prodotti più commerciali e conosciuti ad oggi sono l'ITO (ossido di Stagno drogato Indio) e FTO (ossido di Stagno drogato Fluoro) le loro caratteristiche peculiari sono l'alto grado di trasparenza nel visibile e la conducibilità.

Scopo di questa tesi sarà l'ottimizzazione di un nuovo TCO chiamato di seguito NTO ovvero Ossido di Titania drogato con Niobio. Si studieranno differenti modalità di sintesi, le si realizzeranno film sottili trasparenti che verranno caratterizzati dal punto di vista morfologico, ottico ed elettrico.

Sommario

1	Introduzione.....	1
2	Proprietà dei TCO.....	3
3	Tecniche d'analisi	5
3.1	Diffrazione a raggi X (XRD).....	5
3.1.1	Diffrattometro Bragg – Brentano	6
3.1.2	Dimensione nano particelle	10
3.2	Ellissometria	11
3.3	Microscopio a Scansione Elettronica (SEM).....	13
3.3.1	Modalità di misurazione.....	16
3.4	Spettroscopia di fotoemissione (XPS)	18
3.5	Spettrofotometria	26
3.5.1	Valutazione del Band Gap.....	29
4	Sintesi.....	31
4.1	Teoria sintesi colloidale	31
4.2	Teoria sintesi sol-gel	37
4.2.1	Meccanismi di idrolisi e condensazione	39
4.2.2	Catalizzatori e solventi	43
4.3	Tecniche di deposizione.....	46
4.3.1	Spin coating.....	46
4.3.2	Dipcoating	49
4.3.3	Drop Casting.....	53
4.4	Sintesi colloidale NTO.....	54
4.4.1	Deposizione	62
4.5	Sintesi sol-gel NTO	64
4.5.1	Deposizione	68

5	Thinfilms di NTO da sintesi colloidale	71
5.1	Introduzione	71
5.2	Caratterizzazione morfologica.....	72
5.2.1	Diffrazione a raggi X (XRD)	72
5.2.2	Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	76
5.3	Caratterizzazione Ottica.....	79
5.3.1	Assorbimento Ottico UV-Vis-NIR	79
5.3.2	Trasmittanza	82
5.3.3	Band Gap.....	83
5.4	Trattamenti termici	86
5.4.1	Termogravimetria (TGA-DTA)	86
5.4.2	Trattamenti termici in Aria	88
5.4.3	Trattamenti termici in Argon	90
5.4.4	Trattamenti termici in Idrogeno	94
5.5	Spettroscopia di fotoemissione (XPS)	100
6	Thinfilms di NTO da sintesi Sol-Gel	106
6.1	Introduzione	106
6.2	Caratterizzazione morfologica.....	107
6.3	Caratterizzazione ottica	113
6.3.1	Assorbimento Ottico UV-Vis-NIR	113
6.3.2	Band Gap.....	116
6.4	Ellissometria	117
6.5	Microscopia a scansione elettronica (SEM).....	120
7	Conclusioni	124
8	Ringraziamenti.....	127
9	Bibliografia	129

1 Introduzione

Negli ultimi anni l'uso di ossidi semiconduttori trasparenti (**TCO**) ha avuto una veloce evoluzione; l'interesse crescente per questi ossidi è dato dalla possibilità di essere utilizzati in *device* di ultima generazione come per esempio per la costruzione di *touch screen*, possono inoltre essere utilizzati come *LED*, oppure possono venire impiegati nel campo fotovoltaico.

I prodotti più commerciali e conosciuti ad oggi sono l'**ITO** (ossido di Stagno drogato Indio) e **FTO** (ossido di Stagno drogato Fluoro): le loro caratteristiche peculiari sono l'alto grado di trasparenza nel visibile e la conducibilità.

Nel campo della ricerca, visto l'abbondante domanda di tali prodotti, si stanno cercando materiali sostitutivi all'Indio e al Fluoro di minor costo, maggior reperibilità ed abbondanza, che però mantengano le stesse caratteristiche. Un esempio è l'ossido di zinco drogato con l'Alluminio (**AZO**).

Si cerca inoltre un materiale tale per cui variando le percentuali di drogaggio o taluni parametri di sintesi vengano modificate le caratteristiche a lui peculiari come l'assorbimento, la conducibilità.

Oltre alla ricerca per un sostituto di tali **TCO** il mondo dell'industria richiede un materiale che facilmente si possa ottenere, che abbia lunghi tempi di stoccaggio e che le tecniche con le quali viene applicato siano *low-cost*.

Molte sintesi sol-gel sono state messe a punto e collaudate per l'ossido di Titanio drogato con il Niobio (**NTO**) ma esse non si prestano a lunghi periodi di stoccaggio. Una tecnica molto utilizzata per produrre film sottili omogenei è il *laser pulsed deposition*, o lo *sputtering* i quali però hanno costi elevati.

La sintesi colloidale qui messa a punto può risultare facilmente impiegata in tecniche industriali meno costose come l'applicazione per *spray*, o per *inkjet*.

Viene successivamente messa a punto anche una sintesi *sol-gel*. Essa verrà messa a confronto con la sintesi colloidale. Anche i film sottili di **NTO** ottenuti dalle due differenti sintesi verranno confrontati tra di loro.

2 Proprietà dei TCO

Gli ossidi trasparenti conduttivi sono ossidi che, al seguito di un drogaggio, assumono una bassa resistività ed una elevata trasparenza per le lunghezze d'onda del visibile.

La conducibilità è data dal drogaggio dell'ossido nativo con elementi differenti i quali rendono l'ossido un semiconduttore di tipo n o p . In letteratura si trovano molti esempi di drogaggio tipo n mentre per quanto riguarda il tipo p la ricerca è più arretrata.

La combinazione di queste due proprietà: la trasparenza e la conducibilità ha reso questi materiali appetibili per molti impieghi sia nell'industria dei *device* di ultima generazione (nel "elettronica trasparente") sia nella realizzazione del *solar control*.

Inoltre, l'utilizzo di un ossido nativo quale la Titania potrebbe portare un ulteriore vantaggio quale l'azione fotocatalitica.

La spiegazione delle proprietà ottiche dei **TCO** risiede nella concentrazione dei portatori di carica, e quindi alla percentuale di drogaggio utilizzata, e nell'ampiezza del *band gap* creato.

In particolare la promozione di un elettrone dalla banda di valenza alla banda di conduzione richiede un'energia maggiore rispetto ai fotoni delle radiazioni del visibile, l'assorbimento della radiazione da parte del **TCO**, quindi, comincerà a più alte energie al di sopra del gap energetico tipico del ossido non drogato.

Inoltre i portatori di carica messi a disposizione dai agenti droganti, formeranno una nube di elettroni liberi i quali delimiteranno la finestra di trasparenza alle basse energie mostrando un plasmone di assorbimento nelle lunghezze d'onda del infrarosso.

La conducibilità tuttavia è data dalla parziale riduzione dell'ossido nativo. Le vacanze di ossigeno, infatti, mettono a disposizione degli

elettroni liberi, dei livelli o bande energetiche vicine alla banda di conduzione.

I **TCO** mostrano una risposta alla radiazione elettromagnetica delimitando una finestra di trasparenza con l'assorbimento da band gap, per le lunghezze d'onda del *UV*; ed un plasmone di assorbimento per le lunghezze d'onda del *N-IR*.

Come prima accennato, l'introduzione di elementi droganti ed una parziale riduzione del ossido (aumento delle vacanze di ossigeno) porta alla formazione di livelli liberi vicino alla banda di conduzione nei quali gli elettroni possono venire facilmente promossi. Questo causa l'assorbimento nel campo dell'infrarosso cioè ad energie basse. Si vedrà come tale assorbimento risulti variabile in relazione alla percentuale di drogante introdotto e alla percentuale di vacanze di ossigeno create.

Nella regione del visibile i **TCO** mostrano un grado di trasmittanza del 90%. In questo campo è possibile avere una fluttuazione del grado di trasparenza dato dalle frange di interferenza e direttamente collegato con lo spessore del film.

Per energie elevate, entrando nel campo del ultravioletto, i fotoni della luce incidente sono in grado di fornire l'energia necessaria per eccitare gli elettroni nella banda di valenza. I film in questo campo di energie non risultano più trasparenti, essi assorbono l'energia necessaria per il band gap.

Come successivamente ripreso il band gap per i **TCO** risulta maggiore dell'ossido non drogato per l'effetto *Burstein-Moss* (1).

3 Tecniche d'analisi

3.1 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X sfrutta l'interferenza tra onde e si fonda sul principio tale per cui esista una precisa relazione di fase tra la radiazione X incidente sul campione e quella diffusa elasticamente dal campione.

La radiazione X incidente interagisce con gli atomi del campione i quali a loro volta diventano centri di diffusione di onde sferiche caratterizzate dalla **stessa lunghezza d'onda del fascio incidente**.

Le onde sferiche interferiranno in modo costruttivo o distruttivo in base al cammino ottico da esse percorso. Questo produrrà un fascio diffratto lungo certe direzioni date da una interferenza costruttiva delle onde.

Per Raggi X, quindi, si intende un intervallo dello spettro **elettromagnetico che va da lunghezze d'onda di 1 nm fino a 0.1 Å**. Esso corrisponde ad un'energia del fotone che varia dai 103 ai 105 eV.

La lunghezza d'onda utilizzata è dell'ordine dei parametri reticolari nei cristalli. Questo rende possibili fenomeni ondulatori: diffusione e interferenza, con cui si può determinare la struttura cristallina.

La più semplice e nota descrizione del fenomeno della diffrazione è quella fornita dall'equazione di *Bragg* (Equazione 1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equazione 1

Si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino tra i raggi riflessi da piani successivi è uguale ad un numero intero ***n*** di lunghezze d'onda.

Dove d_{hkl} è uguale alla distanza tra i piani reticolari; hkl sono gli indici di Miller dei piani considerati e θ è l'angolo di incidenza. In **Figura 3.1** viene rappresentato graficamente il fenomeno sopra descritto dall'equazione di *Bragg*.

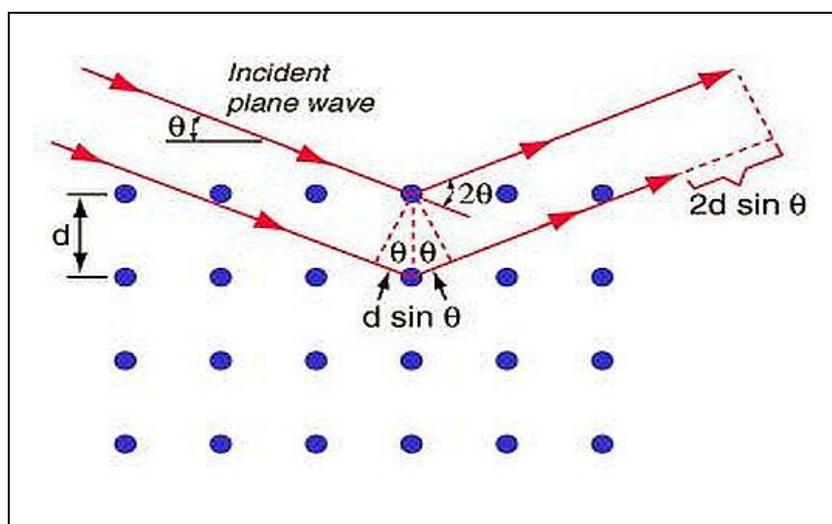


Figura 3.1: Rappresentazione grafica della legge di Bragg

3.1.1 Diffrattometro Bragg – Brentano

I diffrattogrammi possono essere ottenuti utilizzando diffrattometri in due differenti configurazioni: θ - θ o θ - 2θ . Ovvero variando l'angolo tra detector, sorgente e campione.

Negli strumenti aventi due bracci mobili, (θ - θ) nei quali sono montati rispettivamente la sorgente di raggi X ed il sistema di rivelazione, si muovono in modo sincrono formando un angolo θ rispetto al campione che invece è fisso e disposto in posizione orizzontale.

Negli strumenti del secondo (θ - 2θ) tipo è la sorgente ad essere fissa mentre sono il campione ed il rivelatore a muoversi (il campione si muove di θ e conseguentemente il rivelatore di 2θ).

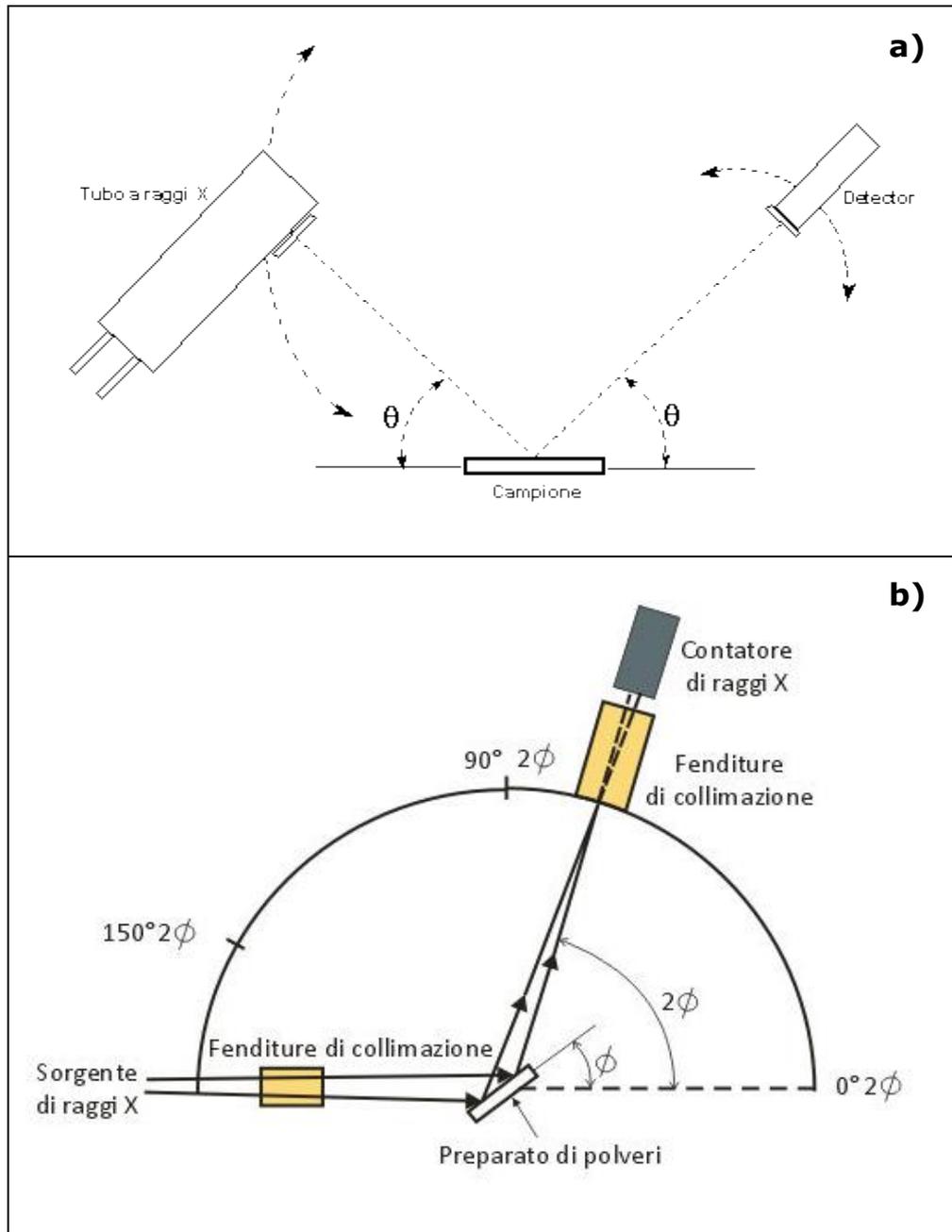


Figura 3.2: Rappresentazione schematica delle due principali configurazioni. In a) configurazione θ - θ in cui si ha il campione fisso ed i bracci nei quali è situata la sorgente ed il detector ruotano di un angolo θ . In b) configurazione θ - 2θ dove la sorgente risulta fissa, il detector ed il campione ruotano.

La maggior parte dei diffrattometri utilizza la geometria focalizzante di **Bragg-Brentano (Figura 3.4)**.

Il tubo a raggi X (**Figura 3.3**) è composto da una ampolla in vetro sotto vuoto spinto nella quale sono contenuti un blocco metallico detto Anodo o Anticatódo (+), che è generalmente in Rame, ed un filamento di Tungsteno (-).

Il filamento di Tungsteno, attraverso il passaggio di corrente, emette elettroni. Questi elettroni sono accelerati dalla differenza di potenziale applicata tra il filamento e l'anodo e bombardano l'anodo generando delle radiazioni X.

Le radiazioni create fuoriescono dal tubo attraverso una finestra di materiale trasparente ai raggi X, tipicamente in Berillio. Il Berillio è un metallo che attenua molto poco i raggi X, perché ha un numero atomico molto basso. La potenza degli elettroni che arrivano sull'anodo non è trascurabile, e per evitare il surriscaldamento l'anodo viene raffreddato tramite un circuito ad acqua per evitare che fonda.

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

In **Figura 3.3** viene proposta una rappresentazione della sorgente a raggi X.

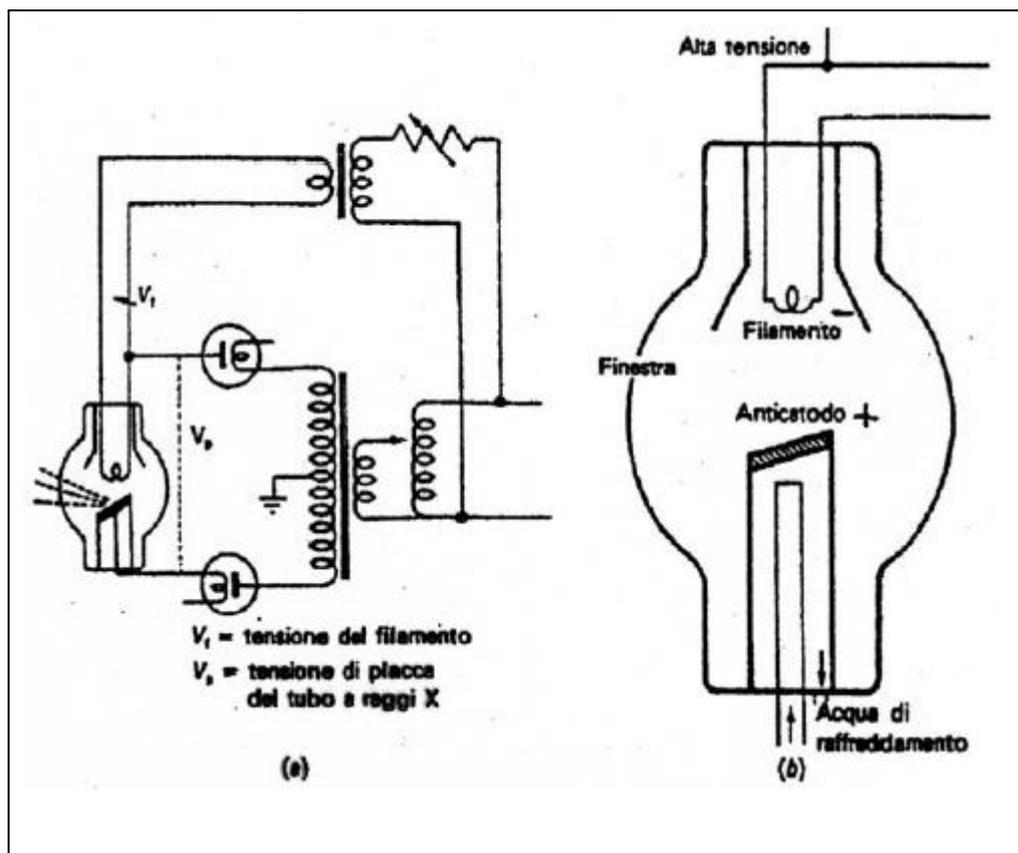


Figura 3.3: Rappresentazione schematica di una sorgente di raggi X. In a) l'apparato elettrico. In b) tubo radiogeno contenente Anticattodo e Catodo.

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

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

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

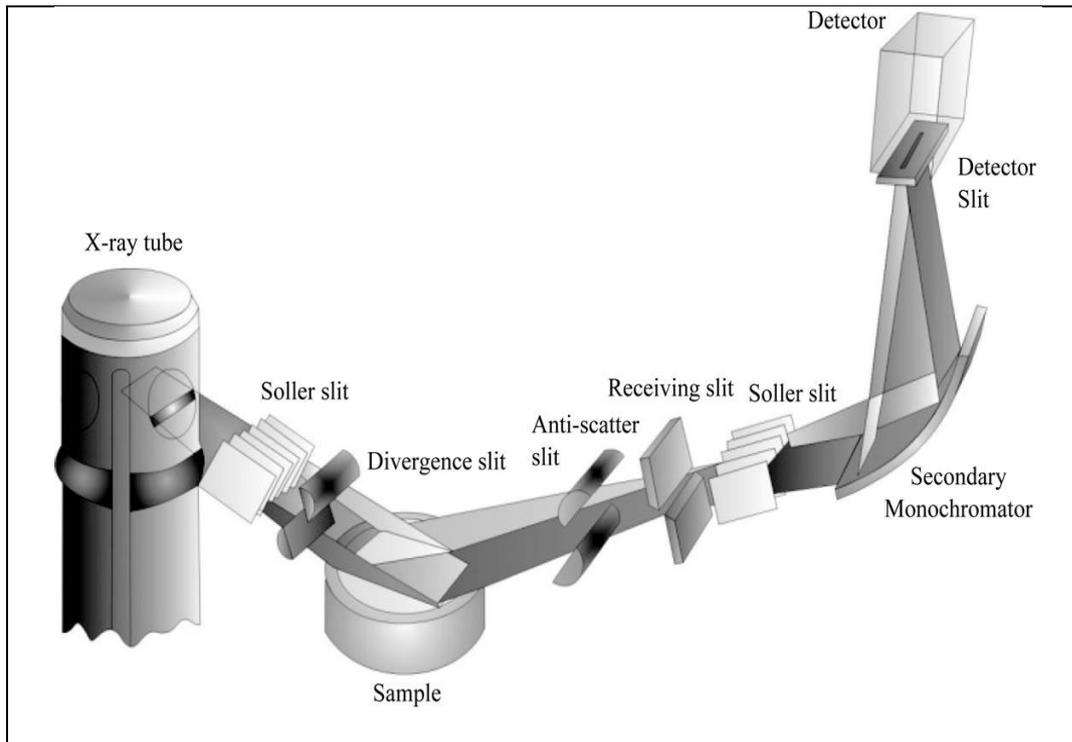


Figura 3.4: Rappresentazione di un diffrattometro il quale utilizza la geometria di focalizzazione Bragg-Brentano.

3.1.2 Dimensione nano particelle

Dai dati raccolti con l'analisi **XRD** è stato valutato il diametro medio delle particelle.

Il diametro delle particelle verrà determinato grazie alla formula di *Scherrer*.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Equazione 2

Dove:

D: diametro delle particelle di TiO_2 .

k: costante $K = 0,94$.

λ : la lunghezza d'onda dei X-ray, nel nostro caso $\text{CuK}\alpha = 1,5406$ Å.

β : larghezza a metà altezza del picco di riferimento.

θ : metà dell'angolo di diffrazione relativo al picco considerato.

3.2 Ellissometria

Per la determinazione dello spessore dei film e delle costanti ottiche vengono condotte delle misure ellissometriche.

L'ellissometro utilizzato è *V-VASE J.A Wollam Co.* L'ellissometria è una tecnica ottica che consiste nel "colpire" il campione con un fascio di luce polarizzata e di valutare come il fascio di luce polarizzata interagisce con il film. Le misure possono essere fatte in riflessione o in trasmissione; nel nostro caso solo in riflessione. In **Figura 3.5** viene riportato lo schema di funzionamento dell'ellissometro.

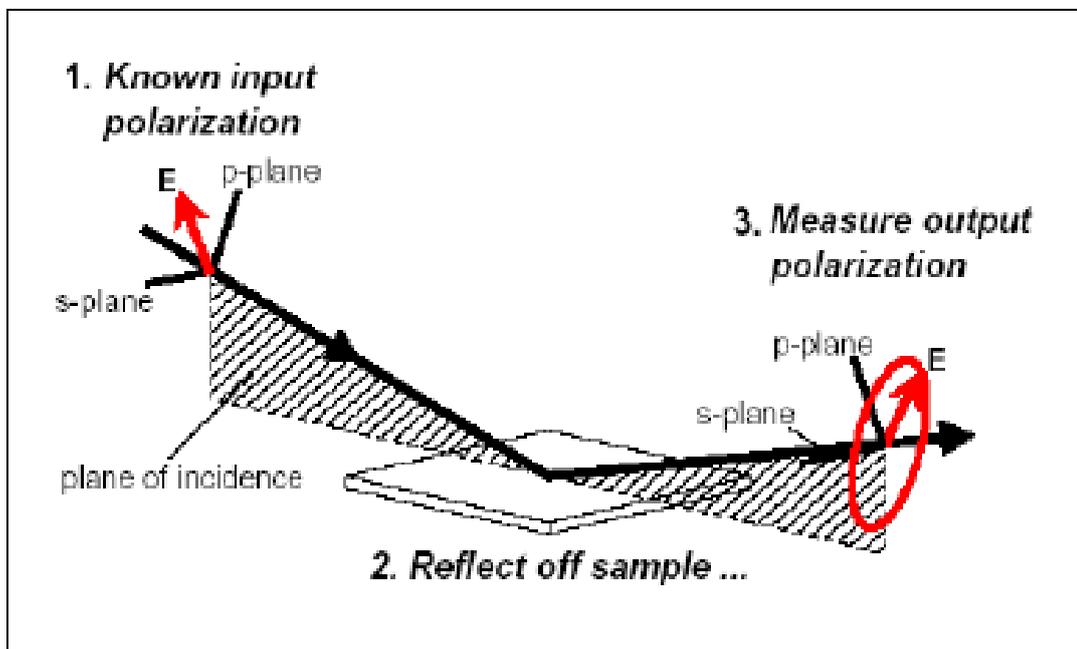


Figura 3.5: Principio di funzionamento dell'ellissometro

Lo strumento misura i parametri Δ e Ψ ; tali parametri sono correlati al coefficiente di riflessione complesso ρ definito dall'Equazione 3 dove R_s e R_p sono i coefficienti complessi di *Fresnel* rispettivamente per le componenti p , parallela, e la componente s , perpendicolare, al piano di polarizzazione della luce. R_s e R_p sono in funzione dell'indice di rifrazione e variano in base all'angolo di incidenza, le misurazioni vengono quindi effettuate per differenti angoli di incidenza.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta}$$

Equazione 3

Dove Ψ rappresenta il rapporto tra le ampiezze della radiazione incidente prima e dopo la riflessione, Δ rappresenta la differenza della fase indotta.

Una volta acquisiti i dati l'analisi procede via software con la scelta di un modello che meglio possa approssimare l'andamento dei dati registrati. La scelta del modello è data dal tipo di film deposto e dal substrato utilizzato. Per materiali trasparenti viene utilizzato il modello di *Cauchy* (Equazione 3). Una volta scelto il modello si prosegue effettuando il *fitting* dei dati. Il programma calcola i parametri A,B,C in relazione ad una certa λ (lunghezza d'onda) con i quali sarà possibile determinare l'indice di rifrazione n dall'equazione (Equazione 4). Nel caso in cui il *fit* non risulti veritiero si procede variando taluni parametri (per esempio lo spessore ipotizzato) oppure scegliendo un modello differente.

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$$

Equazione 4

L'indice di rifrazione viene espresso come numero complesso $\tilde{n} = n + iK$ dove n rappresenta la parte reale ed K la parte immaginaria la quale risulta legata al coefficiente di estinzione molare. L'indice di rifrazione complesso è quindi correlato alla costante dielettrica complessa $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$. Quindi è possibile correlare direttamente gli indici n , K e le costanti dielettriche ϵ_1 , ϵ_2 dove ϵ_1 è legata alla deviazione del'onda (n) ed ϵ_2 è legata all'attenuazione e quindi all'assorbimento (K).

3.3 Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)

Lo *Scanning Electron Microscope* (**SEM** in **Figura 3.6**) non utilizza la luce ma un fascio di elettroni primari focalizzato come sorgente di radiazioni.

Il fascio primario non è fisso, ma viene fatto muovere sul campione. L'interazione tra il fascio primario e gli atomi costituenti il campione produce una emissione di numerose particelle tra cui gli elettroni secondari.

Questi elettroni sono catturati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici ed inviati ad uno schermo. Il risultato è un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo, che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica.

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

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

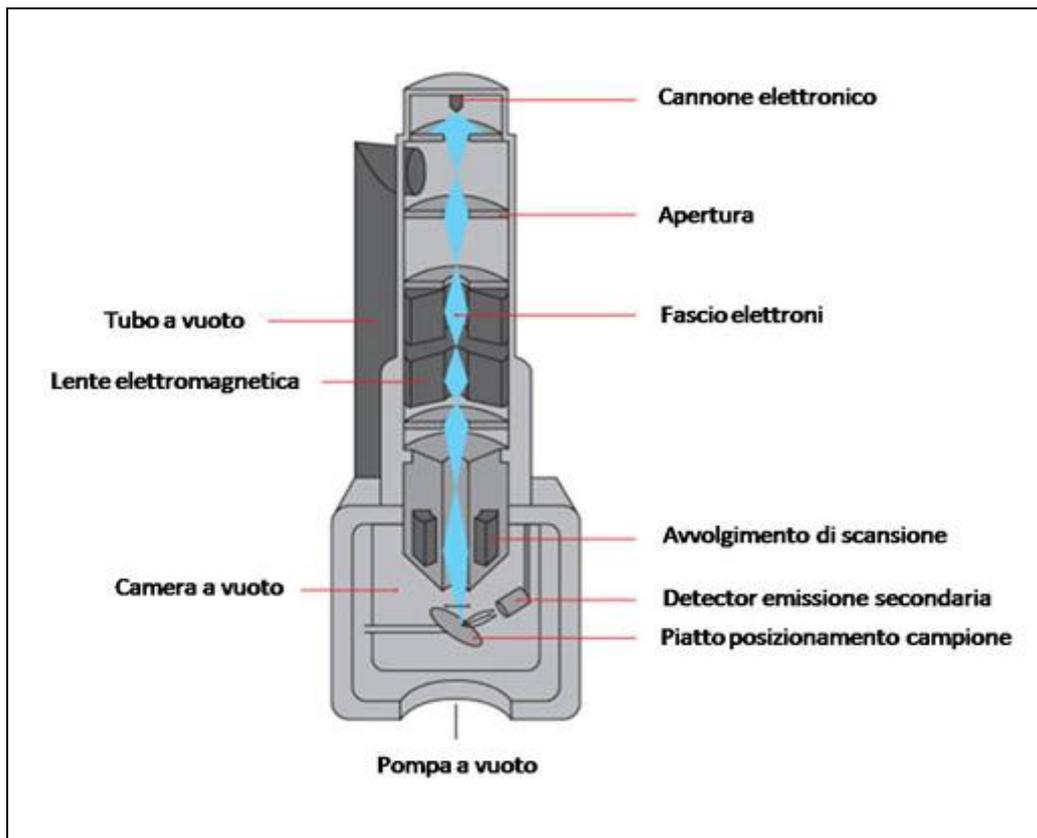


Figura 3.6: Schematizzazione di un SEM.

Nella spettroscopia **SEM** la dimensione del dettaglio visibile più fine nell'immagine può essere identificato con le dimensioni della sonda che scansiona il campione.

Essendoci una emissione di differenti particelle nell'interazione tra il raggio incidente ed il campione, possono venir impiegati rivelatori multipli per raccogliere simultaneamente vari segnali.

Le componenti base del **SEM** possono essere suddivise in due categorie principali:

- l'elettro-ottica e i sistemi di rivelazione
- i sistemi di scanning, di processing e di display.

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

La sorgente consiste solitamente in un filamento di Tungsteno o di Esaboruro di Lantanio che produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni prodotti vengono poi accelerati da una differenza di potenziale.

Il fascio di elettroni viene foccheggiato tramite delle lenti elettromagnetiche. I segnali raccolti dai rivelatori vengono amplificati e riportati sullo schermo della console.

Le performance di un microscopio sono definite in base alla risoluzione spaziale che si è in grado di ottenere. Nel caso del **SEM** la risoluzione raggiunta è determinata da una serie di fattori che includono il diametro dell'*electron-beam probe* che può essere generata, la corrente della sonda, l'ingrandimento dell'immagine, e la modalità di *imaging* utilizzata. In **Figura 3.7** vengono riportati i differenti volumi di radiazioni prodotti dall'interazione tra campione e materia.

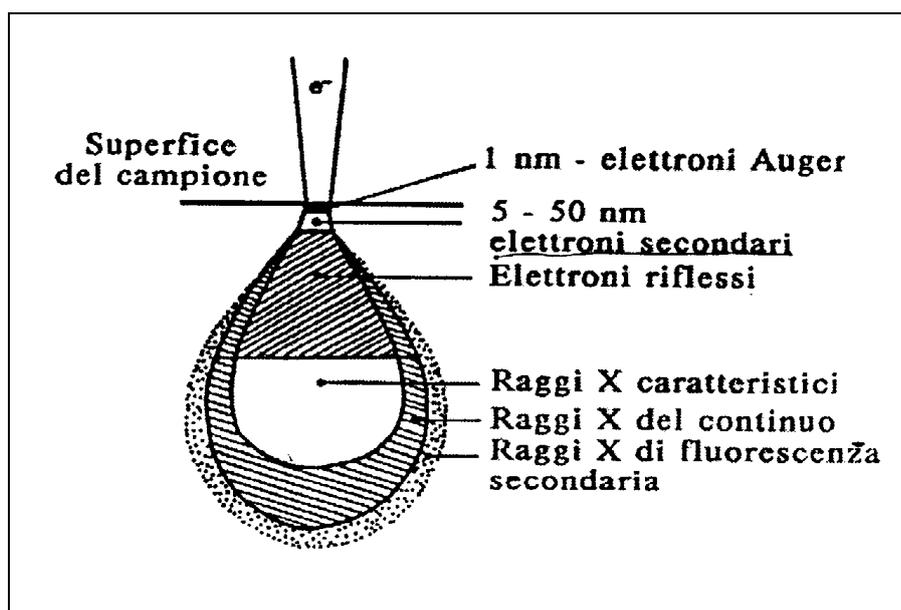


Figura 3.7: Sezione del volume di formazione delle varie radiazioni prodotte dall'interazione tra elettroni e materia.

3.3.1 Modalità di misurazione

In **Figura 3.8** sono mostrate i differenti segnali prodotti dal campione in seguito al bombardamento essi possono portare a differenti analisi.

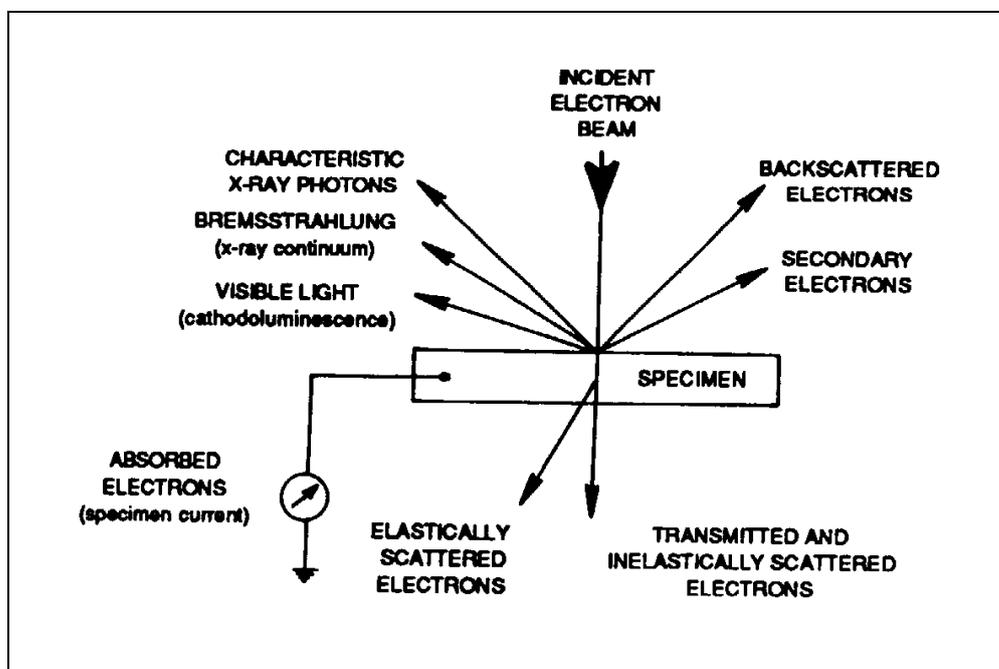


Figura 3.8: Tipi di segnale prodotti dall'interazione tra campione e materia.

3.3.1.1 Secondary Electron Imaging

Gli elettroni secondari (espulsi per mezzo di processi anelastici) provengono da una regione estremamente superficiale e dunque abbastanza ristretta (**Figura 3.7**).

Gli elettroni secondari prodotti hanno un'energia abbastanza modesta; nel loro tragitto verso la superficie perdono parte di quest'energia essendo coinvolti in processi anelastici. Solamente quelli prossimi alla superficie riescono effettivamente a sfuggire. Proprio per questo motivo la rivelazione di elettroni secondari fornisce informazioni morfologiche di bassa profondità.

3.3.1.2 *BackscatteredElectrons (BSE)*

Gli elettroni retrodiffusi sono invece elettroni del fascio primario che fuoriescono dal campione a seguito di processi soprattutto elastici. La loro energia rimane dunque prossima a quella del fascio (alta rispetto all'energia degli elettroni secondari). Ne concludiamo che la regione di provenienza degli elettroni *back scattered* all'interno della "pera" (**Figura 3.7**) è più estesa di quella dei secondari, pertanto l'indicazione morfologica che è possibile ricavare risulta meno precisa.

3.3.1.3 *Raggi X*

I raggi X emessi dal campione possono provenire da un qualunque punto della "pera" perché, dopo essere stati generati, interagiscono poco nella risalita verso la superficie. La risoluzione di questo tipo di segnale risulta inferiore rispetto a quella derivante dagli elettroni secondari. Questo perché la risoluzione dell'immagine dipende dalla regione di provenienza. (in riferimento a **Figura 3.8**)

Il campione fornisce diversi tipi di risposte provenienti da profondità diverse, pertanto sono possibili diverse risoluzioni spaziali a seconda del tipo di risposta che intendiamo misurare. La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione di elettroni secondari è ottima nell'ordine dei nm) perché provengono dal "collo" della "pera" (**Figura 3.7**).

La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione degli elettroni retrodiffusi è molto minore, così come quella ottenibile dalla rivelazione dei raggi X, ed è dell'ordine dei μm .

3.3.1.4 *Microanalisi (EDX)*

L'analisi chimica nel microscopio elettronico a scansione viene realizzata misurando l'energia e la distribuzione delle intensità dei raggi X generati dal fascio elettronico sul campione utilizzando un rivelatore a dispersione di energia **EDX** (spettrometria per dispersione di energia). L'intensità di queste radiazioni caratteristiche è proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione.

