# Studio morfologico di nanostrutture di Layered Double Hydroxides (LDH) depositate su film sottili di alluminio

**A. Mattoccia, E. Bernardone, L. Digiamberardino, P. Gaudio, A. Malizia, A. Orsini, R. Pizzoferrato, M. Richetta, D. Scarpellini, P.G. Medaglia**

*Sono state realizzate delle nanolamelle di cristalli di Layered Double Hydroxides (LDH) con processo di sintesi a singolo step, mediante crescita idrotermale su substrati ricoperti da un rivestimento di alluminio realizzato mediante sputtering. In questo lavoro sono stati studiati la morfologia, le dimensioni e la composizione delle nanostrutture realizzate, in funzione dello spessore del layer di alluminio, tramite misure con miscroscopio elettronico a scansione (SEM), di diffrazione di raggi X (XRD), spettroscopia da dispersione di energia (EDS) e fotoluminescenza (PL). Mentre la dimensione laterale delle nanostrutture osservate dipende dallo spessore di alluminio disponibile, la stechiometria non cambia apprezzabilmente. Anche per i più bassi valori dello spessore di alluminio, l'eccesso di zinco non altera la composizione chimica degli LDH, ma piuttosto produce dei "nanorods" di ossido di zinco, che mostrano la caratteristica banda larga di fotoluminescenza nel visibile legata ai difetti. I risultati mostrano che si può ottenere una crescita controllata di (Zn,Al) LDH anche su substrati di grandi superfici ricoperti con alluminio mediante sputtering, con rivestimenti aventi spessori sottili fino a 10 nm, rendendo pertanto possibile l'integrazione degli LDH su substrati generici.*

**PAROLE CHIAVE:** NANOMATERIALI - LAYERED DOUBLE HYDROXIDES - SINTESI IDROTERMALE - NANOSTRUTTURE SU RIVESTIMENTI METALLICI - CARATTERIZZAZIONE MATERIALI

**A. Mattoccia, E. Bernardone, L. Digiamberardino, P. Gaudio, A. Malizia, R. Pizzoferrato, M. Richetta, P.G. Medaglia**
*Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Roma, Italia*

**A. Orsini**
*Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università degli Studi di Roma "Tor Vergata", Roma, Italia*

**D. Scarpellini**
*L–NESS e Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Milano Bicocca, Milano, Italia*

## INTRODUZIONE

I Layered Double Hydroxides (LDHs) sono dei materiali ionici lamellari appartenenti al gruppo delle argille ioniche, la cui struttura generale si basa sui "layers" di Brucite (Figura 1), e contengono uno ione metallico divalente $M^{2+}$ coordinato con sei gruppi idrossili $OH^-$ [1-4]. La sostituzione del metallo $M^{2+}$ con uno trivalente $M^{3+}$ può dar origine all'infinita ripetizione delle lamelle cariche positivamente alternate a ioni negativi di bilanciamento di carica $A^{n-}$. Curiosamente, questa struttura così stratificata può ospitare anche molecole organiche più complesse, come farmaci e biomolecole, intercalate all'interno dello spazio interlamellare. Simili materiali presentano un larga varietà di applicazioni [5]. Per esempio, si possono creare superfici superidrofobiche o idrofiliche su substrati anche metallici [6,7], oppure sfruttando la capacità di scambio di ioni e di scambio di anioni nello strato interlamellare, si possono realizzare materiali ignifughi, ritardanti di fiamma e soppressori di fumo [8,9], oltre che materiali per il trattamento e la purificazione delle acque [10-12]. Per la metallurgia, interessanti risultano le applicazioni degli LDH in additivi per rivestimenti anti-corrosioni [13-17]. Recentemente, infine, gli LDH sono stati utilizzati per elettrodi di biosensori [18,19] e svariate applicazioni biomedicali [20-24] grazie alla facilità con cui vengono prodotti, alla loro bassa tossicità e alla capacità di protezione delle molecole intercalate.

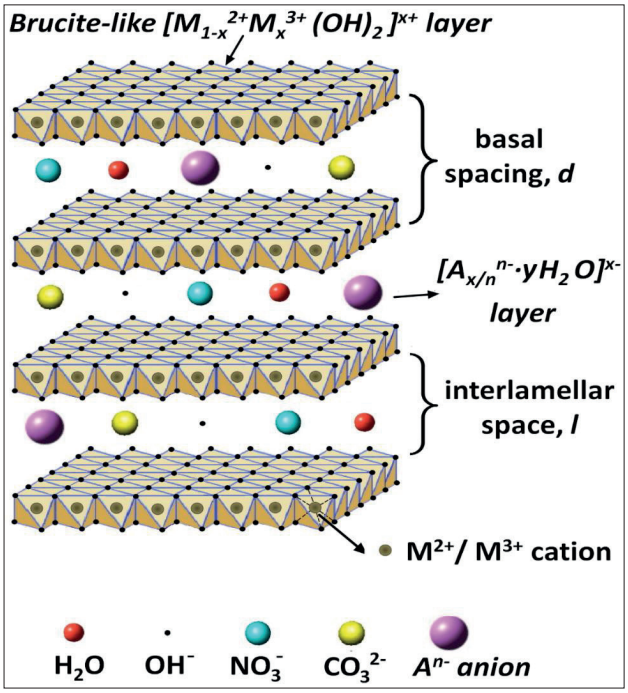


**Fig. 1 -** Struttura generale dei composti LDH. Sono indicate alcune specie anioniche che possono essere ospitate nello spazio interlamellare
*General crystal structure of Layered Double Hydroxide (LDH) compounds. Some anionic hosts intercalated in the interlamellar space are indicated.*

