

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

FOSFORI SILICATICI E SILICO OSSINITRURI DA POLIMERI

PRECERAMICI E FILLERS NANOMETRICI

Relatore: Prof. Enrico Bernardo

Correlatore: Prof. Paolo Colombo

Laureando: ENRICO STORTI

Matr. n. 1015356

Anno Accademico 2011-2012

Indice

Introduzione	1
1. Polimeri preceramici	3
1.1 Sintesi dei polimeri preceramici	5
1.1.1 Poliorganosilossani	7
1.1.2 Poliorganosilazani	9
1.2 Lavorazione dei polimeri preceramici	10
1.2.1 Formatura e reticolazione	10
1.2.2 Aggiunta di fillers	12
1.2.3 Conversione da polimero a ceramico	14
1.2.4 Composizione e microstruttura del ceramico finale	15
2. Fosfori	19
2.1 Il fenomeno della luminescenza	19
2.1.1 La teoria del campo cristallino	20
2.2 I LEDs a luce bianca	22
2.3 Caratteristiche dei fosfori	24
2.3.1 Fosfori nitruri e ossinitruri	25
3. Sistemi ceramici studiati	27
3.1 Meliliti	27
3.2 Silicati di ittrio e Y-SiONs	29
3.3 SiAlONs	33
4. Procedura sperimentale	37
4.1 Materie prime	37
4.2 Preparazione delle dispersioni	40
4.2.1 Miscele con polisilossani	40
4.2.2 Miscele con polisilazani	41
4.3 Ricette e varianti	42

4.3.1	Meliliti.....	42
4.3.2	Silicati di ittrio e Y-SiONs	44
4.3.3	SiAlONs	48
4.4	Trattamenti termici.....	49
4.5	Caratterizzazione	49
4.5.1	Diffrazione ai raggi X	49
4.5.2	Fotoluminescenza	52
5.	Risultati e discussione	55
5.1	Meliliti.....	55
5.1.1	Ricette per gehlenite	55
5.1.2	Ricetta per hardystonite.....	67
5.2	Silicati di ittrio e Y-SiONs.....	69
5.3	SiAlONs	87
5.4	Approfondimento sulla purezza dei campioni.....	90
	Conclusioni.....	93
	Bibliografia.....	98
	Ringraziamenti	101

Introduzione

Questo lavoro sperimentale ha avuto come obiettivo la sintesi di materiali ceramici che presentano il fenomeno della fotoluminescenza, detti comunemente fosfori. Negli ultimi anni si stanno sviluppando molto i LEDs a luce bianca, che andrebbero a sostituire nell'illuminazione le tradizionali lampade ad incandescenza e fluorescenza: le sorgenti a LED presentano tempi di vita superiori, maggiore efficienza luminosa e affidabilità, il che si traduce in consumi elettrici ridotti. Purtroppo esistono pochi fosfori commerciali in grado di soddisfare i requisiti di assorbimento, efficienza di emissione e stabilità termica e chimica: per questo motivo è necessario esplorare nuovi tipi di fasi ospiti. Recentemente hanno acquisito grande interesse i fosfori nitruri e ossinitruri, che manifestano proprietà di luminescenza incoraggianti e sono poco sensibili alla temperatura e agli agenti chimici.

Per le nostre sintesi si è scelta la tecnica PDCs (*polymer-derived ceramics*), che permette di produrre svariati sistemi ceramici in modo piuttosto semplice, miscelando i polimeri preceramici con fillers nanometrici. L'intimo contatto tra i reagenti ottenuto nella preparazione delle dispersioni permette una cinetica di reazione molto favorevole, con temperature relativamente basse e tempi di riscaldamento ridotti se paragonati alle tecniche tradizionali: tutto ciò si traduce in un risparmio energetico significativo.

La nostra attività sperimentale è iniziata con la sintesi di fosfori silicatici drogati con europio, attraverso la preparazione di polveri composite ed un trattamento in aria a 1300°C: i campioni sono stati caratterizzati attraverso analisi XRD e analisi di fotoluminescenza. In seguito si è passati al trattamento in azoto, con lo scopo di ottenere materiali ossinitruri e variare le proprietà di luminescenza dei campioni. Sono state preparate delle formulazioni per la sintesi di fasi Y-SiON, bilanciando le reazioni con carbonio per catturare l'eccesso di ossigeno. I batch più interessanti sono stati quindi modificati mediante l'introduzione di CeO₂, per ottenere fosfori con caratteristiche di emissione diverse. L'ultima parte dell'esperienza è stata dedicata alla sintesi di ceramici Ca- α' -SiAlON a partire da polisilazani e fillers opportuni.

1. Polimeri preceramici

I polimeri preceramici furono introdotti oltre 40 anni fa per la produzione di ceramici avanzati contenenti silicio, definiti PDCs (*polymer-derived ceramics*). Nei primi anni '60 Ainger e Herbert, e Chantrell e Popper riuscirono ad ottenere ceramiche prive di ossigeno a partire da precursori polimerici. All'inizio degli anni '70 Verbeek, Winter e Mansmann sfruttarono la trasformazione di alcuni composti organici (polisilazani, polisilossani e policarbonilani) per la produzione di fibre ceramiche di diametro ridotto in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, per applicazioni ad alta temperatura. In seguito Yajima sviluppò un processo per la sintesi di SiC basato sulla termolisi di policarbonilani in atmosfera di Ar.

Il polimero preceramico rappresenta un sistema inorganico/organometallico che, a seguito di un adeguato trattamento termico (cura e termolisi) in atmosfera controllata, conduce a ceramici dalla composizione chimica precisa e con una microstruttura ben definita. Il metodo PDCs consente di realizzare componenti *near net-shape* in un modo sconosciuto ad altre tecniche di produzione.

Inoltre i ceramici prodotti sono privi di additivi, quindi presentano un'eccellente resistenza all'ossidazione e al creep fino a temperature molto elevate. Le classi più conosciute di PDCs fanno parte dei sistemi binari Si_3N_4 , SiC, BN e AlN, di quelli ternari SiCN, SiCO e BCN e anche di sistemi quaternari come SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN e SiAlCO.

I metodi tradizionali di produzione dei materiali ceramici coinvolgono la tecnologia delle polveri, la quale richiede la presenza di additivi e comporta numerosi vincoli tecnologici; partendo da polimeri preceramici si possono produrre fibre, rivestimenti e materiali compositi che sarebbe estremamente complesso ottenere dalle tecnologie tradizionali. I polimeri preceramici possono infatti essere formati mediante le tecnologie tradizionali delle plastiche, come la PIP (*polymer infiltration pyrolysis*), iniezione, deposizione da solvente, estrusione, o RTM (*resin transfer molding*). Una volta formato, l'oggetto viene convertito in componente ceramico attraverso un riscaldamento a temperatura sufficientemente elevata per la formazione della microstruttura ceramica di interesse.

I ceramici covalenti prodotti con questa tecnica mostrano in genere migliori proprietà termomeccaniche, soprattutto per quanto riguarda la resistenza al creep, all'ossidazione e alla separazione di fase oltre i 1500°C . Le temperature di sintesi per i PDCs sono relativamente basse (anche $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$): ciò consente un notevole risparmio economico rispetto ai metodi classici dell'industria ceramica, che richiede temperature dai 1700 agli oltre 2000°C per la

sinterizzazione di materiali a base nitruro o carburo di silicio. Inoltre i sistemi ternari del tipo SiCN o SiCO possono essere ottenuti solamente con un approccio di tipo molecolare, in quanto una matrice di SiC non è in grado di sciogliere azoto o ossigeno.

Grazie alle loro proprietà, i PDCs sono stati studiati negli ultimi anni per realizzare componenti strutturali per impieghi ad alta temperatura. Ad esempio materiali carbonitruri con boro e silicio (SiBCN) esibiscono una straordinaria stabilità termica, chimica e meccanica (creep) fino a 2200°C in atmosfera inerte. Si pensa che tale stabilità sia dovuta a fattori cinetici piuttosto che termodinamici: infatti i ceramici SiBCN possiedono una struttura disordinata, che si traduce in una maggiore energia di attivazione per la cristallizzazione e per la reazione allo stato solido del legame Si-N con il carbonio.

Negli ultimi anni sono stati fatti progressi enormi nella scoperta di proprietà funzionali associate ai PDCs, grazie allo sviluppo di tecniche di caratterizzazione sempre più sofisticate che si spingono fino alla scala nanometrica.

Grazie alle recenti attività di ricerca i campi di possibile applicazione per i PDCs sono in continua espansione. Dal punto di vista delle tecnologie di processo, i polimeri preceramici sono stati utilizzati come leganti chimicamente attivi per la produzione di ceramici tecnici, sono stati modificati per permettere la formazione di pori ordinati in scala meso, sono stati testati per la giunzione di ceramici avanzati con impieghi strutturali e sono stati sinterizzati in componenti massivi o macroporosi. Molti campi strategici dell'ingegneria sono adatti per l'applicazione di PDCs, tra i quali materiali resistenti alle alte temperature (materiali per l'energia, per l'automotive, applicazioni aerospaziali), materiali con elevata durezza, nel campo dell'ingegneria chimica (come supporti di catalizzatori, nel settore alimentare e delle nanotecnologie), o come materiali funzionali nell'energia elettrica e nella micro e nano elettronica.

La scienza e tecnologia dei polimeri preceramici è interdisciplinare, ove all'avanguardia si trovano la nanoscienza e la nanotecnologia, ma coinvolge anche chimici, fisici, scienziati dei materiali ed ingegneri. Negli ultimi anni la produzione e la disponibilità di precursori è aumentata in modo esponenziale, e oggi numerose industrie commercializzano componenti basati sui PDCs.

1.1 Sintesi dei polimeri preceramici

La struttura molecolare e il tipo di polimero preceramico influenzano non solo la composizione, ma anche il numero delle fasi, la loro distribuzione e la microstruttura del ceramico finale. Di conseguenza, la progettazione del precursore polimerico consente di variare enormemente le proprietà macroscopiche (chimiche e fisiche) dei PDCs. Ecco perché la sintesi dei polimeri preceramici è così importante per questa tecnica.

Il successo nella produzione di carbonitruri e ossicarburi (SiCN e SiCO) si può attribuire alla forza di legame tra atomi di Si e C nel composto polimerico, la quale previene la perdita di carbonio sotto forma di piccoli idrocarburi durante la pirolisi in atmosfera inerte.

La Figura 1. 1 presenta una formula generica di polimero organico contenente Si nella catena principale, adatto come precursore per la sintesi di un materiale ceramico.

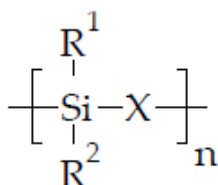


Figura 1. 1: Formula generale semplificata di polimero preceramico a base Si.

Vi sono due parametri importanti che permettono di modificare il polimero preceramico a livello molecolare: innanzitutto il gruppo (X) che fa parte della catena principale, successivamente i sostituenti R^1 ed R^2 collegati all'atomo di silicio. Variando il gruppo (X) si ottengono diversi polimeri a base silicio (vedi Figura 1. 2):

- X = Si poliorganosilani
- X = CH₂ poliorganocarbosilani
- X = O poliorganosilossani
- X = NH poliorganosilazani
- X = [N=C=N] poliorganosililcarbodiimmidi

Modificando i gruppi funzionali R è possibile intervenire sulla stabilità termica e chimica del polimero, modificare la sua solubilità e le proprietà elettroniche, ottiche e reologiche. I gruppi R più comuni sono l'idrogeno, gruppi alifatici o aromatici. La processabilità del polimero dipende dalla sua solubilità, stabilità termica e dalla viscosità che sono influenzate dalla temperatura. Inoltre il contenuto di carbonio nel prodotto ceramico è prevedibile in base al tipo di sostituenti organici presenti.

Per poter competere con le tecniche tradizionali, i polimeri preceramici devono essere relativamente economici; la loro sintesi dev'essere in grado di garantire nuove composizioni e proprietà eccezionali. Le classi principali di precursori polimerici sono riportate nella figura seguente.

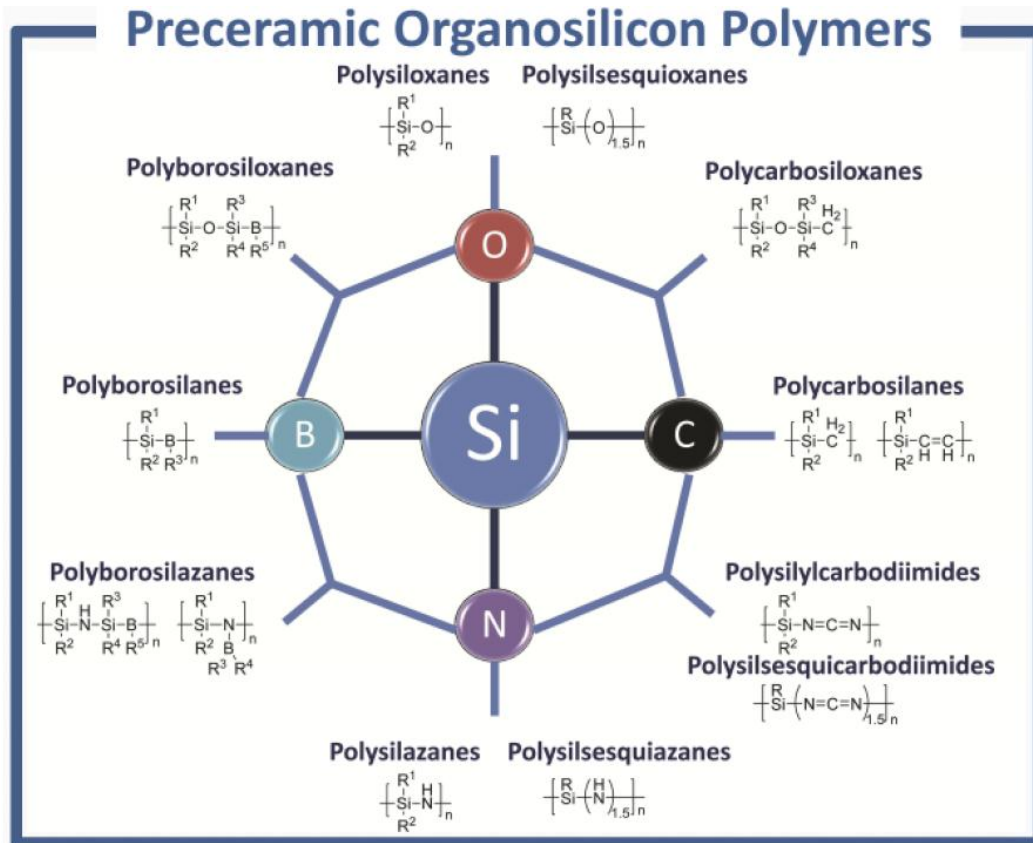


Figura 1. 2: Principali classi di polimeri preceramici nel sistema Si-O-C-N-B.

La produzione di polimeri preceramici è facilitata dalle ampie conoscenze sulle loro proprietà chimiche e sulla loro termolisi. Di norma essi sono prodotti a partire da clorosilani, con formula generale $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$ ($x = 0-3$; R = gruppo organico laterale), in quanto sono molto diffusi sul mercato e hanno un basso costo.

In Figura 1. 3 sono riportati alcuni requisiti richiesti ai polimeri preceramici per un'efficace decomposizione termica. Devono infatti possedere:

- peso molecolare elevato, per evitare la volatilizzazione di componenti a basso peso molecolare;
- proprietà reologiche e solubilità adeguate per il processo di formatura;
- reattività latente (data dai gruppi funzionali) per la fase di curing e cross-linking;
- struttura con gabbie o anelli per ridurre la volatilizzazione dei frammenti in seguito alla scissione della catena principale.

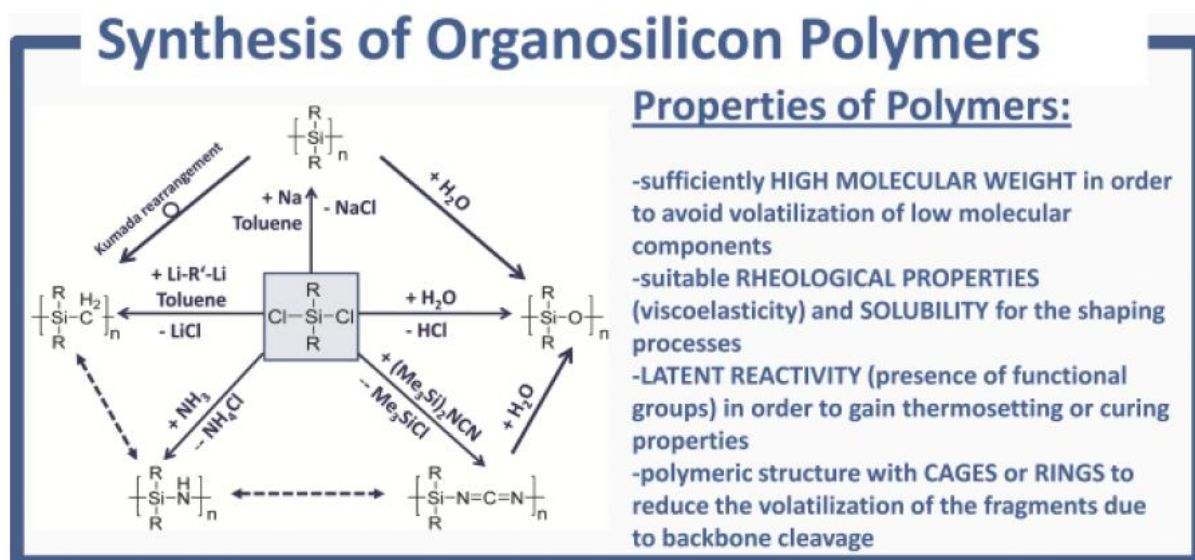


Figura 1. 3: Sintesi e proprietà desiderate nei polimeri preceramici.

1.1.1 Poliorganosilossani

I polisilossani costituiscono sicuramente la più importante classe di polimeri preceramici. Le ragioni principali del loro diffuso utilizzo sono il basso costo, la facilità di sintesi, e la loro stabilità termo-chimica che li rende versatili, facili da maneggiare e processare senza bisogno di particolari precauzioni. Vengono impiegati come sigillanti, lubrificanti, adesivi e guarnizioni. In genere sono inodori e incolori, resistenti all'acqua, agli agenti chimici, sono isolanti elettricamente e stabili ad alte temperature. Vengono ampiamente usati nell'industria aerospaziale, dei semiconduttori e della gomma; in genere sono anche non tossici, quindi trovano impiego in applicazioni biomediche e come additivi nei cibi.

Il metodo di sintesi generale utilizza clorosilani come reagenti di partenza, ai quali viene addizionata dell'acqua (vedi Figura 1. 4). Di recente sono state proposte altre strade: la policondensazione di silani lineari o la polimerizzazione per apertura di anello di silaeteri ciclici ha condotto alla sintesi di polisilossani ricchi in silicio, che combinano le proprietà dei polisilani con quelle dei polisilossani.

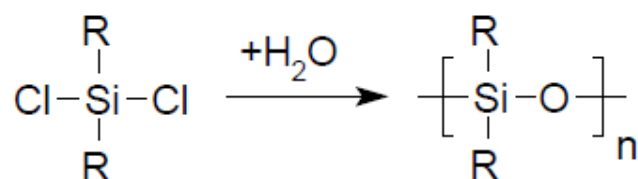


Figura 1. 4: Sintesi dei polisilossani a partire da clorosilani.

Oltre ai polimeri lineari e ciclici, un'altra sottoclasse importante è data dai polisilsesquiosani, caratterizzati dalla formula generale $-\text{[RSi-O}_{1,5}\text{]}_n-$. Questi possiedono una struttura molecolare altamente ramificata che può presentare configurazioni diverse, come mostrato in Figura 1. 5. A causa dell'elevato grado di ramificazione questi polimeri sono noti generalmente come resine siliciche o "siliconi". Di norma sono solidi a temperatura ambiente e presentano una resa ceramica molto alta.

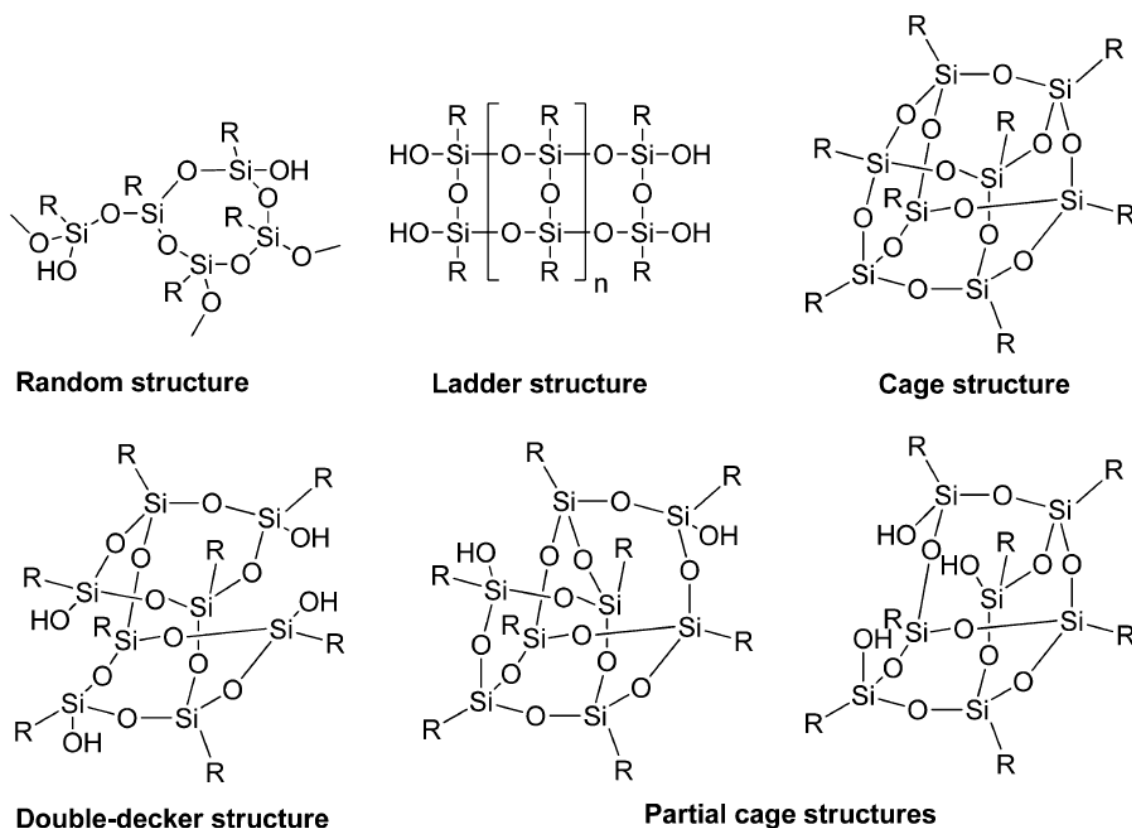


Figura 1. 5: Tipologie più comuni di polisilsesquiosani.

