

*Tailoring the structural and surface properties of TiO<sub>2</sub> thin films and TiO<sub>2</sub>-based nanolayers, with heat treatments, layer thickness, and oxide mixtures*

## **Abstract**

Il biossido di titanio (TiO<sub>2</sub>), noto anche come ossido di titanio (IV) o titania, è naturalmente disponibile sulla Terra come pigmento brillante, fine e bianco. Grazie alle sue proprietà uniche, come l'alto indice di rifrazione, la stabilità chimica, l'attività fotocatalitica e la superficie autopulente, il TiO<sub>2</sub> rappresenta uno dei composti più studiati. Le proprietà del TiO<sub>2</sub>, che dipendono dalle sue tre fasi cristalline (anatasio, brookite e rutilo), hanno reso questo materiale un valido candidato per applicazioni in molti campi, come l'ottica (riflettori di Bragg, meta-superfici, filtri ottici), elettronica (sensori, memorie a cambiamento di fase e dispositivi metallici isolanti-semiconduttori), e fotocatalisi (purificazione dell'aria, trattamenti dell'acqua, rivestimenti autopulenti, celle solari sensibilizzate a colorante). Infatti, la sua struttura a bande, la stabilità a lungo termine, la non tossicità, l'economicità e il forte potere ossidante rendono il TiO<sub>2</sub> altamente adatto per ampie applicazioni ambientali ed energetiche. Inoltre, date le sue impressionanti proprietà ottiche, il TiO<sub>2</sub> trova spazio nell'ambito dei rivestimenti amorfi per lo sviluppo di specchi dielettrici, caratterizzati da bassa trasmittanza e rumore termico, da implementare nei rivelatori di onde gravitazionali. Dato l'impatto che le proprietà sia strutturali che morfologiche hanno sulle prestazioni ottiche ed elettroniche del TiO<sub>2</sub>, uno studio sistematico sull'adattamento della struttura cristallina del TiO<sub>2</sub> e delle proprietà superficiali è di fondamentale importanza in molti campi.

Uno degli obiettivi di questo lavoro è quindi quello di studiare le proprietà morfologiche, strutturali e fotocatalitiche di film sottili di TiO<sub>2</sub> amorfo e l'impatto su queste proprietà delle transizioni strutturali indotte dalla ricottura termica in diversi ambienti. Inoltre, viene anche studiato l'adattamento delle proprietà morfologiche e strutturali del TiO<sub>2</sub> in funzione dello spessore. Inoltre, viene analizzata la combinazione di TiO<sub>2</sub>, nella sua forma nanostratificata così come nello stato di miscela co-sputterata, con altri ossidi metallici per valutare l'entità della loro affidabilità strutturale e morfologica come candidati ad alto indice di rifrazione altamente performanti nella nuova generazione dei riflettori tipo Bragg. In questo scenario, sono stati utilizzati esperimenti basati sulla microscopia a scansione di sonda (microscopia a forza atomica e Kelvin microscopia a forza di sonda), spettroscopia Raman e diffrazione a raggi X per studiare le proprietà morfologiche, fotocatalitiche e strutturali dei materiali studiati.

Una panoramica delle proprietà del TiO<sub>2</sub> e delle sue applicazioni, inclusa quella per i rivelatori di onde gravitazionali, cioè il contesto in cui è nato questo lavoro, è fornita nel Capitolo 1. Qui le proprietà principali di alcuni altri ossidi metallici (cioè ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) incontrati in questa tesi sono inoltre discussi.

Quindi, il Capitolo 2 introdurrà brevemente le tecniche di fabbricazione (deposizione assistita da ioni e sputtering a fascio ionico) e di caratterizzazione (spettroscopia Raman, diffrazione a raggi X, sonda a scansione e microscopia elettronica) utilizzate in questo lavoro.

I risultati sperimentali saranno presentati nei Capitoli 3,4,5 e 6. In particolare, nel Capitolo 3 verrà discusso l'effetto dei trattamenti termici in ambienti diversi (aria, ossigeno e vuoto) e a diverse temperature sulle proprietà strutturali, morfologiche e fotocatalitiche dei film sottili di  $\text{TiO}_2$ . Verrà studiata l'influenza dell'ambiente di annealing sull'inizio della cristallizzazione e sull'evoluzione delle fasi anatasio e rutilo, nonché sulla morfologia del film sottile e sulle proprietà fotocatalitiche.

Il capitolo 4 sarà focalizzato sull'adattamento della temperatura di cristallizzazione del film sottile di  $\text{TiO}_2$ , nella fase cristallina dell'anatasio, modulando il suo spessore da centinaia a pochi nm. Diminuendo lo spessore dello strato, sarà dimostrato un aumento esponenziale della temperatura di inizio della cristallizzazione. Inoltre, l'evoluzione della cristallizzazione sarà studiata in un intervallo di temperatura di annealing fino a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e correlata all'evoluzione della vita fononica, studiata mediante spettroscopia Raman.

Il ruolo dell'interfacciamento di nanostrati di  $\text{TiO}_2$  con altri ossidi nanostrati ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{ZrO}_2$ ), in una simile geometria del riflettore di tipo Bragg a scala nm, sulle proprietà strutturali e morfologiche complessive del campione sarà discusso nel Capitolo 5. Si dimostrerà che la presenza della segmentazione, così come delle interfacce con altri ossidi, influenza significativamente la temperatura di inizio della cristallizzazione.

Successivamente, nel Capitolo 6 verrà presentato l'effetto sulle proprietà strutturali e morfologiche della combinazione di  $\text{TiO}_2$ , a diverse concentrazioni, con  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  in una miscela co-sputterata. Verrà anche mostrata l'influenza di diversi substrati.

Infine, vengono riassunti i risultati e le conclusioni.

Inoltre, delle Appendici sono incluse per i) fornire una panoramica sul fenomeno del confinamento fononico, ii) illustrare la modellizzazione teorica dei nanostrati e i recenti progressi tecnici dell'apparato utilizzato per la fabbricazione del campione nell'ambito della collaborazione Unisa/Unisannio, iii) descrivere i risultati e le conoscenze acquisite durante i miei periodi presso la Lancaster University (UK) e presso la società Gestione Silo (Firenze, Italia).