Gli LDH vengono sintetizzati tramite differenti tecniche, solitamente basate sul metodo di co-precipitazione [25-28]. Materiali contenenti alluminio vengono utilizzati per produrre LDH precipitati che eventualmente possono essere raccolti e depositati su substrati specifici.
Questo tipo di approccio comunque presenta lo svantaggio di scarsa adesione del precipitato nanostrutturato.
Recentemente alcuni gruppi [29-33] hanno dimostrato la possibilità di crescere film di LDH molto stabili, in particolare Zn/Al LDHs, tramite una procedura a temperatura ambiente, immergendo un foglio di alluminio in una soluzione contente zinco nitrato o acetato.
Diversamente dalla solita crescita idrotermale, solamente un sale (di zinco nel nostro caso) è stato introdotto per fornire lo ione divalente $Zn^{2+}$, mentre quello trivalente ($Al^{3+}$) è messo a disposizione dalla lastra che agisce da supporto o dal rivestimento realizzato su substrato di varia natura, aumentando pertanto l'adesione delle nanostrutture al substrato stesso.
Un approccio simile, che risulta estremamente semplice ed a singolo step, è stato da noi adottato recentemente per la deposizione [34,35], dimostrando la possibilità di controllare la morfologia e la struttura dei nanomateriali di (Zn/Al) LDHs, su substrati di diversa natura, purché ricoperti da rivestimenti di alluminio ricavati mediante sputtering (Figura 2).

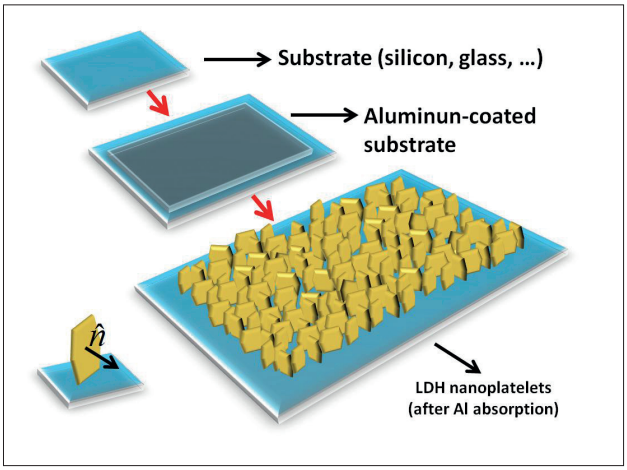


**Fig. 2 -** Schematizzazione del processo di sintesi di nanostrutture LDH mediante metalizzazione di un substrato.
*Synthesis procedure of LDH nanoplatelets obtained by hydrothermal method after substrate metallization.*

In questo lavoro, pertanto, abbiamo analizzato la dipendenza dello spessore del film di alluminio sulla crescita idrotermale di Zn/Al LDHs, diminuendo lo spessore da 100 nm a 5 nm. La morfologia delle nanostrutture, lo spessore laterale delle lamelle e la loro composizione sono state caratterizzate tramite misure al miscroscopio elettronico a scansione (SEM), ed esperimenti di diffrazione di raggi X (XRD), di spettroscopia per dispersione di energia (EDS) e di fotoluminescenza. E' stato così possibile mettere in correlazione lo spessore dell'alluminio pre-depositato mediante sputtering con la morfologia delle nanolamelle.

## MATERIALI E METODI

### Preparazione dei campioni

Benché i substrati possano essere di varia natura, tanto rigidi quanto flessibili, molti dei campioni oggetto del presente studio sono stati realizzati su wafers di silicio (111), acquistati da Siltronix e successivamente ricoperti da uno strato di alluminio tramite uno sputtering magnetron DC. Sono stati scelti cinque differenti valori di spessore di alluminio per la successiva crescita idrotermale: 100, 50, 25, 10, 5 nm. La crescita idrotermale sui wafers ricoperti di alluminio è stata ottenuta usando una soluzione composta da un rapporto 1:1 di zinco nitrato esaidrato ($Zn(NO_3)_2\ 6H_2O$) ed hexametilenetetramina ($C_6H_{12}N_4$) con una concentrazione di 5 mM, utilizzata come regolatore del pH. Durante la crescita, i campioni sono stati fissati ad un substrato di teflon disposto a 45° rispetto al piano orizzontale e tenuti al centro del reattore contenente la soluzione per mezzo di viti di teflon. In quasi tutti gli sperimenti, la temperatura di crescita e il tempo sono stati fissati a 75°C e 24 ore rispettivamente. Dopo la crescita, il campione è stato raffreddato a temperatura ambiente e quindi lavato con acetone o etanolo in modo da rimuovere i residui presenti sopra la superficie degli LDH.

### Tecniche di caratterizzazione

Gli spettri di fotoluminescenza a temperatura ambiente (PL) sono stati acquisiti in un set-up standard di laboratorio con un fotomoltiplicatore (Hamamatsu R3896) posizionato all'uscita di

un monocromatore (Oriel Cornerstone 260-74100). La luce di eccitazione viene emessa dall'uscita monocromatizzata di una lampada a scarica (200W, Oriel 66485) alla lunghezza d'onda di $\lambda_{ex}$=290nm. Tanto gli spettri di eccitazione quanto quelli di emissione sono stati corretti usando la curva di calibrazione ottenuta prendendo come riferimento una lampada a corpo-nero e una soluzione di antracene standard. È stata utilizzata una banda passante di 2 nm sia per il monocromatore di eccitazione che di emissione.
La morfologia superficiale e la composizione elementale dei campioni (EDS) sono stati ottenuti tramite un microscopio a scansione elettronica, modello LEO SUPRA 1250 Oberkochen, Germany e un'analisi da dispersione di raggi X (EDAX, INCA Energy 300, Oxford Inc., Abingdon, UK).