Per la sintesi di polisilossani reticolati o resine siliciche è possibile sfruttare il metodo sol-gel, partendo da alcossidi ibridi del tipo $\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}')_{4-x}$. Dopo gelificazione si ottiene la corrispondente resina $\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}$. R è un gruppo alchilico, allilico o arilico mentre R' è in genere CH_3 o C_2H_5 . Idrolizzando diversi alcossidi ibridi in contemporanea si riesce a controllare con precisione la stechiometria del polimero finale; inoltre si possono introdurre nella molecola elementi aggiuntivi come Al, Ti o B aggiungendo il corrispondente alcossido durante il processo. Purtroppo con il metodo sol-gel non si ha un buon controllo sulla viscosità, e questo impedisce l'utilizzo del polimero in tecnologie come estrusione o iniezione; infine durante l'essiccazione si ha un elevato ritiro volumetrico che lascia molte crepe nel campione finale.

1.1.2 Poliorganosilazani

I polisilazani possiedono una catena principale in cui si alternano atomi di silicio e azoto. Furono preparati, classificati e caratterizzati per la prima volta nel 1885, anche se il primo utilizzo industriale iniziò a partire dagli anni cinquanta del secolo scorso. Parallelamente si iniziò a studiare questa classe di polimeri come potenziali precursori per la preparazione di ceramici tramite pirolisi sia dallo stato liquido che solido e gassoso. Oggi vengono impiegati principalmente per la realizzazione di componenti e rivestimenti ceramici (SiN e SiCN), oppure come rivestimenti allo stato polimerico.

I polisilazani possiedono infatti un'eccellente resistenza alla corrosione e all'ossidazione, stabilità ai raggi UV ed elevata durezza; inoltre aderiscono fortemente a molti tipi di substrati, come metalli, compositi, grafite e vetro. Sono stati impiegati con successo su strutture metalliche in acqua marina, in applicazioni industriali come pompe o componenti di motori, serbatoi e condutture; in campo aerospaziale per compositi strutturali e radome, per isolamento elettrico, superfici resistenti all'acqua e per proteggere meccanicamente superfici ottiche o pavimenti. Si possono usare anche per realizzare lenti a contatto, membrane, pellicole fotografiche, imballaggi per cibi. Infine sono ottimi modificatori superficiali per compatibilizzare interfacce inorganiche/organiche, o leganti per fillers di varia natura chimica per la fabbricazione di monoliti.

Generalmente i polisilazani sono sintetizzati mediante amminolisi di clorosilani con ammoniaca o altre ammine primarie, come schematizzato in Figura 1. 6. In entrambi i casi vi è il problema di separare il polimero dai prodotti secondari (solidi) NH_4Cl e H_3NRCI . Si ottiene una miscela di oligomeri e polimeri a basso peso molecolare, i quali possono volatilizzare e depolimerizzare facilmente, portando a basse rese ceramiche. Per questo motivo sono stati proposti diversi metodi volti a trasformare gli oligomeri silazanici in precursori non volatili. Per aumentare l'efficienza di reticolazione è utile attaccare gruppi laterali agli atomi di silicio; è possibile collegare diversi gruppi organici anche agli atomi di azoto, utilizzando alchilammine per l'amminolisi. Sono state proposte altre strategie, ad esempio l'uso di un catalizzatore basico (KH), la reticolazione in presenza di complessi di metalli di transizione, o la modificazione di oligomeri silazanici attraverso composti contenenti urea o isocianato.

numerosi solventi organici, oppure fuse a basse temperature (normalmente $<150^{\circ}\text{C}$). Questo conduce spesso a componenti dai dettagli migliori di quelli prodotti con sistemi basati su polveri.

Tipicamente si utilizza un liquido reticolabile, o un solito fusibile e curabile, o ancora un solido infusibile ma solubile: infatti dopo la formatura il componente dev'essere in grado di mantenere la geometria impressa durante la ceramizzazione. La presenza di gruppi funzionali come Si-H o Si-OH permette la formazione di un termoindurente grazie ad un meccanismo di condensazione od addizione, che avviene spontaneamente a temperature inferiori ai 200°C . Per abbassare tale limite è possibile usare dei catalizzatori, che hanno il vantaggio aggiuntivo di evitare l'evaporazione degli oligomeri con formazione di bolle ed aumentare così la resa ceramica. Per contro i catalizzatori spesso favoriscono l'inizio della reticolazione già durante la fase di formatura, influenzando così il comportamento reologico del polimero.

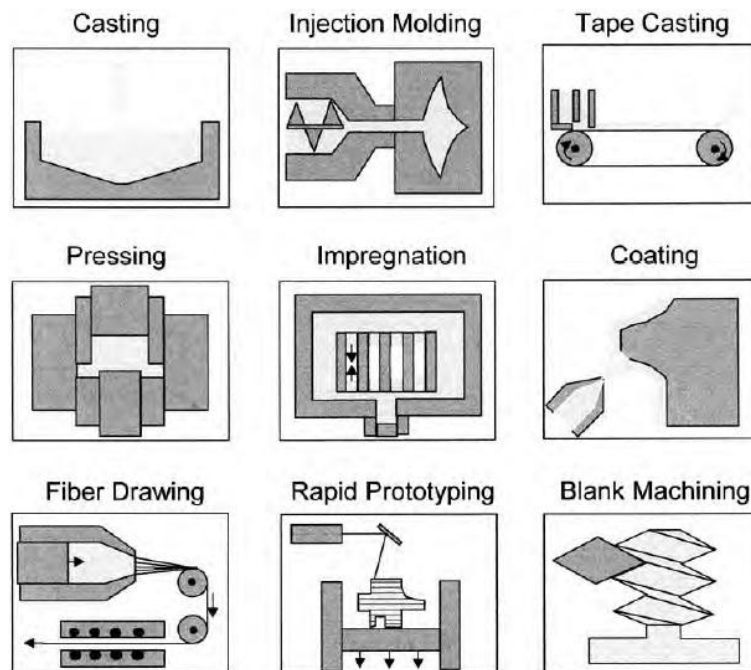


Figura 1. 7: Tecnologie di formatura per la realizzazione di PDCs.

In passato il trattamento di cura del componente veniva effettuato in aria, tuttavia in questo modo si aveva una significativa contaminazione di ossigeno nel manufatto (circa il 15% in peso) e di conseguenza una minor stabilità del materiale ceramico alle alte temperature. Si provarono quindi strade diverse, come il bombardamento con raggi γ o elettroni (in alto vuoto): si otteneva un ceramico privo di ossigeno, ma la ridotta profondità di penetrazione del fascio limitava l'applicabilità di questa tecnologia a manufatti con spessori molto sottili come fibre. Lo stesso vale per la reticolazione di precursori contenenti gruppi funzionali sensibili

alla luce. È possibile condurre il curing a temperature inferiori a 200°C in presenza di gas reattivi (ammoniaca, ossidi di azoto, idrocarburi insaturi) o anche plasmi reattivi (da ammoniaca, metano, idrogeno, azoto, acqua ecc.). Infine, per alcuni precursori, si può effettuare la reticolazione immergendo il componente formato in una soluzione fortemente alcalina.

1.2.2 Aggiunta di fillers

La conversione da polimero a ceramico avviene con rilascio di gas, accompagnato dalla formazione di cricche e porosità nel materiale, e da un ritiro volumetrico anche del 20-30%. Se le variazioni strutturali non vengono rilassate da fenomeni di flusso viscoso o diffusivi, le tensioni interne possono portare alla distruzione del componente: di conseguenza è virtualmente impossibile convertire un oggetto preceramico in un manufatto ceramico completamente densificato e privo di difetti, tranne quando le sue dimensioni stanno al di sotto di qualche centinaio di micron (fibre e rivestimenti).

L'introduzione di fillers (riempitivi) rappresenta da lungo tempo la strategia migliore per ottenere componenti massivi con bassa porosità residua. Questi possono essere di varia natura (polimerica, metallica, ceramica), dimensioni e forma (polveri micro o nanometriche, piastrine, nanotubi, nanofibre, fibre lunghe e corte). I fillers vengono aggiunti al polimero preceramico prima della formatura; possono essere attivi o passivi.

I fillers passivi sono inerti, quindi non reagiscono in alcuna fase del trattamento con il polimero preceramico, il suo residuo ceramico o l'atmosfera circostante. Esempi tipici sono polveri di SiC e di Si₃N₄, utilizzate allo scopo di ridurre il ritiro volumetrico durante la ceramizzazione ed eliminare macrodifetti come cricche o pori di dimensioni elevate, provvedendo a generare una via di uscita per il gas generato durante la pirolisi. Inoltre, se si utilizza un silazano miscelato con polveri di nitrato di silicio si ottiene, dopo un trattamento di hot pressing ad alta temperatura, un micro/nanocomposito con particelle di SiC sia inter che intragranulari. Le polveri ceramiche aggiunte possono anche costituire la frazione volumetrica preponderante: in tal caso il polimero preceramico funge da legante attivo che permette una miglior densificazione rispetto ai leganti polimerici tradizionali. In alcuni casi la presenza di un PDC come fase intergranulare porta al miglioramento di alcune proprietà, come la resistenza al creep ad alte temperature, la resistenza alla corrosione e alcune proprietà meccaniche, grazie alla ridotta crescita della grana cristallina durante la sinterizzazione. Fillers funzionali come MoSi₂ o FeSi possono essere aggiunti per modificare alcune proprietà,

come la conducibilità elettrica o le caratteristiche magnetiche; altri servono ad aggiustare il coefficiente di espansione termica del componente ceramico.

Fillers metallici o intermetallici vengono detti “attivi”, in quanto reagiscono con i gas prodotti durante la conversione del polimero, l’atmosfera e /o il residuo ceramico per generare carburi, nitruri, ossidi o siliciuri. Negli anni si è lavorato molto per realizzare componenti *near net-shape* mediante questa tecnica, poiché i fillers metallici espandono (fino al 50 % in volume) nella formazione di composti ceramici, abbassando quindi il ritiro complessivo. È possibile produrre manufatti di grandi dimensioni con forme complesse lavorando a basse temperature (<1500°C), con proprietà che dipendono largamente dalla quantità e dal tipo di fillers, e dal loro grado di reazione.

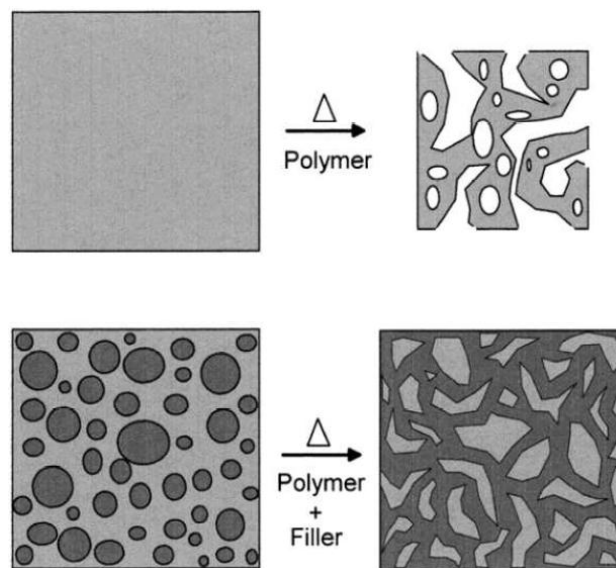


Figura 1. 8: Riduzione del ritiro volumetrico in un PDC massivo grazie all'aggiunta di un filler passivo.

I fillers costituiti da ossidi possono esibire comportamento attivo o passivo, a seconda dell’atmosfera utilizzata nel trattamento, dalla temperatura raggiunta e dalla dimensione delle particelle stesse. In atmosfera inerte si assiste normalmente alla formazione di particelle metalliche, siliciuri, carburi o nitruri, poiché si verifica una riduzione con il carbonio presente all’interno del polimero preceramico. Quando il trattamento viene effettuato in aria si osserva la formazione di ossidi: miscelando γ -allumina nanometrica con un polisilossano è possibile ottenere mullite pura già a 1350°C, con grani cristallini di circa 300 nm. Questo approccio consente di produrre anche altri sistemi ceramici come i SiAlONs, wollastonite e cordierite, garantendo un eccellente controllo sulla microstruttura finale del componente. Processare il precursore allo stato fuso o in soluzione aiuta a migliorare la dispersione dei fillers (ad esempio nanofibre o nanotubi di carbonio) nella matrice ceramica.

Si possono aggiungere anche fillers polimerici: questi sono “sacrificiali”, in quanto decompongono completamente durante la pirolisi e lasciano dei pori il cui numero e dimensione dipendono dal tipo di polimero stesso.

1.2.3 Conversione da polimero a ceramico

Questa fase è la più importante nella lavorazione dei polimeri preceramici. Il meccanismo di pirolisi è generalmente complesso: si hanno riarrangiamenti strutturali e reazioni radicaliche che portano alla rottura di legami (come Si-H, Si-C e C-H), il rilascio di gruppi funzionali (ad esempio CH_4 , C_6H_6 , CH_3NH_2) e la formazione di un reticolo inorganico.

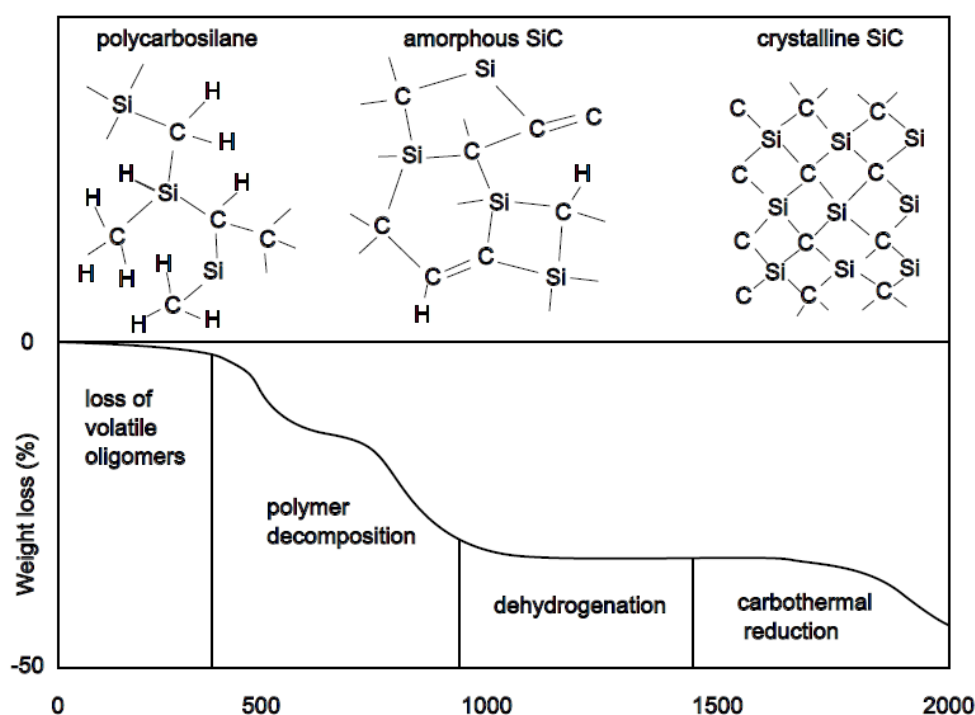


Figura 1. 9: Trasformazioni strutturali tipiche nella decomposizione termica di polimeri preceramici.

La resa ceramica di un polimero è un parametro fondamentale da considerare quando si lavora con PDCs: è definita come il rapporto tra la massa del polimero di partenza e quella del residuo ceramico dopo pirolisi. La trasformazione organico-inorganico termina a 800-1000°C ed è associata ad una perdita in peso del 10-30%. Naturalmente la natura del precursore è fondamentale nel determinare la resa ceramica: polimeri a basso peso molecolare e oligomeri la abbassano drasticamente a causa della volatilizzazione. Ecco che la fase di reticolazione assume un'importanza doppia, in quanto porta ad un compatto infusibile e riduce quindi la perdita di peso. Le tipiche rese ceramiche si collocano nell'intervallo 70-90%, ma è possibile raggiungere valori maggiori lavorando in atmosfere reattive.

Durante la pirolisi si osserva un aumento della densità del materiale, che passa dalla fase polimerica (con densità vicina ad 1 g/cm³) al ceramico finale (in genere con densità di 2-3 g/cm³). Come anticipato, il rilascio di gas con ritiro volumetrico e sviluppo di cricche può causare la rottura del componente.

Al termine della conversione i ceramici ottenuti mostrano una struttura amorfa, tipica dei PDCs e costituita da un miscuglio di legami covalenti (soprattutto Si-C, Si-O, Si-N e C-C). Salendo con la temperatura (1000-1800°C) si verificano ulteriori riarrangiamenti, che generano una separazione di fase e la cristallizzazione di fasi diverse, la cui natura dipende dai precursori utilizzati. Nel caso di elevate temperature o lunghi tempi di mantenimento si può raggiungere un equilibrio tra le fasi cristalline. Solitamente la devettrificazione è indesiderata, poiché è spesso accompagnata da una degradazione delle proprietà dei PDCs.

1.2.4 Composizione e microstruttura del ceramico finale

La composizione chimica del ceramico dopo la pirolisi dipende fortemente dalla chimica del precursore polimerico, ma anche da altri fattori come le condizioni di trattamento (atmosfera, temperatura e pressione) e l'eventuale aggiunta di additivi o modificatori (ad esempio alcossidi metallici o fillers attivi).

A seconda del tipo di catena principale e dei gruppi funzionali presenti si possono ottenere diversi sistemi ceramici. La Figura 1. 10 illustra i prodotti dei più comuni polimeri a base silicio, con formula generale $-\text{[SiR}^1\text{R}^2\text{-X]}_n-$: da una pirolisi in atmosfera inerte si ottengono composti amorfi del tipo Si_xC_y , $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ e $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$. Il contenuto di carbonio rispetto al silicio può essere controllato modificando i sostituenti organici R^1 e R^2 .

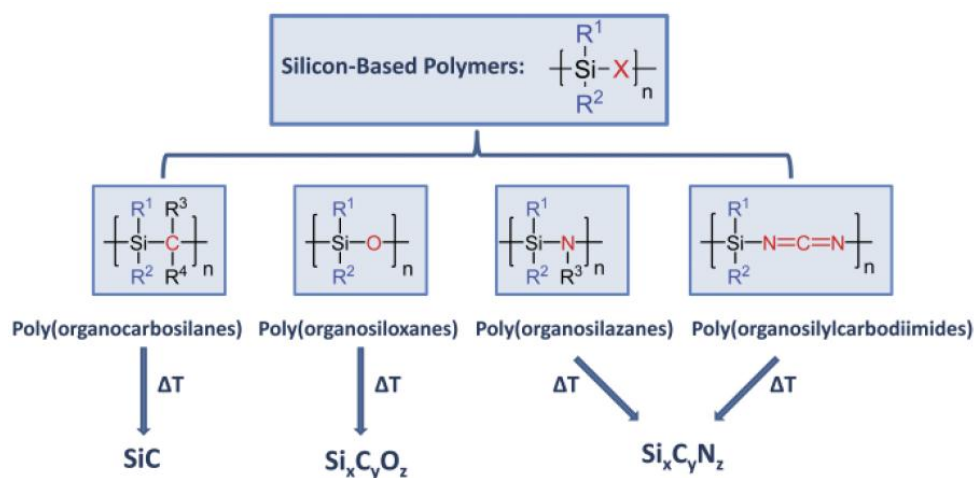


Figura 1. 10: Influenza della composizione del precursore sulla composizione del ceramico finale.

In generale, una pirolisi condotta in atmosfera ossidante porta alla formazione di una matrice amorfa di silice, indipendentemente dalla chimica dei precursori: questo perché tutto il carbonio è perso nelle reazioni di ossidazione, e si ha la rottura dei legami Si-C e Si-N (meno stabili di Si-O) con un ulteriore ingresso di ossigeno. Dato che la sintesi di carbosilani e silazani è più costosa rispetto a quella dei polisilossani, generalmente solo questi ultimi vengono trattati in aria.

