



UNIVERSITÀ
degli STUDI
di CATANIA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

Corso di laurea magistrale in Scienze chimiche

Anno accademico 2021/2022 - 1° anno - Curriculum Chimica dei
Materiali e Nanotecnologie

METODOLOGIE AVANZATE DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI

CHIM/03 - 8 CFU - 2° semestre

Docente titolare dell'insegnamento

GRAZIELLA MALANDRINO

Email: gmalandrino@unict.it

Edificio / Indirizzo: Edificio 1, Dip.Scienze Chimiche, Viale Andrea Doria 6, 95125 Catania

Telefono: 095-7385055

Orario ricevimento: Qualsiasi giorno previo contatto e-mail.

OBIETTIVI FORMATIVI

- **Conoscenza e capacità di comprensione:** Acquisire conoscenze teoriche e sperimentali su metodologie di sintesi avanzate per la preparazione di materiali in forma di film sottili, ultrasottili e sistemi nano strutturati. Acquisire conoscenze sulle principali tecniche di caratterizzazione strutturale, morfologico e composizionale dei materiali.
- **Conoscenza e capacità di comprensione applicate:** Capacità di applicare quanto appreso durante le lezioni frontali in esperimenti di sintesi di materiali e caratterizzazione svolte nel corso del laboratorio.
- **Autonomia di giudizio:** Gli studenti imparano a valutare in modo obiettivo quanto appreso durante le lezioni e le attività di laboratorio
- **Abilità comunicative:** Gli studenti acquisiscono abilità comunicative che si sviluppano sia durante le lezioni e le attività di laboratorio, grazie ad una continua interlocuzione verbale con il docente, che durante l'esame orale.
- **Capacità di apprendimento:** Le capacità di apprendimento vengono valutate tramite l'esame orale e le relazioni di laboratorio che costituiscono parte importante del corso.

MODALITÀ DI SVOLGIMENTO DELL'INSEGNAMENTO

L'insegnamento sarà svolto tramite lezioni frontali ed alcune esercitazioni di laboratorio che consentono agli studenti di osservare sperimentalmente alcuni argomenti teorici trattati durante il corso.

Qualora l'insegnamento venisse impartito in modalità mista o a distanza potranno essere introdotte le necessarie variazioni rispetto a quanto dichiarato in precedenza, al fine di rispettare il programma previsto e riportato nel syllabus.

PREREQUISITI RICHIESTI

Conoscenze di base di chimica inorganica e concetti di base dello stato solido.

FREQUENZA LEZIONI

La frequenza alle lezioni è necessaria. Durante i turni di laboratorio verrà presa la presenza tramite firma.

CONTENUTI DEL CORSO

LEZIONI FRONTALI (6 CFU)

Tecniche di deposizione di film sottili attraverso processi chimici (chemical vapor deposition e metal-organic CVD, atomic layer deposition, chemical beam epitaxy, sol-gel) o fisici (epitassia da fasci molecolari). Sintesi di nanostrutture da fase vapore o da soluzione: effetto dei parametri di processo e di templanti hard e soft. Relazioni struttura/proprietà dei materiali. Materiali a struttura perovskitica e proprietà di conduzione: superconduttori, dielettrici, ferroelettrici. Celle a combustibile ad ossidi solidi: elettrodi, elettroliti a conduzione protonica e a conduzione di ioni ossido. Tecniche di caratterizzazione nella preparazione di materiali. Diffrazione di raggi X (XRD) di polveri, film orientati ed epitassiali: identificazione di fasi, determinazione delle dimensioni dei domini, curve di rocking e figure polari. Microscopie elettroniche: principi base e applicazioni della microscopia a scansione elettronica (SEM), cenni di microscopia a trasmissione elettronica (TEM). Microanalisi di raggi X in dispersione di energia e di lunghezza d'onda.

Metodologie avanzate di sintesi

- **Atomic layer deposition (ALD)**
 - Principi teorici: ALD temporale e ALD spaziale
 - Casi studio: deposizione ossidi semplici (Al_2O_3); sintesi cristalli fotonici; deposizione sistemi multicomponenti.
- **Chemical Vapor Deposition (CVD) e Metal-Organic-CVD (MOCVD)**
 - Principi teorici: fenomeni di trasporto; meccanismi e cinetica di reazione; nucleazione e crescita.
 - Casi studio: deposizione ossidi semplici e ossidi multicomponenti; deposizione film fluoruri.
 - Processi di interesse industriale: deposizione di GaN, AlN e SiC.
- **Epitassia da fasci molecolari (MBE)**
 - Principi teorici.
 - Applicazioni alla crescita di film epitassiali.
- **Chemical Beam Epitaxy**
 - Principi teorici e applicazioni.

