

**POLITECNICO DI MILANO**  
Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare



**SINTESI DI NANOFILI DI CARBONIO MEDIANTE  
PULSED LASER DEPOSITION**

**Relatore: Prof. Carlo S. Casari**  
**Correlatore: Dott. Valeria Russo**

**Tesi di Laurea di:**  
**Cosimo Salvatore Giannuzzi**  
**Matr. 782927**

**Anno Accademico 2013-2014**



*Alla mia famiglia e alla piccola Giorgia.*

Questo Cosmo, che è dinnanzi a noi ed è uguale per tutti, non lo fece nessun dio né nessun uomo, ma è sempre stato, è e sarà Fuoco sempre vivo, che al tempo dovuto si accende e al tempo dovuto si spegne.

*Eraclito, frammento 30 DK*



# Sommario

Questa tesi di laurea ha come obiettivo lo studio della tecnica *Pulsed Laser Deposition (PLD)* come metodo di sintesi di *nanofili di carbonio*, strutture lineari sulle quali la ricerca scientifica non ha ancora raggiunto un livello di comprensione soddisfacente. In particolare, il presente lavoro si prefigge di studiare come i diversi parametri di deposizione influenzino la quantità e il tipo di catene lineari prodotte. Per caratterizzare i film di carbonio depositati si è fatto uso di due tecniche di spettroscopia vibrazionale: la *spettroscopia Raman* e una delle sue varianti, nota come *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS*. Al fine di utilizzare quest'ultima, sono stati prodotti appositi substrati mediante una tecnica di evaporazione in vuoto.

Le varie prove di deposizione sono state eseguite variando i valori di alcuni parametri di funzionamento della PLD. I parametri studiati sono stati cinque: energia del laser, tempo di deposizione, distanza target-substrato, pressione e flusso di gas all'ingresso della camera.

I campioni sono stati depositati su diversi tipi di substrati e indagati variando la lunghezze d'onda eccitatrice, in modo da evidenziare l'effetto SERS elettromagnetico e chimico.

Infine, sono stati monitorati nel tempo gli spettri di alcuni film prodotti, con l'obiettivo di verificare la stabilità delle catene in aria e in vuoto.



# Abstract

Aims of this Thesis are studying how the technique known as Pulsed Laser Deposition effectively works to produce carbon nanowires and investigating the stability of such structures.

Carbon nanowire are linear chains made of carbon atoms, whose proprieties and other characteristics are not fully understood yet. This work is focused on the role of the deposition parameters on the quantity and quality of the produced chains. Raman and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy were used in order to characterize the different samples. For SERS Spectroscopy, appropriate substrates were produced by a vacuum-evaporation technique.

Different deposition experiments were done by changing the values of the deposition parameters. Five deposition parameters were taken into account: the energy of the laser for ablation, the deposition time, the target to substrate distance, the pressure and flux of the inlet gas.

Different substrates and laser wavelenghts for SERS spectroscopy were used in order to investigate how the electromagnetic and chemical SERS effects work.

Finally, different samples were monitored in time, in order to investigate their stability in air and vacuum.





# Indice

<b>Sommario</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Introduzione</b>	<b>XV</b>
<b>1 Nanofili di carbonio</b>	<b>1</b>
1.1 Struttura, Proprietà e Applicazioni . . . . .	3
1.2 Stabilità dei nanofili di carbonio . . . . .	13
1.3 Tecniche di sintesi . . . . .	14
<b>2 La spettroscopia Raman e SERS</b>	<b>19</b>
2.1 La spettroscopia Raman . . . . .	19
2.1.1 Descrizione classica . . . . .	20
2.1.2 Descrizione quantistica . . . . .	22
2.1.3 Scattering Raman in strutture cristalline . . . . .	25
2.1.4 Lo spettro Raman del carbonio . . . . .	26
2.2 La spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS) . . . . .	35
<b>3 La tecnica Pulsed Laser Deposition</b>	<b>39</b>
3.1 Apparato sperimentale della PLD . . . . .	39
3.2 Descrizione dei fenomeni fisici alla base del processo di ablazione . .	42
3.3 Espansione della piuma e crescita del film: il ruolo dei parametri di deposizione . . . . .	44
3.4 Produzione di film di carbonio nanostrutturati mediante PLD . . .	49

<b>4</b>	<b>Analisi dei campioni prodotti</b>	<b>55</b>
4.1	Substrati per la spettroscopia SERS . . . . .	56
4.1.1	Produzione dei substrati per la spettroscopia SERS: l'evaporatore . . . . .	56
4.1.2	Acquisizione degli spettri di assorbimento nel UV-visibile . .	60
4.1.3	Analisi del processo di pulizia . . . . .	62
4.2	Set-up sperimentale della PLD . . . . .	63
4.3	Parametri di misura spettroscopica ottimali . . . . .	67
4.4	Deposizioni di film di carbonio . . . . .	70
4.4.1	Effetti dell'energia . . . . .	72
4.4.2	Effetti del tempo di deposizione . . . . .	73
4.4.3	Effetti della distanza target-substrato . . . . .	78
4.4.4	Effetti della pressione . . . . .	82
4.4.5	Effetti del flusso . . . . .	84
4.5	Spettroscopia con diverse lunghezze d'onda . . . . .	86
4.6	Studio della stabilità di alcuni campioni . . . . .	90
4.7	Discussione dei risultati ottenuti . . . . .	92
	<b>Conclusioni</b>	<b>95</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>97</b>
	<b>ringraziamenti</b>	<b>101</b>

# Elenco delle figure

1.1	Struttura della grafite, del grafene, del fullerene $C_{60}$ e del diamante	2
1.2	Struttura dei cumuleni . . . . .	3
1.3	Struttura delle poliine . . . . .	3
1.4	A sinistra struttura a bande dei cumuleni; a destra quella delle poliine	5
1.5	Simulazione di una prova di tensione: sopra lo stato indeformato, sotto quello deformato. ([1]) . . . . .	7
1.6	Vibrazioni reticolari di un solido monoatomico lineare [2]. . . . .	8
1.7	Vibrazioni di una catena diatomica . . . . .	9
1.8	A sinistra: relazione di dispersione per una catena monoatomica; a destra, quella per una catena diatomica. . . . .	10
1.9	In alto: andamento di $E_G$ in funzione di $N$ atomi di $C$ ; al centro: andamento della BLA al variare di $N$ (sinistra) e tipo di terminazione (destra); in basso: valori della BLA per una catena cumulenica. [4], [5].	12
1.10	A sinistra: meccanismo di cross-linking tra due catene di carbonio; a destra: catena con specifici gruppi terminali . . . . .	13
1.11	Diverse catene di carbonio con specifici gruppi terminali prodotte con metodi chimici . . . . .	15
1.12	Apparato sperimentale per la produzione di poliine mediante ablazione laser in liquidi . . . . .	15
1.13	A sinistra: nanofilo di carbonio all'interno di un MWCNs visto al HRTEM; a destra il modello della nanostruttura ottenuto al calcolatore [10]. . . . .	16
1.14	Produzione di nanofili mediante irraggiamento di film di fullereni ([12])	17

1.15	Sorgente di cluster nella tecnica Supersonic Cluster Beam Deposition [13]. . . . .	17
1.16	Cluster di carbonio contenenti catene di diversa lunghezza . . . . .	18
2.1	Apparato sperimentale per la spettroscopia Raman ([26]). . . . .	22
2.2	Livelli energetici di una molecola e i diversi processi di scattering dovuti all'interazione con un fotone. . . . .	23
2.3	Una molecola con centro di simmetria, come la CO <sub>2</sub> , ha alcuni modi vibrazionali eccitabili solo con l'effetto Raman, altri solo con l'infrarosso. ([26]) . . . . .	25
2.4	Confronto tra gli spettri Raman del diamante, del Silicio e del Germanio (si noti come lungo l'asse delle ascisse i valori di Raman Shift siano riportati in ordine decrescente) ([27]). . . . .	27
2.5	Confronto tra gli spettri Raman di grafite (in basso) e grafene (in alto) misurati a 514.5nm [28]. . . . .	28
2.6	In basso: spettro Raman di un target di grafite irraggiato in un esperimento di deposizione laser impulsata; in alto: il target non irraggiato [29]. . . . .	30
2.7	Influenza di alcuni fattori strutturali sulla forma dello spettro Raman di carbonio amorfo [30]. . . . .	31
2.8	Spettro Raman di poliine prodotte tramite scarica ad arco tra due elettrodi di grafite immersi in soluzione, nella quale sono stati aggiunti colloidi di argento (spettro di sinistra) e di rame (spettro di destra) [31]. . . . .	32
2.9	Formazione di una catena cumulenica a partire da un'altra di tipo polinico mediante reazioni con gli atomi di rame. . . . .	32

2.10	(a): Frequenze dei modi Raman di catene aventi differenti lunghezze e gruppi terminali. (b) Variazioni delle frequenze di vibrazione per catene composte da n atomi di carbonio in funzione dell'angolo di torsione. (c): Regione sp dello spettro sperimentale di un film di carbonio nanostrutturato di tipo sp-sp <sup>2</sup> : misure <i>in situ</i> (spettro grigio) e dopo l'esposizione a Elio (spettro nero). Le componenti dello spettro sono illustrate con diversi colori [33]. . . . .	34
2.11	Confronto tra lo spettro SERS e Raman di poliline in soluzione [24].	37
3.1	Apparato sperimentale della PLD [37]. . . . .	40
3.2	A sinistra: espansione della piuma in vuoto; a destra: espansione in un gas inerte [37]. . . . .	45
3.3	Piuma prodotta in un esperimento di deposizione (background gas: Ar). . . . .	46
3.4	A sinistra: andamento della lunghezza della piuma in funzione della pressione per differenti tipi di gas (Ar, He) fissata la densità di energia; a destra: lunghezza della piuma in funzione della pressione di un dato gas (Ar:O <sub>2</sub> (4:1)) per differenti densità di energie [37]. . .	47
3.5	Spettri Raman di campioni ottenuti in differenti condizioni di deposizione [44]. . . . .	50
3.6	Morfologia vista al SEM di tre diversi film. Condizioni di deposizione: a sinistra: p=50Pa, P=12.5MW/mm <sup>2</sup> ; al centro: p=250Pa, P=8.5MW/mm <sup>2</sup> ; a destra: p=1kPa, P=8.5MW/mm <sup>2</sup> [44]. . . . .	51
3.7	Spettri Raman dei campioni considerati. a: p=50Pa, P=12.5MW/mm <sup>2</sup> ; b: p=250Pa, P=8.5MW/mm <sup>2</sup> ; c: p=1kPa, P=8.5MW/mm <sup>2</sup> . . . .	51
4.1	Evaporatore <i>Edward</i> del laboratorio NANOLAB . . . . .	56
4.2	Substrati di silicio e vetro subito dopo l'evaporazione di argento (3nm),	57
4.3	Evaporatore: sono indicati la microbilancia, il crogiolo di tungsteno e la base per il montaggio dei substrati. . . . .	58
4.4	Immagine ottenuta al SEM di nanoparticelle di argento evaporate su silicio. Spessore equivalente 3nm . . . . .	59

4.5	Immagine ottenuta al SEM di nanoparticelle di oro evaporate su silicio. Spessore equivalente 2nm . . . . .	59
4.6	Spettri di assorbimento per i film di nanoparticelle di argento (a sinistra) e di oro (a destra). . . . .	60
4.7	Modifica dello spettro Raman di un film di nanoparticelle di argento evaporate su silicio (3nm), a seguito di due diversi processi di pulizia: bagno in isopropanolo (in rosso) e in ultrasuoni (in blu) In nero il substrato prima della pulizia. . . . .	62
4.8	Apparato sperimentale della PLD del laboratorio NANOLAB . . . . .	64
4.9	Piuma prodotta in presenza di argon a 500Pa . . . . .	65
4.10	Piuma prodotta in presenza di argon a 10Pa . . . . .	65
4.11	Immagini SEM di un film di carbonio sintetizzato a 50Pa, con $D = d_{TS}/t_{dep} = 2$ e $t_{dep} = 10min$ . . . . .	66
4.12	Immagini SEM di un film di carbonio sintetizzato a 500Pa, con $D = d_{TS}/t_{dep} = 1.7$ e $t_{dep} = 15min$ . . . . .	66
4.13	Spettri SERS di un campione depositato, misurati con $\lambda_l = 514nm$ su nanoparticelle di argento, aventi potenze $P_l = 0.5mW$ (in rosso) e $P_l = 1mW$ (in nero). . . . .	67
4.14	Spettri Raman ottenuti modificando l'apertura focale del fascio laser a parità di potenza (0.5mW). . . . .	69
4.15	Spettri Raman ottenuti modificando lo spot size del fascio laser a parità di potenza (0.5mW). . . . .	70
4.16	Confronto tra lo spettro Raman e SERS di un campione preso come esempio. Parametri di deposizione: $P_{gas} = 150Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 70mm, D = 1.32, t_{dep} = 5min, \Phi = 0.360$ . . . . .	71
4.17	Confronto tra gli spettri SERS di campioni depositati con differenti valori di energia del laser. Parametri di deposizione: $P_{gas} = 50Pa, t_{dep} = 1min, d_{TS} = 50mm, D = 0.66\Phi = 0.060slm$ . . . . .	73
4.18	Confronto tra spettri di campioni depositati per tempi diversi. Parametri di deposizione: $P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 35mm, L = 1.17, \Phi = 0.700slm$ . . . . .	74

4.19	Confronto tra spettri di campioni depositati per tempi diversi. Parametri di deposizione: in alto - $P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 50mm, L = 1.67, \Phi = 0.700slm$ ; in basso - $P_{gas} = 50Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 160mm, L = 2.1, \Phi = 0.060slm$ . . . . .	76
4.20	Confronto tra spettri di campioni depositati per tempi diversi. Parametri di deposizione: in alto - $P_{gas} = 200Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 15mm, L = 0.4, \Phi = 0.440slm$ ; in basso - $P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 25mm, L = 0.6, \Phi = 0.700slm$ . . . . .	77
4.21	Confronto tra spettri SERS ottenuti variando la distanza target-substrato dall'interno all'esterno della piuma. Parametri di deposizione: in alto - $P_{gas} = 50Pa, E_l = 230mJ, t_{dep} = 1min, \Phi = 0.064slm$ ; in basso - $P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, t_{dep} = 5min, \Phi = 0.700slm$ . . .	80
4.22	Confronto tra spettri SERS ottenuti variando la distanza target-substrato all'interno della piuma. Parametri di deposizione: in alto - $P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, t_{dep} = 30min$ (in nero), $5min$ (in rosso), $\Phi = 0.700slm$ ; in basso - $P_{gas} = 10Pa, E_l = 125mJ, t_{dep} = 1min, \Phi = 0.060slm$ . . . . .	81
4.23	Confronto tra gli spettri SERS ottenuto a diverse pressioni per deposizioni all'interno della piuma. Parametri di deposizione: $E_l = 230mJ$ e tempi di deposizione ottimizzati per ogni campione. . . . .	82
4.24	Confronto tra gli spettri SERS di campioni ottenuti a diverse pressioni per deposizioni all'esterno della piuma. Parametri di deposizione: $E_l = 230mJ$ e tempi di deposizione ottimizzati per ogni campione. . .	83
4.25	Confronto tra gli spettri SERS di campioni ottenuti a diversi flussi di gas. Parametri di deposizione: in alto - $P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 50mm, D = 1.67, t_{dep} = 5min$ ; in basso - $P_{gas} = 50Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 70mm, D = 0.92, t_{dep} = 1min$ . . . . .	85
4.26	Spettri di assorbimento dei substrati selezionati per la spettroscopia SERS. . . . .	86
4.27	Confronto tra spettri SERS acquisiti con $\lambda_l = 514nm$ (in verde) e $\lambda_l = 457nm$ (in blu). . . . .	87

4.28	Confronto tra spettri SERS acquisiti con $\lambda_l = 514nm$ su due diversi substrati e $\lambda_l = 633nm$ su un substrato di oro. . . . .	88
4.29	Confronto tra gli spettri SERS ottenuti con $\lambda_l = 514nm$ su substrati di nanoparticelle di argento con spessore equivalente pari a 3nm (in nero) e 2nm (in rosso). . . . .	89
4.30	Confronto tra spettri SERS misurati a distanze temporali diverse . . . . .	90
4.31	Spettro SERS di un dato campione monitorato nel tempo in aria (spettro in rosso) e in vuoto (spettro in blu). . . . .	91



# Elenco delle tabelle

4.1	$\lambda_p$ per nanoparticelle di argento e oro di spessore equivalente dato .	61
-----	--	----



# Introduzione

C'è un sacco di spazio giù in fondo.

Richard Feynman

La ricerca di nuovi materiali per le applicazioni più disparate ha permesso di rivoluzionare molti campi della ricerca e della tecnologia, dalla fotonica alla micromeccanica, dalla produzione di nuove celle fotovoltaiche a dispositivi optoelettronici del tutto innovativi, per citare solo alcuni esempi.

La capacità della moderna Scienza dei Materiali di scoprire e comporre strutture su scala nanometrica è stato un passo in avanti anche nella comprensione della materia e rappresenta la promessa di nuovi risvolti in molte aree della fisica e della chimica.

## Contesto

Tra i nanomateriali che hanno rivoluzionato il mondo della tecnologia, quelli a base di carbonio sono forse i più discussi, studiati e impiegati nella ricerca, promettendo di essere i protagonisti della futura tecnologia. Non a caso si parla di un'elettronica del futuro basata non più sul silicio ma su grafene, nanotubi e fullereni, tutte nanostrutture di carbonio, che hanno già trovato diverse applicazioni e che continuano a mostrare proprietà sempre più interessanti.

Più sfuggenti alla ricerca sono i nanofili di carbonio, strutture lineari con ibridazione  $sp$  le quali, secondo molti studi teorici e sperimentali, presenterebbero proprietà del tutto nuove rispetto alle nanostrutture prima citate. Le applicazioni che potrebbero avere sono già oggetto di dibattito; ogni caratteristica che rivelano viene subito proiettata verso la realizzazione di nuovi dispositivi, o per migliorare la performance di materiali già esistenti. Si pensi, ad esempio, al loro comportamento meccanico: i

nanofili di carbonio sembrano essere, a parità di densità, il materiale più resistente che si possa produrre; tale proprietà li rende molto attraenti per possibili applicazioni in campo aerospaziale.

Purtroppo, fino ad oggi gli sforzi volti alla loro **produzione** non chiariscono completamente le dinamiche di formazione di tali strutture e non hanno portato ad alcuna soluzione praticabile su scala industriale. Inoltre, un problema molto serio che si deve superare riguarda la loro **stabilità**: i nanofili, oltre ad essere energeticamente sfavoriti rispetto a strutture con ibridazione  $sp^2$ , verso le quali tendono mediante il processo di *cross-linking*, sono anche molto instabili in diversi contesti, come nel caso di esposizione a determinati tipi di gas. Far fronte e trovare una soluzione soddisfacente a questi due problemi contribuirebbe alla loro ascesa **reale** in campo scientifico e tecnologico.

## Obiettivi della tesi

Il presente lavoro di tesi, svolto presso il laboratorio di Materiali Micro- e Nanostrutturati (NANOLAB) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, con la collaborazione del Dipartimento di Chimica "Giulio Natta", si propone due obiettivi principali:

1. impiegare la *Deposizione Laser Impulsata* (in inglese: *Pulsed Laser Deposition, PLD*) come metodo di sintesi di nanofili di carbonio, studiando il ruolo dei singoli parametri di deposizione nella produzione di tali strutture;
2. studiare la stabilità dei campioni prodotti, nel caso di esposizione in aria o in vuoto, monitorandone i più significativi per diversi periodi di tempo.

La Deposizione Laser Impulsata in presenza di un gas è una tecnica ampiamente impiegata per la produzione di film sottili nanostrutturati. La presenza di gas permette il confinamento del plasma di particelle, detto *pluma*, prodotto dall'interazione radiazione-materia, favorendo la formazione di cluster e la diminuzione dell'energia cinetica delle specie che si depositano su opportuni substrati. Questo influenza il processo di crescita del film, determinandone le varie proprietà.

Rispetto ai metodi di sintesi basati su reazioni chimiche, l'utilizzo di questa tecnica permette di produrre film di soli atomi di carbonio; inoltre, attraverso il controllo dei parametri di deposizione che favoriscono la formazione di determinate nanostrutture rispetto ad altre, si possono evidenziare possibili legami esistenti tra queste.

Per la caratterizzazione dei campioni, quindi per lo studio degli effetti dei parametri di deposizione e della stabilità, sono state impiegate due tecniche di spettroscopia vibrazionale: la spettroscopia Raman e una delle sue varianti, la spettroscopia Raman amplificata da superfici (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, SERS). Tale scelta è stata dettata dal carattere non distruttivo di tali tecniche, le quali, inoltre, si dimostrano essere molto sensibili al tipo di legami presenti in un materiale e agli atomi che essi coinvolgono. La spettroscopia SERS, in particolare, grazie all'utilizzo di opportuni substrati, si rivela uno strumento molto prezioso nel fornire informazioni non deducibili dalla spettroscopia Raman.

Per perseguire tali obiettivi, le varie attività sono state organizzate nel seguente modo:

- sono stati prodotti i substrati per la spettroscopia SERS tramite una tecnica di evaporazione in vuoto;
- è stata fatta la caratterizzazione di tali substrati con acquisizioni dello spettro di assorbimento e indagini morfologiche mediante Scanning Electron Microscope (SEM);
- si è fatto uso della spettroscopia Raman e SERS;

## Struttura della tesi

La tesi è composta da quattro capitoli:

- Nel Capitolo 1 vengono introdotti i **nanofili di carbonio** dei quali sono descritte la struttura, le proprietà, le possibili applicazioni e il problema della stabilità. Vengono, infine, discussi alcuni metodi di sintesi riportati in letteratura;

- Il Capitolo 2 ha come argomento le **spettroscopie Raman e SERS**; la prima viene presentata sia attraverso la trattazione classica che quella quantistica, la seconda viene discussa solo dal punto di vista qualitativo. Sono riportati, come esempi, gli spettri di alcune nanostrutture di carbonio, mettendo in evidenza gli aspetti più utili all'interpretazione di quelli relativi ai campioni prodotti in questo lavoro;
- Nel Capitolo 3 viene descritta la tecnica **Pulsed Laser Deposition**: viene illustrato l'apparato sperimentale e discussi i fenomeni fisici alla base del processo di ablazione e di espansione della piuma. Come esempio di applicazione, viene riportato l'uso della PLD per la produzione di film di carbonio, mostrando come questa tecnica si sia focalizzata su diversi tipi di nanostrutture ad eccezione dei nanofili;
- Nel Capitolo 4 vengono presentati i **risultati ottenuti** dalle prove di deposizione. Viene prima descritto il set-up sperimentale dell'evaporatore, della PLD, e le misure d'assorbimento UV dei substrati prodotti. In seguito sono illustrati gli spettri che mostrano il ruolo dei parametri di deposizione e della lunghezza d'onda con la quale si acquisisce lo spettro; si confrontano gli spettri Raman e SERS e si verifica la stabilità di alcuni campioni osservando gli spettri acquisiti a distanza di tempo. Il capitolo si conclude dando **un'interpretazione** di tutti i risultati presentati.

Nelle conclusioni vengono riassunti il lavoro svolto e i dati ottenuti; si propongono, infine, alcune idee su come proseguire la ricerca in questo argomento.

# Capitolo 1

## Nanofili di carbonio

*Grafene, nanotubi di carbonio e fullereni* sono esempi di *nanostrutture di carbonio*, sintetizzati e studiati ormai da diversi anni e che hanno trovato svariate applicazioni in campi come l'elettronica e la fotonica.

In questi sistemi gli orbitali degli atomi di carbonio hanno ibridazione  $sp^2$ : la fusione di un orbitale  $s$  con due orbitali  $p$  da origine a tre orbitali che puntano ai vertici di un triangolo equilatero.

Il grafene è una struttura bidimensionale, dove gli atomi di carbonio sono disposti ai vertici di un esagono regolare; esso è l'unità fondamentale della *grafite*, la cui struttura è costituita da più piani di grafene sovrapposti. Le sue proprietà sono ancora oggetto di molti studi: esse promettono l'applicazione di questo materiale in moltissimi campi, come ad esempio l'elettronica, per la quale si preannuncia l'avvento di una "tecnologia planare" proprio grazie alla sua struttura bidimensionale.

A partire da un singolo strato grafenico si possono ottenere altre strutture, come i nanotubi di carbonio e i fullereni.

I primi sono essenzialmente fogli di grafene arrotolati, ognuno dei quali forma una struttura cilindrica, detta anche *Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT)*. In presenza di più fogli grafenici si possono ottenere cilindri contenuti uno nell'altro: si parla di *Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)*. Trovano applicazioni in fotonica, meccanica e come batterie.

I fullereni sono molecole la cui forma è simile a quella di una sfera cava (detti anche *buckyballs*); essi possono essere visti come il risultato di *difetti topologici* presenti

nella struttura del grafene, come la presenza di anelli pentagonali. Il più noto è il fullerene  $C_{60}$ , la cui geometria è quella di un icosaedro troncato fatto di dodici pentagoni e venti esagoni regolari; gli atomi si dispongono ai vertici di ogni poligono, instaurando un legame chimico lungo ogni spigolo. L'applicazione di tali strutture è molto vasta: si va dall'elettronica alla produzione di celle fotovoltaiche organiche, fino all'impiego in campo farmacologico; i loro derivati idrosolubili, infatti, hanno la capacità di oltrepassare la barriera cellulare, agendo così da trasportatori di molecole biologicamente attive, come principi attivi, antivirali e antiossidanti.

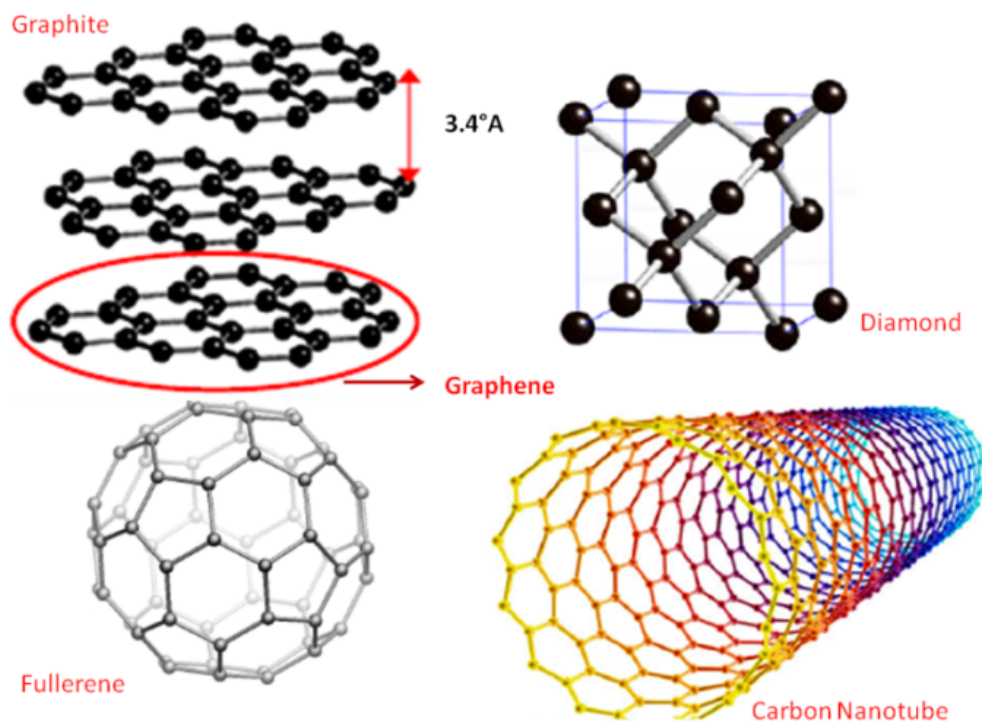


Fig. 1.1: Struttura della grafite, del grafene, del fullerene  $C_{60}$  e del diamante

La figura 1.1 mostra la struttura del grafene, della grafite, di un SWCN e del diamante; quest'ultimo costituisce un esempio di struttura in cui i legami tra gli atomi di carbonio sono di tipo  $sp^3$ . Si noti come il grafene costituisca l'unità fondamentale della grafite, e come dalla sua struttura si possa ottenere un nanotubo di carbonio.



Meno noti, invece, sono i *nanofili di carbonio*, strutture monodimensionali in cui gli atomi di carbonio, ibridizzati *sp*, si dispongono nello spazio formando catene con struttura, dimensioni e proprietà diverse.

Vi sono diversi motivi che spingono la ricerca scientifica a fare luce anche su queste nanostrutture, cercando possibili strade volte alla loro produzione e al loro impiego: in base agli studi finora condotti, esse possiedono proprietà meccaniche, elettriche, vibrazionali e ottiche molto interessanti per l'impiego in tecnologie innovative nel campo dell'elettronica, nell'industria aerospaziale, in dispositivi fotonici e sistemi per applicazioni energetiche. Tra l'altro, sono stati proprio i tentativi di produrli che hanno portato alla scoperta del fullerene  $C_{60}$ .

In questo capitolo vengono descritte struttura, proprietà, possibili applicazioni e metodi di produzione.

## 1.1 Struttura, Proprietà e Applicazioni

Considerando il numero di valenza dell'atomo di carbonio, nel caso ideale di catene aventi *lunghezza infinita*, vi sono due possibili **configurazioni elettroniche** corrispondenti a strutture lineari: in un caso si alternano legami singoli e tripli (*poliine*), nell'altro vi è una sequenza di soli doppi legami (*cumuleni*).

La figure 1.2 e 1.3 mostrano la struttura di cumuleni e poliine rispettivamente.

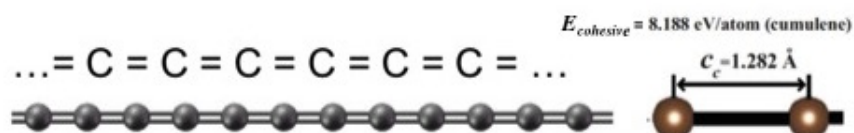


Fig. 1.2: Struttura dei cumuleni

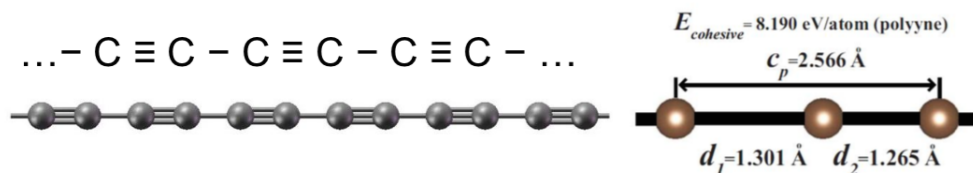


Fig. 1.3: Struttura delle poliine

Sono riportate anche le distanze tra due atomi di carbonio adiacenti e le energie di coesione.

La differenza tra queste due strutture può essere illustrata mediante il concetto di *Bond Length Alternation* (BLA), definita come la differenza tra le lunghezze di legame di due atomi di carbonio adiacenti. In base a questa definizione, si deduce che la BLA è nulla nel caso dei cumuleni, mentre nel caso delle poliine, utilizzando i valori forniti dalle figure 1.2 e 1.3, risulta avere un valore di 0.036Å.

Dal punto di vista **elettronico** cumuleni e poliine si comportano in modo diverso: i primi sono dei **metalli**, mentre i secondi hanno la tipica struttura a bande dei **semiconduttori**.

Per spiegare questa differenza, si consideri un solido monoatomico costituito da una catena regolare di  $N$  atomi identici a distanza  $a$  e lunghezza  $L=Na$ . Applichiamo il modello degli elettroni liberi nel caso di  $N$  molto grande. Le funzioni d'onda di ogni elettrone sono onde piane del tipo:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (1.1)$$

dove  $k$  è il vettore d'onda.

Possiamo simulare il solido infinito chiudendo la catena su se stessa; imponendo le condizioni al contorno periodiche (condizioni di Born-von Karman)

$$\psi_k(0) = \psi_k(L) \quad (1.2)$$

si ottiene:

$$e^{ikL} = 1 \quad (1.3)$$

e quindi  $k$  può assumere solo valori discreti del tipo:

$$k = \frac{2m\pi}{Na} \quad (1.4)$$

Poiché in ciascuna banda del solido monoatomico sono presenti  $N$  *funzioni di Bloch*, ognuna delle quali rappresenta la funzione d'onda dell'elettrone nel reticolo periodico, vi saranno  $N$  valori di  $k$  nella banda ad energia più bassa. Di conseguenza questa deve essere ristretta all'intervallo

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a} \quad (1.5)$$

In questo modo vengono ospitati  $2N$  elettroni, corrispondenti agli  $N$  valori di  $k$  permessi e ai due valori dello spin.

L'intervallo dei valori di  $k$  è detto *prima zona di Brillouin*. Oltre tale zona si trovano le successive bande del cristallo.

Se nel modello ad elettroni liberi si considera anche il potenziale cristallino, si può notare che l'effetto più significativo di questa grandezza è quello di introdurre un *gap* di energia tra le diverse bande: in particolare, si verifica che le discontinuità si hanno per valori di

$$k = \pm \frac{n\pi}{a} \quad (1.6)$$

che corrispondono agli estremi delle regioni dello spazio  $k$  corrispondenti alle diverse bande.

Mentre nel caso dei cumuleni la cella primitiva del reticolo lineare è costituita da un solo atomo, per le poliine questa ne contiene due, per cui la lunghezza della cella nel secondo caso è doppia rispetto al primo. Per i cumuleni, quindi, in base al modello ad elettroni liberi, si avrà una banda nella prima zona di Brillouin parzialmente occupata da elettroni. Per le poliine, invece, la prima zona di Brillouin sarà dimezzata e ospiterà una banda completamente occupata da elettroni (*banda di valenza*), mentre la banda successiva sarà vuota (*banda di conduzione*). La struttura a bande per entrambi i tipi di catena sono riportate nella figura 1.4.