La microanalisi ai raggi X dà informazioni specifiche circa la composizione degli elementi del campione, in termini di quantità e **distribuzione**. L'analisi che viene prodotta può essere sia dell'area che in quel momento viene ingrandita, oppure, fermando la scansione del fascio elettronico, di un punto di interesse sulla superficie del campione.

3.4 Spettroscopia di fotoemissione (XPS)

La spettroscopia di fotoemissione è una tecnica di indagine molto usata **per studiare le proprietà dei materiali, sia nell'ambito della ricerca scientifica, sia in ambito industriale**. A seconda del tipo di sorgente di radiazione utilizzata (raggi X o ultravioletti) questa tecnica fornisce informazioni diverse sulle proprietà del materiale indagato.

Nel caso della spettroscopia a raggi X (detta **XPS X-rays Photoemission Spectroscopy**) è possibile ottenere informazioni quantitative sulla composizione chimica dello strato superficiale dei campioni analizzati (fino a circa un nanometro di profondità).

È per esempio possibile verificare se il materiale è ossidato, se contiene carbonio, ferro o qualsiasi altro elemento di interesse e di determinarne la quantità percentuale. Questa tecnica è quindi molto utile nello studio e caratterizzazione di film sottili e interfacce, cioè della regione di confine fra due materiali diversi.

L'XPS si basa sull'effetto fotoelettrico: quando un fascio luminoso di frequenza opportuna incide sulla superficie di un materiale, esso viene assorbito e cede la propria energia agli elettroni del materiale stesso. Se l'energia fornita è sufficiente, gli elettroni vengono fotoemessi, cioè riescono ad uscire dalla superficie costituendo una corrente che può essere misurata.

L'energia cinetica E_k degli elettroni fotoemessi è legata alla loro energia di legame E_b , cioè all'energia con cui sono legati al nucleo all'interno degli atomi del materiale dalla:

$$E_k = hf - E_b - W$$

Equazione 5

Dove hf è l'energia della luce incidente (h è la costante di *Planck* e f la frequenza della luce) e W è la funzione lavoro del materiale.

Se la radiazione incidente è data dai raggi X (hf è in questo caso **dell'ordine delle migliaia di eV**), l'energia fornita è sufficiente per liberare gli elettroni dei livelli energetici atomici più profondi.

Per ogni specie atomica, l'energia di legame degli elettroni dei livelli atomici profondi (livelli di **core**) ha valori ben precisi.

Gli elettroni provenienti da un particolare livello atomico, se riescono a raggiungere la superficie del campione senza subire urti, escono dal campione con energia cinetica E_k **legata all'energia di legame che possedevano all'interno del materiale** dalla Equazione 5.

Con la tecnica **XPS** è possibile, misurando l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi, risalire alla loro energia di legame, individuando così in modo univoco la specie chimica degli atomi presenti nel campione.

Gli elettroni fotoemessi sono raccolti da un analizzatore di elettroni. Si ottiene così uno spettro in cui è riportato il numero di elettroni **fotoemessi e raccolti dall'analizzatore in funzione dell'energia di legame** che essi avevano all'interno del materiale.

Lo spettro è costituito da diversi picchi ad energie ben precise: ciascuno di essi corrisponde ad un livello energetico e quindi ad un elemento chimico. Questa tecnica è molto sensibile ed è in grado di **rilevare elementi presenti con concentrazioni dell'ordine dello 0.1%**.

L'area di ciascun picco dipende dalla quantità della specie atomica corrispondente presente sulla superficie e da una ulteriore grandezza chiamata **sezione d'urto di fotoemissione**. Questa quantità è proporzionale alla probabilità che un fotone incidente riesca

effettivamente a interagire con l'atomo in questione e a fare fotoemettere un elettrone da quel particolare livello energetico.

Essa dipende principalmente dalla specie atomica, dal livello energetico **in questione e dall'energia del fotone incidente**. La sezione d'urto può variare di qualche ordine di grandezza da una specie atomica ad un'altra. È chiaro allora che, a parità di concentrazione percentuale, il picco **XPS relativo ad una specie atomica con sezione d'urto alta** sarà molto più intenso di uno con sezione d'urto inferiore. Un'analisi quantitativa della composizione chimica di un campione deve quindi **tenere conto anche della sezione d'urto, i cui valori sono tabulati in letteratura**.

Un altro aspetto molto interessante della fotoemissione X è dato dal fatto **che una misura precisa dell'energia di ciascun picco** fornisce informazioni sullo stato chimico (per esempio di ossidazione) dell'elemento stesso.

Infatti, l'energia di legame di un elettrone in un orbitale atomico può variare di qualche eV a seconda dell'intorno chimico e dello stato di ossidazione dell'elemento.

Ricordando l'Equazione 5, le energie di legame maggiori corrispondono ad energie cinetiche minori: la maggior parte degli elettroni fotoemessi dagli atomi del campione infatti perdono buona parte della loro energia a causa degli urti ed escono dal campione con energie cinetiche piccole.

Gli urti subiti dagli elettroni foto **emessi determinano un'altra** caratteristica molto importante della spettroscopia di fotoemissione, cioè la sua sensibilità alla superficie: a causa degli urti, solo gli elettroni che provengono da atomi abbastanza vicini alla superficie del campione riescono a raggiungerla senza subire urti o comunque con una energia sufficiente per uscire dal campione stesso. Gli elettroni rivelati giungono quindi da uno strato di atomi che distano al più qualche nanometro dalla superficie. Per questo motivo la fotoemissione X è in grado di rivelare la presenza di piccolissime quantità di specie atomiche sulla superficie dei campioni.

Un apparato per una misura di fotoemissione è costituito da una **"camera da vuoto"**, solitamente un cilindro di acciaio in cui viene praticato un vuoto spinto. La pressione all'interno di questo involucro, è solitamente compresa tra i 10-11 mbar.

All'interno della camera si trova un porta campione, la sorgente di radiazione (lampada raggi X o *UV*) e l'analizzatore di elettroni.

Le sorgenti a raggi X sono anodi metallici, in genere di Al o Mg. Essi vengono bombardati da elettroni ad alta energia (~15 kV) con la conseguente ionizzazione di un livello interno (*core level*) ed il successivo rilassamento radiativo.

L'emissione di raggi X molli da un materiale non consiste semplicemente di una riga X caratteristica. Lo spettro di una sorgente non monocromatica è composto da un fondo anelastico crescente (radiazione di *Bremsstrahlung*) non utilizzato e da una serie di righe di **fotoemissione caratteristiche dell'elemento indagato**.

Le righe di emissione sfruttate nelle sorgenti ad Al e Mg sono le $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ dovute rispettivamente ai decadimenti $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ e $2p_{1/2} \rightarrow 1s$. La linea caratteristica è accompagnata da altre linee satellite spesso non risolte, che possono essere causa di struttura secondaria.

L'energia di questa radiazione è quindi data dalla differenza fra l'energia dello stato eccitato e quella dello stato fondamentale: nel caso del magnesio essa è 1253.6 eV, **per l'alluminio è 1486.6 eV**.

In entrambi i casi si tratta di radiazione X, detta molle, perché relativamente poco energetica.

In **Figura 3.9** è illustrata la struttura interna di una lampada a raggi X. La **parte centrale è detta anodo ed è costituito da un'asta, la cui punta è ricoperto da un lato da uno strato di Alluminio e dall'altro da Magnesio**. La lampada è inoltre costituita da due filamenti attraverso cui passa corrente. I filamenti emettono per effetto termoionico elettroni i quali vengono accelerati attraverso una differenza di potenziale e incidono sull'anodo.

A seconda del filamento usato e quindi della porzione di anodo investita dal fascio elettronico (Al o Mg) è possibile produrre radiazione X con due energie diverse (1253.6 o 1486.6 eV).

Durante il processo, come prima già sottolineato, vengono prodotti anche fotoni di energia minore, a causa della cosiddetta radiazione di frenamento (detta *bremsstrahlung*), questi vengono assorbiti dal un **sottile foglio di alluminio posto davanti all'anodo, in modo da rendere la luce emessa dalla lampada sostanzialmente monocromatica.**

La radiazione di frenamento o *bremsstrahlung* è la radiazione emessa da particelle cariche quando subiscono una forte decelerazione. Ciò avviene tipicamente quando le particelle vengono scagliate contro un bersaglio metallico. La radiazione di *bremsstrahlung* è caratterizzata da una distribuzione continua di radiazione che diviene più intensa e si sposta verso le frequenze maggiori con l'aumentare dell'energia degli elettroni bombardanti.

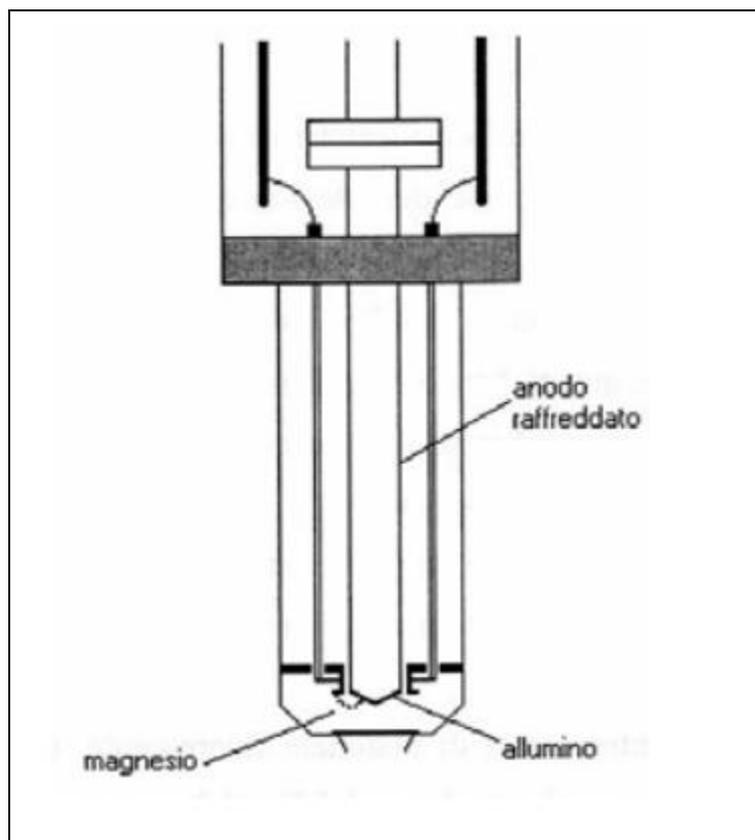


Figura 3.9: Schematizzazione di una sorgente raggi X per l'analisi XPS.

Il detector è costituito da una lente elettrostatica, da un condensatore emisferico e da un rivelatore di elettroni. La lente elettrostatica è costituita da una serie di cilindri a potenziali elettrostatici regolabili diversi, il cui compito è quello di raccogliere gli elettroni emessi entro **un certo angolo e convogliarli all'ingresso del condensatore cilindrico:** questa porzione dello strumento agisce focalizzando gli elettroni raccolti in un punto ben preciso.

Essa è anche in grado di accelerare o ritardare gli elettroni in modo da **variare in modo controllato l'energia cinetica con cui essi giungono all'ingresso del condensatore elettrostatico.**

Il condensatore emisferico è costituito da due armature metalliche emisferiche, a cui viene applicata una differenza di potenziale variabile. **La traiettoria degli elettroni all'interno delle armature del condensatore** dipende sia dal valore di questa differenza di potenziale, sia dalla

energia cinetica di ingresso degli elettroni stessi. Questo fa sì che gli elettroni possano essere selezionati in energia, perché solo quelli con una certa energia cinetica, detta *pass Energy*, avranno una traiettoria **tale da attraversare tutta la emisfera arrivando all'uscita. Gli elettroni** aventi una differente energia, urtano contro le armature e si perdono.

All'uscita dell'emisfera un rivelatore di elettroni misura la quantità di elettroni che incidono su di esso.

I valori delle differenze di potenziale sulla lente elettrostatica e sulle armature del condensatore sono controllati attraverso un computer: variando il potenziale ritardante o accelerante della lente è possibile **fare in modo che giungano all'ingresso del condensatore con la corretta** *pass energy* gli elettroni che inizialmente hanno una certa energia cinetica E_0 : questi saranno quelli rivelati dallo strumento, mentre tutti gli altri andranno persi. Lo strumento si comporta cioè da filtro energetico, facendo passare fino al rivelatore solo gli elettroni con energia cinetica iniziale voluta. Variando il potenziale delle lenti si varia il valore di E_0 , ottenendo così lo spettro energetico desiderato.

Il numero di elettroni che arriva sul rivelatore è molto piccolo ed è quindi difficile riuscire a misurarne la corrente corrispondente con precisione.

Il rivelatore di elettroni è uno strumento che è in grado di moltiplicare gli elettroni che incidono su di esso in modo da produrre una corrente elettrica facilmente misurabile. Il rivelatore è costituito da un tubino a forma di tromba (vedi **Figura 3.10**), la cui parete interna è ricoperta da un materiale che, quando colpito da elettroni sufficientemente energetici, emette molti elettroni. La differenza di potenziale applicata ai capi del tubo fa sì che gli elettroni emessi vengano accelerati e la forma del tubo aumenta la probabilità di urto con le pareti: ad ogni urto il numero di elettroni emessi aumenta geometricamente, in modo tale da ottenere al termine del tubo una corrente che è tipicamente 106 volte maggiore di quella incidente e quindi facilmente misurabile.

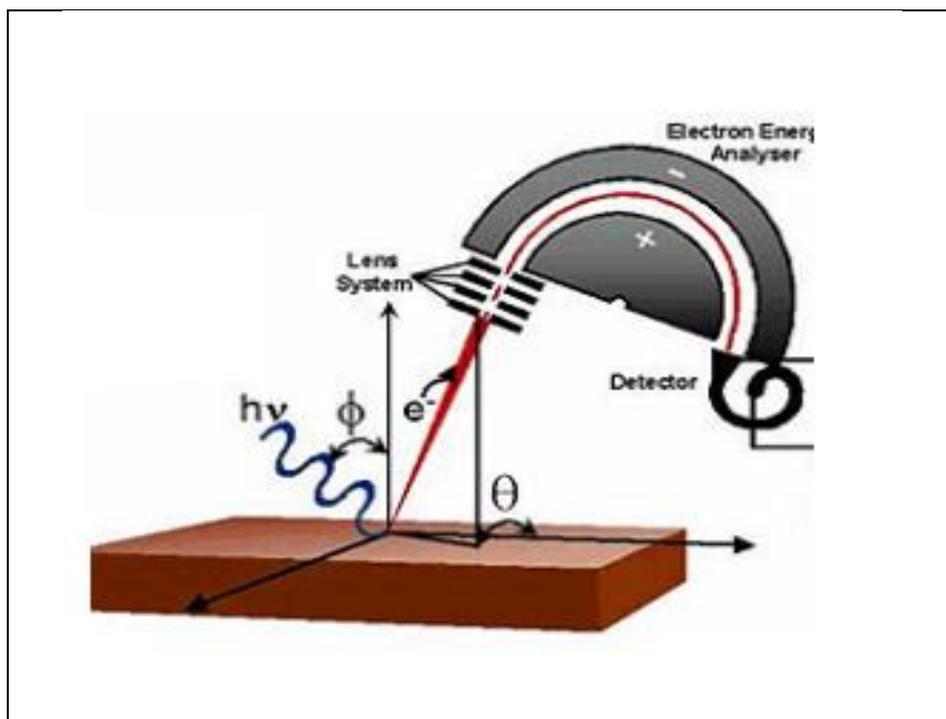


Figura 3.10: Schema di funzionamento di un analizzatore di elettroni.

3.5 Spettrofotometria

La Spettrofotometria (o Spettrometria) si basa sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche monocromatiche del campo del visibile e dell'UV da parte di molecole. Questa tecnica trova applicazione nella determinazione qualitativa e quantitativa di numerose sostanze sia organiche che inorganiche.

Le tecniche spettroscopiche sono, quindi, basate sullo scambio di energia che si verifica fra l'energia radiante e la materia.

L'assorbimento di questi tipi di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecole, sia impegnati che non impegnati in un legame.

Questi elettroni possono essere:

- di tipo sigma (σ), costituiti da una nube elettronica addensata lungo l'asse di unione dei nuclei degli atomi interessati al legame (i legami semplici sono di tipo σ);
- di tipo pi-greco (π), costituiti da coppie di elettroni la cui maggior densità elettronica è situata al di fuori dell'asse di unione dei nuclei (come accade nei legami doppi o tripli).

Gli elettroni π risultano meno legati e perciò più facilmente eccitabili rispetto ai σ .

Dalle analisi spettroscopiche si definisce quindi la grandezza detta Trasmittanza come:

$$T = I/I_0$$

Equazione 6

Dove I è la radiazione misurata dopo esser passata attraverso il campione ed I_0 la radiazione incidente sul campione.

L'Assorbanza risulta direttamente correlata alla Trasmittanza secondo l'equazione:

$$A = -\log_{10}T$$

Equazione 7

E' da sottolineare come l'assorbimento venga riferito ad un processo fisico mentre l'Assorbanza da noi descritta risulta una quantità matematica. La correlazione tra assorbimento ed assorbanza non sempre è diretta. Infatti una parte del fascio incidente può venire deviata da fenomeni di *scattering* oppure può venire riflesso; si viene a creare quindi una discrepanza tra Assorbimento ed Assorbanza. L'assorbanza misura quindi solamente il rapporto tra intensità incidente e trasmessa ma non tiene conto della parte riflessa o scatterata.

L'assorbanza risulta variare linearmente con lo spessore del campione analizzato e con la concentrazione. La Trasmittanza invece risulta variare esponenzialmente con lo spessore e la concentrazione in accordo con la legge di *Lambert-Beer*.

La legge di *Lambert Beer* è una relazione empirica tra l'assorbimento delle luce e le proprietà del materiale attraversato dal fascio.

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha l c} \quad \text{essendo} \quad A = \log \frac{I_0}{I_1} \quad \text{si trova} \quad A = \epsilon l C$$

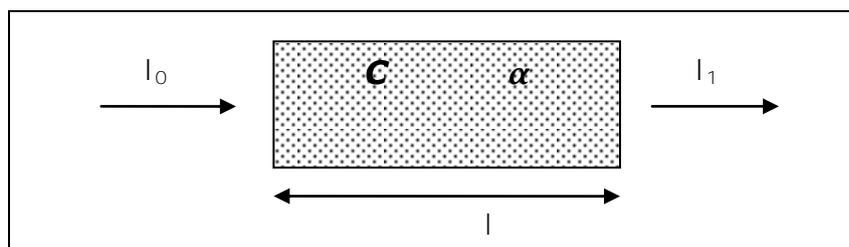
Equazione 8

Figura 3.11: Schematizzazione dell'assorbimento di un campione lungo l .

Dove A è l'Assorbanza, ϵ è il coefficiente di estinzione molare, I_0 è l'intensità della radiazione incidente, I_1 è l'intensità dopo il passaggio attraverso il materiale, l è la distanza che la luce attraversa il campione, c è la concentrazione del campione, α è il coefficiente di assorbimento. α risulta definito come:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Equazione 9

Dove λ è la lunghezza d'onda e k il coefficiente di estinzione.

La sorgente è costituita da una lampada, la quale deve emettere una radiazione più possibile costante e riproducibile. Per emissioni nella regione del visibile si usano lampade a filamento di Tungsteno che **coprono un intervallo di lunghezze d'onda compreso fra 930 e 330 nm**; la temperatura di lavoro è di circa **3000 °K** e **naturalmente l'intensità** della radiazione luminosa dipende dalla tensione applicata.

Per lavorare nella regione **UV** si usano invece lampade al Deuterio (le quali emettono in modo continuo al di sotto dei 400 nm; Questo fascio luminoso viene poi diretto verso uno specchio mobile che lo riflette verso il monocromatore.

Il monocromatore è costituito da due parti: un elemento disperdente e un filtro ottico. Questo strumento riesce a scomporre la radiazione policromatica emessa, in bande monocromatiche.

La qualità di tale strumento dipende da due parametri: l'ampiezza della banda passante, responsabile della scelta di una particolare radiazione, e il potere risolvete, ovvero la capacità di separare fra di loro più lunghezze d'onda.

In questi dispositivi **l'elemento disperdente è costituito da un piano** caratterizzato da solchi con un particolare angolo di taglio detto angolo di **Blaze**.

Una volta passato attraverso il monocromatore il raggio incidente viene sdoppiato con un chopper in due radiazioni di uguale intensità e diretto rispettivamente verso il campione e verso il riferimento. Questa modalità a doppio raggio permette di eliminare i problemi dovuti alla non costante emissione della lampada.

Il raggio dopo aver interagito con il campione viene analizzato dal detector. I più comuni rivelatori sono: celle fotovoltaiche, fotodiodi, fototubi, i fotomoltiplicatori.

Nel caso dei primi due tipi si riesce a trasformare la radiazione luminosa in segnale elettrico, grazie a caratteristiche dei conduttori, nei quali gli elettroni sottoposti a radiazione luminosa passano dagli orbitali di legame a quelli di antilegame. La radiazione colpisce un semiconduttore, rivestito da due lamine di metallo, e produce un segnale di corrente misurato da un galvanometro.

Nei fototubi e nei fotomoltiplicatori si sfrutta l'effetto fotoelettrico grazie al quale un metallo è ionizzato da una radiazione di opportuna energia. I fotomoltiplicatori hanno una elevata sensibilità e sono in grado di ampliare il segnale prodotto dalla radiazione che colpisce la griglia di metallo, grazie ad una disposizione in serie di anodi a potenziale crescente dall'alto verso il basso. Si ottiene così un effetto a cascata che amplifica il segnale.

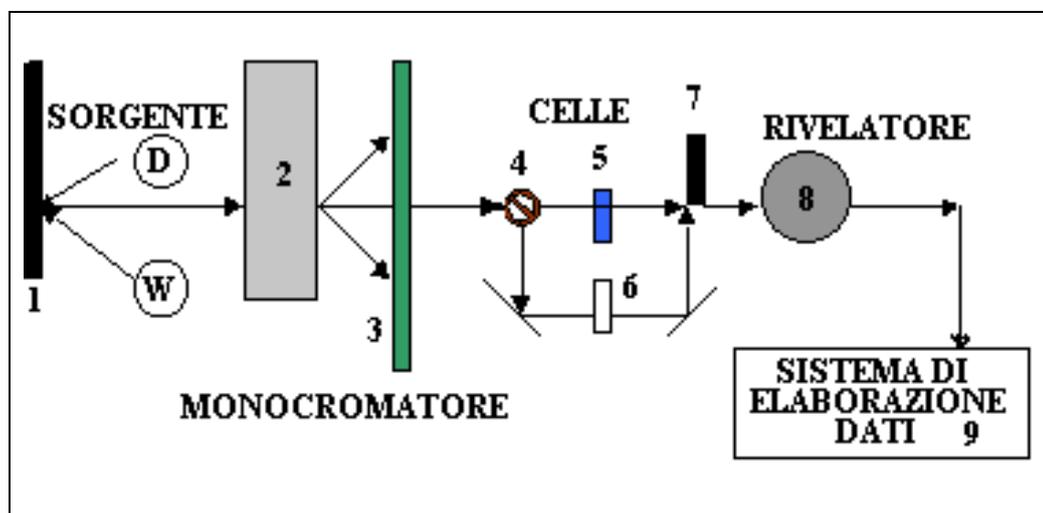


Figura 3.12: Schematizzazione dei principali elementi costituenti uno spettrofotometro.

3.5.1 Valutazione del Band Gap

Data la particolare curva di assorbimento del TiO_2 è possibile dare una valutazione del band gap.

La valutazione del band-gap è ottenuta attraverso la formula:

$$\alpha = \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu}$$

Equazione 10

Dove:

α : il coefficiente di assorbimento.

$h\nu$: l'energia dei fotoni incidenti.

E_g : band gap del materiale.

α è correlato in modo lineare all'assorbanza A misurata, quindi graficando $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ VS $(h\nu)$, si ottiene un andamento lineare attorno al band gap che può essere utilizzato per estrapolare E_g attraverso un *fitting* lineare. Tale metodo viene proposto da *Kavan et al* (2).

4 Sintesi

4.1 Teoria sintesi colloidale

Il processo di formazione delle particelle di **NTO** segue il modello di nucleazione ed accrescimento. La nucleazione è definita come un processo in cui piccoli e instabili nuclei vengono trasformati in nuclei metastabili tramite una continua addizione di monomero libero. Tale processo inizialmente provoca una concentrazione di particelle insufficiente per portare ad una fase di nucleazione; con il procedere della reazione la concentrazione di monomero raggiunge un limite critico C^*_{min} tale per cui si ha il **punto di "sovrasaturazione"**. Al raggiungimento della sovrasaturazione i nuclei risultano termodinamicamente stabili cioè superano la barriera energetica dovuta alla formazione di una nuova superficie. La barriera energetica per far avvenire la nucleazione si può esprimere con la formula riportata di seguito in Equazione 11.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Equazione 11

Dove ΔG_v è il **cambiamento dell'energia libera di Gibbs per unità di volume** (J/m^3), γ è la **tensione superficiale** (J/m^2).

Il primo termine è il contributo dato dalla variazione volumetrica e risulta un contributo favorevole alla crescita della particella, il secondo **termine identifica l'energia superficiale da vincere per la creazione di una nuova fase**, esso risulta sfavorire la crescita della particella. Si può identificare un raggio critico (r^*) corrispondente alla massima energia in gioco da superare per avere un nucleo stabile. Dal grafico in **Figura 4.1** si vede come per $r > r^*$ si ha la crescita della particella, per $r < r^*$ si ha la dissoluzione della particella.

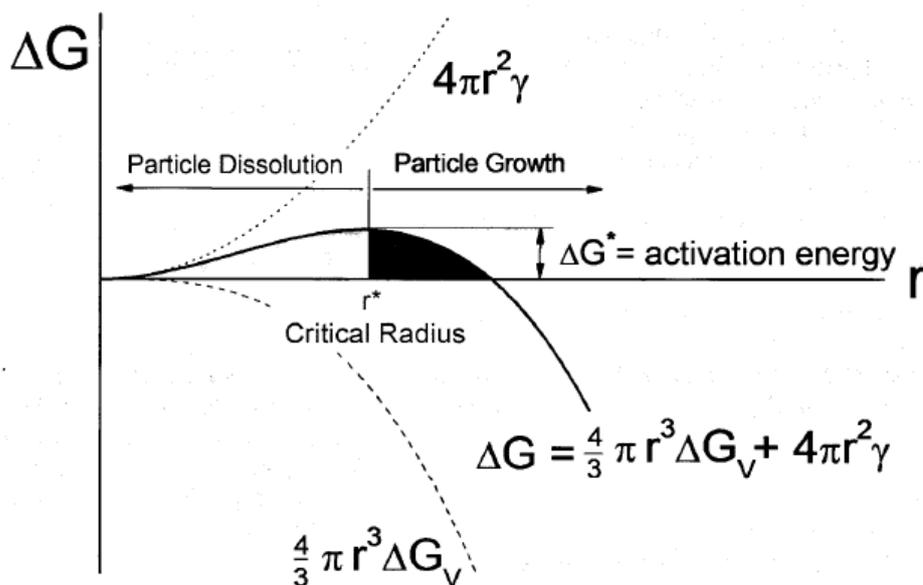


Figura 4.1: Variazione dell'energia libera di Gibbs nella nucleazione al variare della dimensione del raggio delle particelle.

Il raggio critico viene espresso dalla formula riportata in Equazione 12.

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S}$$

Equazione 12

Dove risulta γ Tensione superficiale (J/m^2), V_m volume molare iniziale ed S il punto di sovrasaturazione identificato dal rapporto tra la concentrazione attuale rispetto a quella iniziale ($S = C/C_0$)

Il raggio critico risulta quindi **dipendente dalla temperatura, dall'energia superficiale e dal punto di sovrasaturazione.**

Oltre ad un fattore termodinamico interviene un fattore cinetico. Durante lo stato stazionario si ha una continua reazione tra monomero disponibile e cluster; la situazione si può esprimere con la relazione espressa in Equazione 13.

$$J_0 = w^* \Gamma C \exp\left(\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Equazione 13

Dove Γ è il fattore di *Zeldovich* legato alla fluttuazioni dell'energia libera ΔG^* ; w^* è il fattore di frequenza con cui il monomero si "attacca" ai nuclei in fase di formazione. Il termine w^* viene espresso dalla (eq.4) dove con il termine ΔG_{desolv} s'intende l'energia di dissoluzione cioè quando un monomero in soluzione non diviene un nucleo di raggio critico ma rimane "disponibile" nella fase liquida per l'accrescimento di altri nuclei già di r^* . Il termine f^* identifica il flusso di diffusione del monomero dalla soluzione alla superficie.

$$w^* = 4\pi r^{*2} f^* \exp\left(-\frac{\Delta G_{desolv}}{kT}\right)$$

Equazione 14

Nel nostro caso il processo di nucleazione risulta contemporaneo al processo di accrescimento; prima del raggiungimento del punto critico C^*_{min} l'accrescimento è assente poiché non ci sono nuclei stabili ai quali il monomero può "attaccarsi". Una volta superato il C^*_{min} nuclei stabili continuano a formarsi e simultaneamente si ha l'accrescimento dei nuclei già esistenti. In questa fase nucleazione ed accrescimento sono entrambi attivi ma procedono con velocità differenti. Fino a quando la concentrazione non si riporta a valori inferiori al C^*_{min} si ha questa situazione di nucleazione continua e di accrescimento; si ha quindi che i nuclei formati nei primi istanti possano risultare di dimensioni maggiori rispetto ai nuclei appena formati portando ad una ampia dispersione dimensionale. Al fine di ottenere una dispersione dimensionale ristretta è quindi utile che una elevata situazione di supercriticità venga raggiunta il più velocemente possibile e duri il minor tempo possibile affinché la nucleazione risulti il più possibile limitata nel tempo e ci si riporti a $C < C^*_{min}$ lasciando l'accrescimento come unico meccanismo termodinamicamente possibile.

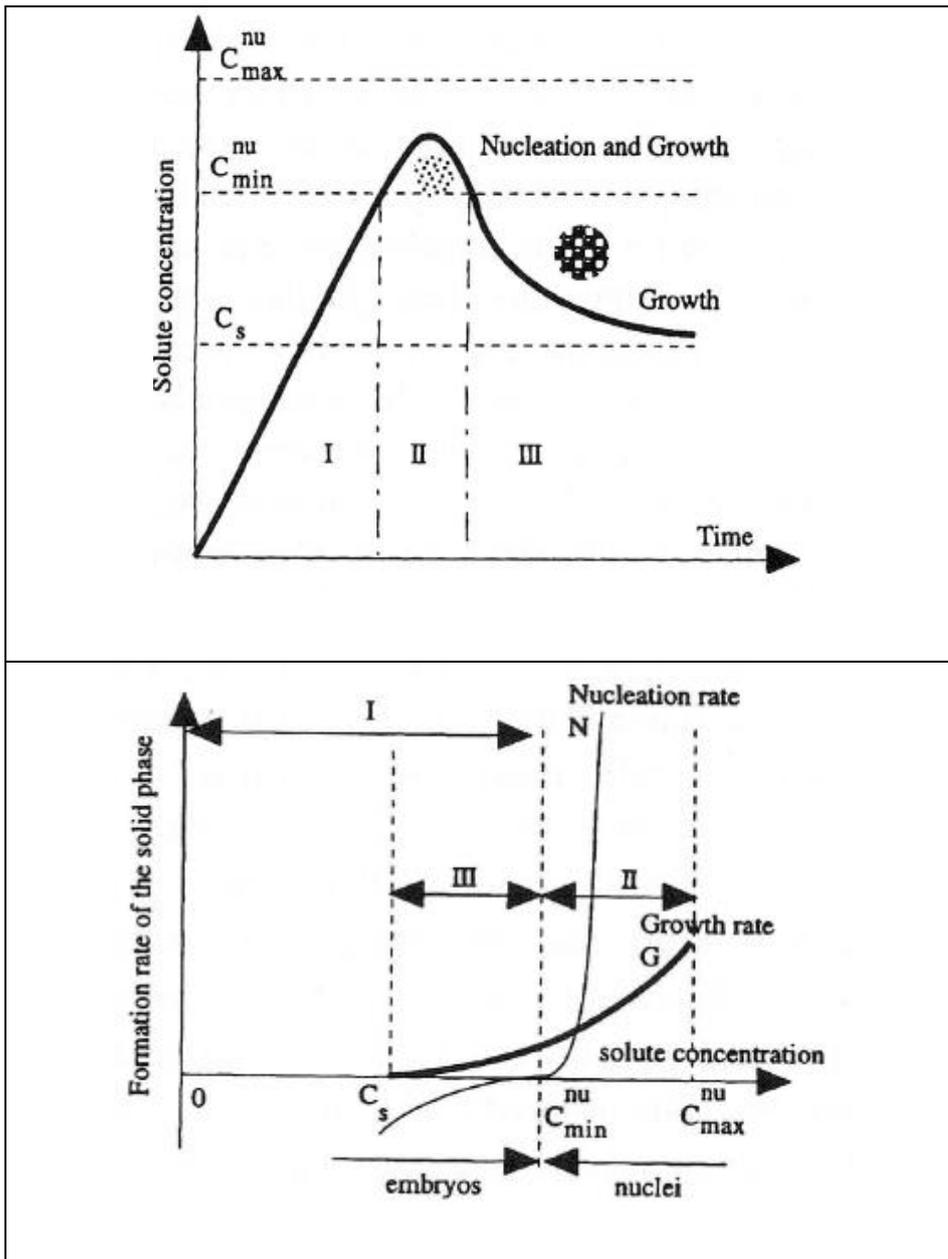


Figura 4.2: In alto andamento della nucleazione e accrescimento nel tempo in funzione della concentrazione di monomero; in basso differenze velocità delle reazioni di nucleazione e accrescimento nei tre stadi della reazione.

L'uso di elementi complessanti può limitare cineticamente la presenza del monomero in soluzione; questo porta ad una minor disponibilità del monomero e quindi l'accrescimento risulta ostacolato dalla diffusione del monomero in soluzione. Il meccanismo di accrescimento avviene in due differenti fasi; inizialmente il monomero diffonde dalla soluzione alla superficie della particella (stadio 1) successivamente si ha la deposizione del monomero sulla superficie della particella (stadio 2). Questi processi avvengono contemporaneamente e l'accrescimento

risulta limitato dal più lento dei due. Se si assume la particella di forma sferica si può rappresentare la situazione come in **Figura 4.2**. Si vede come la concentrazione del monomero nella soluzione (C_{bulk}) risulti **maggiore della concentrazione all'interfaccia** (C_i) la quale è maggiore della concentrazione di equilibrio (C_e). ($C_{\text{bulk}} > C_i > C_e$) Tale situazione porta alla diffusione del monomero dalla fase liquida fino alla superficie della particella. (**Figura 4.3**).

Se l'accrescimento è controllato da fenomeni diffusivi la distribuzione della dimensione delle particelle risulta diminuita rispetto ad un accrescimento controllato solo dai processi o reazioni delle superfici.

La funzionalizzazione della superficie delle particelle, oltre al controllo **dell'accrescimento, può stabilizzare la particella nella soluzione evitando l'aggregazione.**

Questa sintesi prevede l'uso di precursori organometallici ed avviene in un solvente non coordinante; il vantaggio di usare un solvente non coordinante sta nel fatto che le condizioni di reazione possono venire controllate da agenti leganti. L'introduzione nella sintesi di diversi leganti, adsorbiti dalla superficie delle nascenti particelle, rende possibile il controllo del comportamento della soluzione nella quale avviene la nucleazione e l'accrescimento. Tali leganti presentano un'estremità "favorevole" all'adsorbimento da parte della nanoparticella e l'altra estremità può risultare più o meno "favorevole" al solvente nel quale risulta immerso; l'agente legante, quindi, complessando la particella ne determina anche la sua solubilità. L'affinità degli agenti leganti con il monomero influenza anche la reattività del monomero stesso: un legame forte tra monomero e agente-legante rende il monomero stesso meno disponibile per la nucleazione cioè limita le collisioni che porterebbero ad eventi di nucleazione ritardandone quindi la nucleazione.

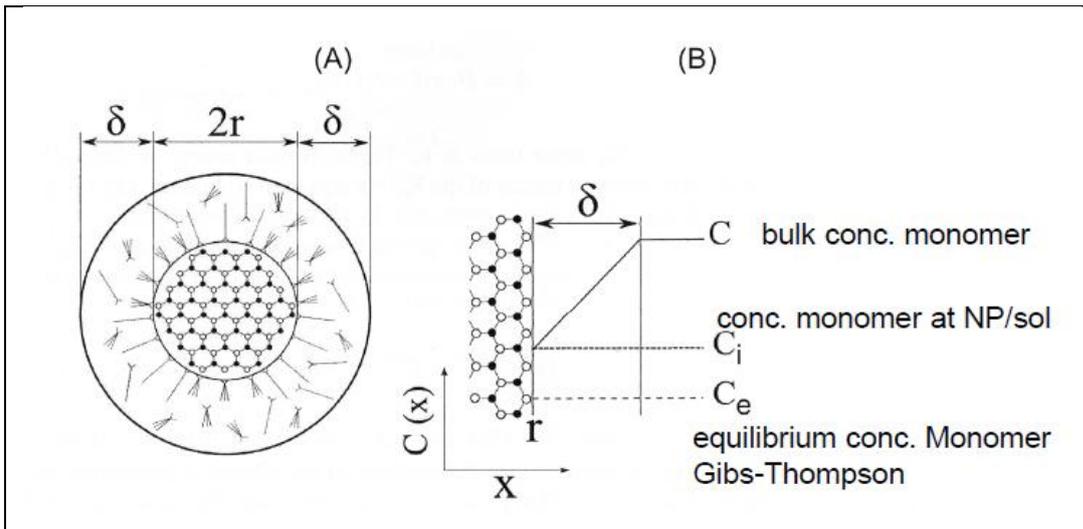


Figura 4.3: A sinistra schematizzazione di una particella circondata da uno stato δ di leganti. A destra andamento delle concentrazioni del monomero.

4.2 Teoria sintesi sol-gel

Il termine "processo sol-gel" è genericamente usato per indicare il processo di preparazione di materiali ceramici in qualsiasi forma con cui una sospensione colloidale di particelle solide in un liquido, il sol, si trasforma in un gel attraverso le fasi di idrolisi e polimerizzazione. Processi di essiccamento e trattamenti termici trasformeranno il gel in un ossido ceramico. Per colloide intendiamo particelle di dimensioni ridottissime, con diametro medio tra 1 e 100 nm; particelle di tali dimensioni non risentono delle forze di natura gravitazionale, ma **tendono a muoversi nella fase liquida, in seguito all'azione di forze di interazione a corto raggio come quelle di *Van der Waals* e di interazioni elettriche causate dalle cariche superficiali delle particelle.** Inoltre la **fase dispersa ha un'inerzia così piccola che il suo moto è di tipo browniano, cioè è un cammino casuale dovuto agli urti delle molecole sospese in un liquido (3).**

Partendo da tali colloidali si può destabilizzare il sol, sotto determinate **condizioni, come ad esempio l'aumento della temperatura, il viraggio del *pH* o l'irradiazione con *UV*,** ottenendo così un network continuo, o meglio la formazione di un gel. Un gel quindi è una macromolecola ramificata con pori di dimensioni sub-micrometriche e catene **polimeriche la cui lunghezza media è maggiore di 1 μm .**

La **Figura 4.4** schematizza il processo *sol-gel*. Si possono notare le diverse possibilità di poter sintetizzare ossidi ceramici sia in forma di film sottile che massiva partendo dallo stesso sol.