Le atmosfere non ossidanti sono preferite in quanto conducono alle caratteristiche finali più interessanti. Il mantenimento di una struttura amorfa formata da un miscuglio di legami covalenti (Si-O, Si-N e Si-C) rappresenta infatti la chiave per proprietà come alta stabilità termica (fino a 2000°C), resistenza a creep, corrosione e ossidazione. L'Ar non influenza la composizione del prodotto finale, mentre un'atmosfera di azoto o ammoniacca può interagire con il materiale.

Infine, l'introduzione di fillers di varia natura e forma può cambiare radicalmente la composizione globale del prodotto ceramico: può trattarsi di un semplice composito PDC/filler o (solo nel caso di fillers reattivi) una combinazione completamente nuova di fasi amorphe e/o cristalline, in genere irraggiungibili usando un polimero preceramico puro.

La microstruttura dei PDCs è fortemente influenzata dalle loro caratteristiche chimiche e dalle condizioni di processo. Semplificando l'argomento, esistono tre distinte microstrutture possibili.

A basse temperature (600-800°C), appena terminata la decomposizione della fase polimerica, la microstruttura è completamente omogenea e amorfa: si tratta di un miscuglio di diversi legami covalenti, che dipendono direttamente dalla struttura molecolare del polimero reticolato, escluse le frazioni organiche (rimane comunque la maggior parte dell'idrogeno). In questa fase il carbonio in eccesso, cioè non collegato agli atomi di silicio, rimane sotto forma di agglomerati. La decomposizione con sviluppo di prodotti gassosi ha lasciato un residuo ceramico caratterizzato da una rete di porosità aperta.

Incrementando la temperatura inizia il processo di devettrificazione: la struttura amorfa viene progressivamente persa, mentre la redistribuzione dei legami chimici genera una separazione di fase, con la nascita di nanodomini cristallini. I meccanismi di flusso viscoso iniziano a diventare significativi, riducendo la porosità. Nello stesso tempo gli agglomerati di carbonio si organizzano in un network "quasi-grafitico".

Infine, ad elevate temperature, l'estensiva separazione di fase genera cristalli di SiC, Si₃N₄, SiO₂, ecc., che si accrescono se si aumenta la temperatura o il tempo di mantenimento. La maggiore o minore stabilità della fase covalente amorfa è legata al tipo di atomi presenti.

2. Fosfori

2.1 Il fenomeno della luminescenza

Nella definizione più generale il termine *fosforo* indica una sostanza in grado di esibire il fenomeno della luminescenza, cioè di emettere radiazione luminosa senza essere riscaldato. Questa emissione può derivare da reazioni chimiche, passaggio di energia elettrica, movimenti a livello subatomico o tensioni in un cristallo. In particolare, il fenomeno ricercato durante questa esperienza (e al quale verrà riferito il termine fosforo) è la fotoluminescenza (PL): dal punto di vista quantistico, si tratta di un processo nel quale una sostanza assorbe un fotone promuovendo un elettrone ad un livello energetico superiore; in seguito questo ritorna allo stato di partenza, emettendo l'energia in eccesso sotto forma di un nuovo fotone. Salvo poche eccezioni l'energia di eccitazione (quindi la frequenza associata) è sempre maggiore rispetto a quella emessa, si parla quindi di *red shifting* o *Stokes shift*. Il periodo di tempo che intercorre tra assorbimento ed emissione è di norma molto breve (~10 ns), tuttavia in rari casi esso può durare minuti o anche ore.

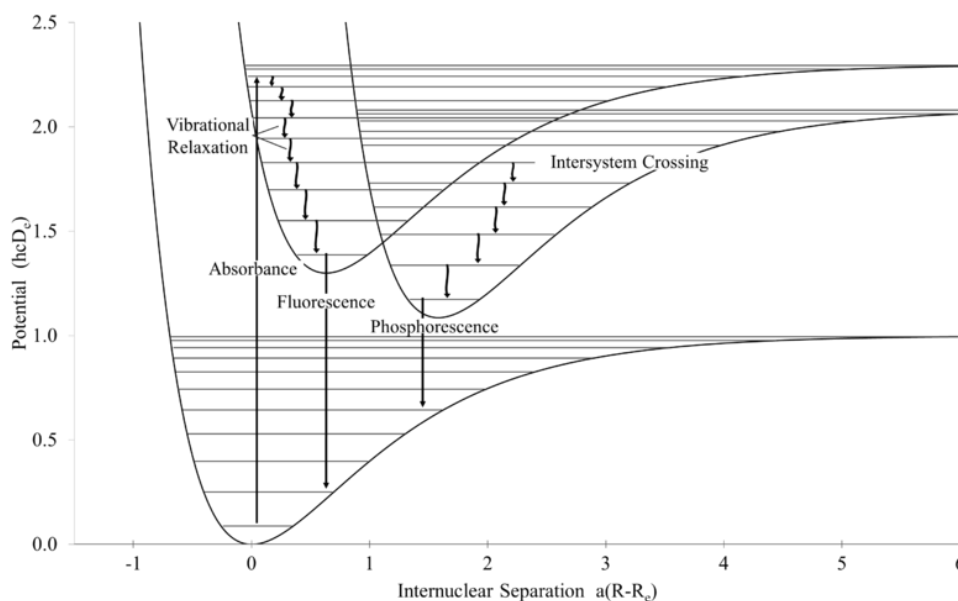


Figura 2. 1: Fluorescenza e fosforescenza.

Secondo il principio di esclusione di Pauli, due elettroni allo stesso livello energetico devono avere spin opposti. Un singoletto è uno stato elettronico molecolare nel quale gli spin degli elettroni sono appaiati secondo il suddetto principio. Quando uno degli elettroni viene eccitato ad un livello superiore si possono verificare due casi: di norma lo spin dell'elettrone eccitato rimane accoppiato con quello dell'elettrone a energia inferiore (stato di singoletto), in questo

caso il ritorno allo stato di partenza è detto fluorescenza. Può accadere che gli spin si disaccoppino (ovvero diventino paralleli), tuttavia ciò è meno probabile perché coinvolge una transizione “proibita” e non radiativa, detta incrocio intersistema. Questo fenomeno si verifica più comunemente quando i livelli energetici dei due stati eccitati (singoletto e tripletto) si sovrappongono ed è favorito dall'accoppiamento spin-orbita, particolarmente significativo in molecole che presentano atomi pesanti. Il ritorno dallo stato di tripletto eccitato a quello di singoletto a minor energia è un altro incrocio intersistema, noto come fosforescenza: questo è accompagnato da un'emissione luminosa, ed essendo cineticamente sfavorito richiede un tempo che varia da 10^{-8} a 10^{-3} secondi. Ironicamente, il fosforo bianco (P_4) che dà il nome a questo fenomeno, non esibisce fotoluminescenza bensì chemiluminescenza.

I materiali fosforescenti trovano applicazioni negli schermi dei radar e in oggetti decorativi che si illuminano al buio, mentre i materiali fluorescenti vengono comunemente impiegati nei tubi a raggi catodici (in fase di abbandono), negli schermi a cristalli liquidi, in sensori e LEDs.

2.1.1 La teoria del campo cristallino

Nei fosfori inorganici solo una piccola frazione di atomi, detti centri di emissione, contribuisce all'emissione luminosa: vengono create delle disomogeneità nella struttura cristallina attraverso l'aggiunta di piccole quantità di droganti (metalli di transizione o terre rare), detti anche attivatori. In casi particolari sono le dislocazioni o i difetti reticolari a fare da attivatori. La lunghezza d'onda di emissione dipende dall'atomo di drogante, ma anche dalla struttura cristallina che lo ospita: infatti gli elettroni di valenza, responsabili della fotoluminescenza, vengono influenzati dal campo elettrico (non sferico) esercitato dagli ioni circostanti, noto come *crystal field*.

La teoria del campo cristallino (CFT) descrive la rottura delle degenerazioni negli orbitali d ed f a causa del campo elettrostatico prodotto da una distribuzione di carica circostante. Prendiamo come esempio lo ione di un metallo di transizione allo stato libero: i 5 orbitali 3d possiedono la stessa energia, sono cioè degeneri. La situazione non cambia se lo ione viene inserito in un campo elettrostatico totalmente simmetrico, anche se aumenta l'energia. Quando però questo ione viene circondato da un gruppo di ligandi (anioni, considerati puntuali) le distanze tra gli elettroni del ligando e quelli dello ione non sono tutte uguali, a causa delle diverse funzioni angolari che caratterizzano gli orbitali d. La repulsione

elettrostatica fa sì che gli elettroni d più vicini al ligando abbiano un'energia maggiore: la conseguenza è una separazione dei livelli energetici.

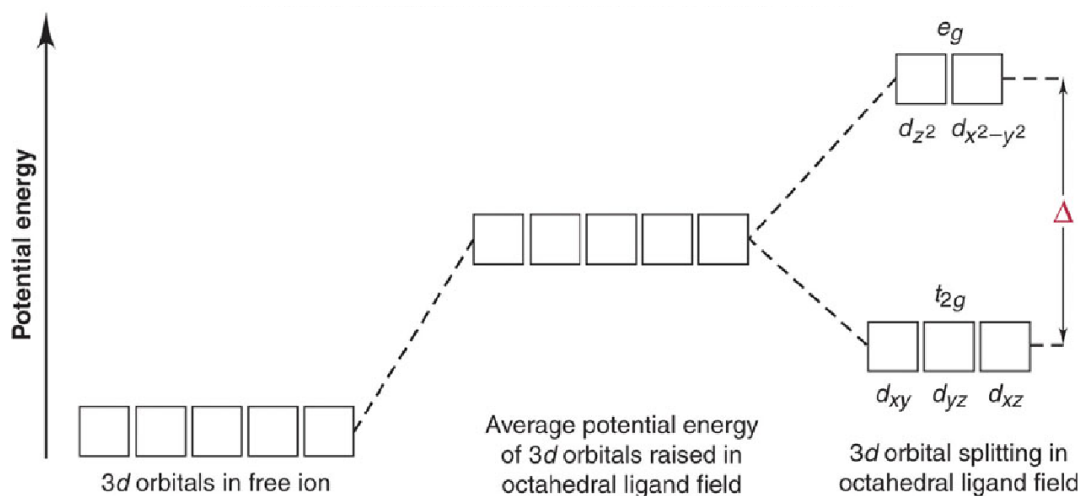


Figura 2. 2: Splitting degli orbitali d in simmetria ottaedrica.

Il tipo di complesso più comune è quello ottaedrico: in questa configurazione vi sono 6 ligandi attorno allo ione metallico e gli orbitali d si separano in due gruppi. Come mostrato in figura, gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} possiedono un'energia minore rispetto agli orbitali d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$: la differenza indicata con Δ è detta parametro di splitting e rappresenta la forza del campo del cristallo. Semplificando la trattazione, si può dire che il tipo di splitting dipende da:

- la natura dello ione metallico;
- lo stato di ossidazione dello stesso (uno stato di ossidazione più alto porta ad uno splitting maggiore poiché gli anioni si avvicinano);
- la disposizione spaziale dei ligandi attorno allo ione metallico;
- la loro natura (maggiore è la carica dei ligandi, più lo splitting aumenta).

Nel caso di un singolo elettrone d (o lacuna) è sufficiente considerare il campo elettrico legato all'ambiente cristallino: vi è un'unica transizione possibile nel caso di configurazioni d^1 e d^9 per complessi ottaedrici e tetraedrici, quindi un'unica banda di assorbimento. Quando gli elettroni sono 2 (o più) bisogna tenere in considerazione che questi tendono a respingersi l'un l'altro. Gli elettroni possono posizionarsi in modi diversi nei 5 orbitali d, inoltre possono assumere spin paralleli o antiparalleli (stati di tripletto o singoletto). Di conseguenza, a causa della repulsione elettronica, il numero di configurazioni possibili aumenta. Ad esempio, uno ione d^2 (o d^8) in coordinazione ottaedrica o tetraedrica presenta quattro livelli (considerando solo gli stati di tripletto), quindi tre possibili transizioni dal livello più basso.

Un altro fenomeno da tenere in considerazione è l'effetto *nefelauetico* (in greco “espansione delle nuvole”): esso esprime il fatto che le repulsioni tra due elettroni d in un complesso sono più deboli rispetto alle repulsioni nel corrispondente ione libero. Ciò significa che la distanza media tra gli elettroni d (quindi la dimensione dell'orbitale) all'interno di un complesso è maggiore. L'entità dell'effetto nefelauetico dipende dal tipo di catione metallico, dal suo stato di ossidazione e dai ligandi che lo circondano (in particolare la loro polarizzabilità). L'espansione della nuvola elettronica può essere dovuta ad uno o entrambi questi fattori:

- la carica positiva efficace sul metallo viene ridotta a seguito di un aumento della carica negativa sui ligandi;
- viene formato un orbitale molecolare dalla sovrapposizione di orbitali d con orbitali dei ligandi per dare un legame covalente.

Gli orbitali f hanno una maggior ampiezza angolare rispetto agli orbitali d, dunque la densità elettronica locale è bassa e gli elettroni f hanno una scarsa capacità autoschermante. Inoltre gli orbitali f sono molto compatti radialmente, quindi vengono schermati dalle shells inferiori (5s, 5p) e interagiscono poco con gli orbitali di legame e le vibrazioni molecolari. La conseguenza pratica di tutto questo è data da bande spettrali molto strette, con energie ben definite e scarsamente influenzate dal cristallo ospite. L'effetto nefelauetico per gli ioni di terre rare è collegato al cosiddetto *centroid shift*, cioè allo spostamento del valor medio di energia degli orbitali 5d rispetto all'energia nello ione libero: di conseguenza si ha una riduzione dell'energia richiesta per una transizione $4f \rightarrow 5d$.

2.21 LEDs a luce bianca

Oggi i materiali luminescenti stanno alla base di tutti i displays per svariate applicazioni, ma vengono impiegati anche per dispositivi di illuminazione, per intensificatori e scintillatori a raggi X. Negli anni sono state effettuate numerose ricerche per la sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali fluorescenti: complessivamente esistono decine di migliaia di fosfori, ma fattori come efficienza, colore di emissione, tempo di decadimento, effetto *quenching*, stabilità chimica e fisica, riproducibilità, disponibilità di materie prime, aspetti ambientali e costo hanno ridotto drasticamente il numero di materiali utili a circa 50.

I LEDs a semiconduttore rappresentano un metodo di illuminazione (detto “a stato solido”) alternativo alle tradizionali lampade a incandescenza o fluorescenza: queste sono basate rispettivamente sull'emissione per riscaldamento e per scarica di un gas, fenomeni associati a notevoli perdite energetiche. Nel diodo a semiconduttore l'emissione spontanea deriva dalla

ricombinazione di elettroni e lacune in eccesso, create attraverso l'applicazione di una corrente esterna con perdita energetica molto bassa.

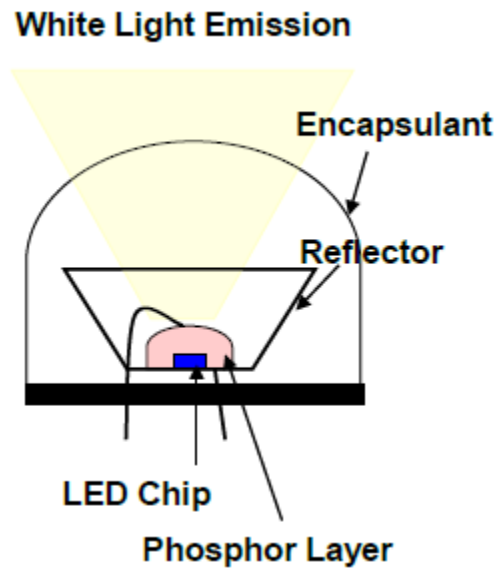


Figura 2. 3: Schema di un LED a luce bianca.

Le sorgenti a LED presentano tempi di vita superiori, maggiore efficienza luminosa e affidabilità, il che si traduce in consumi elettrici ridotti. Queste sono convenienti anche sotto l'aspetto ambientale e di ingombro. Inoltre le lampade tradizionali hanno ormai raggiunto il loro limite fisico di efficienza, mentre i LEDs possono essere migliorati di molto, ad esempio riducendo il fenomeno di ricombinazione (non radiativa) elettrone-lacuna nelle giunzioni p-n. Infine il costo della luce bianca prodotta con LEDs è in continuo calo, rendendola sempre più competitiva per il futuro.

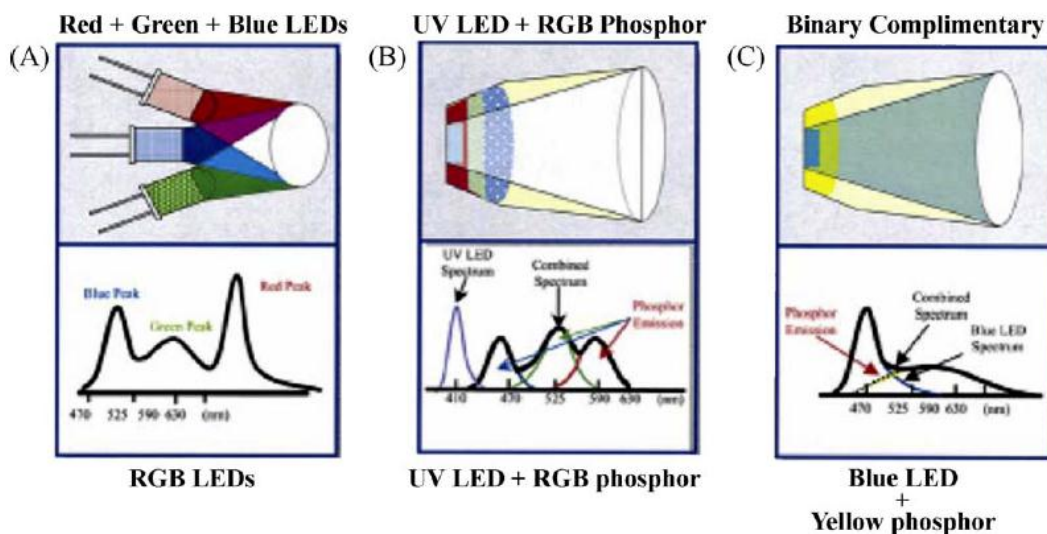


Figura 2. 4: Tre metodi per generare luce bianca mediante LEDs.

In generale esistono tre approcci diversi per generare luce bianca con LEDs (Figura 2. 4):

- A. si usano 3 LEDs monocromatici di colore rosso, verde e blu (RGB LEDs);
- B. si combina un LED ultravioletto con fosfori rossi, verdi e blu;
- C. si usa un LED blu per eccitare un fosforo giallo (oppure verde e rosso) incorporato nella capsula epossidica.

Nel primo caso ciascuno dei tre LEDs richiede una precisa corrente di lavoro, rendendo la fabbricazione complicata. La Tabella 2. 1 riassume i vantaggi e gli svantaggi delle tecniche 2 e 3, riassunte nella sigla “pc-wLEDs” che sta per *phosphor-converted white light-emitting diodes*.

Tipologia di LED	Vantaggi	Svantaggi
Blue-LED + fosforo giallo	Basso costo, facilità di fabbricazione	Efficienza relativamente bassa, basso CRI, bassa stabilità cromatica a correnti diverse
UV-LED + fosforo RGB	Alta efficienza, alto CRI, alta stabilità cromatica a correnti diverse, colore regolabile	Difficile miscelazione dei diversi fosfori, mancanza di fosfori rossi con buona efficienza

Tabella 2. 1: Comparazione tra LED a luce bianca.

2.3 Caratteristiche dei fosfori

Gli obiettivi da raggiungere nell’illuminazione a stato solido sono un’elevata efficienza luminosa, un’alta stabilità cromatica, ottime proprietà di resa cromatica e un prezzo competitivo rispetto alle lampade a fluorescenza: tutti questi fattori dipendono in modo critico dalle proprietà del fosforo utilizzato. Innanzitutto servono dei materiali con elevato assorbimento nel vicino UV (in particolare 360-410 nm) o nel blu (420-480 nm), mentre i primi fosfori venivano sviluppati per lampade a scarica di mercurio (254 nm). Come anticipato, gli attivatori più diffusi sono i metalli di transizione e le terre rare (lantanidi): le transizioni $4f \rightarrow 4f$ di questi ultimi in particolare generano linee ben definite con un’elevata efficienza di emissione. Oltre al corretto assorbimento, altre proprietà desiderate nei fosfori sono:

- elevata efficienza di conversione;
- alta stabilità contro agenti chimici, ossigeno, anidride carbonica e umidità;

- adeguata stabilità termica;
- particelle piccole ed uniformi (5-20 μm);
- colore di emissione appropriato.

Il parametro termico è piuttosto importante, in quanto la dissipazione di calore dallo strato attivo del chip LED (sottoposto ad alte densità di corrente) può provocare il *quenching* termico del fosforo: l'energia vibrazionale, che aumenta con la temperatura, va a favorire transizioni non radiative, con perdita di potenza ottica e variazioni della cromaticità.

Molti fosfori tendono a perdere gradualmente efficienza: si può verificare l'ossidazione del drogante, la degradazione del reticolo cristallino, la diffusione degli attivatori attraverso il materiale, o reazioni chimiche superficiali che creano strati assorbenti.

Attualmente il fosforo più diffuso per LEDs bianchi monocromatici è il granato di ittrio e alluminio drogato con cerio (YAG:Ce³⁺), che emette nel giallo. Tuttavia la maggior parte dei fosfori commerciali basati su ossidi ha un basso assorbimento nello spettro visibile, rendendo spesso impossibile l'accoppiamento con LEDs blu come InGaN. D'altro canto, i fosfori a base di solfuri sono termicamente instabili e molto sensibili all'umidità: la loro luminescenza degrada in modo significativo in atmosfera ambiente senza un adeguato rivestimento protettivo. Per risolvere questi problemi e sviluppare fosfori ad alte prestazioni risulta essenziale modificare i materiali esistenti o esplorare nuove fasi ospiti.