▪ **Tecniche di deposizione sol-gel**

- Principi teorici. Applicazioni alla sintesi di film, sistemi ibridi, nanoparticelle tramite processo Stober.

▪ **Precursori per processi da fase vapore e da soluzione**

▪ **Sintesi di materiali nano strutturati**

- Definizione di nanostrutture.
- Approcci sintetici per la sintesi di nanostrutture.
- Sintesi di nanorod e nanotubi da fase vapore.
- Sintesi di nanoparticelle e nanostrutture da soluzione

▪ **Sintesi di monolayer**

- Molecular layer deposition per la deposizione di monostrati.
- Cenni sulla sintesi di self-assembled monolayer da soluzione.

Tipologie di materiali

▪ **Struttura delle perovskiti**

- Descrizione della struttura e fattore di tolleranza
- Relazione struttura-proprietà

▪ **Perovskiti con proprietà di conduzione ionica**

- Descrizione conducibilità ionica di tipo intrinseco ed estrinseco.
- Celle a combustibile ad ossidi solidi.

▪ **Perovskiti con proprietà dielettriche**

- Piezoelettrici, piroelettrici e ferroelettrici.
- Applicazioni in energy harvester.
- Cenni su piezotronica, piezofotonica e piezo-fototronica

▪ **Materiali a base di perovskiti con proprietà di superconduttori**

- Principi base e superconduttori I e II tipo.
- Cenni teoria BCS.
- Casi studio di sistemi a base di superconduttori ad alta T_c .

Metodologie di caratterizzazione

▪ **Diffrazione di raggi X:**

- Produzione di raggi X.
- Informazioni ottenibili da un diffrattogramma: natura amorfa o cristallina, identificazione della fase, dimensione dei grani.
- Reticoli cristallini e assenze sistematiche.
- Diffrazioni da polveri e film sottili: calcolo parametri di cella.

- Cenni sul cristallo singolo: sfera di Ewald
- Caratterizzazione avanzata di materiali: curve di rocking e figure polari nella caratterizzazione di campioni orientati ed epitassiali

▪ **Microscopia a scansione elettronica**

- Principi generali.
- Fascio elettronico da filamento di tungsteno, cristallo di LaB_6 , o FEG (Field Emission Gun).
- Volume di interazione, eventi elastici e anelastici, specie prodotte.
- Detector degli elettroni secondari e backscattered.

▪ **Microanalisi EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis)**

- Tipologia detector
- Analisi qualitativa e quantitativa (metodo ZAF).
- Mappe e scan-line tramite EDX.

▪ **Microanalisi WDX (Wavelength Dispersive X-ray Analysis):**

- Descrizione spettrometro e tipologia cristalli
- Analisi qualitativa e quantitativa.
- Vantaggi e svantaggi delle due microanalisi

ESPERIMENTI DI LABORATORIO (2CFU)

1) Preparazione precursori di addotti del tipo $M(\text{beta-dichetone})_nL$ (L = base di Lewis) per MOCVD e sintesi da soluzione: $\text{Sr}(\text{hfa})_2\text{tetraglyme}$, $\text{La}(\text{hfa})_3\text{diglyme}$, $\text{Ni}(\text{tta})_2\text{tmeda}$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$.

2) Caratterizzazione precursori: termogravimetria, calorimetria a scansione differenziale, spettroscopia IR e UV-Vis.

3) Preparazione di film di ossidi e di fasi fluoruro mediante MOCVD: deposizione di film di ossidi o di fasi fluoruro utilizzando gli addotti sintetizzati.

4) Preparazione di compositi luminescenti a base di Eu mediante tecniche da soluzione come concentratori solari.

5) Esperienza con microscopio a scansione elettronica: caratterizzazione morfologico/composizionale dei sistemi sintetizzati tramite microscopia a scansione elettronica (FE-SEM) e analisi di raggi X in dispersione di energia (EDX).