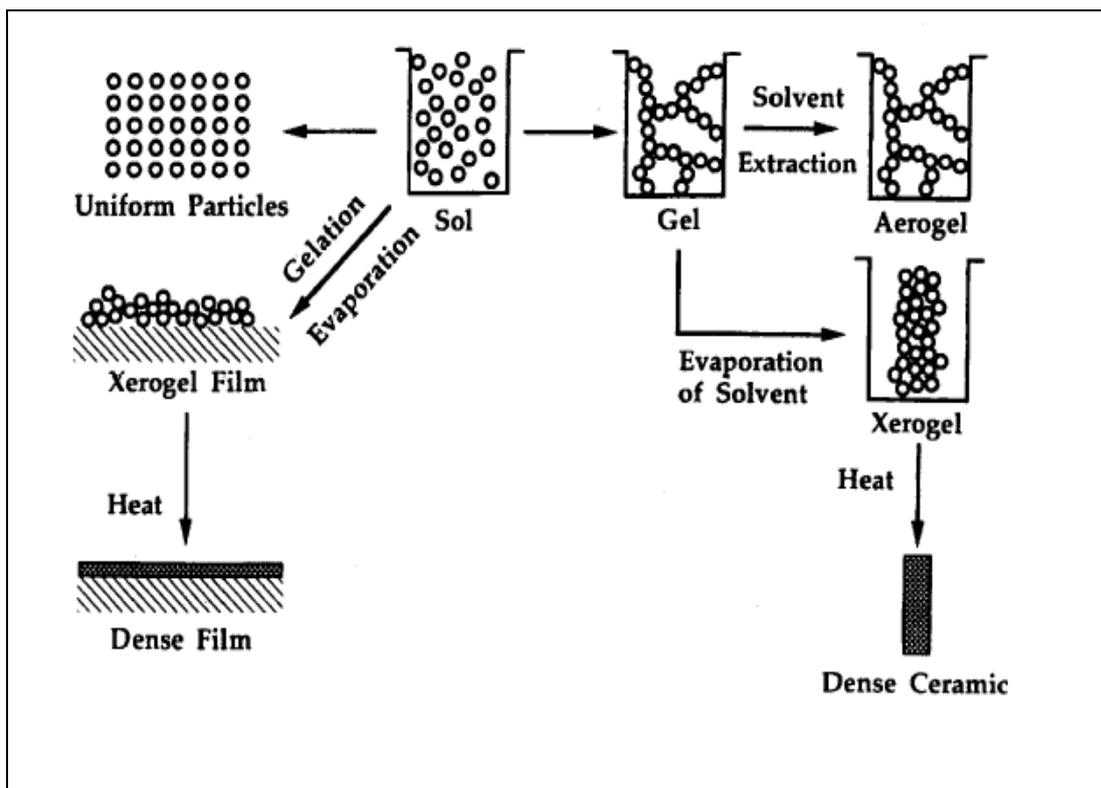


Figura 4.4: Schematizzazione di un processo sol-gel.

Uno dei più importanti aspetti tecnologici del processo sol-gel consiste nel fatto che, prima della gelificazione, il sol o sospensione colloidale è ideale per preparare film sottili mediante comuni tecniche di deposizione quali a immersione detto "*dip-coating*", a rotazione detto "*spin-coating*" ed a spruzzo "*spray-coating*". Inoltre la tecnica sol-gel per la formazione dei film, se confrontata con i processi utilizzati (**CVD**, evaporazione, o *sputtering*), richiede minori apparecchiature ed è potenzialmente meno costosa.

Il più importante vantaggio della tecnica *sol-gel* è il controllo ultrafine della microstruttura del film depositato, come il volume dei pori, la loro dimensione e l'area superficiale.

Di seguito verranno esaminati in dettaglio, gli aspetti fisici e chimici fondamentali per la formazione di un film sottile a partire dai precursori presenti nella soluzione utilizzata per la deposizione; intendendo per precursori le specie inorganiche presenti nel sol diluito prima del processo. Sia nella tecnica di *dip-coating* che in quella di *spin-coating*, la microstruttura del film dipende dalle dimensioni e dal grado di

reticolazione delle specie in soluzione prima della deposizione e dalle relative velocità di condensazione ed evaporazione durante la deposizione. Il controllo di questi parametri, principalmente, e di altri che si delinearanno in seguito, permette di ottenere un film dalle caratteristiche volute. La sintesi del sol rappresenta il primo **step dell'iter da seguire per poter depositare** un film mediante tecnica **sol-gel**. Per la preparazione della soluzione colloidale si possono utilizzare come precursori sali inorganici o componenti organici quali gli alcossidi. In questa sezione il termine precursore verrà adottato per designare specie chimiche formate da un elemento metallico o metalloide circondato da vari leganti (appendici non contenenti un altro atomo metallico o metalloide).

Gli alcossidi metallici sono in genere, molto reattivi grazie alla presenza di gruppi **OR** (forti legami di tipo π , che fungono quindi da donatori) altamente elettronegativi, che stabilizzano il metallo nel suo stato di ossidazione più alto e lo rendono pronto ad attacco nucleofilo. (4)

Molti metalli alcossidi usati come precursori idrolizzano molto velocemente in presenza di acqua e questo rende difficile il controllo della dimensione e delle caratteristiche delle particelle create. Risulta fondamentale quindi riuscire a controllare la reazione di idrolisi e questo è possibile proteggendo il precursore; renderlo cioè meno disponibile all'idrolisi. **Questo viene fatto sostituendo uno o più dei quattro gruppi metilici, etilici, propilici ecc. con un gruppo acetil acetato.**

4.2.1 Meccanismi di idrolisi e condensazione

In questa sezione verranno analizzati i principali meccanismi alla base del processo chimico di formazione di una sospensione colloidale. Il **precursore, contenente il metallo che costituirà l'ossido, subirà delle reazioni a step, diverse a seconda del tipo di precursore e dell'ambiente nel quale si trova.**

La prima reazione che avviene è quella di idrolisi, che si verifica quando il precursore viene a contatto con acqua con la sostituzione di un gruppo funzionale della molecola con un gruppo ossidrile.

Di seguito si riporta uno schema di tale reazione per il un precursore tipico $Ti(OR)_4$, nel quale si mette in evidenza come uno ione ossidrile venga attaccato dall'atomo metallico:



Il gruppo R rappresenta un protone o un altro legante (se R è un alchile $OR\bullet$ è un gruppo alcossido ed il gruppo ROH è un alcool).

Dalla quantità di acqua e di catalizzatore presente dipende il **completamento dell'idrolisi**. L'idrolisi risulta completa quando tutti i gruppi OR sono sostituiti dagli OH . In genere l'idrolisi è facilitata dall'aumento della densità di carica del metallo, dal numero di ioni metallici che possono reagire con il legante e dal numero di idrogeni contenuti nel legante stesso.

Per metalli coordinativamente saturi in assenza di catalizzatori, sia l'idrolisi che la condensazione, avvengono tramite reazioni di sostituzione nucleofila (SN) che hanno luogo secondo un meccanismo di addizione nucleofila (AN) seguita dal trasferimento del protone della molecola attaccante l'alcossido o un legame idrossilico all'interno dello stato di transizione e conseguente rimozione delle specie protonate sotto forma di alcool (alcossilazione) o acqua (ossolazione). Come riportato in **Figura 4.5**. (5)

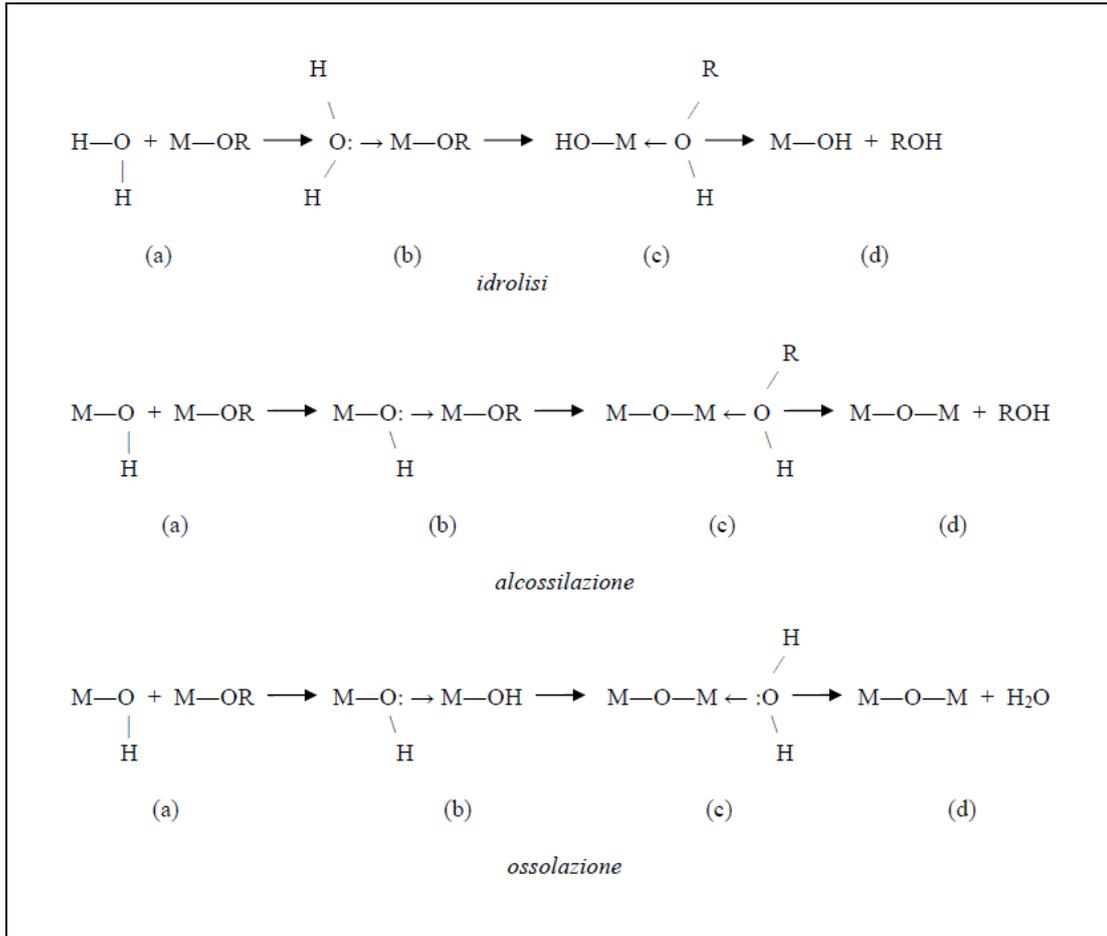


Figura 4.5: Schematizzazione di una reazione di Idrolisi e quindi possibile condensazione per alcoxilazione od ossolazione.

La termodinamica dell'idrolisi, dell'alcoxilazione e dell'ossolazione è governata dalla forza del nucleofilo entrante, dall'elettrofilicità del metallo, dalla carica parziale e dalla stabilità del gruppo uscente.

Un altro fattore che influenza la cinetica delle reazioni è la complessità molecolare dell'alcoossido metallico. La complessità molecolare dipende dalla natura dell'atomo metallico. All'interno di un particolare gruppo, essa aumenta con la dimensione dell'atomo del metallo, spiegando così la tendenza degli alcoossidi dei metalli di transizione bivalenti (Cu, Fe, Ni, Co, Mn) a polimerizzare divenendo insolubili. La complessità molecolare dipende, inoltre, dal legame dell'alcoossido. Si osserva che i ponti alcoossi sono più stabili verso l'idrolisi rispetto alle molecole di solvente associate e in alcuni casi ai gruppi OR legati. Quindi, partendo da un particolare alcoossido, le cinetiche e le risultanti strutture possono essere controllate tramite un'appropriata scelta del solvente.

La grandezza e le caratteristiche di elettrone-donatore o accettore del legante organico influenzano la cinetica dell'idrolisi e della condensazione. Per una serie di n-alcossidi di titanio $Ti(OR^n)_4$, la velocità di idrolisi diminuisce con la lunghezza della catena alchilica, il che concorda con gli effetti sterici aspettati per un meccanismo di reazione associativo SN .

Due molecole parzialmente idrolizzate possono legarsi insieme in una reazione di condensazione come riportato in **Figura 4.6**.

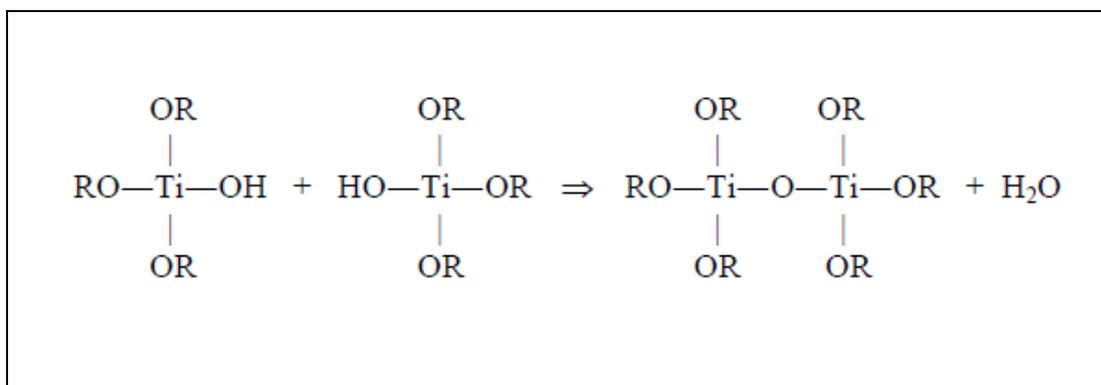


Figura 4.6: Possibile condensazione di due molecole parzialmente idrolizzate.

Tali reazioni, che possono avvenire con l'espulsione di una molecola di acqua o alcool (monomero parzialmente idrolizzato), procede verso la formazione di grandi molecole in un processo di polimerizzazione.

Il tipo e il numero di legami, che si possono formare per ottenere una macromolecola ramificata contenente anelli e catene, dipendono dalla funzionalità del monomero che può essere bifunzionale, trifunzionale o polifunzionale.

Quindi, in base al numero di gruppi sostituiti si avranno differenti morfologie delle particelle. In riferimento alla **Figura 4.7** il caso A, nel quale si ha avuto al sostituzione di un *OiPr*, la condensazione porterà a particelle sferiche; il caso B, ne quale si ha avuto la sostituzione di due gruppi *OiPr*, produrrà una catena polimerica.

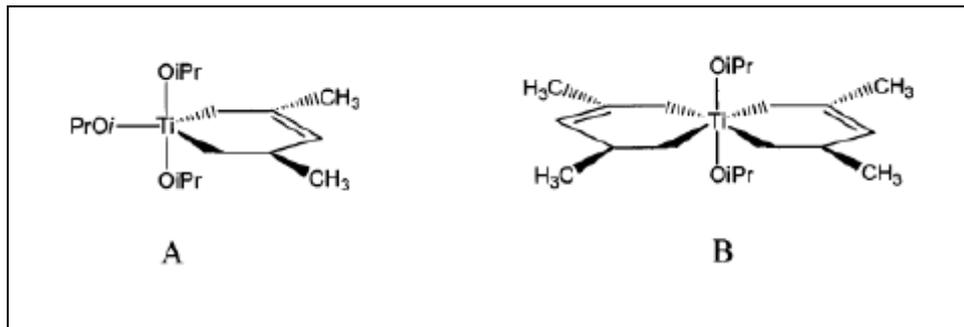


Figura 4.7: Esempio di possibile precursore.

Se la funzionalità f è maggiore di due allora si possono avere molecole legate tridimensionalmente.

4.2.2 Catalizzatori e solventi

I catalizzatori, acidi o basici che siano, possono influenzare la velocità delle reazioni di idrolisi e di condensazione oltre che la struttura stessa dei prodotti condensati.

La concentrazione di una base e quindi il pH della soluzione risulta un **fattore molto influente nelle reazioni di sintesi**. C'è da sottolineare come un ambiente basico può portare a strutture fortemente ramificate rispetto ad un ambiente acido. In una soluzione acida il monomero del precursore viene facilmente idrolizzato ma non completamente in quanto si forma un composto intermedio molto stabile e la successiva idrolisi del gruppo OR risulta lenta; la condensazione avviene solo dopo la completa idrolisi del monomero e quindi si ha una struttura solo parzialmente reticolata.

Se si opera con una soluzione basica la fase di idrolisi è molto più veloce della successiva condensazione, e si arriva quindi ad una idrolisi quasi totale dei monomeri; la fase di condensazione è diffusa e porta alla formazione di un alto numero di interconnessioni tra i monomeri e quindi una struttura fortemente reticolata. Come riportato in **Figura 4.8**.

Inoltre questi fattori possono determinare la forma cristallina prevalente; ad esempio, un ambiente fortemente acido porterebbe alla formazione di una fase cristallina attribuibile al Rutillio, una alta

concentrazione di metanolo come solvente porterebbe invece ad una formazione di cristalli di Anatasio.

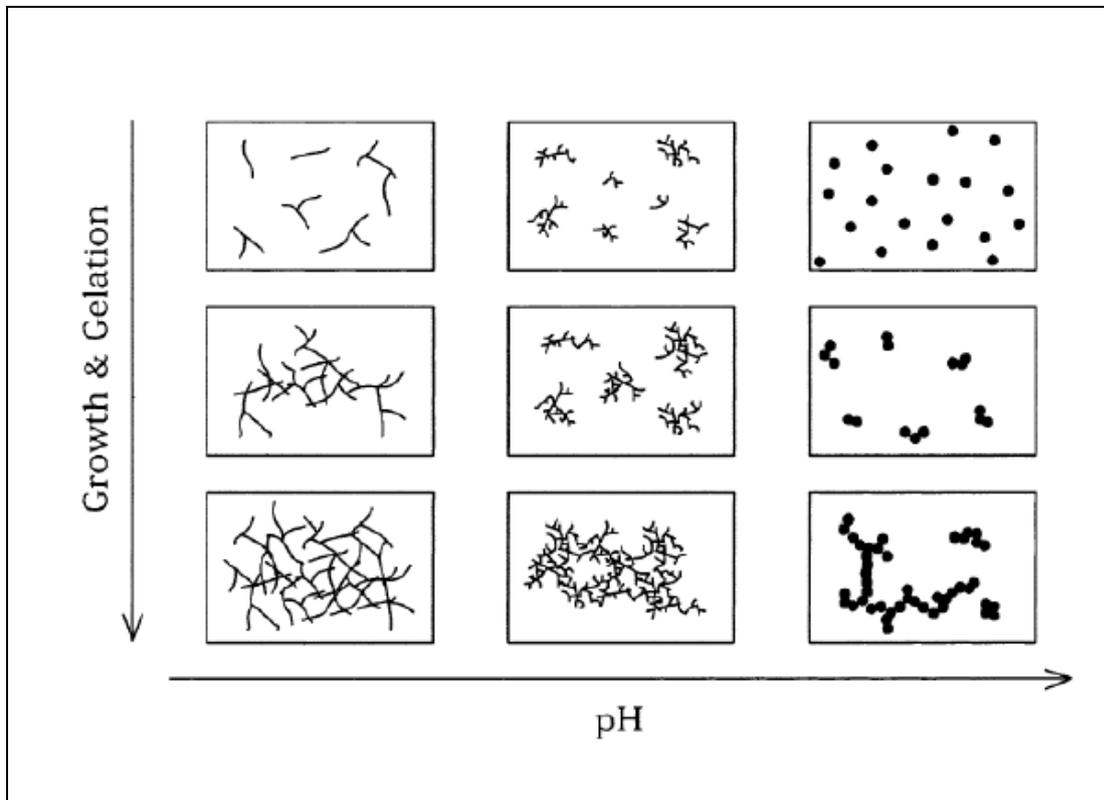


Figura 4.8: Effetto del pH nella morfologia delle particelle nella reazione di sintesi sol-gel.

Oltre alla scelta del catalizzatore, anche quella del solvente influenza la cinetica delle reazioni di idrolisi e condensazione, e le risultanti strutture formanti un sol. I solventi possono essere classificati come protici (contenenti un protone facilmente rimovibile) o aprotici, come polari o non polari.

In **Tabella 1** sono elencate le proprietà fisiche di alcuni comuni solventi usati nel processo sol-gel.

Solventi più polari, come ad esempio gli alcool, hanno un buon potere solvatante nei confronti di silicati polari. I solventi protici formano legami idrogeno con i silanoli deprotonati nucleofili, mentre gli aprotici formano legami idrogeno con i silanoli protonati elettrofili. Di conseguenza, i solventi protici ritardano la condensazione catalizzata

con basi e favoriscono quella catalizzata con acidi, mentre i solventi aprotici hanno l'effetto inverso.

	<i>MW</i>	<i>bp</i> [°C]	ρ [g/cm ³]	n_D 20°	ϵ a 25°C	η [mpoise]	μ [debyes]
Protici							
Water H ₂ O	18.01	100.00	1.00	1.333	78.5	10.1	1.84
Methanol CH ₃ OH	32.04	64.5	0.791	1.329	32.6	5.4	1.70
Ethanol C ₂ H ₅ OH	46.07	78.3	0.785	1.361	24.3	10.8	1.69
2-ethoxyethanol C ₄ H ₁₀ O ₂	90.12	135	0.93	1.408	-	-	2.08
Formamide CH ₃ ON	45.04	193	1.129	1.448	110	33.0	3.7
Aprotici							
Dimethylformamide C ₃ H ₇ NO	73.10	152	0.945	1.430	36.7	7.96	3.86
Dioxane 1.4 C ₆ H ₈ O ₂	88.12	102	1.034	1.422	2.21	10.87	0
Tetrahydrofuran C ₄ H ₈ O	72.12	66	0.889	1.405	7.3	-	1.63

Tabella 1: Caratteristiche dei principali solventi utilizzati nelle sintesi sol-gel.

4.3 Tecniche di deposizione

Le tecniche tramite le quali sono stati realizzati i campioni in questa attività di ricerca sono principalmente quattro:

- *Spin coating*
- *Drop casting*
- *Dipcoating*

Di seguito andremo ad analizzare le varie tecniche spiegando le principali fasi che le compongono, gli elementi a favore ed i difetti.

4.3.1 Spin coating

Lo *Spin Coating* è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido piano. Una quantità in eccesso di una soluzione diluita della specie che si vuole depositare viene depositata sul substrato il quale è successivamente messo in rapida rotazione al fine di spargere il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. I solventi utilizzati sono di solito molto volatili dunque il film si assottiglia durante il processo anche per effetto dell'evaporazione del solvente.

Il substrato, nel quale successivamente verrà depositato la soluzione, subisce una serie di trattamenti **per garantire una superficie "pulita" da eventuali agenti contaminati i quali possono pregiudicare l'omogeneità del film.** Successivi trattamenti, inoltre, vengono effettuati per funzionalizzare la superficie del film rendendola affine al solvente utilizzato per la deposizione, tale procedura permette di ottenere film **omogenei ed aumentare lo spessore del film depositato.** C'è da sottolineare, tuttavia, come lo spessore e la sua omogeneità sia determinata dalle caratteristiche reologiche della nostra soluzione sol-gel, dai parametri di spinning (velocità di rotazione, tempo di rotazione, accelerazione iniziale, l'atmosfera alla quale viene depositato il film).

Il processo di *spin coating* può essere schematizzato in quattro principali fasi: La deposizione (fase 1), lo *spin-on* (fase 2), lo *spin-off* (fase 3), evaporazione (fase 4). (Figura 4.9)

- **Deposizione (a)** Un eccesso di soluzione viene depositata nel centro del campione. Essa dovrà ricoprire abbondantemente tutta l'area del campione.
- **Spin-on (b)** Si avvia la rotazione, l'accelerazione può essere più o meno rapida a seconda delle proprietà reologiche della soluzione e del risultato desiderato. E' fondamentale che non passi troppo tempo tra la fase di deposizione e la fase di *spin-on* affinché non si verifichi già una evaporazione del solvente della soluzione ai bordi del campione. L'accelerazione causa un vortice a spirale nella soluzione depositata sopra il campione con l'espulsione della maggior parte del liquido depositato. Alla fine della rampa di accelerazione la velocità risulta costante e pari alla velocità di spinning richiesta, il film risulta sottile e in rotazione solidale con il campione.
- **Spin-off (c)** La velocità di rotazione rimane costante e lo stato depositato si assottiglia in relazione alla velocità di rotazione e la viscosità della soluzione deposta. La velocità di rotazione viene mantenuta costante per il tempo indicato quindi cala gradualmente fino al completo arresto.
- **Evaporazione (d)** In quest'ultima fase il solvente residuo viene eliminato per evaporazione. Se si usano solventi con temperature di evaporazioni elevate quest'ultima fase può essere accelerata ponendo il campione su un *hot plate* a 100°C per qualche minuto.

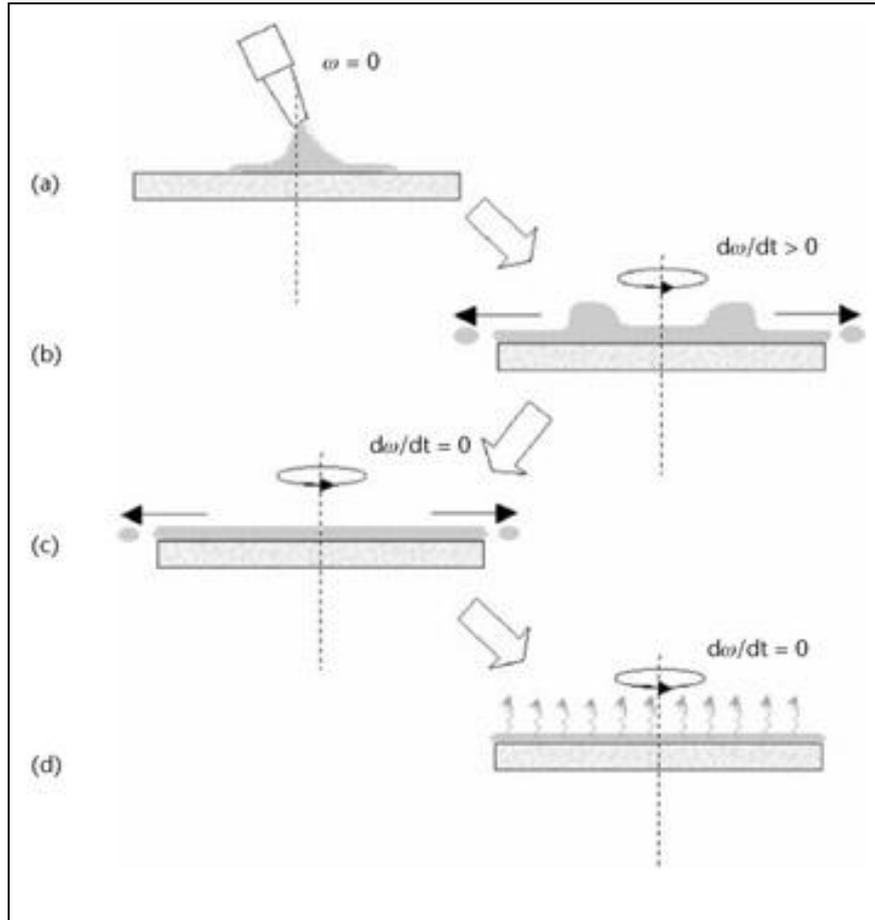


Figura 4.9: Principio di funzionamento della tecnica dello spin coater. (a) deposizione, (b) spin on, (c) spin off, (d)-evaporazione.

Lo spessore del film depositato risulta correlato a diversi fattori. Una stima quantitativa dello spessore dei film prodotti per spinning la si può avere ricorrendo alla Equazione 15 riportata qui di seguito.

$$h = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) * \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Equazione 15

Dove h è lo spessore finale del film, ρ_A è la massa per unità di volume del solvente volatile, ρ_{A_0} il suo valore iniziale, e la velocità di evaporazione del solvente, η la viscosità e ω la velocità angolare.

I possibili difetti riscontrati nella tecnica dello *spin coating* sono la presenza di comete e di striature. Le comete sono causate dalla presenza di particelle grosse estranee oppure da particelle di sintesi di dimensioni abnormi le quali ostacolano il flusso della soluzione. Questa

tipologia di difetti risulta facilmente eliminabile filtrando la soluzione; questo metodo permette di ridurre la dispersione dimensionale eliminando anche possibili effetti di **scattering** date dalle particelle di maggior dimensione. Attenzione deve essere posta nella tipologia dei filtri utilizzati affinché non blocchino tutte le nanoparticelle presenti.

Le striature sono linee che radialmente si sviluppano dal centro di rotazione, esse sono date dalla differente velocità di evaporazione dei solventi sulla superficie del campione; ad esempio un solvente alcolico (**etanolo**) avrà una velocità di evaporazione maggiore rispetto all'acqua e quindi si creeranno zone differenti.

Lo **spin coater** da noi utilizzato è SCS G3P-8; il campione viene assicurato al piatto rotante per azione di una pompa a vuoto. I substrati da noi utilizzati sono di Silicio e di SiO₂; sono di forma quadrata ed il lato misura circa 25 mm. Subiscono un trattamento chimico in una soluzione di piranha basica. La piranha basica, come descritto precedentemente nel paragrafo dedicato, utilizzata è composta da H₂O:NH₃:H₂O₂ in rapporti 5:1:3 (rapporto volumetrico). I campioni vengono immersi nella soluzione e lasciati per 20 minuti a 50°C. Successivamente vengono accuratamente risciacquati con acqua distillata e la superficie viene asciugata con un flusso vigoroso di aria. I substrati sono così pronti per essere posti nello **spin coater**.

4.3.2 Dipcoating

Il **dip-coating** è un processo di deposizione, dove il substrato che si vuole rivestire con un film, è immerso in un sol e successivamente sollevato con una velocità di estrazione ben definita, in un ambiente estremamente controllato (5).

Il processo **dip-coating** consta di tre stadi :

- a) Immersione
- b) Estrazione (**start-up**) e deposizione,

c) Drenaggio ed evaporazione

Le tre fasi sono riassunte in **Figura 4.10**.

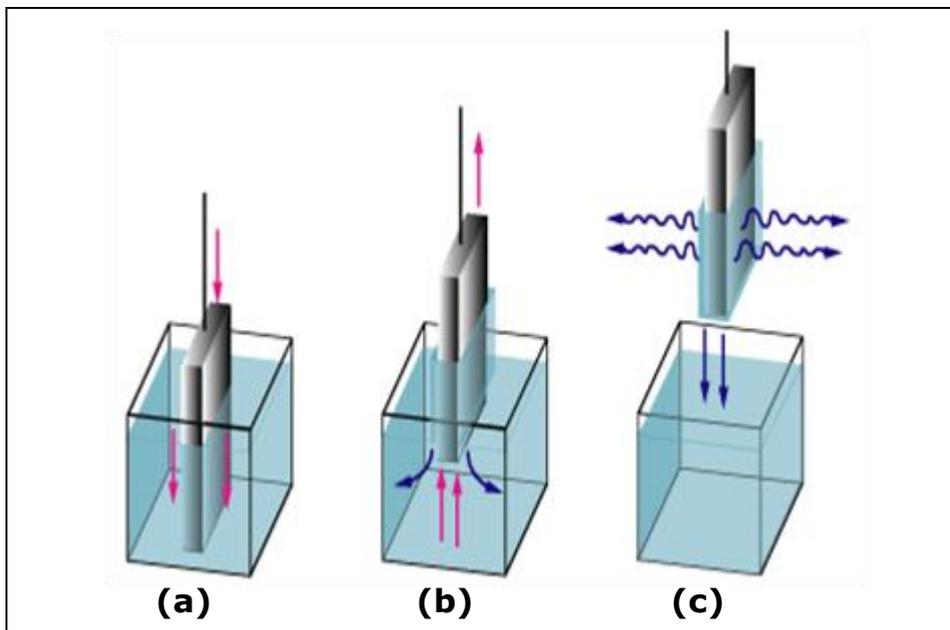


Figura 4.10: Rappresentazione schematica della tecnica di DIP COATING. Sono proposte le tre principali fasi del processo. (a) IMMERSIONE, (b) ESTRAZIONE-DEPOSIZIONE, (c) DRENAGGIO-EVAPORAIONE.

Con solventi volatili, come gli alcoli, l'evaporazione generalmente accompagna le fasi di *start-up*, deposizione e drenaggio.

L'estrazione del substrato dal bagno di soluzione, trascina il liquido in uno strato meccanico fluido di confine, portando parte del liquido verso la regione di deposizione. Gli strati di liquido interni si muovono verso l'alto insieme al substrato, mentre quelli esterni ritornano nel bagno. Lo spessore del film depositato dipende dalla posizione della linea di flusso che divide gli strati fluidi che si muovono verso l'alto da quelli che si muovono verso il basso, come rappresentato nella **Figura 4.11**.

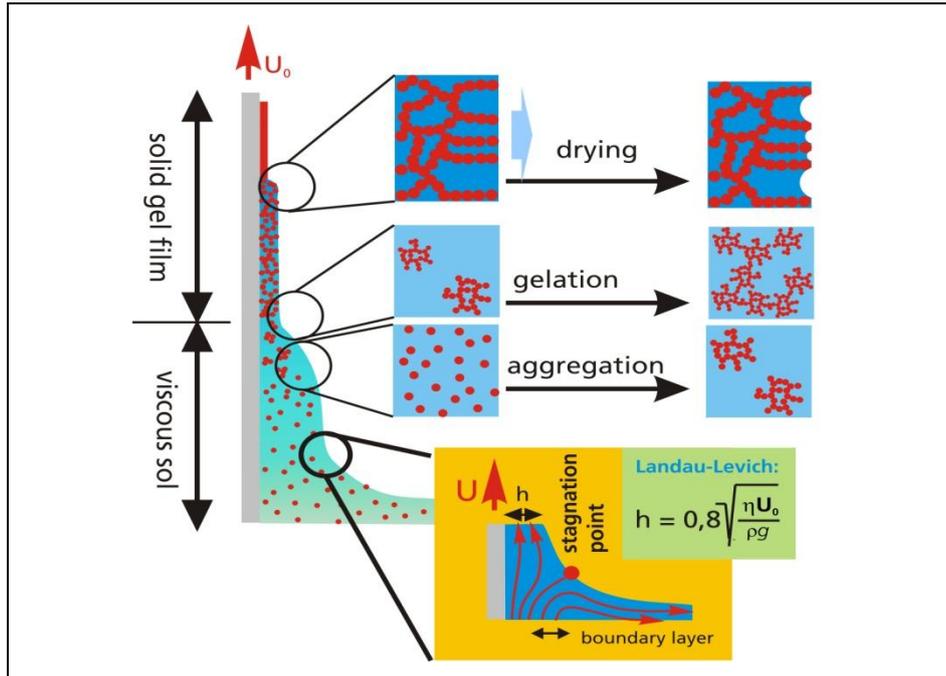


Figura 4.11: Particolare del menisco tipico del procedimento dip coating tra il substrato e la soluzione sol-gel. Sono schematizzate anche le successive fasi di solidificazione all'avanzare della densificazione del film.

Lo spessore e la posizione della linea di flusso dipendono dalla competizione fra seguenti forze, nella regione di deposizione del film:

1. Resistenza viscosa del liquido al movimento verso l'alto del substrato.
2. Forza di gravità.
3. Forza risultante della tensione superficiale nel menisco concavo.
4. Forza inerziale dello strato liquido di confine che raggiunge la regione di deposizione.
5. Gradiente della tensione superficiale.
6. Pressione di separazione o congiunzione.

Quando la viscosità del liquido (η) e la velocità del substrato (U) sono sufficientemente elevate da abbassare la curvatura del menisco, allora lo spessore del film depositato (h) è proprio uguale allo spessore che equilibra la resistenza viscosa ($\propto \eta U / h$) e la forza di gravità (ρgh) come riportano in Equazione 16 (5; 6).

$$h = c_1 \sqrt{\left(\frac{\eta U}{\rho g h}\right)}$$

Equazione 16

Dove ρ è la densità del liquido, g l'accelerazione di gravità e c_1 una costante di proporzionalità, circa pari a 0,8 per i liquidi Newtoniani.

Quando invece la velocità del substrato e la viscosità del liquido non sono sufficientemente alte, come spesso accade nel processo sol-gel, l'equilibrio delle forze in gioco è modulato dal rapporto tra la resistenza viscosa e la tensione superficiale liquido-vapore (γ_{LV}). (7)

$$h = \frac{0.94(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}}$$

Equazione 17

L'Equazione 17 evidenzia come una volta fissata la velocità di estrazione, mantenendo il sistema in regime Newtoniano, lo spessore del *coating* risulta principalmente definito dalla velocità di estrazione, dal contenuto solido e dalla viscosità del liquido.

4.3.3 Drop Casting

La tecnica del *drop casting* consiste nel depositare una goccia di soluzione su un substrato. Successivamente si aspetta l'evaporarsi del solvente e la densificazione del film. Si può facilitare questa fase riscaldando il substrato una volta depositata la soluzione. In **Figura 4.12** vengono schematizzate le principali fasi del processo.

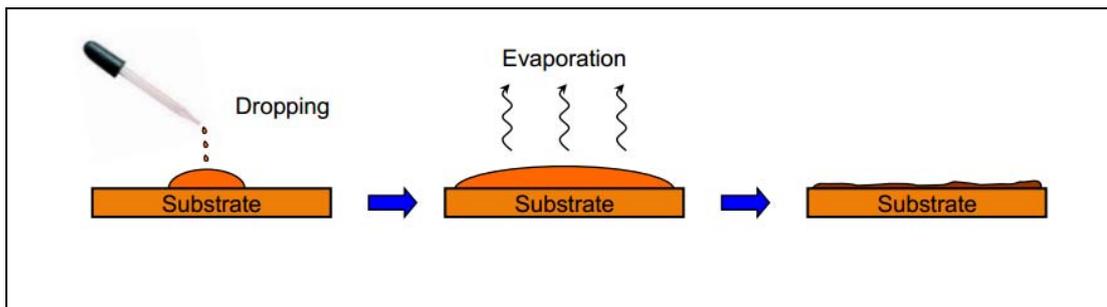


Figura 4.12: Schematizzazione delle fasi principali del DROP CASTING.

Tale processo risulta facile da realizzare e non necessita di strumentazione specifica. Non si hanno sprechi di soluzione.

Un parametro importante in questa tecnica è l'angolo di bagnabilità tra la soluzione ed il substrato.

Tuttavia non si può applicare per superfici estese. Difficilmente si riescono ad ottenere film omogenei e riproducibili; il principale problema è il cattivo controllo dello spessore del film.

I film ottenuti per *drop casting* risultano superficialmente irregolari e con spessori differenti.

4.4 Sintesi colloidale NTO

La sintesi colloidale utilizzata nella nostra attività di ricerca si rifà allo studio *Nb-Doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption* di Milliron, Delia et al (8).