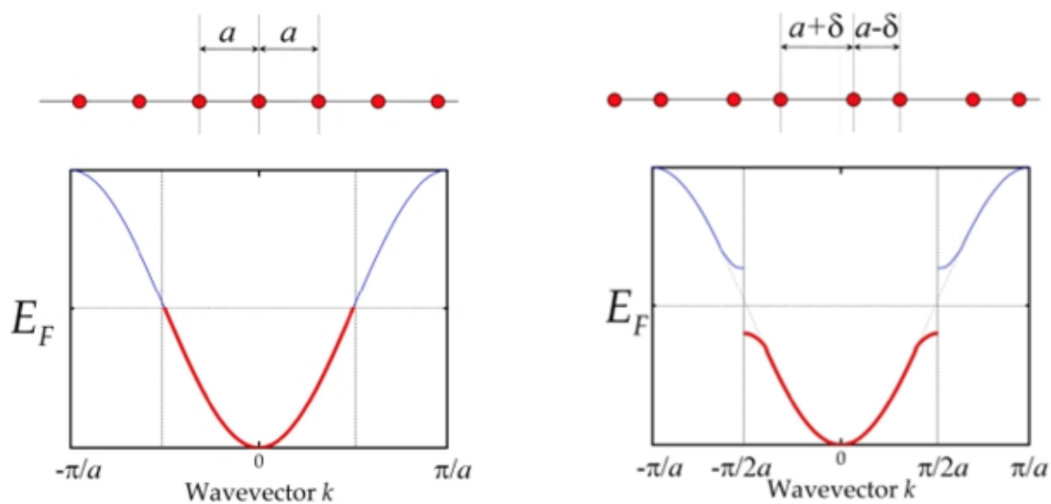


Fig. 1.4: A sinistra struttura a bande dei cumuleni; a destra quella delle poliine

Le strutture di cumuleni e poliine sono tra di loro interconnesse. Infatti, gli atomi di una catena con un solo tipo di legame (e quindi ugualmente spaziati) oscillano intorno alla loro posizione di equilibrio, introducendo delle distorsioni. Questo fenomeno è noto con il nome di *instabilità di Peierls*, ed è responsabile, per catene di lunghezza infinita, della tendenza dei cumuleni a modificare la loro struttura verso quella più stabile delle poliine. La distorsione, infatti, provoca uno spostamento degli atomi dalla loro posizione iniziale fino ad una nuova configurazione, dove la diminuzione dell'energia degli elettroni è bilanciata dall'aumento dell'energia elastica degli ioni nella nuova posizione di equilibrio. Questo porta ad un raddoppiamento della lunghezza della cella unitaria e quindi all'introduzione di un gap energetico in corrispondenza di  $k = \pi/2a$ . A seconda dell'intensità del gap, il meccanismo descritto porta ad una *transizione metallo isolante o metallo-semiconduttore*.

In base alle proprietà fin qui descritte, poliine e cumuleni possono trovare impiego come conduttori di corrente nanometrici (molecular wires) in dispositivi elettronici molecolari.

Le **proprietà meccaniche** dei nanofili sono molto interessanti; esse sono state indagate adottando simulazioni numeriche basate su modelli fisico-matematici, come ad esempio la Density Functional Theory (DFT) [1].

La prima caratteristica peculiare è la loro elevata rigidità: simulazioni numeriche hanno permesso di stimare il modulo elastico (E) e di taglio (G) di poliine costituite da un numero variabile di atomi [1]. In prove di trazione il modulo di Young permette di stimare lo sforzo massimo oltre il quale il materiale soggetto a trazione non manifesta un comportamento elastico lineare (carico di snervamento). Materiali con elevati valori di E non subiscono deformazioni significative per elevati valori di sforzo e sono detti fragili. Per le poliine è stato trovato un valore di E pari a 32,7TPa, circa trenta volte quello del diamante, noto come il materiale più rigido. In realtà grafene e nanotubi mostrano un **modulo elastico specifico** (grandezza definita come il rapporto tra il modulo elastico e la densità del materiale) maggiore del diamante ( $4.5 \cdot 10^8 Nm/Kg$  per grafene e nanotubi,  $3.5 \cdot 10^8 Nm/Kg$  per il diamante), mentre per le poliine si trova un valore di  $\cdot 10^9 Nm/Kg$  ([1]) Questo risultato lascia intendere l'elevata resistenza agli sforzi di trazione per un materiale

dalla densità molto bassa e quindi leggero, suggerendone l'applicazione soprattutto nell'industria aerospaziale

Sono state simulate anche prove di torsione: nel caso ideale di catena infinita, la simmetria della distribuzione di carica non darebbe origine ad un momento torcente; questo ha valore non nullo se le catene hanno dei gruppi terminali che rompono la simmetria di carica. Anche questo fenomeno ha delle ripercussioni su diverse proprietà di queste strutture: sollecitazioni che inducono uno sforzo di torsione modificano gli stati elettronici vicino al livello di Fermi, permettendo di controllare la conduttività, le proprietà ottiche e il magnetismo di spin. Per queste caratteristiche, i nanofili potrebbero avere un ruolo molto importante nei dispositivi elettronici basati sul carbonio.

Tutte le proprietà meccaniche finora discusse sono fortemente legate a quelle elettroniche: l'applicazione di determinati sforzi inducono, infatti, deformazioni che comportano la modifica della lunghezza dei legami e quindi il valore dell'energia del gap tra la banda di valenza e quella di conduzione. In [1], ad esempio, si riporta un aumento dell'energia del gap da 3,2 a 4,4 eV al 10% dello sforzo nominale. Questo apre interessanti prospettive all'utilizzo di questi materiali in applicazioni elettromeccaniche.

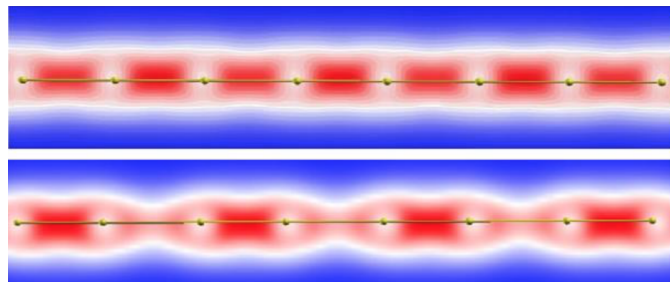


Fig. 1.5: Simulazione di una prova di tensione: sopra lo stato indeformato, sotto quello deformato. ([1])

La figura 1.5 mostra il risultato di prova di tensione simulata al computer; si noti nello stato deformato (in basso) la comparsa della BLA.

Anche dal punto di vista vibrazionale cumuleni e poliline mostrano comportamenti diversi: mentre una catena ideale con doppi legami presenta solo modi acustici, nel

caso di legami tripli e singoli alternati vi sono anche modi ottici.

Si consideri un reticolo monodimensionale costituito da un solo tipo di atomo per cella unitaria. Tenendo conto solo delle interazioni tra i primi vicini, l'energia potenziale di ciascun atomo può essere scritta come:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} q (u_i - u_{i+a})^2 \quad (1.7)$$

dove  $q$  è la costante di forza elastica tra due atomi,  $u$  lo spostamento dell'atomo rispetto alla posizione di equilibrio,  $a$  la dimensione della cella elementare (si osservi la figura 1.6).

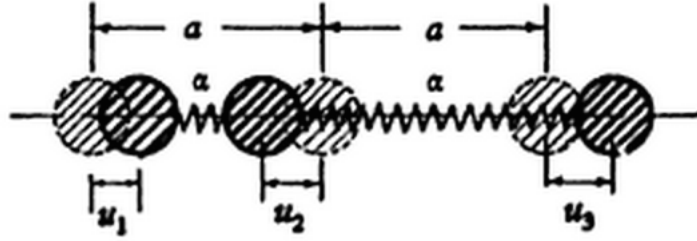


Fig. 1.6: Vibrazioni reticolari di un solido monoatomico lineare [2].

L'equazione del moto sarà:

$$M\ddot{u}_l = -q(2u_l - u_{l+a} - u_{l-a}) \quad (1.8)$$

con  $M$  massa dell'atomo.

Sostituendo

$$u_l = U_k e^{ikl} \quad (1.9)$$

dove  $U$  è generalmente una funzione del tempo e della posizione dell'atomo,  $k$  il vettore d'onda associato alla vibrazione, si ottiene:

$$M\ddot{U}_k = -U_k(2k - ke^{ika} - ke^{-ika}) = -2U_k k(1 - \cos ka) \quad (1.10)$$

Questa è l'equazione dell'oscillatore armonico lineare, le cui frequenze di vibrazione sono

$$\nu_k = \sqrt{\frac{q}{M}} 2 \sin \frac{ka}{2} \quad (1.11)$$

Da quest'ultima espressione risulta che i possibili valori di  $k$  sono compresi nell'intervallo

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a} \quad (1.12)$$

ovvero nella prima zona di Brillouin.

Si consideri ora una catena diatomica, con atomi ugualmente spazati e con la stessa costante di forza (figura 1.7.).

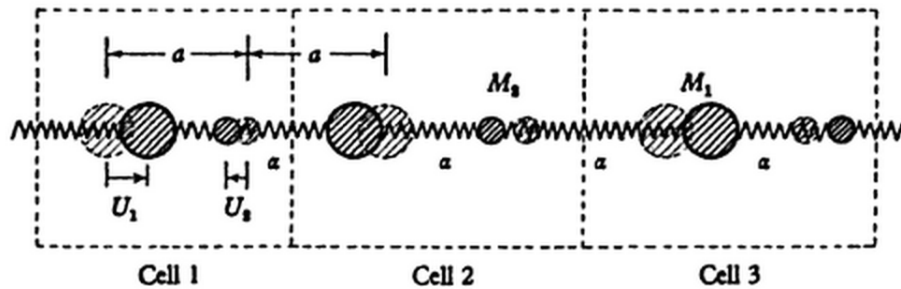


Fig. 1.7: Vibrazioni di una catena diatomica

Seguendo lo stesso procedimento di prima si giunge al seguente sistema di equazioni del moto:

$$\begin{cases} M_1 \ddot{U}_1 = -2qU_1 + 2qU_2 \cos ka \\ M_2 \ddot{U}_2 = -2qU_2 + 2qU_1 \cos ka \end{cases}$$

In questo caso si trovano due possibili frequenze di vibrazione:

$$\nu_{\pm}^2 = q \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm q \sqrt{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{M_1 M_2}} \quad (1.13)$$

L'importanza delle soluzioni trovate può essere compresa mediante l'ausilio del *diagramma di dispersione* che illustra la relazione tra  $\nu$  e  $k$ , come riportato in figura 1.8.

Per un solido monoatomico monodimensionale, si è visto come vi sia solo un insieme di frequenze di vibrazione, Nel diagramma di dispersione tale insieme corrisponde ad una curva detta *branca acustica*: le vibrazioni a cui essa fa riferimento descrivono oscillazioni in fase degli atomi fuori dalla loro posizione di equilibrio. Poiché per bassi valori di  $k$  (e quindi per elevati valori della lunghezza d'onda) la relazione di dispersione tende ad essere lineare, la velocità di propagazione delle onde vibrazionali è costante e risulta pari a quella del suono: ds qui il nome della

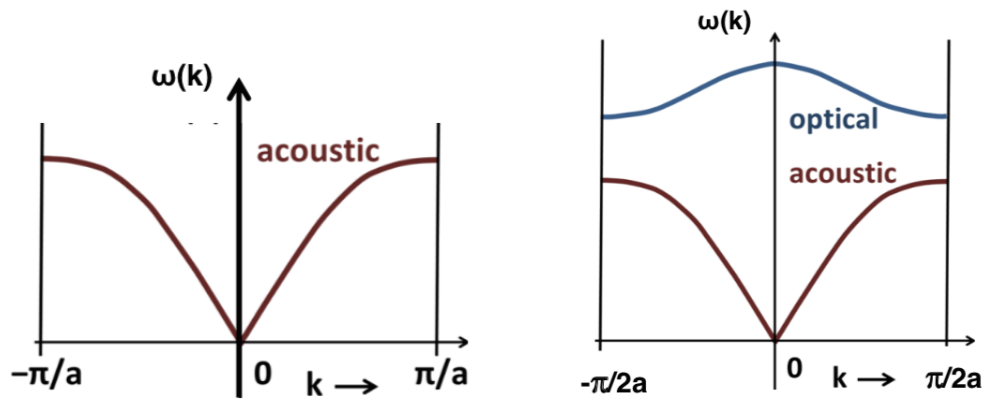


Fig. 1.8: A sinistra: relazione di dispersione per una catena monoatomica; a destra, quella per una catena diatomica.

branca.

Per il solido diatomico è presente, oltre a quella acustica, una seconda banda, detta *banda ottica*: in questo caso le oscillazioni degli atomi sono fuori fase. Per atomi di diversa carica ciò induce un momento di dipolo elettrico che interagisce con la radiazione elettromagnetica nella regione dell'infrarosso.

I risultati di questo semplice modello, come quello degli elettroni liberi, trovano un riscontro reale nel caso dei nanofili di carbonio: i cumuleni, essendo una catena monoatomica con legami della stessa lunghezza e intensità, presentano solo la branca acustica; le poliine, anche se composte dallo stesso atomo, avendo legami alternati di diversa forza, possono essere assimilate ad una catena diatomica e presenteranno, di conseguenza, modi acustici e ottici.

Conoscere le proprietà vibrazionali di queste strutture è fondamentale nell'individuare tecniche di indagine utili alla loro caratterizzazione.

Nel caso reale, i diversi metodi di produzione portano ad ottenere nanofili di carbonio di lunghezza finita e con specifici *gruppi terminali* alle estremità. Questi possono essere di vario tipo:

- **Singoli atomi:** l'esempio più semplice è il *Diacetylene* ( $C_4H_2$ ), dove ogni gruppo terminale è costituito da un atomo di idrogeno;
- **Molecole organiche;**



- **Composti del carbonio** con ibridazione  $sp^2$  o  $sp^3$ : catene di carbonio sono state trovate in film di fullereni ([3]) o in fogli di grafene;
- **Nanoparticelle metalliche** come oro e argento.

**Lunghezza e terminazione** di una catena influenzano le proprietà di quest'ultima.

Per catene di lunghezza infinita, l'instabilità di Peierls non produce una differenza energetica significativa tra la struttura dei cumuleni e quella delle poliine [4]. Lunghezza e tipo di gruppi terminali modificano le proprietà elettroniche dei nanofili, modulando ad esempio il gap energetico tra la banda di conduzione e la banda di valenza. [4], [5].

Un'altra importante conseguenza è la modulazione della BLA: questo comporta la comparsa di una banda ottica *anche* in cumuleni di lunghezza finita: le stesse tecniche impiegate per caratterizzare le poliine possono essere usate anche per i cumuleni, permettendo confronti in parallelo tra le due strutture.

Le figure riportate nella pagina seguente illustrano gli effetti che i gruppi terminali e il numero finito di atomi hanno sulle proprietà dei nanofili.

La figura in alto mostra come varia l'energia del gap al variare del numero di atomi  $N$  che compongono la catena, in prove sperimentali e studi teorici. Si noti come al diminuire di  $N$  si abbia un aumento di  $E_G$ . La figura a sinistra, mostra come varia la BLA in funzione del numero di atomi di carbonio, quindi della lunghezza della catena stessa. A destra, invece, tale variazione è legata alla presenza di diversi gruppi funzionale. Infine, in basso viene riportata la lunghezza dei legami lungo una catena cumulenica, che nel caso di lunghezza infinita avrebbe lo stesso valore tra ogni coppia di atomi adiacenti.

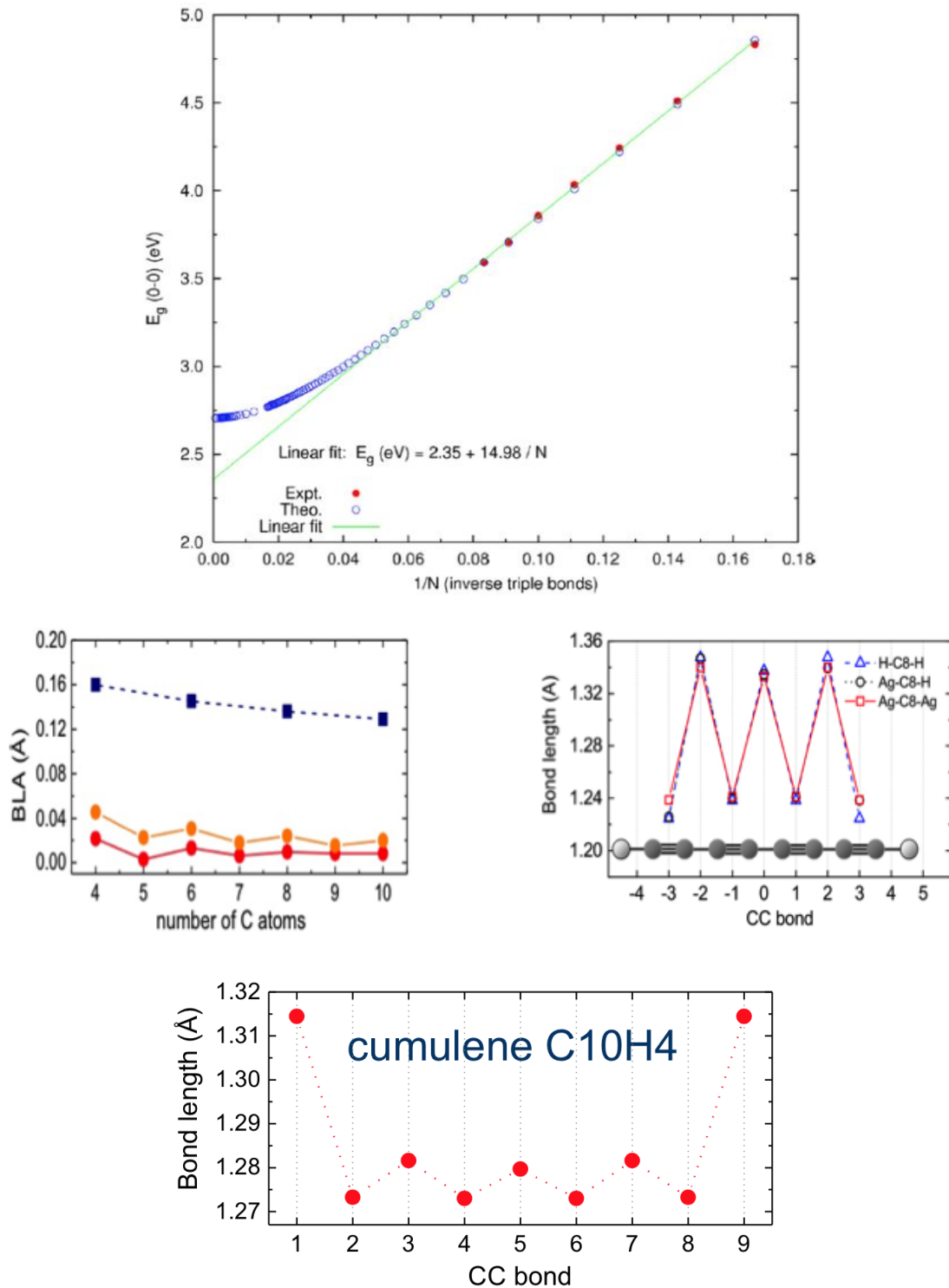


Fig. 1.9: In alto: andamento di  $E_G$  in funzione di  $N$  atomi di C; al centro: andamento della BLA al variare di  $N$  (sinistra) e tipo di terminazione (destra); in basso: valori della BLA per una catena cumulena. [4], [5].

## 1.2 Stabilità dei nanofili di carbonio

I nanofili di carbonio hanno la forte tendenza ad unirsi tra loro e formare strutture ibridizzate  $sp^2$  più stabili. Questo meccanismo è noto con il termine di *cross-linking* ed è uno dei motivi principali che rendono poliine e cumuleni difficili da produrre e studiare.

Tra i fattori che favoriscono il cross-linking vi è l'elevata concentrazione di catene. Uno dei metodi per stabilizzare i nanofili è quindi quello di impedirne l'avvicinamento oltre un certo limite (in [1] è riportato un valore della barriera di attivazione per il cross-linking pari a 0.6eV): aggiungendo opportuni gruppi terminali che aumentano l'ingombro sterico delle catene si ottengono strutture più o meno stabili.

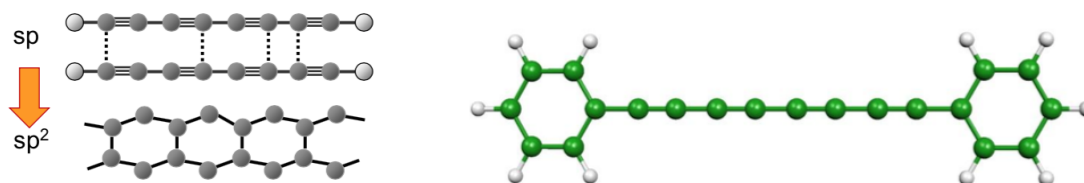


Fig. 1.10: A sinistra: meccanismo di cross-linking tra due catene di carbonio; a destra: catena con specifici gruppi terminali

La figura 1.10 mostra a sinistra il fenomeno del cross-linking tra due catene che da luogo ad una struttura  $sp^2$ . A destra, una catena dotata di specifici gruppi terminali: si noti come questi aumentino l'ingombro sterico, riducendo la possibilità che avvenga il cross-linking.

Oltre al cross-linking, vi sono altri fattori che possono compromettere la stabilità dei nanofili di carbonio:

- **Esposizione a diversi tipi di gas:** nel caso di gas inerti si è visto come il tasso di degradazione è legato alla massa del gas, suggerendo la presenza di interazioni puramente meccaniche; l'esposizione all'ossigeno, invece, porta ad una maggiore diminuzione del numero di catene, probabilmente dovuta all'elevata reattività del gas con gli atomi di carbonio ([6]);

- **Temperatura:** l'aumento determina una diminuzione del numero di catene ([6]);
- **Esposizione alla luce laser:** l'effetto distruttivo cresce con l'intensità della radiazione.

### 1.3 Tecniche di sintesi

In natura i nanofili di carbonio sono stati osservati in alcune pietre meteoritiche; la loro presenza si ipotizza anche nelle polveri interstellari, dal momento che ciò potrebbe spiegare alcune caratteristiche degli spettri di questi corpi. Inoltre, più di 1000 molecole organiche prodotte da piante, funghi e altri microrganismi sono classificate come poliine, il cui ruolo biologico potrebbe essere sfruttato nel trattamento di diversi disturbi, agendo da antibiotici, antitumorali e agenti anti-infettivi ([7]).

Dal punto di vista sperimentale, sono state adottate diverse tecniche per produrre nanofili di carbonio; un'ampia lista di queste è stata pubblicata da Y.P. Kudryavtsev *et al.* [8].

Le varie tecniche sono raggruppabili in due tipologie principali: una prevede la sintesi in soluzione, l'altra in una matrice allo stato solido. Le differenze sostanziali tra le due sono un maggior controllo della dimensione delle catene (prevalentemente poliine) e del tipo di gruppi terminali nei metodi che prevedono l'uso di soluzioni, mentre in presenza di matrici solide, oltre alla possibilità di ottenere composti di solo carbonio (solitamente con ibridazione  $sp-sp^2$ ), si ha la presenza sia di poliine sia di cumuleni.

Di seguito sono elencati le principali tecniche di produzione fin'ora sperimentate:

- **Sintesi chimica:** permette di ottenere catene di carbonio a partire da composti più complessi; la tecnica si basa sull'eliminazione da una molecola organica lineare degli atomi diversi da quelli di carbonio. Come agenti riducenti vengono utilizzati metalli alcalini come K, Li e Na o altri tipi di metaali come il rame; questi elementi costituiscono anche il tipo di gruppi terminali della catena [9] (figura 1.11);

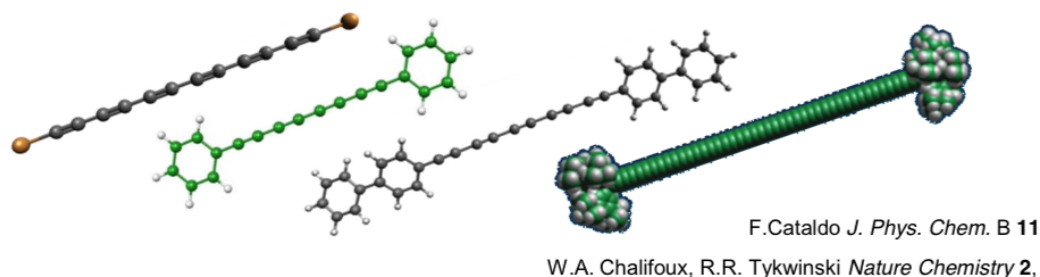


Fig. 1.11: Diverse catene di carbonio con specifici gruppi terminali prodotte con metodi chimici

- **Ablazione laser in soluzione liquida:** un opportuno target di grafite immerso in una soluzione viene ablato da impulsi laser; tra i prodotti in soluzione si osserva la presenza di poliline (figura 1.12.)

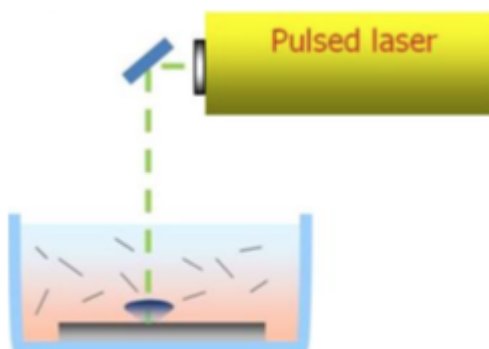


Fig. 1.12: Apparato sperimentale per la produzione di poliline mediante ablazione laser in liquidi

- **Scarica ad arco in immersione:** tra due elettrodi di grafite, immersi in una soluzione liquida o in un gas, una differenza di potenziale genera una scarica elettrica ad arco, che provoca la vaporizzazione degli elettrodi stessi. Questo metodo è utilizzato per produrre nanotubi di carbonio: utilizzando come gas idrogeno molecolare, si ha la formazione di fullereni, che si depositano all'interno della camera, mentre sul catodo si formano MWCNs.

Xinluo Zhao *et al.* hanno rilevato, con l'ausilio di un microscopio elettronico ad alta risoluzione (*high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)*),

la presenza di nanofili di carbonio all'interno dei MWCNs formati con questa tecnica [10], [8]. La figura 1.13 mostra il risultato sperimentale e teorico di tale esperimento.

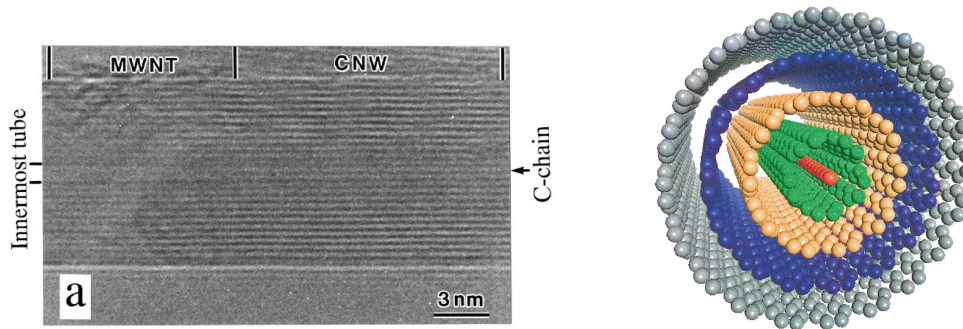


Fig. 1.13: A sinistra: nanofilo di carbonio all'interno di un MWCNs visto al HRTEM; a destra il modello della nanostruttura ottenuto al calcolatore [10].

- **Pirolisi di polimeri nei pori di membrane di alluminio:** questa tecnica permette, una volta disciolta la membrana, di rilasciare le poliline e di allinearle in "microbuche" per mezzo di interazioni elettrostatiche tra i gruppi terminali e la superficie delle "microbuche". Questa tecnica permetterebbe la realizzazione di circuiti funzionali per micro-dispositivi ([11]);
- **Irraggiamento di film di fullereni sottili con ioni pesanti;** permette di ottenere catene parallele tra loro e perpendicolari al substrato in elevate quantità, utilizzabili nell'elettronica integrata e in dispositivi fotonici come field emission devices (la stessa applicazione trovano i nanotubi di carbonio) ([12]) (figura 1.14.);
- **Deposizione di film di carbonio tramite fasci di cluster supersonici:** questa è una delle tecniche più interessanti per la produzione di film di carbonio nanostrutturati, poiché permette sia un controllo della crescita del film sia di legare, in alcuni casi, la morfologia di questo alla tipologia di cluster precursori [3], [13].

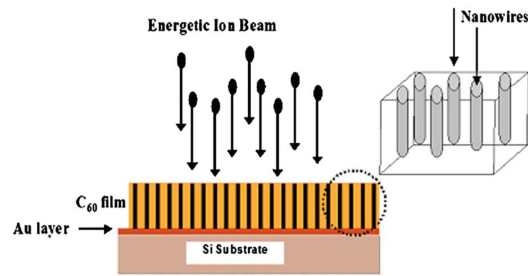


Fig. 1.14: Produzione di nanofili mediante irraggiamento di film di fullereni ([12])

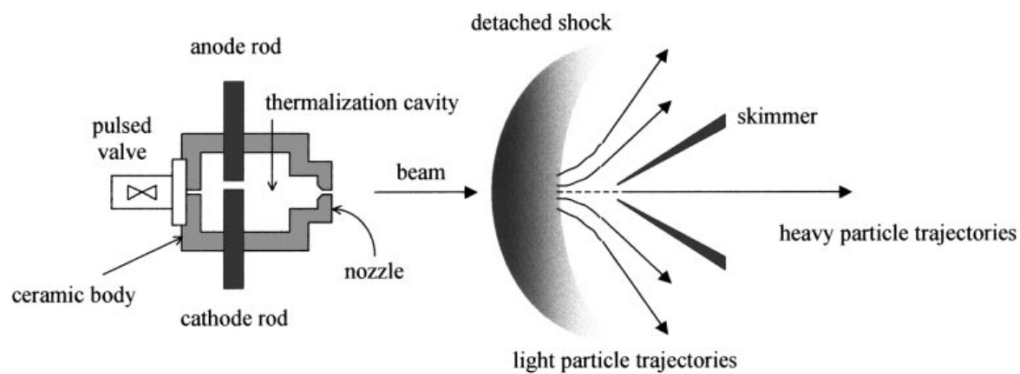


Fig. 1.15: Sorgente di cluster nella tecnica Supersonic Cluster Beam Deposition [13].

La figura 1.15 mostra la sorgente di cluster per la produzione del film: all'interno di una camera di ceramica vi sono due elettrodi di grafite; una valvola impulsata immette gas inerte che permette il passaggio di una corrente elettrica tra i due elettrodi. I vapori di grafite prodotti vengono condensati in cluster tramite le collisioni con il gas. Il fascio di cluster viene espanso a velocità supersonica attraverso un ugello; una volta collimato, esso si deposita su un opportuno substrato, la cui temperatura viene opportunamente controllata. L'ugello può essere progettato per separare i fasci di cluster in base alla loro massa, permettendo il controllo della crescita del film nanostrutturato.

Diversi studi sperimentali hanno confermato la presenza di poliline e cumuleni in film ottenuti mediante questa tecnica, come ad esempio [14], [3], [15], [16]. Questi descrivono il film come una *rete sp-sp<sup>2</sup>*, con presenza di carbonio amorfo, il cui contributo è in molti casi comparabile a quello delle poliline [3], [15]. In particolare, la loro presenza è legata alla dimensione dei

cluster, come mostra la figura 1.16 riportata sotto. Il vantaggio di questa

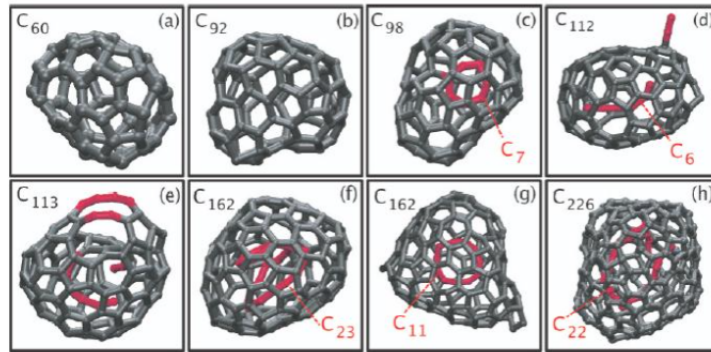


Fig. 1.16: Cluster di carbonio contenenti catene di diversa lunghezza

tecnica, rispetto a molte altre, è quello di ottenere composti di puro carbonio, con presenza sia di poline che di cumuleni, permettendo di studiare come le varie nanostrutture sono tra di loro interconnesse.

- **Deposizione Laser Impulsata in vuoto:** La *Pulsed Laser Deposition* è una tecnica ampiamente utilizzata per la produzione di film nanostrutturati [17], [18]. In alcuni esperimenti sono stati ottenuti film di carbonio ricchi di fullereni, nanodiamanti (una forma nanocristallina del diamante) e altre forme di carbonio amorfo, irraggiando un target di grafite tramite impulsi laser dalla durata di nanosecondi [19], [20].

In altri esperimenti, irraggiando con impulsi laser della durata di femtosecondi specifici target di carbonio, è stato osservato anche un segnale molto debole di nanofili. In un caso è stato utilizzato come target un film dalla struttura tetraedrica, osservando la comparsa di catene poliiniche e cumuleniche relativamente corte (6-8 atomi) [21]. In un altro esperimento è stato irraggiato un target di grafite pirolitica: nanofili di carbonio sono stati osservati in zone fortemente irraggiate (localmente fuse); in altre aree esposte a fluenze più basse, la loro presenza, anche in questo caso molto debole, è stata rilevata insieme a quella di nanodiamanti [22]. È importante notare che in questi esperimenti **non** è stato utilizzato alcun gas all'interno della camera di deposizione.