2.3.1 Fosfori nitruri e ossinitruri

La luminescenza in nitruri del terzo e quinto gruppo (drogati con terre rare) come AlN, GaN, InGaN e AlInGaN è stata ampiamente studiata per l'applicazione in dispositivi opto e microelettronici. Tuttavia, solo di recente ha preso piede lo sviluppo di fosfori ossinitruri e nitruri a base silicio: questi mostrano proprietà di luminescenza incoraggianti (eccitabilità con luce blu, alta efficienza di conversione ed emissione policromatica), bassa sensibilità alla temperatura e agli agenti chimici.

I fosfori nitruri e ossinitruri presentano tuttavia alcuni inconvenienti, che hanno ostacolato la ricerca soprattutto nei primi tempi. Si tratta principalmente di:

- condizioni di sintesi critiche (alte temperature, pressione di N₂ elevata, polveri di partenza sensibili alla presenza di aria);
- mancanza di metodi di sintesi standardizzati;
- scarse conoscenze sulla loro struttura cristallina, dovute a problemi nel controllo della crescita cristallina.

Si tratta di composti covalenti, con comportamento da isolante o semiconduttore e caratterizzati da ampi band gaps. Essendo l'anione N^{3-} meno elettronegativo di O^{2-} si verifica un forte effetto nefelauxetico, che abbassa il centro di gravità dello stato 5d degli attivatori (ad esempio Eu^{2+} e Ce^{3+}) ad energie inferiori; inoltre la maggior carica negativa dei ligandi aumenta lo splitting del campo cristallino. Tutto questo risulta in maggiori lunghezze d'onda di eccitazione/emissione e una bassa sensibilità alla temperatura (cioè alle vibrazioni reticolari), difficilmente ottenibili nei fosfori convenzionali.

Nitruri a base Si di tipo ternario o quaternario possiedono strutture cristalline rigide, che presentano siti adatti all'ingresso di droganti. La struttura è in genere costituita da una rete molto densa di tetraedri di SiX_4 ($X = O, N$) collegati tra loro attraverso i vertici. Il grado di collegamento viene stimato attraverso il rapporto tra gli atomi di silicio e gli atomi pontanti X: questo vale al massimo 0,5 nei silicati (SiO_2), mentre negli ossinitruri può arrivare a 0,75. L'elevato impaccamento e l'alta stabilità del legame chimico si traducono in un'ottima stabilità chimica e termica di questi materiali. Per finire, un reticolo rigido e compatto comporta un basso Stokes shift, in altre parole il massimo della banda di assorbimento è molto vicino (in lunghezza d'onda) al massimo della banda di emissione. Questo comporta una resa quantica particolarmente alta.

3. Sistemi ceramici studiati

3.1 Meliliti

Il termine melilite non fa riferimento ad un composto ben preciso, bensì ad un ampio gruppo di minerali, dati da soluzioni solide tra i termini puri gehlenite e akermanite. Il nome deriva dalle parole greche *meli* (miele) e *lithos* (roccia), a causa del colore giallastro dei primi minerali rinvenuti. Una formula chimica generale, valida per le comuni meliliti è $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})[(Al,Si)SiO_7]$. Si tratta di minerali piuttosto rari, presenti in rocce metamorfiche e ignee. Sono stati trovati anche nelle inclusioni all'interno di meteoriti condritici.

Il gruppo delle meliliti appartiene ai sorosilicati, cioè ai silicati la cui unità fondamentale è del tipo $(Si_2O_7)^{6-}$: questa unità è costituita da due tetraedri SiO_4^{4-} che condividono un vertice. La formula strutturale è $A_2B(T_2O_7)$: il catione T (che si trova appunto in coordinazione tetraedrica) può essere Si^{4+} , ma anche Al^{3+} o B^{3+} . Come spiegato, due gruppi TO_4 sono fusi a formare le unità $[T_2O_7]^{6-}$: queste sono poi collegate tra loro dai cationi B^{2+} , anch'essi in coordinazione tetraedrica, generando una struttura planare. Infine i diversi strati sono mantenuti assieme dai cationi A, che occupano siti ottaedrici noti come *Thomson cubes*: generalmente si tratta di grossi cationi di metalli alcalino-terrosi, come Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} .

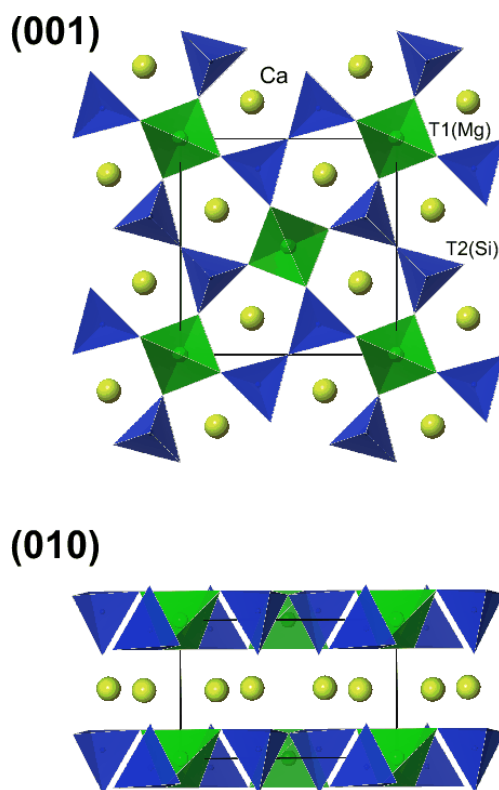


Figura 3. 1: Rappresentazione schematica di una melilite.

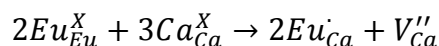
Questa particolare struttura comporta un facile sfaldamento nelle direzioni parallele ai piani (010), che è invece ostacolato nelle direzioni perpendicolari (001).

Come anticipato, gli end-members fondamentali di questo gruppo sono l'akermanite $[\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7]$ e la gehlenite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7]$. Tuttavia si trovano comunemente meliliti ricche in ferro (Fe^{2+} , nei siti B) e sodio (Na^+ , nei siti A). In effetti la struttura $\text{A}_2\text{B}(\text{T}_2\text{O}_7)$ non impone vincoli troppo stretti sulla carica dei cationi: ad esempio è possibile sostituire i cationi Ca^{2+} nei siti A con cationi monovalenti (sodio e potassio) senza alterare la struttura, a patto di garantire l'elettroneutralità locale e macroscopica. Per bilanciare la mancanza di una carica positiva è sufficiente sostituire un catione bivalente in un sito B con un catione Al^{3+} .

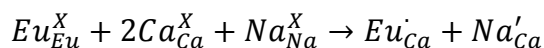
Le meliliti costituiscono delle fasi ospiti molto interessanti per cationi di terre rare: questi infatti hanno dimensioni simili a quelle dei cationi alcalino-terrosi, dunque possono diffondere facilmente in direzione parallela ai piani (010) e sostituirli nei siti A. In genere lo stato di ossidazione per gli ioni di terre rare è +3, ne deriverebbe quindi un eccesso di carica positiva. Anche in questo caso si può ripristinare l'elettroneutralità, stavolta aumentando il rapporto $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ nei siti T.

Un esempio importante è costituito dalla gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) drogata con terre rare: Nd^{3+} e Er^{3+} presentano bande di assorbimento ampie, che permettono di realizzare materiali laser eccitabili con altri laser. Inoltre si è osservato che il drogaggio con Eu^{2+} , Ce^{3+} e Mn^{2+} conferisce proprietà di fosforescenza a lungo termine. Tuttavia solo di recente gli studi si sono concentrati sulla realizzazione di fosfori per la produzione di pc-wLEDs, e in particolare sull'ottenimento di una luminescenza nel rosso con alta efficienza.

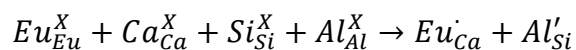
Zhang e colleghi hanno studiato l'intensità di fotoluminescenza di gehleniti drogate con Eu^{3+} : infatti la transizione ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ di questo ione presenta un forte assorbimento a circa 394 nm, ideale per l'accoppiamento con un chip InGaN che emette nel vicino UV. La sostituzione parziale di ioni Ca^{2+} da parte di Eu^{3+} e Na^+ (e Al^{3+} al posto di Si^{4+}) mantiene inalterata la struttura cristallina di partenza. Secondo il principio dell'equilibrio di carica, introducendo uno ione europio in $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ si crea una vacanza di calcio (simbolo V):



In generale una vacanza di questo tipo è deleteria per l'intensità di luminescenza degli ioni Eu^{3+} , poiché il trasferimento energetico verso la vacanza stessa è una transizione non radiativa. Per rimediare a questo inconveniente si può sfruttare un co-drogaggio con Na^+ :



oppure, come anticipato, sostituire parzialmente Si^{4+} con Al^{3+} :



Si pensa che il secondo approccio sia più conveniente, in quanto la distanza Ca-Al (sito A – sito B) nella gehlenite è inferiore alla distanza Ca-Ca (sito A – sito A): l'efficacia di compensazione infatti aumenta al diminuire della distanza del compensatore dallo ione luminescente.

Esiste una concentrazione ottimale di specie drogante per ogni fase ospite: quando i cationi responsabili della luminescenza sono troppo pochi l'effetto è debole perché l'energia immagazzinata dagli stessi è limitata; viceversa, incrementando la loro concentrazione si aumenta l'intensità della luminescenza. Nello stesso tempo però diminuisce la distanza relativa tra i cationi: quando questi sono abbastanza vicini (una ventina di Å) iniziano ad interagire tra loro e l'energia assorbita nelle transizioni elettroniche viene restituita senza alcuna emissione di luce. In genere la concentrazione ottimale di specie drogante è molto piccola: Zhang ha osservato che nel caso di $Ca_2Al_2SiO_7:Eu^{3+}$ questa vale circa il 7% molare, riferita cioè alle moli di Ca^{2+} (ovvero $CaCO_3$) presenti nei reagenti di partenza.

3.2 Silicati di ittrio e Y-SiONs

Il monosilicato di ittrio (Y-MS, con formula $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ o Y_2SiO_5) è caratterizzato da due diverse forme allotropiche, dette X_1 e X_2 : la seconda è stabile ad alte temperature (sopra i 1150°C circa), il passaggio avviene attraverso una trasformazione dislocativa, molto rapida. Il sistema cristallino è monoclinico; questo silicato appartiene agli ortosilicati, in esso cioè i tetraedri caratteristici SiO_4^{4-} si mantengono separati l'uno dall'altro. Sia nella fase X_1 che nella fase X_2 vi sono due tipi di siti per i cationi Y^{3+} : nella prima i numeri di coordinazione con gli anioni ossigeno valgono 7 e 9, mentre nella seconda sono 6 e 7.

Il disilicato (Y-DS, con formula $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$) presenta un diagramma di fase piuttosto complesso, con 4 diverse forme allotropiche denominate α , β , γ e δ . Come si può vedere in Figura 3. 2 ogni forma è stabile in un certo intervallo di temperature, tuttavia è possibile portarle tutte a temperatura ambiente grazie alla cinetica di trasformazione estremamente lenta. La forma α ha struttura triclina, β e γ monoclina, δ ortorombica. Il disilicato appartiene al gruppo dei sorosilicati: le unità fondamentali sono del tipo $Si_2O_7^{6-}$ e sono collegate tra loro da gruppi YO_6 .

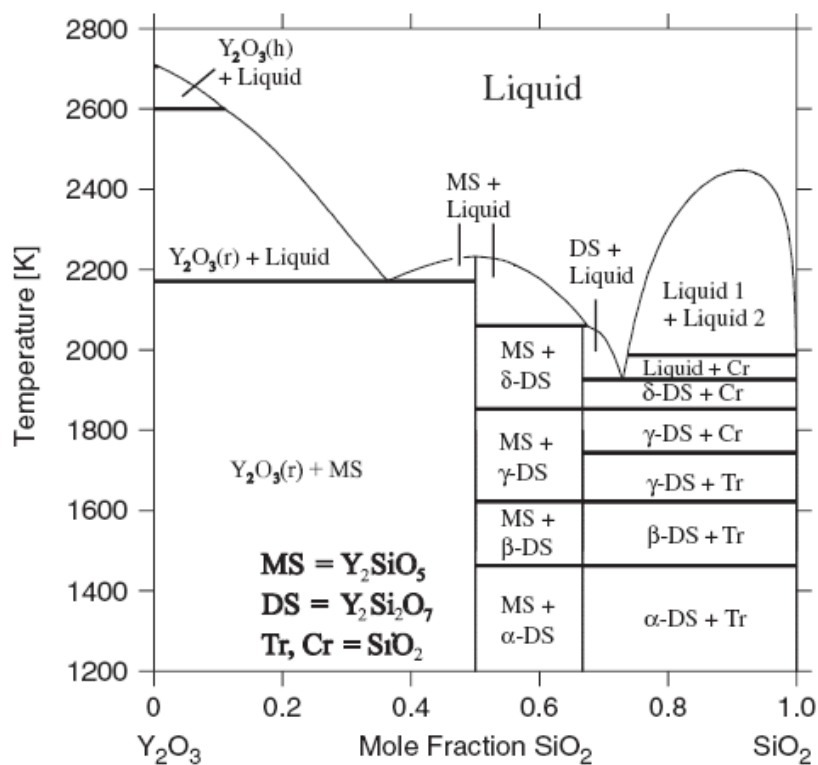


Figura 3. 2: Diagramma di fase ittria-silice.

Questi materiali si trovano raramente in natura: formano alcuni minerali (ad esempio la thortveitite, la keiviite e l'ittrialite), scoperti nella penisola scandinava e in Russia all'interno di rocce pegmatitiche. Qui i cationi che bilanciano le cariche negative sono costituiti non solo da atomi di ittrio, ma si ha sempre una combinazione con un altro elemento, quasi sempre una terra rara di uguale valenza e raggio ionico simile (soprattutto scandio Sc e itterbio Yb).

L'elevata temperatura di fusione, l'ottima resistenza allo shock termico e la bassa volatilità e permeabilità all'ossigeno hanno fatto di questi ceramici degli ottimi candidati per la realizzazione di rivestimenti protettivi, per prevenire l'ossidazione di SiC e Si₃N₄ in ambienti di combustione. Tuttavia, accanto a questa ben nota applicazione, i silicati di ittrio costituiscono delle importanti fasi ospite per vari attivatori di terre rare. Il monosilicato, in particolare, viene utilizzato da tempo nella produzione di laser grazie alla sua eccellente stabilità termica e chimica. Y₂SiO₅ drogato con cerio è uno dei migliori fosfori blu in displays a emissione di campo, mentre Y-MS:Tb³⁺ è un ottimo fosforo verde per applicazioni di catodoluminescenza. Tra le fasi X₁ e X₂ del monosilicato, la seconda è più adatta allo scopo di luminescenza: infatti essa si forma a temperature più elevate e i numeri di coordinazione per gli ioni ittrio sono inferiori, quindi la struttura è più rigida. Di conseguenza i processi di

rilassamento non radiativo sono ostacolati, perché è ostacolata l'espansione degli orbitali a seguito dell'eccitazione.

Più recentemente si è visto che Y-MS:Eu³⁺ possiede un'emissione nel rosso molto netta, e questo lo rende appetibile come fosforo per schermi ad alta risoluzione: infatti, delle tre componenti necessarie per avere tutti i colori possibili, quella rossa è la più importante se si considera la suscettibilità dell'occhio umano. Inoltre si è osservato che i cationi Y³⁺ e Eu³⁺ hanno un comportamento molto simile, in quanto mantengono la stessa valenza all'interno del reticolo cristallino di YS e il loro raggio ionico è confrontabile (0,93 Å per Y³⁺ contro 0,95 Å per Eu³⁺). Nella sintesi di nanoparticelle di YS:Eu³⁺ Cannas ha osservato che, oltrepassando una certa concentrazione di drogante nei materiali di partenza, cambia la composizione del prodotto finale: questo significa che gli ioni europio esercitano un'influenza sulla stabilità delle diverse fasi. In particolare si nota un calo nell'intensità relativa della fase X₂, mentre aumenta quella di α-Y₂Si₂O₇ e di Y_{4,67}(SiO₄)₃O (apatite). Contemporaneamente si ha un aumento del volume di cella a causa dei diversi raggi ionici di Y³⁺ e Eu³⁺. Nel caso di Y-MS:Eu³⁺, la concentrazione di quenching è pari al 10% molare nei confronti dell'ittrio.

Per quanto riguarda la sintesi di questi fosfori, generalmente essa viene condotta mediante reazione allo stato solido tra polveri di ittria, silice e attivatori. Questo metodo richiede tuttavia un'elevata temperatura di trattamento, tempi di mantenimento lunghi, diverse macinazioni e ripetuti lavaggi con agenti chimici. Tutto ciò tende a degradare l'efficienza di luminescenza e conduce a particelle dalle forme irregolari. Le polveri preparate mediante sol-gel hanno invece una bassa cristallinità, quindi richiedono un secondo trattamento a temperatura elevata, che causa spesso fenomeni di agglomerazione. La tecnica di spray pyrolysis produce particelle di forma sferica, ma ricche di porosità che sono indesiderate nei fosfori; inoltre è richiesto un trattamento post-sintesi per la cristallizzazione e l'attivazione. L'aggiunta di una fiamma (*flame spray pyrolysis*) permette di risolvere questi problemi, tuttavia l'attrezzatura necessaria è complessa e costosa.

Quando Ce³⁺ viene introdotto in un reticolo contenente anioni ossigeno si osserva normalmente un'emissione nel vicino UV o nel blu legata alla transizione 5d→4f. In base a quanto visto nel capitolo 2, è possibile spostare questa emissione verso il rosso aumentando:

- il crystal-field splitting;
- il carattere covalente dei legami;
- lo Stokes shift.

Partendo da questa osservazione, van Krevel ha sintetizzato e studiato un nuovo tipo di materiali luminescenti: si tratta di ossinitruri a base silicio drogati con Ce^{3+} , precisamente $Y_5(SiO_4)_3N$, $Y_4Si_2O_7N_2$, $YSiO_2N$ e $Y_2Si_3O_3N_4$. In tutte queste fasi lo ione cerio entra in posizione sostituzionale al posto di Y^{3+} . Il silicio è in coordinazione tetraedrica con gli anioni ossigeno e azoto, ma i tetraedri $SiO_{4-x}N_x$ sono collegati in modi diversi nei vari composti. Si hanno infatti tetraedri $Si(O,N)_4$ isolati in $Y_5(SiO_4)_3N$ (struttura dell'apatite), dimeri $Si_2O_5N_2$ in $Y_4Si_2O_7N_2$ (struttura della cuspidina), anelli $Si_3O_6N_3$ in $YSiO_2N$ (struttura della pseudowollastonite) e lamelle $(Si_3O_3N_4)_n$ in $Y_2Si_3O_3N_4$ (struttura melilitica).

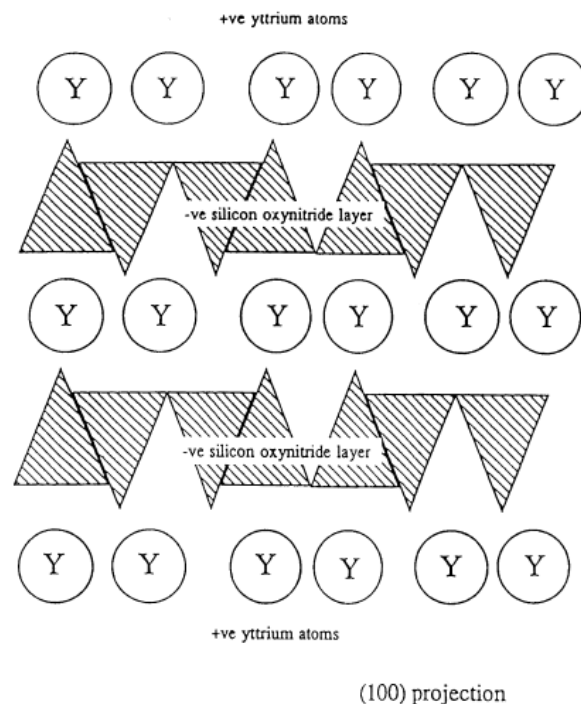


Figura 3. 3: Rappresentazione schematica della struttura di YN-melilite.

Van Krevel ha osservato che queste fasi presentano emissioni con massimi che vanno da circa 420 a oltre 500 nm. Il crystal-field splitting aumenta con il contenuto di azoto del reticolo, in quanto la sua carica è superiore a quella degli ioni ossigeno (N^{3-} contro O^{2-}). Contemporaneamente il legame Ce-N è più covalente di Ce-O (maggior effetto nefelauxetico), ma bisogna considerare che quando un anione azoto fa da ponte tra due tetraedri il legame con Ce^{3+} è ridotto rispetto a quello di un N^{3-} non pontante. D'altro canto, il grado di covalenza aumenta anche in presenza di ossigeni liberi coordinati a Ce^{3+} . Lo Stokes shift viene ridotto aumentando l'interconnessione dei tetraedri $SiO_{4-x}N_x$ (quindi incrementando il tenore di azoto), quindi la rigidità del reticolo cristallino.

3.3 SiAlONs

I sialons rappresentano una famiglia di ceramici dalle proprietà eccezionali, in particolare per applicazioni strutturali ad alta temperatura. Furono scoperti nei primi anni '70, durante esperimenti volti a risolvere il problema della densificazione del Si_3N_4 . Da allora sono stati fatti importanti progressi nella comprensione della loro struttura cristallina e negli aspetti tecnologici che ne riguardano la lavorazione.