Le proprietà strutturali dei film sono stati determinati tramite misure di diffrazione da raggi X utilizzando un diffrattometro RIGAKU-Geigerflex $\vartheta$-2$\vartheta$ Bragg-Brentano con una sorgente di Cu ($\lambda_{Cu\ Ka}$=1.54186 Å).

## RISULTATI E DISCUSSIONI

### Studio morfologico e strutturale

Le Figure 3 e 4 mostrano le immagini SEM di campioni cresciuti su substrati di alluminio con differenti spessori. La morfologia delle nanostrutture osservate presenta una forma lamellare molto simile a quella riportata da altri gruppi [36,37] in cui vengono cresciuti LDH mediante metodi simili su fogli di alluminio.

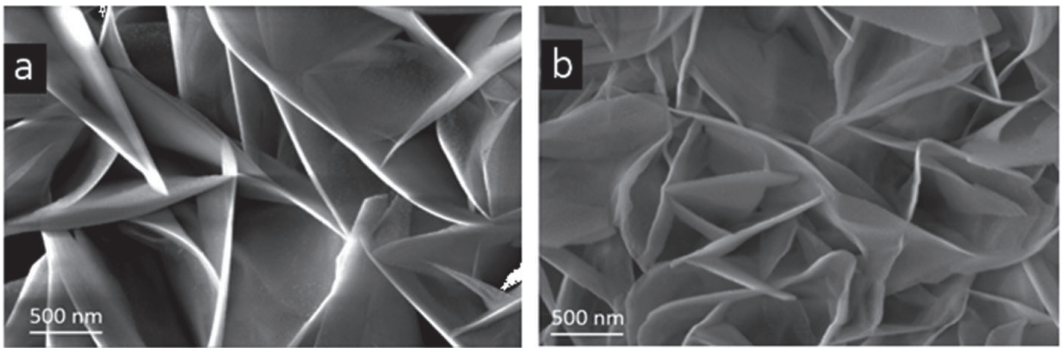


**Fig. 3** - Immagine SEM ad alto ingrandimento di nanostrutture di (Zn,Al) LDHs sintetizzate su strato sottile di alluminio per diversi spessori a) 100 nm e b) 50 nm.
*High-magnification SEM images of (Zn,Al) LDH nanoplatelets grown on Al-coated rigid substrate; a) 100nm-thick Al coating, b) 50nm-thick Al coating*

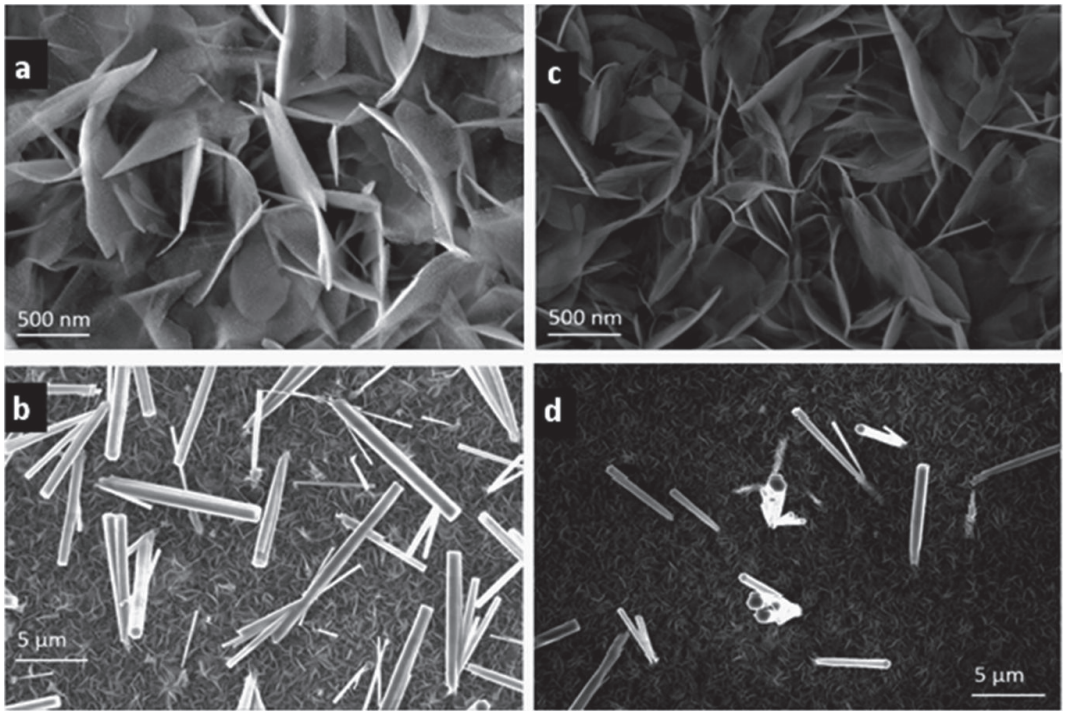


**Fig. 4** - Immagini SEM di (Zn,Al) LDHs; sintetizzati su rivestimento di alluminio spesso 25nm ad alto e basso ingrandimento a,b rispettivamente) e spesso 10 nm (c,d)
*SEM images of (Zn,Al) LDHs grown onto an Al layer with a thickness of 25nm, high and low magnification (a and b, respectively); images for Al thickness of 10 nm, high and low magnification (c,d)*