## Capitolo 2

# La spettroscopia Raman e SERS

In questo capitolo vengono presentate due tecniche di caratterizzazione dei materiali: la *Spettroscopia Raman* e una delle sue varianti, la *Spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS, acronimo di Surface Enhanced Raman Spectroscopy)*. Entrambe sono state impiegate per caratterizzare i campioni prodotti in questo lavoro; la letteratura, infatti, riporta numerosi studi in cui è stato dimostrato come poliine e cumuleni siano molecole che rispondano fortemente alla spettroscopia SERS (si veda ad esempio [23], [24] e [25]).

Mentre la spettroscopia Raman è una tecnica ormai ben nota e compresa, i meccanismi della spettroscopia SERS non sono ancora del tutto chiari. Pertanto, la prima tecnica viene descritta matematicamente, nei suoi aspetti essenziali, tramite la trattazione classica e quantistica dell'*effetto Raman*; per la seconda, invece, si dà una descrizione più qualitativa.

Vengono infine illustrati, come esempi di applicazione, alcuni spettri Raman e SERS di nanostrutture di carbonio.

### 2.1 La spettroscopia Raman

Uno degli elementi chiave nella ricerca e nell'applicazione di nuovi materiali, come quelli basati sul carbonio, è la possibilità di identificare e caratterizzare nuovi composti e nanostrutture. Affinché una tecnica di caratterizzazione sia attraente, deve presentare alcuni vantaggi: deve essere, ad esempio, non distruttiva, veloce e

dare la massima quantità di informazioni strutturali ed elettroniche possibili, con elevate risoluzioni.

La spettroscopia Raman è una tecnica che vanta tutti questi aspetti; essa viene usata per indagare i modi vibrazionali di una molecola o degli atomi in un cristallo e, attraverso questi, identificare la natura chimica di un materiale. Per tale motivo la spettroscopia Raman rientra nelle tecniche spettroscopiche di tipo *vibrazionale*. La tecnica si basa sull'*effetto Raman*: un fascio di luce monocromatica (proveniente tipicamente da una sorgente laser con lunghezze d'onda nel visibile, vicino infrarosso o vicino ultravioletto) interagisce con il sistema in esame eccitandone i **livelli vibrazionali**. Molti dei fotoni che compongono la radiazione incidente vengono diffusi dal campione con la stessa lunghezza d'onda di quella iniziale, mentre una piccola parte subisce una variazione di energia, la quale rivela i livelli energetici vibrazionali coinvolti nell'interazione.

Di seguito viene data una descrizione matematica molto sintetica dell'effetto Raman; viene analizzato, come primo caso, l'esempio in cui il sistema indagato è una molecola (*spettroscopia Raman molecolare*), per poi trattare l'effetto Raman in un cristallo.

### 2.1.1 Descrizione classica

Si consideri un'onda piana monocromatica di frequenza angolare  $\omega_0$  che incide su un mezzo materiale avente indice di rifrazione  $n$ . Il campo elettrico dell'onda può essere scritto come:

$$\vec{E} = E_0 \cos(\omega_0 t + \vec{k}\vec{r}) \quad (2.1)$$

dove  $\vec{k}$  è il vettore d'onda.

Nell'ipotesi di piccole perturbazioni, l'onda elettromagnetica induce nel mezzo materiale un momento di dipolo elettrico che può essere scritto come:

$$\vec{M} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (2.2)$$

dove  $\vec{\alpha}$  è il  *tensore di polarizzabilità* , funzione della distribuzione di carica elettrica del materiale, il cui significato fisico è quello di indicare quanto e come la nube elettronica di una data molecola tenda a modificare la sua forma in seguito all'interazione con un campo elettrico esterno.

Si consideri ora un modo di vibrazione di una data molecola; esso può essere descritto come:

$$\vec{u}_n = u_{n0} \vec{e}_n \cos \omega_n t \quad (2.3)$$

dove  $\vec{u}_n$  indica lo spostamento degli atomi dalla loro posizione di equilibrio per il modo n-esimo, che ha frequenza di vibrazione  $\omega_n$ .

Il punto fondamentale di questo modello è il **legame tra la polarizzabilità e le vibrazioni atomiche**; queste, modulando la distribuzione di carica elettrica, modificano il valore della polarizzabilità. Per piccoli spostamenti degli atomi dalle loro posizioni di equilibrio, il tensore di polarizzabilità può essere sviluppato al primo ordine:

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \sum_n \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial u_n} u_n \quad (2.4)$$

Sostituendo la (2.1), (2.3) e la (2.4) nella (2.3), si ottiene:

$$\vec{M} = \bar{\alpha} \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t + \vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_n \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial u_n} u_{n0} \vec{e}_n (\cos((\omega_0 + \omega_n) t + \vec{k} \cdot \vec{r}) + \cos((\omega_0 - \omega_n) t + \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (2.5)$$

Questa equazione fornisce due importanti informazioni:

1. la polarizzabilità, i moti vibrazionali e il campo elettrico dell'onda incidente sono tra di loro interconnessi;
2. il momento di dipolo elettrico è costituito da tre componenti principali: una a  $\omega_0$ , e altre due a  $\omega_0 \pm \omega_n$ .

Nello spettro Raman, a ogni frequenza corrisponde un determinato picco; con riferimento all'equazione (2.5) il picco corrispondente alla prima frequenza è detto *picco Rayleigh*, mentre quelli relativi alle altre due sono indicati come *picco anti-Stokes* e *picco Stokes* rispettivamente.

Un dipolo oscillante emette radiazione elettromagnetica di intensità:

$$I(t) = \frac{2}{3} \frac{|\ddot{\vec{M}}(t)|^2}{c^3} \quad (2.6)$$

dove  $c$  è la velocità della luce nel mezzo.

Affinché un modo sia Raman-attivo, ovvero visibile nello spettro della luce diffusa,

è necessario che la quantità  $\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial u_n}$  sia diversa da zero, ovvero che i moti vibrazionali inducano una variazione della polarizzabilità.

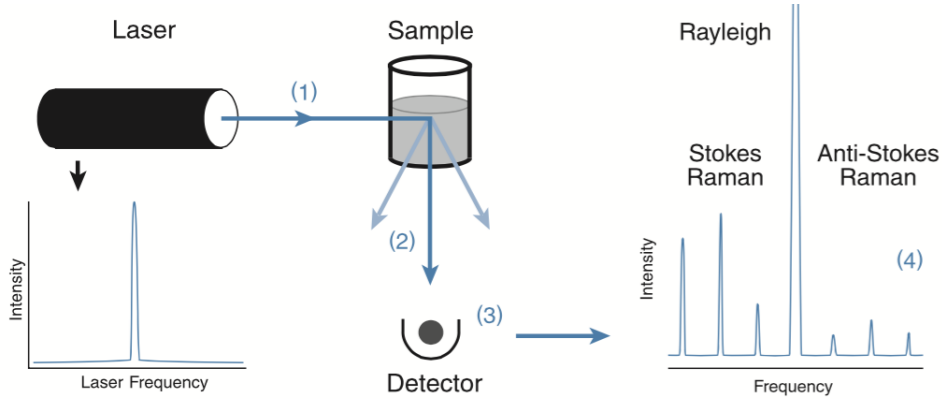


Fig. 2.1: Apparato sperimentale per la spettroscopia Raman ([26]).

La figura 2.1 mostra schematicamente come avviene l'acquisizione dello spettro Raman. A sinistra, una sorgente laser irradia il campione in esame (1); quest'ultimo diffonde la radiazione incidente (2), di cui una parte viene rilevata da un apposito strumento di misura (3); il risultato delle interazioni è visibile nello spettro Raman prodotto (4).

Mentre la trattazione classica predice correttamente l'esistenza e il posizionamento dei picchi, essa non fornisce il corretto rapporto tra le intensità dei picchi Stokes e anti-Stokes, che a temperatura ambiente risulta essere molto alto. Dalla teoria classica risulta invece:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{(\omega_o - \omega_n)^4}{(\omega_o + \omega_n)^4} \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Descrizione quantistica

Nella trattazione quantistica, la radiazione incidente è descritta come un insieme di particelle dette *fotoni*, ognuno con energia  $\hbar\omega_0$ , con  $\omega_0$  frequenza della radiazione incidente. La molecola, invece, è vista come un oscillatore quantistico, di energia pari a  $(\frac{1}{2} + \nu)\hbar\omega_n$ , dove  $\nu$  è il numero quantico vibrazionale (che può assumere valori interi e indica il livello di energia vibrazionale) e  $\omega_n$  indica la frequenza di

vibrazione del modo n-esimo.

Nello scattering Raman il fotone incidente interagisce con la molecola portando questa in uno stato energetico virtuale. Dissiccandosi, la molecola può emettere un fotone con la stessa energia di quello incidente (*scattering Rayleigh*), oppure con frequenza minore o maggiore se decade rispettivamente in uno stato vibrazionale di energia maggiore (*scattering Stokes*) o minore di quello di partenza (*scattering anti-Stokes*).

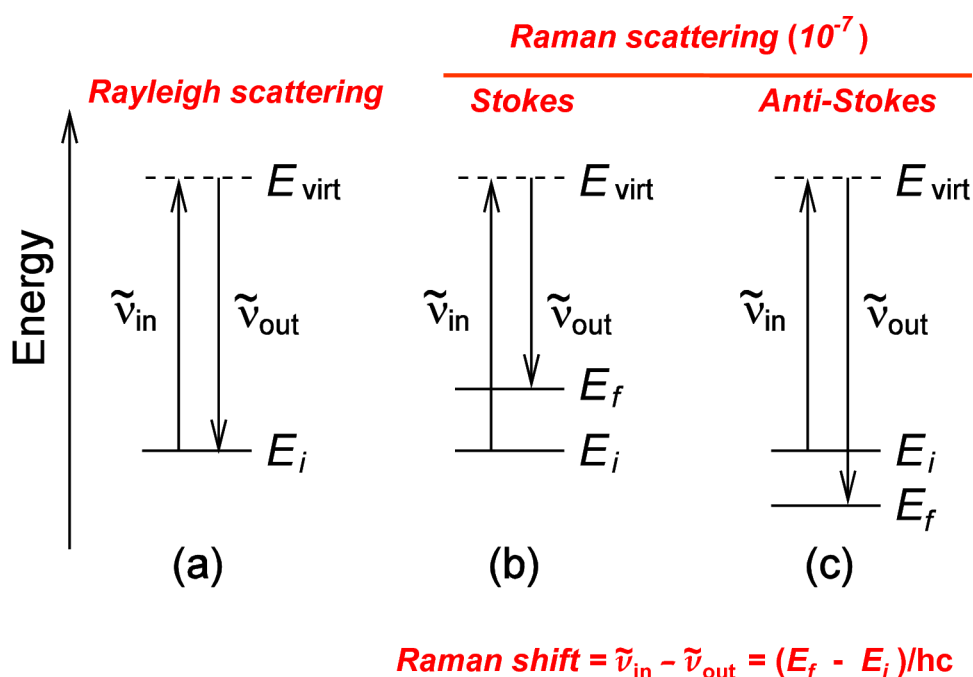


Fig. 2.2: Livelli energetici di una molecola e i diversi processi di scattering dovuti all'interazione con un fotone.

Per osservare l'effetto Raman è dunque necessario che avvengano i due processi di scattering anelastico Stokes a anti-Stokes. Scattering che coinvolgono variazioni di un solo numero quantico vibrazionale danno luogo a picchi detti del *primo ordine*. La figura 2.2, riporta lo schema a livelli di una molecola; sono indicate le varie transizioni, a seconda del tipo di scattering che avviene.

Il motivo per cui si utilizzano radiazioni la cui frequenza appartiene all'intervallo

del visibile o del vicino infrarosso dello spettro è proprio giustificato dalla possibilità di portare la molecola in uno stato virtuale. Le frequenze di vibrazione dei modi di una molecola (o di un reticolo) sono, infatti, comprese nella regione dell'infrarosso, per cui le variazioni del campo elettrico della radiazione incidente possono essere seguite dagli elettroni del sistema eccitato. Applicando la teoria delle perturbazioni, è possibile assimilare questo stato virtuale ad uno stato non stazionario dovuto proprio all'interazione della molecola con il fotone.

Con tale teoria si giunge al risultato:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \frac{(\omega_0 - \omega_n)^4}{(\omega_0 + \omega_n)^4} \exp\left(\frac{\hbar\omega_n}{k_b T}\right) \quad (2.8)$$

L'equazione (2.8) è in accordo con i dati sperimentali. Il termine esponenziale deriva dalla statistica di Bose-Einstein, che descrive l'occupazione dei livelli vibrazionali. A temperatura ambiente è più probabile che sia occupato il livello fondamentale (di energia minore): di conseguenza, lo scattering Stokes è favorito rispetto a quello anti-Stokes.

Se il livello eccitato coincide con un livello elettronico della molecola, si parla di *effetto Raman risonante*, che risulta in un'amplificazione della luce diffusa.

La spettroscopia Raman è molto sensibile a molecole con legami covalenti simmetrici, in quanto i modi vibrazionali coinvolti inducono variazioni della polarizzabilità. Il legame carbonio-carbonio di poliine e cumuleni, così come di grafene, nanotubi e fullereni, soddisfa questo criterio. Nel caso di strutture cristalline ciò non rappresenta, tuttavia, una condizione sufficiente per il verificarsi dello scattering Raman, come verrà spiegato in seguito.

Una tecnica spettroscopica vibrazionale complementare è quella basata *sull'assorbimento nell'infrarosso*: in questo caso è necessario un cambiamento del momento di dipolo elettrico indotto dai modi vibrazionali. Anche questo fenomeno dipende dal tipo di legame presente in una molecola e dai diversi modi di vibrazione possibili. Si consideri, a titolo di esempio, la molecola dell'anidride carbonica.

La figura 2.3 mostra come, in base al tipo di vibrazione, una molecola possa rispondere ad una tecnica vibrazionale e non ad un'altra.

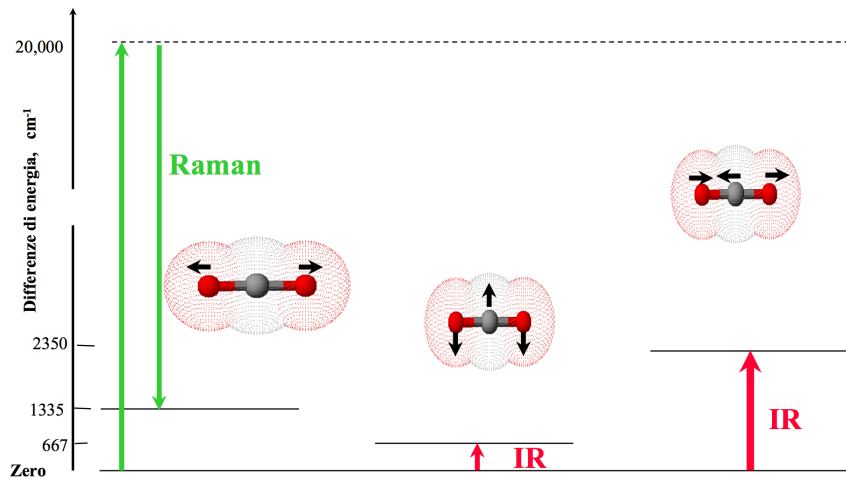


Fig. 2.3: Una molecola con centro di simmetria, come la CO<sub>2</sub>, ha alcuni modi vibrazionali eccitabili solo con l'effetto Raman, altri solo con l'infrarosso. ([26])

### 2.1.3 Scattering Raman in strutture cristalline

Dal punto di vista quantistico un cristallo può essere considerato l'insieme degli oscillatori armonici aventi ognuno energia pari a  $(\frac{1}{2} + \nu)\hbar\omega_n$ . L'energia di uno stato vibrazionale sarà la somma delle energie dei singoli oscillatori.

In questo approccio, l'interazione radiazione-materia può essere descritta come un processo di scattering tra i fotoni della luce incidente e i *fononi* del cristallo. I fononi sono i quanti di energia associati alle onde vibrazionali che si propagano in un cristallo, coinvolgendo in modo collettivo gli spostamenti di tutti gli atomi. Dal punto di vista statistico essi, si comportano come i fotoni, quindi sono descrivibili mediante la statistica di Bose-Einstein.

Richiamando quanto introdotto nel capitolo 1 relativamente all'esistenza di onde vibrazionali di tipo acustico e ottico, in meccanica quantistica queste vengono descritte attraverso i *fononi acustici* e *ottici* rispettivamente.

L'urto anelastico tra il fotone e il cristallo può dar luogo alla creazione o alla distruzione di un fonone (scattering anti-Stokes e Stokes rispettivamente).

Siano  $\omega_0$ ,  $\omega_s$  e  $\omega_{\vec{q}}$  le frequenze del fotone incidente, diffuso e del fonone creato o distrutto. Si indichi con  $k$  il vettore d'onda dei fotoni e con  $q$  quello del fonone. Per

lo scattering Rayleigh si ha:

$$\omega_0 = \omega_s \quad (2.9)$$

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_s \quad (2.10)$$

Per lo scattering Raman del primo ordine la conservazione dell'energia e del momento angolare impongono:

$$\omega_0 = \omega_s + \omega_{\vec{q}} \quad (2.11)$$

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_s + \vec{q} \quad (2.12)$$

Poiché  $\omega_0 \gg \omega_{\vec{q}}$ , si ha dalla (2.11),  $\omega_0 \cong \omega_s$ .

Il vettore d'onda di un fotone in un mezzo materiale vale  $k = \frac{n(\omega)\omega}{c}$ , per cui  $\vec{k}_0 = \vec{k}_s$ ; dalla (2.12) si ottiene  $q = 0$ . Quindi **i modi vibrazionali che hanno il modulo del vettore d'onda nullo possono essere coinvolti nello scattering Raman**; dal momento che solo i modi ottici hanno frequenze non nulle per  $q = 0$ , il requisito fondamentale per poter osservare l'effetto Raman è l'esistenza di fononi ottici nel cristallo in esame.

In base a quanto detto finora, ricordando lo studio delle proprietà vibrazionali fatto nel Capitolo 1, la struttura di poliine e cumuleni può essere indagata tramite la spettroscopia Raman.

### 2.1.4 Lo spettro Raman del carbonio

Le informazioni fornite dalla spettroscopia Raman vengono illustrate graficamente attraverso lo *spettro Raman*, dove si riporta l'intensità del segnale in funzione della variazione di energia rispetto alla radiazione incidente, detta *Raman Shift* e misurata in  $\text{cm}^{-1}$ . Convenzionalmente, tali valori sono riportati in ordine crescente lungo l'asse delle ascisse; in alcuni casi, come quello della figura 2.4, tale ordine può essere invertito.

Nello spettro che si ottiene, ogni picco corrisponde ad una specifica frequenza di vibrazione di un legame della molecola che si sta considerando. Le frequenze di vibrazione sono molto sensibili all'orientazione dei legami e al tipo di atomi che



questi coinvolgono.

Per illustrare meglio quanto detto, di seguito vengono discussi alcuni spettri Raman di nanostrutture di carbonio.

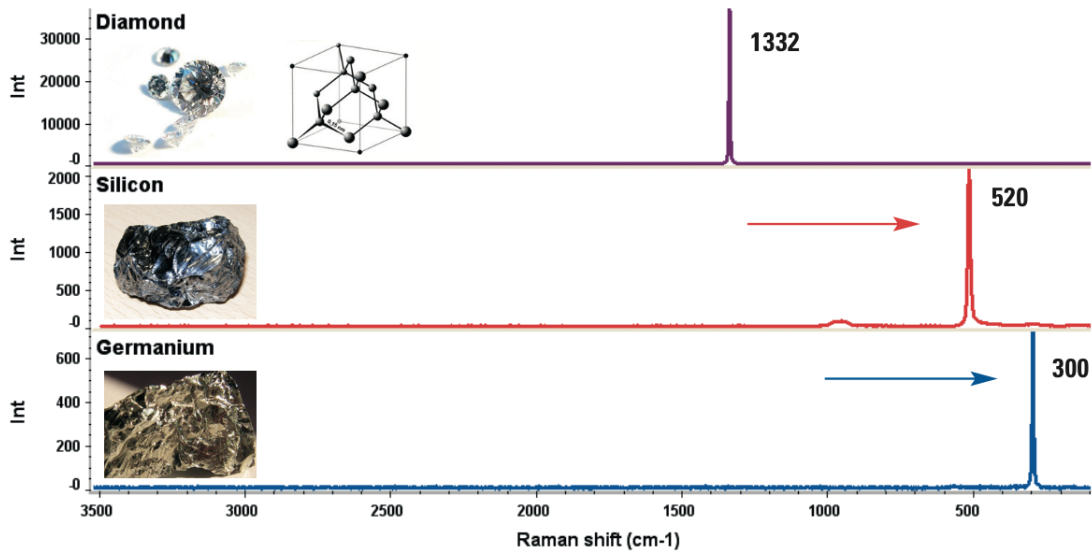


Fig. 2.4: Confronto tra gli spettri Raman del diamante, del Silicio e del Germanio (si noti come lungo l'asse delle ascisse i valori di Raman Shift siano riportati in ordine decrescente) ([27]).

Gli spettri nella figura 2.4 forniscono molte informazioni sui materiali a cui si riferiscono. Si può notare che nel caso del diamante lo spettro è molto semplice, essendo questo costituito da una sola banda a  $1332\text{cm}^{-1}$ , corrispondente alle vibrazioni di due reticoli cubici a facce centrate che si compenetrano (si veda l'insero nella figura 2.4 vicino allo spettro relativo). Il diamante possiede tre modi ottici, i quali risultano degeneri in corrispondenza di  $q = 0$ : questo è il motivo per cui, nello scattering del primo ordine, lo spettro del diamante presenta un solo picco ben definito. Tale spettro è facilmente distinguibile da quello del germanio e del silicio, nonostante tutti e tre i composti condividano la stessa configurazione cristallina: lo shift del picco verso frequenze più basse è da ricondurre alle diverse energie di legame e al peso degli atomi coinvolti. Poiché silicio e germanio hanno una massa atomica maggiore del carbonio, si ottengono, a partire dall'equazione dell'oscillatore

armonico, energie di vibrazione minori, a cui corrispondono frequenze minori.

Anche composti costituiti dallo stesso elemento si possono distinguere sulla base dello spettro Raman: è interessante, a tal proposito, commentare gli spettri Raman di grafite e grafene, riportati nella figura 2.5.

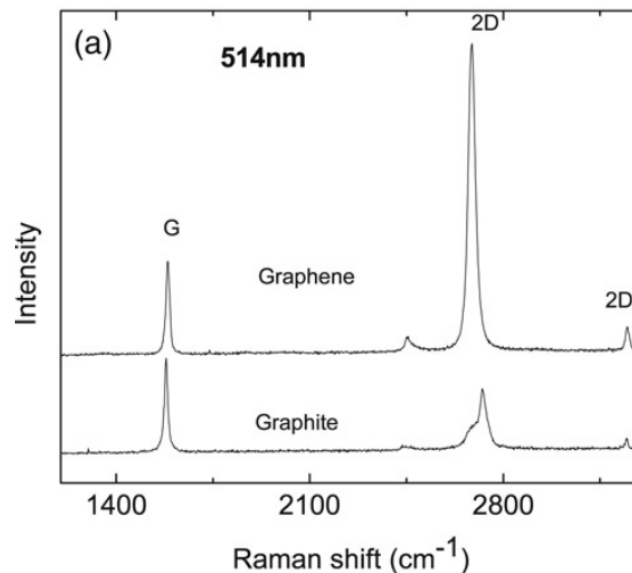


Fig. 2.5: Confronto tra gli spettri Raman di grafite (in basso) e grafene (in alto) misurati a 514.5nm [28].

Come si può osservare, gli spettri Raman di queste due strutture sono molto simili; il legame tra le due è stato spiegato nel Capitolo 1. Si nota la presenza di un picco molto stretto intorno a  $1583\text{cm}^{-1}$ , detto *picco G* ed è una caratteristica di molti spettri di strutture carboniose. Esso è da ricondurre ai **modi di stretching dei legami  $\text{sp}^2$**  che coinvolgono coppie di atomi di carbonio presenti in strutture circolari e lineari; i modi relativi a questa banda vengono anche indicati come *modi tangenziali*, con riferimento alla direzione delle vibrazioni degli atomi in un anello.

In base al solo picco G, grafite e grafene non sarebbero distinguibili. Tale distinzione può essere fatta tramite l'osservazione di un secondo picco, indicato con *2D*; esso è dovuto a uno *scattering Raman del secondo ordine*, nel quale, a differenza di quello del primo ordine, sono coinvolti due fononi. In questo caso,

la conservazione del momento del sistema cristallo-fotone impone che la somma dei vettori d'onda dei due fononi sia uguale al vettore d'onda del fotone diffuso. Nel caso del grafene, il picco 2D, di intensità maggiore di quello G, è descrivibile mediante una curva lorentziana; per la grafite, invece, si presenta composto da due picchi (si noti, nella figura 2.5, la spalla del picco principale) e con intensità totale minore del picco G.

Il picco 2D è il secondo ordine del picco D. Quest'ultimo è generato dai modi di espansione e contrazione degli anelli esagonali, detti *modi di respiro*. La sua posizione nello spettro dipende da diversi fattori, tra i quali l'energia del laser usato nella misura spettroscopica (questo vale anche per il picco G **se la struttura presenta un forte grado di disordine**). La presenza di questo picco viene attribuita ad una rottura della regola di selezione per lo scattering Raman in strutture cristalline, per la quale, come spiegato nella sezione precedente, solo le transizioni che avvengono per  $q=0$  sono permesse. Diversi studi hanno osservato, invece, che i fononi che danno luogo alla banda D hanno un valore di  $q$  non trascurabile (come descritto, ad esempio, in [28]).

L'assenza del picco D del primo ordine negli spettri della figura 2.5 indica che il grafene e la grafite esaminati non presentano disordine strutturale, al contrario di quanto accade nello spettro della figura 2.6, ottenuto da grafite avente un certo grado di disordine.

Elevati valori di  $I_D/I_G$  indicano la presenza di un **alto grado di disordine** nella struttura, il quale porta ad una scarsa risonanza tra la radiazione laser incidente e i modi vibrazionali.

La figura 2.6, riporta gli spettri Raman di un target di grafite prima e dopo che questi sia stato irraggiato da impulsi laser (di durata pari a 120nm-20ps) in un esperimento di ablazione [29]. Dal confronto dei picchi D e G, si deduce che la struttura della grafite non irraggiata presenta un modesto grado di disordine; quest'ultimo aumenta nella grafite irraggiata, come mostra lo spettro in basso, a causa di un maggior numero di difetti strutturali indotti dall'interazione con la radiazione incidente. Si noti anche lo shift del picco G verso sinistra.

Per avere un quadro più completo di come i picchi G e D diano informazioni sul

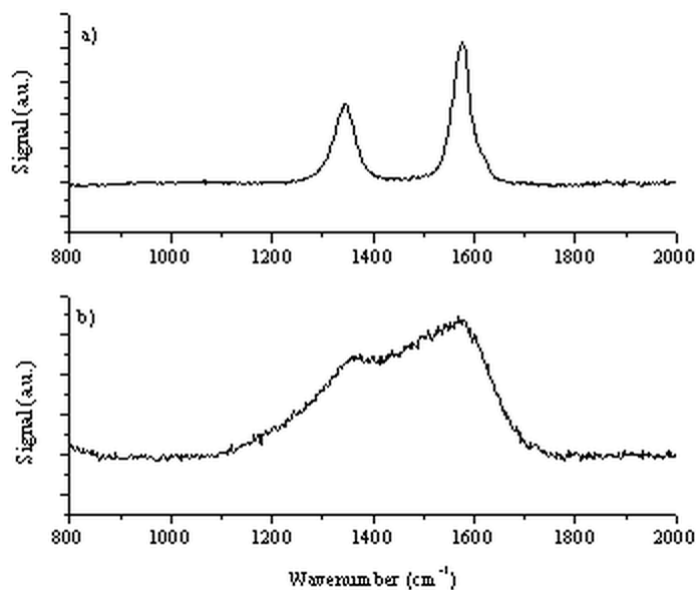


Fig. 2.6: In basso: spettro Raman di un target di grafite irraggiato in un esperimento di deposizione laser impulsata; in alto: il target non irraggiato [29].

grado di disordine di una struttura di carbonio, si osservi la figura 2.7.

In [30] viene proposto un modello per interpretare gli spettri Raman di alcune nanostrutture di carbonio. Sono considerati quattro fattori principali che determinano la forma dello spettro:

1. l'aggregazione in cluster di atomi con legami  $sp^2$ ;
2. il disordine dei legami;
3. la presenza di anelli e **catene**  $sp^2$ ;
4. il rapporto  $sp^2/sp^3$ .

Come si osserva dalla figura 2.7, questi fattori influenzano in modo diverso l'allargamento e la posizione dei picchi D e G. In particolare, si nota come la formazione di cluster aumenti l'intensità del picco D, spostando il picco G a frequenza più alte. Se, tuttavia, il grado di disordine è molto elevato, i due picchi non sono più distinguibili.

Anche poliine e cumuleni hanno picchi caratteristici nello spettro Raman. Questa tecnica è stata ampiamente utilizzata per indagare queste strutture, come ad esempio

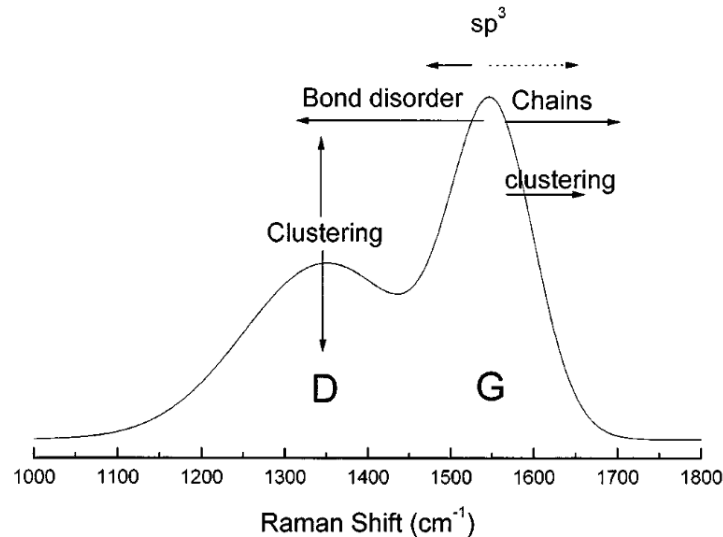


Fig. 2.7: Influenza di alcuni fattori strutturali sulla forma dello spettro Raman di carbonio amorfo [30].

descritto in [31], [24] e [32].

Come spiegato precedentemente, le frequenze di vibrazione di un legame, quindi le posizioni della relativa banda nello spettro Raman, dipendono dal tipo di atomi che coinvolgono, e nel caso di un cristallo, dalla struttura cristallina in cui si trovano. Nel caso dei nanofili di carbonio, le variazioni della BLA indotte dalla presenza di specifici gruppi terminali e dal numero di atomi che compongono le catene modificano le frequenze di vibrazione; ciò sarà visibile osservando gli shift delle relative bande negli spettri che si ottengono. Tuttavia, si possono notare come gli spettri di poliine e cumuleni prodotte con metodi diversi condividano alcuni aspetti. Risultando difficile produrre catene di carbonio pure, le simulazioni numeriche basate su metodi come la DFT agevolano la caratterizzazione dei nanofili.

Consideriamo, ad esempio, i due spettri della figura 2.8.

Come si può notare, entrambi presentano tre bande principali. Una intorno ai  $1500\text{cm}^{-1}$ , indica la presenza di carbonio amorfo di tipo  $\text{sp}^2$  (si noti come le bande D e G non siano distinguibili). Le altre due bande sono comprese tra i valori  $1800\text{cm}^{-1}$  e  $2300\text{cm}^{-1}$  e si riferiscono alle frequenze di vibrazione delle catene. Nel caso di poliine prodotte in soluzione con atomi di argento, le bande si trovano a frequenze  $1985\text{cm}^{-1}$  e  $2170\text{cm}^{-1}$ ; nel caso del rame, invece, a  $1960\text{cm}^{-1}$  e  $2100\text{cm}^{-1}$ .

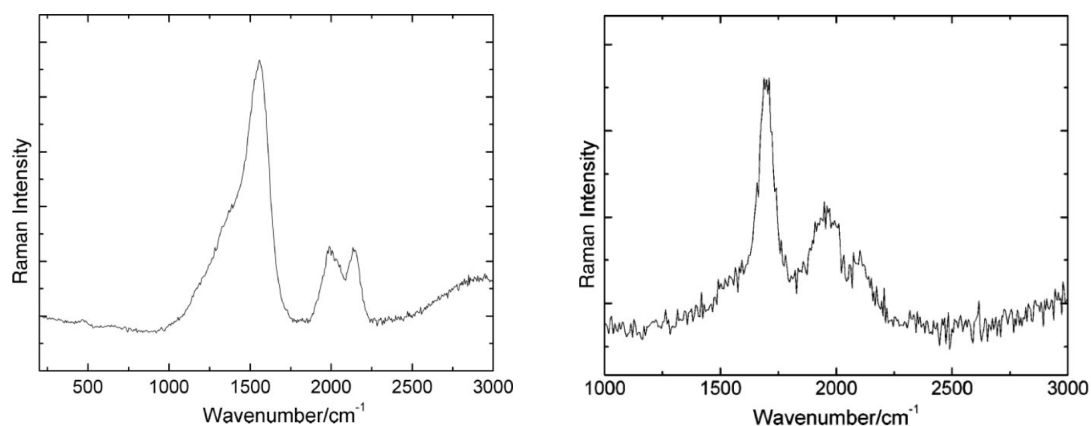


Fig. 2.8: Spettro Raman di poliline prodotte tramite scarica ad arco tra due elettrodi di grafite immersi in soluzione, nella quale sono stati aggiunti colloidi di argento (spettro di sinistra) e di rame (spettro di destra) [31].