Nel nostro percorso di ricerca tale sintesi è stata ottimizzata per soddisfare i nostri fini.

Questa sintesi usa come precursore del Titanio un composto organometallico quale il Titanio Etossido e come precursore del Niobio un sale il Pentacloruro di Niobio.

Andando ad analizzare nello specifico i composti utilizzati:

- **Octadecanolo:** di formula $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$, di seguito abbrevieremo con la sigla **ODAL**. E' un alcool grasso sottoforma di granuli o fiocchi bianchi. La sua temperatura di fusione è a 59.5°C ed è insolubile in acqua. Il suo peso molecolare è 270.49 g/mol ed ha una densità di 0.812 g/cm³. In questa sintesi ha il ruolo di agente coordinante. **Figura 4.13**

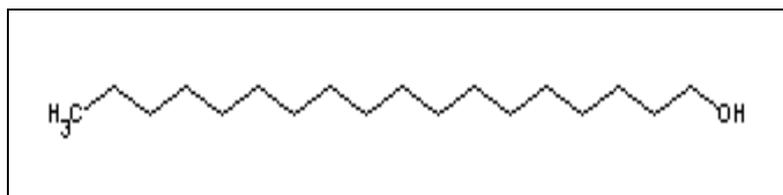


Figura 4.13: Struttura chimica schematizzata del Octadecanolo.

- **Acido Oleico:** di formula: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$, di seguito abbrevieremo con la sigla **AO**. E' un acido carbossilico liquido trasparente-giallastro a temperatura ambiente poiché la sua temperatura di fusione è 16°C. Il suo peso molecolare è 282.46 g/mol ed ha una densità di 0.89 g/cm³. In questa sintesi ha il ruolo di agente coordinante ed evita l'aggregazione. **Figura 4.14.**

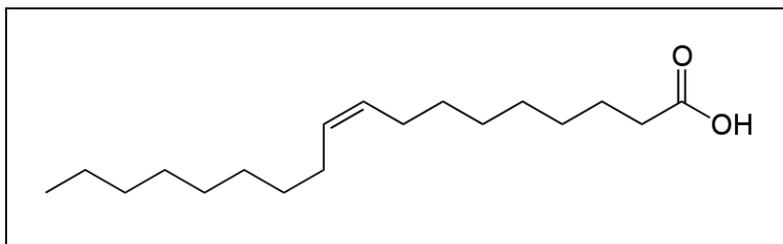


Figura 4.14: Struttura chimica schematizzata dell'Acido Oleico.

- **Octadecene:** di formula: $C_{18}H_{36}$, di seguito abbrevieremo con la sigla **ODE**. E' composto da una lunga catena di gruppi CH con in testa un doppio legame . E' liquido a temperatura ambiente e trasparente. La sua temperatura di fusione è $16^{\circ}C$. Il suo peso molecolare è 252.48 g/mol ed ha una densità di 0.789 g/cm^3 . La sua funzione in questa sintesi è di solvente non coordinante.

Figura 4.15.

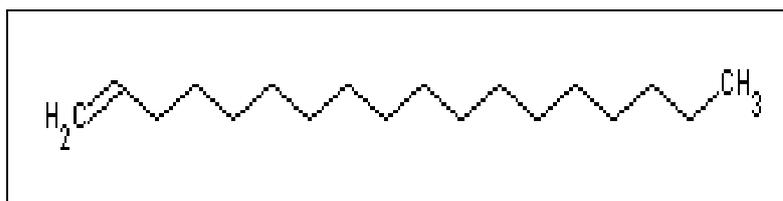


Figura 4.15: Struttura chimica schematizzata del Octadecene.

- **Titanio (IV) Etossido:** di formula: $Ti_4(OCH_2CH_3)_{16}$, di seguito abbrevieremo con la sigla **TEO**. E' un composto liquido a temperatura ambiente. Risulta facilmente idrolizzabile in aria umida formando Titania. Una volta idrolizzato il Titanio Etossido perde la sua reattività e la sua funzione. Il suo peso molecolare è 228.11 g/mol ed ha una densità di 1.088 g/cm^3 . Nella sintesi è il precursore del titanio. **Figura 4.16.**

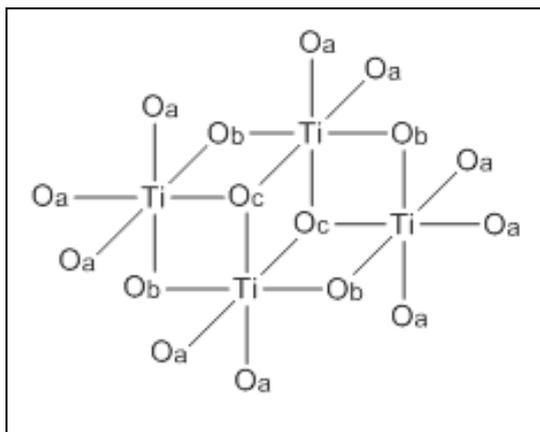


Figura 4.16: Struttura chimica schematizzata del precursore del Titanio il Titanio (IV) Etossido.

- **Pentacloruro di Niobio:** di formula: $NbCl_5$. E' un sale giallo a temperatura ambiente. Facilmente idrolizza in aria formando ossido di Niobio. La sua temperatura di fusione è $204.7^{\circ}C$. Il suo peso molecolare è 270.17 g/mol ed ha una densità di 2.75 g/cm^3 . Nella nostra sintesi è il precursore del Niobio. **Figura 4.17.**

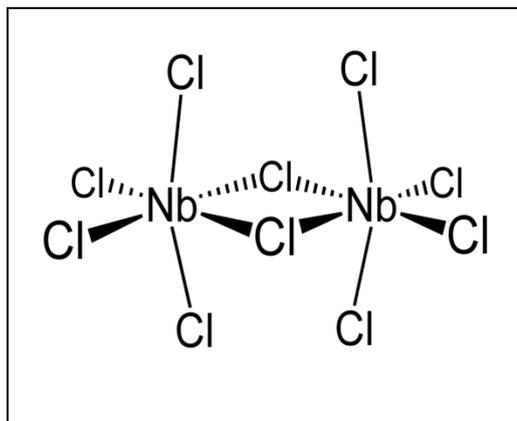


Figura 4.17: Struttura chimica schematizzata del precursore del Niobio, il Pentacloruro di Niobio.

I precursori utilizzati in questa sintesi risultano molto reattivi in ambiente atmosferico. Le pesate e la preparazione della sintesi andrebbero eseguite in *glove box* per evitare il degradarsi dei reagenti.

Una soluzione a questo problema è stata trovata preparando due soluzioni con i reagenti a concentrazioni note. Così facendo si sono preservati i reagenti evitandone il contatto diretto con l'ambiente. Come solvente, per le soluzioni a concentrazioni note dei reagenti, si è scelto di utilizzare il solvente presente in sintesi cioè l'Octadecene.

In questa sintesi si utilizzano due palloncini e tre colli da 25 ml.

Nel primo palloncino si prepara l'ambiente nel quale avverrà la reazione.

La soluzione è composta da 13mmol di Octadecanolo, 1 mmol di Acido Oleico e 4 ml di Octadecene.

La sintesi quindi avverrà in un solvente non coordinante (ODE) e **l'azione degli agenti leganti risulta fondamentale. Essi infatti regolano la cinetica di reazione. Si è visto infatti come in assenza dell'Octadecanolo non si ha la formazione delle particelle e la sintesi non avvenga. L'assenza di Acido Oleico porterebbe invece alla formazione di particelle non ben definite di forma e dimensione molto differenti.** La funzione, infatti, dei leganti nelle sintesi in solventi non-coordinanti infatti risultano fondamentali per il controllo della dimensione e della velocità di reazione.

La soluzione così ottenuta viene messa in un mantello in agitazione e, sotto un costante flusso di azoto, viene portata a 120 °C per 60 minuti.

La temperatura viene regolata con l'utilizzo di una termocoppia a puntale.

I palloncini sono collegati tramite una colonna di reflusso raffreddata ad acqua ad una linea a vuoto a due vie nella quale si fa alternativamente **passare l'Azoto o si applica il vuoto.**

Durante questa fase viene più volte degasato il palloncino applicando il vuoto. Il degasaggio consiste in cicli di vuoto. Viene applicato il vuoto per 5 minuti e successivamente viene fatto riflussare azoto per altri 5 minuti; questo viene ripetuto più volte.

Viene quindi preparata la seconda soluzione, in un secondo palloncino, **contenente i reagenti. Questa soluzione ha come solvente l'Octadecene** nel quale vengono disciolti i precursori.

Nell'ordine viene posto il solvente (l'Octadecene 1 ml) il precursore del Titanio (Titanio Etossido 1 mmol) ed il precursore del Niobio (Pentacloruro di Niobio) secondo la percentuale di drogaggio voluta. Per

un drogaggio del 10% si imporrà semplicemente il seguente rapporto molare $0.1=1 \Rightarrow \text{Nb:Ti}$. Tale soluzione viene posta in *stirring*, in atmosfera di azoto e portata a 80°C per 30 minuti affinché i reagenti, in particolare i cristalli di Pentacloruro di Niobio, vengano sciolti. Anche qui vengono fatti dei cicli di degasaggio come prima spiegato.

Una volta raffreddato il composto dei reagenti viene iniettato il più rapidamente possibile nel primo palloncino utilizzando una siringa in vetro. **Tale fase risulta molto importante perché determina l'inizio della nucleazione e quindi è importante venga fatta il più rapidamente possibile e caso ideale nel medesimo istante.** Più iniezioni od iniezioni non istantanee porterebbero ad una distinzione tra le particelle; le prime iniettate accrescerebbero in modo abnorme a scapito delle ultime iniettate. Si creerebbe così una elevata dispersione dimensionale la quale è da evitare perché pregiudica l'isotropia del film.

Una volta iniettata la soluzione dei reagenti viene portata la temperatura a 290°C e lasciata per 60 minuti. Il palloncino viene coperto da lana di vetro per mantenere l'ambiente il più possibile a temperatura costante. In questo periodo le particelle accrescono, è importante quindi rispettare tempi e temperatura. Una temperatura inferiore porterebbe a una scarsa reazione od a particelle piccole. Una temperatura troppo elevata porta a particelle abnormi. Così come un tempo troppo elevato di permanenza a 290°C porta a dimensioni elevate delle particelle di sintesi.

Si è visto come anche la fase di raffreddamento risulti fondamentale per la riproducibilità della sintesi. Una volta trascorsi i 60 minuti a 290°C il palloncino viene tolto dal mantello e posto in *stirring* per facilitare il raffreddamento. Se non si presta attenzione anche in questa fase si hanno particelle con dimensioni molto differenti da sintesi a sintesi. Il raffreddamento avviene sempre in atmosfera di azoto.

Si giunge quindi ad una fase delicata della sintesi: i cicli di lavaggio. Questa sintesi utilizza capping e agenti complessanti i quali devono

essere eliminati poiché interferiscono con le caratteristiche peculiari delle particelle di **NTO**.

La soluzione di sintesi finale, se raffreddata a temperatura ambiente, risulta quasi nella sua totalità solida. Questo è dovuto alla presenza del **ODAL**, esso infatti ha una temperatura di fusione di 59.5°C e quindi a temperatura ambiente porta alla quasi totale solidificazione della soluzione di sintesi. Questo risulta un problema per i cicli di lavaggio successivi poiché bisogna utilizzare una maggior quantità di solvente per ri-disciogliere la soluzione finale. Oltre ad utilizzare una maggiore quantità di solvente risulta difficile la rimozione della soluzione di sintesi dal palloncino se solidificata.

Una soluzione a questo problema è stata trovata bloccando il raffreddamento in azoto a 80°C ed aggiungendo alla soluzione ancora liquida il solvente per effettuare i cicli di lavaggio.

E' stato condotto uno studio per quanto riguarda le tecniche di lavaggio delle particelle e la tecnica che ha ottenuto i migliori risultati è stata la dissoluzione e la successiva ri-precipitazione grazie ad un non-solvente delle particelle utilizzando una centrifuga.

Si è cercato di ottimizzare la quantità di solvente da utilizzare per **effettuare degli efficaci cicli di lavaggio**. L'**ODAL** si è ritenuto il componente di maggior interesse poiché il più difficile da eliminare. **Preso l'ODAL** come riferimento si sono condotti alcuni test per decretare il solvente con le migliori capacità solvatanti.

Il Toluene è risultato il migliore, seguito dall'esano. Il toluene è stato quindi utilizzato come solvente per i cicli di lavaggio.

E' necessario, a questo punto, anticipare un problema successivo: le particelle una volta ripulite dall'ambiente di sintesi vengono disperse in un secondo solvente. Questa soluzione dovrà presentare delle buone caratteristiche di adesione con il substrato nel quale vengono deposte; in particolare dovrà avere angolo di bagnabilità basso, bassa viscosità e facile evaporazione. **L'evaporazione, tuttavia, non dovrà essere troppo**

veloce ma dovrà permettere di omogeneizzare il film nel substrato con la tecnica scelta.

Durante la fase di sperimentazione si è visto come il Toluene non rispecchi queste caratteristiche e quindi non risulti un solvente adatto **alla successiva deposizione sul film. L'esano presenta caratteristiche di miglior compatibilità anche se ha una temperatura di evaporazione basso (68°C). il miglior risultato è stato ottenuto con l'ottano con una temperatura di evaporazione di 126°C ed una buona compatibilità con il substrato.**

Si è quindi deciso di operare inizialmente con il Toluene per il primo ciclo di lavaggio, eliminando la maggior parte di **ODAL** e solventi organici. Per i lavaggi successivi vengono aggiunte aliquote di Esano in **sostituzione del Toluene fino al completo rimpiazzo nell'ultimo lavaggio.** Si è deciso di utilizzare il seguente metodo per eliminare il più possibile il Toluene dalla soluzione che si andrà a depositare lasciando possibili **tracce di esano più affine all'ottano e comunque con buona affinità con il substrato.**

Nello specifico la soluzione di sintesi ad 80°C viene divisa in due differenti falcon nelle quali viene aggiunto 15 ml di toluene per falcon e **50 µl di AO** per evitare l'aggregazione delle particelle. Viene quindi facilitata la dissoluzione agitando le falcon. Una volta ottenuta una soluzione omogenea viene aggiunto dai 3 ai 5 ml di non-solvente per far **precipitare le particelle. Nel nostro caso si è scelto l'acetone. C'è da sottolineare come la quantità di non solvente utilizzato varia dal tipo di non-solvente e dalle dimensioni delle particelle.** La soluzione dovrà mostrare flocculazione trasformarsi da trasparente a bianca opaca. Le due falcon vengono quindi centrifugate a 1500 rpm per 4 minuti.

Le falcon tolte dalla centrifuga presentano una parte sedimentata nel fondo contenente le nanoparticelle di **NTO** ed una soluzione semitrasparente, viene quindi svuotata la parte liquida. Il sedimento nel fondo di ogni falcon viene disciolto in una soluzione composta da 10 ml di Toluene e 5 ml di Esano, viene aggiunto **50µl di AO** per evitare

l'aggregazione. Viene quindi facilitata la dissoluzione agitando le falcon. Una volta ottenuta una soluzione omogenea viene aggiunto dai 5 ai 8 ml di non-solvente (Acetone) per far precipitare le particelle. Le due falcon vengono quindi centrifugate a 2000 rpm per 4 minuti.

Si ripete la stessa procedura per il terzo lavaggio utilizzando una **soluzione composta da 5 ml Toluene e 10 ml Esano con l'aggiunta di 50 µl di AO**. Vengono fatte precipitare le particelle aggiungendo Acetone tanto quanto da far risultare la soluzione color latte e quindi le due falcon vengono centrifugate per 2500 rpm per 5 minuti.

Per l'ultimo lavaggio si utilizza solo Esano come solvente e si **aggiungono 25 50 µl di AO**. Si fanno precipitare le particelle **aggiungendo sempre l'acetone fino ad ottenere una** soluzione color latte e quindi poste a centrifugare a 3000 rpm per 5-8 minuti.

Alla fine di questa procedura si ottengono le nano particelle di **NTO** "pulite" dei cappanti usati nella reazione di sintesi. Si sono disciolte in Ottano per poi essere utilizzate.

In taluni casi la soluzione delle nano particelle di **NTO** disperse in Ottano sono state filtrate utilizzando filtri in **PTFE** con pori da 450 nm. Questo ulteriore passaggio viene fatto soprattutto per le soluzioni utilizzate su campioni a scopo ottico cioè che successivamente siano stati caratterizzati dal punto di vista ottico. I campioni utilizzati per caratterizzazioni ottiche sono stati preparati utilizzando la tecnica dello **spin coating** e quindi, un filtraggio della soluzione, diminuisce il numero di difetti tipici dello **spin coating** quali le comete.

Viene quindi raffreddato la soluzione di sintesi sempre sotto atmosfera di azoto, le particelle sono quindi disciolte in esano e ri-precipitate **grazie ad un non solvente come l'acetone. Questa operazione viene** eseguita per 4 volte aggiungendo ogni volta 100 microlitri di **AO** (agente che previene l'aggregazione). L'ultimo lavaggio viene fatto aggiungendo 25 µL e disperso in 4 ml di esano.

La resa della sintesi calcolata è circa il 75% portano quindi alla formazione di 60 mg di nanoparticelle.

4.4.1 Deposizione

I campioni utilizzati della sintesi colloidale NTO sono stati preparati utilizzando due tecniche di deposizione differenti: lo *spin coating*, per i campioni caratterizzati otticamente; e il *drop casting* per i campioni utilizzati nella diffrattometria ai raggi X.

I campioni utilizzati nell'analisi ai raggi X sono stati depositati per drop casting in substrati di Silicio preventivamente trattati con l'alcol isopropilico (di seguito indicato con la sigla **IPA) come spiegato nel capitolo dedicato. Tale trattamento facilita l'adesione della soluzione di nanoparticelle al substrato.**

La tecnica del *drop casting* è una tecnica semplice di deposizione la quale non garantisce un film uniforme ma deposita una quantità elevata di soluzione. Il substrato viene prelevato dalla soluzione di IPA viene asciugato con un flusso di Argon e posto 10 minuti su un *hot plate* a 100°C per eliminare le eventuali molecole di Acqua presenti sulla superficie. I campioni sono quindi preparati depositando una quantità di 1 ml di soluzione di **NTO** e quindi posto su un hot plate a 100°C per 20 minuti.

Non vengono fatte deposizioni successive ed il campione risulta pronto.

I campioni utilizzati per la caratterizzazione ottica vengono depositati per *spin coating* su substrati di Quarzo. Anche in questo caso i substrati **subiscono un trattamento l'alcol isopropilico, come spiegato nel capitolo dedicato, per facilitarne l'adesione.**

I campioni utilizzati per le analisi ottiche subiscono un ciclo di 6 spin successivi. Tale procedura risulta necessaria per ottenere un film dello spessore desiderato. Il substrato viene prelevato dalla soluzione di **IPA** viene asciugato con un flusso di Argon e posto 10 minuti su un *hot plate* a 100°C per eliminare le eventuali molecole di Acqua presenti sulla

superficie. Posto sullo *spin coater* di deposita 200 μl di soluzione del **NTO** e avvia lo *spin* a 1500 rpm per 30 secondi. Il campione viene quindi posto 10 minuti su l'*hot plate* a 130°C. Una volta raffreddato viene nuovamente spinnato utilizzando i medesimi parametri. Questa procedura viene ripetuta per 6 volte.

In **Figura 4.18** vengono proposti gli spettri di assorbimento ottenuti per spin successivi di **NTO** contenente il 10% di Niobio. Si vede come all'aumentare dei *layer* aumenti l'assorbimento dato dal band gap (lunghezze d'onda del UV) ed aumenti il plasmone nel NIR dato dalla presenza del Niobio.

Si nota un aumento dell'assorbimento anche nel visibile, questo è dato dall'aggiunta di soluzione la quale, oltre alle nanoparticelle contiene del solvente non evaporato e dei possibili residui di sintesi non eliminati dai cicli di lavaggio. Questi possono causare l'assorbimento nella regione del visibile, tale problema verrà successivamente risolto con un trattamento termico adeguato ma tutto ciò verrà affrontato di seguito.

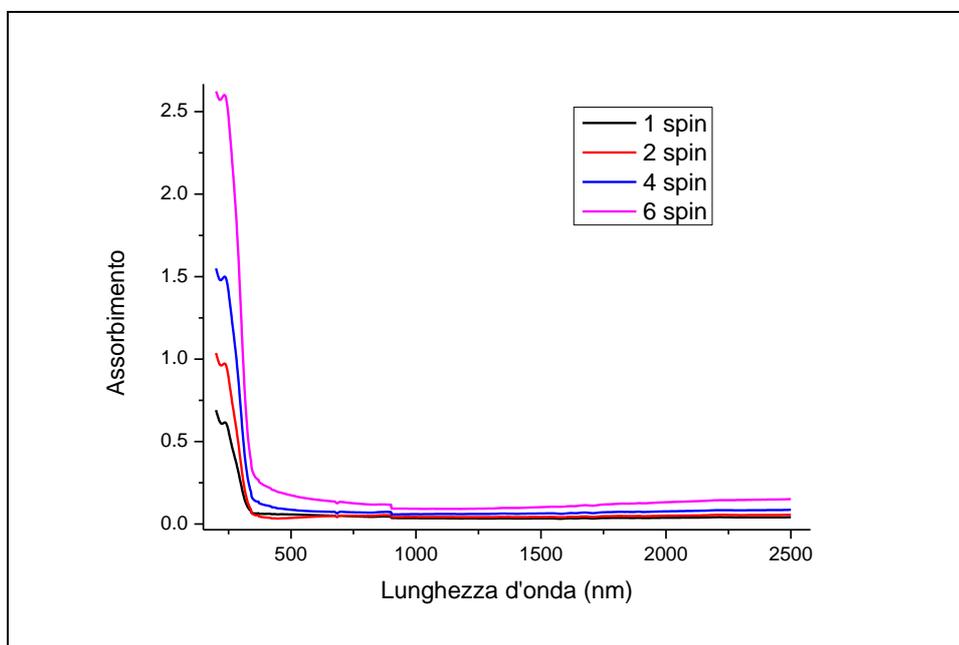


Figura 4.18: Spettri di assorbimento per layer successivi di un campione di NTO drogato al 10% depositato su substrato di Quarzo.

4.5 Sintesi sol-gel NTO

La sintesi *sol-gel*, come già affrontato nel capitolo dedicato, consiste in particelle solide sospese in una fase liquida (**sol**), tali particelle vengono fatte reagire tra di loro condensando e formando una rete interconnessa (più o meno in base alle condizioni nelle quali avviene la reazione) si ha la trasformazione in **gel**. Il gel viene quindi depositato, nel nostro caso per *spin coating*, in spessori sottili (*thin film*) nei quali si verifica una veloce evaporazione della parte del solvente maggiormente volatile e la struttura del film risulta più viscosa ma porosa. La porosità è data dai vuoti, del reticolo di condensazione formatosi tra le particelle nella fase di **gel**, messi in luce ora dall'evaporazione del solvente; si ha la fase detta *xerogel*. Il film può subire trattamenti termici successivi i quali portano alla densificazione del reticolo e alla cristallizzazione.

La sintesi sol-gel utilizzata si rifà allo studio proposto da *Influence of annealing process of conductive properties of Nb doped TiO₂ polycrystalline film prepared by sol-gel method* (9). Tuttavia essa è stata modificata e rivista agli scopi di questa attività di ricerca.

La sintesi sol-gel risulta di minor complessità operativa rispetto alla sintesi colloidale; tuttavia permette di ottenere risultati simili ammettendo però taluni limiti negli impieghi e nello stoccaggio.

Viene utilizzato il Titanio Butossido come precursore del Titanio ed il Pentacloruro di Niobio per fornire il Niobio.

Nello specifico vengono utilizzati i seguenti elementi:

- **Etanolo**: di formula: CH_3CH_2OH , di seguito abbrevieremo con la sigla **EtOH**. E' un alcool liquido a temperatura ambiente ed incolore. Nella sintesi assume il ruolo di solvente. Ha una temperatura di fusione di -114.3 °C ed una densità di 0.789 g/cm³. Il peso molecolare è 46.07 g/mol. **Figura 4.19**.

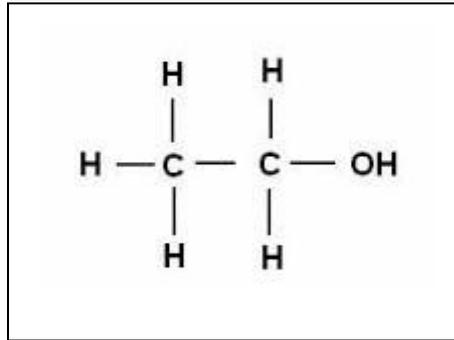


Figura 4.19: Schematizzazione della struttura chimica dell'Etanolo.

- **Acido Acetico:** di formula: CH_3COOH , di seguito abbrevieremo con la sigla **AAc**. E' un acido carbossilico debole, comunemente chiamato aceto. Nella sintesi sol-gel ha il ruolo di catalizzatore. A temperatura ambiente è un liquido incolore, ha una temperatura di fusione di $17^\circ C$. La sua densità è di 1.05 g/cm^3 ed il peso atomico è 60.05 g/mol . **Figura 4.20.**

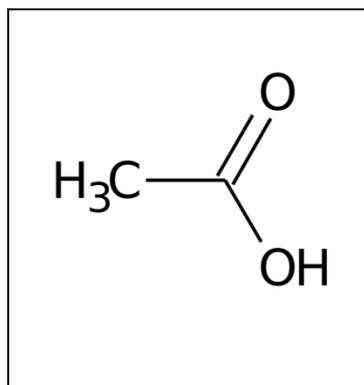


Figura 4.20: Schematizzazione della struttura chimica dell'Acido Acetico.

- **Acetil Acetone:** di formula: $CH_3COCH_2COCH_3$, di seguito abbrevieremo con la sigla **AcAc**. A temperatura ambiente è un liquido incolore. In questa sintesi assume il ruolo di agente chelante. Ha una temperatura di fusione di $-23^\circ C$, una densità di 0.97 g/cm^3 . Il suo peso molecolare è 100.12 g/mol . **Figura 4.21.**

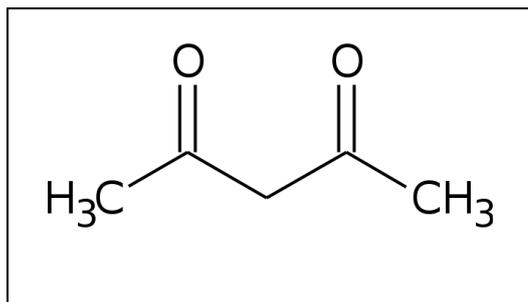


Figura 4.21: Schematizzazione della struttura chimica dell'Acetil Acetone.

- **Titanio Butossido:** di formula: $C_{16}H_{36}O_4Ti$ di seguito abbrevieremo con la sigla **TBT**. E' un liquido trasparente a temperatura ambiente, in presenza di acqua viene velocemente idrolizzato. Nella sintesi è il precursore del Titanio. Ha una densità di 0.996 g/cm³, la temperatura di fusione è a -55 °C. Il suo peso molecolare è 340.33 g/mol. **Figura 4.22.**

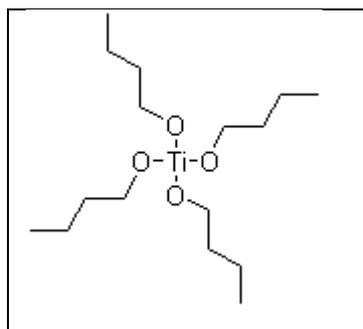


Figura 4.22: Schematizzazione della struttura chimica del precursore del Titanio il Titanio Butossido.

- **Pentacloruro di Niobio:** di formula: $NbCl_5$. E' un sale giallo a temperatura ambiente. Facilmente idrolizza in aria ricoprendosi di scaglie bianche pregiudicando così la sua reattività. La sua temperatura di fusione è 204.7°C. Il suo peso molecolare è 270.17 g/mol ed ha una densità di 2.75 g/cm³. La sua funzione in questa sintesi è di agente drogante fornendo atomi di Niobio. **Figura 4.23.**

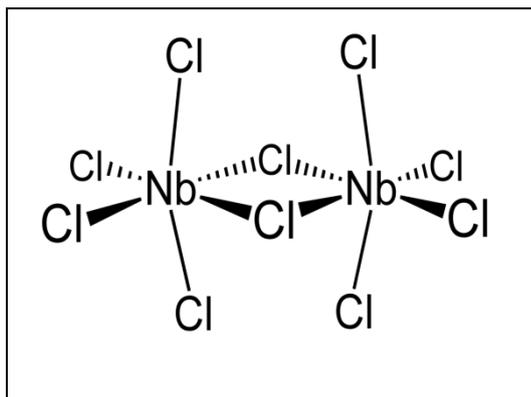


Figura 4.23: Schematizzazione della struttura chimica del precursore del Niobio, il Pentacloruro di Niobio.

Come prima annunciato la sintesi *sol-gel* non prevede l'utilizzo di atmosfere controllate di reazione, controlli della temperatura, cicli di lavaggio. La preparazione del *sol-gel* avviene preparando due differenti soluzioni, ponendole in *stirring* e successivamente unendole e lasciandole invecchiare.

La prima soluzione contiene il precursore del titanio il quale viene disciolto in Etanolo. Si è visto come la brutale unione di questi due composti provochi la formazione di fiocchi bianchi dati dall'agglomerazione del **TBT**. Si è quindi posto in vigoroso *stirring* il solo Etanolo al quale viene aggiunto goccia a goccia il **TBT**. La soluzione viene lasciata in *stirring* per 60 minuti a temperatura ambiente.

Una seconda soluzione viene quindi preparata, essa contiene sempre l'Etanolo come solvente; posto in vigoroso *stirring* vengono aggiunti il Pentacloruro di Niobio, l'Acido Acetico, l'Acetil Acetone e l'acqua. Questa soluzione viene chiusa per conservare l'ambiente di reazione e posta in *stirring* per 30 minuti.

Trascorsi i rispettivi tempi le due soluzioni vengono unite e lasciate invecchiare sempre sotto *stirring* per 24 ore. La soluzione assume una colorazione gialla.

Il tempo di invecchiamento di 24 ore è dato dalla viscosità voluta della soluzione *sol-gel* in base all'utilizzo. Le 24 ore sono indicativi per ottenere una viscosità ideale per la tecnica di deposizione dello *spin*

coating. Un invecchiamento prolungato porta all'aumento della viscosità la quale però non pregiudica la sintesi ma il metodo di deposizione.

Durante la nostra attività di ricerca si è lasciata una soluzione ad invecchiare per un periodo prolungato ottenendo così una soluzione **altamente viscosa**. E' stata quindi deposta su un substrato sia con la tecnica del *dip coating* sia con la tecnica del *drop casting*. I film non sono risultati omogenei e dopo i trattamenti termici risultavano criccati; tuttavia le caratteristiche intrinseche del **NTO** sono risultate inalterate ed in linea con i gli altri valori.

I rapporti molari utilizzati in questa sintesi sono riportati in **Tabella 2**

Si sono ottenute differenti formulazioni di **NTO** nelle quali si è variata la percentuale di Niobio presente. Per una formulazione tipo 10% di drogaggio il rapporto *Ti:Nb* risulta essere 0.9:0.1.

REAGENTI	RAPPORTO
<i>Ti+Nb</i>	1
<i>H₂O</i>	6
<i>AAc</i>	0.25
<i>AcAc</i>	0.5

Tabella 2: Rapporti molari dei reagenti utilizzati nella sintesi SOL-GEL del NTO.

4.5.1 Deposizione

I campioni utilizzati della sintesi sol-gel **NTO** sono stati preparati utilizzando due tecniche di deposizione differenti: lo *spin coating*, per i campioni caratterizzati otticamente; e il *drop casting* per i campioni utilizzati nella rifrattometria ai raggi X.

I campioni utilizzati nell'analisi ai raggi X sono stati depositati per *drop casting* in substrati di Silicio preventivamente trattati con un trattamento detti Piranha basica come spiegato nel capitolo dedicato. Tale trattamento facilita l'adesione della soluzione di nano particelle al substrato.

La tecnica del *drop casting* è una tecnica semplice di deposizione la quale non garantisce un film uniforme ma deposita una quantità elevata di soluzione. Il substrato prelevato dalla soluzione acquosa dove è mantenuto, viene asciugato con un flusso di Argon e posto 10 minuti su un *hot plate* a 100°. I campioni sono quindi preparati depositando una quantità di 1 ml di soluzione di **NTO** e quindi posto su un hot plate a 150°C per 15 minuti.

Successivamente il campione viene posto in un forno statico a 450°C per 60 minuti. Durante questo trattamento, come spiegato precedentemente nel capitolo dedicato, si ha la formazione della fase cristallina e la densificazione del film. I prodotti organici di sintesi vengono eliminati e si vede la progressiva trasformazione della fase amorfa in fase cristallina. Questo trattamento termico risulta fondamentale anche per la determinazione della dimensione media dei domini cristallini. Una temperatura troppo bassa o brevi tempi di permanenza in forno portano alla mancata trasformazione della fase amorfa in fase cristallina ed allo scarso degrado dei residui organici. Una temperatura troppo elevata o lunghi tempi di permanenza in forno portano alla crescita abnorme delle dimensioni dei grani.

Non vengono fatte deposizioni successive ed il campione risulta pronto.

I campioni utilizzati per la caratterizzazione ottica, invece, vengono depositati per *spin coating* su substrati di quarzo. Anche in questo caso i substrati subiscono un trattamento in piranha basica, come spiegato nel capitolo dedicato, per facilitarne l'adesione.

I campioni utilizzati per le analisi ottiche subiscono un ciclo di 6 spin successivi. Tale procedura risulta necessaria per ottenere un film dello spessore desiderato. Il substrato, prelevato dalla soluzione acquosa dove viene mantenuto, viene asciugato con un flusso di Argon e posto 10 minuti su un *hot plate* a 100°.

Posto sullo *spin coater* si deposita 800 µl di soluzione del **NTO** e avvia lo *spin* a 1500 rpm per 30 secondi. Il campione viene quindi posto su un *hot plate* a 150°C per 15 minuti.

Viene successivamente posto 20 minuti in forno statico in aria a 450°C per far degradare la maggior parte dei residui organici di sintesi e per rendere il film denso.

Una volta raffreddato viene nuovamente spinnato utilizzando i medesimi parametri; viene quindi nuovamente posto sul *hot plate* per 15 minuti a 150°C e successivamente nel forno a 450 °C per 20 minuti. Questa procedura viene ripetuta per 6 volte.

Una volta completata questa fase il campione viene trattato a 450°C nel forno statico in aria per 60 minuti favorendo la trasformazione della **fase amorfa in fase cristallina ed eliminando l'organico presente.**

5 Thinfilms di NTO da sintesi colloidale

5.1 Introduzione

Questo capitolo si focalizza sulla caratterizzazione delle nanoparticelle e dei film sottili di **NTO** ottenuti utilizzando la sintesi colloidale già descritta nel paragrafo dedicato.

Verranno variati alcuni parametri di sintesi quali la concentrazione di precursore di Niobio introdotta, i tempi di accrescimento e verranno messi appunto cicli di lavaggio per ottimizzare la resa e la pulizia delle nanoparticelle.

Si cercherà, inoltre, un trattamento termico di stabilizzazione e densificazione dei film ottenuti; si indagherà, quindi, sulle possibili variazioni causate dal trattamento termico sulle particelle sia dal punto di vista morfologico sia dal punto di vista composizionale.

E' utile iniziare con una considerazione di tipo qualitativo sulla soluzione di sintesi. Come già riportato in *Nb-Doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption* di Milliron Delia et al. (8), un colore blu intenso della soluzione di sintesi è una prima verifica dell'avvenuta formazione delle nanoparticelle di **NTO**. Inoltre si nota una un colore blu più intenso aumentando la concentrazione di Niobio cloruro (**NbCl₅**).

La contro prova si ha osservando che la sintesi non contenente il precursore del Niobio è invece caratterizzata da un colore bianco perlato e opalescente, sintomo di avvenuta formazione di nanoparticelle, che da **XRD** sono state identificate come Titania nelle forma cristallina dell'Anatasio, come vedremo più avanti.

Si può quindi considerare come la colorazione blu della soluzione a fine sintesi sia una prima verifica e condizione dell'avvenuta formazione delle nanoparticelle di **NTO**, che, anche se non si può considerare prova ultima e quantitativa del drogaggio delle *nanoparticles*, è utile a

discriminare a priori le reazioni effettuate senza utilizzare altri metodi che sarebbero dispendiosi in termini di tempo (come **SEM-EDX** o **XPS**).

5.2 Caratterizzazione morfologica

5.2.1 Diffrattometria Raggi X (XRD)

Per analizzare la dimensione e morfologia delle particelle ottenute vengono effettuate misure diffrattometriche ai raggi X utilizzando lo strumento Philips PW1710 e come sorgente la lampada a filamento di rame con $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) operante a 30kV e 40 mA.

I campioni vengono preparati utilizzando come substrato il Silicio e depositando per *drop casting* le nanoparticelle disperse in ottano. Il campione viene quindi lasciato per 15 minuti in un *hot plate* a 150 °C in aria per facilitare l'evaporazione del solvente.

La misura ai raggi X viene effettuata con un angolo di incidenza (θ^0) pari a 3° poiché il film depositato per *drop casting* non presenta una superficie molto regolare. L'angolo di inizio e di fine sono rispettivamente 25° e 80°; la misura avviene per *step* di $2\theta = 0.1^\circ$ acquisendo i dati per un tempo di 5 secondi.

Si è scelto di preparare i campioni per *drop casting* poiché il segnale risultava di buona intensità limitando il rumore di fondo.

Dall'analisi della diffrazione ai raggi X si è potuto constatare come la sintesi abbia portato alla formazione di nanoparticelle con la struttura del biossido di Titanio. La fase cristallografica formatasi è quella dell'Anatasio come viene riportato in **Figura 5.1**.

L'assenza di picchi non riconducibili all'Anatasio identifica la Titania come unica fase cristallina presente. Si può quindi indicativamente supporre che l'atomo di Niobio introdotto in sintesi, possa essere entrato in sostituzione dell'atomo di Titanio nel reticolo cristallino.

Questo trova conferma nello studio di Milliron Delia "*Nb-Doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption*" (8).

In tutti gli spettri **XRD** raccolti durante questa attività di ricerca, non si è mai riscontrato la presenza di picchi caratteristici attribuibili ad un ossido di Niobio portando a concludere che effettivamente Niobio possa essere sostituzionale nel reticolo cristallografico oppure formare ossidi amorfo ed essere eliminato nei cicli di lavaggio. L'ultima ipotesi verrà trattata successivamente.