L'utilizzo di un film sottile di alluminio consente di osservare alcune differenze sostanziali quando lo spessore del film viene variato. Nel dettaglio, i campioni con spessore di alluminio pari a 100nm e 50 nm (Figura 3a e 3b) mostrano la presenza di lamelle curve ben formate con una dimensione laterale approssimativa di 40 e 30 nm, rispettivamente. Quando lo spessore di alluminio diminusce fino a raggiungere i 25 nm (Figura 4a) e 10 nm (Figura 4c), le nanostrutture diventano più piccole (dimensione laterale media di 15 e 10 nm, rispettivamente), con minore densità e forma meno regolare. Molto più significativa è la comparsa dei nanorods esagonali (presumibilmente nanorods di ZnO), sulla superficie del campione, come mostrato dall'immagine SEM a basso ingrandimento degli stessi campioni (Figura 4b e 4d, rispettivamente).
Curiosamente, anche se i nanorods di ZnO si formano sempre nella soluzione, non c'è presenza di ZnO nanorods sugli LDH per campioni con valori di spessore di alluminio superiori (100nm e 50 nm). In altre parole, i nanorods di ZnO si formano su LDH solo quando lo spessore di alluminio diventa minore o al più uguale a 25 nm. Questo effetto potrebbe essere spiegato dal fatto che lo strato di alluminio in questi campioni è così sottile che non costituisce un serbatoio di ioni trivalenti sufficienti per esaurire gli ioni $Zn^{2+}$ presenti localmente e formare quindi le nanolamelle degli LDH. Conseguentemente, lo zinco in eccesso non entra all'interno della struttura di LDH ma piuttosto produce ZnO nanorods che, prevalentemente, vanno a creare un precipitato in fondo al reattore di crescita, o parzialmente si depositano sul campione.
L'esperimento sul layer di alluminio più sottile (pari a 5 nm, mostrato in Fig. 5a) evidenzia una forma non ancora ben definita delle nanolamelle. Ne possiamo concludere che quando lo spessore del rivestimento di alluminio scende al di sotto di una soglia critica, la quantità disponibile di metallo trivalente è talmente esigua che risultano possibili unicamente nano-isole di LDH parzialmente formate e con una forma non definita, insieme a qualche nanorod di ZnO. Un'ulteriore prova della bontà del metodo di sintesi e della necessità di uno spessore minimo di alluminio è la crescita di LDH su substrati di silicio sui quali sono stati precedentemente realizzate micropiste di alluminio larghe 5µm e spesse 300 nm. In questo caso le nanostrutture (Figura 5b) risultano ben localizzate spazialmente sull'alluminio e sostanzialmente assenti sul silicio non ricoperto. L'analisi mediante EDS (qui non riportata) ha invece mostrato [34] che la stechiometria non varia sensibilmente in dipendenza dallo spessore del rivestimento di allumino.

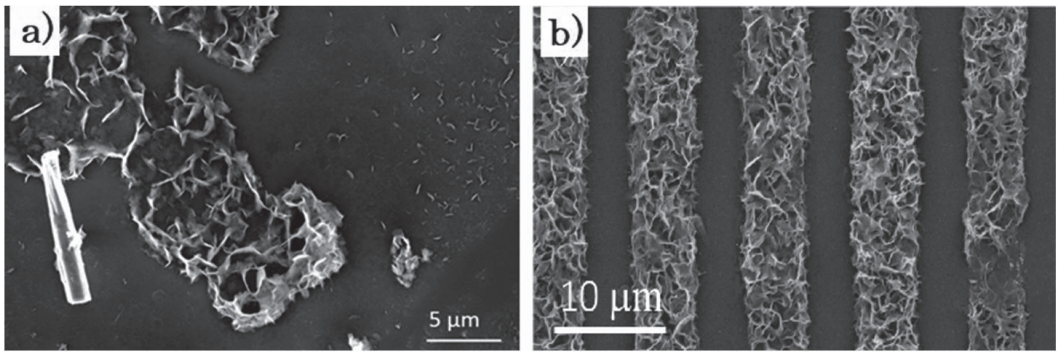


**Fig. 5** - a) Immagine SEM di (Zn,Al) LDHs sintetizzati su rivestimento di alluminio avente uno spessore di 5nm.
E' evidente come i "nanopetali" non abbiano ancora una struttura ben definita.
Alcuni nanorods di ZnO sono inoltre presenti.
b) LDH sintetizzati in maniera selettiva su micropiste di alluminio,
realizzate su substrato di silicio [35]
*a) SEM image of (Zn,Al) LDH nanoplatelets grown on 5nm-thick Al coating.*
*Clearly, nanoplatelets are not completely well shaped, and some ZnO nanorods are present.*
*b) SEM image of LDH nanostructures selectively grown only on Al microtracks deposited on silicon substrate [35]*

Un'analisi statistica della morfologia dei nanoplatelets di LDH ha manifestato uno spessore crescente con lo spessore del rivestimento di alluminio (Fig 6a), da poche decine di nanometri fino al raggiungimento di un plateau con valore asintotico di circa 200nm per campioni cresciuti direttamente su lamine di alluminio spesse. Molto meno marcato risulta essere l'andamento della crescita di spessore con il tempo di sintesi (Fig. 6b), in un esperimento in cui sono state fissati gli altri parametri (temperatura di crescita pari a 75°C e spessore del rivestimento di 300 nm). In un'ultima serie di esperimenti, è stata studiato l'andamento della crescita dello spessore delle "nanofoglie" in funzione della temperatura di sintesi (Fig 6c).