Questo mostra come il tipo di gruppo terminale (in questo caso è più corretto parlare di legame chimico con il metallo) influenzi la posizione delle relative bande. Nel caso del rame, in particolare, è interessante l'ipotesi secondo la quale la banda a lunghezza d'onda minore sia giustificata dalla possibilità che questo metallo possa formare strutture cumuleniche, come esemplificato dalla figura 2.9 [31]. In entrambi i casi, i metalli hanno contribuito anche alla stabilizzazione delle catene [31].

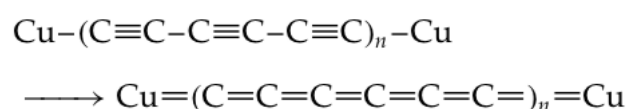


Fig. 2.9: Formazione di una catena cumulenica a partire da un'altra di tipo polinico mediante reazioni con gli atomi di rame.

Non è comunque immediato attribuire ad ogni banda una specifica struttura. Bande più o meno larghe, come nel caso della figura 2.8, indicano la presenza di più contributi. Generalmente si associano strutture cumuleniche a bande di frequenza minore, poliiniche a bande di frequenza maggiore. In realtà diversi studi mostrano come poliline di **lunghezza** diversa abbiano bande in posizioni diverse dello spettro [33]; anche la **disposizione geometrica** del nanofilo influenza la frequenza di vibrazione dello stesso [33].

Si consideri la figura 2.10, riportata nella pagina seguente, per avere un'idea di quanto appena detto.

Il grafico (a) mostra la posizione dei picchi di catene di carbonio, in funzione del tipo di terminazione ( $sp^3$  a destra,  $sp^2$  a sinistra) e del numero di atomi che compongono la catena. Si può notare come, fissata la terminazione, catene più corte abbiano picchi di frequenza maggiore. Si nota, inoltre, come terminazioni di tipo  $sp^3$  diano luogo a modi di vibrazione a frequenze più alte rispetto a quelle di catene con terminazione  $sp^2$ . Il grafico (b) mostra le variazioni di frequenza di catene aventi  $n$  atomi, in funzione dell'angolo di torsione. Il grafico (c) mostra come si modifica la parte  $sp$  dello spettro misurato *in situ* (in grigio) in seguito all'esposizione ad Elio ( $P=100\text{Torr}$ ) (in nero). Le curve gaussiane all'interno di entrambi gli spettri rappresentano il contributo delle varie componenti, separate circa da  $80\text{cm}^{-1}$ . Ogni componente decade in modo diverso; ciò che le accomuna è una riduzione della larghezza della relativa banda e uno spostamento di  $10\text{cm}^{-1}$  verso frequenze maggiori.

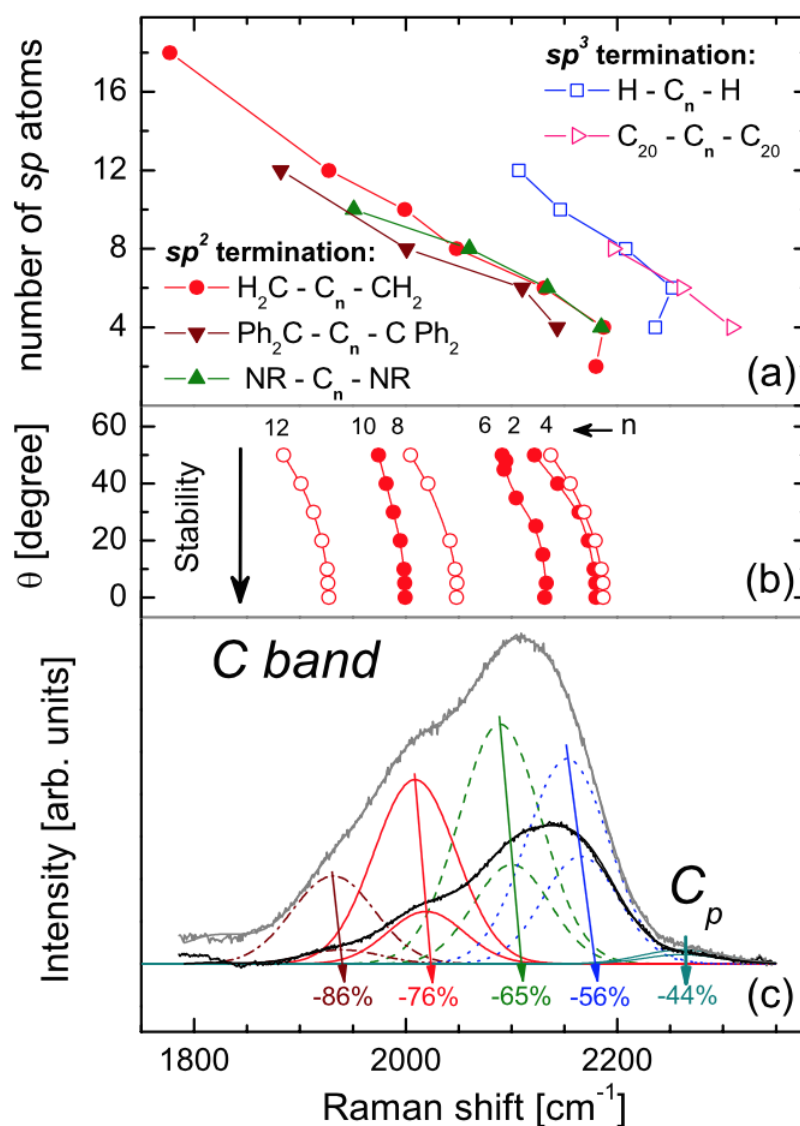


Fig. 2.10: (a): Frequenze dei modi Raman di catene aventi differenti lunghezze e gruppi terminali. (b) Variazioni delle frequenze di vibrazione per catene composte da  $n$  atomi di carbonio in funzione dell'angolo di torsione. (c): Regione  $sp$  dello spettro sperimentale di un film di carbonio nanostrutturato di tipo  $sp$ - $sp^2$ : misure *in situ* (spettro grigio) e dopo l'esposizione a Elio (spettro nero). Le componenti dello spettro sono illustrate con diversi colori [33].



## 2.2 La spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS)

La *Spettroscopia Raman amplificata da superfici*, in inglese *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, *SERS* è una variante della spettroscopia Raman con la quale si possono ottenere intense amplificazioni del segnale per molecole in prossimità di superfici metalliche (oro, argento e rame) o in presenza di nanoparticelle dei medesimi metalli. Con tale tecnica sono state osservate amplificazioni del segnale Raman dell'ordine di  $10^4 - 10^6$ ; per alcuni sistemi si sono raggiunte amplificazioni anche di  $10^8 - 10^{15}$  [34], [35].

L'aspetto saliente della tecnica SERS è quello di essere molto sensibile e selettiva in superficie, laddove la spettroscopia Raman non lo è. In quest'ultima, a seconda del coefficiente di assorbimento del materiale, la luce laser si propaga attraverso il bulk e il segnale proveniente da quest'ultimo si sovrappone a quello della superficie. Ciò non si verifica nella spettroscopia SERS, dal momento che è proprio il segnale proveniente dalla superficie (Surface Enhanced) ad essere amplificato e a sovrapporsi a quello del bulk, che non ha quindi bisogno di essere sottratto.

Dal punto di vista fisico ci sono due meccanismi di amplificazione principali: uno *elettromagnetico* e l'altro *chimico*.

La teoria elettromagnetica fa affidamento all'**eccitazione di plasmoni di superficie** localizzati, mentre la teoria chimica spiega l'effetto attraverso la **formazione di complessi a trasferimento di carica**. Quest'ultima, quindi, è applicabile solo per specie che hanno formato legami chimici con la superficie. La teoria elettromagnetica, d'altro canto, può essere applicata perfino in quei casi in cui il campione è debolmente legato alla superficie.

Nella teoria elettromagnetica l'incremento dell'intensità del segnale Raman accade a causa dell'amplificazione del campo elettrico fornito da molecole in prossimità di una superficie metallica resa rugosa o di nanoparticelle metalliche. La luce incidente, interagendo con tale superficie o con le nanoparticelle, causa l'eccitazione di *plasmoni superficiali locali*. Il plasmone è la quasiparticella associata

alle oscillazioni collettive del plasma di elettroni liberi di un sistema. **Quando la frequenza di oscillazione dei plasmoni superficiali è pari a quella della radiazione** si verifica una condizione di risonanza che permette l'amplificazione massima del campo elettrico sia della radiazione incidente che di quella diffusa. Inoltre, affinché la diffusione abbia luogo, le oscillazioni del plasmone devono essere **perpendicolari** alla superficie; se sono parallele, invece, non si verifica alcuna diffusione di onde elettromagnetiche. Questo giustifica l'utilizzo di una superficie grezza o di un arrangiamento con nanoparticelle per eseguire la spettroscopia SERS. La scelta della superficie metallica è dettata dalla frequenza di risonanza del plasmone. Radiazioni nel visibile e nel vicino infrarosso sono usate per indagare i modi Raman. Argento e oro sono i tipici metalli per un esperimento SERS, dato che la loro frequenza di risonanza plasmonica cade in questo intervallo di lunghezze d'onda. In misura minore è stato usato anche il rame, in quanto anche il suo spettro di assorbimento è collocato all'interno di un intervallo di lunghezze d'onda accettabili per esperimenti di Spettroscopia Raman amplificata da superfici.

In alcuni casi, il tipo di superficie metallica gioca anche un ruolo di natura chimica nell'effetto SERS. Per molte molecole, spesso quelle con **doppietti elettronici liberi** con i quali esse possono legarsi alla superficie, può essere descritto un differente meccanismo di amplificazione che non coinvolge solo plasmoni superficiali. Questo riguarda la possibilità che le specie chimiche si leghino alla superficie mediante processi a trasferimento di carica. **L'interazione tra i livelli elettronici del metallo e quelli della molecola porta ad una modificazione dei livelli di quest'ultima**; l'intensificazione chimica avviene perché la radiazione elettromagnetica incidente è in risonanza con tali livelli. Il fattore di intensificazione chimico, dell'ordine di 10-100, è notevolmente più debole di quello elettromagnetico e quindi da solo non spiegherebbe quelli misurati sperimentalmente. Va ribadito che il meccanismo chimico è solamente applicabile in specifici casi e probabilmente accade in concomitanza con il meccanismo elettromagnetico [36].

La preparazione dei substrati per la spettroscopia SERS può essere eseguita in diversi modi.

I substrati per la spettroscopia SERS si possono suddividere in tre classi principali:

- film di **nanoparticelle metalliche**;
- substrati ottenuti per **deposizione chimica o fisica** di metalli;
- substrati ottenuti per **azione chimica o elettrochimica** sul metallo d'interesse.

Per completare la sezione e richiamare quanto illustrato nel caso della spettroscopia Raman applicata a poliine e cumuleni, si riporta un esempio di spettro SERS di queste strutture.

La figura 2.11 mostra il confronto tra lo spettro Raman e SERS di poliine in soluzione prodotte mediante ablazione laser di nanoparticelle di diamante sospese in etanolo [24]. Lo spettro in alto è stato ottenuto mediante spettroscopia SERS, per la quale sono stati utilizzati substrati con un film di nanoparticelle di argento, di spessore pari a 5nm, prodotti con una tecnica di evaporazione in vuoto. In basso è riportato lo spettro Raman acquisito su un substrato di vetro privo del film di argento. Si noti come il segnale sp (intervallo 1800-2200cm<sup>-1</sup>) e quello sp<sup>2</sup> (1400-1600cm<sup>-1</sup>) venga amplificato di un fattore superiore a 10<sup>3</sup>.

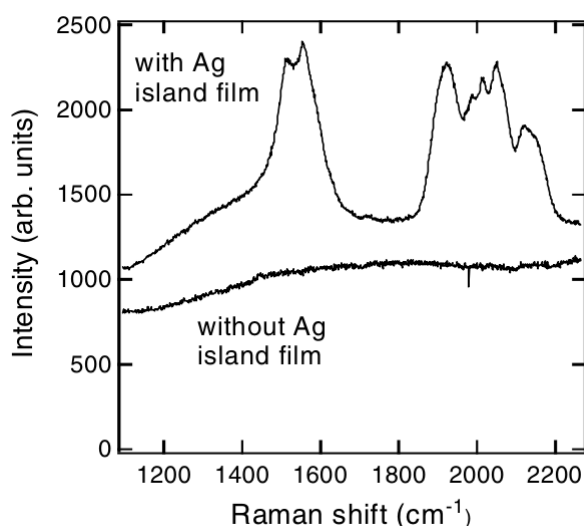


Fig. 2.11: Confronto tra lo spettro SERS e Raman di poliine in soluzione [24].



## Capitolo 3

# La tecnica Pulsed Laser Deposition

In questo capitolo viene descritta una tecnica impiegata per la produzione di film nanostrutturati, nota come *Pulsed Laser Deposition*, illustrandone gli aspetti teorici e pratici più importanti. Vengono discussi, in particolare, in che modo le varie condizioni di deposizioni, descrivibili mediante i *parametri di deposizione*, influiscono sul tipo di film depositato. Come esempio di applicazione viene illustrato l'utilizzo della PLD per la deposizione di film di carbonio nanostrutturato.

### 3.1 Apparato sperimentale della PLD

La possibilità di sintetizzare film nanostrutturati dalle proprietà chimiche e fisiche specifiche e del tutto nuove è uno degli obiettivi della moderna Scienza dei Materiali e delle Nanotecnologie. Tale scopo può essere perseguito controllando la formazione di questi materiali a partire dalla loro microstruttura.

La *Deposizione Laser Impulsata* (Pulsed Laser Deposition, PLD) è una tecnica ampiamente utilizzata per la produzione di film sottili nanostrutturati aventi morfologia, composizione stechiometrica e proprietà molto varie, a volte non ottenibili con altre tecniche.

La figura 3.1 illustra l'apparato sperimentale della PLD. Una sorgente di impulsi laser irradia un target di materiale (solido o liquido) corrispondente a quello da depositare. Superata una soglia del valore della *densità di energia* del laser (dipendente dai parametri del laser e dal materiale da ablare) l'interazione radiazione-materia

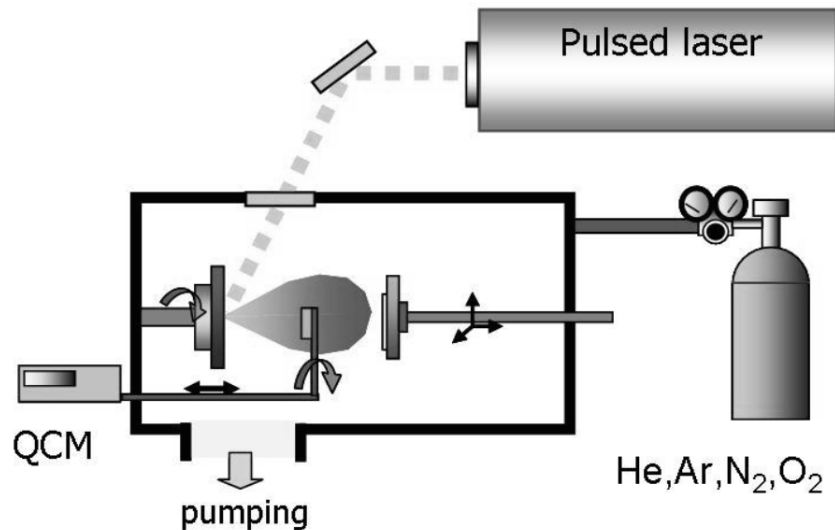


Fig. 3.1: Apparato sperimentale della PLD [37].

causa l'esportazione dalla superficie di diverse specie ionizzate, generando così un plasma di particelle, in gergo detto *pluma*; queste condensano su opportuni substrati, dando luogo alla crescita del film nanostrutturato.

Target e substrati sono posizionati all'interno di una camera in cui è stato fatto il vuoto; nel caso in cui si voglia controllare l'espansione della pluma, le sue dimensioni e proprietà (temperatura, pressione, etc), viene immesso un gas che può essere inerte o reattivo. Quest'ultima operazione è di fondamentale importanza, perché influenza indirettamente la morfologia e le proprietà del film che si vuole depositare. Infine, una microbilancia al cristallo di quarzo all'interno della camera permette di misurare il tasso di deposizione a varie distanze dal target.

La PLD è una tecnica molto versatile: essa permette di depositare materiali di diversa natura, come metalli, semiconduttori, polimeri, ossidi, ceramici e biomolecole [37].

La durata degli impulsi che si vuole usare può essere dell'ordine dei nanosecondi, picosecondi o femtosecondi; questo determina la scelta del tipo di laser da impiegare. Ad esempio, per la generazione di impulsi della durata dei nanosecondi si può far uso di un laser Nd:YAG operante in regime Q-switching, con frequenze nell'IR (1064nm) o generando armoniche di ordine superiore (532nm, 355nm, 266nm) mentre per impulsi più brevi, dell'ordine dei picosecondi e femtosecondi, si può utilizzare un

laser Ti:zaffiro. Come mostra la figura 3.1 la posizione del target all'interno della camera determina il cammino ottico che la luce laser deve seguire affinché incida correttamente sulla sua superficie. Gli impulsi laser hanno solitamente un angolo di incidenza di 40-50° rispetto alla direzione normale del target [37]. Quest'ultimo è collegato ad un meccanismo che ne permette la traslazione verticale, orizzontale e la rotazione intorno al proprio asse; quest'ultimo tipo di movimentazione permette di ablatare uniformemente la superficie del materiale, evitando il fenomeno dell'*esfoliazione*: in caso di irraggiamento non uniforme, la porzione di superficie che riceve gli impulsi laser sarebbe soggetta a cicli di fusione-ricondensazione molto veloci, che porterebbero ad un aumento della rugosità. In tal caso la superficie presenterebbe delle "protuberanze" che, a seguito di diversi cicli, divengono sempre più disaccoppiate termicamente con il resto del materiale fino a distaccarsi dal target e depositarsi come particelle (dalle dimensioni di alcuni micron) sui substrati, compromettendo il controllo del processo di crescita [38].

La PLD è una tecnica che presenta molti vantaggi:

- Il posizionamento del laser fuori dalla camera di deposizione permette l'ablazione di una vasta classe di materiali;
- L'utilizzo di impulsi laser rende possibile controllare il tasso di crescita del film sottile;
- Il materiale evaporato è confinato lungo una direzione e area prestabilita, che dipendono dalla configurazione geometrica, dai parametri del laser e dal tipo di gas immesso;
- L'energia delle specie ablate è tale da indurre fenomeni di diffusione sulla superficie del film, riducendo quelli all'interno del bulk;
- Le specie prodotte si trovano in uno stato termodinamico *fuori-equilibrio*, dando luogo a strutture dalle composizioni stechiometriche difficilmente ottenibili con tecniche diverse; un esempio di ciò è la sintesi di cuprati, superconduttori inorganici a base di rame, costituiti da ossidi misti di composizione varia, contenenti metalli alcalino-terrosi, di transizione e lantanidi (un esempio è il composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [37]).

Tra gli svantaggi che la tecnica presenta, si possono elencare i seguenti:

- Le impurità presenti nel target possono inficiare la composizione chimica del film depositato;
- Particelle dalle dimensioni macroscopiche possono essere ottenute durante il processo di ablazione;
- L'elevata energia cinetica delle particelle prodotte inducono difetti nella struttura cristallina del film.

Per poter comprendere meglio quanto finora esposto e trovare una connessione tra le varie condizioni di deposizione e le caratteristiche del film sintetizzato, si analizzano di seguito i meccanismi fisici sottostanti al processo di ablazione ed espansione della piuma.

## 3.2 Descrizione dei fenomeni fisici alla base del processo di ablazione

Il tipo di fenomeno fisico che determina l'asportazione del materiale dal target dipende dalla **durata dell'impulso** con cui questo viene irraggiato. Nel caso di impulsi della durata dei nanosecondi, il processo di ablazione del materiale è di tipo **termico**, mentre per impulsi più brevi, della durata dei **femtosecondi**, è di tipo **elettronico**.

L'energia elettromagnetica della radiazione incidente sul target è assorbita dagli elettroni del mezzo e in seguito, attraverso accoppiamenti elettrone-fonone, dal reticolo cristallino. Il trasferimento di energia dagli elettroni agli atomi del mezzo avviene in tempi dell'ordine dei picosecondi; se l'impulso laser ha una durata maggiore (nanosecondi) l'energia elettromagnetica viene quindi convertita in energia termica del mezzo irraggiato. Nel caso di impulsi con durata minore (femtosecondi), invece, le collisioni tra gli elettroni e gli ioni del reticolo sono irrilevanti per il processo di ablazione, il cui meccanismo è da ricondurre, in questo caso, a fenomeni diversi [38].



### 3.2. Descrizione dei fenomeni fisici alla base del processo di ablazione 43

Un quadro più chiaro del processo di ablazione può essere fornito considerando sia le caratteristiche della radiazione elettromagnetica incidente che quelle del target. L'energia che gli elettroni assorbono dagli impulsi laser è data da:

$$E = \sqrt{\frac{2\Phi}{cn\varepsilon_0}} \quad (3.1)$$

Si sono indicati con  $\Phi$  densità di potenza della radiazione incidente [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ],  $n$  indice di rifrazione del mezzo ed  $\varepsilon_0$  permittività elettrica nel vuoto ( $\varepsilon_0 \approx 8,8510^{-12}$  F/m). La densità di energia risulta essere proporzionale alla *fluenza* (grandezza definita come il numero di fotoni per unità di superficie) e inversamente proporzionale alla durata dell'impulso  $\tau$ . L'importanza dell'equazione (3.1) risiede nella possibilità di stimare la densità di potenza minima per far evaporare il materiale, una volta noto l'indice di rifrazione e il valore del potenziale per poter ottenere la rottura del dielettrico. Ad esempio, un laser che genera impulsi dalla durata di 5-15ns, rilascia potenze di 10-100MW, con densità di energia di 1-10J/cm<sup>2</sup>. Per diversi materiali (e quindi indici di rifrazione), ciò porta ad un valore di  $E$  pari a 10<sup>5</sup>V/cm, sufficiente a causare la rottura del dielettrico. [38], [39].

Gli elettroni eccitati trasferiscono la loro energia agli ioni del reticolo dalla superficie fino ad una distanza nota come *lunghezza di penetrazione ottica*, data da  $1/\alpha$ , dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento ottico. Se la *lunghezza di diffusione termica*  $l_T$ , data da  $l_T = 2\sqrt{D\tau}$  ( $D$ : costante di diffusione termica) è minore della lunghezza di penetrazione, indipendentemente dalla durata dell'impulso, l'energia si depositerà nel bulk fino alla distanza  $1/\alpha$ . Questa condizione di deposizione è fondamentale nel caso di target multi-componente.

Nel caso dei metalli, le lunghezze di diffusione sono normalmente molto maggiori di quelle di penetrazione, per cui l'energia che si deposita lungo il tratto  $1/\alpha$  viene diffusa fino alla profondità di diffusione dalle interazioni elettrone-fonone.

Per impulsi della durata dell'ordine di nanosecondi, è necessario apportare una modifica al valore della lunghezza di diffusione termica. Infatti, se la durata dell'impulso è maggiore del processo di accoppiamento elettrone-fonone (che porta alla vaporizzazione ed erosione del mezzo), la piuma inizia a formarsi ed espandersi prima che l'impulso abbia avuto termine. Di conseguenza il bulk del materiale sarà schermato dal resto dell'impulso, che trasferirà ad esso solo una porzione della sua

energia. Questo fenomeno è noto con il termine di *laser supported absorption* ed è l'aspetto più importante di questa trattazione: l'interazione tra gli impulsi e la piuma genera all'interno di questa specie molto energetiche (i valori di energia vanno da 1eV a 100eV) dando luogo a processi di superficie fuori equilibrio termodinamico, con i vantaggi di cui si è già discusso.

Per tener conto di questo fenomeno si introduce la *lunghezza di diffusione termica efficace*, data da  $l_T^{\text{eff}} = 2\sqrt{D\tau_{\text{eff}}}$ , con  $\tau_{\text{eff}}$  tempo necessario per creare un plasma di particelle dopo l'inizio dell'impulso. Per impulsi di nanosecondi, tipici valori di  $l_T^{\text{eff}}$  per superfici metalliche sono dell'ordine delle decine di nanometri.

L'utilizzo di laser a femtosecondi porta a delle dinamiche di esportazione del materiale diverse da quelle fin qui descritte. Esse non interessano questo lavoro e pertanto non verranno trattate; vengono solo indicati, per completezza, i vantaggi dell'utilizzo di impulsi ultrabrevi rispetto a quelli di durata superiore:

- diminuzione della soglia minima della densità di potenza di ablazione (si veda l'equazione (3.1)) che può essere fino a 100 volte inferiore ad impulsi a nanosecondi [38];
- l'accoppiamento elettrone-fonone non ha un effetto rilevante, avvenendo su scale temporali maggiori della durata dell'impulso: l'ablazione avviene senza modificare notevolmente la struttura cristallina del target.

Superata la soglia di potenza minima, l'energia depositata nel target, non venendo assorbita termicamente, porta ad una rimozione esplosiva di porzioni di materiale.

### 3.3 Espansione della piuma e crescita del film: il ruolo dei parametri di deposizione

Scelto il tipo di laser da utilizzare, la produzione del plasma di particelle dalla superficie del target e la sua espansione è guidata da diversi parametri. Tra questi vi sono:

- la **pressione** e il tipo di **gas** immesso;

- la **distanza target-substrato**;
- l'**energia** del laser.

Una prima distinzione può essere fatta tra l'espansione in vuoto e l'espansione in gas. Nel primo caso il plasma di particelle si espande subendo un numero ridotto di collisioni [40]. L'elevata energia delle specie ablate (decine di eV [37]) ne favorisce l'adesione al film, che risulta essere molto compatto [37].

La presenza di un gas, invece, modifica sostanzialmente la forma e le proprietà termodinamiche della piuma, attraverso un'azione di **confinamento**.

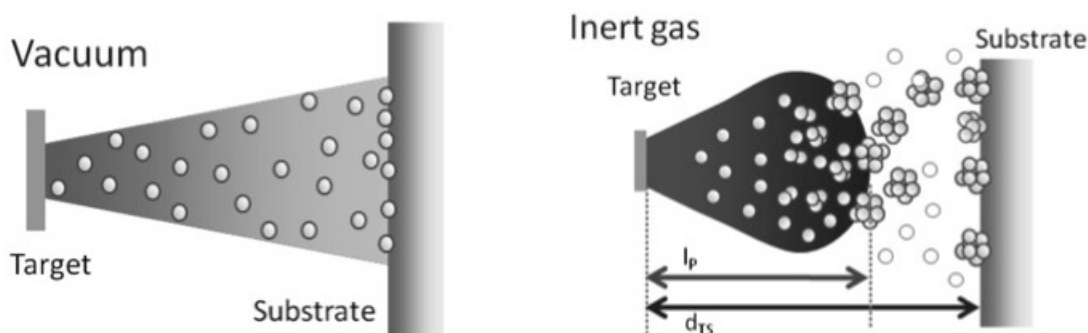


Fig. 3.2: A sinistra: espansione della piuma in vuoto; a destra: espansione in un gas inerte [37].

Dalla figura 3.2 si possono notare due differenze sostanziali tra i due tipi di espansione. La prima riguarda il **tipo di specie** che compongono la piuma: l'azione di confinamento esercitata dal gas rende possibile l'aggregazione di singoli atomi in cluster di diverse dimensioni, mentre nell'espansione in vuoto ciò non accade. Le collisioni con il gas diseccitano le particelle, con conseguente emissione di radiazione nel visibile, la cui intensità è molto ridotta in assenza di gas. [41], [42].

La seconda differenza è l'**estensione spaziale** della piuma: osservando sempre la figura 3.2, si nota che mentre nel vuoto il plasma di particelle si espande fino al target, con una distribuzione radiale anche molto ampia, in presenza di un gas è visibile il confine della piuma a causa della presenza di un *fronte d'onda* che si propaga fino ad un punto di arresto noto con il termine di *stopping distance* [43]. Tra quest'ultimo e il target sono presenti gradienti di pressione, densità e temperatura che spostano

la dinamica d'espansione della piuma lontano dall'equilibrio termodinamico [37]. La figura 3.3 mostra la piuma prodotta utilizzando un target di grafite; l'espansione avviene in una camera dove è stato fatto il vuoto e, successivamente, immesso argon alla pressione di 150Pa. È possibile notare il fronte d'onda che delimita le dimensioni della piuma.

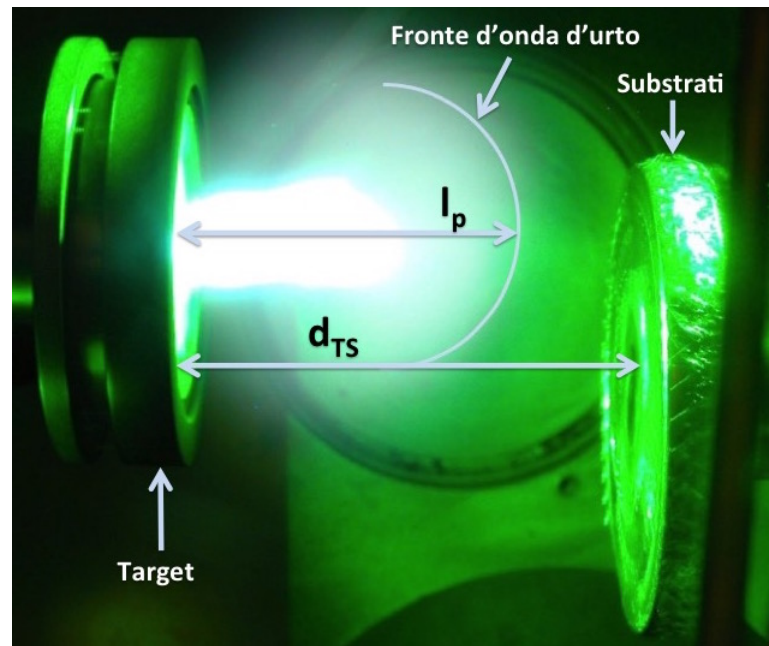


Fig. 3.3: Piuma prodotta in un esperimento di deposizione (background gas: Ar).

Nella figura 3.3 sono stati messi in evidenza altri due parametri di deposizione che giocano un ruolo molto importante nella crescita de film nanostrutturato: la *distanza target-substrato*,  $d_{TS}$  e la *lunghezza della piuma*  $l_p$ . Quest'ultimo dipende da altri fattori, come l'**energia del laser** e la **pressione del gas**. In particolare, è stato osservato come all'aumentare della densità di energia del laser, a parità di pressione, aumentino le dimensioni della piuma [37], probabilmente a causa della maggiore energia cinetica che le particelle acquisiscono dagli impulsi laser più energetici. L'aumento della pressione del gas, d'altra parte, aumenta l'azione di confinamento che ha come conseguenza una diminuzione della lunghezza della piuma.

La figura 3.4 illustra graficamente il legame tra queste grandezze per due diversi esperimenti di deposizione. Il grafico a sinistra riporta l'andamento di  $l_p$ , per

un target di tungsteno irraggiato con una densità di energia pari a  $4.5 J/cm^2$ , in funzione della pressione di due gas, argon e elio. Si può notare che, a parità di pressione, gas più pesanti riducono maggiormente  $l_p$ , mentre a prescindere dal tipo di gas utilizzato, l'aumento della pressione induce una diminuzione di  $l_p$ . Il grafico a destra, mostra come varia la lunghezza della piuma, da un target di titanio, con la pressione e la densità di energia. Il gas utilizzato è Ar:O<sub>2</sub>, in proporzione 4:1. Anche in questo caso la lunghezza della piuma diminuisce con l'aumento della pressione; fissata questa, si nota come per densità di energia maggiore, si hanno valori maggiori di  $l_p$ .

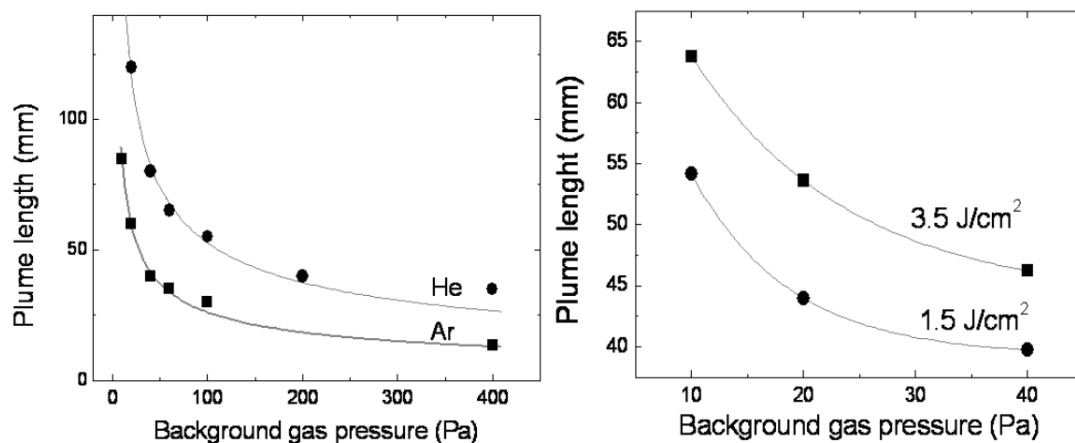


Fig. 3.4: A sinistra: andamento della lunghezza della piuma in funzione della pressione per differenti tipi di gas (Ar, He) fissata la densità di energia; a destra: lunghezza della piuma in funzione della pressione di un dato gas (Ar:O<sub>2</sub> (4:1)) per differenti densità di energie [37].