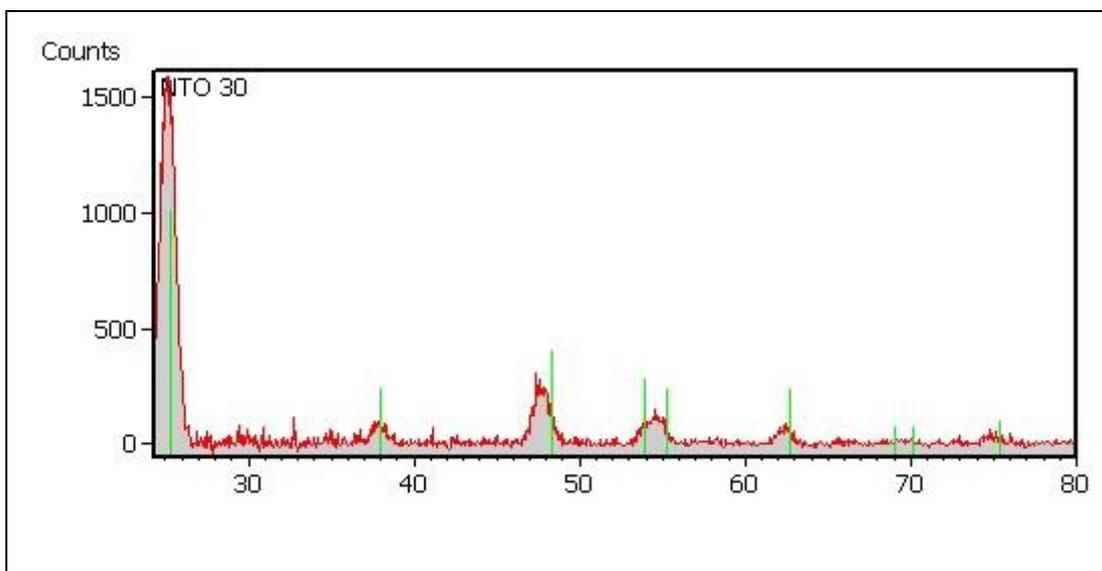


Figura 5.1: XRD di un campione di NTO drogato al 30% confrontato con i picchi caratteristici del Anatasio.

Come già preannunciato, nel corso di questa attività di ricerca, si è variato il contenuto di Niobio nei differenti campioni di **NTO** analizzando le variazioni ad esso collegate.

Dall'analisi degli spettri **XRD** si è potuto valutare le dimensioni e la deformazione della cella dell'ossido all'aumentare del drogaggio.

La dimensione media delle nano particelle è stata calcolata utilizzando la formula di **Scherrer**. Come picco caratteristico si è scelto il picco dell'Anatasio posizionato a $2\theta = 25.1^\circ$ in riferimento al piano cristallografico 101; esso risulta di intensità adeguata e di facile identificazione.

In **Figura 5.2** viene riportata un riassunto delle dimensioni medie calcolate per i differenti drogaggi. Si vede come le dimensioni calcolate, in riferimento al picco 101, non variano al variare della quantità di Niobio Cloruro introdotto. Le particelle ottenute hanno una dimensione media di 8.5 nm.

Il picco preso in considerazione risulta spostarsi ad angoli minori all'aumentare della percentuale di drogante introdotto. Questo effetto è dato dalla deformazione della cella; è un dato che avvalorata la tesi tale per cui il Niobio risulti sostituzionale al titanio nel reticolo cristallino della Titania.

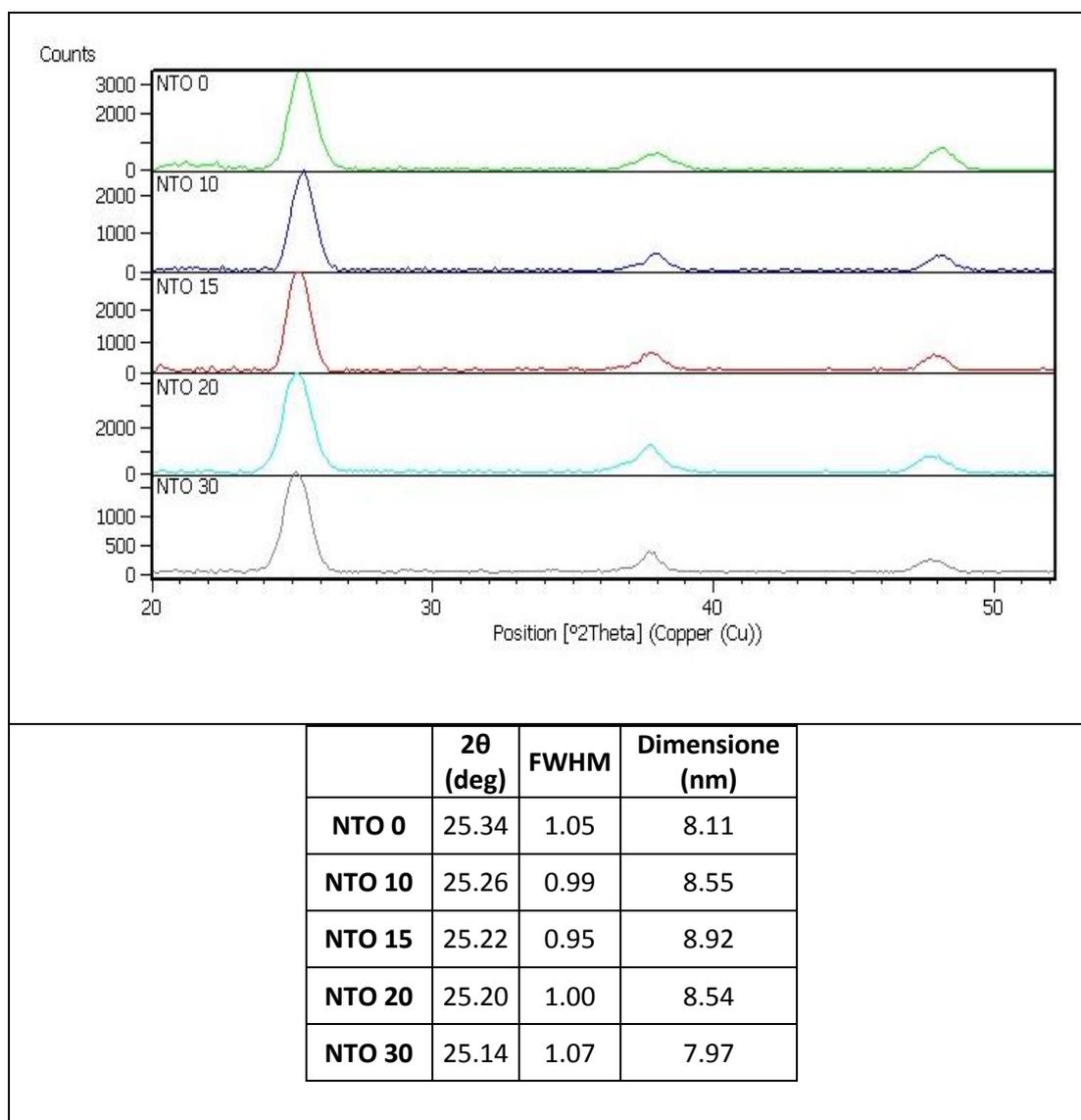


Figura 5.2: XRD ottenuti per differenti formulazioni di NTO aumentando il rapporto molare tra gli atomi di Titanio e Niobio. In tabella la stima delle dimensioni medie dei cristalli per le differenti formulazioni in riferimento a Scherrer

E' possibile osservare una variazione della forma delle particelle al variare della quantità di drogaggio, questo è stato possibile verificarlo andando ad analizzare l'andamento del *FWHM* dei picchi 004 e 200 (riferiti rispettivamente a $2\theta=37.8$ e $2\theta=47.8$) al variare del drogaggio.

Come suggerito nell'articolo sopracitato, all'aumentare del drogaggio la forma delle nano particelle varia passando da equiassica, per percentuali nulle o basse di drogaggio, a forme allungate (*peanut*) per drogaggi maggiori. Tale andamento è stato monitorato durante questa attività di ricerca e viene riassunto in **Figura 5.3**.

Si vede come il *FWHM* in riferimento al picco 004 vada diminuendo all'aumentare del drogaggio, questo sta a significare un aumento della dimensione lungo il piano 004 delle particelle. In riferimento a quanto appena esposto si vede come per il picco 200 il *FWHM* vada aumentando questo è indice di una diminuzione della dimensione lungo questa direzione cristallografica all'aumentare della percentuale di drogaggio.

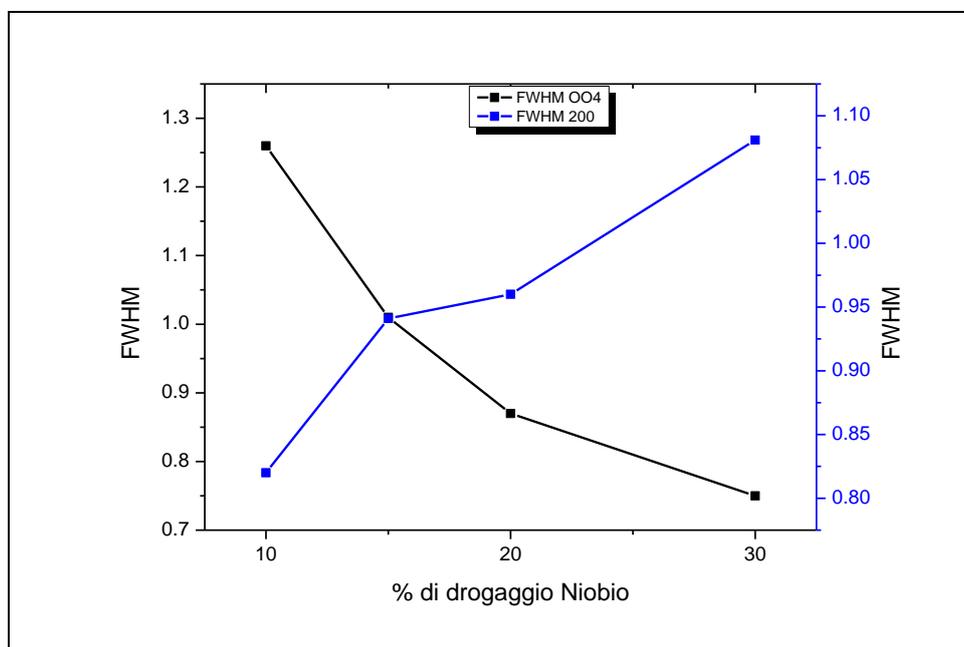


Figura 5.3: Andamento del *FWHM* di due picchi XRD caratteristici del NTO per le differenti percentuali di Niobio introdotto in sintesi.

5.2.2 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Le analisi al microscopio a scansione elettronica (**SEM**) sono state condotte su differenti campioni aventi quantità di Niobio in percentuali differenti. I dati acquisiti mostrano un film compatto ed omogeneo. Dopo i trattamenti termici il film ottenuto con la sintesi colloidale non risulta criccato. Si possono notare alcuni "difetti" tipici della tecnica di deposizione dello *spin coating* (**Figura 5.4**) come le striature o le comete.

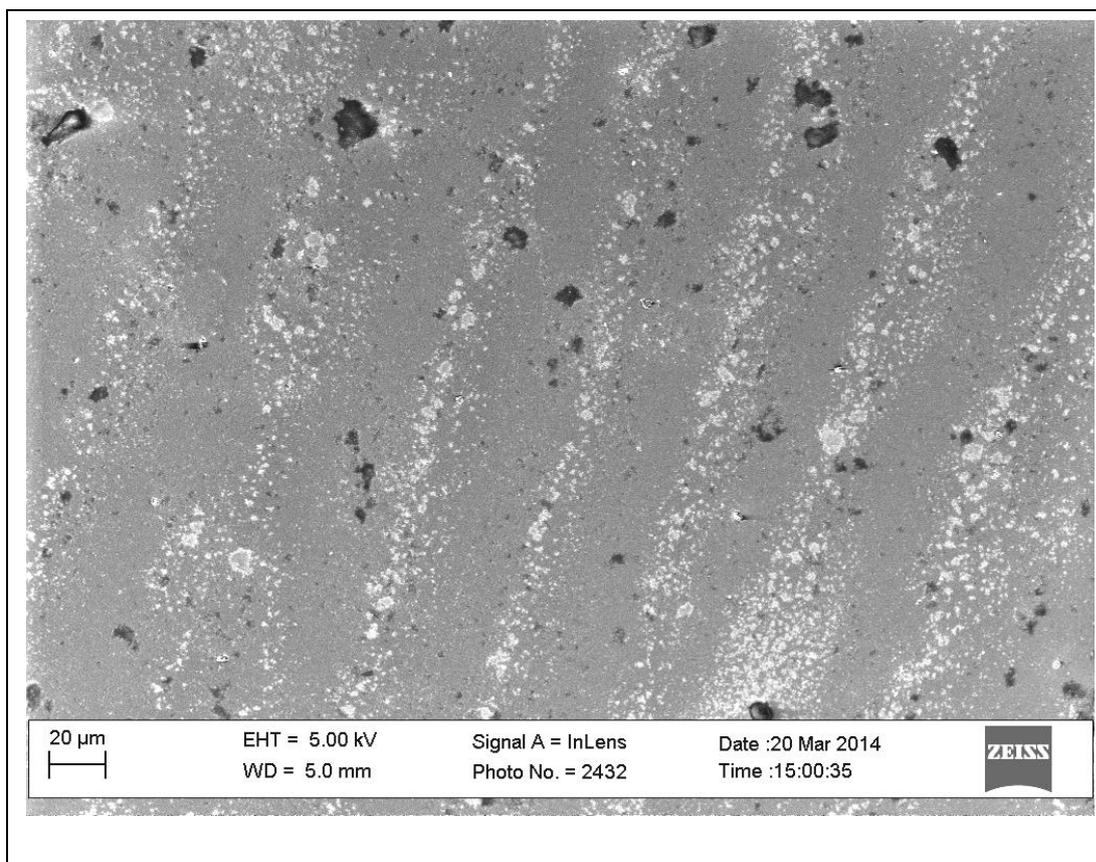
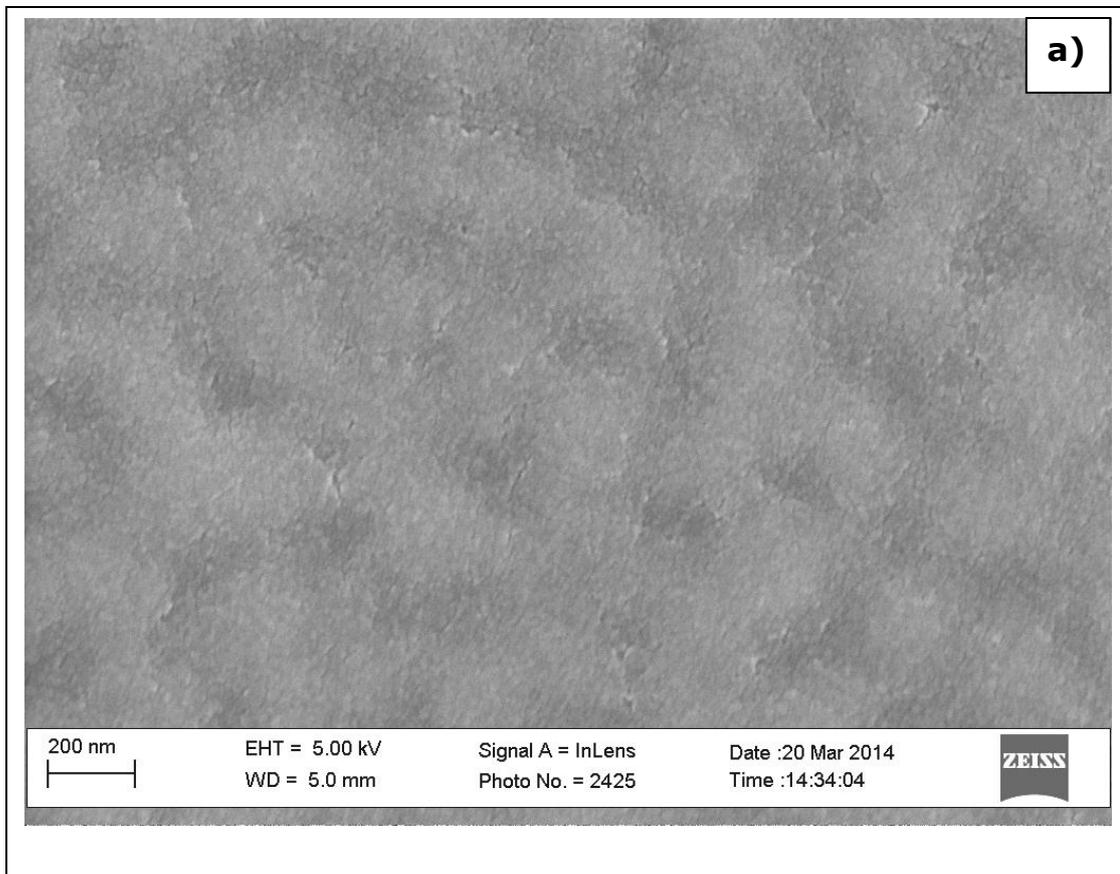


Figura 5.4: Immagine al SEM di un campione di NTO contenente il 10% di Niobio. In articolare si notano le striature caratteristiche della tecnica di deposizione allo *spin coating*.

Tuttavia l'omogeneità del film non risulta compromessa. Variando le percentuali di Niobio non si notano grosse differenze nella morfologia. In figura **Figura 5.5** vengono proposte due immagini rispettivamente per un campione contenente il 5% di Niobio (**Figura 5.5-a**) ed uno contenente il 10% (**Figura 5.5-b**), non si notano effettivamente grosse differenze nella morfologia.

I film ottenuti con la tecnica colloidale risultano di spessore modesto come ipotizzato precedentemente.



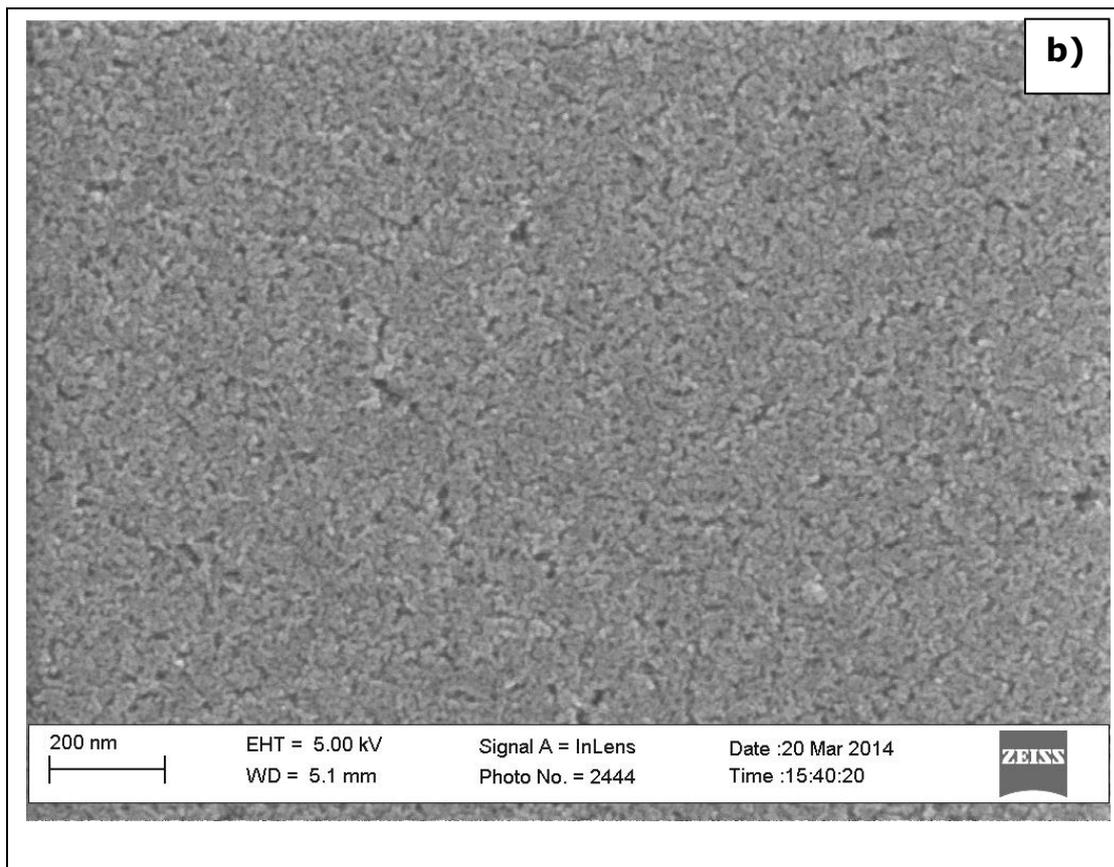


Figura 5.5: Immagini al SEM di due differenti campioni di NTO contenete due differenti percentuali di Niobio. In a) NTO contenete 5% Niobio. in b) NTO contenente 10% Niobio.

L'analisi **EDX** ha confermato l'effettiva presenza di Niobio nel film. La percentuale di Niobio stimata tramite la tecnica **EDX** per un campione contenete il 10% di Niobio nominale in sintesi è del 16%. Leggermente superiore al valore nominale ma giustificabile se si sommano eventuali errori di analisi **EDX** e di pesata.

5.3 Caratterizzazione Ottica

5.3.1 Assorbimento Ottico UV-Vis-NIR

In riferimento ai dati **XRD**, la mancanza di picchi non attribuibili alla fase cristallina dell'Anatasio ci porterebbe a concludere che l'atomo di Titanio (4+) si stato sostituito dall'atomo di Niobio (5+).

Per essere sicuri dell'effettivo *doping* delle *nanoparticles*, si sono quindi condotte una serie di misurazioni degli spettri di assorbimento dei differenti campioni contenete differenti percentuali di Niobio, per andare a valutare l'assorbimento nel vicino *IR*, che nel caso di *doping* riuscito, dovrebbe essere caratterizzato da un plasmonone dovuto agli elettroni di conduzione.

I campioni usati in questa fase di ricerca sono stati depositati per *spin coating* in substrati di quarzo. Si è adoperata tale scelta poiché il quarzo presenta una finestra di trasparenza ottica nelle lunghezze d'onda di nostro interesse ed inoltre è in grado di resistere alle temperature di trattamento utilizzate. Il substrato subisce un ciclo di pulizia affinché vengano rimossi possibili residui di lavorazione o contaminati. Successivamente si ha una fase di preparazione della superficie, come già descritto nel paragrafo sopra dedicato, affinché essa risulti il più possibile compatibile con il solvente nel quale le nano particelle vengono disperse.

I campioni deposti tramite *spin coating* vengono quindi analizzati con uno spettrofotometro con uno spettro che spazia dalle lunghezze d'onda del Ultravioletto (250 nm) fino alle lunghezze d'onda del vicino *IR* (2500 nm). È utile analizzare uno spettro così ampio per poter registrare contemporaneamente due caratteristiche del **NTO**: l'elevata trasparenza nel campo del visibile, tipica del biossido di Titanio, e l'assorbimento per lunghezze d'onda tipiche del *N-IR* dato dal drogaggio con il Niobio.

E' questa, quindi, una possibile verifica della reale sostituzione di un atomo di Titanio da parte dell'atomo di Niobio.

Dai dati raccolti si è visto come tale plasmone nel *N-IR* aumenta all'aumentare della quantità di Niobio introdotto in sintesi. Come riportato in **Figura 5.6** si vede come esso risulti quindi direttamente collegato alla percentuale di drogante.

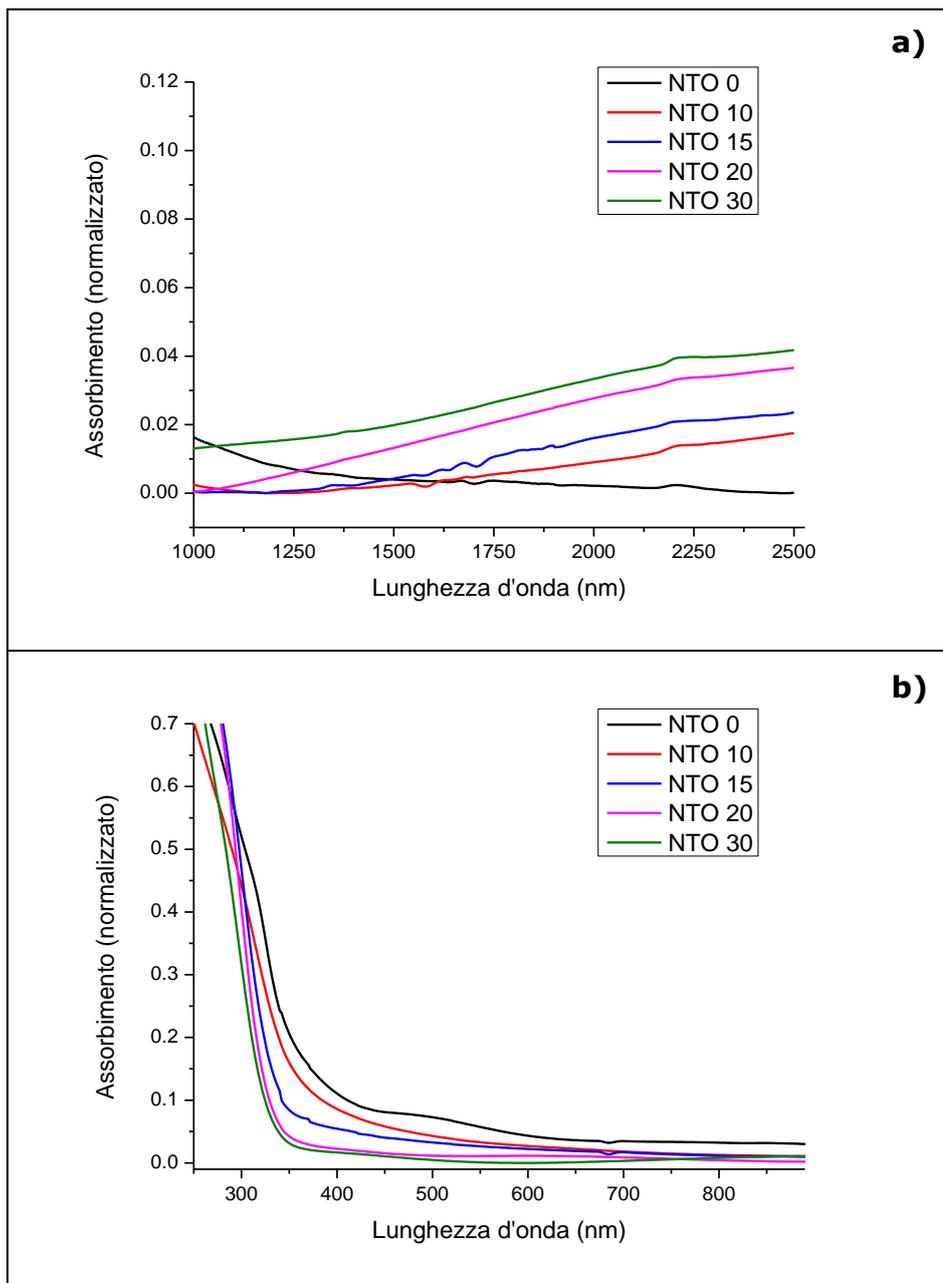


Figura 5.6: Spettri di assorbimento in a) per $\lambda = 900\text{-}2500$ nm in b) per $\lambda = 300\text{-}900$ nm ottenuti per differenti formulazioni di NTO al crescere del drogaggio.

In **Figura 5.6** viene riportato (in nero) anche lo spettro d'assorbimento per il campione ottenuto dalla sintesi condotta senza l'aggiunta di drogante (**NTO 0**); è evidente come per le lunghezze d'onda del *N-IR* non si ha alcun fenomeno di assorbimento per tale formulazione.

Confrontando questo risultato con gli altri spettri ottenuti per percentuali crescenti di Niobio, si vede come tale plasmone aumenti all'aumentare della quantità di Niobio introdotta.

Per le lunghezze d'onda del visibile (**Figura 5.6-b**) si vede come tutte le formulazioni presentino una elevata trasparenza. Risulta fondamentale specificare come, tuttavia, il differente comportamento esibito nel campo del visibile, non è imputabile a fenomeni indotti dalla differente percentuale di Niobio ma da fattori intrinseci ai processi di sintesi (differente grandezza delle particelle, che possono dare *scattering* nel visibile; residui organici e cappanti rimasti ancorati alle *nanoparticles*) e di deposizione (difetti del film e effetti ottici come interferenze dovute allo spessore dei film).

Si notano due principali effetti.

Il primo, evidente degli spettri di **NTO 30** ed **NTO 20**, consiste in piccoli picchi di assorbimento i quali si susseguono ampliandosi; essi sono detti frange di interferenza e sono causate dallo spessore del film il quale interferisce con la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

In secondo luogo si nota, per le differenti sintesi, un assorbimento più o meno elevato nel campo del visibile; esso è dato dalla presenza di componenti organici di sintesi rimasti dopo i cicli di lavaggio. Come già specificato nel paragrafo dedicato, i cicli di lavaggio post sintesi risultano una fase delicata del processo e non sempre è possibile ottenere una rimozione completa di tutti i cappanti di sintesi; essi verranno poi rimossi con dei trattamenti termici specifici.

5.3.2 Trasmittanza

Gli spettri prima analizzati sono stati ottenuti misurando l'assorbimento del film sottile di **NTO**.

Per meglio valorizzare l'elevata trasparenza di tale film viene riportato in **Figura 5.7** lo spettro eseguito, sempre utilizzando uno spettrofotometro con $\lambda=200-2500$ nm, misurando la trasparenza ovvero la radiazione passante attraverso il film sottile depositato la quale, quindi, non viene assorbita.

Tale risultato è del tutto paragonabile agli spettri ottenuti con film sottili di sola Titania. Si vede inoltre come per le lunghezze d'onda del **N-IR** si ha una differente trasparenza dato dal drogaggio con il Niobio. Le radiazioni **N-IR** sono in parte assorbite dal film e non risultano passanti, questa potrà essere una caratteristica di interesse per i film di **NTO**.

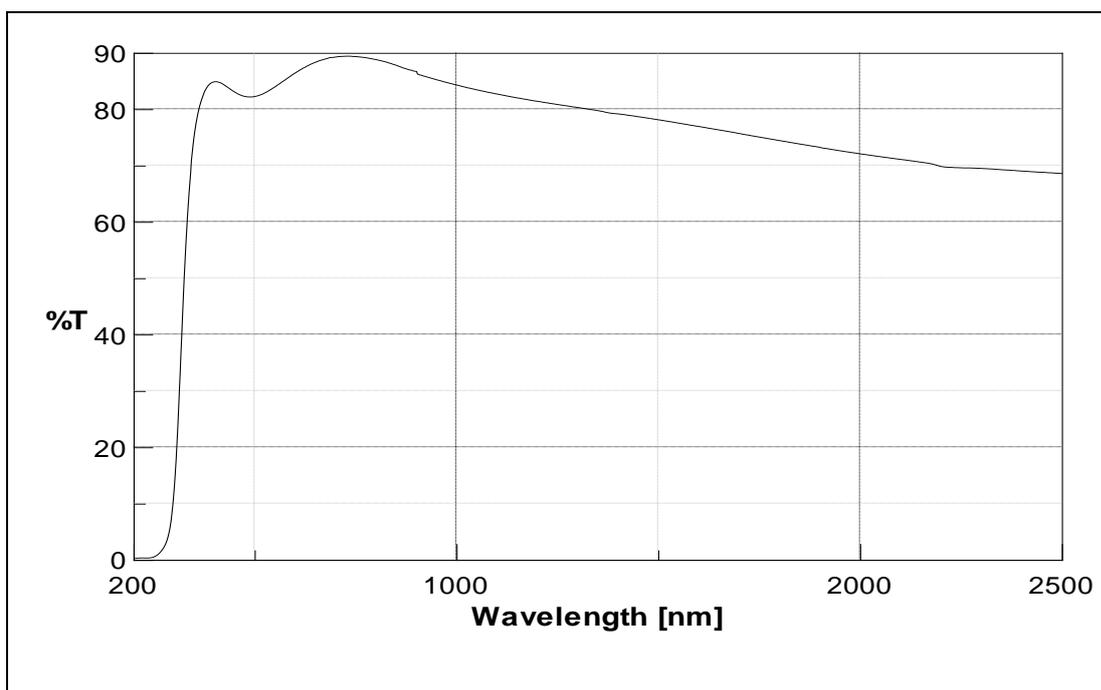


Figura 5.7: Spettro di assorbimento di un film sottile di NTO drogato al 20% depositato su substrato di quarzo.

5.3.3 Band Gap

La valutazione del band gap viene fatta prendendo come riferimento il metodo proposto da Kavan et al. In *Quantum size effect in nanocrystalline semiconducting Titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titaniumtrichloride*. (2)

Il band gap dell'Anatasio in *bulk* si può considerare 3.18 eV; nel nostro caso, essendo nanoparticelle, si ha un effetto di confinamento quantico tale per cui ci si aspetta un valore di band gap superiore rispetto all'Anatasio massivo.

L'NTO è un semiconduttore ed, anche se di dimensioni nanometriche, presenta aspetti tipici di un semiconduttore massivo, dove per **conduttore massivo s'intende un conduttore di dimensioni non-nanometriche**. Un semiconduttore massivo è caratterizzato da una banda di valenza ed una banda di conduzione separata da un **energie gap** dell'ordine di qualche elettronvolt. Un elettrone situato nella banda di valenza, fornendogli l'energia necessaria, può superare la barriera energetica e passare alla banda di conduzione; l'energia può essere fornita sottoforma di calore, radiazione o tensione. Quando un elettrone passa nella banda di conduzione si ha la formazione di una coppia elettrone-lacuna; l'elettrone, successivamente, perde l'energia assorbita emettendo una radiazione e ritorna nella banda di valenza ricombinandosi con la lacuna. La separazione dell'elettrone e lacuna è chiamata **Exciton Bhor Radius** e cambia da semiconduttore a **semiconduttore**. Per i semiconduttori massivi l'**Exciton Bhor Radius** è inferiore dei cristalli che lo compongono, nei materiali nanostrutturati, a causa delle loro dimensioni, l'**Exciton Bhor Radius** risulta paragonabile **alla dimensione dei cristalli stessi**. L'energia degli elettroni nelle bande non risulta più continua ma discreta, quantizzata in livelli: tale confinamento è detto "**quantum confinement**"; ciò significa che i livelli sono separati da una piccola e finita quantità di energia.

Il confinamento quantico è responsabile del particolare comportamento delle nanoparticelle. L'**energie gap** risulta maggiore rispetto al

semiconduttore massivo; spostandoci a dimensioni nanometriche anche l'aggiunta di pochi atomi porta una variazione del valore del *band gap*, controllando la dimensione dei nanoparticelle è possibile controllare il *band gap*. Maggiore sarà la dimensione della particella più il valore di *band gap* sarà vicino al valore del *band gap* caratteristico del semiconduttore massivo.

Viene riportato in **Figura 5.9** la valutazione del *band gap* per tre differenti sintesi. Prendendo il valore di *band gap* pari a 3.18 eV per l'Anatasio si vede come esso risulti superiore a causa del confinamento quantico come prima spiegato.

Si nota inoltre come all'aumentare del drogaggio il *band gap* risulti maggiore. Questo andamento non può essere spiegato come effetto di un confinamento quantico poiché le nano particelle ottenute presentano dimensioni molto simili. L'aumento del valore del *band gap* all'aumentare della percentuale di Niobio è data dal effetto *Burstein-Moss*. (**Figura 5.8**)

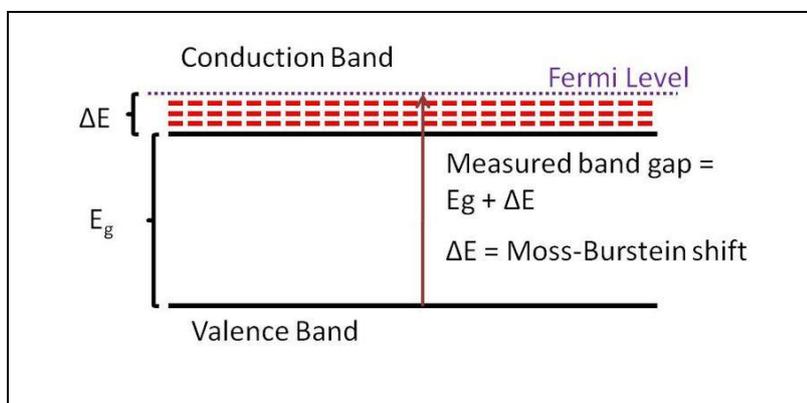


Figura 5.8: Schematizzazione dell'effetto Burstein-Moss tipico di semiconduttori con drogaggio degenere.

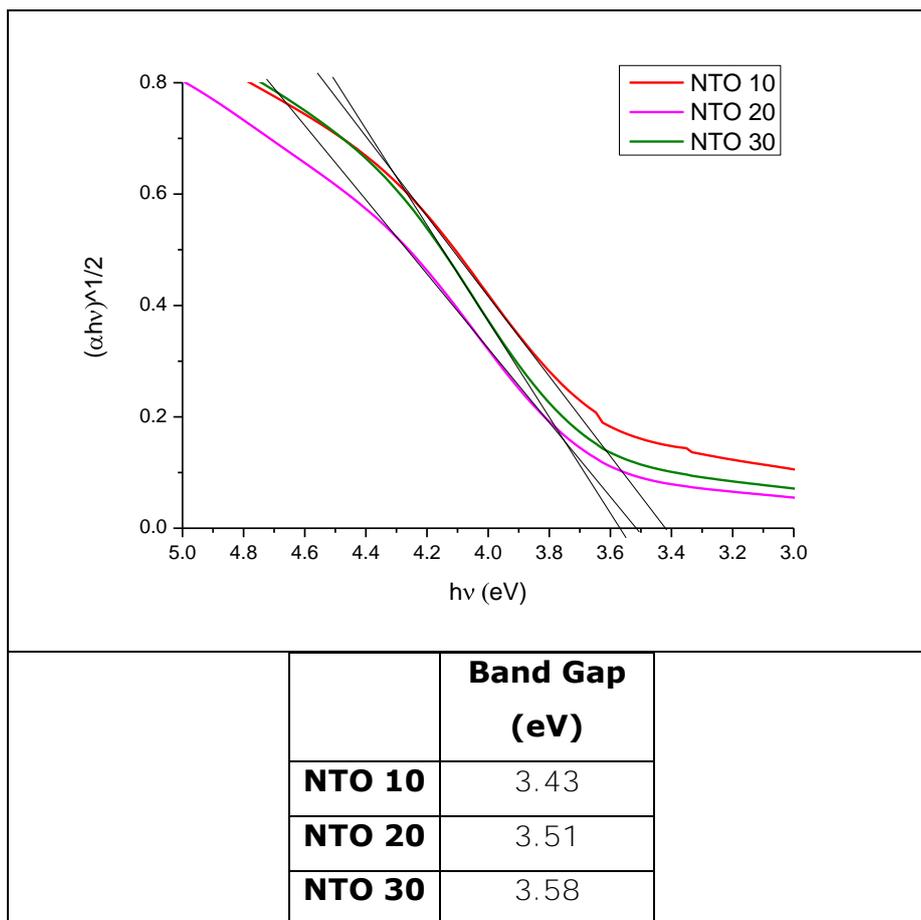


Figura 5.9: Valutazione grafica del Band-Gap per tre differenti sintesi NTO variando la percentuale di drogante.