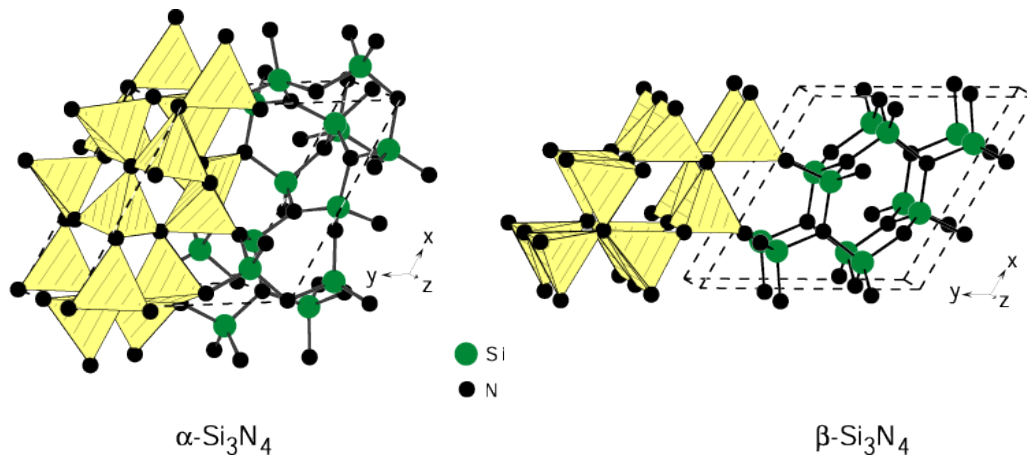


Figura 3. 4: Rappresentazione schematica della struttura di α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

α' - e β' -sialon presentano la stessa struttura di α e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, rispettivamente. Entrambe le forme di nitruro di silicio hanno una struttura esagonale, costituita da tetraedri SiN_4 collegati attraverso i vertici, in modo tale che ogni atomo di azoto è condiviso tra 3 tetraedri. La trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ è ricostruttiva, ed è possibile quando il materiale è a contatto con una fase liquida a bordo grano. Questo fenomeno può essere osservato a temperature maggiori di 1400°C ed è dovuto alla maggior stabilità chimica della fase beta. Le principali proprietà del nitruro di silicio sono:

- Costo relativamente basso e densità inferiore rispetto alle superleghe;
- Elevata resistenza meccanica alle alte temperature;
- Basso coefficiente d'attrito e ottima resistenza all'usura;
- Alta inerzia chimica;
- Elevata resistenza allo shock termico e alla fatica;
- Non bagnabilità da parte di metalli fusi.

Grazie a queste caratteristiche i ceramici Si_3N_4 vengono utilizzati per la lavorazione dei metalli fusi, nelle lame di turbine a gas, come cuscinetti per alte temperature, in camere di combustione e altro ancora. L'alligazione del nitruro di silicio con Al e O consente di

mantenere proprietà termo-meccaniche simili e nello stesso tempo di incrementare fortemente la densificazione del materiale: infatti è sufficiente introdurre una piccola quantità di ittria (additivo di sinterizzazione) per ottenere un campione completamente denso, senza bisogno di lavorare in pressione. Nonostante un lieve peggioramento in durezza e resistenza meccanica rispetto al nitrato di silicio, queste ceramiche sono molto più resistenti all'ossidazione e alla corrosione, dunque molto adatte per la realizzazione di utensili da taglio e per la formatura e manipolazione di metalli fusi.

La formula generale del β' -sialon è $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, dove z rappresenta il numero di legami Si-N rimpiazzati da legami Al-O. Questo tipo di sostituzione non influenza la neutralità di carica, e date le lunghezze di legame molto simili (1,74 e 1,75 Å per Si-N e Al-O, rispettivamente) si può raggiungere un alto grado di sostituzione ($z = 0-4,2$).

Gli α' -sialons sono caratterizzati dalla formula generale $\text{M}_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{(16-n)}$, dove $(m+n)$ legami Si-N sono rimpiazzati da m legami Al-N e n legami Al-O. Poiché ogni sostituzione Si-N \rightarrow Al-N introduce una carica negativa all'interno del reticolo cristallino, bisogna introdurre m/v cationi M (di valenza v) in posizione interstiziale per ristabilire l'elettroneutralità. Di norma si usa Li, Mg, Ca, Y o lantanidi.

Il sistema Si-Al-O-N è alquanto complesso e sono state riconosciute diverse fasi cristalline al suo interno. Poiché i 4 elementi costituenti si combinano tra loro mantenendo un'unica valenza ciascuno, è possibile eliminare un grado di libertà e collocare quindi tutte le possibili fasi nel quadrilatero irregolare con ai vertici Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 e AlN. Infine si può "stirare" questo quadrilatero trasformandolo in un quadrato con ai vertici Si_3N_4 , $3\cdot\text{SiO}_2$, $2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ e $4\cdot\text{AlN}$, ottenendo il più diffuso diagramma di fase per i ceramici sialon (Figura 3. 5).

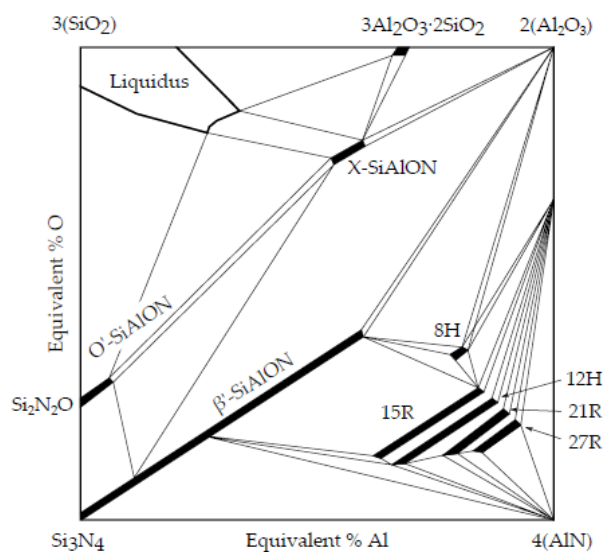


Figura 3. 5: Diagramma di fase dei ceramici SiAlON.

Al suo interno, oltre al β' -sialon, si trovano altre fasi rilevanti: si tratta del sialon X (con formula $3(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$, isomorfo alla mullite), O' -sialon ($\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$, con la stessa struttura di $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $x=0-2$) e i politipi del nitrato di alluminio (“R” indica una struttura romboedrica, mentre “H” una struttura esagonale). Si noti che in questo diagramma è assente la fase α' -sialon: è infatti necessario introdurre un'altra dimensione per incorporare l'elemento stabilizzante M, ottenendo il prisma di Janecke (Figura 3. 6). Al suo interno il piano delimitato da Si_3N_4 , $4/3(\text{AlN} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ e $\text{MN} \cdot 3\text{AlN}$ è noto come “piano alfa”, poiché identifica la regione di stabilità dell' α' -sialon. Essa tuttavia può estendersi o restringersi a seconda della temperatura e della natura di M.

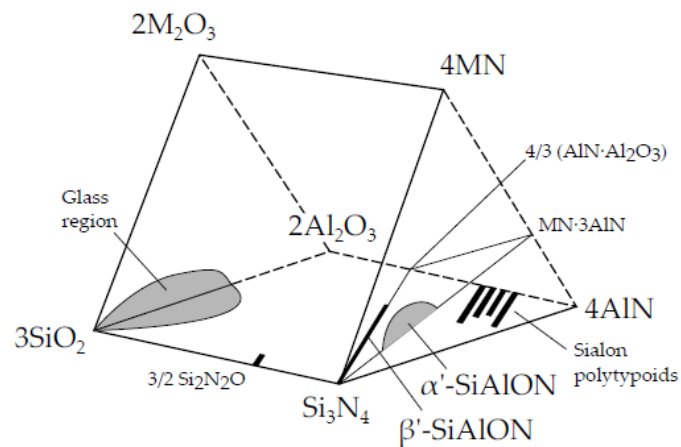


Figura 3. 6: Prisma di Janecke.

Per quanto riguarda la dimensione dei grani ceramici, è quasi impossibile scendere sotto al micron con i metodi tradizionali a causa delle limitazioni imposte dalle materie prime (in particolare dal Si_3N_4). Il metodo sol-gel sembra essere il favorito, tuttavia di recente la tecnica PDCs si è rivelata altrettanto efficace: la cinetica è comparabile, ma lavorazione e formatura sono molto più semplici.

Negli ultimi anni sono stati sintetizzati diversi fosfori sialon, con i quali si sono realizzati LEDs a luce bianca con buone proprietà di resa cromatica ed elevata efficienza luminosa. Negli α' -sialon gli ioni di terre rare entrano in posizione sostituzionale nei siti M; il β' -sialon invece non ha bisogno di cationi metallici per la compensazione di carica, tuttavia la sua struttura esagonale presenta una serie di canali continui paralleli alla direzione c che possono ospitare gli attivatori. Nella produzione di β' -sialon luminescenti si è visto che i campioni con valore di z (legami Al-O al posto di Si-N) inferiore ad 1 mostrano in genere una maggiore purezza di fase e dimensione dei grani più uniforme, che si traducono in una maggiore resa di

conversione: un tenore elevato di ioni Al^{3+} provoca infatti delle distorsioni all'interno del reticolo, modificando la microstruttura del materiale fino a produrre fasi secondarie indesiderate. Inoltre la concentrazione ottimale di drogante è molto bassa (nel caso di Eu^{2+} è di circa lo 0,3% molare).

Molto recentemente Chung ha sintetizzato un fosforo β' -sialon: Eu^{2+} con elevata purezza di fase e particelle di dimensioni uniformi. Esso presenta un range di eccitazione piuttosto ampio (350-500 nm), mentre l'emissione è centrata a 538 nm (colore verde) e legata alla transizione $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ di Eu^{2+} . Inoltre si è osservato che questo materiale ha una migliore stabilità termica rispetto ad un fosforo silicatico tradizionale, tanto che l'intensità di emissione a 150 °C è ancora l'88% di quella misurata a temperatura ambiente.

4. Procedura sperimentale

4.1 Materie prime

Il precursore utilizzato comunemente nelle nostre sintesi è la resina siliconica Silres MK prodotta dall'azienda tedesca Wacker. Viene commercializzato come polvere pura, senza solventi aggiunti. I suoi gruppi funzionali R sono gruppi metilici. Esso presenta il più alto tenore di silice tra tutte le resine Wacker: dopo un'ossidazione completa si ottiene un residuo di silice con un peso dell'84% circa (da analisi termogravimetrica) rispetto alle polveri di partenza. Questo silicone presenta un'elevata reattività e resistenza al calore, viene perciò impiegato nelle giunzioni di laminati o per realizzare prepregs con eccellente stabilità; è molto adatto all'accoppiamento con fillers in quanto solubile in solventi aromatici, esteri, chetoni, paraffine e idrocarburi clorurati. Esso rimane stabile fino a 300°C (si verifica una reticolazione), ma sopra i 350°C in aria inizia la degradazione ossidativa con sviluppo di silice, anidride carbonica e acqua. Durante questa decomposizione, che termina a 600°C circa, l'evoluzione di gas è molto limitata. Trattando invece il polimero in atmosfera inerte a temperature tra 800 e 1000°C si ottiene un vetro ossicarburo con formula $\text{SiO}_{1,52}\text{C}_{0,64}$. Si riportano in tabella alcune proprietà chimico-fisiche del silicone MK, come indicate nella sua scheda di sicurezza.

Proprietà	Valore
Stato fisico / forma	Solido - polvere
Colore	Bianco
Odore	Inodore
Punto / intervallo di fusione	35-55 °C
Temperatura di ignizione	445 °C
Tensione di vapore	0,001 hPa a 50 °C
Densità apparente	500 kg/m ³
Solubilità in acqua	Praticamente insolubile a 20 °C
Decomposizione termica	>250 °C
Valore mediano	15-30 µm
Composizione (a 1000 °C in azoto)	$\text{SiO}_{1,52}\text{C}_{0,64}$ (at%)

Tabella 4. 1: Proprietà del polimero Silres MK.

Un altro polimero preceramico impiegato in alcune sintesi è il silicone Silres H44, sempre della Wacker. Anche questo viene commercializzato sotto forma di polvere fine, privo di

solventi. In questo caso il tenore di carbonio è maggiore, in quanto i gruppi funzionali sono fenile e metile. Di conseguenza la resa in silice non è la stessa dell'MK, ma rimane comunque buona (circa 80% in peso). Se la decomposizione viene condotta in atmosfera di azoto si ottiene un residuo vetroso con formula $\text{SiO}_{1,53}\text{C}_{2,82}$. Viene utilizzato come legante nella presa di alcuni cementi, in quanto aumenta la resistenza all'umidità; inoltre è adatto a linee di produzione automatizzata perché reticola molto velocemente. Si può disperdere facilmente in etanolo, alcool butilico, acetone, idrocarburi alogenati e aromatici, chetoni, eteri ed esteri. È tuttavia insolubile in metanolo e paraffine. La sua stabilità termica è ottima; si può accelerare la reticolazione attraverso un catalizzatore opportuno.

Proprietà	Valore
Stato fisico / forma	Solido – polvere
Colore	Da bianco a giallastro
Odore	Inodore
Intervallo di rammollimento	45-60 °C
Temperatura di ignizione	473 °C
Densità apparente	450 kg/m ³
Solubilità in acqua	Praticamente insolubile
Decomposizione termica	>400 °C
Composizione (a 1000 °C in azoto)	$\text{SiO}_{1,53}\text{C}_{2,82}$ (at%)

Tabella 4. 2: Proprietà del polimero Silres H44.

Per la sintesi di un SiAlON a basso contenuto di ossigeno è preferibile partire da un polisilazano piuttosto che da polisilossani. Nelle nostre prove è stato utilizzato il Ceraset PSZ 20 prodotto dall'azienda americana Clariant. Si tratta di un polimero liquido con bassa viscosità, progettato in modo specifico per la realizzazione di PDCs. Esso possiede un peso molecolare elevato che gli permette una resa ceramica particolarmente alta (circa il 70%). È adatto per trattamenti come la CVI o la RTM, per la realizzazione di rivestimenti e come legante in compositi a matrice ceramica o metallica. Il PSZ 20 è solubile in solventi aprotici come alcani, idrocarburi aromatici, eteri, chetoni ed esteri. È molto sensibile all'acqua e rilascia lentamente ammoniaca se lasciato in un ambiente umido, oppure quando viene a contatto con acidi, basi o alcool. In assenza di iniziatori la reticolazione avviene a circa 200 °C; se trattato da solo in atmosfera inerte fino a 1400°C il polimero si trasforma in un residuo amorfo di SiCN, mentre a temperature superiori ha inizio la cristallizzazione che conduce a carburo di silicio o nitrato di silicio, a seconda dell'atmosfera. Ecco qualche dato tecnico.

Proprietà	Valore
Aspetto	Liquido, giallo chiaro
Densità	1,1 g/cm ³
Viscosità	180-210 mPa·s
Temperatura di innesco	63,5 °C
Condizioni di stoccaggio	Max 12 mesi a 4 °C
Composizione (a 1000 °C in azoto)	SiO _{0,03} C _{0,66} N _{0,60} (at%)

Tabella 4. 3: Proprietà del polimero PSZ 20.

Sono state preparate delle dispersioni, nelle quali ai polimeri preceramici sono stati aggiunti fillers di varia natura, a seconda della fase desiderata. Le nanopolveri utilizzate nelle nostre sintesi hanno sempre ruolo attivo e sono altamente reattive grazie all'elevata superficie specifica. Si tratta di ossidi metallici, come Y₂O₃ e Al₂O₃. Lo ione calcio è stato ricavato dal carbonato CaCO₃, in quanto la calce viva è instabile. Anche i droganti sono stati introdotti sotto forma di ossido. In alcuni campioni è stato aggiunto del carbonio per promuovere la reazione di riduzione ed estrarre l'ossigeno in eccesso. Si è usato un tipo di "carbon black" chiamato Vulcan XC-72: è costituito da aggregati di nanoparticelle di carbonio amorfo, con un'eccezionale superficie specifica.

Nella tabella seguente sono riportate le caratteristiche principali dei fillers impiegati.

Filler	Dimensione media (nm)	Fase cristallina	Area superficiale specifica (m²/g)	Fornitore
Al ₂ O ₃	13	γ-Al ₂ O ₃	100	Evonik (Germania)
CaCO ₃	<10 μm	Calcite	n.d.	Industrie Bitossi (Italia)
Y ₂ O ₃	30-50	Y ₂ O ₃ cubica	30-50	Inframat Advanced Materials (USA)
ZnO	30	ZnO esagonale	~35	Inframat Advanced Materials (USA)
Eu ₂ O ₃	45-58	Eu ₂ O ₃ cubica, monoclina, ortorombica	14-18	Cometox (Italia)
CeO ₂	25	CeO ₂ cubica	n.d.	MkNano (Canada)
C	30-60	C amorfo	n.d.	Cabot (USA)

Tabella 4. 4: Caratteristiche dei fillers impiegati nelle sintesi.

4.2 Preparazione delle dispersioni

4.2.1 Miscele con polisilossani

Per la preparazione delle ricette a base di silicone MK o H44 si è seguita una procedura sperimentale piuttosto semplice, in quanto questi precursori possono essere maneggiati senza particolari precauzioni. Il solvente impiegato è l'alcool isopropilico o 2-propanolo, con formula bruta $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$: questo disperde senza problemi sia i siliconi che le nanopolveri. Come prima cosa si versa il solvente in un beaker graduato di vetro (Pyrex), quindi si introduce un'ancoretta magnetica rivestita in teflon. Va specificato che il solvente ha il solo scopo di promuovere l'omogeneizzazione tra polimero e fillers, è bene non esagerare (normalmente 15 ml sono sufficienti per 5 grammi di reagenti) perché in seguito servirà del tempo per farlo evaporare. Il contenitore viene quindi posizionato sopra ad un agitatore magnetico, che permette un ottimo controllo sulla velocità di rotazione dell'ancoretta e quindi sulla velocità di mescolamento.

Una volta calcolate le frazioni ponderali dei reagenti si può passare alla pesata del silicone e dei vari fillers attraverso una bilancia analitica, dotata di protezione anticorrente e con precisione di lettura di 0,1 mg. Nella pesata bisogna lavorare sempre sotto cappa indossando occhiali e mascherina, facendo attenzione a muovere il cucchiaino con delicatezza: le nanopolveri infatti si disperdono facilmente nell'ambiente e sono poi in grado di penetrare a fondo nelle vie respiratorie, fino agli alveoli. Il nostro organismo non è in grado di metabolizzare ed espellere i fillers inorganici. Si aggiunge per prima la resina, mantenendo sempre il solvente in agitazione; gli eventuali aggregati residui vengono eliminati introducendo il beaker in una vasca ad ultrasuoni, che sfrutta il fenomeno della cavitazione. A questo punto la soluzione è ancora perfettamente trasparente. Una volta introdotti anche i fillers è opportuno lasciare per qualche minuto il beaker nell'apparecchio ad ultrasuoni e alternare con l'agitazione magnetica, in modo da ottenere una dispersione stabile e senza alcun aggregato residuo. Poiché i fillers hanno generalmente colore bianco, anche la dispersione finale deve presentare un colore biancastro e uniforme. Questa in seguito viene versata sul fondo di un cristallizzatore in vetro, recuperando l'ancoretta con una calamita; infine si posiziona il contenitore in una stufa mantenuta alla temperatura costante di 70°C. Questo accorgimento serve ad accelerare l'evaporazione del solvente, la cui temperatura di ebollizione a pressione atmosferica è di circa 82°C. Quando il solvente è completamente evaporato (non si avverte più il forte odore caratteristico) si può togliere il cristallizzatore dalla stufa. La scomparsa del solvente lascia delle crepe nello strato di materiale, che tende a

staccarsi da solo sotto forma di scaglie: grattando con un cucchiaino o una spatola metallica le polveri vengono recuperate facilmente e possono essere conservate a lungo in un contenitore di plastica. Esse contengono il polimero preceramico e i fillers intimamente mescolati, quindi sono pronte per il trattamento termico finale.

4.2.2 Miscele con polisilazani

Come anticipato, il PSZ 20 e in generale tutti i polisilazani sono sensibili all'umidità atmosferica e in presenza di acqua si trasformano rapidamente in polisilossani rilasciando ammoniaca. Dunque è necessario seguire una procedura standardizzata più complessa della precedente, per evitare di deteriorare il precursore polimerico e ottenere prodotti indesiderati. Per la preparazione delle dispersioni a base di PSZ 20 è stato utilizzato un palloncino di vetro (vedi Figura 4. 1) dotato di un collo secondario con un rubinetto.



Figura 4. 1: Palloncino di vetro su supporto di cartone, con tappo e rubinetto.