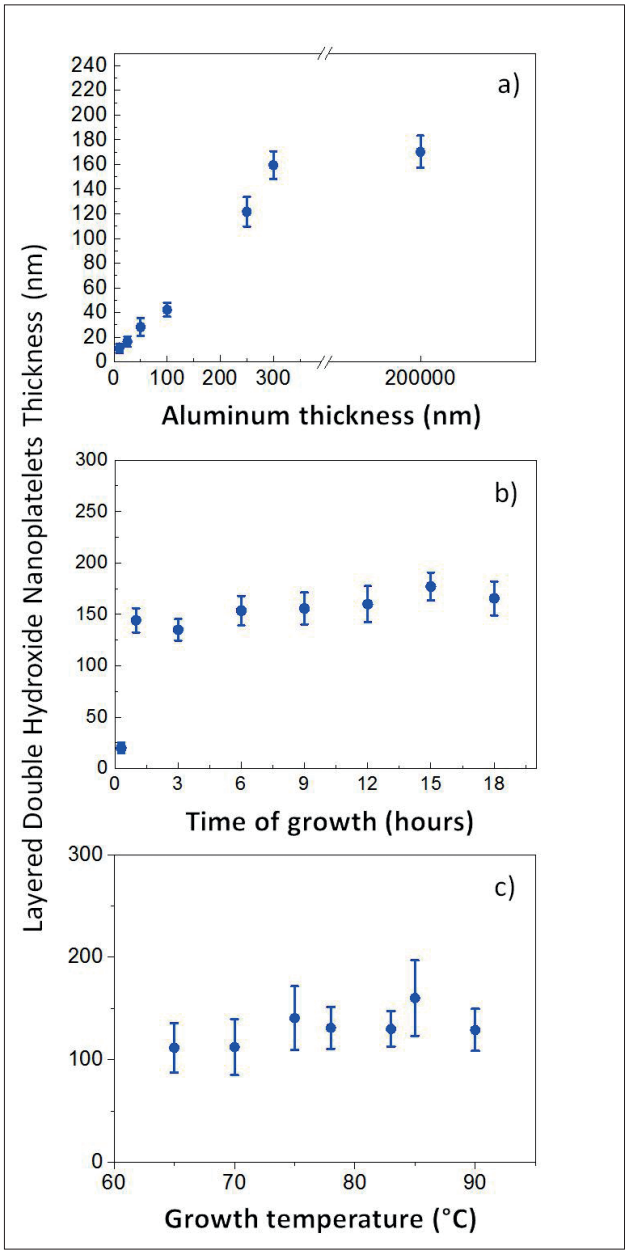


**Fig. 6** - Andamento dello spessore medio delle "nanofoglie" di LDH in funzione dello spessore del rivestimento di alluminio (a), della durata della sintesi (b), della temperatura della soluzione (c).
*Average thickness of LDH nanoplatelets as a function of three different parameters: thickness of Al coating (a), duration (b) and temperature (c) of synthesis.*

La presenza di LDH in tutti gli esperimenti è confermata dai pattern di diffrazione XRD. In Figura 7 è ad esempio mostrato lo spettro del campione sintetizzato con 100 nm di spessore di alluminio. Si osservano le tipiche riflessioni XRD delle strutture LDH [23,37], alcune delle quali sono indicizzate in figura, mentre le altre potrebbero appartenere ad alcune fasi di Zn o di Al. Applicando le relazioni di Bragg riferite alla struttura esagonale alla posizione del picco (110), stimiamo i valori medi dei parametri reticolari c= 22.92 Å ed a=3.076 Å, in linea con i valori riportati in letteratura. Usando inoltre i valori disponibili di a su Zn/Al LDH in letteratura [38], ipotizziamo un rapporto di zinco/alluminio di circa 4. Questo valore, anche se più basso rispetto a quello derivato da misure EDS (non riportate) che forniscono il rapporto Zn/Al=6, indica una crescita di LDH con eccesso di zinco.

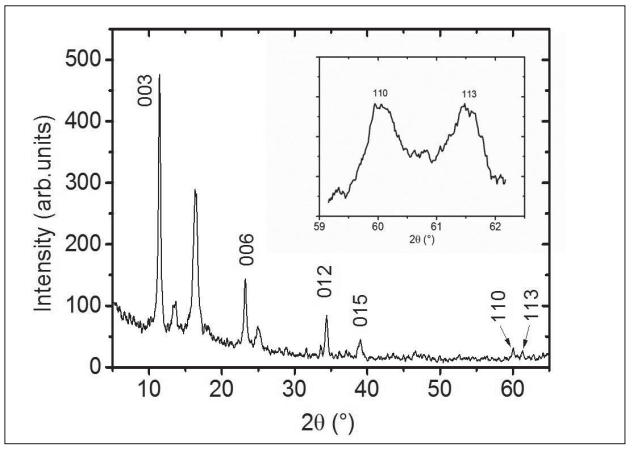


**Fig. 7** - Spettro di diffrazione di raggi da cristalli di (Zn,Al) LDHs sintetizzati su rivestimento di alluminio avente uno spessore di 100nm. Sono state indicizzate le principali riflessioni dei cristalli di LDH. La figura nell'inset mostra un ingrandimento delle riflessioni (110) e (113).
*X-Ray diffraction spectrum of LDH crystal deposited on 100nm-thick Al coating. Main relections are indicated. In the inset: (110) and (113) reflections are shown.*