La distanza target-substrato, controllabile mediante la traslazione orizzontale di questi elementi, è uno dei parametri di deposizione più importanti: in base al suo valore, viene controllata l'energia cinetica con la quale le specie impattano sui substrati, ma anche l'ambiente in cui il film si forma, ovvero fuori o dentro la piuma. Tutti questi fattori influenzano la morfologia e le proprietà del film [37]. Dal momento che la posizione dei substrati rispetto alla piuma è dettata sia dalla distanza target-substrato che dalla lunghezza della piuma stessa, è opportuno definire un parametro che tenga conto di entrambi ed esprima la *posizione relativa*

tra i substrati e la piuma. Tale parametro viene indicato con  $D$  ed è definito come:

$$D = \frac{d_{TS}}{l_p} \quad (3.2)$$

Esso è quindi il rapporto tra la distanza target-substrato e la lunghezza della piuma; è immediato, in base alla definizione data, individuare tre condizioni di deposizione tra loro ben distinte:

1.  $D < 1$ : i substrati si trovano all'**interno** della piuma; le particelle hanno minore probabilità di aggregarsi in cluster durante il tempo di volo depositandosi con elevate energie sui substrati;
2.  $D = 1$ : i substrati sono in posizione **tangente** alla piuma, posizionandosi quindi in corrispondenza del fronte d'onda; le particelle hanno la possibilità di aggregarsi e cedere parte della loro energia nelle collisioni con il gas;
3.  $D > 1$  i substrati sono **esterni** alla piuma; la formazione di aggregati è molto alta, con una netta diminuzione della loro energia a causa delle collisioni con le molecole del gas per tutta la lunghezza della piuma.

Oltre ai parametri fin qui discussi, ve ne sono altri che influiscono nel processo di formazione del film:

- il **tempo di deposizione** determina lo spessore del film;
- la **lunghezza d'onda del laser** è legata all'energia degli impulsi;
- lo **spot-size** del laser corrisponde alla superficie ablata da un singolo impulso;
- il **flusso di gas** determina il numero di molecole immesse nell'unità di tempo a parità di pressione.

L'importanza di questi parametri dipende dall'esperimento che si svolge e dal tipo di effetto che si vuole osservare.

Infine, è opportuno notare che il gas immesso nella camera può essere anche reattivo. Un esempio è dato dall'ossigeno, con il quale è possibile depositare diversi film di **ossidi nanostrutturati**, ablando un target di metallo. In questo caso la formazione di cluster avviene anche per reazioni chimiche con le molecole reattive.

## 3.4 Produzione di film di carbonio nanostrutturati mediante PLD

La tecnica Pulsed Laser Deposition è stata, ed è tuttora, ampiamente utilizzata per la produzione di film sottili di carbonio, aventi diversa morfologia, struttura e proprietà.

Diversi studi descrivono le caratteristiche del film depositato, evidenziandone il legame con i vari parametri di deposizione; esaminandoli è possibile estrarre delle informazioni di carattere generale sugli aspetti della PLD per la produzione dei suddetti film.

In [44], ad esempio, sono riportate diverse prove di deposizione eseguite irraggiando un target di grafite (pirolitica); il film viene fatto crescere su substrati di silicio, in cui si osservano, a seconda delle condizioni di deposizione, film con due strutture principali: in un caso si ottengono film con una forte presenza di atomi di carbonio tetraivalenti, detti *diamond-like carbon film, DLA*), in un altro, i film sono essenzialmente costituiti da cluster aventi ibridazione  $sp^2$  e indicati con il nome di *cluster-assembled carbon film*.

I DLCs sono strutture amorfe, con una frazione significativa di legami  $sp^3$  rispetto a quelli  $sp^2$  (a causa della presenza di strutture tetraivalenti sono anche detti *tetrahedral amorphous carbon, ta-C*); il rapporto tra questi due tipi di legami determina le proprietà meccaniche e ottiche del film in cui si trovano [44]. Essi sono usati in molte applicazioni, ad esempio in sistemi micro-elettromeccanici e come rivestimenti di hard disk magnetici o protettivi e anti-riflesso per applicazioni tribologiche e biomediche [28].

Dal punto di vista morfologico, presentano una superficie liscia e uniforme, indipendentemente dalle varie condizioni di deposizione [44].

La figura 3.5 riporta gli spettri Raman, acquisiti con laser di lunghezze d'onda nel visibile, di film contenenti tali strutture, ottenuti mediante deposizioni in vuoto e in atmosfera di azoto, a differenti densità di energia. In entrambi i casi è possibile osservare la banda D ( $1350\text{cm}^{-1}$ ) e G ( $1560\text{cm}^{-1}$ ). Nell'espansione in vuoto, tuttavia, il rapporto tra l'intensità del picco D e quella del picco G è quasi nullo: ciò indica,

insieme al valore della frequenza del picco G maggiore di  $1550\text{cm}^{-1}$ , un elevato contenuto di carbonio  $\text{sp}^3$ . Nell'espansione in gas, invece, i due picchi crescono con la medesima intensità, fino ad un certo valore della densità di energia, oltre la quale diventano indistinguibili. Come spiegato nel Capitolo 2, la presenza del picco D, dovuta alle vibrazioni di respiro di anelli esagonali, indica la presenza di nanocristalli, che introducono un certo grado di disordine nella struttura in cui si trovano.

Riferendosi ancora alla figura 3.5, si può notare dal picco del silicio ( $520\text{cm}^{-1}$ ) come il contenuto di atomi di carbonio tetraivalenti aumenti con la densità di energia. Infatti, poiché lo spessore del film è uniforme, si nota come all'aumentare dell'energia del laser, aumenti l'intensità del picco del silicio: ciò rivela una maggiore trasparenza del film, dovuta alla presenza di molte strutture tetraedriche.

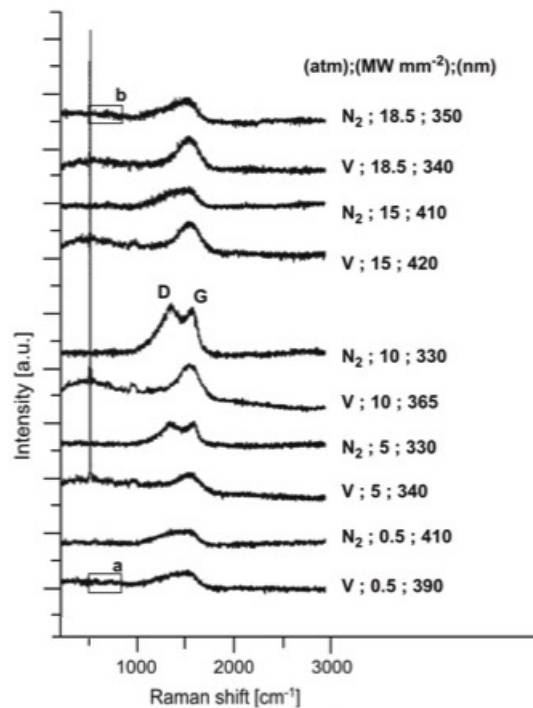


Fig. 3.5: Spettri Raman di campioni ottenuti in differenti condizioni di deposizione [44].

In presenza di elio, si è osservata la formazione di film cluster-assembled.

La figura 3.6 mostra le immagini ottenute al SEM di diversi campioni depositati;



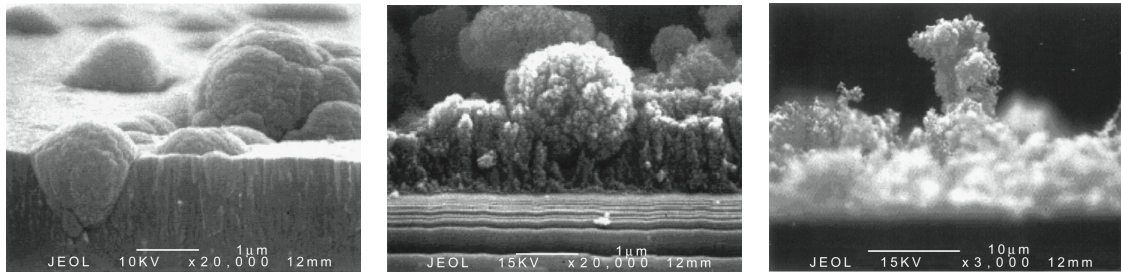


Fig. 3.6: Morfologia vista al SEM di tre diversi film. Condizioni di deposizione: a sinistra:  $p=50\text{Pa}$ ,  $P=12.5\text{MW}/\text{mm}^2$ ; al centro:  $p=250\text{Pa}$ ,  $P=8.5\text{MW}/\text{mm}^2$ ; a destra:  $p=1\text{kPa}$ ,  $P=8.5\text{MW}/\text{mm}^2$  [44].

si possono osservare tre tipi di morfologie dei film ottenuti: colonnare (a sinistra), nodulare (al centro) e porosa (a destra). All'aumentare della pressione del gas e, in modo meno marcato, della densità di potenza, si è visto come la morfologia evolva nell'ordine sopra indicato (da sinistra verso destra nella figura 3.6). Tali differenze sono da ricondurre all'energia delle particelle che compongono la piuma e, quindi, alla loro mobilità sulla superficie del film [44].

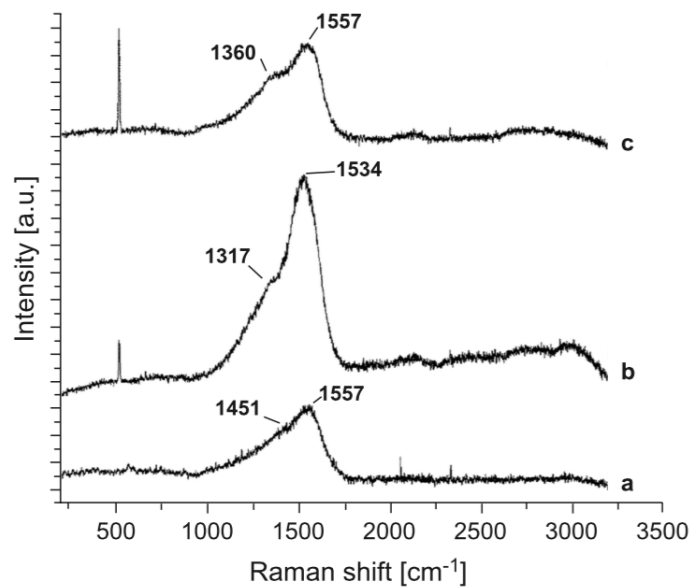


Fig. 3.7: Spettri Raman dei campioni considerati. a:  $p=50\text{Pa}$ ,  $P=12.5\text{MW}/\text{mm}^2$ ; b:  $p=250\text{Pa}$ ,  $P=8.5\text{MW}/\text{mm}^2$ ; c:  $p=1\text{kPa}$ ,  $P=8.5\text{MW}/\text{mm}^2$

La figura 3.7 mostra lo spettro Raman di tali strutture.

Gli spettri di tutti i film mostrano una banda G asimmetrica e larga. La banda D è, invece, meno pronunciata: essa è ben definita nei campioni depositati ad alte pressioni, mentre negli altri casi si presenta come una spalla [44]. Come spiegato dagli autori dello studio, dagli spettri si deduce, nel complesso, che i film sono costituiti da una rete disordinata di atomi di carbonio con legami  $sp^2$ .

Si noti come, in confronto agli spettri riportati nel Capitolo 2, le componenti aventi frequenze nell'intervallo  $1900-2200\text{cm}^{-1}$  siano assenti, suggerendo la scarsa presenza di catene lineari.

Per cercare di spiegare come le diverse condizioni di deposizione abbiano prodotto film così diversi tra di loro, è necessario indagare i vari fenomeni fisici che avvengono nel plasma di particelle.

La piuma prodotta dall'irraggiamento di un target di grafite consiste essenzialmente di C,  $C_2$ ,  $C^+$ ,  $C^{2+}$ ; il  $C_2$  deriva probabilmente dalle collisioni ione-atomo, che portano ad una neutralizzazione della carica all'interno della piuma [45]. Nel vuoto queste reazioni di neutralizzazione sono sfavorite, vista l'assenza di un gas di background; all'aumentare dell'energia del laser, ci si aspetta, quindi, un maggior numero di  $C^+$ . Dal momento che un valore minimo di energia di 100eV sembra essere richiesto affinché si ottenga una struttura con elevati rapporti  $sp^3/sp^2$  [46], superata una certa soglia di densità di potenza, gli ioni  $C^+$  impattano sul film generando strutture tetraedriche.

La presenza di un gas reattivo introduce due effetti principali che modificano direttamente il processo di crescita del film. Un effetto è di natura **meccanica** e si riferisce alle collisioni che le particelle ablate subiscono con le molecole del gas; queste, oltre a diminuire l'energia cinetica delle specie, ne favorisce anche la ricombinazione attraverso un maggior numero di collisioni ione-atomo. Il secondo effetto è di natura **chimica**: gli atomi e gli ioni di carbonio reagiscono con l'azoto nella regione vicino alla piuma [44], portando alla formazione di molecole CN. Queste collidono a loro volta con gli ioni  $C^+$ , diminuendone l'energia e, di conseguenza, la loro abilità di formare composti tetravalenti nel film. Inoltre, anche le molecole CN si depositano sul film, dove mediante processi di diffusione vengono portate in superficie: la loro

presenza induce la formazione di composti  $sp^2$  [47].

Nell'espansione della piuma in un gas inerte (elio in questo caso), il fenomeno più rilevante è la condensazione, a seguito delle collisioni con il gas, degli atomi di carbonio in cluster. Ciò è osservabile a partire dalle diverse morfologie di film ottenute (figura 3.6). L'assenza di legami  $sp^3$  nel film depositato è da ricondurre all'elevato numero di collisioni con le molecole del gas, che comportano diminuzioni notevoli dell'energia delle specie.

Lo studio descritto costituisce un esempio di applicazione della PLD molto utile alla comprensione di alcuni meccanismi sottostanti la crescita del film nanostrutturato; in aggiunta, essi mettono in evidenza la versatilità ed efficacia della spettroscopia Raman nella caratterizzazione di film aventi strutture molto differenti. In letteratura sono riportati molti altri studi sull'utilizzo della PLD come metodo di sintesi di film di carbonio nanostrutturati: si veda ad esempio [18], [48], [49], [50] e [51]. In tutti questi lavori vengono esaminate morfologia, nanostruttura e proprietà del film depositato; gli spettri Raman mostrano componenti a diversa frequenza, ad eccezione di quelle dell'intervallo  $1800-2300\text{cm}^{-1}$ .



# Capitolo 4

## Analisi dei campioni prodotti

This is what happened.

Douglas Fairbairn, *Shoot (1973)*

Questo è il capitolo sperimentale della tesi, dove sono illustrati e discussi tutti i risultati raccolti durante le prove di deposizione.

Nella prima sezione viene descritto lo strumento con il quale sono stati prodotti i substrati per la spettroscopia SERS; di questi, vengono riportati gli spettri di assorbimento misurati nell'UV-visibile e l'analisi del processo di pulizia adottato per ridurre eventuali contaminazioni presenti.

Dopo aver descritto il set-up sperimentale della PLD utilizzata, si discute l'ottimizzazione dei parametri per l'acquisizione spettroscopica, al fine di non modificare notevolmente il campione sintetizzato.

Il capitolo prosegue evidenziando le differenze tra gli spettri ottenuti mediante spettroscopia Raman e quelli con spettroscopia SERS. Verificata l'efficacia della seconda tecnica, si procede all'analisi degli effetti dei singoli parametri di deposizione sul campione depositato.

Per indagare vari effetti di risonanza, vengono poi esaminati gli spettri SERS ottenuti con diverse lunghezze d'onda della radiazione laser eccitatrice o su diversi substrati.

Lo studio della stabilità di alcuni campioni significativi, esposti in aria o tenuti in vuoto, costituisce l'ultima sezione dove vengono illustrati i dati sperimentali.

Il capitolo si conclude con l'interpretazione e discussione di tutti i dati ottenuti, al fine di delineare un quadro generale sui fenomeni osservati.

## 4.1 Substrati per la spettroscopia SERS

### 4.1.1 Produzione dei substrati per la spettroscopia SERS: l'evaporatore

I substrati utilizzati nella spettroscopia SERS sono stati prodotti evaporando in vuoto particelle di argento e oro su substrati di silicio e vetro. Lo strumento utilizzato è costituito da tre parti principali:

- un **crogiolo di tungsteno** per il posizionamento del materiale metallico che si vuole evaporare;
- una **microbilancia** al cristallo di quarzo che, intercettando i vapori di metallo, misura lo spessore equivalente del film che cresce sui substrati;
- una base d'appoggio per i substrati.

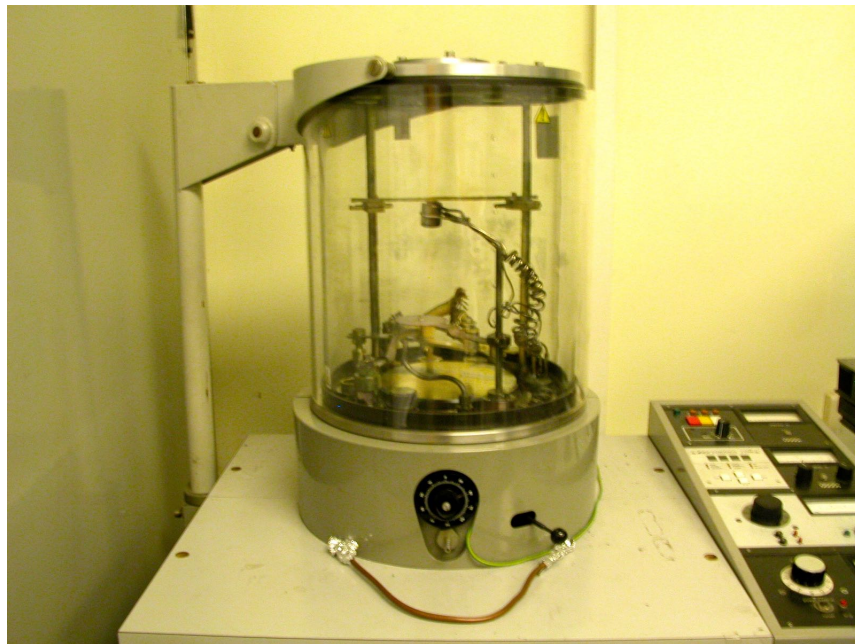


Fig. 4.1: Evaporatore *Edward* del laboratorio NANOLAB

Una o più sferette di metallo sono posizionate nel crogiolo di tungsteno. Viene fornito allo strumento il valore della densità del materiale affinché, attraverso la microbilancia, la quantità di metallo che si deposita sui substrati venga convertito in spessore equivalente (misurato in nanometri).

Montati i substrati, di dimensione 1cmx1cm, posizionati a distanza 15cm dal crogiolo, si fa il vuoto (si lavora normalmente a valori di pressione dell'ordine di  $10^{-5}$ Pa). Un flusso di corrente elettrica (1A) viene fatto passare nel filo di tungsteno che, per effetto Joule, riscalda il crogiolo e la sferetta di metallo ivi contenuta. Superato il punto di fusione viene prodotto un vapore di atomi che aderiscono ai substrati e alla microbilancia, aggregandosi in "isole" le cui dimensioni sono proporzionali allo spessore equivalente che si misura.

Il materiale evaporato è visibile anche ad occhio nudo; si può notare, come mostra la figura 4.2, che i substrati di vetro sono colorati in superficie. Questo comportamento ottico è tipico di polveri con granulometria nanometrica: in questo caso la colorazione è causata da un assorbimento plasmonico nel visibile, che dipende sia dal tipo di metallo, sia dalle dimensioni delle nanoparticelle.

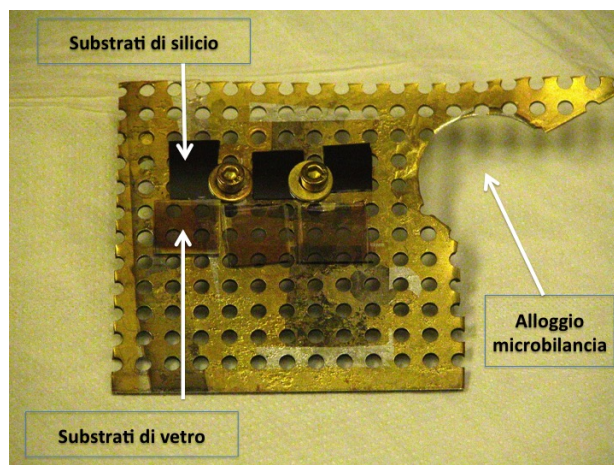


Fig. 4.2: Substrati di silicio e vetro subito dopo l'evaporazione di argento (3nm),

Per evitare che le nanoparticelle si aggregassero tra loro, dando luogo ad un film più uniforme, il massimo spessore equivalente evaporato è pari a 5nm.

Nella figura 4.3 sono indicati i tre componenti principali dell'evaporatore. Le figure ?? e 4.5 mostrano rispettivamente le immagini ottenute al SEM dei film di

nanoparticelle di argento (di spessore equivalente pari a 3nm) e di oro (con spessore equivalente di 2nm).

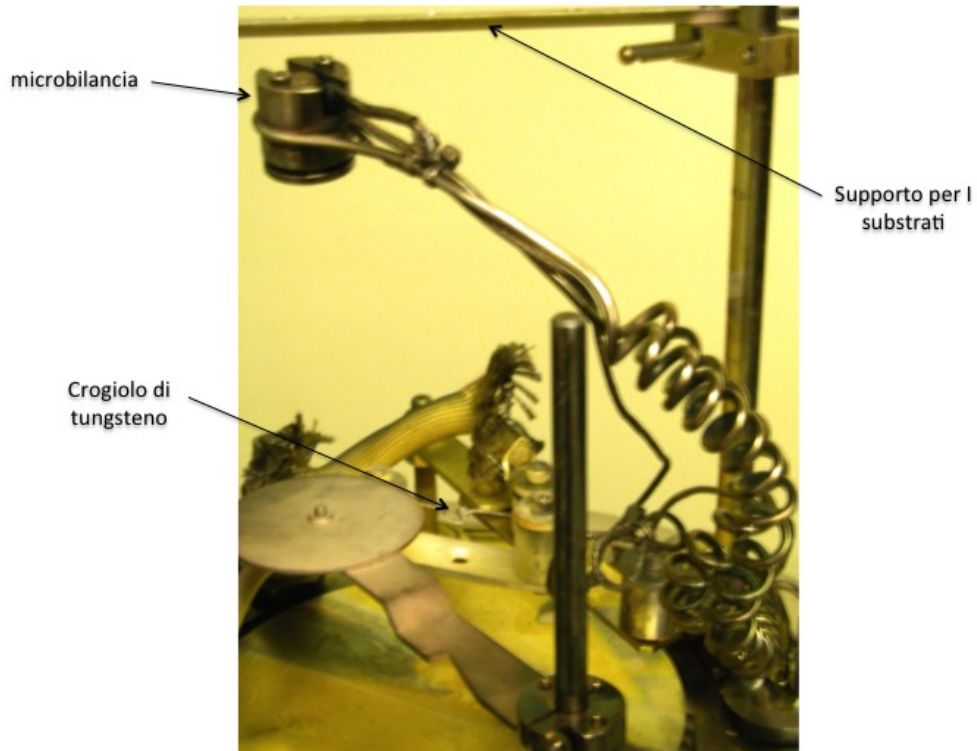


Fig. 4.3: Evaporatore: sono indicati la microbilancia, il crogiolo di tungsteno e la base per il montaggio dei substrati.



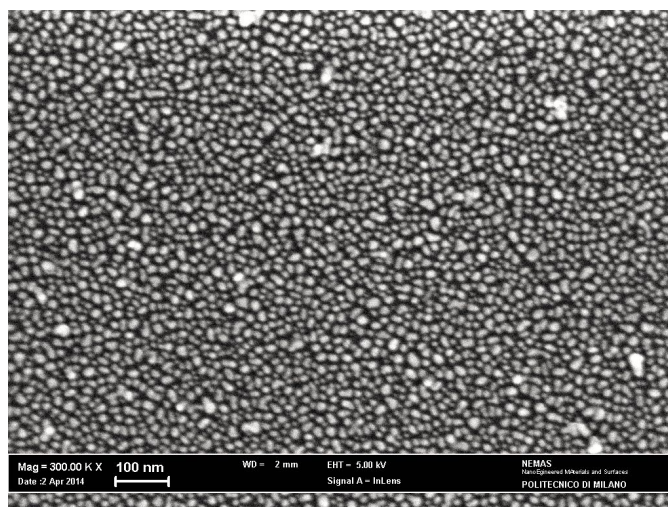


Fig. 4.4: Immagine ottenuta al SEM di nanoparticelle di argento evaporate su silicio.  
Spessore equivalente 3nm

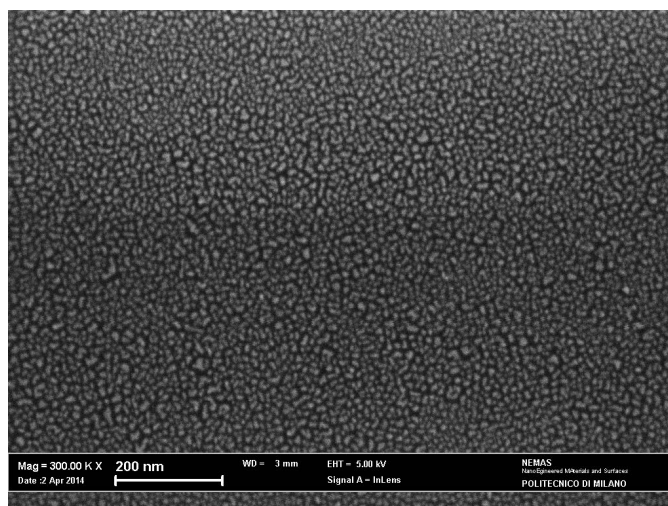


Fig. 4.5: Immagine ottenuta al SEM di nanoparticelle di oro evaporate su silicio.  
Spessore equivalente 2nm

### 4.1.2 Acquisizione degli spettri di assorbimento nel UV-visibile

Per poter individuare la frequenza di oscillazione plasmonica dei film di nanoparticelle ottenuti è stato analizzato lo spettro di assorbimento, misurato con radiazione di frequenza nell'intervallo 300-800nm.

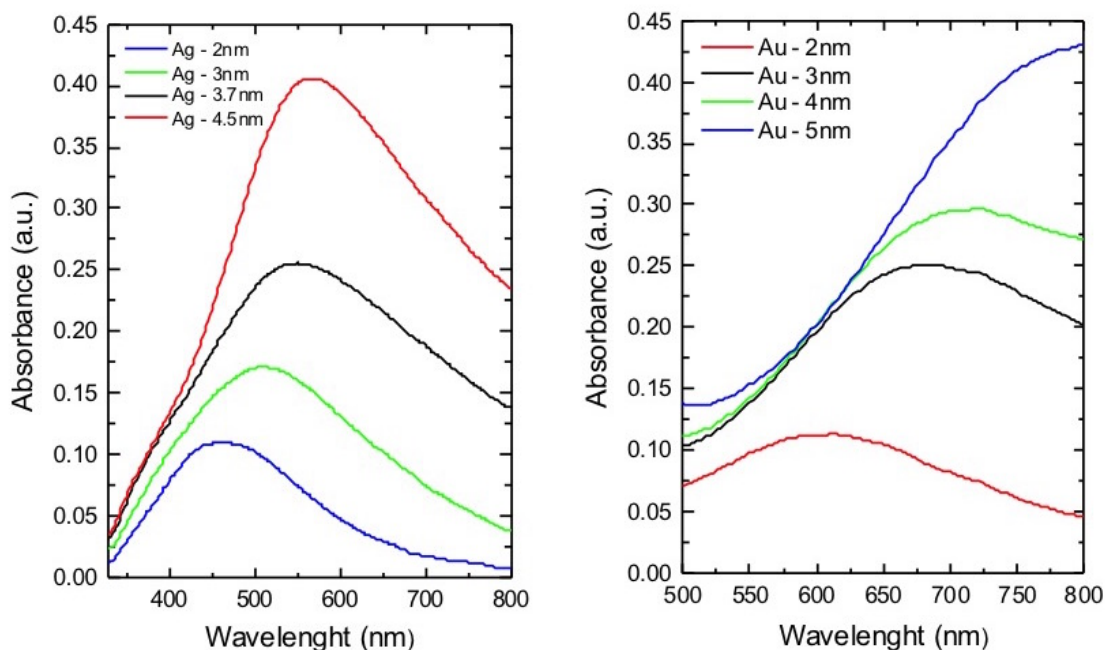


Fig. 4.6: Spettri di assorbimento per i film di nanoparticelle di argento (a sinistra) e di oro (a destra).

La figura 4.6 mostra gli spettri di assorbimento dei film di nanoparticelle di argento (a sinistra) e oro (a destra) prodotti. Si noti come la lunghezza d'onda corrispondente al picco di assorbimento e la relativa assorbanza aumenti con lo spessore del film.

La tabella 4.1 riporta, per ogni spessore equivalente del film di nanoparticelle preso in esame, l'intervallo di lunghezze d'onda in cui si trova il picco di assorbimento (la cui lunghezza d'onda è stata indicata con  $\lambda_p$ ). Considerando i valori delle lunghezze d'onda eccitatrici disponibili in laboratorio, pari a 514nm, 457nm e 633nm, gli spessori equivalenti selezionati per la spettroscopia SERS sono stati di 2nm e 3nm nel caso dell'argento, di 2nm nel caso dell'oro.

Tabella 4.1:  $\lambda_p$  per nanoparticelle di argento e oro di spessore equivalente dato

Spessore equivalente [nm]	Nanoparticelle di argento	Nanoparticelle di oro
	Intervallo di $\lambda_p$ [nm]	Intervallo di $\lambda_p$ [nm]
1.5	590-630	-
2	440-460	590-630
3	500-530	580-640
3,7	540-570	650-700
4	550-600	680-740
4,5	550-600	-
5	550-600	>800

### 4.1.3 Analisi del processo di pulizia

Prima del montaggio nella camera di deposizione, i substrati vengono sottoposti ad un processo di pulizia volto a ridurre eventuali contaminazioni. Questa operazione permette di distinguere tra il materiale depositato nella camera e quello naturalmente presente sul substrato.

Per fare ciò si sono testati due differenti protocolli di pulizia: il primo consiste nell'immersione di un substrato di prova in **isopropanolo**, il secondo in un **bagno con ultrasuoni** dalla durata di 5 minuti, anche in questo caso in isopropanolo.

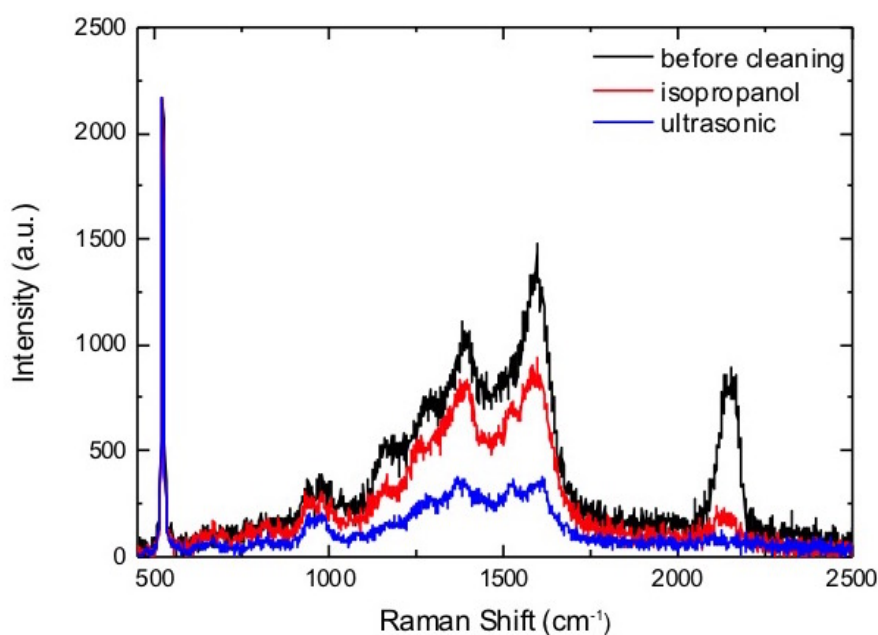


Fig. 4.7: Modifica dello spettro Raman di un film di nanoparticelle di argento evaporate su silicio (3nm), a seguito di due diversi processi di pulizia: bagno in isopropanolo (in rosso) e in ultrasuoni (in blu) In nero il substrato prima della pulizia.

La figura 4.7 mostra come si modifica lo spettro Raman di un substrato di silicio con nanoparticelle di argento a seguito dei due processi di pulizia menzionati. Il confronto è stato fatto normalizzando gli spettri al picco del silicio ( $521\text{cm}^{-1}$ ), mostrando in tal modo come si modificano le varie componenti per la stessa quantità di materiale presente (che infatti, non si modifica a seguito del processo di pulizia).

La regione di maggiore interesse è quella compresa nell'intervallo  $1800\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ , dove compaiono le frequenze di vibrazione di poliine e cumuleni (si veda il Capitolo 2). Si noti come la componente a frequenza  $2100\text{cm}^{-1}$  venga fortemente ridotta dai due tipi di pulizia. In particolare, poiché il bagno in ultrasuoni si è dimostrato il più efficace sia nella riduzione di tale componente che di quelle presenti nella regione tra  $1000\text{-}1750\text{cm}^{-1}$ , è stato deciso di adottarlo come protocollo di pulizia per tutti i campioni.

È necessario specificare anche che tale procedura non altera la frequenza del plasmon superficiale del film, come verificato da successive misure di assorbimento nell'UV-visibile.

## 4.2 Set-up sperimentale della PLD

La figura 4.8 illustra l'apparato sperimentale della PLD utilizzata per la sintesi dei campioni prodotti.

Un target di grafite è stato irraggiato con impulsi laser generati da un laser a Nd:YAG (in alto a destra nella figura 4.8), operante in regime Q-switching. Le caratteristiche principali di questo strumento sono:

- Pompaggio laser mediante lampade;
- Durata degli impulsi: 5-7ns
- Repetition rate: 10Hz
- Armonica fondamentale di frequenza 1064nm.