Il giorno prima dell'esperimento si pulisce accuratamente il palloncino con acetone, quindi si pesano i fillers (non il polimero) come spiegato in precedenza e li si inseriscono all'interno. Il palloncino viene quindi lasciato in stufa per tutta la notte a 200°C, senza rubinetto né tappo, in modo da asciugare completamente le polveri. Il giorno successivo si abbassa la stufa a 150 °C, mentre rubinetto e tappo di vetro vengono puliti e ingrassati con grasso siliconico. A questo punto si apre la stufa, si lascia cadere l'ancoretta nel palloncino e si posizionano rapidamente tappo e rubinetto. Nel frattempo si è preparato un flusso di azoto (ma anche

argon va bene) che termina in un tubo sotto cappa. Per evitare che il vetro possa subire shock termico si abbassa la temperatura della stufa fino a 120°C. Si toglie quindi il palloncino dalla stufa con l'aiuto di una pinza e lo si trasferisce sul supporto di cartone sotto cappa, chiudendo subito tappo e rubinetto per isolare l'aria nel palloncino dall'ambiente esterno. Si inserisce un tubo corto in silicone con un raccordo di plastica, collegandolo al flusso di azoto, quindi si apre il rubinetto e si allenta il tappo per permettere la fuoriuscita del gas. È importante iniziare a far fluire azoto quando le polveri e l'atmosfera all'interno del palloncino sono ancora calde: se si aspetta troppo quel poco di umidità comunque presente può ricondensare, e in modo rapido a causa dell'elevata superficie specifica delle nanopolveri. Una volta che il gas sta fluendo nel palloncino si prepara, a parte, un beaker con 30 ml circa di esano o toluene: entrambi devono essere anidri e ad elevata purezza. Il toluene garantisce la migliore dispersione delle polveri, ma è caratterizzato da un punto di ebollizione piuttosto elevato (circa 110°C): durante il primo trattamento di curing del polimero preceramico a 300°C esso può condensare sulle parti fredde della fornace provocando il degrado delle guarnizioni in gomma per la tenuta. Per limitare questo fenomeno si è scelto di operare il più possibile con esano (che bolle a 69°C), aggiungendo del toluene solo quando necessario, cioè nelle formulazioni con grandi quantità di fillers. A questo punto si apre il contenitore del PSZ 20 (a temperatura ambiente, quindi tolto preventivamente dal congelatore) e, facendo attenzione a non contaminarlo, si pesa il polimero direttamente all'interno del beaker con una pipetta di plastica. In questa fase è possibile aggiungere anche un altro precursore; gli ultrasuoni sono sufficienti per omogeneizzare il tutto. Rapidamente si apre il palloncino e si versa il contenuto del beaker al suo interno riposizionando subito il tappo. Per eliminare ogni aggregato si utilizza l'agitatore magnetico e il sonicatore, sempre con l'accortezza di non interrompere il flusso di gas o di non far entrare aria dall'esterno. Una volta stabilizzata la dispersione, questa viene prelevata con una pipetta e versata in una ciotolina di alluminio, a sua volta posizionata sopra una vaschetta in allumina. Quest'ultima viene subito introdotta nel forno a tubo per il trattamento di curing in azoto.

4.3 Ricette e varianti

4.3.1 Meliliti

Le attività di laboratorio sono iniziate con la preparazione di dispersioni per la sintesi di fosfori silicati: si è partiti dalla gehlenite, già drogata con europio. Prendendo spunto dall'esperienza di Zhang è stata impiegata direttamente la formula con compensazione di

carica $\text{Ca}_{(2-2x)}\text{Eu}_{2x}\text{Al}_{(2+2x)}\text{Si}_{(1-2x)}\text{O}_7$. Nel nostro caso $x=0,07$ quindi la composizione cercata è $\text{Ca}_{1,86}\text{Eu}_{0,14}\text{Al}_{2,14}\text{Si}_{0,86}\text{O}_7$. In tabella sono indicate le frazioni ponderali dei reagenti. Si ricorda che in questa ricetta la silice deriva interamente dalla resina siliconica, quindi la frazione va corretta tenendo conto della resa ceramica del polimero (84% per MK).

Reagente	Frazione ponderale
SiO_2 (MK)	0,1391 (0,1656)
CaCO_3	0,5010
Al_2O_3	0,2936
Eu_2O_3	0,0663

Tabella 4. 5: Ricetta Geh:Eu.

Un altro tipo di melilite sintetizzata è l'hardystonite, con formula $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$. Essa presenta una fluorescenza intrinseca (senza bisogno di attivatori), infatti assorbe nell'ultravioletto (circa 254 nm) ed emette nel viola o nel blu-violetto. Per questo motivo la formulazione non contiene europio.

Reagente	Frazione ponderale
SiO_2 (MK)	0,2991 (0,3561)
CaCO_3	0,4983
ZnO	0,2026

Tabella 4. 6: Ricetta Har.

Tutte queste formulazioni sono state trattate in aria a 1300°C , quindi è stato fatto un tentativo di nitrurazione prendendo gli stessi batch e trattandoli in atmosfera di azoto. Supponendo che N^{3-} vada a sostituire O^{2-} all'interno del reticolo, il bilanciamento di carica per la gehlenite descritto al 3.1 perde di significato: l'ingresso di azoto dovrebbe essere sufficiente a compensare l'aumento di carica positiva legato a Eu^{3+} . Per questo motivo è stata preparata una ricetta diversa, chiamata gehlenite non compensata (NC), con formula $\text{Ca}_{1,86}\text{Eu}_{0,14}\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Reagente	Frazione ponderale
SiOC (MK)	0,1512 (0,18)
CaCO_3	0,4684
Al_2O_3	0,2565
Eu_2O_3	0,124

Tabella 4. 7: Ricetta Geh:Eu-NC.

Le due ricette per la gehlenite (con e senza compensazione di carica) sono state successivamente modificate per ospitare lo ione Ce^{3+} , stavolta con un drogaggio tale per cui $2x=5\%$. Le formule sono quindi $Ca_{1,95}Ce_{0,05}Al_{2,05}Si_{0,95}O_7$ (compensata) e $Ca_{1,95}Ce_{0,05}Al_2SiO_7$ (non compensata).

	Geh compensata	Geh non compensata
Reagente	Frazione ponderale	
MK	0,1955	0,1847
$CaCO_3$	0,5335	0,5305
Al_2O_3	0,2787	0,291
CeO_2	0,0235	0,0234

Tabella 4. 8: Ricette Geh:Ce e Geh:Ce-NC.

4.3.2 Silicati di ittrio e Y-SiONs

Già nelle prime formulazioni per i silicati di ittrio è stato aggiunto dell'eurobio, usando un 5% molare di Eu^{3+} al posto di Y^{3+} . Le formule cercate risultano quindi:

- Y-MS:Eu $Y_{1,9}Eu_{0,1}SiO_5$
- Y-DS:Eu $Y_{1,9}Eu_{0,1}Si_2O_7$

In tabella sono riportate le frazioni ponderali di reagenti calcolate per la sintesi del monosilicato; accanto alla frazione di silice è indicata quella di resina MK, ottenuta considerando una resa del precursore pari all'84%. Per la ricetta del disilicato è sufficiente raddoppiare la quantità (in grammi) di MK durante la pesata delle polveri, mantenendo invariate le altre.

Reagente	Frazione ponderale
SiO_2 (MK)	0,206 (0,2452)
Y_2O_3	0,734
Eu_2O_3	0,0602

Tabella 4. 9: Ricetta Y-MS:Eu.

Notando che Y-DS:Eu³⁺ si nitrura meglio del monosilicato, si è cercato di promuovere l'estrazione di ossigeno dal campione e ottenere una fase ad alto contenuto di azoto: prima di tutto è stato preparato un batch per la sintesi di Y-DS (senza drogante), poi queste polveri sono state mescolate con carbonio Vulcan secondo rapporti diversi, indicati in tabella. Per calcolare le aggiunte di carbonio si è presa a riferimento la quantità introdotta con il silicone

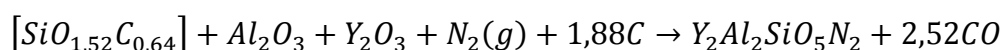
MK, pari al 12,8% del suo peso. Infine le varie formulazioni sono state pressate in uno stampo cilindrico ad una pressione di circa 40 MPa, realizzando piccole pastiglie. Lo scopo di questa operazione è essenzialmente quello di mescolare intimamente il carbonio con il polimero e i fillers, dunque la rottura dei dischetti dopo l'estrazione dallo stampo è irrilevante.

Campione	Carbonio aggiunto (riferito alla quantità di resina MK)
DS + 0% C	0
DS + 25% C	3,2%
DS + 50% C	6,4%
DS + 100% C	12,8%

Tabella 4. 10: Aggiunte di carbonio al batch Y-DS.

Si è notato che la formulazione per il disilicato di ittrio contenente europio porta, dopo un trattamento in aria, ad avere come fase preponderante un'apatite (con formula $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$), non rilevabile nel campione non drogato. Questa fase deriva molto probabilmente dall'ossidazione di $Y_5(SiO_4)_3N$, che può essersi formata per nitrurazione locale durante il cracking del polimero (l'ambiente è localmente riducente). Per favorire il fenomeno di riduzione localizzata Y-DS:Eu³⁺ è stato mescolato con del carbonio Vulcan in due rapporti diversi (66% DS – 33% C, 50% DS – 50% C), quindi si sono ricavate delle pastiglie da trattare in aria.

Si è pensato di modificare la ricetta della gehlenite sostituendo completamente i cationi nei siti A (Ca²⁺ ed Eu³⁺) con Y³⁺, in modo da favorire ulteriormente l'ingresso di azoto mediante la sostituzione di legami Si-N al posto di Al-O. La reazione ipotizzata è la seguente:

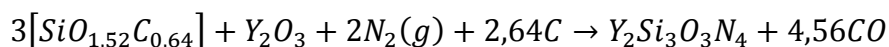


Il prodotto desiderato è una gehlenite modificata (o YN-melilite con alluminio); si nota che l'ossigeno in eccesso viene espulso come CO: per il bilancio di massa è stato necessario aggiungere del carbonio Vulcan alla formulazione. La formazione di anidride carbonica in atmosfera inerte è sfavorita. In tabella sono riportate le frazioni ponderali dei reagenti, esclusa quella dell'azoto in quanto proveniente dall'atmosfera di trattamento.

Reagente	Frazione ponderale
SiOC (MK)	0,137 (0,163)
Y ₂ O ₃	0,515
Al ₂ O ₃	0,233
C	0,052

Tabella 4. 11: Ricetta YN-mel(Al).

Eliminando l'alluminio dalla formulazione precedente si ottiene la YN-melilite, che ha formula $Y_2Si_3O_3N_4$: è una fase secondaria che si forma nella sinterizzazione del nitruro di silicio, la sua temperatura di fusione è di circa 1900°C. La reazione considerata è:

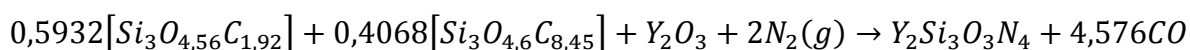


Anche in questo caso il carbonio necessario al bilancio di massa è stato aggiunto come nerofumo.

Reagente	Frazione ponderale
SiOC (MK)	0,365 (0,435)
Y_2O_3	0,458
C	0,064

Tabella 4. 12: Ricetta YN-mel(C).

In alternativa si è considerato l'uso simultaneo di MK e H44 (quest'ultimo ha un contenuto di carbonio più elevato): accoppiando 2 precursori diversi è possibile bilanciare la reazione senza bisogno di aggiungere altro carbonio.



Nella tabella seguente i reagenti MK e H44 sono separati perché danno luogo a residui ceramici con composizioni diverse, si ricorda inoltre che la resa del silicone H44 è pari all'80% circa.

Reagente	Frazione ponderale
MK	0,257
H44	0,267
Y_2O_3	0,457

Tabella 4. 13: Ricetta YN-mel(H44).

A questo punto le formulazioni per YN-melilite sono state corrette con l'introduzione di CeO_2 , in modo da mantenere un drogaggio del 5% atomico (si considera che il cerio entri in forma Ce^{3+}). Le reazioni non sono state bilanciate daccapo in quanto l'eccesso di ossigeno dovuto a CeO_2 risulta trascurabile, inoltre si è notato un eccesso di carbonio (colore scuro) nei campioni ottenuti dai batch precedenti. Le tabelle seguenti non riportano frazioni ponderali ma quantità in grammi.

Reagente	Quantità per 7 g di prodotto
MK	3,045 g
Y ₂ O ₃	3,0457 g
C	0,448 g
CeO ₂	0,2444 g

Tabella 4. 14: Ricetta YN-mel(C):Ce.

Reagente	Quantità per 7 g di prodotto
MK	1,799 g
H44	1,869 g
Y ₂ O ₃	3,0391 g
CeO ₂	0,2438 g

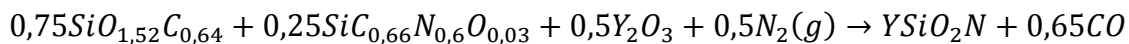
Tabella 4. 15: Ricetta YN-mel(H44):Ce.

Allo stesso modo si è determinata la formulazione per il disilicato di ittrio drogato con cerio:

Reagente	Quantità
MK	3 g
Y ₂ O ₃	4,4973 g
CeO ₂	0,3608 g

Tabella 4. 16: Ricetta Y-DS:Ce.

Tra le fasi Y-SiON studiate da Hintzen si osserva che quella che presenta la maggiore intensità di luminescenza è YSiO₂N, con struttura della pseudowollastonite. Si è provato quindi a sintetizzare questa fase a partire da PSZ 20. Tuttavia in questo caso è necessario aggiungere un polisilossano (MK) per compensare il deficit di ossigeno. La reazione è:



In realtà in questa reazione si ha un lieve eccesso di ossigeno, ma la cosa è trascurabile se si considera che la maggior parte dei campioni trattati in azoto (ad eccezione delle ricette Geh) presentano un colore scuro e tendono a sporcare molto, sicuramente a causa di un residuo carbonioso.

Reagente	Frazione ponderale
MK	0,292
PSZ 20	0,088
Y ₂ O ₃	0,616

Tabella 4. 17: Ricetta YSiO₂N(PSZ).

4.3.3 SiAlONs

Per gli ultimi esperimenti si è considerata la formula generica di un α -SiAlON: $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$. Prendendo $n=0$ non si ha ossigeno e la formula si riduce a $M_xSi_{12-m}Al_mN_{16}$. Si è scelta quindi $m=3$, $M=Ca$ ottenendo $Ca_{1,5}Si_9Al_3N_{16}$. La sintesi di un materiale a così alto tenore di azoto richiede che questo elemento sia già presente nei reagenti di partenza, per questo si è utilizzato il PSZ 20. Bilanciando la reazione e ricordando che la resa del polisilazano è di circa il 70% si ottiene:

Reagente	Frazione ponderale
SiOCN (PSZ 20)	0,434 (0,62)
Al ₂ O ₃	0,164
CaCO ₃	0,161

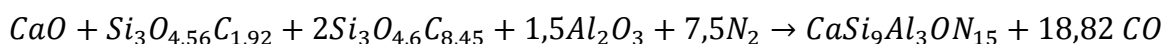
Tabella 4. 18: Ricetta Ca- α -sialon.

Questa formulazione è stata poi modificata aggiungendo un drogaggio di europio, al 2% atomico nei confronti del calcio: entrando come ione Eu^{2+} l'attivatore non dovrebbe portare scompensi di carica. La fase desiderata risulta perciò $Ca_{1,47}Eu_{0,03}Si_9Al_3N_6$. Ancora una volta non si è andati a bilanciare la reazione dall'inizio, sono date quindi le quantità in grammi.

Reagente	Quantità per 10 g di prodotto
PSZ 20	6,2 g
Al ₂ O ₃	1,64 g
CaCO ₃	1,5778 g
Eu ₂ O ₃	0,0566 g

Tabella 4. 19: Ricetta Ca- α -sialon:Eu.

Infine si è preparata una ricetta per un sialon alfa con minor contenuto di azoto ($CaSi_9Al_3ON_{15}$), questa volta a base di MK e H44. Approssimando i calcoli la reazione risulta:



Con un rapporto molare H44/MK superiore a 2 si avrebbe un eccesso di carbonio, viceversa si avrebbe un eccesso di ossigeno.

Reagente	Frazione ponderale
SiOC (MK)	0,155 (0,185)
SiOC (H44)	0,446 (0,5575)
CaCO ₃	0,087
Al ₂ O ₃	0,132

Tabella 4. 20: Ricetta Ca- α -sialon(MK+H44).

4.4 Trattamenti termici

Per i trattamenti in aria è stato utilizzato un forno elettrico a resistenza BRF dell'azienda inglese Elite: esso presenta elementi riscaldanti in carburo di silicio, è in grado di raggiungere temperature fino a 1600°C, con la possibilità di impostare rampe di salita molto ripide. Per contenere i vari campioni si sono usati crogioli in allumina Al₂O₃, materiale refrattario dall'ottima stabilità termica e chimica. Non avendo problemi di rottura per shock termico si è impostata sempre una rampa di 10°C/min. Tutti i campioni sono stati poi mantenuti a 1300°C per un'ora. Al termine del trattamento il forno è stato spento e lasciato raffreddare lentamente. Per i trattamenti in azoto si è usato un forno a tubo Lindberg in grado di raggiungere i 1700°C (teorici): la temperatura effettiva all'interno del tubo è inferiore a quella impostata, è possibile inserire una termocoppia per verifica. I campioni sono stati introdotti nel tubo all'interno di vaschette in allumina. Anche in questo caso si è scelta una rampa di salita di 10°C/min. Eccetto casi particolari, i campioni sono stati mantenuti a 1300 o 1400°C, sempre per un'ora. L'azoto è stato immesso ad una pressione di circa 0,1 MPa.

Si è visto che le dispersioni contenenti polisilazani necessitano di un trattamento di curing prima di poter passare al trattamento di cristallizzazione. Il forno a tubo non deve presentare tracce di umidità al suo interno quando vengono introdotte le vaschette di alluminio, per questo motivo è bene accenderlo preventivamente e lasciarlo a 200°C in flusso di azoto per almeno un'ora. Al termine del ciclo, senza interrompere il flusso di gas, si attende che il forno si raffreddi per impedire che il solvente vada a ebollizione (l'esano bolle a 69°C, il toluene a 110°C), quindi si introducono i campioni. A questo punto si fa partire il trattamento di curing (rampa di 5°C/min, quindi stazionamento a 300°C per 1h): nei primi 10 minuti si mantiene un flusso di azoto più sostenuto per rimuovere l'umidità entrata quando il forno è stato aperto. Una volta completata la reticolazione la resina non è più sensibile all'umidità, dunque il campione può essere conservato in un contenitore di plastica in attesa del trattamento finale ad alta temperatura.

4.5 Caratterizzazione

4.5.1 Diffrazione ai raggi X

La diffrazione di raggi X è una delle principali tecniche per la caratterizzazione dei materiali cristallini. Essa sfrutta le interazioni tra radiazioni elettromagnetiche ad alta energia (i raggi X

appunto) e il reticolo del campione in esame. Un generico diffrattometro è formato dai seguenti componenti:

- Tubo radiogeno
- Sistema di collimazione
- Portacampione
- Monocromatizzatore
- Contatore di raggi X
- Goniometro

Il tubo radiogeno lavora sotto vuoto: al suo interno vi è un filamento di tungsteno che emette elettroni per effetto termoionico. Questi vengono poi accelerati da una differenza di potenziale verso l'anodo bersaglio: i raggi X sono generati a seguito dell'impatto, anche se quasi tutta l'energia cinetica degli elettroni è persa sotto forma di calore. Se la tensione applicata è superiore al valore critico dell'elemento bersaglio si ha l'espulsione di un elettrone K: subito un altro elettrone prende il suo posto e si verifica un'emissione ben definita. Nello spettro X si osservano quindi dei picchi netti, detti linee caratteristiche.

Il fenomeno di diffrazione trae origine dal fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X (tra 0,1 e 10 Å) è confrontabile con la spaziatura degli atomi nei reticoli cristallini: la radiazione viene diffusa dalla materia e varia la sua direzione di propagazione. In genere ciò può avvenire con uno scambio di energia tra fotoni e atomi del reticolo (scattering anelastico), oppure senza scambio energetico (scattering elastico). La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente, in quanto la diffusione nasce dalla somma coerente di tutte le onde riflesse dagli atomi che si trovano su diversi piani atomici. Naturalmente è necessario che la struttura del materiale analizzato presenti un ordine a lungo raggio. Nei suoi studi Bragg assunse che la radiazione incidente fosse riflessa in modo speculare da parte di piani paralleli di atomi.

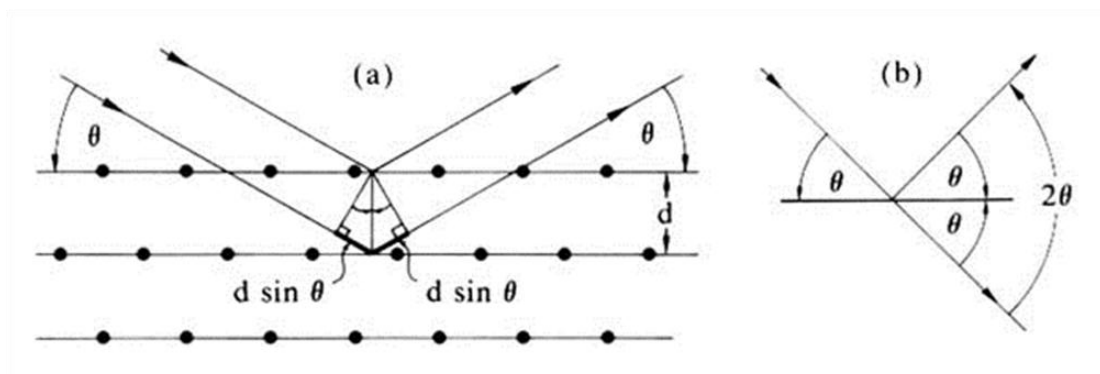


Figura 4. 2: Schema di diffrazione secondo Bragg.