6) Esperienza con diffrattometro di raggi X: caratterizzazione strutturale dei sistemi preparati tramite XRD.

ATTIVITA' SEMINARIALI:

Lantanidi e terre rare: elementi sconosciuti nella vita di tutti i giorni.

TESTI DI RIFERIMENTO

- 1) A. R. West "Basic Solid State Chemistry and its Applications" Wiley, 2012;
- 2) B. D. Fahlman "Materials Chemistry" 3rd Edition, Springer, 2018;
- 3) Editor R. Fisher, "Precursor Chemistry of Advanced Materials: CVD, ALD and Nanoparticles", Springer, 2010.
- 4) L. V. Interrante e M. J. Hampden-Smith *Chemistry of Advanced Materials* Wiley-VCH, 1998.

ALTRO MATERIALE DIDATTICO

Il materiale didattico quali lucidi di lezione, dispense e appunti viene fornito direttamente agli studenti durante lo svolgimento del corso, in quanto viene aggiornato/modificato anche durante il corso.

PROGRAMMAZIONE DEL CORSO

	Argomenti	Riferimenti testi
1	ALD temporale e ALD spaziale Casi studio: deposizione ossidi semplici (Al ₂ O ₃); sintesi cristalli fotonici; deposizione sistemi multicomponenti.	Dispense
2	Chemical Vapor Deposition (CVD) e Metal-Organic-CVD: Principi teorici. Precursori di prima e seconda generazione. Applicazioni	Dispense
3	Epitassia da fasci molecolari (MBE) Principi teorici. Applicazioni alla crescita di film epitassiali.	Dispense
4	Chemical Beam Epitaxy: Principi teorici. Applicazioni	Dispense
5	Tecniche di deposizione sol-gel: Principi teorici. Precursori per sol-gel. Applicazioni	Dispense
6	Precursori per processi da fase vapore e da soluzione	Dispense
7	Sintesi di materiali nano strutturati: Nanorod e nanotubi da fase vapore. Nanoparticelle e nanostrutture da soluzione	Dispense
8	Sintesi di monolayer Molecular layer deposition per la deposizione di monostrati. Cenni sulla sintesi di self-assembled monolayer da soluzione.	Dispense
9	Perovskiti: struttura e fattore di tolleranza	West e dispense
10	Materiali con proprietà di conduzione: Conduttori ionici. Celle a combustibile ad ossidi solidi.	West e dispense
11	Materiali dielettrici: piezo-, piro- e ferroelettrici. Applicazione come energy harvesters.	Dispense

12	Superconduttori alta Tc	Dispense
13	Reticoli cristallini e assenze sistematiche.	Fahlam
14	Diffrazione di raggi X: Produzione di raggi X.	West e Fahlam
15	Informazioni ottenibili da un diffrattogramma: natura amorfa o cristallina, identificazione della fase, dimensione dei grani.	Dispense
16	Caratterizzazione di campioni orientati ed epitassiali: curve di rocking e figure polari	Dispense
17	Microscopia a scansione elettronica: Principi generali. Volume di interazione, eventi elastici e anelastici, specie prodotte. Detector degli elettroni secondari e degli elettroni retrodiffusi.	Dispense
18	Microanalisi EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) e WDX (Wavelength Dispersive X-ray Analysis): Analisi qualitativa e quantitativa. Vantaggi e svantaggi delle due microanalisi	Dispense

VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

MODALITÀ DI VERIFICA DELL'APPRENDIMENTO

Esami orali e relazioni di laboratorio.

La verifica dell'apprendimento potrà essere effettuata anche per via telematica, qualora le condizioni lo dovessero richiedere.

ESEMPI DI DOMANDE E/O ESERCIZI FREQUENTI

- Tecniche di sintesi di film sottili.
- Atomic Layer Deposition.
- Epitassia da fasci molecolari: applicazioni e vantaggi.
- Sol-gel: applicazioni alla sintesi di materiali in varie forme.
- Conducibilità ionica e celle SOFCs.
- Nanostrutture da fase vapore.
- Materiali dielettrici: Proprietà e applicazioni.
- Materiali Ferroelettrici.
- Diffrazione di raggi X: analisi di fase, curve di rocking e figure polari.
- Caratterizzazione morfologica dei materiali: microscopia a scansione elettronica.
- Microanalisi di raggi X in dispersione di energia e di lunghezza d'onda.