5.4 Trattamenti termici

5.4.1 Termogravimetria (TGA-DTA)

La caratterizzazione fino ad ora è stata su film sottili privi di un qualsiasi trattamento termico atto alla densificazione e stabilizzazione del film. Risulta opportuno mettere appunto un metodo per ottenere film stabili e densi.

Come precedentemente accennato, inoltre, le nanoparticelle, seppur abbiano subito un ciclo di lavaggi, presentano ancora cappanti residui **dall'ambiente di sintesi e quindi risulta necessario** eliminarli. La mancata eliminazione di eventuali residui della sintesi compromette la trasparenza del film (come prima registrato negli spettri di assorbimento) ed interferisce con le proprietà elettriche del film.

Il solvente utilizzato per disperdere le nano particelle e quindi ottenere una soluzione omogenea è stato scelto sia per il suo basso punto di ebollizione sia per la sua elevata bagnabilità con il substrato.

Si è scelto di utilizzare l'**ottano**, infatti esso ha una temperatura di ebollizione di 125°C. Si è constatato come la permanenza di 10 minuti su di un **hot plate a 100°C porti all'evaporazione della maggior parte del** solvente ma non la completa rimozione.

Alla luce di queste considerazioni è stato necessario la messa a punto di un trattamento termico il quale potesse portare alla densificazione ed eliminazione di eventuali residui organici di sintesi. Si pone in primis il problema della temperatura alla quale effettuare il trattamento termico; a tale scopo si è effettuata una **DTA-TGA** in aria partendo dalla temperatura ambiente fino ai 800°C per valutare a quale temperatura si ha la completa rimozione della componente organica.

Dalla **DTA-TGA (Figura 5.10)** si può evincere che, per temperature prossime ai 400°C, **c'è una sostanziale perdita di peso del campione** attribuibile alla degradazione della parte organica ancora presente. La

perdita in peso misurata, quasi il 50 % del peso totale, inizia per temperature inferiori dei 400°C e si protrae fino quasi a 500°C. **C'è da sottolineare** come tale prova sia stata condotta aumentando la temperatura di 5 gradi al minuto in aria.

Si è quindi deciso di trattare i campioni in un forno statico in aria ad una temperatura di 500 °C per 60 minuti. In letteratura, come già discusso precedentemente, sono presenti numerosi articolo riconducibili alla trasformazione di fase Anatasio-Rutilo. Per le nanoparticelle la temperatura critica di trasformazione risulta inferiore a quella del **materiale massivo. E' stata quindi prestata attenzione** alla scelta del tempo ed della temperatura di trattamento termico affinché non si possa indurre un cambiamento di fase.

Un cambiamento di fase, e quindi alla formazione di Rutilo, potrebbe **portare l'espulsione del Niobio dal reticolo cristallino dell'ossido perdendo quindi l'effetto del drogaggio. Il Rutilo inoltre** non presenta buone capacità fotocatalitiche.

In ultima analisi una permanenza ad alte temperature per lunghi periodi del campione, **porta all'ingrossamento** delle particelle perdendo quelle caratteristiche tipiche delle particelle di dimensioni nanometriche.

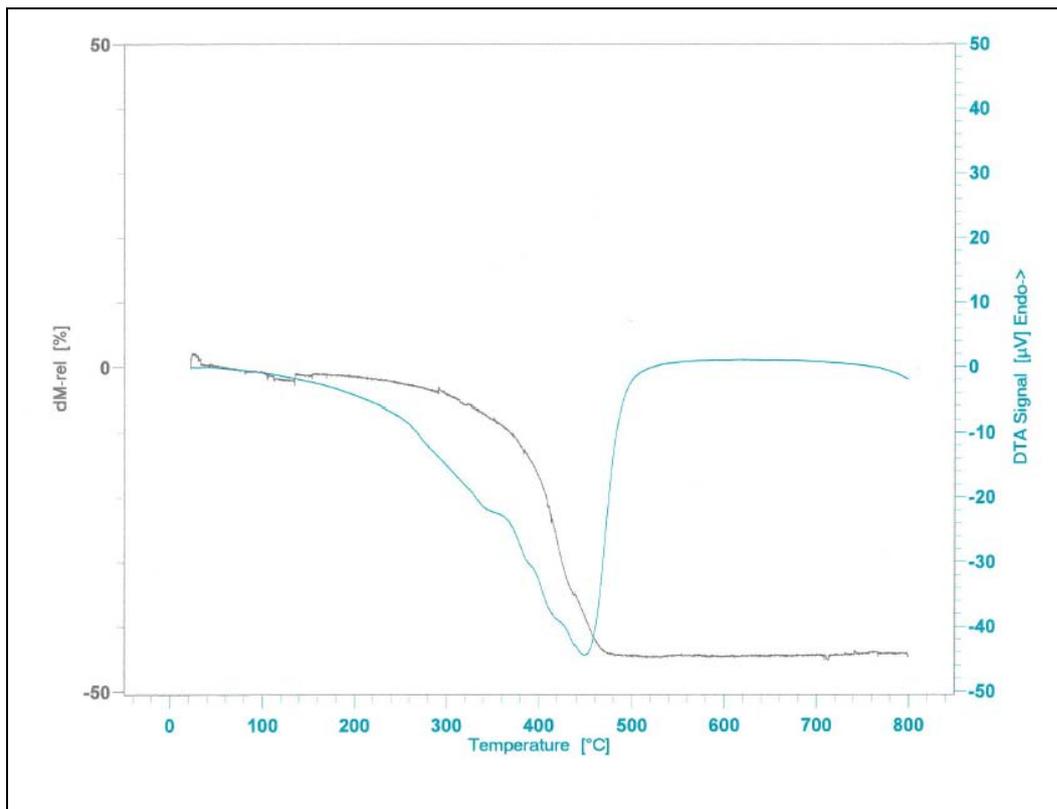


Figura 5.10: TGA-DTA di un campione di NTO eseguita in aria da temperatura ambiente fino ad 800°C.

5.4.2 Trattamenti termici in Aria

Il trattamento termico per questa sintesi è risultato discriminante per il mantenimento delle caratteristiche ottiche ed elettriche dell' **NTO**. Con il trattamento in aria a 500°C si sono ottenuti campioni con buona trasparenza nel campo del visibile e stabili fisicamente.

Il plasmon caratteristico misurato nel **N-IR** prima del trattamento termico alla fine del medesimo trattamento è scomparso ed il campione esibisce uno spettro di assorbimento tipico della Titania in assenza del Niobio.

Si è cercato di investigare il perché di tale comportamento e si sono condotte prove a temperature differenti per verificare se il fenomeno potesse dipendere dalla componente organica non eliminata. Aumentando la temperatura ma lasciando inalterato il tempo di

trattamento termico (60 min) si può facilitare la completa rimozione di eventuali residui organici.

Come riportato nei grafici scelti come esempio (**Figura 5.11**) non si nota un sostanziale cambiamento negli spetti. I campioni di NTO che esibivano un plasmone nel *N-IR* alla fine del trattamento termico in aria risultavano perdere tale caratteristica.

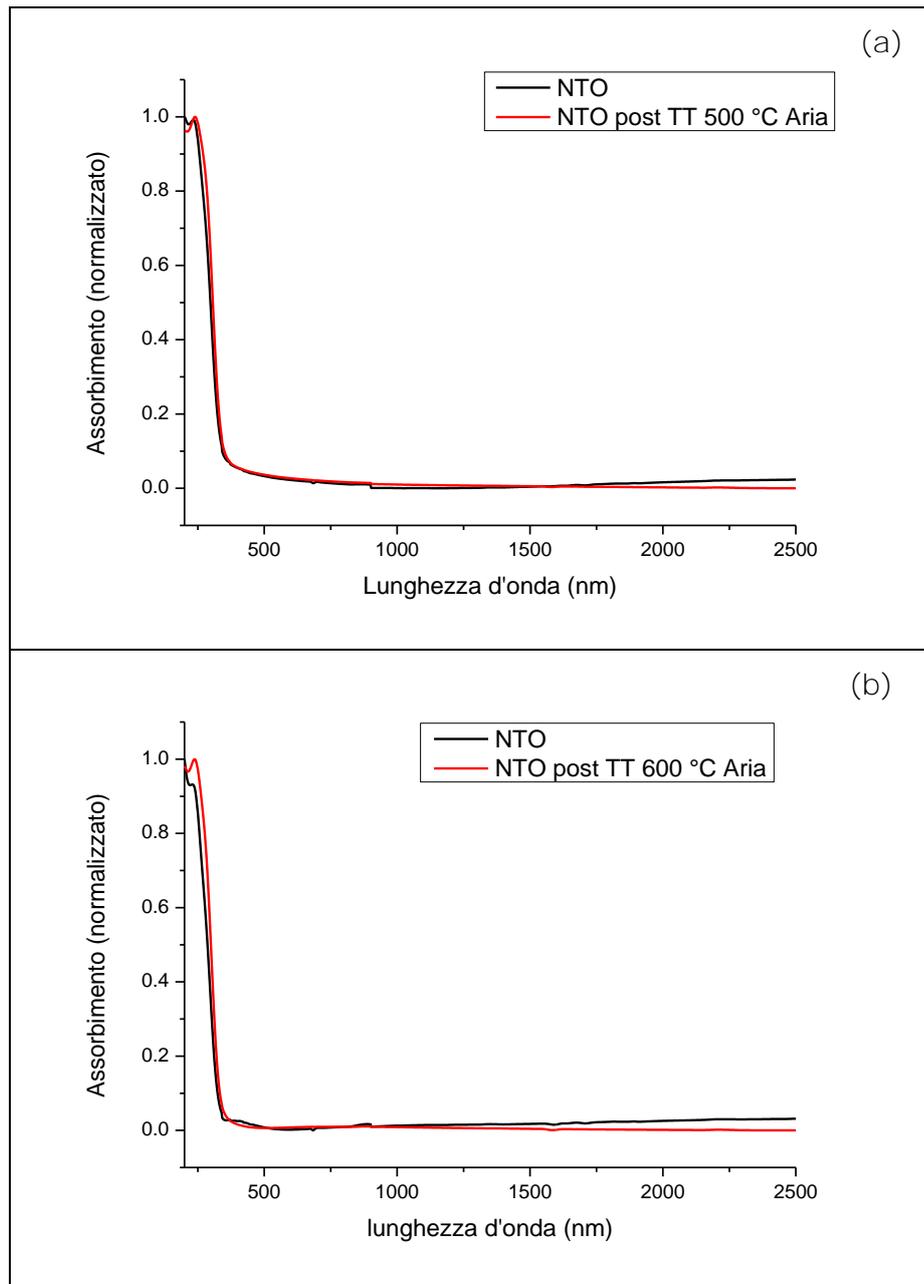


Figura 5.11: Spettri di assorbimento di campioni di NTO depositati su quarzo trattati a differenti temperature in forno statico in aria. Rispettivamente a 500°C (a) ed 600°C in (b).

Nel grafico (c) in **Figura 5.11** si nota come nel campo del visibile siano presenti delle frange di interferenza le quali spariscono una volta trattato termicamente il campione. Questo poiché il film, dopo il trattamento termico, è risultato maggiormente denso e compatto non interferendo più con **la lunghezza d'onda della luce incidente**.

Come suggerito in *Nb-Doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption* (8), e come già riscontrato nella nostra attività di ricerca, il plasmone misurato nelle lunghezze **d'onda del N-IR** è strettamente correlato con la percentuale di Niobio introdotta e quindi con la conseguente presenza di elettroni liberi dati dalla sostituzione del **Titanio (4+) con il Niobio (5+)**. L'effetto di conduzione dei film sottili di **NTO** risulta annullato dal trattamento termico in aria. Questo risulta un **limite ed un problema nell'utilizzo del NTO** poiché perde una sua caratteristica fondamentale.

In letteratura sono presenti attività di ricerca le quali si pongono come **obiettivo l'aumento di conduttività** di film sottili. La conduttività risulta strettamente correlata alla presenza di vacanze di ossigeno della struttura del film. Una possibile tecnica per aumentare il numero di vacanze è quella di far avvenire il trattamento termico del campione in ultra vuoto predisponendo cicli termici a gradi di vuoto differenti. Nel nostro studio si è scelta una strada differente, si sono effettuati differenti trattamenti termici in atmosfere le quali limitassero la possibile ossidazione del film. Si è adoperata tale scelta per la facilità del metodo in riferimento ad una possibile industrializzazione del processo. Inoltre un trattamento in atmosfera controllata è possibile anche per pezzi di medie grandi dimensioni.

5.4.3 Trattamenti termini in Argon

Una atmosfera inerte, **utilizzando come gas l'Argon**, potrebbe portare alla formazione di film di **NTO** stabili, densi e mantenere inalterate le caratteristiche ottiche quali la trasparenza e il plasmone di assorbimento nel **N-IR**.

Si ripropone tuttavia la questione del tempo di trattamento e la temperatura di trattamento affinché la parte organica venga effettivamente eliminata. I dati raccolti con la **DTA-TGA** eseguita in aria **possono darci un'idea di massima ma le reazioni che hanno in una atmosfera inerte non sono di certo equiparabili ai dati ottenuti in aria.**

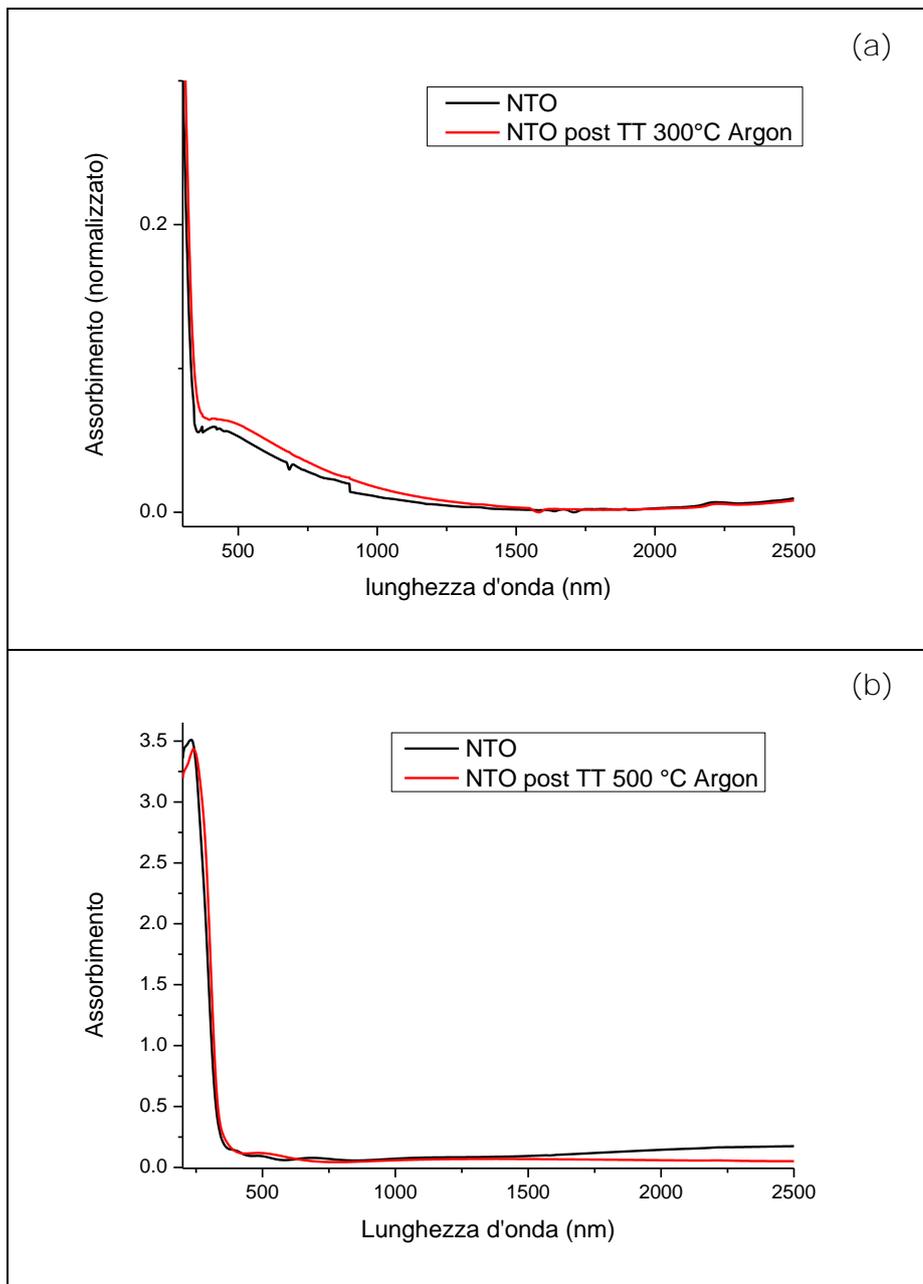
La temperatura quindi dovrà essere sufficientemente elevata da permettere la degradazione dei **residui organici**, **l'evaporazione del solvente**, la densificazione e stabilità del film; tuttavia non dovrà essere troppo elevata per non aver un ingrossamento delle particelle e dovrà mantenere inalterate le qualità ottiche quali la trasparenza ed il comportamento nel **N-IR**.

I trattamenti termici in atmosfere controllate sono stati eseguiti in un forno a tubo nel quale vengono fatti fluire i gas desiderati. I campioni sono disposti in navicelle di materiale refrattario e introdotti nel forno a tubo. Il gas viene fatto fluire e, una volta stabilizzata la portata, **viene lasciato per 30 minuti affinché l'atmosfera all'interno del forno a tubo risulti satura.** Viene quindi avviato il processo di riscaldamento ed una volta raggiunta la temperatura desiderata, il trattamento termico ha inizio e si conteggiano i 60 minuti. Il raffreddamento avviene sempre in atmosfera controllata ed i campioni vengono tolti dal forno a tubo e dal flusso di gas solo al raggiungimento di una temperatura tale da non compromettere le loro caratteristiche superficiali indotte con il trattamento termico.

Si sono eseguiti svariati trattamenti termici variando i parametri prima elencati; vengono riportati i dati significativi per quattro temperature critiche rispettivamente ad 300°C, 500°C, 600°C ed 800°C.

Come caratterizzazione si è scelto di effettuare la misurazione degli spettri di assorbimento prima e dopo il trattamento termico. Si è scelto questa tecnica per la velocità e facilità di misurazione; la trasparenza ed **il mantenimento del plasmone per le lunghezze d'onda del N-IR** sono da considerarsi caratteristiche fondamentali per la nostra attività di ricerca.

C'è da sottolineare come in questa fase i campioni non hanno subito alcun pretrattamento termico. Dopo aver depositato il film nel substrato, i campioni, sono stati a 100°C per 10 minuti in un hot plate per facilitare l'evaporazione del solvente e successivamente si è passati al trattamento termico nel forno a tubo.



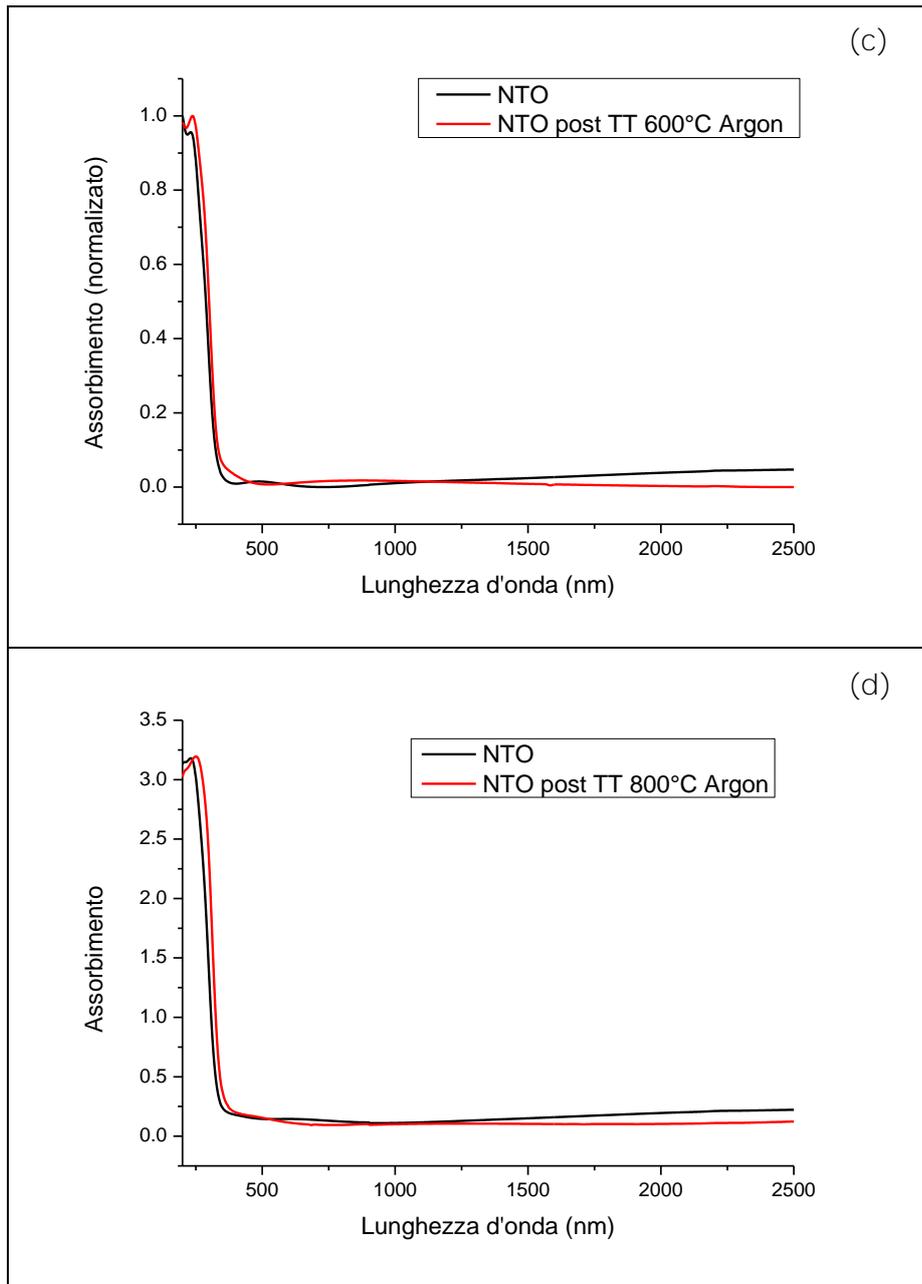


Figura 5.12: Spettri di assorbimento di campioni di NTO depositati su quarzo trattati a differenti temperature in forno a tubo in atmosfera inerte (in flusso di Argon). Rispettivamente a 300°C (a), 500°C in (b), 600°C (c) ed 800°C (d).

In **Figura 5.12-(a)** si vede lo spettro di assorbimento del campione prima e dopo il trattamento termico a 300°C. Lo spettro di assorbimento del campione prima del trattamento e dopo il trattamento non mostra **sostanziali differenze**. Per le lunghezze d'onda del visibile la situazione risulta invariata, il campione mostra un assorbimento dato dai possibili elementi cappanti utilizzati durante la reazione di sintesi i quali non sono stati del tutto eliminati con i cicli di lavaggio. Dopo il trattamento

termico risultano ancora presenti e questo ci porta a concludere che la temperatura di trattamento risulti insufficiente per far avvenire la degradazione della parte organica. Il film, infatti, dopo trattamento termico non risulta fisicamente stabile e denso.

Per le lunghezze d'onda del *N-IR* si vede come il plasmone risulti inalterato; tale risultato non è sintomo di buona riuscita del trattamento poiché il trattamento termico non è effettivamente avvenuto e quindi lo stato del film si può considerare sostanzialmente invariato prima e dopo il trattamento.

Si è quindi deciso di spostarsi a temperature maggiori. Gli spettri misurati per i campioni trattati a 500°C, 600°C ed 800°C mostrano un comportamento simile (**Figura 5.12-(b),-(c),-(d)**). Nella parte della radiazione visibile i campioni mostrano un basso assorbimento sia prima trattamento sia dopo trattamento. Per quanto riguarda il *N-IR* si vede come il plasmone presente prima del trattamento termico sia sparito dopo trattamento termico. Questo dato è stato riscontrato per tutti i campioni analizzati e ha sostanzialmente escluso un trattamento in atmosfera inerte come possibile soluzione. I film tuttavia sono risultati trasparenti e stabili a temperatura ambiente, il risultato trovato trattando i campioni in atmosfera di Argon è paragonabile ad un trattamento condotto in aria.

5.4.4 Trattamenti termici in Idrogeno

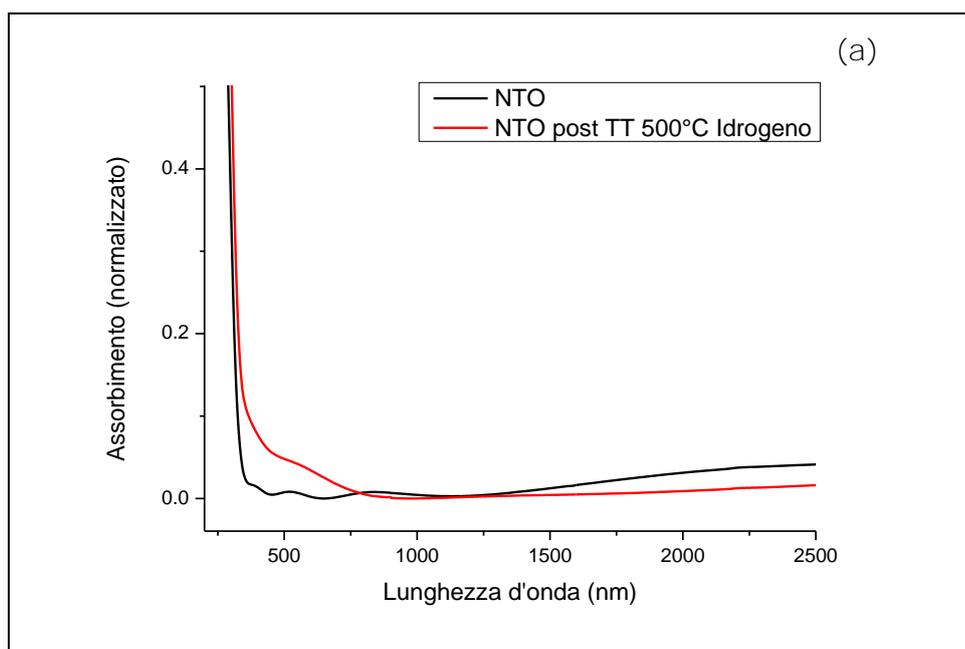
Si è quindi deciso di trattare i campioni in atmosfera riducente cercando nello stesso tempo di promuovere la formazione di vacanze di ossigeno e la degradazione della parte organica rimasta dopo la sintesi. Le modalità di trattamento termico sono le medesime adottate per le prove condotte in Argon.

C'è da sottolineare come in questa fase della nostra ricerca i campioni non hanno subito alcun trattamento termico. Dopo aver depositato il film nel substrato, i campioni, sono stati a 100°C per 10 minuti in un *hot*

plate per facilitare l'evaporazione del solvente e successivamente si è passati al trattamento termico nel forno a tubo.

Anche per quanto riguarda i trattamenti termici eseguiti in atmosfera riducente si è scelto come tecnica di caratterizzazione lo spettro di assorbimento per i motivi già elencati per le precedenti prove in atmosfera inerte e che qui tralascieremo.

Di seguito sono riportati gli spettri riassuntivi delle prove eseguite (**Figura 5.13**), le temperature di trattamento termico riportate sono rispettivamente a 500°C 600°C ed 800°C. Si è scelto di non effettuare prove a temperature inferiori dei 500°C; temperature inferiori non risultano sufficienti ad innescare i meccanismi di densificazione del film e degradazione della parte organica residua.



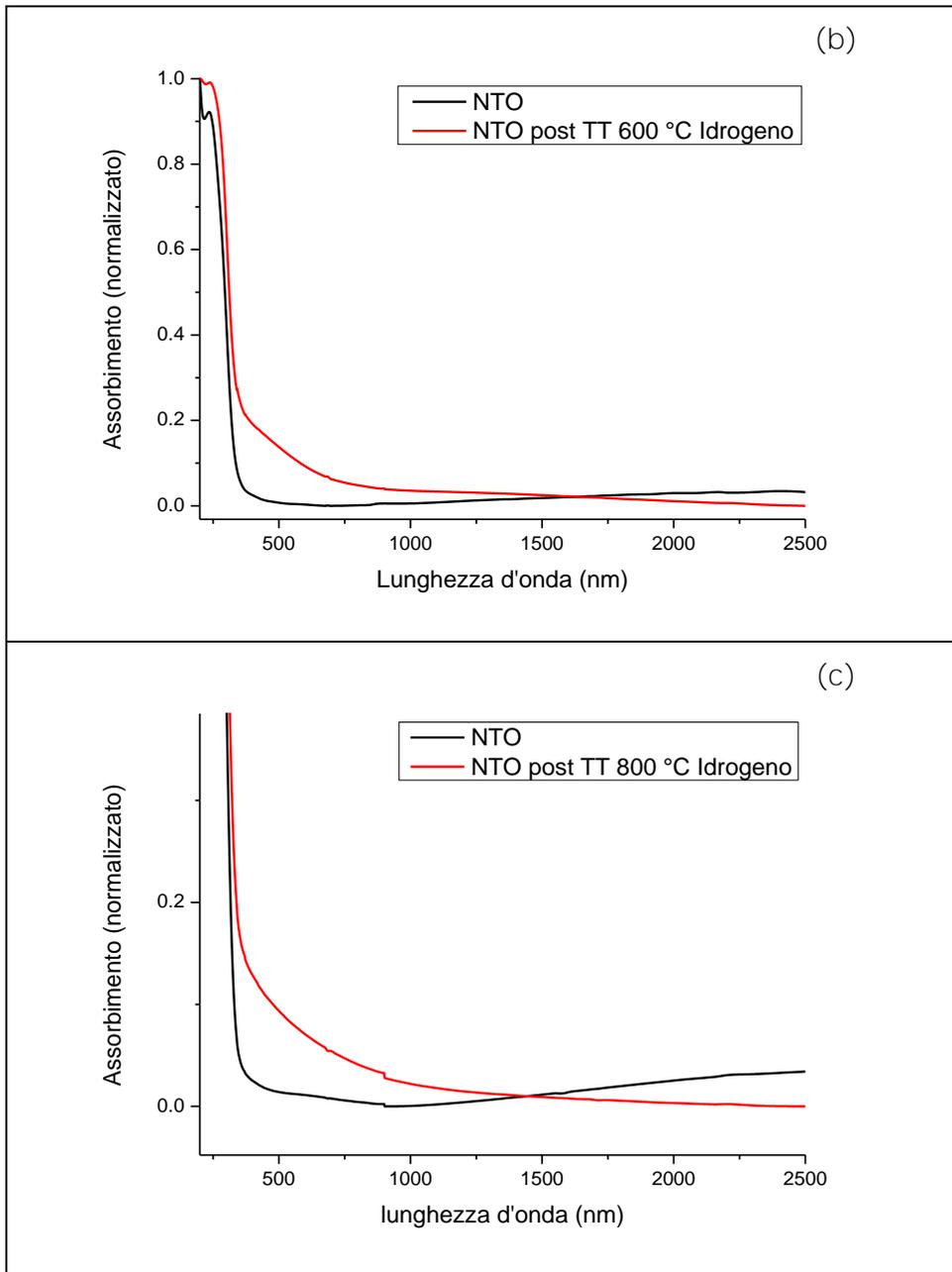


Figura 5.13: Spettri di assorbimento di campioni di NTO depositati su quarzo trattati a differenti temperature in forno a tubo in atmosfera riducente (flusso di Idrogeno). Rispettivamente a 500°C in (a), 600°C (b) ed 800°C (c).

Gli spettri di assorbimento mostrano andamenti abbastanza simili per le lunghezze d'onda del visibile. Si vede come dopo trattamento termico il campione assorba nel visibile. Questo effetto è visibile anche ad occhio nudo, infatti, il campione prima del trattamento termico in idrogeno risulta trasparente ma una volta eseguito il trattamento risulta annerito e perdendo la sua trasparenza.

Questo annerimento è causato dalla degradazione del materiale organico; se si riscalda il materiale in presenza di ossigeno avviene una combustione che genera calore e produce composti gassosi ossidati; effettuando invece lo stesso riscaldamento in condizioni di totale assenza di ossigeno, il materiale subisce la scissione dei legami chimici originari con formazione di molecole più semplici.

Si può vedere come per il campione trattato a 500°C (**Figura 5.13 (a)**) **nelle lunghezze d'onda del *N-IR*** ci sia un abbattimento sostanzioso del plasmone; tuttavia si registra un certo assorbimento anche se esso risulta notevolmente attenuato.

Tale fenomeno è scomparso per i campioni trattati a 600°C ed 800°C (**Figura 5.13-(b),-(c)**) i quali mostrano nel *N-IR* un comportamento del tutto simile a film sottili di nano particelle di sola Titania.

Una spiegazione a questa differente comportamento è stata data considerando i 500°C una temperatura non sufficientemente elevata da garantire la degradazione di tutta la parte organica residua. Il film quindi non sarebbe stato trattato termicamente ad una temperatura adeguata ed i processi di densificazione non sarebbero avvenuti uniformemente in tutto lo spessore del film. Ciò ha portato ad una parte superficiale del film, trattata la quale ha perso il suo caratteristico plasmone nel *N-IR*; la parte più interna del film a contatto con il substrato potrebbe non aver subito un trattamento termico completo ed **adeguato e quindi aver mantenuto il plasmone per le lunghezze d'onda del infrarosso**. Questa teoria dovrebbe esser approfondita con ulteriori prove di caratterizzazione.

Alla luce i questi dati il trattamento termico in idrogeno non ha portato i risultati sperati, il campione rimane annerito dopo il trattamento e **perde gran parte della sua assorbanza per le lunghezze d'onda dell'infrarosso dove dovrebbe mostrare un plasmone**.

Tuttavia si è voluto cercare una soluzione per l'alto assorbimento mostrato dai campioni dopo il trattamento in idrogeno nella regione del

visibile. Si sono effettuati differenti prove e quella che ha riscosso maggior successo è stato un post trattamento di degradazione effettuato con una lampada *UV*.

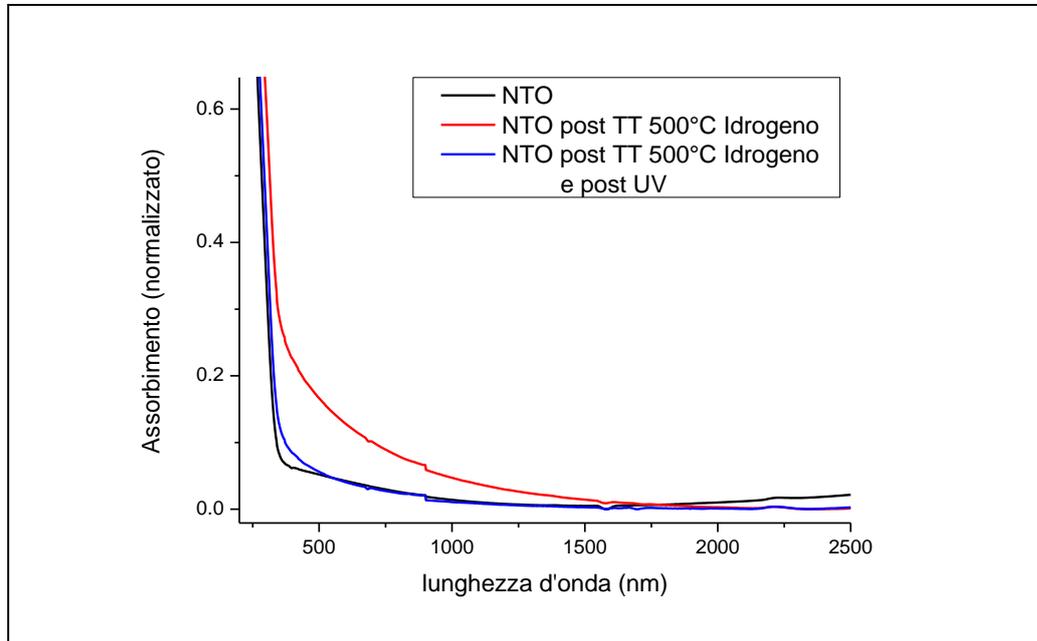


Figura 5.14: Spettri di assorbimento di un campione di NTO depositato su quarzo prima del trattamento termico, dopo il trattamento termico e dopo un trattamento di degradazione ai raggi UV.

Nel grafico in **Figura 5.14** viene riportato il campione in nero prima del trattamento termico ed in rosso lo stesso campione dopo il trattamento termico in idrogeno a 500°C. L'andamento è simile a quelli già proposti prima, nel campo del visibile si vede un aumento del assorbimento dato dall'annerirsi del campione. Nelle lunghezze d'onda del infrarosso si vede la perdita del plasmon. Tuttavia il campione dopo il trattamento termico in idrogeno è stato trattato con una lampada *UV*. Alla fine del trattamento il campione è risultato riacquistare la sua trasparenza tipica del film non trattato; tale dato è stato registrato anche dallo spettro di assorbimento proposto in blu il quale ricalca l'andamento dello spettro del film misurato prima del trattamento termico in idrogeno. Per quanto riguarda le lunghezze d'onda del infrarosso non si registra la presenza di alcun assorbimento anche dopo un trattamento *UV*.

In riferimento all'articolo *Nanocomposites of Titania and hybrid matrix with high refractive index* (10), un trattamento termico ad 800°C

potrebbe portare alla trasformazione di fase Anatasio-Rutilo. Si è quindi deciso di analizzare questo possibile fenomeno anche per i campioni utilizzati in questa attività di ricerca nelle condizioni di trattamento termico da noi utilizzate.

I campioni di **NTO** sono stati depositati in substrati di silicio tramite la tecnica di *drop casting* e, dopo una permanenza di 10 minuti su un *hot plate* a 100°C per far evaporare il solvente, si sono eseguite le prime misurazioni dei campioni tal quali senza un trattamento termico specifico.

Sono stati caratterizzati eseguendo un'analisi diffrattometrica ai raggi X utilizzando lo strumento Philips PW1710 e come sorgente la lampada a filamento di rame con CuK α (1.5406 Å) operante a 30kV e 40 mA. La misura ai raggi X viene effettuata con un angolo di incidenza (θ) pari a 3° poiché il film depositato per *drop casting* non presenta una superficie molto regolare. L'angolo di inizio e di fine sono rispettivamente 25° e 80°; la misura avviene per *step* di 0.1° acquisendo i dati per un tempo di 5 secondi.

Successivamente i campioni sono stati trattati a differenti temperature; il tempo di permanenza nel forno a tubo è stato sempre di 60 minuti per tutti i campioni. Di seguito viene riportato il caso di trattamento termico in idrogeno ad 850°C. Si è scelto di riportare solo questo risultato poiché nei altri casi si nota una limitata crescita della dimensione delle particelle. Nel diffrattogramma post trattamento termico riportato in **Figura 5.15** si nota la comparsa di un picco di limitate dimensioni per $2\theta = 27.5^\circ$. Tale picco è stato attribuito alla comparsa di una nuova fase cristallina allotropica della Titania quale il Rutilo.