Quando il fascio di raggi X incontra il reticolo cristallino, le onde diffratte o secondarie possiedono un'intensità che varia a seconda dell'interferenza che avviene lungo il cammino percorso dal fascio. Come si osserva in figura, la differenza di cammino tra raggi riflessi da due piani successivi vale $2d \cdot \sin\theta$: solo quando questa differenza è pari ad un numero intero di lunghezze d'onda λ si osserva un'interferenza costruttiva: in questo caso l'onda risultante avrà un'intensità doppia. In presenza di una sfasatura l'intensità cala, fino ad annullarsi quando le onde si trovano in opposizione di fase. L'interferenza costruttiva si esprime mediante la legge di Bragg:

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

Quando il campione da esaminare è policristallino (come nel nostro caso), ogni grano cristallino è orientato casualmente rispetto al fascio incidente, col risultato che ogni famiglia di piani dà un contributo nel pattern finale. La legge di Bragg può essere sfruttata per conoscere le distanze interplanari nel materiale in esame, variando la lunghezza d'onda dei raggi incidenti oppure l'angolo di incidenza.

Nella nostra esperienza si è utilizzato un diffrattometro AXS D8 Advance dell'azienda tedesca Bruker. Questo utilizza una configurazione θ/θ , nella quale il portacampioni con la polvere rimane fisso al centro della camera, mentre il tubo radiogeno e il rivelatore si muovono contemporaneamente e con lo stesso incremento angolare rispetto all'orizzontale. La radiazione utilizzata è la linea $K\alpha$ del rame, con lunghezza d'onda $\lambda=1,541874 \text{ \AA}$. La tensione è stata impostata a 40 kV, con un'intensità di corrente elettrica di 40 mA.

Al termine dei trattamenti termici i campioni, ancora sotto forma di piccole scaglie, sono stati macinati a mano in un mortaio di agata in modo da ottenere polveri fini. Queste sono state poi distribuite su un portacampioni in alluminio, facendo attenzione a rendere la superficie omogenea e priva di rilievi. In questo modo si evita che i raggi X vengano riflessi secondo angoli imprecisi, portando alla costruzione di un diffrattogramma errato. Tutte le misurazioni sono state condotte nell'intervallo 2θ tra 10° e 70° , con un incremento di $0,05^\circ$ ogni 2 secondi. Il software accoppiato allo strumento raccoglie i dati e produce un pattern con l'intensità dei raggi diffratti in funzione dell'angolo 2θ .

Lo scopo principale delle analisi ai raggi X è quello di individuare le fasi cristalline all'interno del campione: per far ciò si è messo a confronto il diffrattogramma ottenuto dall'analisi con un database cristallografico (*Powder Diffraction File -2*, ICDD, Newton Square, PA, USA) mediante il programma "Match!" (Crystal Impact GmbH, Bonn, Germania). Esso permette di valutare la corrispondenza nella sovrapposizione dei picchi tra il dato sperimentale e gli standard disponibili in letteratura; in alcuni casi è possibile valutare

anche la percentuale delle diverse fasi presenti. Prima di tutto il software elabora il pattern di diffrazione individuando i picchi e le relative posizioni angolari. In seguito si filtra il database mantenendo solo le composizioni mineralogiche che contengono gli elementi presenti nella miscela di partenza. Queste composizioni vengono infine classificate a seconda della corrispondenza con il pattern sperimentale. Il campione può essere considerato come pure-phase quando tutti i picchi significativi vengono coperti dalla stessa fase.

Dai pattern di diffrazione è possibile stimare anche la dimensione media dei cristalliti, mediante la formula di Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

dove K è il fattore di forma ($\approx 0,9$); λ è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidente sul campione; β è la larghezza a mezza altezza (FWHM, in radianti) del picco considerato e θ l'angolo di Bragg della diffrazione.

4.5.2 Fotoluminescenza

La maggior parte dei campioni contenenti europio o cerio è stata caratterizzata mediante spettrofluorimetro, in modo da valutarne le proprietà di assorbimento ed emissione. Purtroppo questo strumento è stato utilizzato in modo limitato, a causa delle difficoltà incontrate nell'ottenere ceramici con adeguata purezza di fase. Nonostante le polveri siano state già macinate per l'analisi ai raggi X, la granulometria rimane comunque troppo grande per poter realizzare delle dispersioni stabili. Di conseguenza questi campioni sono stati macinati nuovamente, questa volta a umido e utilizzando un mulino rotativo: è stata scelta una giara (con relative palle) in allumina per la massima resistenza all'usura, introducendo 1 grammo circa di polvere, 50 ml di etanolo e qualche goccia di Disperbyk 180. Questo è un additivo ad alto peso molecolare, prodotto dall'azienda tedesca Byk, con funzione di stabilizzatore sterico: è privo di solventi e viene usato normalmente per deflocculare pigmenti inorganici. Nel nostro caso serve a creare una sospensione che rimanga stabile per il tempo necessario ad un'analisi di fotoluminescenza. La macinazione è stata effettuata a 500 giri/min, con un ciclo unico da 30 minuti. Al termine le sospensioni sono state prelevate con una pipetta e conservate in tubi di plastica.

Per le misure di fluorescenza è stata utilizzata una cuvetta di quarzo, dato che l'intervallo di lunghezze d'onda dello strumento (220-750 nm) comprende anche l'ultravioletto. Al momento dell'analisi il contenitore di plastica è stato agitato vigorosamente per staccare la polvere dal fondo e ridisperdere gli aggregati, quindi sono stati prelevati 10-20 μl di sospensione e diluiti in 3 ml di etanolo nella cuvetta. Questa diluizione permette di ottenere una soluzione trasparente, minimizzando i fenomeni di scattering. Una volta preparato il campione si è posizionata la cuvetta nel suo alloggiamento all'interno dello spettrofluorimetro.

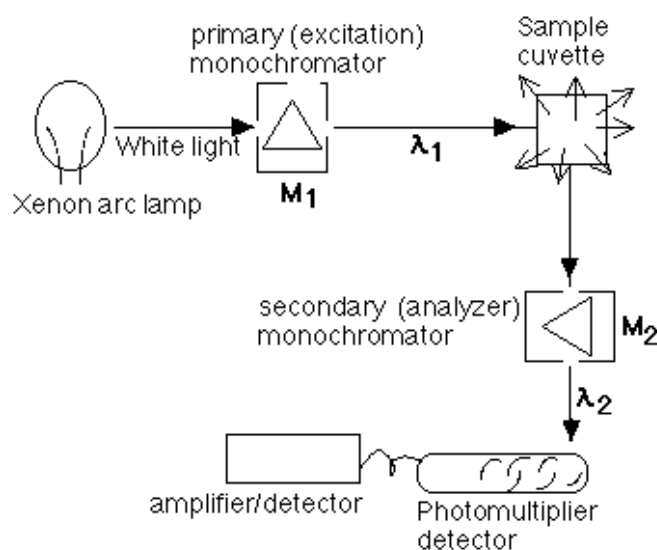


Figura 4. 3: Schema di uno spettrofluorimetro.

Lo strumento (Jasco FP-6300, USA) contiene una lampada allo xeno e usa un monocromatore per selezionare la lunghezza d'onda di eccitazione, mentre registra l'intensità dell'emissione in funzione della lunghezza d'onda. Il rivelatore è posizionato a 90° rispetto alla sorgente, in modo da registrare solo la luce emessa dal campione. Tuttavia è spesso necessario utilizzare un filtro, altrimenti l'analizzatore va a saturazione per lunghezze d'onda pari ai multipli interi della λ_{exc} . Il filtro è generalmente un disco sottile di plastica trasparente, in grado di bloccare tutta la radiazione con lunghezza d'onda inferiore ad un certo valore: ad esempio il filtro da 410 nm appare giallo, in quanto assorbe anche la componente blu del visibile. Lo spettrofluorimetro permette anche di registrare uno spettro di eccitazione dopo aver fissato la λ_{em} di riferimento: in questo modo si individua l'intervallo in cui il campione mostra il massimo assorbimento di fotoni. Anche in questo caso può servire un filtro, stavolta per tagliare $\lambda_{em}/2$.

Nelle nostre prove sono stati registrati prima di tutto degli spettri di eccitazione, prendendo come λ_{em} la posizione della transizione principale dell'attivatore presente nel campione. Successivamente si è registrato lo spettro di emissione, eccitando alla lunghezza d'onda corrispondente all'assorbimento massimo; per finire si è confrontata la posizione del massimo di emissione con la λ_{em} ipotizzata.

5. Risultati e discussione

Nella prima parte dell'attività sperimentale si è concentrata l'attenzione sulla sintesi di fosfori silicatici drogati con europio, attraverso la preparazione di polveri composite (resina siliconica + fillers) ed un breve trattamento in aria a 1300°C. In seguito le stesse formulazioni di partenza sono state sottoposte ad un trattamento in azoto, verificando le possibilità di nitrurazione mediante la sola azione dell'atmosfera ed esaminando le variazioni nelle proprietà di luminescenza. Alcune ricette sono state poi modificate per favorire la nitrurazione del materiale e la rimozione dell'ossigeno in eccesso: in alcuni casi è stato aggiunto al batch del carbonio allo stato amorfo, sotto forma di nanoparticelle. Successivamente sono state preparate delle nuove formulazioni da trattare in azoto, partendo dalle reazioni bilanciate ed aggiungendo carbonio per catturare l'eccesso di ossigeno. I batch più interessanti sono stati quindi modificati mediante l'introduzione di CeO₂, per ottenere fosfori con caratteristiche di emissione diverse. L'ultima parte dell'esperienza è stata dedicata alla sintesi di ceramici Ca- α '-sialon a partire da polisilazani e fillers opportuni. Come i due capitoli precedenti, anche questo è diviso per famiglie di materiali (meliliti, YS e Y-SiONs, quindi SiAlONs); per chiarezza vengono analizzati prima i campioni trattati in aria, poi quelli trattati in atmosfera di azoto.

5.1 Meliliti

5.1.1 Ricette per gehlenite

- Trattamenti in aria

Per iniziare si è effettuato un trattamento termico in aria sulla ricetta Geh:Eu (con compensazione di carica, vedi 4.3.1), con mantenimento per un'ora a 1300°C. Al termine del trattamento le polveri sono di colore bianco, perché il carbonio libero derivante dal cracking del polimero preceramico è stato completamente rilasciato come CO₂, CH₄ o altri oligomeri. Di seguito è riportato il pattern di diffrazione ricavato dall'analisi ai raggi X.

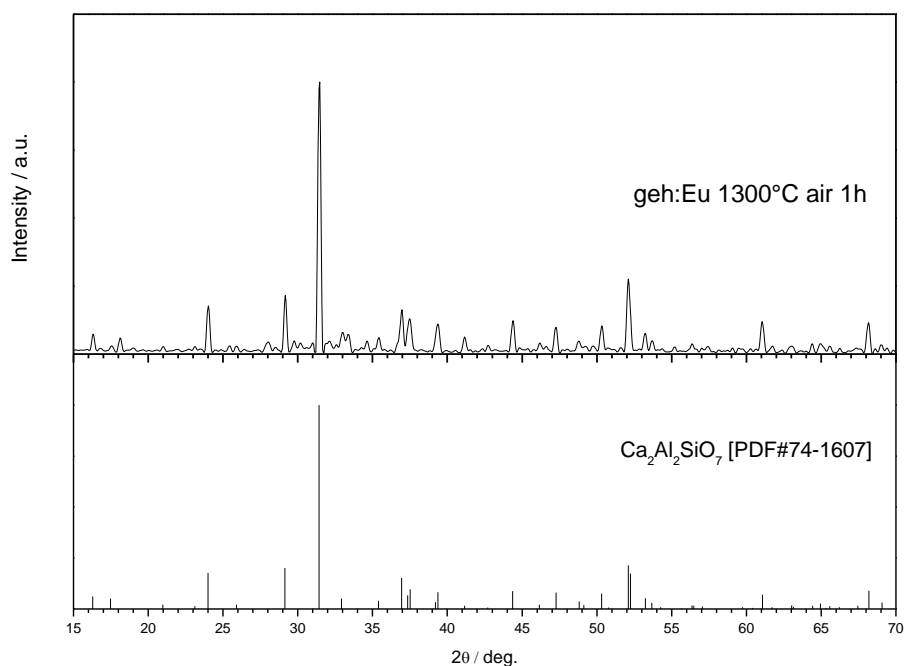


Figura 5. 1: Pattern XRD per Geh:Eu, dopo trattamento in aria a 1300°C.

Il rumore di fondo è molto basso, non vi sono “gobbe” quindi il materiale è sicuramente cristallino. I picchi sono ben definiti, le particelle hanno dimensioni stimate attorno ai 300-400 nm. Al di sotto del pattern sperimentale è riportato lo standard di riferimento nr. 74-1607 (gehlenite), estrapolato dal database a nostra disposizione. Si osserva che la corrispondenza è ottima, sia nella posizione che nell'intensità relativa dei vari picchi. È dunque possibile affermare che la sintesi è andata a buon fine, infatti il campione ottenuto è pure-phase. In questo caso né la presenza del drogante Eu^{3+} né la compensazione di carica hanno ostacolato la formazione della struttura cercata.

Una volta effettuata la macinazione a umido e preparata la sospensione in etanolo, ne è stata prelevata una piccola quantità per l'analisi allo spettrofluorimetro. La figura seguente riporta lo spettro di eccitazione, assumendo una lunghezza d'onda di emissione pari a 614 nm: questa è la posizione dell'emissione più intensa per lo ione Eu^{3+} . È stato utilizzato un filtro a 410 nm per bloccare $\lambda_{\text{em}}/2$.

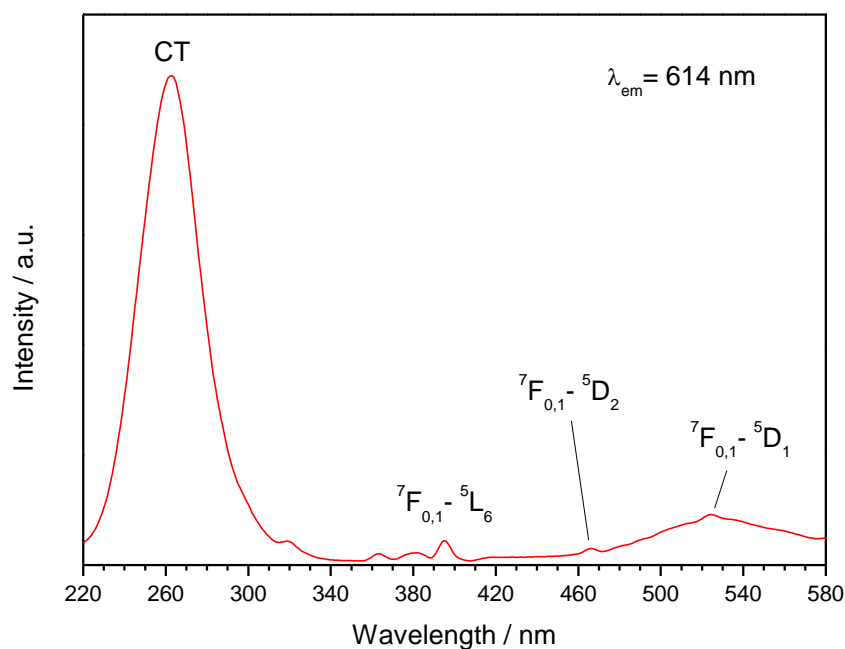


Figura 5. 2: Spettro di eccitazione per Geh:Eu trattato in aria.

Si osserva che l'assorbimento principale è situato a circa 260 nm (ultravioletto), dove CT sta per charge-transfer transition: nei complessi di metalli di transizione queste bande hanno origine da grandi spostamenti della densità di carica tra orbitali molecolari a carattere prevalentemente metallico e altri a carattere di ligando. Nel nostro caso il legame coinvolto è $\text{Eu}^{3+}\text{-O}^{2-}$, cioè un elettrone compie un salto dall'ossigeno allo ione europio. In genere l'energia delle transizioni CT dipende dal tipo di anione, dalla forza di legame, dalle dimensioni del sito cationico e dal numero di coordinazione. I picchi più piccoli da 360 nm in su sono dovuti alle transizioni elettroniche all'interno della shell $4f^6$ dell'eurobio: il principale è associato alla transizione di dipolo elettrico ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$ (a 395 nm), mentre gli altri corrispondono a transizioni di dipolo magnetico e sono più deboli.

Utilizzando la lunghezza d'onda di 260 nm si è registrato uno spettro di emissione. Volendo è possibile eccitare a 395 nm, le bande di emissione infatti non cambiano ma si avrebbe una riduzione in intensità: si noti che l'energia di attivazione è compatibile con quella di sorgenti LED commerciali. Anche per registrare l'emissione bisogna lavorare in presenza di un filtro (305 nm è sufficiente).

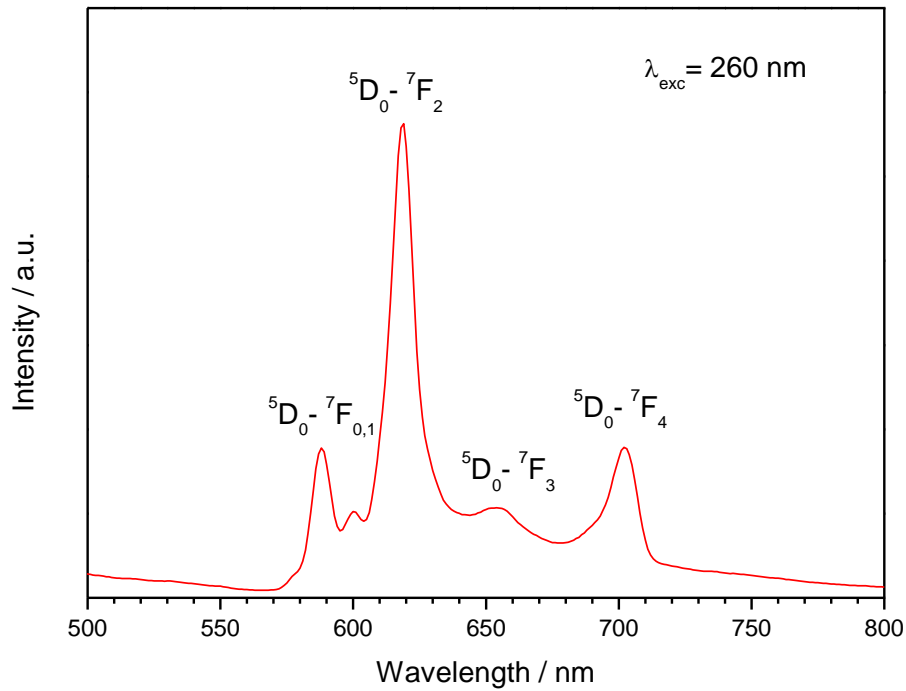


Figura 5. 3: Spettro di emissione per Geh:Eu trattato in aria.

Il campione presenta una forte emissione nel rosso: tutte le transizioni hanno origine dallo stato eccitato 5D_0 e terminano nel multipletto 7F_J ($J = 0,1,2,3,4$) dello ione Eu^{3+} . In particolare il picco più intenso si trova molto vicino (620 nm) alla lunghezza d'onda prevista, ed è legato ad una transizione “ipersensibile” di dipolo elettrico.

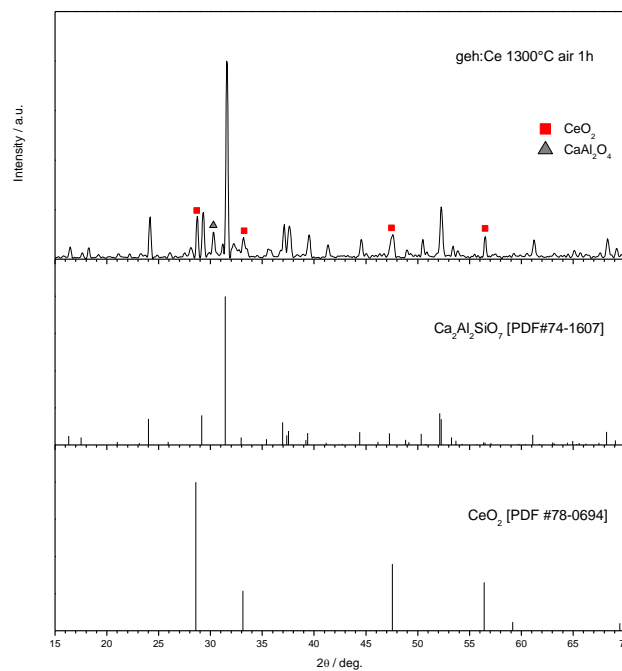


Figura 5. 4: Pattern XRD per Geh:Ce, dopo trattamento in aria.

Il batch Geh:Ce è stato trattato in aria a 1300°C, proprio come il precedente. Il pattern di diffrazione ottenuto è molto simile, con picchi ben definiti. Senza dubbio il materiale è cristallino, ma in questo caso si notano dei picchi non attribuibili alla gehlenite: dal confronto con lo standard nr. 78-0694 si deduce che nel campione è rimasta della ceria non reagita. Inoltre vi è una traccia di CaAl₂O₄. Perché il cerio possa essere incorporato nella struttura è necessaria la sua riduzione da Ce⁴⁺ a Ce³⁺: dei cationi tetrivalenti porterebbero infatti ad uno sbilanciamento di carica eccessivo. È noto che la forma CeO₂ (Ce⁴⁺) è più stabile di Ce₂O₃ (Ce³⁺) a temperatura ambiente e in condizioni atmosferiche: in aria la riduzione del cerio è ostacolata, in quanto le condizioni localmente riducenti che derivano dal residuo carbonioso del polimero preceramico non riescono a vincere l'atmosfera ossidante del forno. Per quanto riguarda la ricetta senza compensazione di carica, il pattern di diffrazione ottenuto dopo il trattamento in aria è pressoché identico al precedente, quindi viene omesso.