Gli impulsi laser sono stati ottenuti, a partire dall'armonica fondamentale, mediante un processo di generazione di seconda armonica che fa uso di un cristallo ottico non lineare. Gli impulsi così generati, di lunghezza d'onda pari a 532nm, percorrono un cammino ottico fino alla finestra della camera di deposizione, dov'è posizionata una lente di focale pari a 500mm. Un *misuratore di potenza* fornisce i valori medi ed istantanei della potenza degli impulsi in uscita.

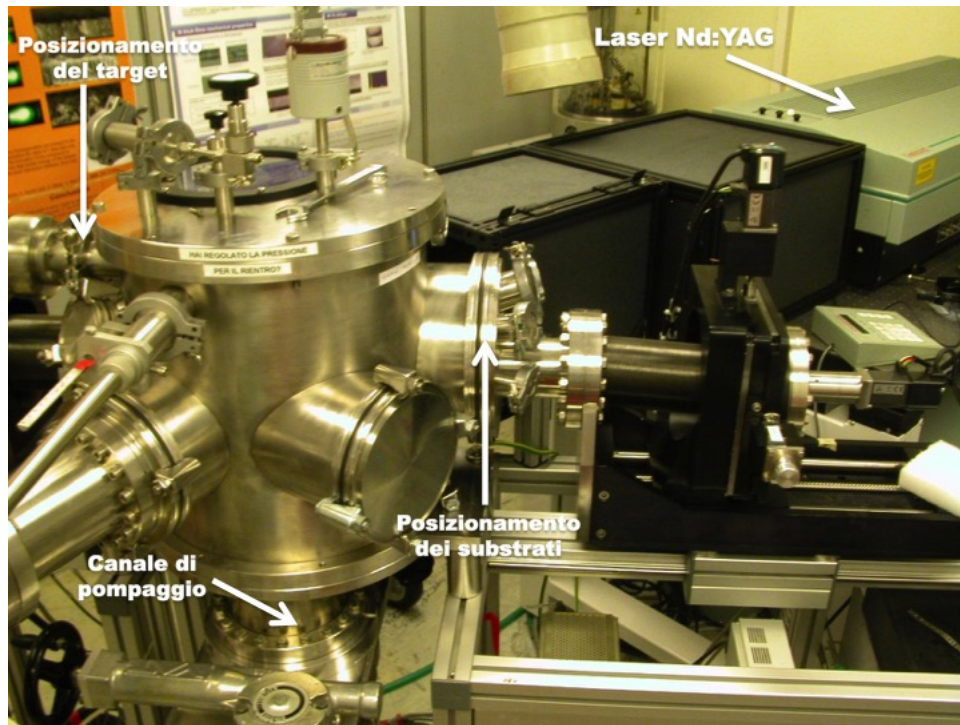


Fig. 4.8: Apparato sperimentale della PLD del laboratorio NANOLAB

La radiazione laser colpisce il target di grafite montato nella camera (in alto a sinistra nella figura 4.8). I substrati, una volta eseguito il processo di pulizia, vengono posizionati su un disco metallico, coperto da uno foglio di alluminio, che viene poi montato all'interno della camera. Eseguita questa operazione la camera viene portata in condizioni di vuoto, tramite l'utilizzo di due pompe, una primaria e un'altra di tipo turbomolecolare. La prima permette di ottenere pressioni fino ad un valore minimo di  $10^{-2} Pa$ , mentre tale valore si riduce fino a  $10^{-7} Pa$  utilizzando il secondo tipo di pompa.

Raggiunta la condizione di vuoto desiderata, viene immesso del gas inerte per il confinamento e controllo delle proprietà della piuma. In tutte le deposizioni è stato utilizzato **argon**, immesso attraverso un flussimetro di capacità 1000SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute; nel SI:  $m^3/s$ ).

Attraverso opportuni motori di movimentazione, controllati tramite un terminale, viene impostata la distanza target-substrato. Entrambi vengono posti in rotazione attorno all'asse dei rispettivi supporti: ciò garantisce sia il deposito di materiale su tutti i substrati montati, sia l'ablazione uniforme del target.

Nelle figure 4.9 e 4.10 sono riportate due foto fatte alla piuma generata dal processo di ablazione. Si noti come a pressioni elevate (500Pa, in alto) la piuma sia molto più confinata e di intensità luminosa più alta rispetto a pressioni ridotte (10Pa, in basso).

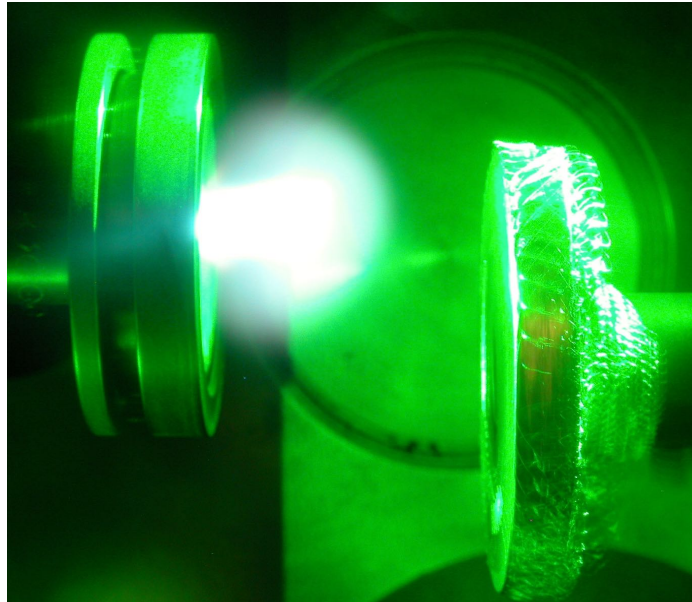


Fig. 4.9: Piuma prodotta in presenza di argon a 500Pa

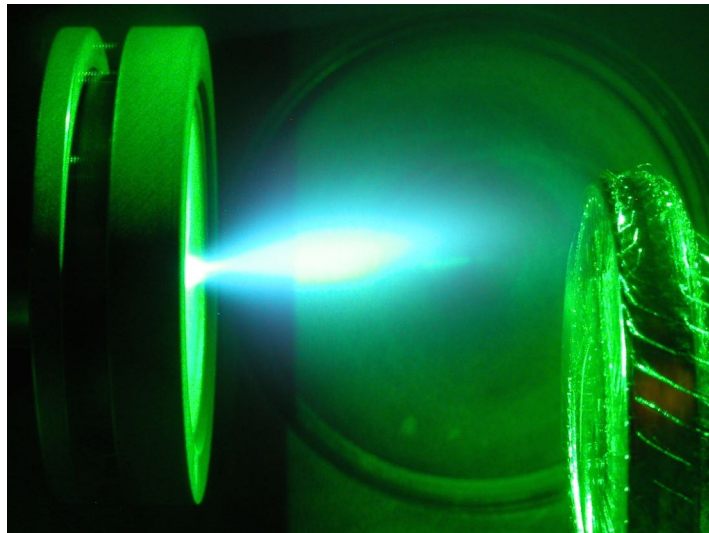


Fig. 4.10: Piuma prodotta in presenza di argon a 10Pa

Nelle figure 4.11 e 4.12 sono riportate le immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione (in inglese Electron Scanning Microscope, SEM) di due film di carbonio depositati con la PLD sopra descritta. Entrambi sono stati ottenuti posizionando i substrati fuori dalla piuma. Si noti come le morfologie dei due campioni presentino aspetti molto simili, nonostante le deposizioni siano avvenute a pressioni molto diverse (50Pa in alto, 500Pa in basso).

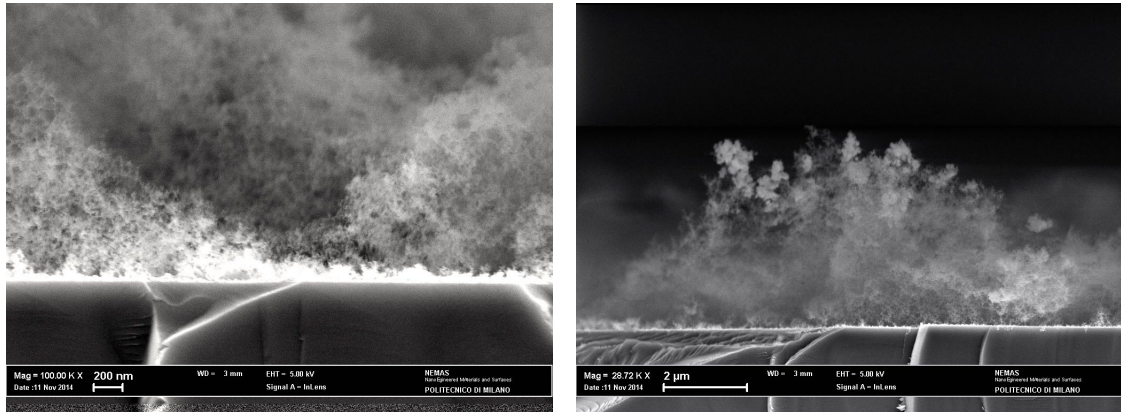


Fig. 4.11: Immagini SEM di un film di carbonio sintetizzato a 50Pa, con  $D = d_{TS}/t_{dep} = 2$  e  $t_{dep} = 10min$ .

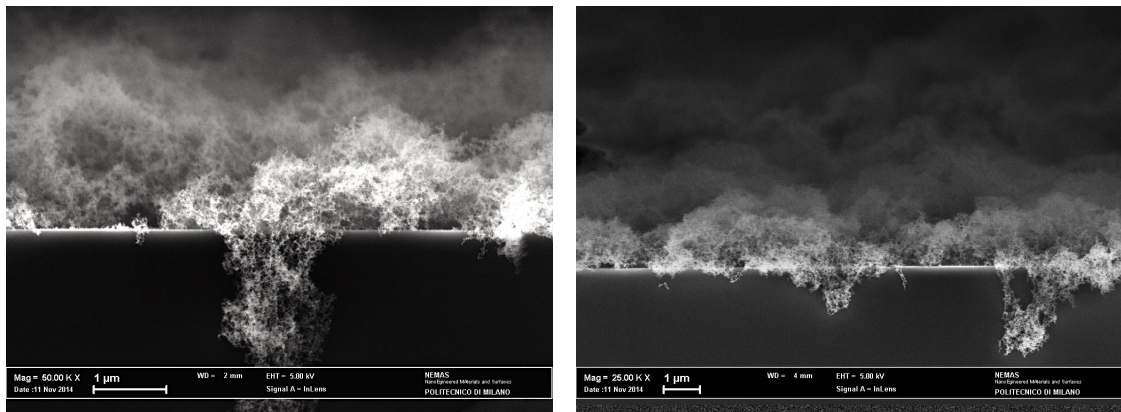


Fig. 4.12: Immagini SEM di un film di carbonio sintetizzato a 500Pa, con  $D = d_{TS}/t_{dep} = 1.7$  e  $t_{dep} = 15min$ .



### 4.3 Ottimizzazione dei parametri di misura per l'acquisizione spettrale

Nel capitolo 1, tra i fattori che influenzano la stabilità dei nanofili di carbonio è stata indicata l'interazione con la luce laser, come può avvenire ad esempio nelle misure spettroscopiche di tali strutture.

Per diminuire tali effetti distruttivi sui vari campioni esaminati durante la fase di acquisizione degli spettri, sono state condotte una serie di misure preliminari, volte ad identificare in quali condizioni si ottenesse lo spettro con l'intensità di carbonio sp più alta.

Dal momento che l'effetto distruttivo aumenta con la potenza della radiazione incidente, si è pensato inizialmente di calibrare questo parametro. Ci si aspettava, nella zona d'interesse ( $1800-2200\text{cm}^{-1}$ ) segnali d'intensità maggiore al diminuire della potenza selezionata.

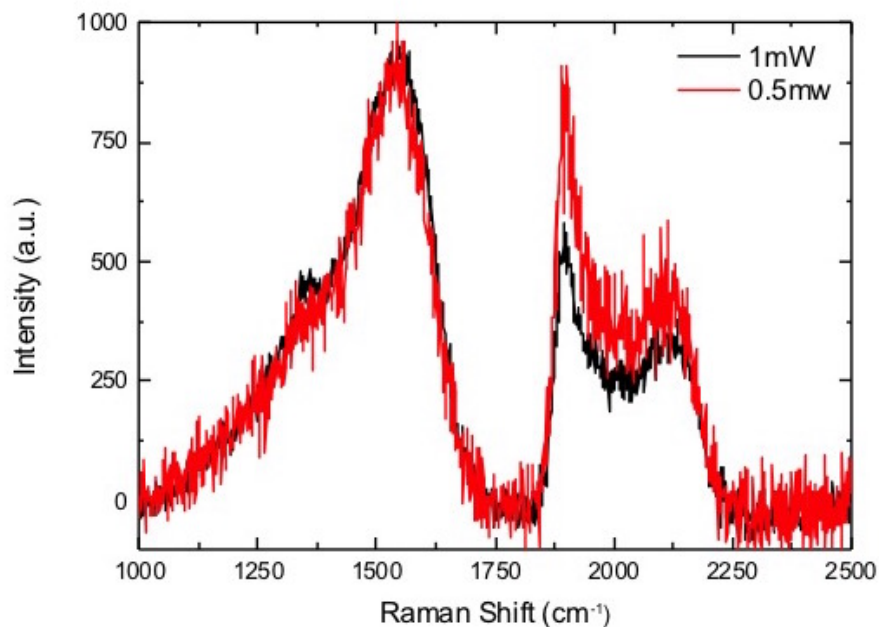


Fig. 4.13: Spettri SERS di un campione depositato, misurati con  $\lambda_l = 514\text{nm}$  su nanoparticelle di argento, aventi potenze  $P_l = 0.5\text{mW}$  (in rosso) e  $P_l = 1\text{mW}$  (in nero).

Si consideri la figura 4.13, dove si riportano gli spettri SERS di un campione depositato, misurati con  $\lambda_l = 514nm$  su un substrato avente nanoparticelle di argento di spessore equivalente pari 3nm. **Gli spettri sono stati normalizzati al picco G**: questa operazione è stata applicata a tutti gli spettri presenti da questa sezione in poi e permette di confrontare, a parità di carbonio amorfo  $sp^2$ , le componenti  $sp$  di spettri diversi.

Come si può notare dalla figura 4.13, dimezzando la potenza si osserva un aumento del segnale  $sp$ , in particolar modo del picco a circa  $1900cm^{-1}$ . Questo conferma come la diminuzione della potenza abbia limitato l'effetto distruttivo sulle catene prodotte. Oltre a questo effetto, tuttavia, si può constatare come a 0.5mW lo spettro abbia un rapporto segnale-rumore più basso rispetto a quello misurato a 1mW. Diminuendo la potenza, infatti, si riduce il numero di fotoni che, a parità di energia e di superficie irraggiata, interagiscono nell'unità di tempo con il mezzo: ciò diminuisce il numero di scattering Raman e, quindi, l'intensità del segnale per ogni valore di frequenza. Ciò comporta il peggioramento del rapporto segnale-rumore dello spettro. Per ovviare a tale problematica, si è aumentato il numero di acquisizioni in ogni misura spettrale.

In base al risultato ottenuto, si è scelto, nel caso di  $\lambda_l = 514nm$  di misurare gli spettri con potenza pari a 0.5mW; con valori più bassi si sono ottenuti spettri dal rapporto segnale-rumore molto alto, da non permettere di distinguere chiaramente le varie componenti rilevate.

Gli spettri ottenuti durante le prove di deposizione suggerivano, tuttavia, che il segnale acquisito poteva essere ancora migliorato. È stato osservato, infatti, come l'intensità di alcuni picchi del segnale  $sp$  si modificasse variando **lo spot size** del fascio laser incidente sul campione. Si è pensato, quindi, di cercare, a parità di potenza, le dimensioni dello spot size che massimizzino l'intensità del segnale  $sp$ .

Osservando la figura 4.14 si nota come aumentando le dimensioni dello spot size del laser incidente sul campione del 30% in più rispetto a quelle standard, aumenti in modo considerevole il segnale  $sp$ . Si noti, infatti, come il picco a c.a.  $1900cm^{-1}$  nello spettro in nero sia molto più alto di quello nello spettro in rosso.

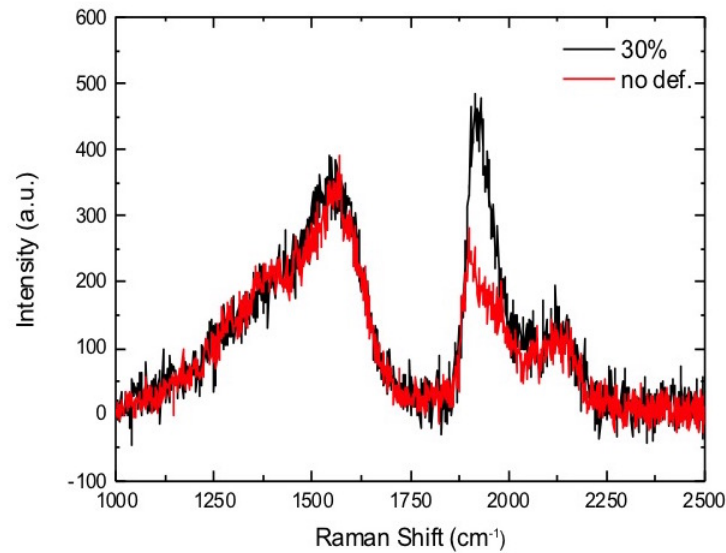


Fig. 4.14: Spettri Raman ottenuti modificando l'apertura focale del fascio laser a parità di potenza (0.5mW).

La forma del carbonio amorfo  $sp^2$  e l'intensità del picco a c.a.  $2100\text{cm}^{-1}$  rimangono, invece, inalterate.

Continuando ad aumentare le dimensioni dello spot size del laser si è notato un decremento dell'intensità del segnale  $sp$  e un aumento del rapporto segnale-rumore: come nel caso della potenza, la diminuzione del numero di fotoni incidenti, questa volta al variare di **superficie irraggiata**, ha portato ad un numero minore di scattering Raman, non permettendo di rilevare e distinguere chiaramente il segnale delle catene lineari e diminuendo, nel contempo, l'effetto distruttivo citato.

Riassumendo, i parametri di misura scelti sono, per  $\lambda_l = 514\text{nm}$ : potenza del laser:  $P_l = 0.5\text{mW}$ ; dimensione dello spot size del fascio: 30% in più rispetto alle dimensioni standard. È importante specificare che, in tali condizioni di misura, la forma dello spettro SERS e l'intensità dei picchi  $sp$  **non si modificano** durante la fase di acquisizione, come accade nel caso di potenze più elevate e spot size più ridotti, a causa dell'effetto distruttivo della radiazione incidente sul campione.

Dopo aver individuato tali valori è stata ripetuta la procedura di pulizia dei substrati con bagno in ultrasuoni in isopropanolo. Si è verificata ancora la diminuzione del picco a  $2100\text{cm}^{-1}$ , questa volta in modo meno marcato di quanto prima

vista. Negli spettri che verranno presentati, quindi, bisognerà tener conto che un contributo all'intensità di questo picco potrà essere data dalla contaminazione; tuttavia, si osservi dalla figura 4.15 come l'intensità del segnale sp residuo sia molto basso.

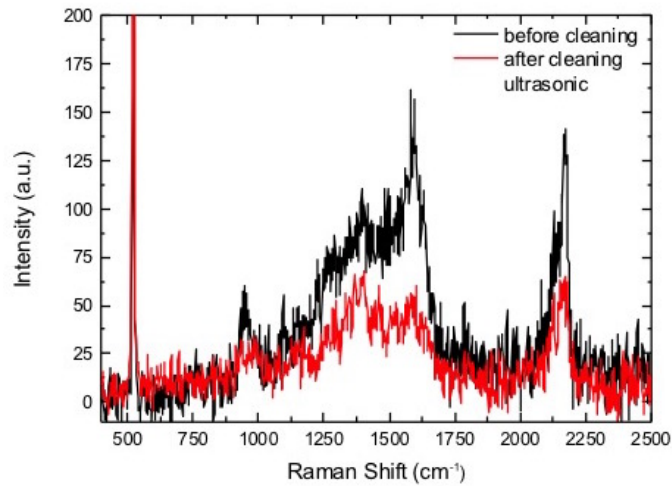


Fig. 4.15: Spettri Raman ottenuti modificando lo spot size del fascio laser a parità di potenza (0.5mW).

## 4.4 Deposizioni di film di carbonio

Nelle prove di deposizione sono stati controllati i seguenti parametri:

- energia del laser ( $E_l$ );
- tempo di deposizione ( $t_{\text{dep}}$ );
- distanza target-substrati ( $d_{\text{TS}}$ );
- pressione del gas nella camera di deposizione ( $P_{\text{gas}}$ );
- flusso di gas immesso ( $\Phi$ ).

Si ricordi anche la definizione, data nel capitolo precedente, del parametro  $D$ , definito come  $D = d_{\text{TS}}/l_p$ , utile per poter confrontare film ottenuti in condizioni di deposizione simili, dal momento che questo parametro tiene conto sia della distanza

target-substrato sia della lunghezza della piuma, la quale dipende a sua volta dalla pressione del gas nella camera.

L'idea alla base delle varie prove è stata quella di partire da una condizione di deposizione iniziale e da questa variare **un parametro alla volta**, per osservarne gli effetti.

In via preliminare, sarebbe utile confrontare i risultati ottenuti dalla spettroscopia Raman con quella SERS, al fine di verificare l'efficacia di quest'ultima nell'amplificare il segnale sp e, quindi, agevolare l'interpretazione dei risultati ottenuti.

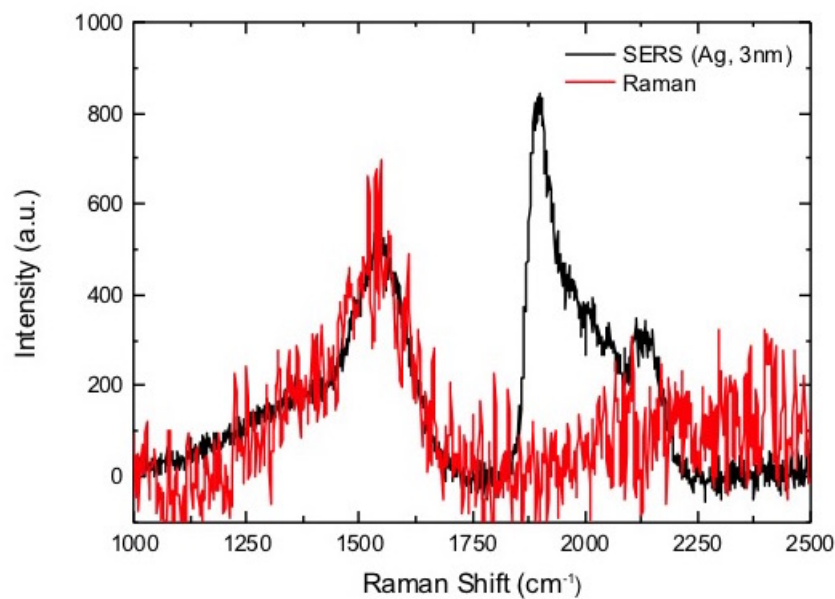


Fig. 4.16: Confronto tra lo spettro Raman e SERS di un campione preso come esempio. Parametri di deposizione:  $P_{gas} = 150Pa$ ,  $E_l = 230mJ$ ,  $d_{TS} = 70mm$ ,  $D = 1.32$ ,  $t_{dep} = 5min$ ,  $\Phi = 0.360$ .

Il grafico in figura 4.16 mostra come, in confronto con la spettroscopia Raman, quella SERS oltre a dare uno spettro con segnale sp più alto, aumenta anche il rapporto segnale-rumore. Si noti, inoltre, come lo spettro Raman (in rosso) non riveli alcun picco a c.a.  $1900cm^{-1}$ , al contrario di quanto accade nella spettroscopia SERS.

È importante, in questo caso, ribadire che gli spettri sono normalizzati al picco G: l'effetto SERS, infatti, induce anche un'amplificazione del segnale dovuto al carbonio

amorfo  $sp^2$ . Tuttavia, per tali componenti la sezione d'urto Raman (grandezza che indica la probabilità del verificarsi di tale effetto) è molto maggiore rispetto a quella dei nanofili, per cui l'importanza dell'amplificazione è più rilevante per queste strutture.

Si analizzano, di seguito, gli effetti dei parametri di deposizione sul tipo di film sintetizzato.

Tutti gli spettri che si riportano sono stati acquisiti mediante spettroscopia SERS con  $\lambda_l = 514nm$  su substrati di silicio aventi film di nanoparticelle di argento con spessore equivalente pari a 3nm (dunque, in condizioni di risonanza con il plasmone di superficie, come mostra la tabella 4.1).

Gli spettri mostrano due zone d'interesse: quella più importante comprende l'intervallo di frequenze  $1800-2200cm^{-1}$ , dove sono presenti le componenti del carbonio  $sp$ . I contributi del carbonio amorfo  $sp^2$  si trovano, invece, nell'intervallo  $1000-1750cm^{-1}$ . Come si potrà constatare, gli spettri presentano segnali d'intensità rilevante in entrambi i range di frequenze menzionati, lasciando intendere come i film depositati siano di tipo  $sp-sp^2$ . Il confronto tra le varie condizioni di deposizione, quindi, viene fatto normalizzando gli spettri al picco G, permettendo di apprezzare differenze nei vari segnali  $sp$  a parità di carbonio  $sp^2$  prodotto.

#### 4.4.1 Effetti dell'energia

Come spiegato nel Capitolo 3, l'energia degli impulsi aventi durata di nanosecondi influenza sia l'energia cinetica delle specie che si formano all'interno della piuma (laser supported absorption) sia il rateo di deposizione e, quindi, la quantità di materiale ablato nell'unità di tempo.

Per poter verificare possibili conseguenze di tali fenomeni nella formazione di catene lineari, si è pensato di utilizzare due diversi valori di energia, 125mJ e 230mJ.

La figura 4.17 mostra il confronto tra gli spettri SERS ottenuti con tali valori.

Gli spettri mostrano come la variazione di energia non modifica lo spettro SERS in modo sostanziale; la sola differenza evidente riguarda l'intensità del picco del silicio.

Ciò indica la presenza di diverse **quantità di carbonio depositato**, confermando l'influenza dell'energia sul tasso di deposizione.

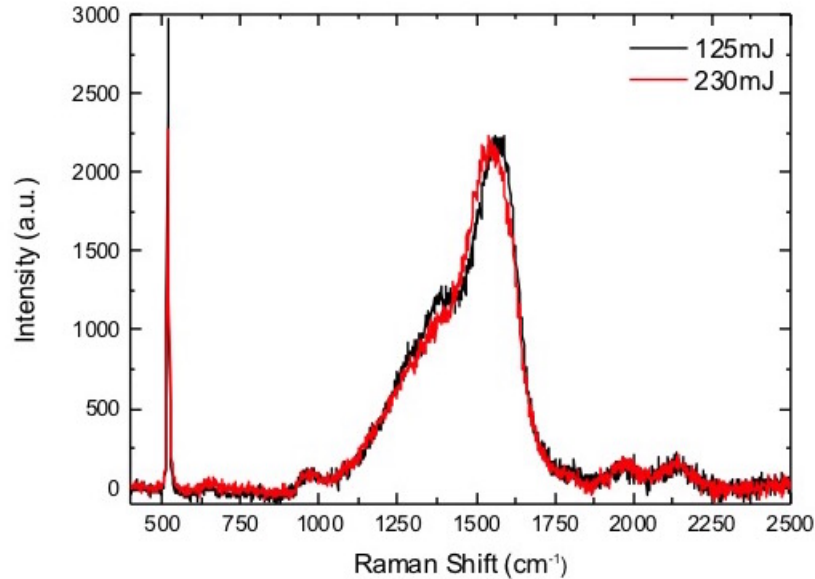


Fig. 4.17: Confronto tra gli spettri SERS di campioni depositati con differenti valori di energia del laser. Parametri di deposizione:  $P_{gas} = 50Pa$ ,  $t_{dep} = 1min$ ,  $d_{TS} = 50mm$ ,  $D = 0.66\Phi = 0.060slm$ .

Poiché, come verificato in seguito, non si sono rilevati cambiamenti **nelle dimensioni della piuma**, si potrebbe concludere che la variazione di energia operata non abbia influito in modo considerevole sull'energia cinetica delle specie ablate: ciò potrebbe giustificare l'assenza di modifiche negli spettri ottenuti.

#### 4.4.2 Effetti del tempo di deposizione

Il tempo di deposizione, modulando la quantità di carbonio depositato, influenza lo **spessore** del film. Quest'ultimo parametro è particolarmente importante nelle misure spettrometriche di tipo SERS, in quanto può influire sulla capacità della luce laser eccitatrice di interagire con le nanoparticelle metalliche della superficie, dando luogo all'amplificazione di cui si è discusso nel Capitolo 2. Si è pensato, quindi, di verificare come questo possa incidere sul segnale sp mostrato dagli spettri.

Dalla figura 4.18 si osserva l'aumento del picco a  $1900\text{cm}^{-1}$  con l'aumento di  $t_{TS}$ . Ciò è dovuto, probabilmente, ad un maggior numero di catene prodotte.

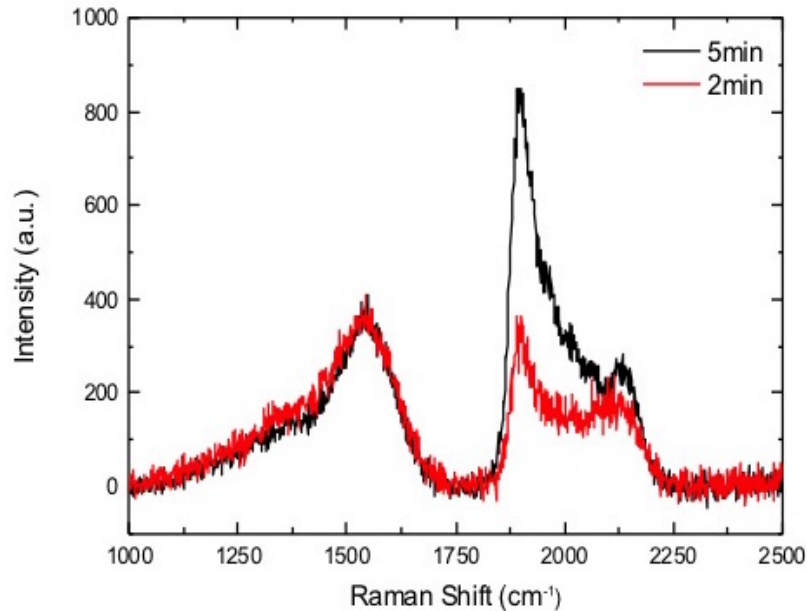


Fig. 4.18: Confronto tra spettri di campioni depositati per tempi diversi. Parametri di deposizione:  $P_{gas} = 500\text{Pa}$ ,  $E_l = 230\text{mJ}$ ,  $d_{TS} = 35\text{mm}$ ,  $L = 1.17$ ,  $\Phi = 0.700\text{slm}$ .

Si noti, inoltre, come l'incremento del segnale sp riguardi tutte le componenti dell'intervallo  $1900\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ . Ciò indica la maggiore produzione di diversi tipi di catene lineari, aventi diversa lunghezza e disposizione spaziale (si ricordi quanto detto nel Capitolo 2, richiamando quanto ben descritto in [33]).

In figura 4.19, invece, si nota l'abbassamento del picco sp con l'aumento di  $t_{TS}$ . In questo caso la maggiore quantità di carbonio depositata può aver schermato le nanoparticelle dalla radiazione incidente, non permettendo il verificarsi dell'effetto SERS. Questo potrebbe essere confermato anche dalla forma pressoché identica degli spettri del grafico in alto (si osservi lo spettro rosso e quello blu).

Relativamente alla parte sp, il grafico in basso, invece, mostra due situazioni completamente diverse. È da specificare che, in questo caso, il campione è stato ottenuto per una distanza target-substrato pari a  $160\text{mm}$ , il massimo valore a cui si è portato tale parametro. Nonostante la distanza così elevata, raddoppiare il tempo



di deposizione ha influenzato notevolmente il segnale sp; si osservi, d'altronde, come la pressione sia relativamente bassa, portando ad un'azione di confinamento minore e, quindi, a dimensioni della piuma maggiori (c.a. 76cm in questo caso). Considerando il parametro  $D$ , di valori pari a 2 per il caso in esame, si potrebbe concludere che raddoppiando il tempo di deposizione, per distanze target-substrato elevate, si ottengono film di spessore molto differenti. Tuttavia, se si considera lo spettro in alto nella figura 4.19, tale situazione non si verifica, nonostante  $D$  sia elevato anche in questo caso ( $D = 1.67$ ). Ciò induce a pensare al ruolo decisivo della pressione del gas all'interno della camera per la formazione delle catene lineari di carbonio.

Si consideri, infatti, la figura 4.20. In alto, le deposizioni sono avvenute variando la distanza target-substrato all'interno della piuma; segnali sp abbastanza alti sono stati ottenuti con tempi di deposizione decisamente brevi.

Tuttavia, come mostra il grafico in basso, aumentando la pressione e i tempi di deposizione si è osservato un incremento del carbonio sp. Anche in quest'ultimo caso, quindi, tempi di deposizione elevati non hanno dato luogo a spessori di film tali da impedire l'effetto SERS.

Infine, è utile far notare come a differenza del segnale sp, l'intensità di quello  $sp^2$  non abbia subito forti variazioni, a sostegno di una sensibilità molto alta dell'effetto SERS nei rilevare le strutture con ibridazione sp.

In conclusione, tralasciando gli effetti della pressione e della distanza target-substrato che verranno indagati in seguito, gli spettri mostrati suggeriscono l'esistenza di un **tempo di deposizione ottimale** per poter osservare carbonio sp attraverso l'effetto SERS.