Questa nuova fase è presente in percentuale molto limitata; è comunque da considerarsi una temperatura limite per i trattamenti in idrogeno sopra la quale, o per tempi maggiori di 60 minuti, si può avere una trasformazione della fase cristallina da Anatasio a Rutilo.

Le dimensioni stimate secondo la teoria di *Scherrer*, prendendo come riferimento il **picco posizionato a $2\theta=25.1^\circ$** , mostrano come ci sia un ingrossamento della grana cristallina passando da 7.15 nm prima del trattamento a 10 nm dopo 60 minuti di trattamento in idrogeno ad 850°C .

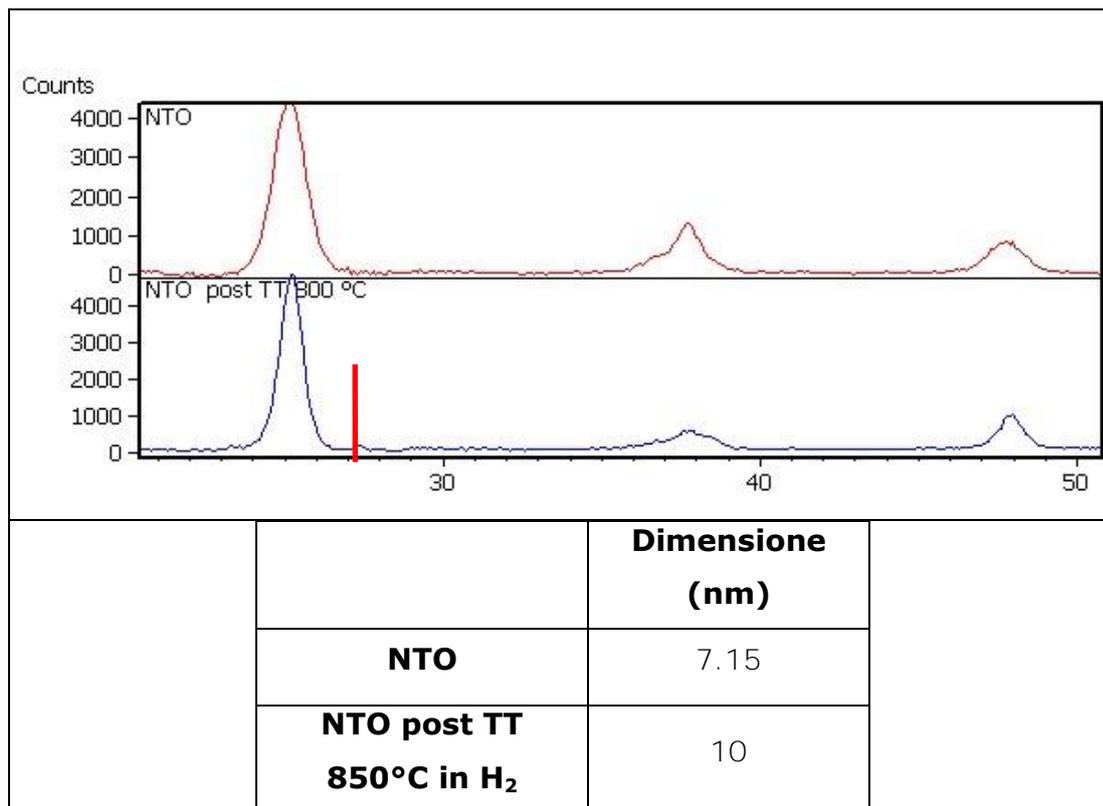


Figura 5.15: XRD di un campione di NTO dopo il trattamento termico in idrogeno per 60 minuti a 850°C . Valutazione della dimensione media dei cristalli secondo Scherrer in riferimento al picco di posizione $2\theta=25.1^\circ$.

5.5 Spettroscopia di fotoemissione (XPS)

Si sono effettuate delle misurazioni **XPS** di un campione di **NTO** contenente il 20% di Niobio.

La misurazione è stata effettuata su un campione non trattato termicamente effettuando successivamente un trattamento in alto grado di vuoto a 550°C monitorandone i cambiamenti.

La stessa misurazione è stata condotta su un campione trattato in forno a tubo in flusso di idrogeno con la metodologia standard seguita in questa attività di ricerca e precedentemente illustrata.

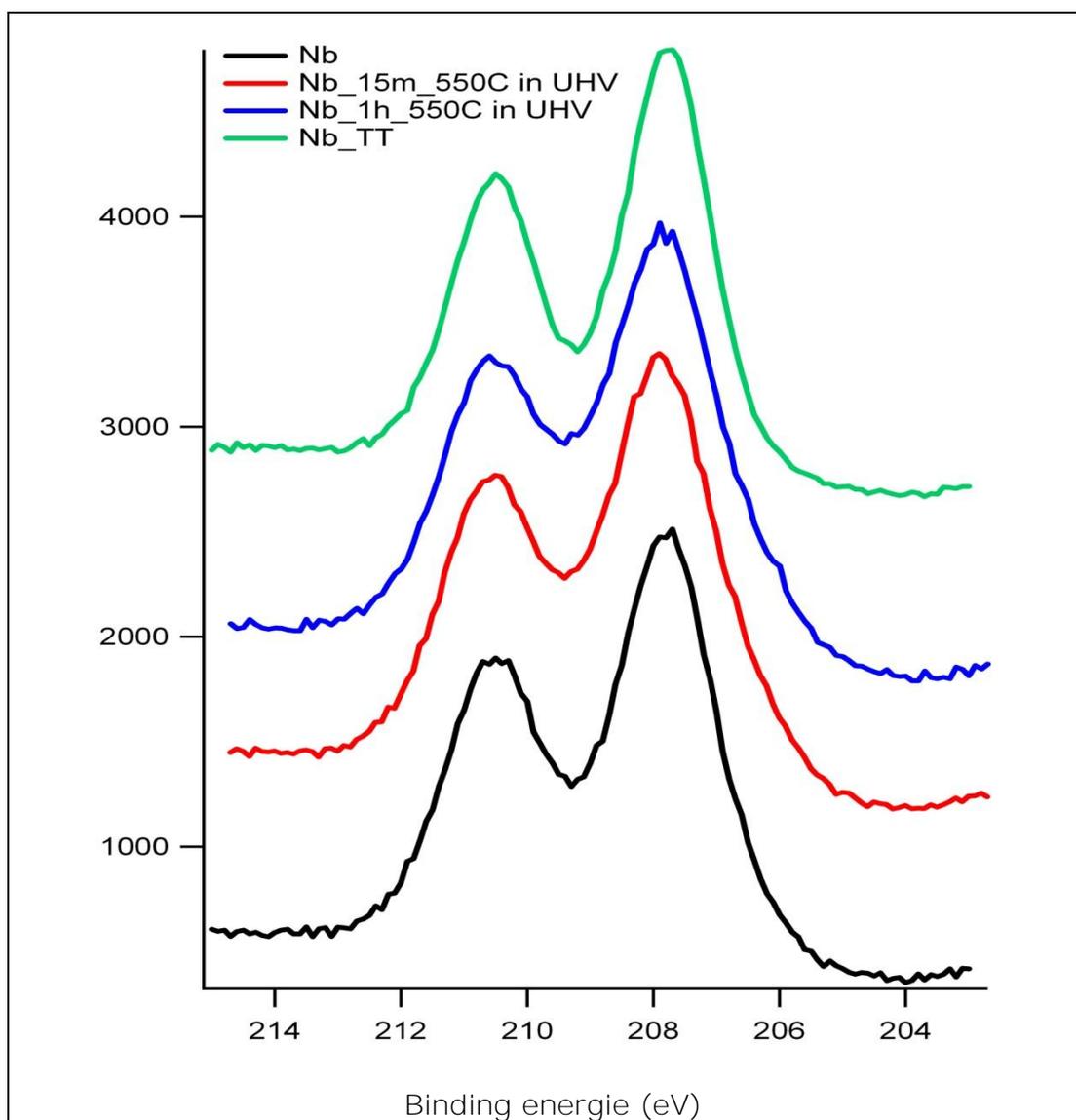


Figura 5.16: XPS relativo ad un campione di NTO senza trattamento termico (in nero), trattamento in forno a tubo in atmosfera di idrogeno (verde) e trattato a 550°C in una camera ad alto vuoto (rosso e blu). In particolare sono riportati i picchi caratteristici della Nb 3d.

In **Figura 5.16** viene riportata il picco **XPS** relativo al Niobio. Per una migliore interpretazione dei dati raccolti vengono riportate in **Figura 5.17**

le curve caratteristiche ingrandite per i campione non trattato (**Figura 5.17 -b**) e trattato nel forno a tubo (**Figura 5.17 -a**).

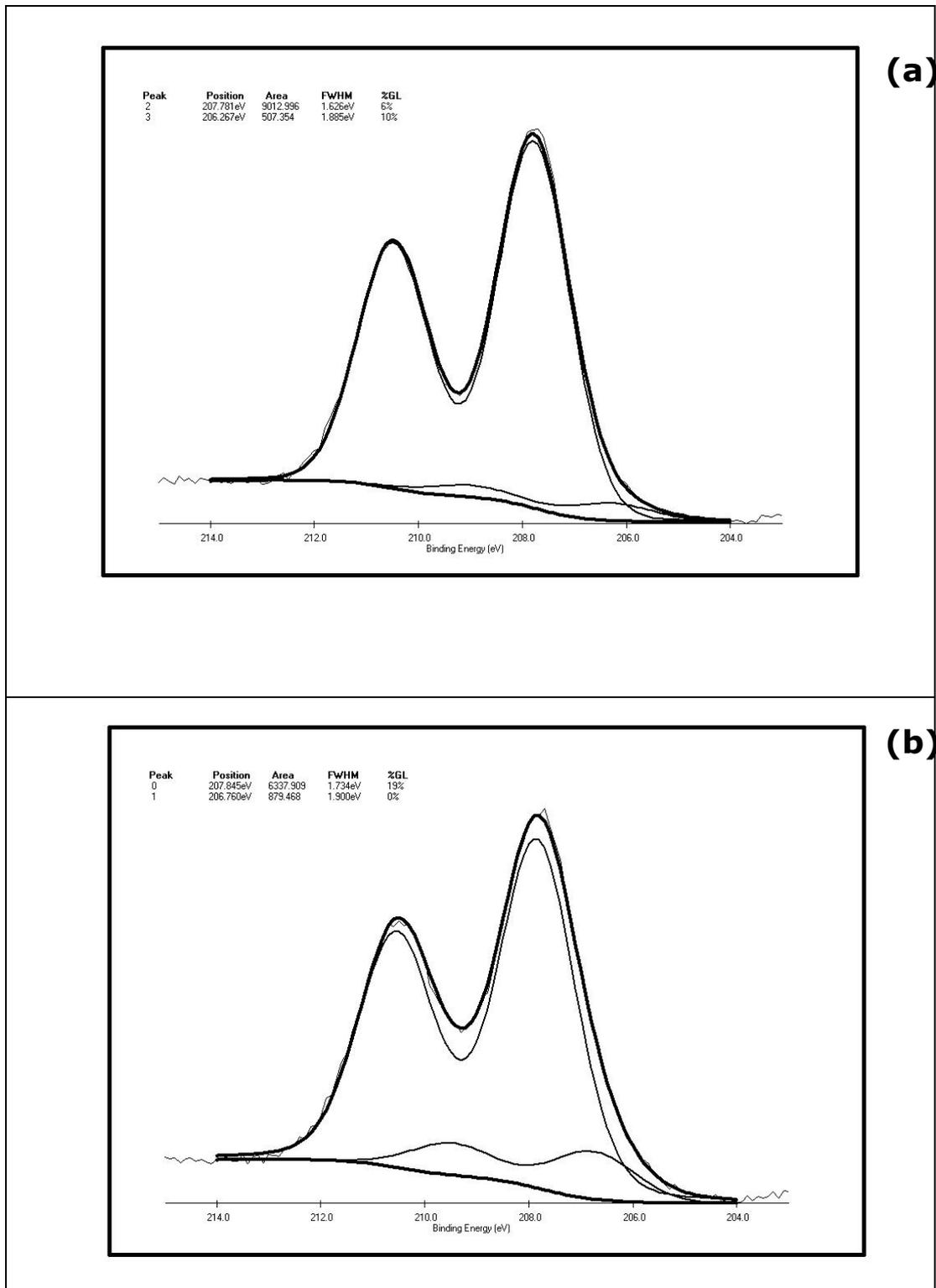


Figura 5.17: Particolare dei dati XPS rispettivamente per il campione non trattato (b) e trattato termicamente nel forno a tubo in atmosfera di idrogeno (a). Sono riportati i picchi caratteristici della Nb 3d.

I risultati ottenuti per il Niobio devono essere confrontati con i picchi alle energie tipiche del Titanio. Questo confronto ci permette di capire quale specie possa essere ossidata ed il tipo di ossido che probabilmente viene a formarsi durante un trattamento termico.

Vengono quindi riportati i picchi caratteristici del Titanio in **Figura 5.18**.

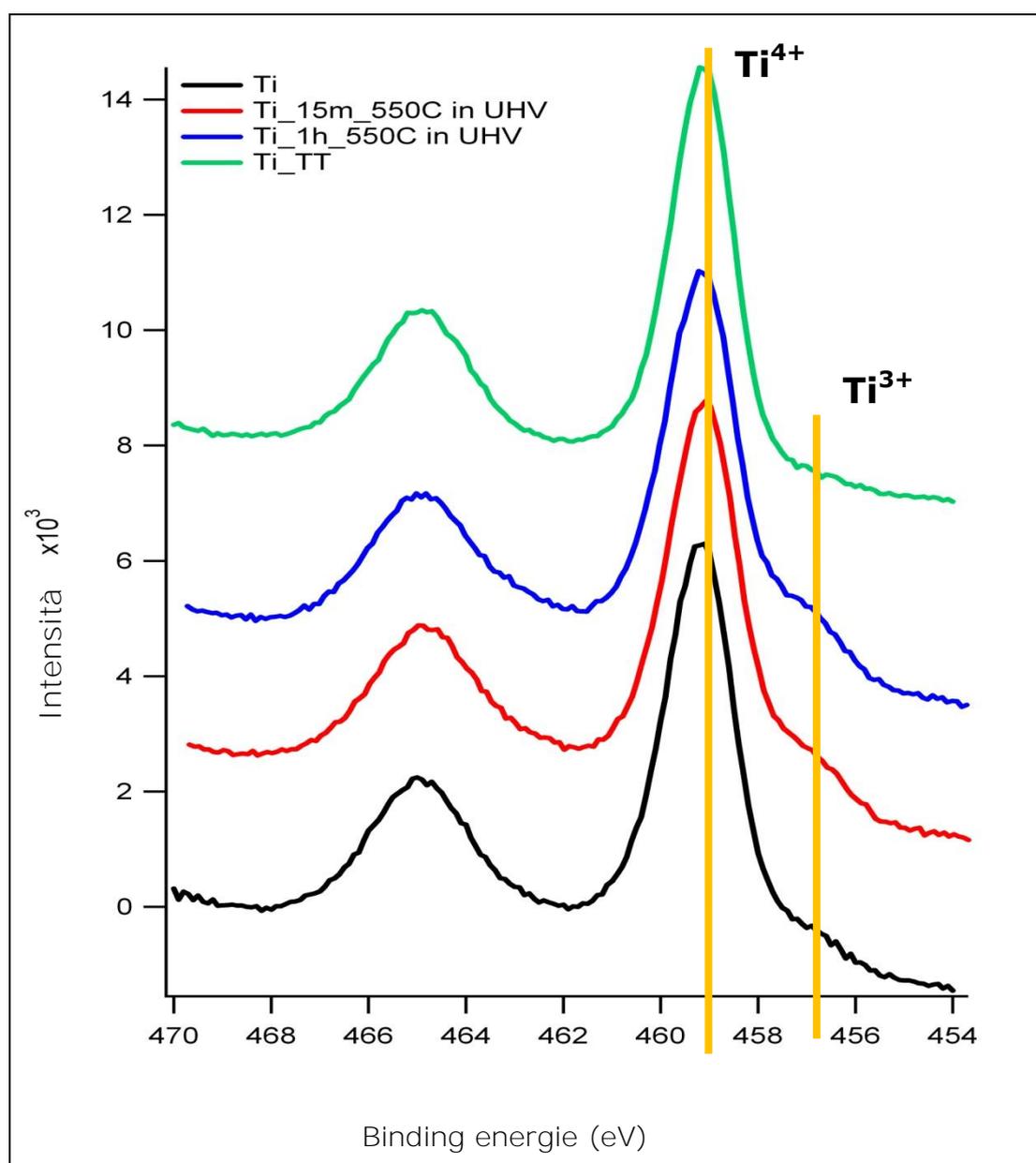


Figura 5.18: XPS relativo ad un campione di NTO senza trattamento termico (in nero), trattamento in forno a tubo in atmosfera di idrogeno (verde) e trattato a 550°C in una camera ad alto vuoto (rosso e blu). In particolare sono riportati i picchi caratteristici della Ti 2p.

Nel film iniziale non trattato termicamente ci sono importanti contributi di fase ridotta Ti^{3+} e Nb^{4+} . Questo è evidente sia nel grafico in riferimento del Titanio (**Figura 5.18**) sia nel grafico in riferimento del Niobio (**Figura 5.17-b**).

La presenza di Ti^{3+} in **Figura 5.18** è riferita alla presenza del picco segnati in giallo per *binding energie* di circa 457 eV.

La presenza di Nb^{4+} in **Figura 5.17-b** è, invece, riferita al picco posizionato ad energie di circa 207 eV. **Dall'analisi dei grafici in Figura 5.17** si nota tuttavia la presenza di Nb^{5+} .

La co-presenza di Ti^{3+} e Nb^{5+} nel campione non trattato termicamente fa pensare a doping sostituzionale del atomo di Niobio nei confronti del Titanio. **Tuttavia c'è anche la presenza di Nb^{4+}** , esso potrebbe essere presente sia come ossido che come dopante isoelettronico, in entrambi i casi la presenza del Nb^{4+} risulta inefficacie ai fini della nostra ricerca poiché perde la sua funzione di agente drogante. Il Nb^{4+} è comunque di configurazione elettronica d¹rispetto al Ti^{4+} il quale risulta d⁰.

Dopo riscaldamento si vede un forte abbattimento delle componenti **ridotte per l'annealing** effettuato nel forno a tubo in atmosfera di idrogeno. **L'annealing in UHV**, invece, porta sostanzialmente alla sola riduzione della Titania lasciando sostanzialmente inalterato lo stato ossidativo del Niobio (**Figura 5.17-a** e **Figura 5.18**).

Sembrerebbe quindi che globalmente il riscaldamento nel forno a tubo in atmosfera di idrogeno abbia comunque ossidato il film. Dal momento che non ci sono più i Ti^{3+} ma è rimasto Nb^{5+} si potrebbe pensare che il Niobio sia precipitato come ossido Nb_2O_5 separato da TiO_2 .

I dati presi in Banda di Valenza sono molto rumorosi e non vengono riportati, sembrerebbe esserci una banda appena sotto al livello di Fermi nel caso del campione prima del trattamento termico e comunque la Banda di Valenza sembra più larga, coerentemente con una forte ibridizzazione con il Niobio.

Questa ultima analisi ci ha quindi chiarito come il trattamento nel forno a tubo porti comunque una ossidazione del film. I campioni di **NTO** non ossidati presentano caratteristiche compatibili con un drogaggio sostituzionale ad opera del Niobio introdotto.

Un trattamento in forno a **tubo**, **sebbene l'atmosfera di idrogeno risulti vigorosa, porta sempre all'ossidazione dei campioni, un trattamento in alto vuoto (UHV) permette di ottenere risultati migliori.**

6 Thinfilms di NTO da sintesi Sol-Gel

6.1 Introduzione

In questa sessione verranno caratterizzati film sottili di **NTO** realizzati con un metodo di sintesi differente rispetto a quello precedentemente trattato e nello specifico si userà un metodo **SOL-GEL**.

Come già precedentemente trattato nel paragrafo dedicato alla descrizione delle sintesi, il metodo sol-gel prevede un trattamento termico in aria per eliminare i prodotti di reazione e far cristallizzare le nano particelle. Senza un adeguato trattamento termico il film depositato nel substrato risulterebbe instabile e completamente amorfo. Solo dopo un trattamento termico sarà possibile identificare la fase cristallina.

Il trattamento termico standard è stato eseguito in aria in un forno statico per 60 minuti. Successivamente si effettuerà un secondo trattamento in idrogeno ad una temperatura maggiore per aumentare le vacanze di ossigeno e quindi la conducibilità del film operando in modo analogo a quanto fatto per la sintesi colloidale.

I trattamenti termici in idrogeno sono stati eseguiti in un forno a tubo nel quale è fatto fluire il gas. I campioni sono disposti in navicelle di materiale refrattario e introdotti nel forno a tubo. Il gas viene fatto fluire e, una volta stabilizzata la portata, viene lasciato per 30 minuti **affinché l'atmosfera all'interno del forno a tubo risulti satura**. Viene quindi avviato il processo di riscaldamento ed una volta raggiunta la temperatura desiderata, il trattamento termico ha inizio e si conteggiano i 60 minuti. Il raffreddamento avviene sempre in atmosfera di idrogeno ed i campioni vengono tolti dal forno a tubo e dal flusso di gas solo al raggiungimento di una temperatura tale da non compromettere le loro caratteristiche superficiali indotte con il trattamento termico.

6.2 Caratterizzazione morfologica

Il primo parametro affrontato in questa fase di ricerca è stato il trattamento termico iniziale. Risulta fondamentale identificare la temperatura alla quale avviene la completa rimozione della componente organica tale da permettere anche una cristallizzazione diffusa.

Si sono quindi eseguite differenti prove variando la temperatura di trattamento in aria. I campioni sono stati preparati depositando il sol-gel con la tecnica del *drop casting* su substrati di Silicio. I campioni, dopo una permanenza di 15 minuti su di un *hot plate* a 150°C aumentare la viscosità del sol-gel depositato, è pronto per essere trattato termicamente.

I campioni sono quindi stati caratterizzati eseguendo un'analisi diffrattometrica ai raggi X utilizzando lo strumento Philips PW1710 e come sorgente la lampada a filamento di rame con *CuKa* (1.5406 Å) operante a 30kV e 40 mA. La misura ai raggi X viene effettuata con un **angolo di incidenza (θ^0)** pari a 3° poiché il film depositato per *drop casting* non presenta una superficie molto regolare. L'angolo di inizio e di fine sono rispettivamente 25° e 80°; la misura avviene per *step* di 0.1° acquisendo i dati per un tempo di 5 secondi.

In **Figura 6.1** si è scelto di riportare gli **XRD** di due differenti formulazioni di NTO drogate rispettivamente con il 20% e 30% (molare nominale) di Niobio. I due trattamenti termici sono stati eseguiti a 400°C e 500°C per 60 minuti e successivamente si sono trattati nuovamente i campioni a 550°C in atmosfera di idrogeno per 60 minuti.

In entrambi i campioni (denominati rispettivamente **NTO20** ed **NTO30**) si vede come per la temperatura di 400°C non si ha una fase cristallina definita. Il trattamento termico non è risultato sufficiente per far avvenire la cristallizzazione. La fase cristallina, infatti, risulta ben definita nella seconda misurazione avvenuta dopo il trattamento termico in idrogeno a 550°C. Al fine della nostra ricerca non si può considerare il trattamento termico a 400°C una possibile soluzione, esso risulta

superfluo. I campioni risultano stabili ma non completamente cristallizzati ed anneriti.

Tenendo presente le caratteristiche richieste ai fini della nostra ricerca la non trasparenza pregiudica la bontà del campione. Anche dopo il trattamento termico in idrogeno i campioni risultano anneriti. Questo di fatto ci ha portati ad innalzare la temperatura di trattamento termico in aria.

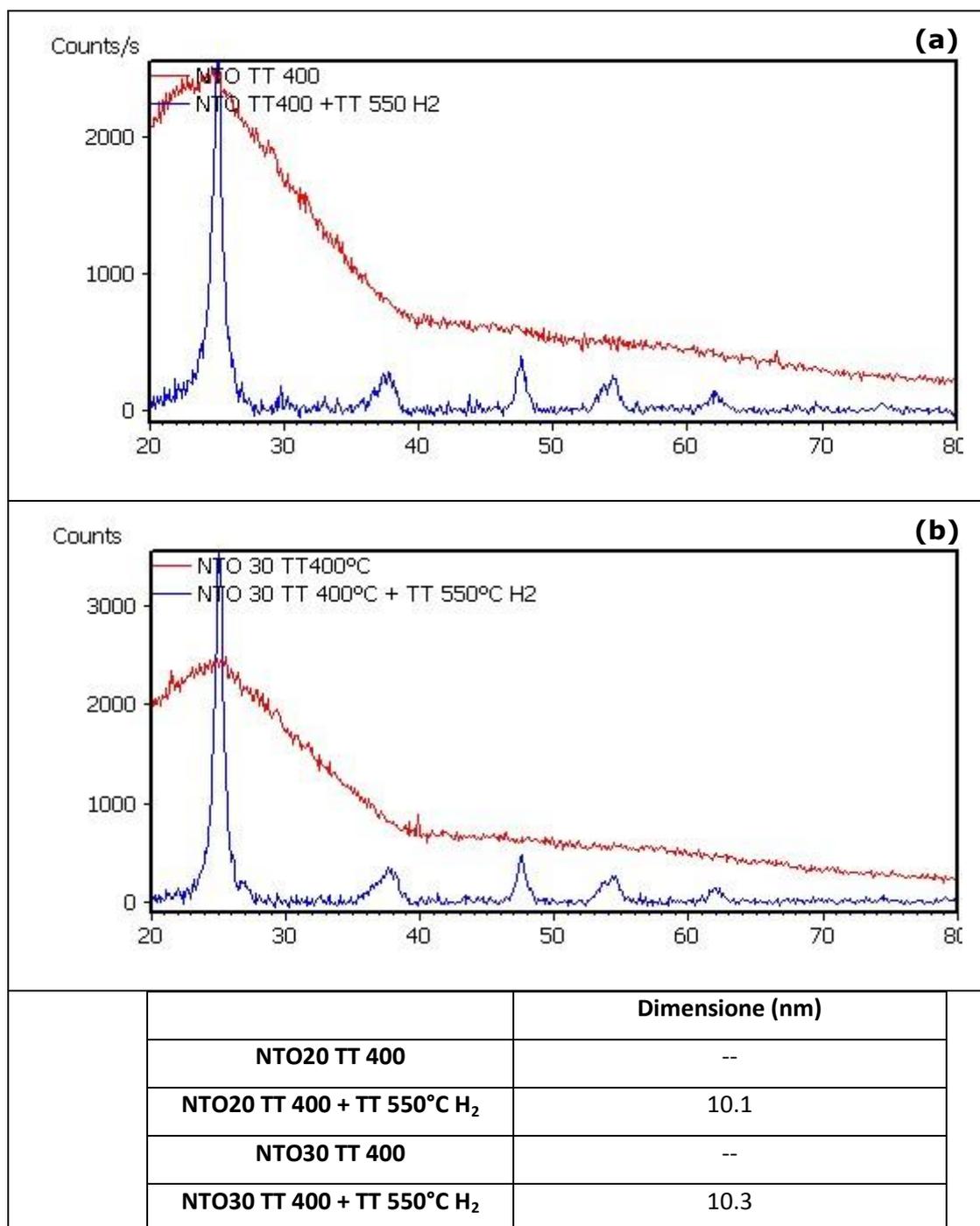


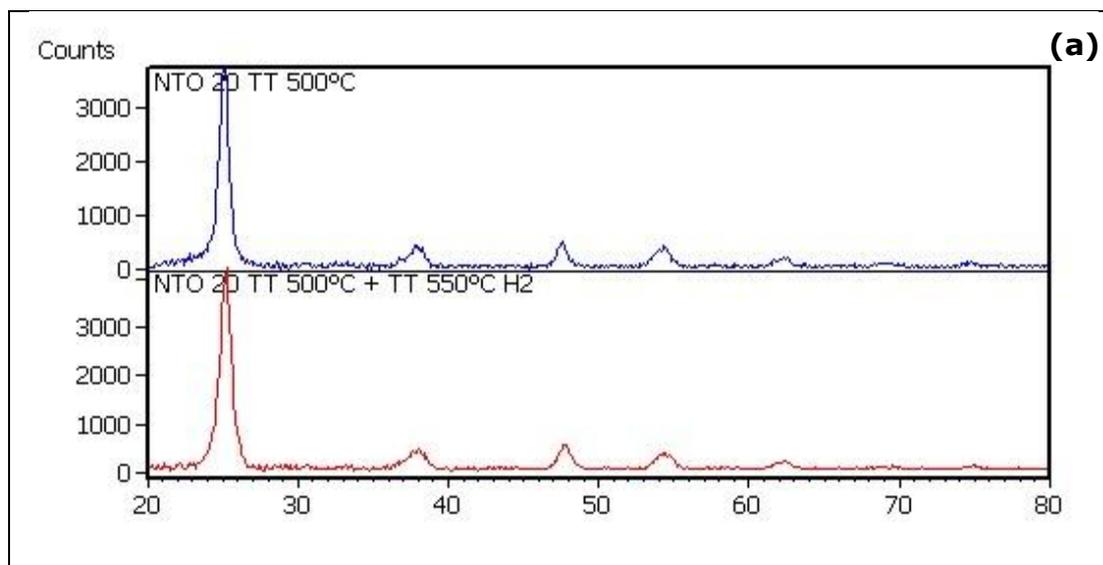
Figura 6.1: XRD ottenuti per differenti formulazioni di NTO aumentando il rapporto molare tra gli atomi di Titanio e Niobio ($Nb:Ti=0.2$ (a) e $Nb:Ti=0.3$ (b)), trattati termicamente in aria a $400^{\circ}C$ e successivamente in idrogeno a $550^{\circ}C$. In tabella la stima delle dimensioni medie dei cristalli per le differenti formulazioni secondo Scherrer prendendo in considerazione il picco situato a $2\theta=25.1^{\circ}$.

Si sono quindi riportati gli spettri **XRD** (Figura 6.1) ottenuti per la stessa soluzione sol-gel trattata però a $500^{\circ}C$ in aria per 60 minuti e successivamente trattati in un forno a tubo in atmosfera di idrogeno a $550^{\circ}C$.

Per entrambe le formulazioni si ha lo stesso risultato, il primo trattamento in forno statico a 500°C porta ad un film compatto, stabile e con una estesa fase cristallina. Il campione dopo il primo trattamento termico in aria risulta trasparente lasciando intendere una completa rimozione della componente organica di sintesi.

Il secondo trattamento in idrogeno ad una temperatura di 550 °C non muta la struttura cristallografica e non porta ad un ingrossamento eccessivo della grana. La valutazione delle dimensioni è stata fatta utilizzando la formula di *Scherrer* e riferendosi al primo picco caratteristico posto a $2\theta=25.1^\circ$.

La dimensione media stimata prima del trattamento termico in idrogeno è di circa 10 nm, dopo il trattamento termico in idrogeno si ha un modesto ingrossamento della grana e la dimensione media si sposta su valori di 11.4 nm.



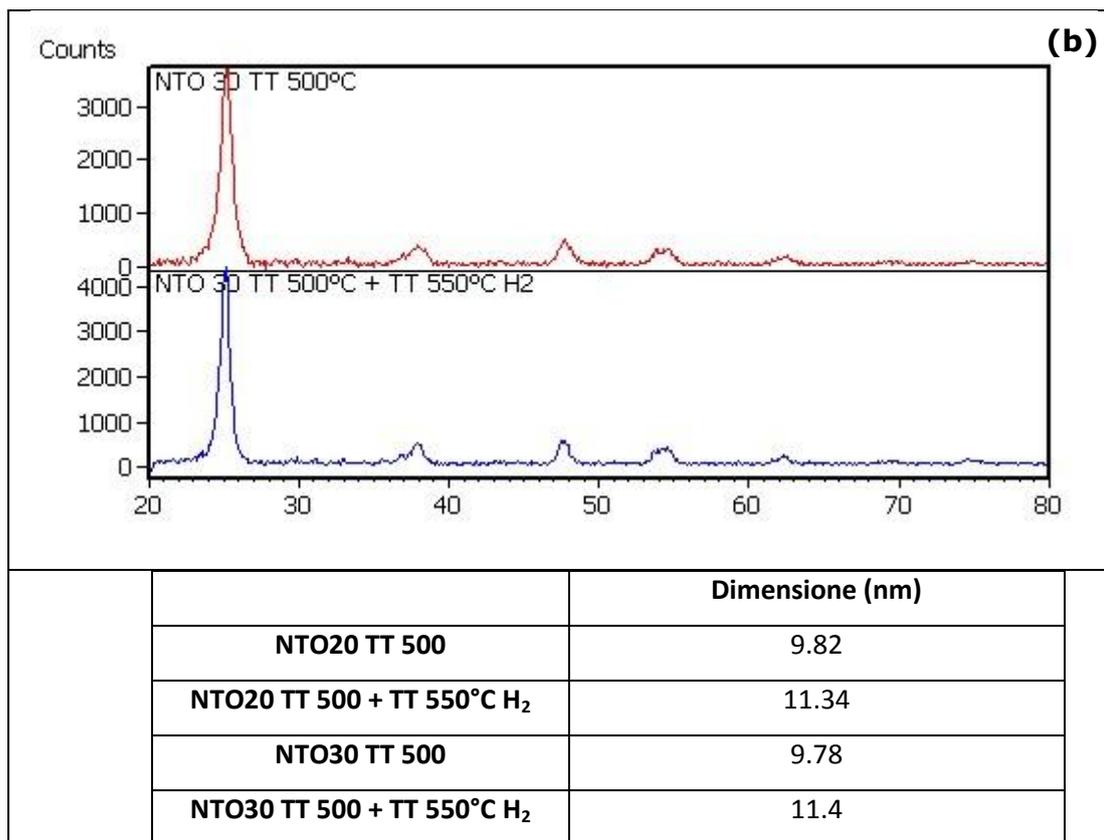


Figura 6.2: XRD ottenuti per differenti formulazioni di NTO aumentando il rapporto molare tra gli atomi di Titanio e Niobio ($Nb:Ti=0.2$ (a) e $Nb:Ti=0.3$ (b)), trattati termicamente in aria a 500°C e successivamente in idrogeno a 550°C . In tabella la stima delle dimensioni medie dei cristalli per le differenti formulazioni secondo Scherrer prendendo in considerazione il picco situato a $2\theta=25.1^{\circ}$.

Si nota come la temperatura ed il tempo di permanenza non risulti sufficientemente elevato da indurre un cambio di fase nella struttura cristallografica. Un confronto tra i dati **XRD** registrati ci porta alla conclusione che la fase cristallina è riconducibile a quella dell'Anatasio come è riportato in **Figura 6.3**. Non si sono eseguite prove a temperature maggiori poiché i risultati trovati soddisfacevano i requisiti voluti.

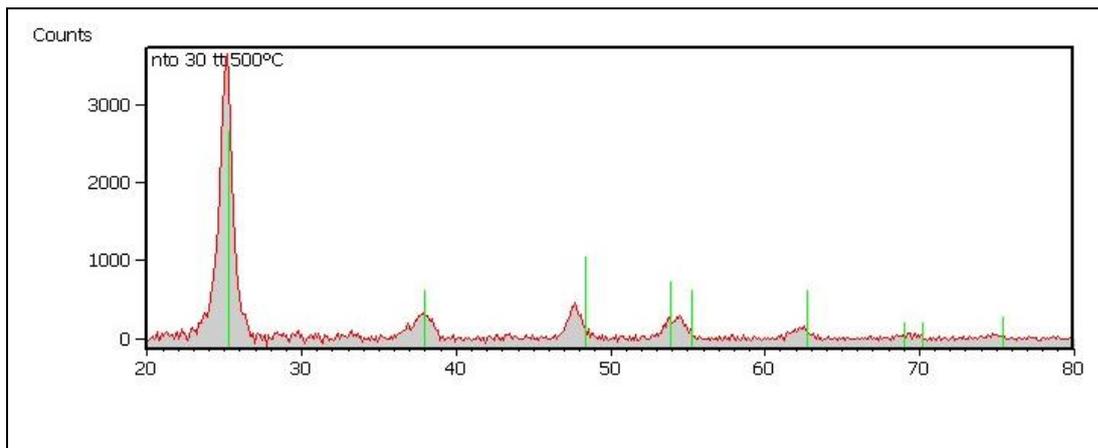


Figura 6.3: Confronto tra gli XRD di un campione di NTO e i picchi caratteristici dell'Anatasio.

Alla luce dei risultati ottenuti si è giunti alla conclusione che i campioni trattati a 500°C per 60 minuti in forno statico in aria e che in seguito abbiano subito un trattamento in un forno a tubo in atmosfera riducente (usando come gas l'idrogeno) a 550°C per 60 minuti, rispecchiano i parametri chimico-fisici ricercati in questo studio.

6.3 Caratterizzazione ottica

6.3.1 Assorbimento Ottico UV-Vis-NIR

Una volta messo a punto un ciclo di trattamenti termici adeguati si è passato alla caratterizzazione ottica dei film.

In questa fase di ricerca si sono provate differenti tecniche di deposizione.

Il *drop casting* non permetteva di ottenere film sottili e di buona uniformità, sia dal punto di vista ottico sia dal punto di vista conduttivo non è risultato adeguato. L'alto grado di dis-uniformità, inoltre, portava a grosse cricche dopo il trattamento termico.

Con la tecnica del *dip coating* si sono ottenuti film con spessori più omogenei. I film dopo trattamento termico non presentavano cricche **anche se all'estremità erano presenti zone** a spessori differenti. Un differente spessore del film può interferire con le analisi ottiche rendendo il *dip coating* inefficace.

I migliori risultati, anche dal punto di vista operativo, si sono ottenuti con la tecnica dello *spin coating*. I film sono stati depositi in substrati di quarzo. Si è adoperata tale scelta poiché il quarzo presenta una finestra **di trasparenza ottica nelle lunghezze d'onda di nostro interesse**. Il substrato subisce un ciclo di pulizia affinché vengano rimossi possibili residui di lavorazione o contaminati. Successivamente si ha una fase di preparazione della superficie con una soluzione a base di **IPA**, come già descritto nel paragrafo sopra dedicato, affinché essa risulti il più possibile compatibile con la soluzione *sol-gel*.

I campioni depositi tramite *spin coating* subiscono quindi il trattamento termico prima in aria e successivamente in idrogeno a 550°C come prima descritto. Formatosi il film stabile viene ora analizzato con uno spettrofotometro con uno spettro che spazia dalle lunghezze d'onda del Ultravioletto (250 nm) fino alle lunghezze d'onda del vicino *IR* (2500

nm). È utile analizzare uno spettro così ampio per poter registrare contemporaneamente due caratteristiche del **NTO**: l'elevata trasparenza tipica del biossido di Titanio e l'assorbimento per lunghezze d'onda tipiche del *N-IR* dato dal drogaggio con il Niobio. Come per la sintesi colloidale si cerca di ottenere queste due caratteristiche.