Nel nostro studio proponiamo inoltre una semplice modifica alla tecnica di crescita tradizionale, che è quella idrotermale, per sintetizzare campioni su vaste superfici, cioè fino a circa 400 $cm^2$ circa. L'utilizzo dei sali precursori è il medesimo della sintesi idrotermale, mentre la soluzione, anziché essere posta in un forno a convezione forzata, viene inserita in un reattore chimico il cui interno è realizzato completamente in Teflon (Figura 8a), per evitare che i liquidi durante il processo vengano in contatto con parti metalliche. E' stato infatti recentemente mostrato [39] che la presenza di contaminanti metallici in soluzione (per esempio ferro) può significativamente influenzare la sintesi delle nanostrutture a causa di effetti galvanici. Anche la piastra riscaldante, necessaria per portare la soluzione a circa 80°C, è stata ricoperta da una lastra di teflon. E' stato visto come, a causa della posizione della piastra riscaldante, posta nella parte superiore del reattore, si realizzano dei gradienti termici all'interno della soluzione contenente i precursori della sintesi. I substrati utilizzati sono sottoposti, prima della sintesi degli LDHs a metallizzazione tramite magnetron sputtering. Spessore e tipologia del metallo sono parametri che si dimostrano importanti unitamente a quelli tradizionali delle crescite di cristalli in soluzione. Data la dipendenza dalla temperatura della morfologia della struttura degli LDHs, questo reattore rende possibile la crescita simultanea di più campioni con caratteristiche differenti, anche di grandi superfici: in figura 8b, ad esempio, viene mostrato un campione di LDH dal caratteristico colore bianco su lamina sottile di alluminio di vasta area.

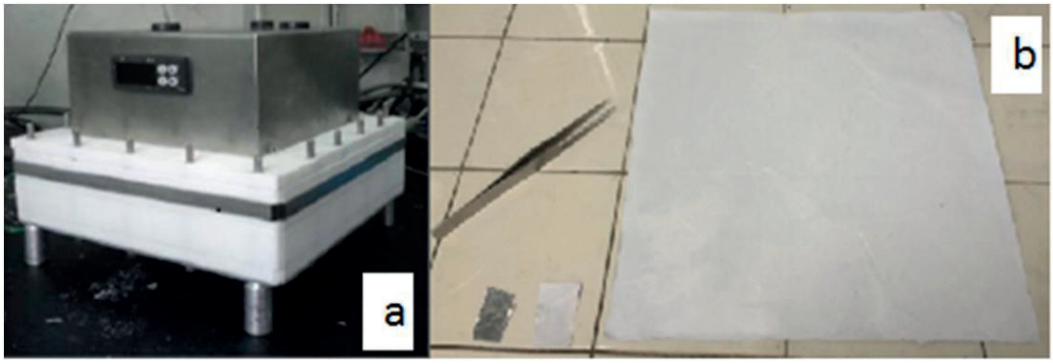


**Fig. 8** - Immagine del reattore in teflon con piastra riscaldante a) disegnato per la sintesi di nanostrutture su superfici metalliche (e non) di grandi superfici; (b) un campione di LDH di grande superficie realizzato su pellicola di alluminio.
*The reactor designed in teflon for the synthesis of samples of nanostructures having big surface (b) LDH sample on an aluminum foil*

**Analisi mediante fotoluminescenza (PL)**
La presenza di nanorods di ZnO in alcuni campioni di LDH si riflette anche sugli spettri di luminescenza mostrati in Figura 9.

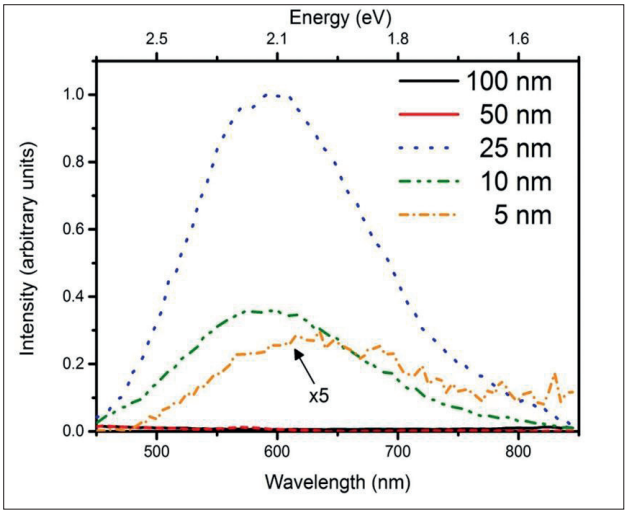


**Fig. 9** - Spettro di fotoluminescenza a temperature ambiente (PL) di campioni di LDH depositati su rivestimento di alluminio aventi differenti spessori.
*Room temperature Photoluminescence spectra of LDH samples grown onto aluminum layers having different thicknesses.*

Tutti gli spettri sono stati ottenuti eccitando con $\lambda_{exc}$ = 290 nm, che è la tipica lunghezza d'onda usata per eccitare sia le transizioni bulk che quelle legate ai difetti dello ZnO [40,41]. Dal raffronto con le immagini SEM, è evidente che si osserva una banda larga nel visibile centrata a 600 nm solo in quei campioni in cui compaiono i nanorods. In aggiunta, l'intensità del segnale di PL aumenta chiaramente all'aumentare della densità dei nanorods, come osservato dal SEM. Al contrario, nei campioni dove i nanorods non sono presenti, non si nota alcun segnale di PL, come normalmente ci si aspetta negli LDH puri.
Le bande di emissione larga centrate intorno a 500-600 nm sono tipicamente attribuite ad emissione da stati profondi (Deep Level Emission, DLE) a causa di difetti intrinseci o ad impurità nei nanorods, sia puri [42,43] che drogati con differenti metalli di transizione [44,45] oppure con alluminio come nel nostro caso [46,47]. Nei nostri campioni (Figura 9), la presenza di bande DLE conferma che la progressiva diminuzione dell'alluminio disponibile al decrescere dello spessore del rivestimento dà origine alla crescita di nanorods di ZnO drogati con Alluminio.