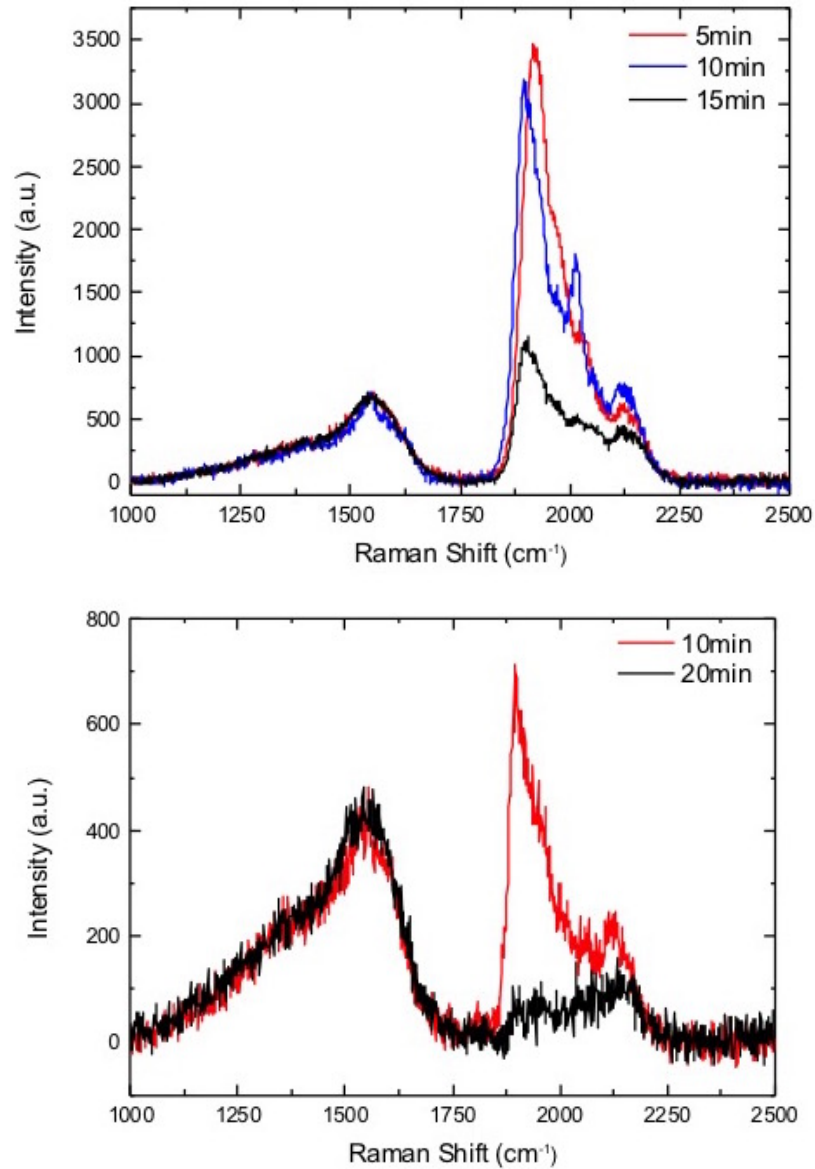


Fig. 4.19: Confronto tra spettri di campioni depositati per tempi diversi. Parametri di deposizione: in alto -  $P_{gas} = 500 Pa$ ,  $E_l = 230 mJ$ ,  $d_{TS} = 50 mm$ ,  $L = 1.67$ ,  $\Phi = 0.700 slm$ ; in basso -  $P_{gas} = 50 Pa$ ,  $E_l = 230 mJ$ ,  $d_{TS} = 160 mm$ ,  $L = 2.1$ ,  $\Phi = 0.060 slm$ .

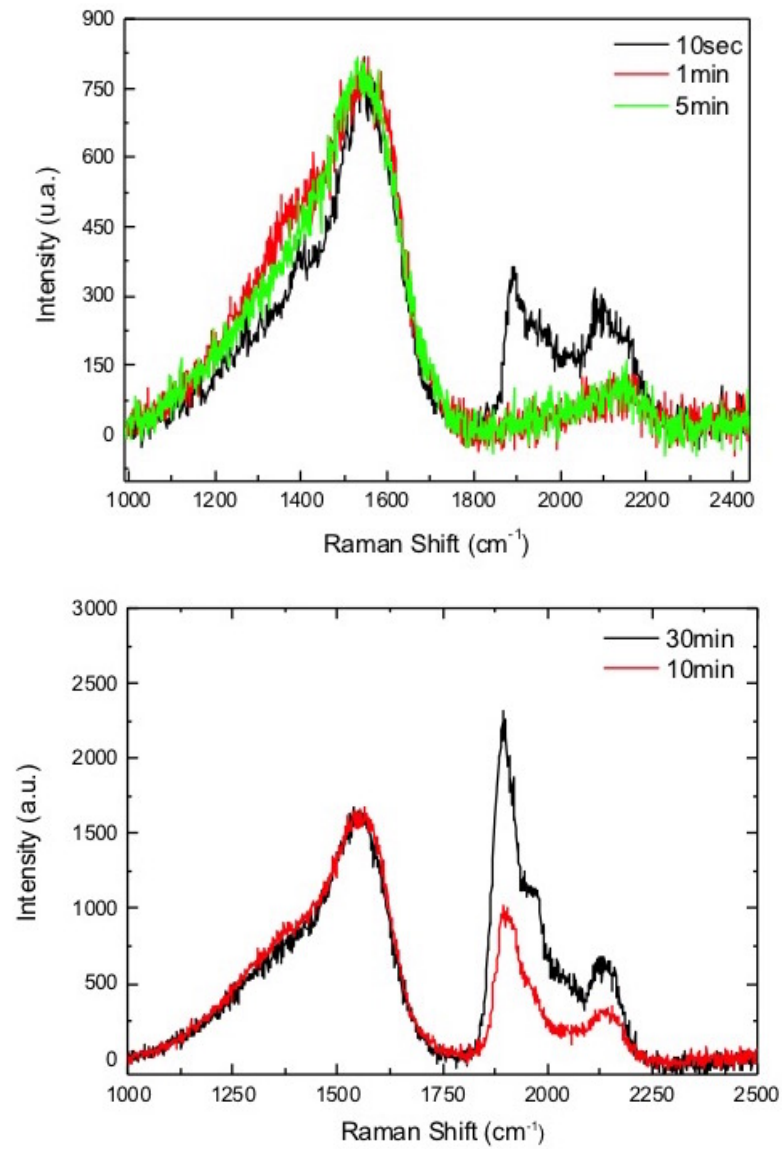


Fig. 4.20: Confronto tra spettri di campioni depositati per tempi diversi. Parametri di deposizione: in alto  $-P_{gas} = 200Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 15mm, L = 0.4, \Phi = 0.440slm$ ; in basso  $- P_{gas} = 500Pa, E_l = 230mJ, d_{TS} = 25mm, L = 0.6, \Phi = 0.700slm$ .

### 4.4.3 Effetti della distanza target-substrato

Si esaminano ora gli effetti della distanza target-substrato. Si ricordi, dal Capitolo 3, che questo è uno dei parametri di deposizione più importanti, poiché influenza significativamente la morfologia e la struttura del film depositato, attraverso la modulazione dell'energia cinetica delle specie nella piuma.

Per poter verificare l'influenza di tale parametro sulla produzione di catene sp si è pensato di allontanare progressivamente i substrati dal target, portandoli dall'interno all'esterno della piuma.

La figura 4.21 mostra come all'aumentare della  $d_{TS}$  aumenti la quantità di carbonio sp. Tale incremento è molto significativo passando da  $D \leq 1$  a  $D > 1$ . Nel caso dei campioni depositati a 50Pa (grafico in alto nella figura 4.21) si nota come vi sia un netto incremento del segnale sp a  $d_{TS} = 110mm$ , corrispondente a  $D = 1.4$ . Per le deposizioni avvenute a 500Pa, invece, un segnale sp molto intenso lo si ottiene per  $d_{TS} = 50mm$ . Considerando, però, il confinamento più marcato della piuma, la cui lunghezza risulta essere di circa 30mm, si ottiene un valore di  $D$  pari a 1.7, valore molto vicino a quello precedente. Questo conferma il ruolo della distanza target-substrato sul tipo di film depositato; tuttavia, proprio a causa delle differenti pressioni del gas, le quali determinano la lunghezza della piuma, è più opportuno prendere in esame il parametro  $D$ .

Per avere una comprensione migliore sugli effetti di tali parametri consideriamo ora le variazioni della distanza target-substrato per deposizioni che avvengono **all'interno della piuma**, quindi per  $D < 1$ . La figura 4.22 mostra come, aumentando la distanza target-substrato **all'interno della piuma**, si abbiano incrementi significativi dei picchi sp per pressioni elevate. Dal grafico in alto, infatti, si nota come a 500Pa l'intensità del picco a  $1900cm^{-1}$  aumenti passando dall'interno della piuma ad una condizione di tangenza. Diversamente, dal grafico in basso, non si osservano incrementi notevoli dei picchi nell'intervallo  $1900-2200cm^{-1}$  spostando i substrati da distanze molto vicine al target (30mm) fino alla tangenza (c.a 90mm). Questo fornisce un'altra conferma del ruolo della distanza target-substrato, i cui effetti sono tuttavia da considerare insieme a quello della pressione del gas nel determinare la lunghezza della piuma. Ipotizzando la formazione delle catene all'interno della

piuma, si può supporre che maggiore sia la distanza da queste percorse prima di depositarsi sui substrati, minore sia l'energia con cui vi aderiscono, a causa del maggior numero di collisioni con le molecole del gas durante il tempo di volo. Ciò potrebbe influire, in ultima analisi, sulla maggiore o minore mobilità delle catene sulla superficie del film, favorendone l'avvicinamento e, quindi, il cross-linking.

Per  $D < 1$ , invece, oltre al ruolo delle collisioni delle molecole con il gas, occorre prendere in esame anche le proprietà termodinamiche della piuma, come i gradienti di pressione, di densità e di temperatura e come queste influiscono sulla produzione e stabilità delle catene.

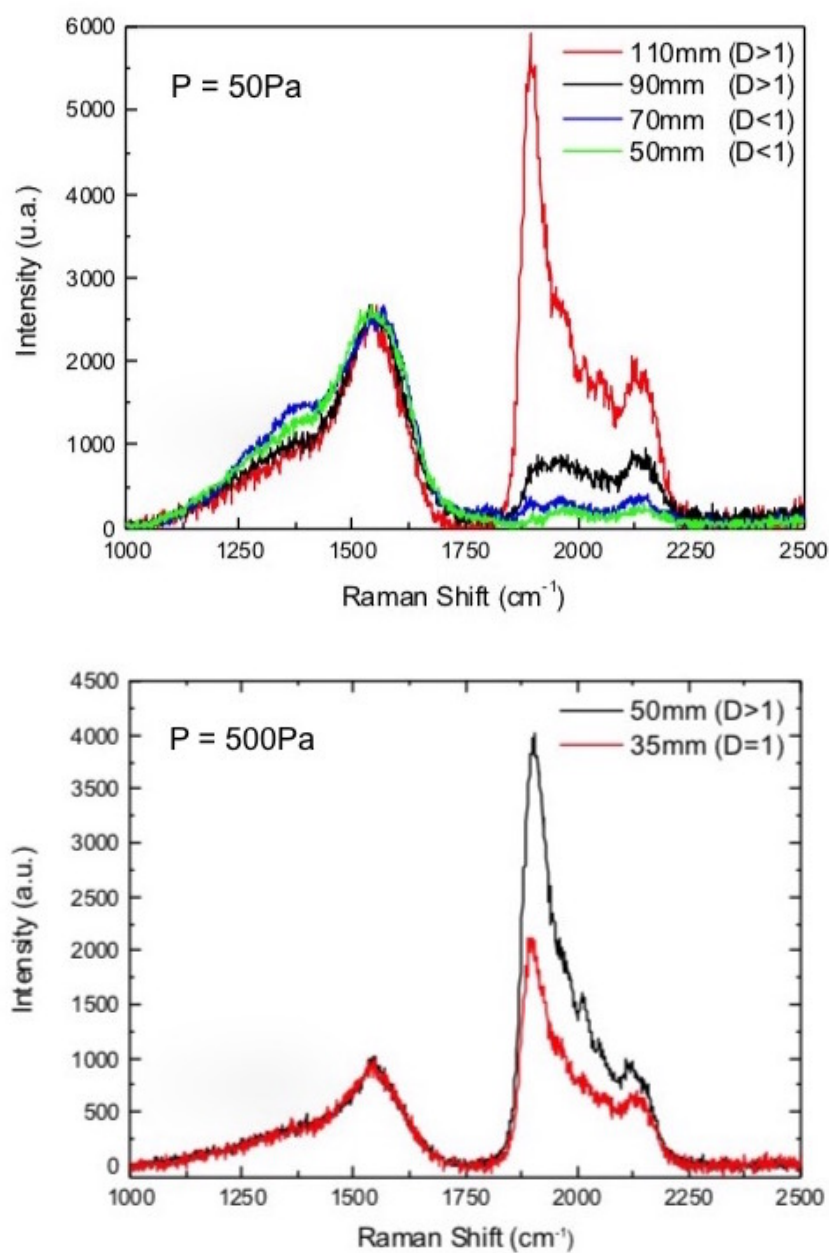


Fig. 4.21: Confronto tra spettri SERS ottenuti variando la distanza target-substrato dall'interno all'esterno della piuma. Parametri di deposizione: in alto -  $P_{gas} = 50Pa$ ,  $E_l = 230mJ$ ,  $t_{dep} = 1min$ ,  $\Phi = 0.064slm$ ; in basso -  $P_{gas} = 500Pa$ ,  $E_l = 230mJ$ ,  $t_{dep} = 5min$ ,  $\Phi = 0.700slm$ .

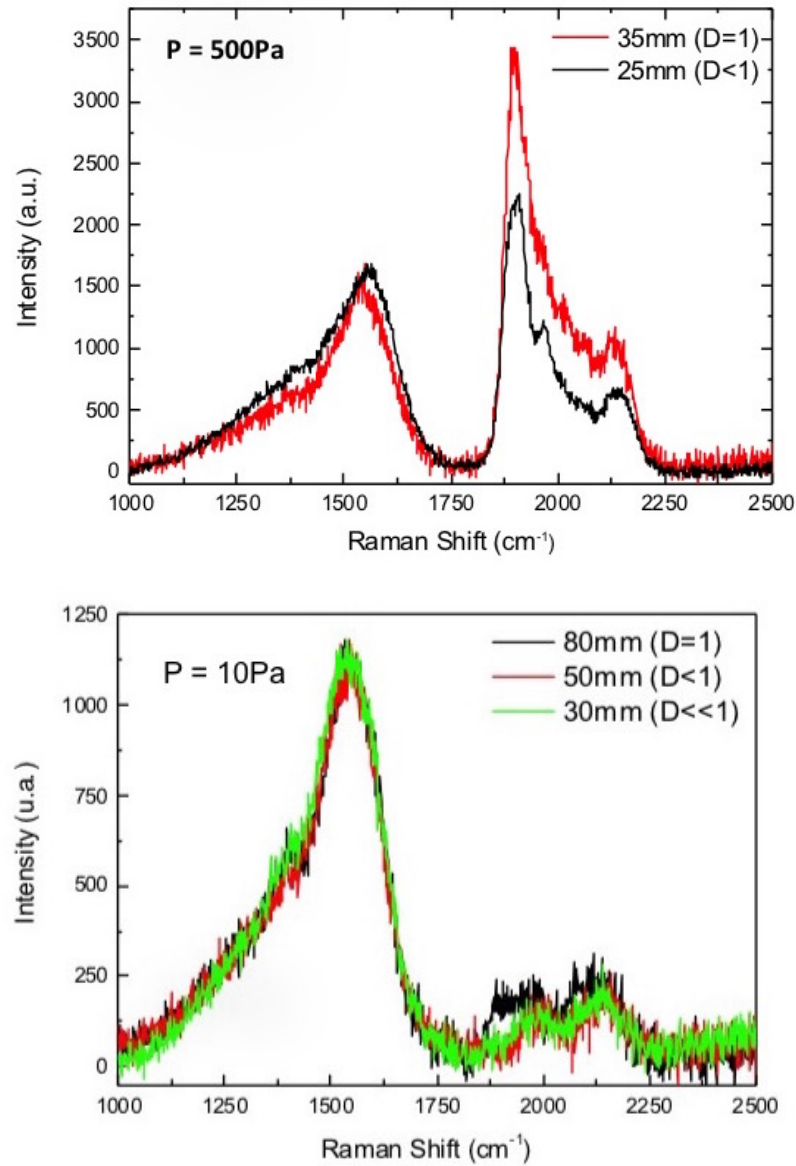


Fig. 4.22: Confronto tra spettri SERS ottenuti variando la distanza target-substrato all'interno della piuma. Parametri di deposizione: in alto -  $P_{gas} = 500Pa$ ,  $E_l = 230mJ$ ,  $t_{dep} = 30min$  (in nero),  $5min$  (in rosso),  $\Phi = 0.700slm$ ; in basso -  $P_{gas} = 10Pa$ ,  $E_l = 125mJ$ ,  $t_{dep} = 1min$ ,  $\Phi = 0.060slm$ .

#### 4.4.4 Effetti della pressione

Come la distanza target-substrato, la pressione del gas d'ingresso nella camera è un parametro che gioca un ruolo primario in un esperimento di deposizione. Si è visto, nel Capitolo 3, come questo influenzi direttamente l'energia delle specie presenti nella piuma e, quindi, la morfologia del film depositato. Alcuni effetti sono stati già discussi commentando il ruolo del tempo di deposizione e della distanza target-substrato. In questa sezione si analizza l'effetto della pressione in casi specifici, ovvero all'interno e all'esterno della piuma. Per fare ciò si confrontano, a parità del parametro  $D$ , gli spettri di campioni ottenuti a pressioni diverse e per tempi di deposizione ottimizzati per ogni singola condizione di deposizione.

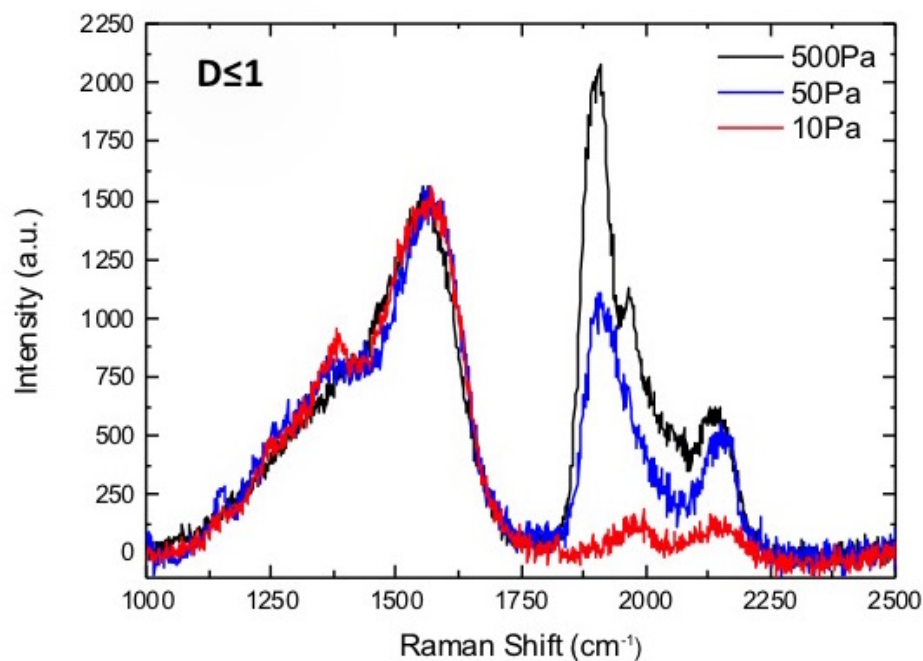


Fig. 4.23: Confronto tra gli spettri SERS ottenuto a diverse pressioni per deposizioni all'interno della piuma. Parametri di deposizione:  $E_l = 230mJ$  e tempi di deposizione ottimizzati per ogni campione.

La figura 4.23 riporta gli spettri SERS di campioni depositati all'interno della piuma, a diverse pressioni del gas d'ingresso.

Come si può osservare, elevati valori del segnale sp sono presenti a 500Pa e 50Pa,



mentre a 10Pa il segnale è quasi assente. Questo conferma come all'interno della piuma, fissate tutte le altre condizioni di deposizioni, si favorisca la produzione di catene lineari per pressioni elevate.

Per poter verificare che la medesima cosa accade anche per deposizioni all'esterno della piuma, si sono confrontati tra loro gli spettri riportati nella figura 4.24.

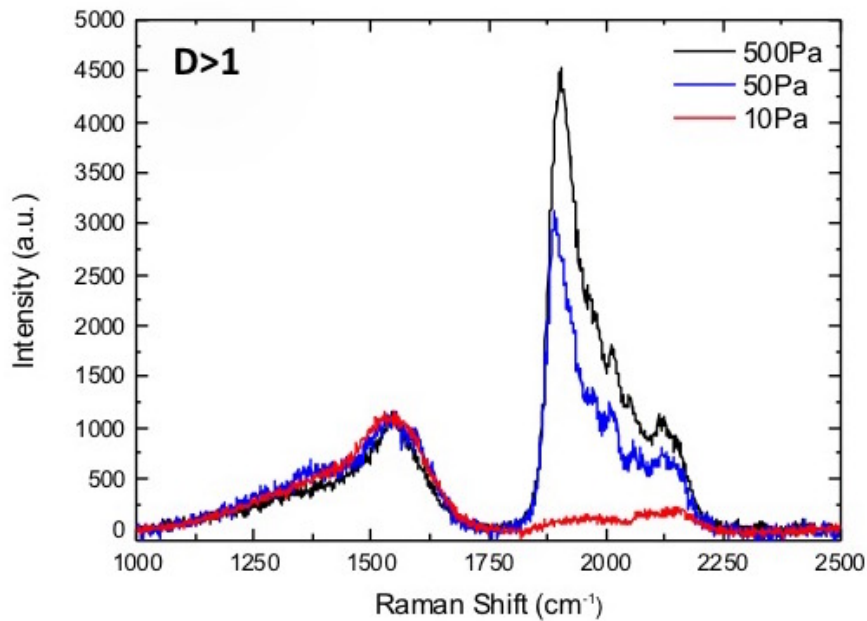


Fig. 4.24: Confronto tra gli spettri SERS di campioni ottenuti a diverse pressioni per deposizioni all'esterno della piuma. Parametri di deposizione:  $E_l = 230mJ$  e tempi di deposizione ottimizzati per ogni campione.

Si può notare come segnali elevati si hanno per valori di pressione pari a 500Pa e 50Pa, mentre a 10Pa il segnale sp è molto basso. Anche in questo caso, quindi, l'incremento della pressione ha contribuito alla formazione di un numero maggiore di catene di carbonio. Le due figure commentate confermano come il valore della pressione, inducendo un numero maggiore o minore di collisioni tra le molecole del gas e le catene *già formate* e, quindi, modulandone l'energia cinetica con cui si depositano sui substrati, sia decisivo per osservare strutture lineari. Inoltre, picchi so molto intensi anche a distanze target-substrato molto brevi (figure 4.23 e grafico in alto della figura 4.22) supportano anche l'ipotesi che pressioni elevate favoriscano la formazione di nanofili di carbonio.

#### 4.4.5 Effetti del flusso

La letteratura non riporta molti studi sul ruolo del flusso di gas in ingresso alla camera di deposizione. Da alcuni studi fatti si sa che variazioni di questo parametro possono influenzare la morfologia del film depositato. Nel presente lavoro si sono voluti osservarne gli effetti sulla produzione di carbonio sp.

Si osservino gli spettri della figura 4.25. In entrambi i casi, il segnale sp aumenta con il flusso di gas (misurato in slm, standard liter per minute); tale incremento, in particolare, è molto marcato per pressioni elevate (500Pa nello spettro in alto della figura 4.25). Si osservi anche come la variazione di questo parametro non abbia influenzato la forma del carbonio amorfo di tipo sp<sup>2</sup>.

Questo effetto è stato legato alla migliore capacità delle molecole immesse di separare tra di loro le catene formate all'interno della piuma, la cui efficacia è nettamente superiore se si considerano gli effetti della pressione presi in esame.

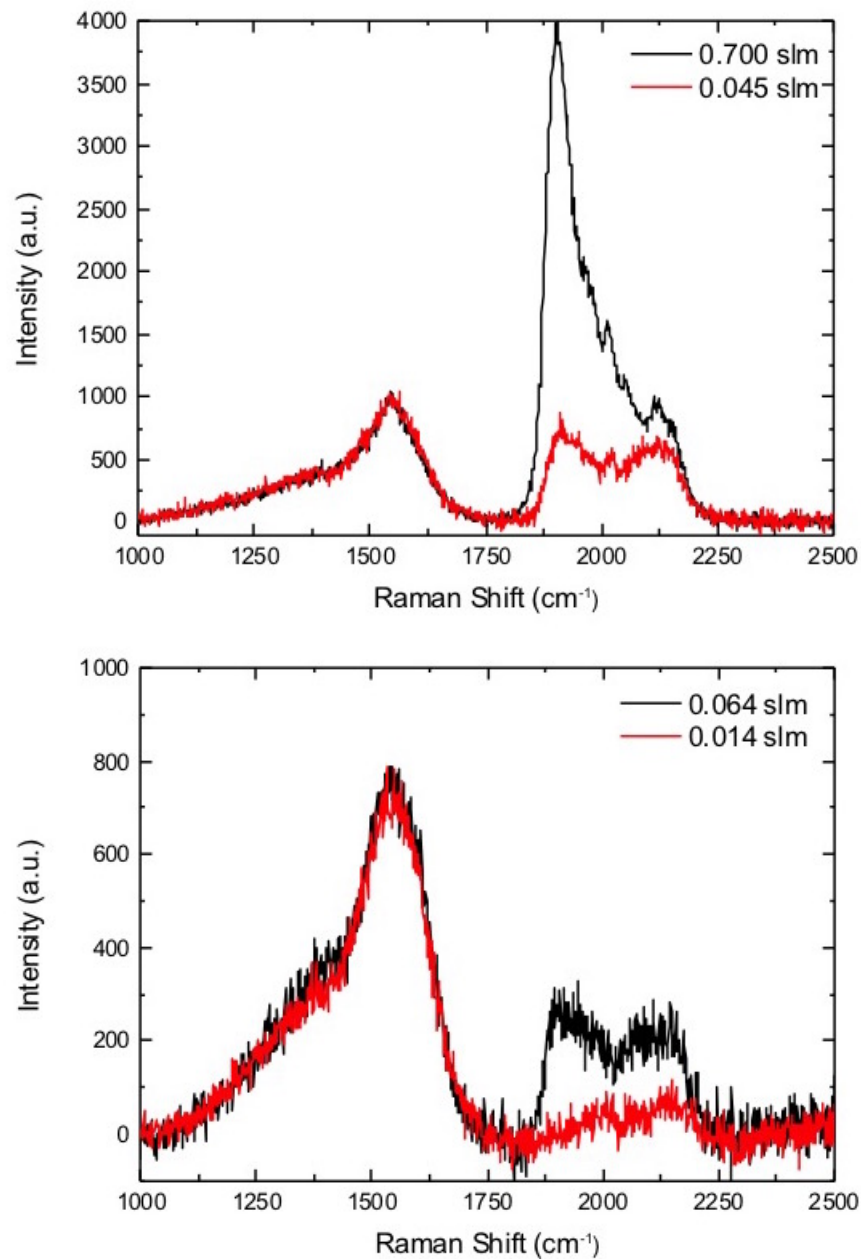


Fig. 4.25: Confronto tra gli spettri SERS di campioni ottenuti a diversi flussi di gas. Parametri di deposizione: in alto -  $P_{gas} = 500 Pa$ ,  $E_l = 230 mJ$ ,  $d_{TS} = 50 mm$ ,  $D = 1.67$ ,  $t_{dep} = 5 min$ ; in basso -  $P_{gas} = 50 Pa$ ,  $E_l = 230 mJ$ ,  $d_{TS} = 70 mm$ ,  $D = 0.92$ ,  $t_{dep} = 1 min$ .

## 4.5 Spettroscopia con diverse lunghezze d'onda

Nel Capitolo 2 si è discusso di come la posizione di alcune componenti dello spettro Raman del carbonio dipendano dalla particolare lunghezza d'onda della luce laser eccitatrice. In questa sezione si confrontano alcuni spettri SERS misurati con diverse lunghezze d'onda, al fine di poter osservare tali effetti.

La figura 4.26 lega la frequenza di oscillazione plasmonica dei substrati utilizzati con quella della relativa radiazione eccitatrice.

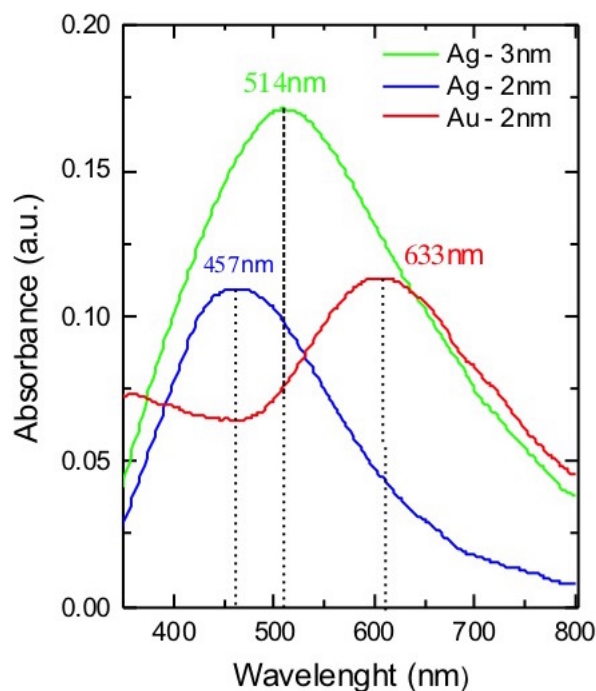


Fig. 4.26: Spettri di assorbimento dei substrati selezionati per la spettroscopia SERS.

I parametri ottimali per l'acquisizione spettroscopica sono:  $P_l = 1mW$  e  $f = 30\%$  per  $\lambda_l = 457nm$ ,  $P_l = 1mW$  e  $f = 0\%$  per  $\lambda_l = 633nm$ .

Dalla figura 4.27 si nota come lo spettro ottenuto con  $\lambda_l = 514nm$  abbia un segnale sp molto maggiore di quello acquisito con  $\lambda_l = 457nm$ . Per quest'ultimo si nota anche uno shift verso frequenze maggiori del picco G: come spiegato nel Capitolo 2, ciò è dovuto alla dispersione di tale picco in presenza di carbonio con disordine strutturale molto alto.

L'intensità minore del segnale sp potrebbe essere imputabile ad un effetto distruttivo più marcato dovuto alla maggiore energia dei fotoni incidenti. Un'altra ipotesi è quella di una minore risonanza tra la radiazione laser e il plasmone di superficie (si veda anche la figura 4.26).

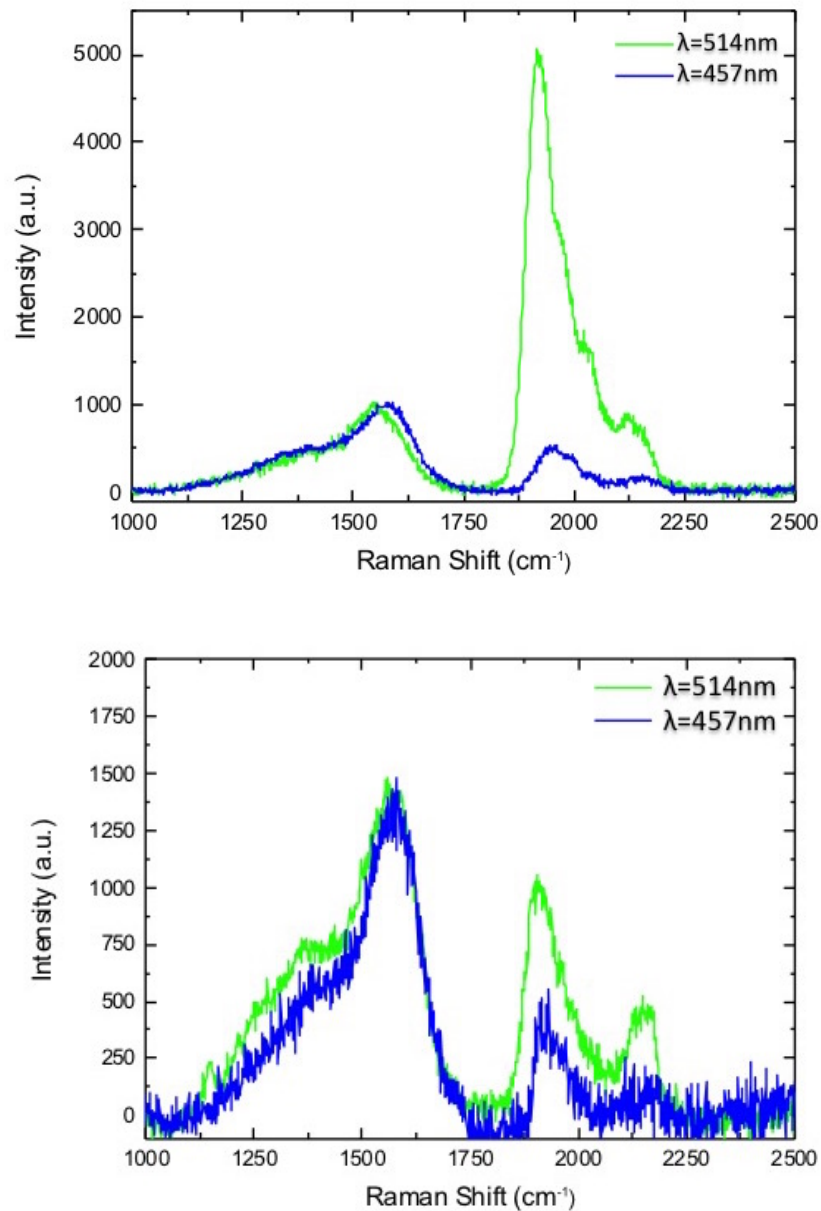


Fig. 4.27: Confronto tra spettri SERS acquisiti con  $\lambda_l = 514\text{nm}$  (in verde) e  $\lambda_l = 457\text{nm}$  (in blu).