Si è scelto di riportare i risultati ottenuti per due percentuali di drogaggio (20% e 30%) variando la prima temperatura di trattamento termico. Per le due formulazioni si sono eseguiti tre campioni. (**Figura 6.4** e **Figura 6.5**)

Il campione riportato in nero in **Figura 6.4** è stato trattato direttamente nel forno a tubo a 550°C in atmosfera riducente (H_2) senza alcun pretrattamento in aria. Gli altri due campioni hanno subito un pretrattamento termico in un forno statico in aria rispettivamente a 400°C ed a 500°C e successivamente sono stati trattati nel forno a tubo a 550°C in atmosfera riducente (H_2).

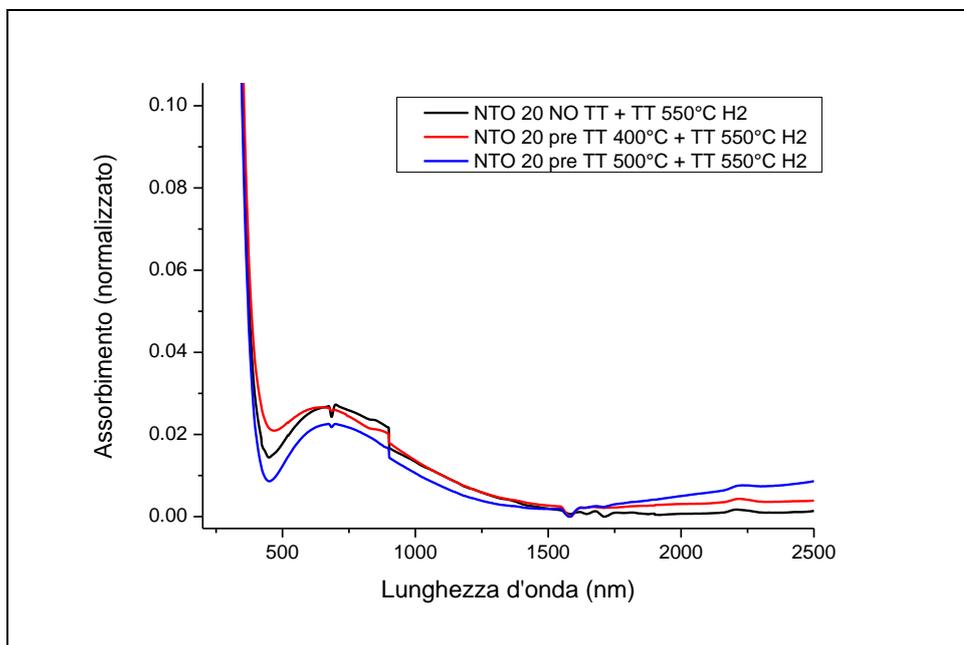


Figura 6.4: Spettri di assorbimento di campioni di NTO 20 depositati su quarzo i quali hanno seguito trattamenti termici differenti prima di essere trattati in idrogeno a 550°C per 60 minuti.

In **Figura 6.4** sono riportati gli spettri di assorbimento per i campioni con il 20% di Niobio i quali hanno seguito cicli di trattamento termico differenti.

Si vede come il campione trattato termicamente a 500°C in aria e successivamente in idrogeno a 550°C mostri un plasmone nel *N-IR* ed **una bassa assorbanza per le lunghezze d'onda del visibile**. Sia il campione trattato a 400°C in aria sia il campione non trattato in aria mostrano un assorbimento maggiore nel visibile e una scarsa assorbanza nel *N-IR*.

Un risultato del tutto analogo è stato registrato nella serie di campioni contenente il 30% di Niobio. Come già prima affrontato per la sintesi colloidale, maggiore è la percentuale di drogante, maggiore sarà **l'intensità del plasmone nel N-IR**. Per la formulazione **NTO 30**, infatti, si nota un plasmone di maggior intensità nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso. Anche qui in riferimento alla **Figura 6.5** si nota come il miglior risultato si abbia con il campione trattato in aria a 500°C e successivamente in idrogeno a 550°C.

In questo caso risulta maggiormente evidente il fatto che, il campione non trattato termicamente in aria (**Figura 6.5**-in nero), mostri una elevata assorbanza nel campo del visibile. Il campione infatti dopo il trattamento termico in idrogeno risultava annerito.

I dati trovati in questa sessione di ricerca hanno confermato le ipotesi precedentemente ottenute dall'analisi **XRD**.

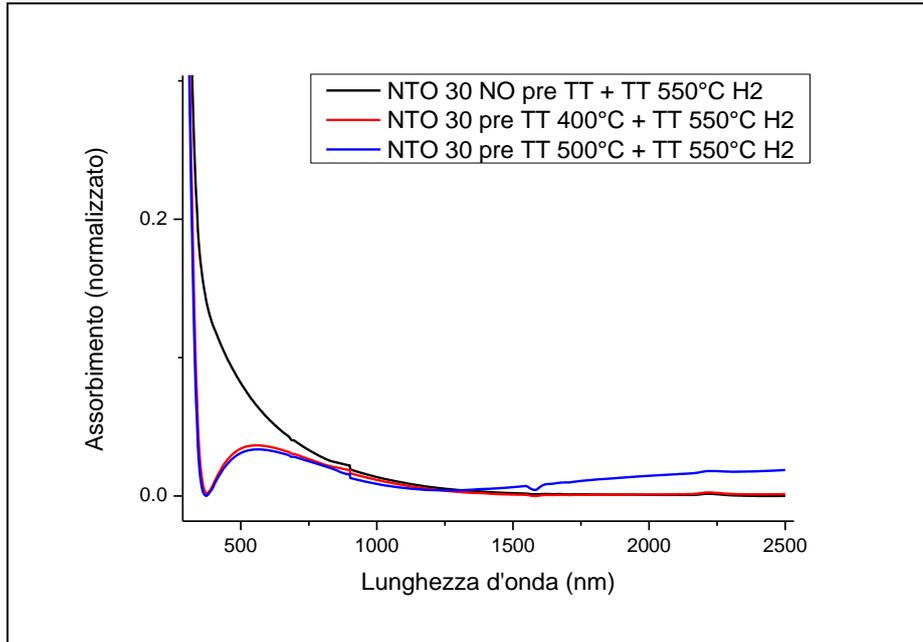


Figura 6.5: Spettri di assorbimento di campione di NTO 30 depositati su quarzo i quali hanno seguito trattamenti termici differenti prima di essere trattati in idrogeno a 550°C per 60 minuti.

6.3.2 Band Gap

La valutazione del band gap viene fatta prendendo come riferimento il metodo proposto da Kavan et al. *In Quantum size effect in nanocrystalline semiconducting Titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titanium trichloride* (2).

Il *band gap* del Anatasio in *bulk* si può considerare 3.18 eV; nel nostro caso, essendo nano particelle, si ha un effetto di confinamento quantico tale per cui ci si aspetta un valore di band gap superiore rispetto al Anatasio massivo.

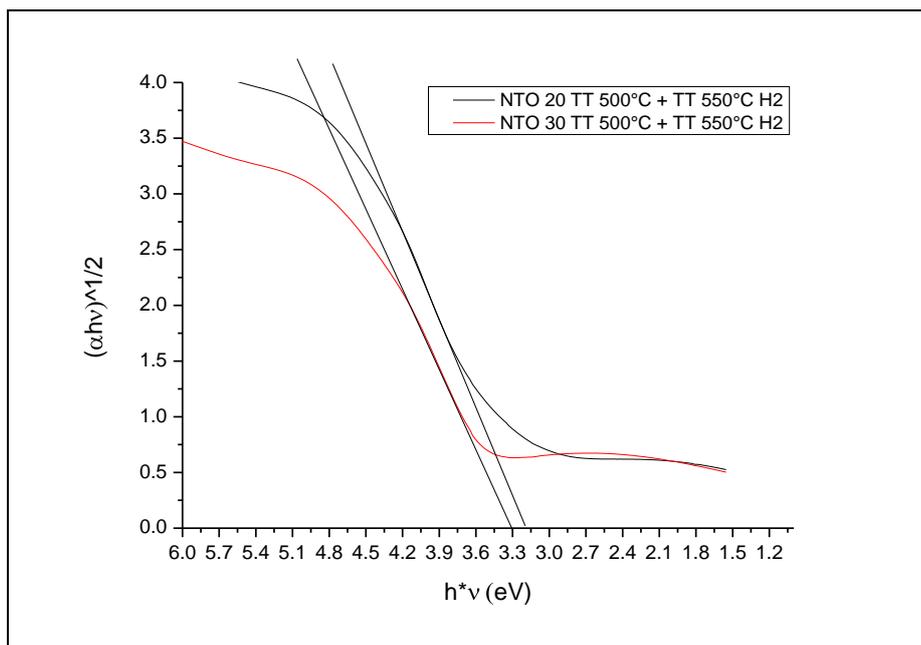


Figura 6.6: Valutazione grafica del Band-Gap per due differenti sintesi NTO variando la percentuale di drogante i quali hanno poi seguito i medesimi trattamenti termici.

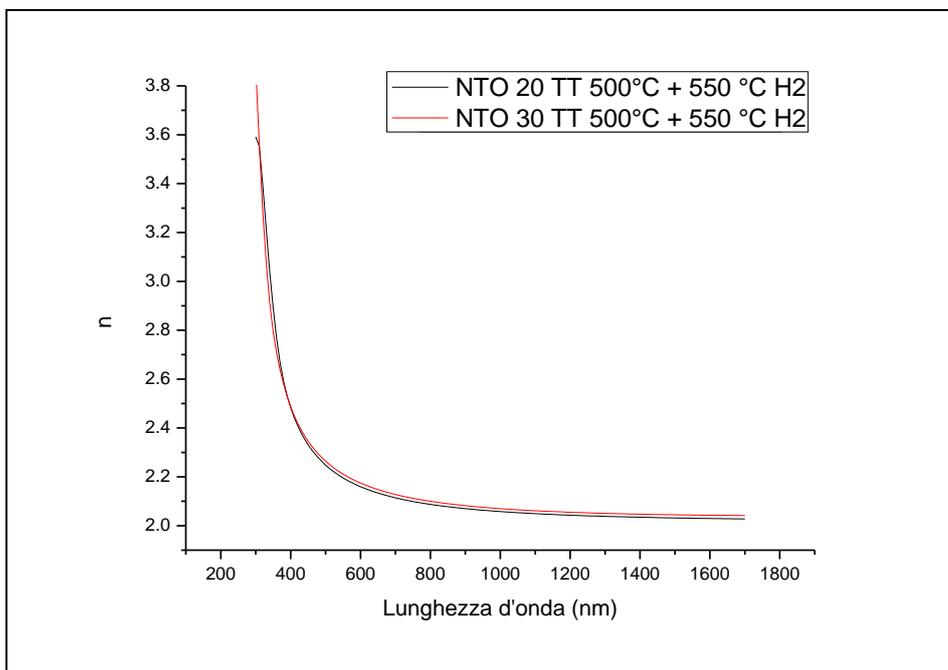
In **Figura 6.6** vengono riportati i risultati ottenuti per due drogaggi differenti. I trattamenti termici ed in idrogeno risultano uguali. Si vede come per il campione contenente una percentuale di Niobio maggiore il **band gap** risulti più energetico. E' questo un risultato simile a quello trovato per la sintesi colloidale. Come già in precedenza discusso esso è la conseguenza del effetto **Burstein-Moss**. Questo effetto è dato dalla presenza di elettroni extra nelle banda di conduzione dovuto ad drogaggio degenero; tali elettroni portano al completo riempimento della banda di valenza e "sconfinano" nella banda di conduzione innalzando il livello di Fermi al di sopra della banda di conduzione e quindi aumentano il valore del **band gap**.

6.4 Ellissometria

Dall'analisi degli spettri di assorbimento si è notato come per i campioni ottenuti dalla sintesi **sol-gel** sia frequente trovare frange di interferenza. Tali frange potrebbero creare dei artifici negli spettri di assorbimento anche per la regione del infrarosso. Inoltre non nelle analisi spettrometriche non viene tenuto conto della percentuale di luce riflessa

o diffusa dal campione. Si è quindi deciso di condurre una serie di misurazioni ellissometriche. Come già precedentemente descritto nel paragrafo dedicato, le misure ellissometriche vengono condotte utilizzando una luce polarizzata, essa incidendo sul campione ne viene alterata. Analizzando come varia la polarizzazione a differenti angoli di incidenza, con opportuni modelli matematici, **è possibile valutare l'indice di rifrazione (n) e l'assorbimento (k)**. Tale misurazione risulta più accurata rispetto ad uno spettro di assorbimento ottenuto con lo spettrofotometro.

Si è deciso di riportare le misure ottenute per due campioni caratteristici. Essi contengono rispettivamente il 20% e 30% di Niobio ed hanno subito il medesimo trattamento termico. Un primo trattamento termico in aria per 60 minuti ad una temperatura di 500°C e successivamente un trattamento in idrogeno in un forno a tubo a 550°C per 60 minuti.



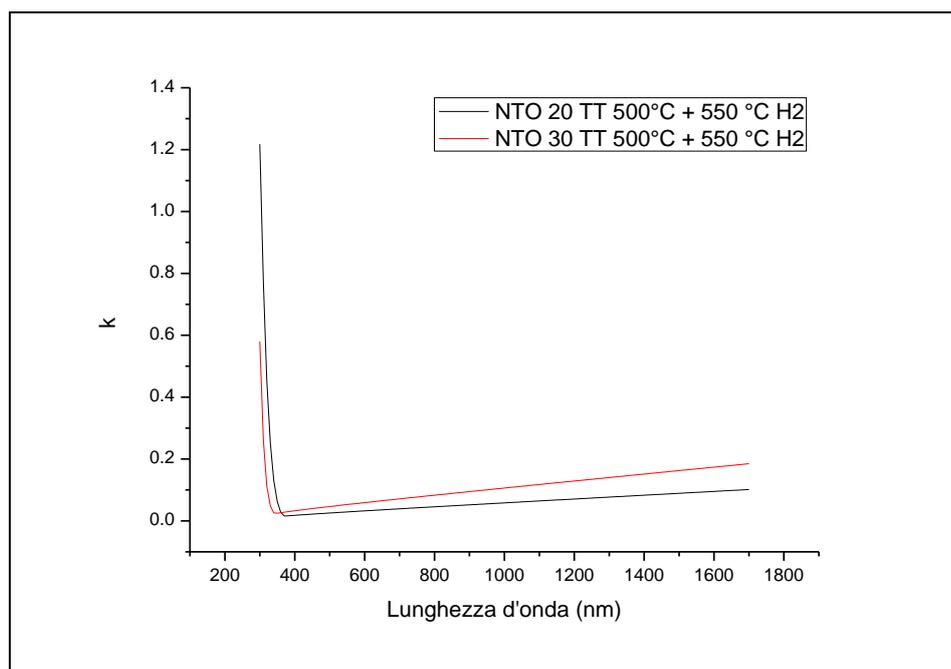


Figura 6.7: Andamento di n, k ricavati dalle misure ellissometriche di due campioni con differenti percentuale di Nb i quali hanno seguito poi i medesimi trattamenti termici.

La stima dei valori di K ottenuta con l'analisi dei dati ellissometrici (Figura 6.7) conferma quanto prima ottenuto dagli spettri di assorbimento. Si vede un assorbimento per le lunghezze d'onda del $N-IR$ il quale aumenta all'aumentare del Niobio presente in sintesi. Nelle lunghezze d'onda del visibile il valore di k risultano bassi e questo sta a significare una buona trasparenza del film per queste lunghezze d'onda.

Per quanto riguarda l'indice di rifrazione si può notare come esso non cambi al variare della percentuale di drogante.

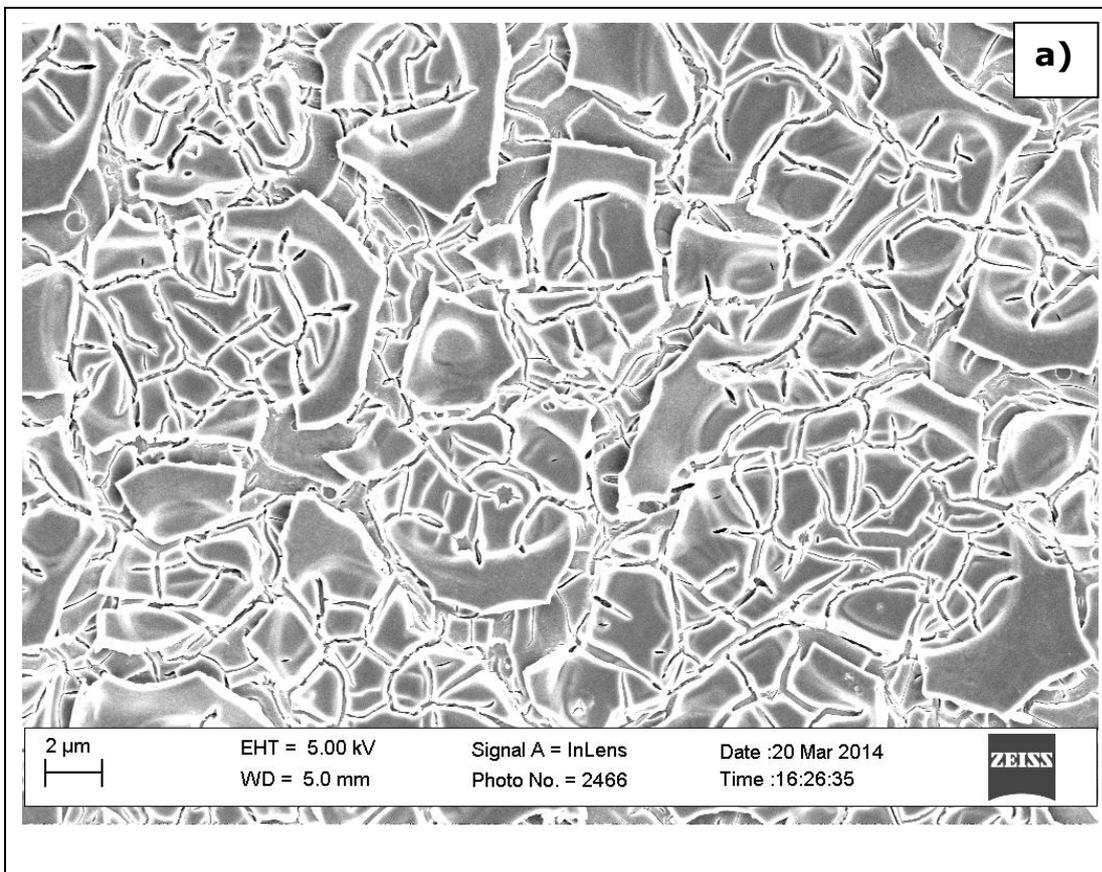
Gli spessori stimati dalle misure ellissometriche sono rispettivamente 90 nm per il campione contenente il 20% di Niobio e 70 nm per il campione contenete il 30% di Niobio. Gli spessori risultano plausibili in accordo con le stime fatte durante l'attività di ricerca.

I campioni realizzati con la sintesi sol-gel si sono rivelati conduttivi. La conducibilità risulta elevata per i campioni trattati in idrogeno a 550°C. Questo risultato è coerente con i dati trovati durante questa attività di ricerca. Il trattamento in idrogeno porterebbe all'aumento delle vacanze di ossigeno e quindi alla conducibilità del campione. Questa conducibilità

si rispecchia anche nel plasmoni presente nel *N-IR* del campione trattato in idrogeno. Il campione non trattato in idrogeno non risulta conduttivo e risulta assente anche il plasmoni nel infrarosso.

6.5 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

Le analisi al microscopio a scansione elettronica (**SEM**) sono state condotte su campioni aventi quantità di Niobio in percentuali e trattamenti termici differenti.



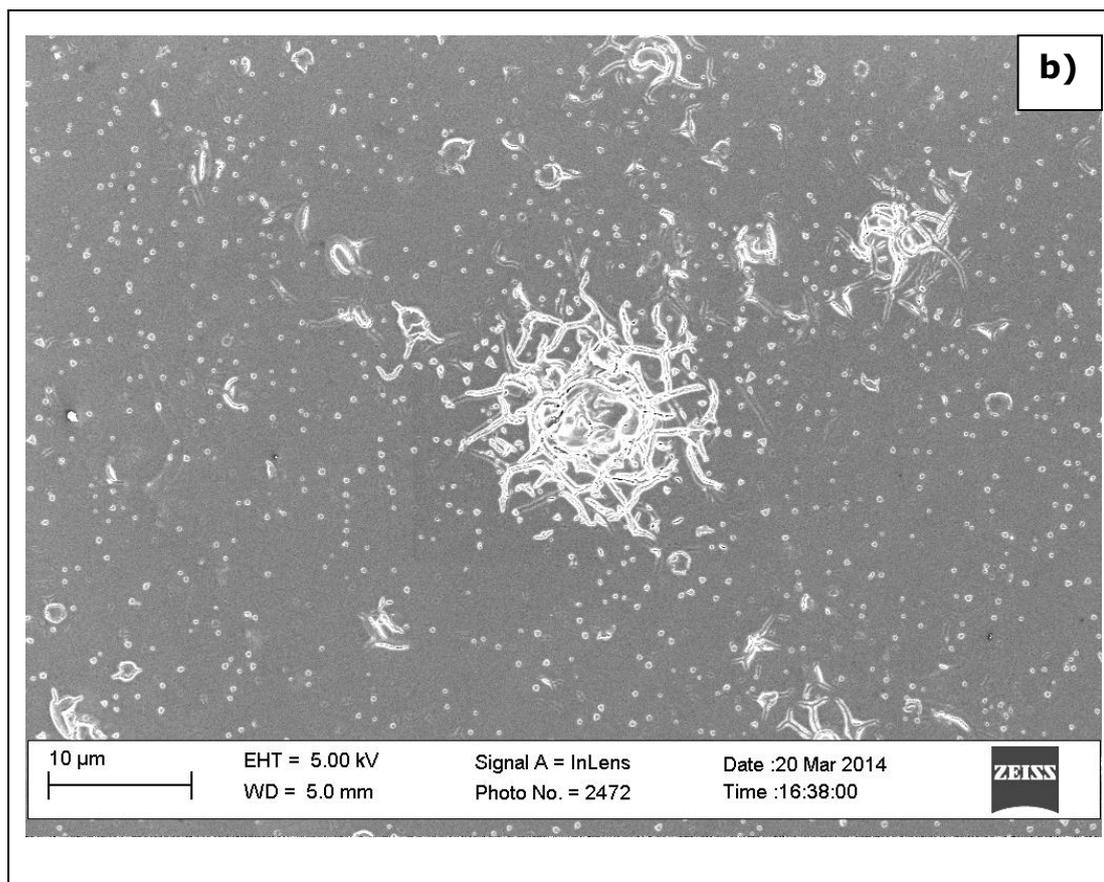


Figura 6.8: Immagini SEM di campioni di NTO contenete il 10% di Niobio. In a) il campione è trattato in aria a 400°C. In b) campione trattato in aria a 500°C e quindi in idrogeno a 550°C.

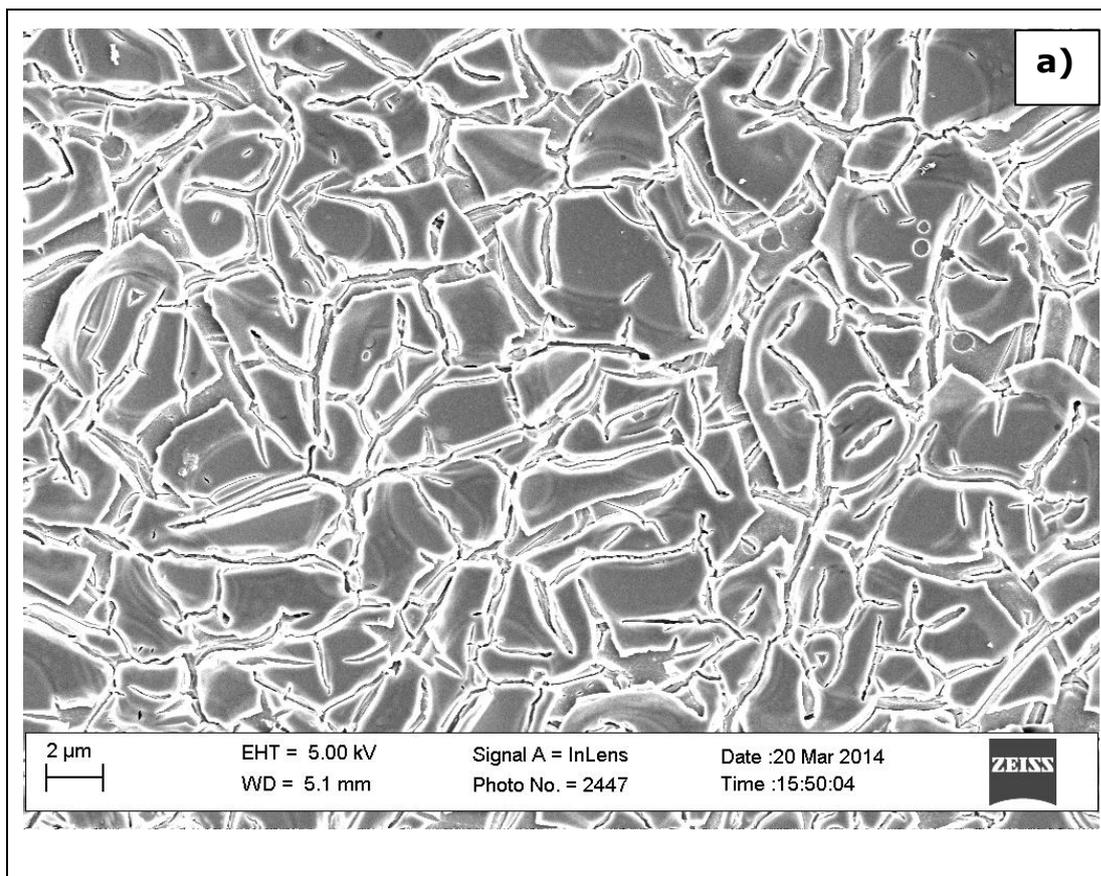
In particolare si è voluto osservare la differenza tra un trattamento in aria a 400°C ed un trattamento in aria a 500°C con successivo trattamento termico in idrogeno a 550°C per 60 minuti.

I film trattati solo in aria risultano molto disomogenei, la struttura risulta a placche. Già l'analisi **XRD** condotta su questi campioni aveva mostrato una struttura scarsamente cristallizzata. Il **SEM** conferma questi dati.

I film trattati in aria ad una temperatura maggiore (500°C in aria) e successivamente a 550°C in idrogeno risultano più omogenei rispetto a quelli trattati solamente in aria. Tuttavia sono presenti dei punti di disuniformità e possibili cricche date anche dallo spessore del film.

Le stesse differenze tra i film trattati in aria a 400°C e trattati in aria a 500°C e successivamente in idrogeno a 550°C sono state riscontrate variando la percentuale di Niobio in sintesi.

I dati **EDX** confermano la presenza di Niobio nel film. I dati sono congruenti con le percentuali nominali introdotte in sintesi.



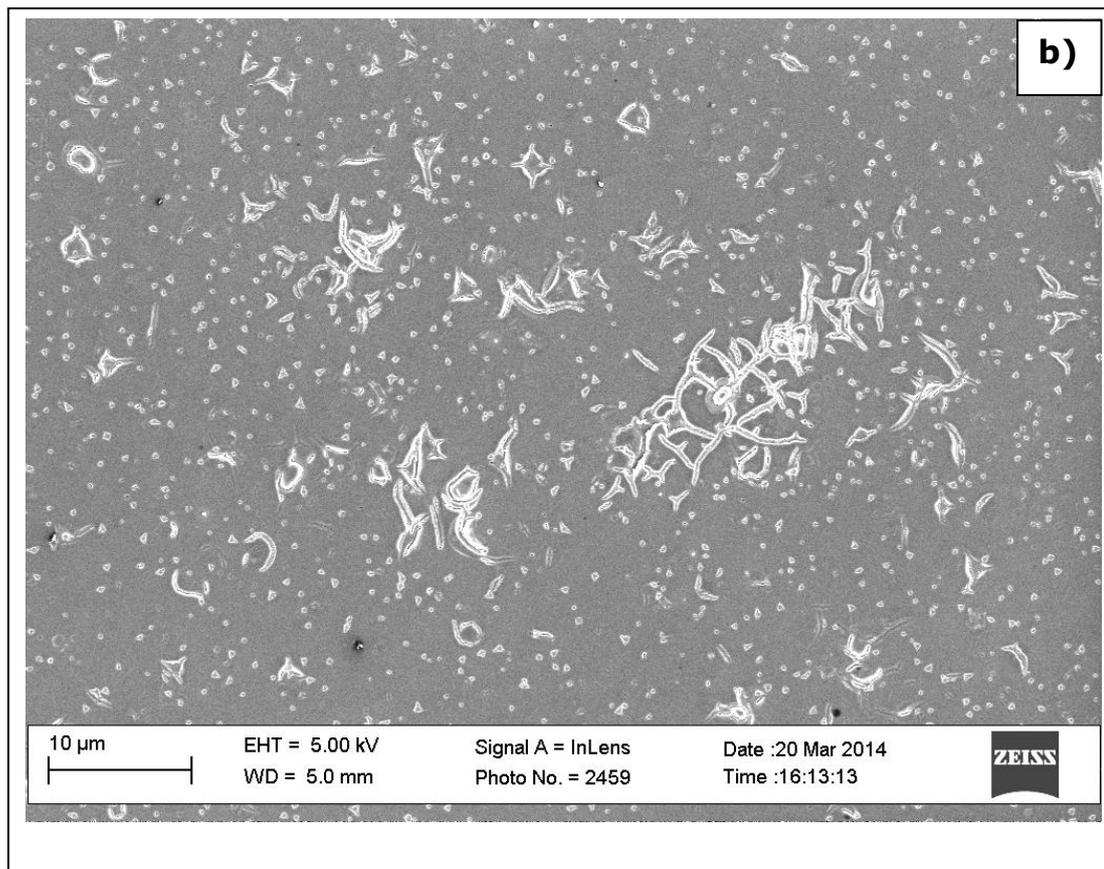


Figura 6.9: Immagini SEM di campioni di NTO contenete il 20% di Niobio. In a) il campione è trattato in aria a 400°C. In b) campione trattato in aria a 500°C e quindi in idrogeno a 550°C.

7 Conclusioni

Alla fine di questa attività di ricerca i risultati ottenuti sono stati soddisfacenti ed hanno risposto a talune richieste prefissateci inizialmente.

La sintesi colloidale è stata messa a punto e ottimizzata per la strumentazione presente in laboratorio. Le sintesi risultavano riproducibili, le particelle ottenute sono di dimensioni simili se si opera nelle medesime condizioni. I cicli di lavaggio delle nano particelle sono stati messi a punto ed ottimizzati al fine di eliminare la maggior parte dei cappanti necessari nella fase di sintesi.

I film ottenuti con le particelle colloidali di **NTO** disperse in ottano e depositate tramite la tecnica dello *spin coating* risultano omogenee e trasparenti nel campo del visibile. La trasparenza nel campo del visibile è una delle caratteristiche richieste al film in questo lavoro di ricerca.

Grazie all'analisi XRD si è visto come la fase cristallografica principale risulti l'Anatasio ed essa non varia nei trattamenti termici eseguiti in questa ricerca.

Aumentando la percentuale di Niobio le particelle da sferiche assumono una forma allungata.

Il film di **NTO** inoltre presentava un plasmone di assorbimento per le lunghezze d'onda tipiche del *N-IR*. Tale plasmone risulta di intensità maggiore all'aumentare del contenuto di Niobio presente in sintesi. Questo caratteristico plasmone era un altro punto cardine della nostra ricerca. Il fatto che esso vari al variare della percentuale di drogante rende il film "adattabile" alle funzioni richieste variandone quindi l'assorbimento nella regione del *N-IR*.

Il film subisce quindi trattamenti termici per densificare il film e renderlo stabile al tatto. Si è visto come l'unico trattamento efficace risulti in atmosfera riducente ad una temperatura di 550°C.

Rimane, inoltre, la possibilità di trattare il film in alto vuoto a 550°C. Questo trattamento potrebbe portare a risultati migliori rispetto al trattamento in atmosfera riducente.

Un possibile annerimento del film, dato dal depositarsi di residui carboniosi durante la fase di trattamento termico, è facilmente eliminabile con un trattamento *UV* del campione.

Per quanto riguarda la seconda parte di ricerca nella quale si è utilizzata una sintesi sol-gel si è visto come essa risulti di facile sintesi. Le sintesi sono state ottimizzate e si è cercata la giusta viscosità che permettesse la deposizione con la tecnica dello *spin coating*.

Si è cercata una tecnica di deposizione che permettesse una facile applicazione, un spessore finale adeguato ed omogeneo. I campioni quindi tra uno *spin* e l'altro subivano un trattamento termico su *hot plate* e successivamente in forno. Tale trattamento risultava utile anche per eliminare parte dei componenti organici di sintesi e rendere il film finale trasparente.

Si è messo a punto il miglior ciclo di trattamento termico al fine di ottenere le caratteristiche richieste in questa attività di ricerca.

Il miglior ciclo di trattamenti è risultato un trattamento in aria a 500°C seguito da un trattamento in idrogeno per 60 minuti a 550°C.

Trattamenti termici differenti hanno portato a film opachi e anneriti. Essi, grazie ad una analisi al **SEM**, sono risultati disuniformi poiché fortemente criccati.

I campioni ottenuti seguendo queste procedure risultano omogenei e di elevata trasparenza per le lunghezze d'onda del visibile. Essi esibiscono un plasmone di assorbimento per le lunghezze d'onda tipiche del *N-IR*. Tale plasmone risulta di intensità maggiore all'aumentare del contenuto di Niobio presente in sintesi.

La fase cristallografica principale è stata identificata come Anatasio.

I film ottenuti con la tecnica sol-gel presentano spessori maggiori rispetto a quelli ottenuti per sintesi colloidale. Il maggior spessore e **l'uniformità ha portato** ad una maggior conducibilità dei film *sol-gel* rispetto ai film colloidali.

8 Ringraziamenti

Alla fine di un lungo viaggio ci si guarda alle spalle e si vede la molta strada fatta, tagliando il traguardo tutte le energie spese e il tempo dedicato sembrano pesi piccoli e semplici imprevisti.

E' vero! Ogni singolo giorno, ogni imprevisto, ogni difficoltà è stata superata ed ora sembra cosa di poco conto, grazie alle persone a me vicine e a cui va il mio ringraziamento.

Credo sia facile stilare una lunga lista di nomi, come i titoli di coda dei film, comparse più o meno importanti in questa attività.

I miei ringraziamenti quindi non vogliono ridursi ad un semplice lista; vorrei ringraziare le persone non menzionando principalmente il loro nome ma ricordandogli nei momenti e negli ambienti vissuti.

In primo luogo vorrei ringraziare il professore Alessandro, il quale mi ha dato al possibilità di realizzare questa attività di ricerca, per la disponibilità e per i momenti di confronto. Quindi un ringraziamento doveroso va a Marco il quale giorno per giorno ha incalzato e diretto **l'attività di ricerca, e molti altri momenti della vita in laboratorio.**

L'ambiente di lavoro credo sia stato un luogo di frizzanti idee e spunti di riflessione; il mio ringraziamento va a tutte quelle persone che si sono rese disponibili ad un confronto ed un aiuto sia dal punto di vista materiale sia moralmente anche con un caffè.

Un doveroso ringraziamento va alla mia famiglia per avermi supportato-sopportato in questi momenti a volte difficili e di impegno. Gilberto e Anita per avermi messo nelle condizioni migliori per lavorare e portare a termine il lavoro cominciato non facendomi mancare nulla. Un ringraziamento ad Andrea per la molta manodopera a volte richiesta e **non domandata; a Renzo per l'aiuto, il supporto tecnico e per non avermi mai lasciato a pancia vuota.** Un ringraziamento va anche a

Plinio, anche se non ingegnere, per i molti insegnamenti dati dall'esperienza acquisita sul campo.

A Sara va il mio ringraziamento maggiore per l'aiuto datomi nel portare a termine gli impegni presi, per mantenere le scadenze prefissatemi e per la fiducia nella mia attività. Pra Carolina, obrigado para as férias que passamos juntos e os momentos de festa que me ajudou a recarregar a cabeça.

Gli amici ... non voglio elencarvi tutti! Mi avete reso difficile ogni inizio giornata ma anche reso le giornate digeribili e le settimane veloci aspettando il week-end; sapevo di poter contare sempre su di voi per un aiuto per una chiacchiera nei momenti di difficoltà e per svuotare la testa dai molti impegni. Per le cene fatte e per le serate trascorse assieme.

Un grazie infine ad Edoardo e Remo, due persone che hanno creduto in me finanziandomi, offrendomi anche momenti di fatica ma allo stesso tempo di divertimento.

9 Bibliografia

1. **Burstein, L.** 1420-1424, s.l. : Physical Review, 1954, Vol. 93.
2. *Quantum size effect in nanocrystalline semiconducting titania layers.* **Kavan, Ladislav.** 1993, J phys Chem , p. 9493-9498.
3. *Sol-Gel Science.* **C.J. Brinker, G.W. Scherer.** 1990, Academic Press.
4. *Sol-gel chemistry of Transition Metal Oxides in Progress in Solid State.* **J. Livage, M. Henry, C. Sanchez.** 1998.
5. *Ultrastructure Processing of Glasses, Ceramics, and Composites.* **Mackenzie, J.D.** 1984, eds. L.L.Hench and D.R. Ulrich.
6. *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation.* **Livage, J.** 1988.
7. *Adsorption and Solar Light Decomposition of Acetone on Anatase TiO₂ and Niobium.* **sterlund, Lars O2.** 2006, J. Phys. Chem., p. 1210-1220.
8. *Nb-Doped Colloidal TiO₂ Nanocrystals with Tunable Infrared Absorption.* **Delia, Milliron.** 2013, Journal of the American Chemical Society.
9. *Influence of annealing process on conductive properties of Nb-doped TiO₂.* **Chen, Changle.** 2011, Applied Surface Science, p. 10156–10160.
10. *Nanocomposites of titania and hybrid matrix with high refractive.* **Antonello, A.** 2011, J Nanopart Res, p. 1697-1708.
11. *Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst concentration and calcination temperature.* **Ahn, Young Ug.** 2003, materials letters, p. 4660-4666.
12. *Optical properties of Nb-doped TiO₂ thin films prepared.* **D.Luca.** 2013, Ceramics International, p. 4771–4776.

13. *Transparent and conducting TiO₂:Nb films made by sputter deposition: Application to spectrally selective solar reflectors.* **M.Mwamburi.** 2010, Solar Energy Materials & Solar Cells, p. 75–79.
14. *Influence of Nb dopant on the structural and optical properties of nanocrystalline.* **Fujishima, Akira.** 2012, Materials Chemistry and Physics, p. 210– 215.
15. *Growth mechanism of Nb-doped TiO₂ sol-gel multilayer films.* **Loßmann, Peer.** 2010, J Sol-Gel Sci Technol, p. 148–153.
16. *Effect of niobium on the structure of titanium dioxide thin films.* **Ball, C.** 2006, Thin Solid Films, p. 119 – 124.
17. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fiber, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes.* **Klein, L.C.** 1988.
18. *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics.* **J. Livage, M. Henry.** 1988.