## CONCLUSIONI

In questo lavoro abbiamo cresciuto delle nanostrutture LDH di Zn/Al su substrati di alluminio variabili, utilizzando il metodo idrotermale. I risultati mostrano che gli LDH crescono uniformemente e ben formati su substrati con valori di alluminio fino a 10 nm, anche se, per spessori uguali o inferiori a 25 nm, si osservano dei nanorods sparsi sulla superficie, rivelabili anche mediante misure di fotoluminescenza con la tipica banda nel visibile. Probabilmente, tali strutture vengono prodotte a causa di un'eccessiva concentrazione di zinco, dovuta alla bassa disponibilità di alluminio. Curiosamente, questo effetto non cambia la morfologia o la composizione degli LDH, anche se lo spessore laterale diminuisce al decrescere dello spessore di alluminio mentre le lamelle diventano più piccole e con una minore densità. La tecnica utilizzata, infine, che permette l'utilizzo di un solo sale precursore del metallo divalente e prevede l'utilizzo di un rivestimento d'alluminio, assicura anche una maggiore aderenza al substrato e la possibilità di sintetizzare campioni su grandi superfici.

## RINGRAZIAMENTI

Alcuni autori (A.Mat. e P.G.M.) desiderano ringraziare Lorena D'Amico per le proficue discussioni in fase di realizzazione dei reattori di sintesi.
Si ringrazia C. Falconi per il supporto fornito grazie al progetto FIRB - Futuro in Ricerca 2010 "Nanogeneratori di ossido di zinco ad altissima efficienza per l'alimentazione di microsistemi impiantabili e di reti wireless di sensori"

## BIBLIOGRAFIA

[1] Y Kuang, L. Zhao, S. Zhang, F. Zhang, M. Dong, and S. Xu, Materials 3 (2010) 5220-5235.
[2] Q. Wang and D. O'Hare, Chem. Rev. 112 (2012) 4124–4155.

[3] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux & C. Taviot-Guèho, Layered Double Hydroxides, Chapter 13.1, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, 1 (2006).

[4] X. Guo, F. Zhang, D.G. Evans and X. Duan, Chem. Commun. 46 (2010) 5197-5210.

[5] B. Zümreoglu-Karan, A. Ay, Chemical Papers 66 (2012) 1-10.

[6] H. Y. Chen, F. Z. Zhang, S. S. Fu and X. Duan, Adv. Mater. 18 (2006) 3089.

[7] T. Chen, S. L. Xu, F. Z. Zhang, D. G. Evans and X. Duan, Chem. Eng. Sci. 64, (2009) 4350.

[8] L. Shi, D.Q. Li, J.R. Wang, S.F. Li, D.G. Evans, X. Duan, Clays Clay Miner. 53 (2005) 294-300.

[9] Chun-Xia Zhao a, Ya Liu a,*, De-Yi Wang a, De-Long Wang a, Yu-Zhong Wang, Polymer Degradation and Stability, 93 (2008) 1323-1331

[10] S. Jin, P:H. Fallgren, J.M. Morris, Q. Chen, Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 67-70.

[11] T. Kameda, S. Saito, Y. Umetsu, Separation & Purification Technology 47 (2005) 20-26.

[12] L. Lv, J. He, Min Wei, D.G. Evans, Xue Duan, Water Research 40 (2006) 735-743.

[13] (a) G. Williams and H. N. McMurray, Electrochem. ; (b) G. Williams and H. N. McMurray, Electrochem. Solid-State Lett., 7 (2004) B13.

[14] (a) R. G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam and F. Wong, Prog. Org. Coat. 47 (2003) 174; (b) R. G. Buchheit, S. B. Mamidipally, P. Schmutz and H. Guan, Corrosion 58 (2002) 3.

[15] M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L.F. Dick, T. Nunes, M.G.S. Ferreira, Corrosion Science, 52 (2010) 602-611

[16] F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D.G. Evans, X. Duan, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2466 -2469.

[17] J. Tedim, A. Kuznetsova, A.N. Salak, F. Montemor, D. Snihirova, M. Pilz, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira, Corrosion Science, 55 (2012) 1-4

[18] R. Roto, G. Villemure, J. Electroanal. Chem., 601 (2007) 112.

[19] D. Tonelli, E. Scavetta, M. Giorgetti, Anal Bioanal Chem 405 (2013) 603-614.

[20] Soo-Jin Choi1 & Jin-Ho Choy, Nanomedicine 6 (5) (2011) 803-814, and references therein.

[21] Y. Wong, K. Markham, Z. Ping Xu, M. Chen, G. Q. Lu, P.F. Bartlett, H.M. Cooper, Biomaterials 31 (2010) 8770-8779.

[22] Y.Li, D. Liu,H. Ai, Q. Chang, D. Liu, Y. Xia, S. Liu, N. Peng, Zhuge Xi and X. Yang, Nanotechnology 21 (2010) 105101.

[23] C. Coelho, T. Stimpfling, F. Leroux, and Vincent Verney, Eur. J. Inorg. Chem. 32 (2012) 5252-5258.

[24] T. Stimpfling, F. Leroux, H. Hintze-Bruening, Applied Clay Science, 83-84 (2013) 32-41.