La figura 4.28 mostra, invece, il confronto tra tre diversi spettri SERS. La misura spettroscopica con  $\lambda_l = 514nm$  è stata eseguita su due substrati: uno contenente nanoparticelle di argento (spessore equivalente: 3nm, quindi in risonanza), l'altro di oro (spessore equivalente: 2nm). Si può notare come lo spettro ottenuto con

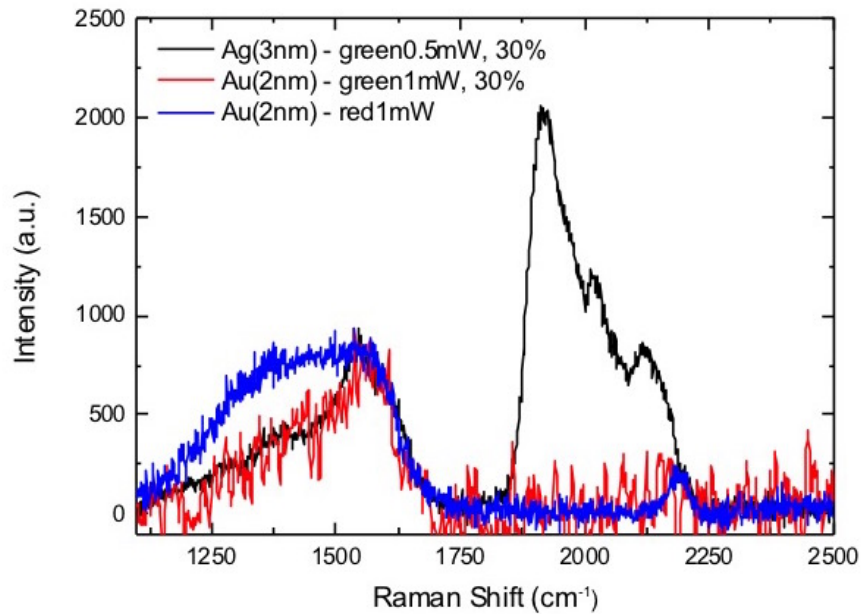


Fig. 4.28: Confronto tra spettri SERS acquisiti con  $\lambda_l = 514nm$  su due diversi substrati e  $\lambda_l = 633nm$  su un substrato di oro.

$\lambda = 514nm$  su nanoparticelle di argento abbia la componente sp di intensità maggiore rispetto agli altri due, come ci si aspettava in base all'analisi degli spettri precedenti. Con  $\lambda = 514nm$  su nanoparticelle di oro lo spettro si presenta con un elevato rapporto segnale-rumore: ciò è dovuto sicuramente all'allontanamento dalla condizione di risonanza, la quale è stata cercata con  $\lambda = 633nm$  su nanoparticelle di oro: si noti il miglioramento del rapporto segnale-rumore (spettro blu) rispetto al caso precedente (spettro rosso). Nonostante ciò non si osserva alcun segnale sp, facendo ipotizzare, oltre ad una minore efficacia dell'effetto SERS elettromagnetico, ad una scarsa capacità dell'oro di stabilizzare le catene prodotte rispetto all'argento (effetto SERS chimico).

Infine si noti come lo spettro in blu della figura 4.28 mostri una componente  $sp^2$  diversa: in questo caso anche il picco D ha subito uno shift al variare della lunghezza d'onda eccitatrice (si veda il Capitolo2).

Infine è utile riportare un esempio che illustri come, a parità di  $\lambda_i$ , misure effettuate su substrati di nanoparticelle aventi spessori equivalenti diversi, diano segnali differenti.

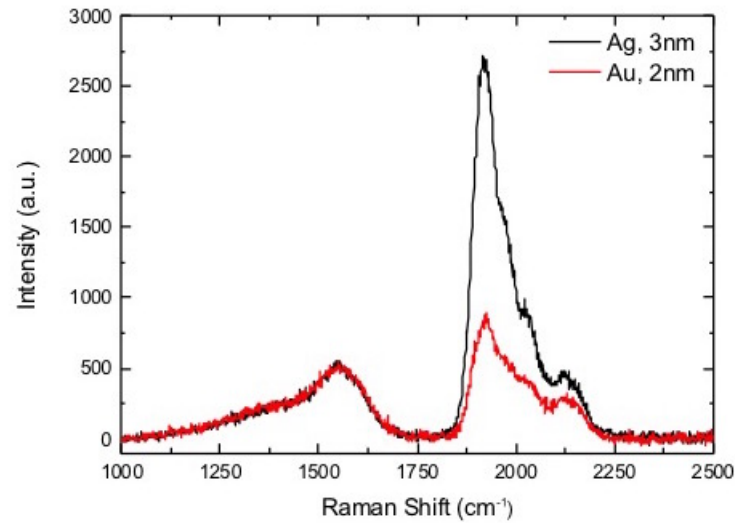


Fig. 4.29: Confronto tra gli spettri SERS ottenuti con  $\lambda_i = 514nm$  su substrati di nanoparticelle di argento con spessore equivalente pari a 3nm (in nero) e 2nm (in rosso).

La figura 4.29 mostra come in condizioni di risonanza (spettro nero) il segnale della componente sp sia molto più intenso rispetto al caso in cui ci si allontani da tale condizione (spettro in rosso). Come ci si aspettava, invece, la forma del segnale sp e di quello sp<sup>2</sup> rimane la stessa; il picco G non mostra dispersione, dal momento che la lunghezza d'onda utilizzata è rimasta la stessa.

## 4.6 Studio della stabilità di alcuni campioni

Ricordando quanto detto nel Capitolo 1, i nanofili di carbonio sono instabili in atmosfera, soprattutto a causa dell'esposizione all'ossigeno. Si è pensato, quindi, di monitorare i campioni più significativi, misurando lo spettro SERS a distanza di diverse settimane, al fine di osservare come tale fenomeno influenzi la stabilità delle catene prodotte. I campioni considerati si riferiscono a deposizioni di carbonio su nanoparticelle di argento (3nm).

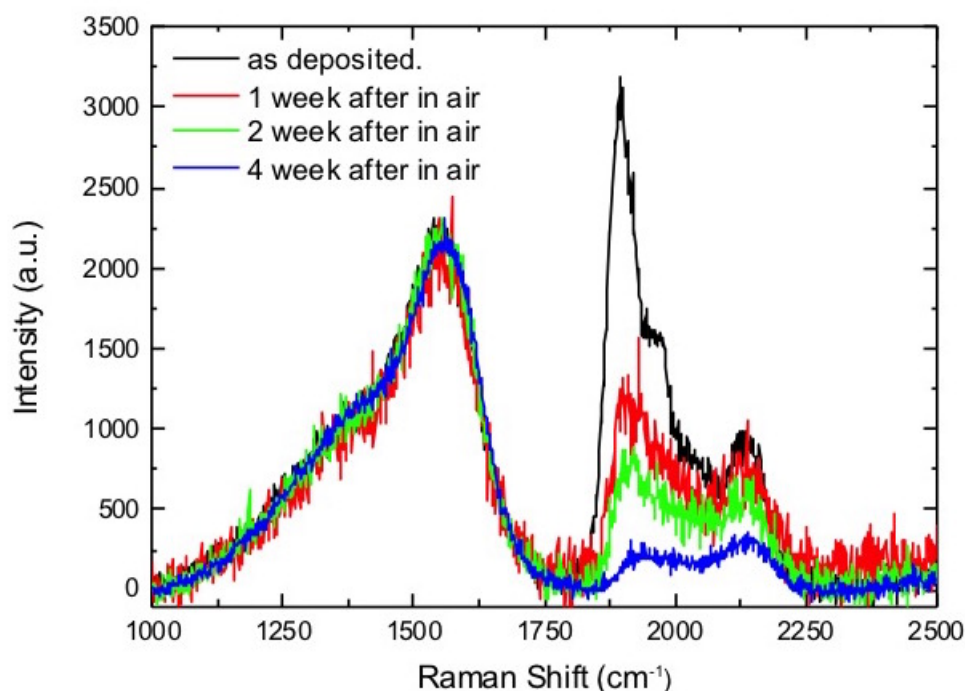


Fig. 4.30: Confronto tra spettri SERS misurati a distanze temporali diverse

Come si può osservare dalla figura 4.30, il segnale sp diminuisce progressivamente se il campione è tenuto in aria. La diminuzione è già evidente a distanza di una settimana dalla deposizione (spettro rosso).

Si è pensato, in seguito, di monitorare nel tempo l'intensità del segnale sp conservando dei campioni in vuoto.

Dalla figura 4.31 si può notare, come ci si aspettava, che la diminuzione del segnale sp del campione tenuto in vuoto (spettro blu) è nettamente minore di quando è esposto in aria (spettro rosso), nonostante i diversi tempi di esposizione. Tale risultato conferma l'instabilità dei nanofili dovuta all'interazione con l'ossigeno



presente in atmosfera, e il ruolo stabilizzante delle nanoparticelle di argento su tali campioni in vuoto.

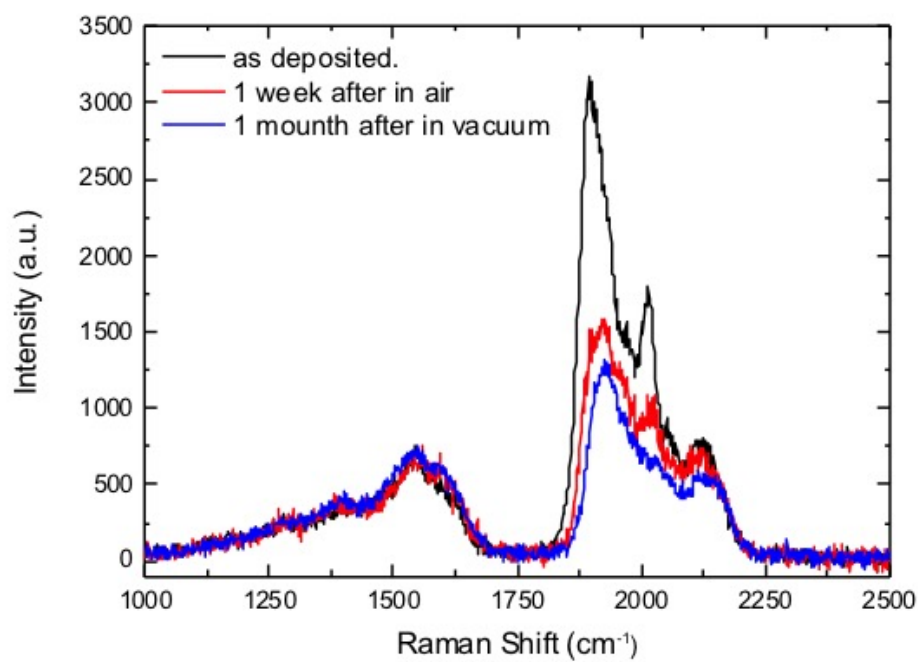


Fig. 4.31: Spettro SERS di un dato campione monitorato nel tempo in aria (spettro in rosso) e in vuoto (spettro in blu).

## 4.7 Discussione dei risultati ottenuti

Per indagare gli effetti dei parametri di deposizione è stata verificata, in via preliminare, l'efficacia dell'effetto SERS. Come ci si aspettava, in condizioni di risonanza il segnale sp risulta molto amplificato rispetto alla spettroscopia Raman; tale effetto è stato evidente per substrati aventi nanoparticelle di argento, mentre nel caso dell'oro non si sono osservate amplificazioni del segnale nel range di frequenze 1800-220 $\text{cm}^{-1}$ . Tale differenza è stata giustificata dalla maggiore capacità dell'argento di formare composti a trasferimento di carica con le catene formate, come discusso nel Capitolo 2 e in maggior dettaglio in [31]). In tale studio, come già detto, si discute della possibilità che la formazione di tali composti comporti la trasformazione di catene poliiniche in strutture cumuleniche: questo potrebbe giustificare la presenza, negli spettri analizzati, di segnali sp molto alti per frequenze più basse (c.a. 1900 $\text{cm}^{-1}$ ), alle quali corrispondono catene cumuleniche, mentre quelle poliiniche si collocano in regioni di frequenza più alte. È interessante constatare, infatti, come ogni qualvolta si sia assistito ad incrementi di intensità delle componenti del carbonio sp, sia sempre stata quella intorno a 1900 $\text{cm}^{-1}$  circa a prevalere sulle altre; tale osservazione potrebbe ulteriormente accreditare l'ipotesi prima enunciata sulla possibile formazione di cumuleni a partire da poliine che interagiscono con le nanoparticelle di argento. Tuttavia, è stato anche discusso di come le dimensioni e la disposizione delle catene influenzi la posizione dei relativi picchi, per cui è necessario uno studio che prenda in considerazione la formazione di tali composti con maggior dettaglio, al fine di provare una delle due ipotesi.

L'effetto distruttivo della luce laser sui nanofili prodotti è stato ridotto calibrando la potenza e lo spot size del fascio laser: ciò ha avuto, in ultima analisi, l'effetto di distribuire, a parità di energia, un numero di fotoni minori sia per una data superficie che nell'unità di tempo, diminuendo le interazioni con il campione in esame. Ciò, tuttavia, ha diminuito il rapporto segnale-rumore, per migliorare il quale è stato necessario un numero di acquisizioni maggiore.

Nell'analisi degli effetti dei parametri di deposizione si è visto come l'energia non influenzi considerevolmente il segnale sp, probabilmente a causa del range molto corto di valori esplorato. Il tempo di deposizione, invece, determinando lo spessore

del film, può compromettere la possibilità che si osservi l'effetto SERS; d'altra parte, tempi di deposizioni maggiori permettono di depositare un maggior numero di catene, che di conseguenza daranno un segnale più alto. Si deduce, quindi, l'esistenza di un tempo di deposizione ottimale, fissate le altre condizioni di deposizioni.

Tra tutti i parametri di deposizione esaminati, la distanza target-substrato e la pressione del gas in ingresso nella camera si sono rivelati i più influenti. Bisogna sottolineare che questi parametri sono fortemente interconnessi: poiché la pressione determina la dimensione della piuma, sarà importante non tanto la distanza dei substrati dal target, ma quella dal fronte d'onda della piuma. Questo giustifica l'utilizzo del parametro  $D$  come criterio di confronto tra condizioni di deposizione molto diverse.

Mentre i risultati ottenuti sembrano confermare il ruolo di entrambi nel determinare l'energia cinetica delle specie ablate che si depositano sui substrati, la pressione pone la questione sul meccanismo di formazione delle catene. Ci sono principalmente due indizi che suggeriscono sia la presenza di gas a indurre la formazione di poliine e cumuleni. Il primo riguarda il segnale  $sp$  molto intenso osservabile per distanze target-substrato molto brevi ad elevate pressioni (spettro in nero nel grafico in alto della figura 4.22). Per distanze molto brevi ma a pressioni più basse, invece, il segnale  $sp$  è molto debole: se le catene si formassero a seguito del processo di ablazione, aumentando la distanza target substrato per valori di pressione non elevato, si dovrebbe assistere alla comparsa dei relativi picchi nello spettro SERS, come invece si è visto non avvenire. Il secondo indizio è fornito dal confronto degli spettri di film depositati per tempi di deposizione diversi a pressione diversa. Si è visto come **all'interno della piuma**, pressioni maggiori richiedano tempi maggiori per dar luogo a forti segnali  $sp$ . Se le catene si formassero a seguito dell'interazione radiazione-materia, fissata la distanza target-substrato, ci si aspetterebbero per pressioni maggiori tempi più brevi per ottenere picchi della medesima intensità; in tal caso, infatti, interverrebbe solo il meccanismo di collisione tra il gas e le catene, che contribuirebbe a diminuire l'energia delle stesse, con le conseguenze di cui si è parlato.

Per flussi di gas elevati si hanno segnali  $sp$  più alti, probabilmente grazie ad un

miglior effetto di separazione delle catene da parte delle molecole.

Infine, si è visto come l'esposizione in aria abbia un effetto distruttivo sulla componente  $sp$ , limitabile tenendo il campione in vuoto: ciò evita il contatto delle catene con l'ossigeno, che si ritiene essere il maggior responsabile della loro destabilizzazione.

# Conclusioni e sviluppi futuri

Questo lavoro di tesi si è posto due obiettivi: capire se e come la PLD possa essere una tecnica impiegabile per la produzione di nanofili di carbonio e verificare la loro stabilità in aria e in vuoto.

Il legame sp tra gli atomi di carbonio da vita a strutture lineari dalle proprietà peculiari ed attraenti, spingendo la ricerca scientifica a trovare metodi in grado di produrle su scala industriale e, quindi, soluzioni al problema dell'instabilità che le caratterizza.

Diversi campioni sono stati prodotti variando i valori di cinque parametri di deposizione: l'energia del laser, il tempo di deposizione, la distanza target-substrato, la pressione e il flusso del gas in ingresso nella camera di deposizione. La caratterizzazione dei film sintetizzati è avvenuta tramite la spettroscopia Raman e SERS a differenti lunghezze d'onda della luce laser eccitatrice.

Per poter acquisire gli spettri SERS sono stati prodotti appositi substrati, evaporando oro e argento su silicio e vetro. Le misure di assorbimento nell'ultravioletto hanno permesso di trovare, per ogni film di un dato spessore equivalente, la frequenza di risonanza del plasmone di superficie. In questo modo è stato possibile selezionare i substrati aventi frequenze plasmoniche vicino a quelle della luce laser usate nell'analisi spettroscopica: ciò ha permesso di ottenere l'effetto SERS, migliorando l'intero processo di caratterizzazione.

Il processo di pulizia dei substrati prima del loro montaggio nella camera di deposizione, volto a diminuire le quantità di carbonio sp naturalmente presente, si è dimostrato parzialmente efficace, per cui negli spettri dei campioni prodotti si è tenuto conto di eventuali componenti già presenti.

Per diminuire l'effetto distruttivo della luce laser usata nella spettroscopia, si sono

---

cercati i valori di potenza e apertura focale del fascio ottimali, ovvero in grado di acquisire uno spettro con un buon rapporto segnale-rumore e alte intensità del segnale sp.

Sono stati indagati gli effetti dei singoli parametri di deposizione. Si è visto come l'energia non abbia avuto un ruolo significativo, a parte quello di depositare quantità diverse di materiale. Il tempo di deposizione influenza lo spessore del film, permettendo di osservare o meno l'effetto SERS. La distanza target-substrato e la pressione si sono rivelati i parametri più importanti, influenzando il processo di formazione e l'energia delle catene: elevate quantità di tali strutture sono state prodotte per pressioni e distanza molto elevate. L'effetto della pressione, in particolare, si è dimostrato efficace anche all'interno della piuma. Infine, è stato indagato l'effetto del flusso, che risulta tanto più efficiente nella produzione di catene quanto più alto è il suo valore.

La spettroscopia SERS si è dimostrata molto più sensibile di quella Raman per osservare catene lineari; spettroscopie nel verde su nanoparticelle di argento hanno dato gli spettri con più alto segnale sp, comparate a quelle nel blu e nel rosso, quest'ultima su substrati di oro.

Infine, è stata indagata la stabilità delle catene in aria e in vuoto: nel primo caso il segnale sp ha mostrato forti diminuzioni anche a distanza di pochi giorni dalla produzione del campione, dovute probabilmente a reazioni con l'ossigeno presente in atmosfera. Nel secondo caso, invece, i picchi sp sono rimasti stabili anche per lunghi periodi di tempo.

Possibili sviluppi di questo lavoro sono:

- indagare il ruolo dell'energia del laser usato nell'ablazione per un range più ampio di valori;
- studiare l'effetto di altre lunghezze d'onda del laser usato nell'ablazione;
- utilizzare altri tipi di gas inerti nella camera di deposizione, come ad esempio l'elio;

Sarebbe anche interessante affiancare ad un'indagine sperimentale uno studio teorico basato su tecniche di simulazioni numerica.

# Bibliografia

- (1) Liu, M.; Artyukhov, V. I.; Lee, H.; Xu, F.; Yakobson, B. I. *ACS Nano* **2013**.
- (2) Ziman, J. M. in, Press, C. U., cur.
- (3) Ravagnan, L.; Siviero, F.; Lenardi, C.; Piseri, P.; Barborini, E.; Milani, P.; Casari, C.; Bassi, A. L.; Bottani, C. *Physical Review Letters* **2002**.
- (4) Ravagnan, L.; Piseri, P.; Bruzzi, M.; Miglio, S.; Bongiorno, G.; Baserga, A.; Casari, C.; Bassi, A. L.; Lenardi, C.; Yamaguchi, Y.; Wakabayashi, T.; Bottani, C.; Milani, P. *Physical Review Letters*.
- (5) Lucotti, A.; Casari, C. S.; Tommasini, M.; Bassi, A. L.; Fazzi, D.; ad M. Del Zoppo, V. R.; Castiglioni, C.; Cataldo, F.; Bottani, C. E.; Zerbi, G. *Physical Review Letters*.
- (6) Casari, C. S.; Bassi, A. L.; Ravagnan, L.; Siviero, F.; Piseri, C. L. P.; Bongiorno, G.; Bottani, C. E.; Milani, P. *Physical Review B* **2004**.
- (7) Cataldo, F. in, 2006.
- (8) Avalos-Borja, M.; Lara, J.; Alonso, G.; Heimann, R. B.; Marquez, A. *Physical Review Letters* **2003**.
- (9) Ravagnan, L.; Siviero, F.; C.S.Casari; Bassi, A. L.; Lenardi, C.; C.E.Bottani; P.Milani *Carbon* **2005**, *43*, 1317–1339.
- (10) Zhao, X.; Ando, Y.; Liu, Y.; Jinno, M.; Suzuki, T. *Physical Review Letters* **2003**.
- (11) Amma, A.; Razavi, B.; Angelo, S. K. S.; Mayer, T. S.; Mallouk, T. E. *Advanced Functional Materials* **2003**.

- 
- (12) Kumar, A.; Avasthia, D. K.; Tripathi, A.; Filip, L. D.; Carey, J. D.; Pivin, C. *Journal of Applied Physics* **2007**.
- (13) Milani, P.; Barborini, E.; Piseri, P.; Bottani, C.; Ferrari, A.; Bassi, A. L. *The European Physical Journal D*.
- (14) Bogana, M.; Ravagnan, L.; Casari, C. S.; Bottani, C.; Bassi, A. L.; Zivelonghi, A.; Baserga, A.; Vinati, S.; E.Salis; P.Piseri; E.Barborini; Colombo, L.; Milani., P. *The European Physical Journal D*.
- (15) Ravagnan, L. Synthesis and Characterization of Carbynoid Structures in Cluster Assembled Carbon Films., Tesi di Dottorato, Università degli studi di Milano, 2005.
- (16) Baserga, A. In-situ Raman Spectroscopy and Conductivity Measures of Cluster-Assembled Nanostructured Carbon Film., Tesi di Laurea Specialistica, Politecnico di Milano, 2004.
- (17) Bonis, A. D.; Rau, J.; Santagata, A.; Teghi, R. *Surface and Coating Technology* **2011**.
- (18) Zani, A.; Dellasega, D.; Russo, V.; Passoni, M. *Carbon* **2013**.
- (19) Bonelli, M.; Miotello, A.; Ossi, P.; Pessi, A.; Gialanella, S. *Physical Review B* **1999**.
- (20) Hu, A.; Zhou, Y.; Duley, W. *The open Surface Science Journal* **2011**.
- (21) Hu, A.; Lu, Q. B.; Duley, W. W.; Rybachuk, M. *The Journal of Chemical Physics* **2007**.
- (22) Hua, A.; Rybachuk, M.; Lu, Q. B.; Duley, W. W. *Applied Physics Letters* **2007**.
- (23) Lucotti, A. SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy): Applicazioni in fotonica e sensoristica., Tesi di Dottorato, Politecnico di Milano, 2005.
- (24) Tabata, H.; Fujii, M.; Hayashi, S. *Chemical Physics Letters* **2006**.
- (25) Lucotti, A.; Tommasini, M.; Zoppo, M. D.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Cataldo, F.; Casari, C.; Bassi, A. L.; Russo, V.; Bogana, M.; Bottani, C. *Chemical Physics Letters* **2006**.



- 
- (26) Scientific, T. F. in, Scientific, T. F., cur., 2008.
- (27) Hodkiewicz, J. in, Scientific, T. F., cur.
- (28) Ferrari, A. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47–57.
- (29) Claeysens, F. in, 2000.
- (30) Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Physical Review B* **2000**, *61*.
- (31) Cataldo, F. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- (32) Casari, C.; Bassi, A. L.; Baserga, A.; Ravagnan, L.; Piseri, P.; Lenardi, C.; Tommasini, M.; Milani, A.; Fazzi, D.; Bottani, C.; Milani, P. *Physical Review B*.
- (33) Ravagnan, L.; Manini, N.; Cinquanta, E.; Onida, G.; Sangalli, D.; Motta, C.; Devetta, M.; Bordoni, A.; Piseri, P.; Milani, P. *Physical Review Letters*.
- (34) Tao, A. R.; Yang, P. *Chemical Physics Letters* **2006**.
- (35) Moskovits, M. *Review of Modern Physics* **1985**.
- (36) R., L. J.; L., B. R.; T., L.; J., X. *The Journal of Chemical Physics* **1986**.
- (37) Casari, C. S.; Bassi, A. L. in, Arkin, W. T., cur., 2011.
- (38) Willmott, P. R.; Huber, J. R. *Review of Modern Physics* **2000**, *72*.
- (39) B., C. D.; Eds., H. G. in, York, W. . S. N., cur., 1994.
- (40) Itina, T.; Marine, W.; Autric, M. *Applied Surface Science* **2000**, *154-155*.
- (41) Geohegan, D. B.; Poretzky, A. A.; Duscher, G.; Pennycook, S. J. *Applied Physics Letters* **1998**, *72*.
- (42) Ashfold, M. N. R.; Claeysens, F.; Fuge, G. M.; Henley, S. J. *The Royal Society of Chemistry* **2004**, *115*.
- (43) Amoruso, S.; Sambri, A.; Vitiello, M.; Wang, X *Applied Surface Science* **2006**, *252*.
- (44) Ossi, P.; Bottani, C.; Miotello, A. *Thin Solid Films* **2005**, *482*, 2–8.
- (45) Yamagata, Y.; Sharma, A.; Narayan, J.; Mayo, R.; Newman, J.; Ebihara, K. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 4154.

- 
- (46) Fallon, P.; Veerasamy, V.; Davis, C.; Robertson, J.; Amaratunga, G.; Milne, W.; Koskinen, J. *Physical Review B* **1994**, *49*, 2287.
- (47) Shi, J.; Shi, X.; Sun, Z.; Liu, E.; Tay, B.; Lau, S. *Thin Solid Films* **2000**, *366*, 169–174.
- (48) Friedmann, T. A.; McCarty, K. F.; Barbour, J. C.; Siegal, M. P.; Dibble, D. C. *Applied Physics Letters* **1996**, *68*, 1643.
- (49) Pappas, D. L.; Saenger, K. L.; Bruley, J.; Krakow, W.; Cuomo, J. J.; Gu, T.; Collins, R. W. *Journal of Applied Physics* **1992**, *71*, 5675.
- (50) Voevodin, A. A.; Laube, S. J. P.; Walck, S. D.; Solomon, J. S.; Donley, M. S.; Zabinski, J. S. *Journal of Applied Physics* **1995**, *78*, 4123.
- (51) Voevodin, A.; Donley, M. *Surface and Coatings Technology* **1996**, *82*, 199–213.

# Ringraziamenti

L'esperto è colui che compie tutti gli errori possibili in un campo molto ristretto.

*Niels Bohr*

Sicuramente non sono un esperto di nanofili di carbonio, né tanto meno di spettroscopia Raman o di Pulsed Laser Deposition. Ma se qualcosa l'ho capita su questi argomenti è perché di errori ne ho commessi tantissimi. Fortunatamente c'è sempre stato qualcuno pronto a correggermi e ad indicarmi il modo più opportuno di procedere. In questa sezione voglio ringraziare proprio queste persone, le quali hanno contribuito in modo diretto o indiretto alla realizzazione di questa tesi di laurea.

Comincio dalla persona più importante. Senza nulla togliere ai componenti del gruppo NANOLAB, sono sicuro che non avrei potuto trovare un relatore migliore di Carlo Casari. Dire che ha seguito lo svolgimento di questo lavoro sarebbe troppo riduttivo: lui che si è preoccupato di procurarmi svariati articoli sull'argomento, che mi assistito durante le prove sperimentali di deposizione, nelle elaborazioni dei grafici e nella redazione di questo documento curandone ogni minimo dettaglio, lui che ha discusso con me sugli argomenti tantissime volte, spiegandomi e rispiegandomi tutti i concetti, che ha dato una risposta alle mie domande sempre con imbarazzante modestia e nel contempo chiarezza e precisione, accettando da parte mia risate a volte del tutto ingiustificate, lui che ha sempre consigliato, mai imposto, potrebbe essere considerato a tutti gli effetti il secondo autore di questa tesi. Non potrò mai esserti riconoscente abbastanza: grazie Carlo.

Ringrazio poi il mio correlatore, la dottoressa Valeria Russo, che mi seguito molto attentamente, specialmente nella fase di acquisizione degli spettri Raman, spie-

---

gandomi in modo impeccabile il funzionamento dello strumento e la teoria alla base dell'effetto Raman. La ringrazio per aver visionato di volta in volta i risultati ottenuti e per avermi fornito indicazioni preziose su come migliorare la presentazione del contenuto qui esposto.

Un ringraziamento particolare al dottorando Alessandro Maffini, che ha quasi svolto il ruolo di un correlatore, per quanto mi abbia seguito in tutte le varie fasi. A partire dalle prove di deposizione, è stato ogni volta disponibile, senza mostrarsi mai scocciato ma sempre gentile, a darmi consigli utilissimi sullo strumento, intervenendo per qualsiasi tipo di problematica, anche per una semplice vite che non ne voleva sapere di muoversi dal suo posto; le sue indicazioni hanno facilitato anche l'utilizzo del software *OriginLab*. Infine, si è preoccupato di visionare l'elaborato di tesi, curandone l'impaginazione e altri dettagli.

Ringrazio anche l'ormai dottore Paolo Gondoni, che mi ha introdotto per la prima volta al mondo della PLD e il dottorando Francesco Tumino, che mi ha sopportato durante le varie acquisizioni spettroscopiche, paziente a svolgere le sue attività con poche luci accese, per poi ritrovarsi improvvisamente al buio non appena usciva e rientrava nella stanza.

Ringrazio il nostro tecnico di laboratorio, Antonio Mantegazza, sempre disponibile, dopo aver finito di mangiare le sue patatine, a cambiare la bombola dell'azoto (perché finiva sempre quando arrivava il mio turno?) e ad aiutarmi in altre mansioni tecniche.

Un ringraziamento va anche al dottor David Dellasega, che mi ha dato indicazioni importanti sull'evaporatore, aiutandomi anche durante le deposizioni e visionando, di tanto in tanto, gli spettri SERS nel momento della loro acquisizione, scuotendo il capo con un'espressione mista di rimprovero e rammarico nel caso di segnali sp molto bassi o alzando il pollice in senso di approvazione alla vista di picchi così alti da fare invidia alle cime asiatiche più note.

Grazie a Valentino Barbieri, con il quale ho collaborato nella prima parte di produzione e caratterizzazione dei substrati SERS.

Grazie a tutte le persone del gruppo NANOLAB per avermi accolto negli loro spazi, dove si aggirano sempre indaffarati ma pronti ad aiutarti in caso di bisogno.

---

Un ringraziamento al professore Andrea Lucotti, che ha sempre messo a disposizione il proprio tempo per le misure dello spettro di assorbimento dei substrati e degli spettri SERS con lunghezza d'onda nel rosso.

Ringrazio tutti i tesiti dell'acquario: il Caffa, il Berga, Allegra, Roberta, Matteo, Alessandro, Santocchi, Alberto, Michele, Claudia, Simona, Luca (che ha risolto il dilemma della bibliografia), Davide, Francesco e tutti gli altri con i quali ho scambiato due parole ma di cui non ricordo il nome. Grazie per la compagnia offertami durante il lavoro di scrittura della tesi, assistendomi con dolci e biscotti, informandosi di tanto in tanto sul mio stato di salute mentale e garantendo sempre la presenza di un leggero sottofondo di voci, con sbalzi di tono ad intervalli di tempo irregolari, ahimè, troppo irregolari.

Grazie a Davide Ardito e Giuseppe Pispero, che per questa tesi non hanno fatto praticamente nulla, ma nelle loro visite a Milano hanno portato, come sempre, momenti di spensieratezza e di risate, dando vita ad avventure che, voi umani, non potreste mai immaginare.

Grazie anche a te, Simone Appolloni, che fin dal primo momento hai creduto in questa tesi, spingendomi a proseguire con fiducia.

Grazie ai miei coinquilini Riccardo Raso, Gaetano Scebba e Marco Martinolli per avermi sopportato e incoraggiato durante le tre settimane decisive di scrittura.

A voi, mamma e papà, non finirò mai di dire grazie: voi che mi avete dato la possibilità di iniziare e portare a termine questi studi, che mi avete sorretto in tutti i momenti di difficoltà e incoraggiato per ogni buon risultato ottenuto, voi che avete visto e sopportato silenziosamente l'evoluzione di un carattere durante tutti questi anni: a voi, grazie infinite.

E, infine, grazie anche a te, caro lettore, che molto probabilmente di questa tesi avrai letto titolo, dedica e ringraziamenti; magari sei stato un pò più coraggioso e spingendoti oltre avrai dato un'occhiata alla didascalia di qualche grafico. O forse sei proprio colui che dovrà proseguire questo lavoro? Beh, in questo caso, spero che il contenuto ti sia quanto più chiaro possibile. Sentiti libero di usarlo nel modo che ritieni più opportuno, a te passo il testimone: buon lavoro!