[25] E.L Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim, Journal of the Brazilian Chemical Society 11 (2000) 64-70.

[26] J. L. Paulhiac and O. Clause, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11602-11603.

[27] T.P. Trainor, G. E. Brown Jr., and George A. Parks, J. Colloid Inter. Sc. 231 (2000) 359-72.

[28] W. Li, K. J. T. Livi, W. Xu, M. G. Siebecker, Y. Wang, B. L. Phillips, and D. L. Sparks, Environ. Sci. Techn. 46 (2012) 11670-77.

[29] J. Liu, X. Huang, Y. Li, K. M. Sulieman, X. He, F. Sun, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 21865-21872.

[30] X. Guo, S. Xu, L. Zhao, W. Lu, F. Zhang, D. G. Evans & X. Duan, Langmuir 25 (17) (2009) 9894-9897.

[31] J. Liu, Y. Li, X. Huang, G. Li and Z. Li, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 1448-1458.

[32] Y. F. Gao, M. Nagai, Y. Masuda, F. Sato, W. S. Seo e K. Koumoto, Langmuir 22 (2006) 3521-3527.

[33] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, and K. Kitamura, Chem. Lett. 33, (2004) 1122-1123

[34] D. Scarpellini, C. Falconi, P. Gaudio, A. Mattoccia, P.G. Medaglia, A. Orsini, R. Pizzoferrato, M. Richetta, Microelectronic Engineering, 126 (2014) 129-133.

[35] D. Scarpellini, C. Leonardi, A. Mattoccia, L. Di Giamberardino, P. G. Medaglia, G. Mantini, F. Gatta, E. Giovine, V. Foglietti, C. Falconi, A. Orsini, and R. Pizzoferrato, Journal of Nanomaterials, Volume 2015 (2015), Article ID 809486, 8 pages.

[36] Z. Lü, F. Zhang, X. Lei, L. Yang, S. Xu, X. Duan, Chemical Engineering Science 63 (2008).

[37] A. N. Salak, J. Tedim, A. I. Kuznetsova, J. L. Ribeiro, L. G. Vieira, M. L. Zheludkevich, and M. G. S. Ferreira, Chem. Phys., 397 (2012), 102.

[38] S. P. Newman and W. Jones, in Supramolecular Organization and Materials Design,ed. W. Jones and C. N. R. Rao, Editors, pp. 295-331, Cambridge University Press, Cambridge (2001).

[39] D. Scarpellini, S. Paoloni, P.G. Medaglia, R. Pizzoferrato, A. Orsini, C. Falconi, Materials Research Bulletin, 65, (2015), 231-237 and reference therein.

[40] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoçd, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301 1-103.

[41] S. Chakraborty, A.K. Kole, P. Kumbhakar, Materials Letters 67 (2012) 362-364.

[42] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K.H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W.K. Ge, Y. C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H. L. Tam, K.W. Cheah, W.M. Kwok and D. L. Phillips Nanotechnology 2007, 18, 095702.

[43] K. H. Tam, C. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurišić, C. C. Ling, C. D. Beling, S. Fung, W. M. Kwok, W. K. Chan, D. L. Phillips, L. Ding, and W. K. Ge, J. Phys. Chem. B 110 (42) (2006) 20865-20871.

[44] Y. S. Wang, P. John Thomas, and P. O'Brien Phys. Chem. Lett. 110 (2006) 21412-21415

[45] Z. Bin, Z. ShaoMin, W. HaiWei and Du ZuLiang, Chinese Science Bulletin, 53 (2008) 1639.

[46] A. Orsini, P. G. Medaglia, D. Scarpellini, R. Pizzoferrato and C. Falconi, Nanotechnology 24 (2013),art. num. 355503.

[47] N.D. Md Sin, M. Fuad Kamel, Rosalena Irma Alip, Zulfakri Mohamad, and M. Rusop, Adv. Mater. Sci. Eng., 364 (2011) 119-123.

# Morphological and structural investigation of (Zn,Al) Layered Double Hydroxides (LDH) nanoplatelets synthesized on aluminum-coated substrates

**KEYWORDS:** NANOMATERIALS - LAYERED DOUBLE HYDROXIDES - HYDROTHERMAL GROWTH - NANOSTRUCTURES ON METALLIC COATINGS - MATERIALS CHARACTERIZATION

We have synthesized nanoplatelets of crystalline (Zn,Al) Layered Double Hydroxide (LDH) by a single-step and room temperature hydrothermal process on aluminum thin layers sputtered on different substrates. The structure, morphology, dimensions and compositions of nanoplatelets have been investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Rays diffraction (XRD), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) and Photoluminescence (PL). Different behaviours of the thickness of nanoplatelets have been obtained by varying the most important growth parameters (thickness of Al coatings, growth temperature and duration). The thickness of the observed nanoplatelets results to be clearly dependent on the aluminun content available in the coating. On the contrary, the stoichiometry and the Zn/Al ratio does not change appreciably. Furthermore, for the thinnest aluminum layer, the LDH nanostructures result to be not well-shaped, and the excess zinc, on the one hand does not cause changes in the composition, on the other hand has as a consequence the formation of insulated ZnO nanorods. These samples show the defect-related visible luminescence, approximately centered at 600nm, and due to the nanorods presence, while no significant luminescence was expected from LDH nanosheets. Results obtained show that a controlled and spatially localized synthesis of Zn/Al LDH nanoplatelets can be obtained even on substrates having large surface area provided that the sputtered aluminum coating results to be thicker than 10nm, thus making possible the integration of these nanostructures on substrates of different nature.