Per favorire la trasformazione Ce⁴⁺ → Ce³⁺ sono state preparate quattro miscele, aggiungendo a Geh:Ce e Geh:Ce-NC del carbonio nanometrico, in percentuali del 50% e poi del 100% rispetto al batch di partenza. Con queste formulazioni sono state realizzate delle pastiglie mediante pressatura, sottoposte in seguito ad un trattamento in aria a 1300°C per un'ora. I pattern XRD risultanti sono riportati nella figura seguente.

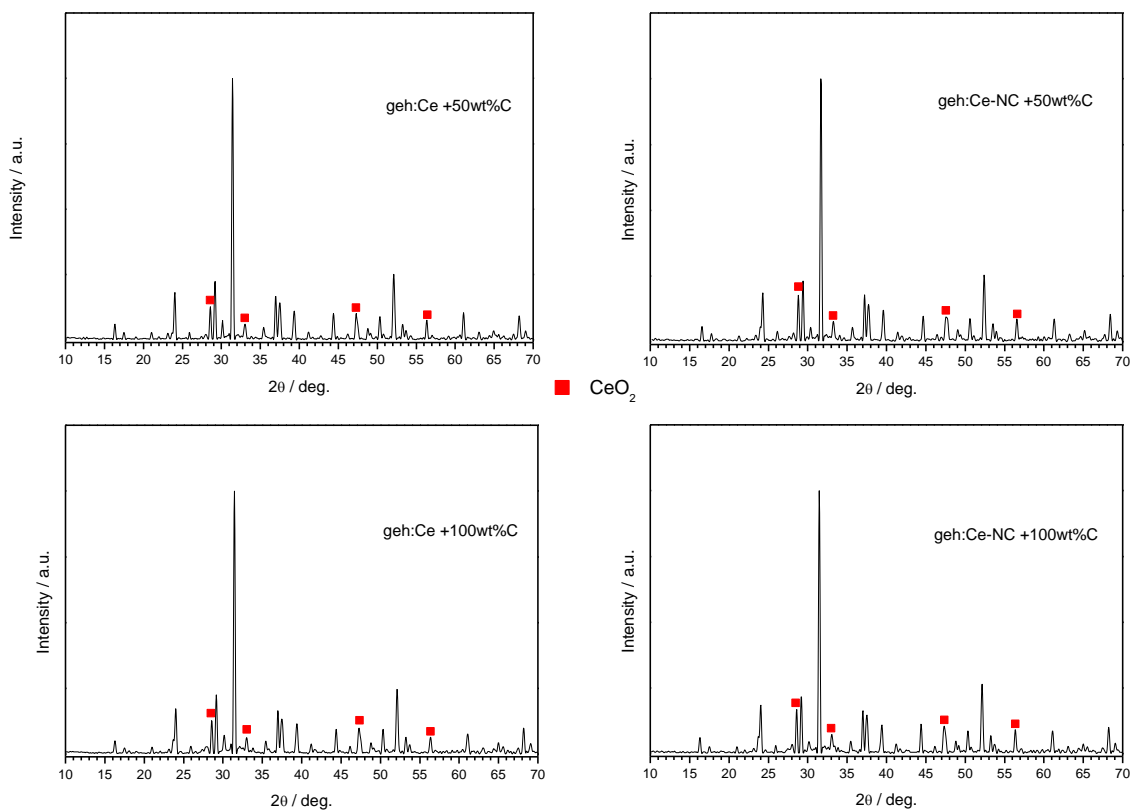


Figura 5. 5: Pattern XRD di Geh:Ce e Geh:Ce-NC, trattati in aria con aggiunta di carbonio.

I quattro pattern sono molto simili tra loro e anche in questo caso si notano i picchi caratteristici della ceria. In particolare questi sembrano leggermente più bassi nei campioni con la compensazione di carica (a sinistra), tuttavia è necessario che CeO_2 scompaia completamente dall'analisi di diffrazione perché il drogaggio si possa considerare efficace. Per entrambe le ricette, raddoppiando la quantità di carbonio nelle miscele non si ottiene alcuna differenza apprezzabile a livello di pattern XRD: questo significa che lavorando in presenza di ossigeno neppure l'aggiunta di carbonio è efficace nella riduzione del cerio. Per le ragioni appena esposte i batch Geh:Ce e Geh:Ce-NC sottoposti al trattamento in aria non sono stati analizzati allo spettrofluorimetro.

- Trattamenti in azoto

Abbiamo visto che la ricetta Geh:Eu, se trattata in aria, produce un fosforo rosso con picco di emissione a circa 620 nm. In seguito la stessa formulazione di partenza è stata sottoposta ad un trattamento in atmosfera di azoto, utilizzando le stesse condizioni del trattamento in aria (rampa $10^\circ\text{C}/\text{min}$, mantenimento 1h a 1300°C), nella speranza di ottenere un fosforo ossinitruro per parziale sostituzione degli anioni O^{2-} con N^{3-} . All'uscita dal forno a tubo le polveri presentano un colore giallo pallido anziché bianco: ritorneremo su questo punto tra poco.

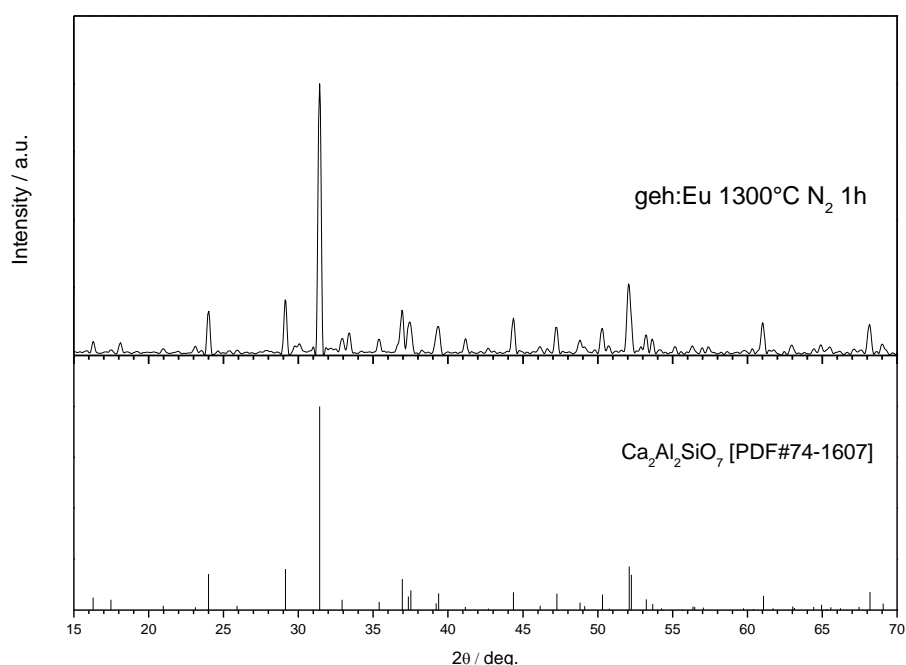


Figura 5. 6: Pattern XRD per Geh:Eu, trattato a 1300°C in azoto.

Il pattern di diffrazione è praticamente identico a quello del batch trattato in aria: i picchi sono ben definiti, non vi è traccia di fase amorfa e la corrispondenza con lo standard nr. 74-1607

(gehlenite) è ancora altissima. Anche in questo caso il ceramico prodotto ha la struttura della gehlenite pure-phase, tuttavia da questa sola analisi non è possibile sapere con certezza se il materiale ha incorporato azoto dall'atmosfera. Se l'ha fatto significa almeno che la struttura è in grado di accettarlo senza distorsioni significative del reticolo cristallino.

Per favorire la nitrurazione del materiale è stata preparata la formulazione Geh:Eu-NC, nella quale è stata eliminata la compensazione di carica: prevedendo l'ingresso di azoto (quindi un incremento delle cariche negative) si è ridotto a 2 il rapporto Al^{3+}/Si^{4+} , la formula di riferimento è quindi $Ca_{1,86}Eu_{0,14}Al_2SiO_7$. Sia Geh:Eu che Geh:Eu-NC sono stati trattati a 1300 e a 1400°C in azoto, sempre con rampa di 10°C/min e mantenimento di 1 ora.



Figura 5. 7: a) Geh:Eu-NC e Geh:Eu (da sinistra), trattamento a 1300°C in N₂; b) Geh:Eu-NC e Geh:Eu (da sinistra), trattamento a 1400°C in N₂; c) Campione Geh, trattamento a 1300°C in N₂.

Si osservi la Figura 5. 7a: in entrambi i crogioli il colore non è uniforme, vi sono in particolare delle scaglie di colore grigio che fanno pensare ad un residuo carbonioso. Tuttavia la particolarità di questi campioni è data dal colore giallo, le polveri di partenza infatti sono bianche. La colorazione in un solido cristallino è legata all'entità E_g del band gap, la lunghezza d'onda di cut-off è definita come $\lambda_c=hc/E_g$. I fotoni con lunghezza d'onda inferiore a λ_c vengono assorbiti, quindi il materiale presenta una colorazione complementare alla luce assorbita (in questo caso, il blu). In questa foto inoltre le scaglie nel crogiolo di sinistra

(Geh:Ce-NC) mostrano un giallo mediamente più intenso: il maggiore assorbimento può essere legato ad una minore concentrazione di difetti, realizzata proprio grazie all'abbandono della compensazione di carica. Per capire se la colorazione fosse o meno legata alla presenza del catione Eu^{3+} è stata preparata una ricetta secondo la formula $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (quindi senza europio), trattata poi a 1300°C in azoto. Il risultato è rappresentato in Figura 5. 7c.

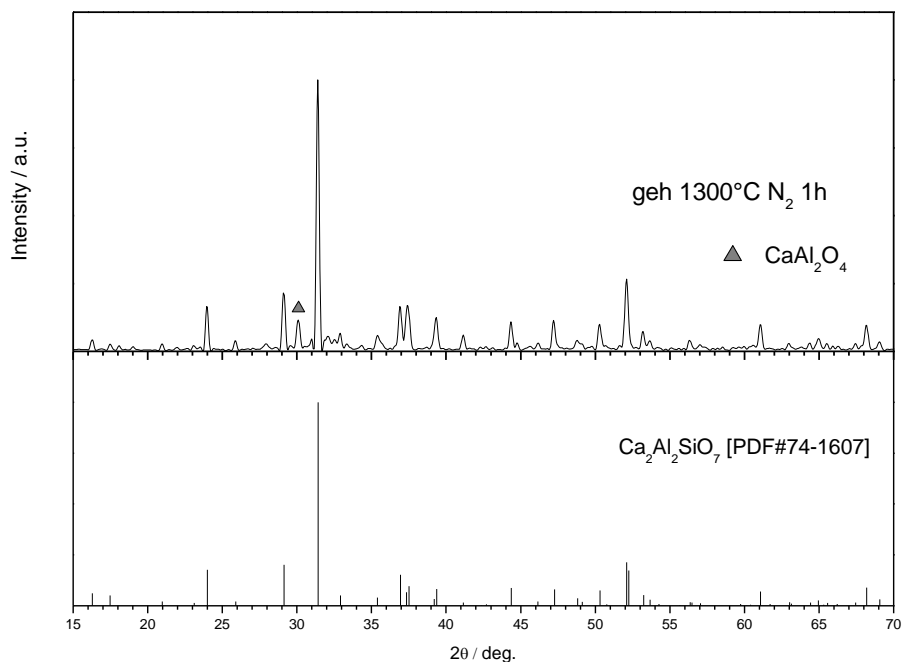


Figura 5. 8: Pattern XRD di Geh, dopo trattamento a 1300°C in azoto.

Queste polveri (se si escludono poche scaglie grigiastre) sono di colore bianco, non c'è alcuna sfumatura di giallo. Ciò significa che la presenza dell'attivatore, pur se in quantità minima (7% molare rispetto a Ca^{2+}), è sufficiente a spostare la λ_c del materiale all'interno dello spettro visibile. Il pattern di diffrazione per questo campione non drogato è sempre riconducibile alla gehlenite, tuttavia si nota un picco non trascurabile dell'alluminato CaAl_2O_4 per $2\theta=30^\circ$. Si può dedurre che l'eurobio svolge anche un ruolo stabilizzante nei confronti della struttura gehlenitica durante il trattamento in azoto.

Andiamo ora ad esaminare i campioni Geh:Eu e Geh:Eu-NC trattati a 1400°C (Figura 5. 7b). In questa foto i campioni mostrano una colorazione molto intensa e piuttosto uniforme; non vi sono più scaglie grigiastre, segno che il carbonio viene completamente (o quasi) eliminato effettuando il trattamento termico a temperatura maggiore. Rispetto al caso precedente, qui i due campioni sono indistinguibili l'uno dall'altro. Di seguito sono riportati i pattern di diffrazione per le due formulazioni trattate a 1300 e 1400°C .

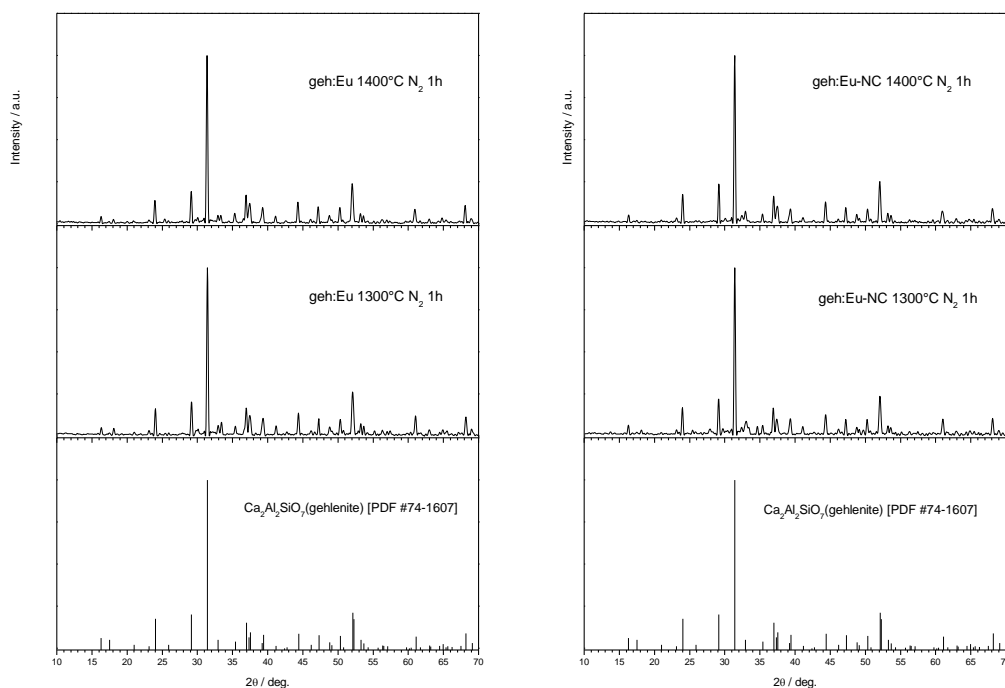


Figura 5. 9: Confronto tra pattern XRD di Geh:Eu e Geh:Eu-NC, trattati a 1300 e 1400°C in azoto.

Ancora una volta si può notare l'estrema somiglianza con lo standard di riferimento: tutti e quattro i campioni sono totalmente cristallini e pure-phase. Se da un lato l'aumento della temperatura di trattamento produce dei ceramici con un colore più intenso, per quanto riguarda le fasi ottenute non si nota alcuna variazione. Quindi si può affermare che già a 1300°C la cristallizzazione è completa, in aria come in azoto.

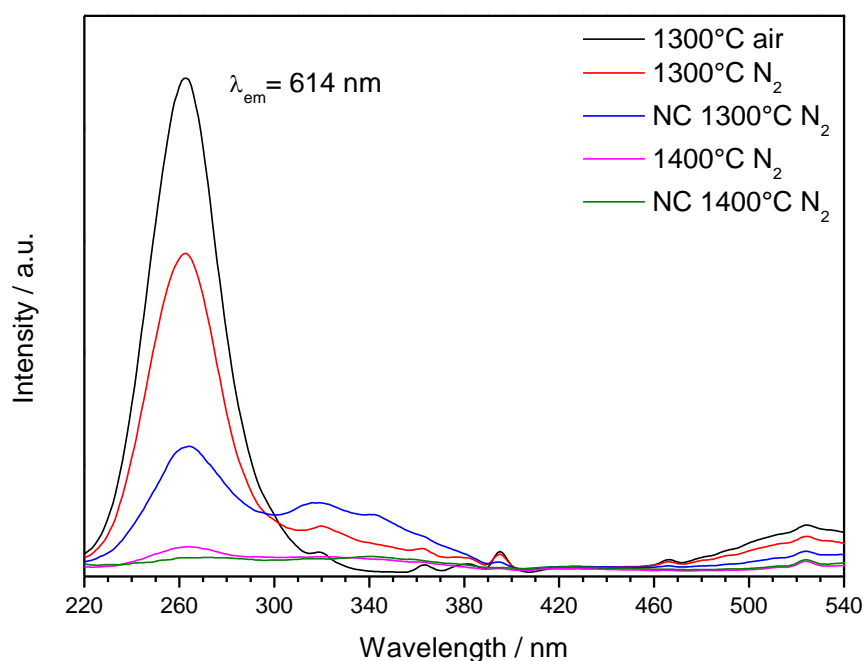


Figura 5. 10: Spettri di eccitazione di Geh:Eu e Geh:Eu-NC, dopo trattamento in azoto.

Nelle figure 5.10 e 5.11 sono posti a confronto gli spettri di eccitazione ed emissione delle due formulazioni trattate a 1300 e 1400°C, mantenendo come riferimento il campione Geh:Eu trattato in aria. Per quanto riguarda l'eccitazione, si vede che il picco principale è sempre attorno ai 260 nm (CT); si hanno poi i picchi minori a 395 nm (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$), 466 nm (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$) e 524 nm (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_1$). I campioni trattati a 1400°C presentano degli spettri praticamente piatti, forse a causa di un'errata diluizione delle sospensioni in cuvetta. L'intensità della transizione CT è massima per il campione trattato in aria, mentre quelli trattati in azoto mostrano una gobba aggiuntiva a circa 320 nm: questa può essere una conferma della nitrurazione del materiale, infatti il trasferimento di carica avviene ad energie diverse nel legame Eu-O e in quello Eu-N. Inoltre questo effetto è più intenso per il campione Geh:Eu-NC, proprio come ci si aspetterebbe. La figura di emissione presenta un'altra particolarità: oltre alle transizioni tipiche dello ione Eu^{3+} si osserva un'ampia banda che si estende da 400 a 550 nm circa (regione del blu). Essa può essere in parte legata alle caratteristiche di emissione intrinseca della matrice ceramica, ma la causa principale va ricercata in una transizione dello ione Eu^{2+} . La stessa banda di emissione è stata osservata infatti nello studio di vetri ossicarburi drogati, ed è dovuta sicuramente alla transizione $4f^6 5d^1(e_g) \rightarrow 4f^7$ del catione Eu^{2+} . Le condizioni localmente riducenti durante la pirolisi del precursore sono quindi in grado di provocare la parziale riduzione dell'eurobio: esso assume così la stessa carica degli ioni calcio e di conseguenza il suo ingresso nei siti A è favorito. Si noti infine che lo spettro del campione trattato in aria non mostra alcuna banda di emissione nel blu, segno che l'atmosfera ossidante impedisce la riduzione dell'eurobio.

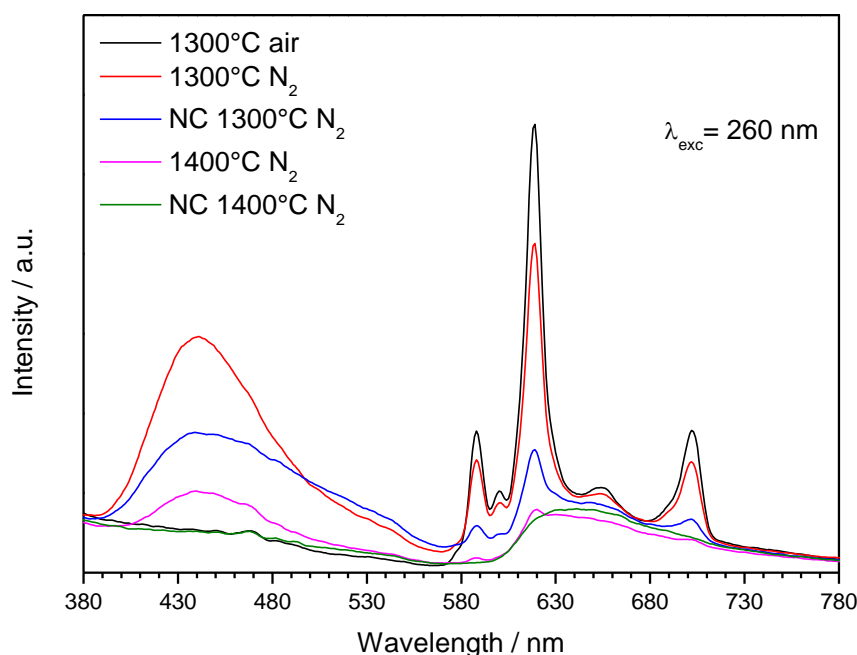


Figura 5. 11: Spettri di emissione di Geh:Eu e Geh:Eu-NC, dopo trattamento in azoto.

Si è visto che le formulazioni Geh:Ce e Geh:Ce-NC trattate in aria hanno conservato della ceria non decomposta, anche dopo l'aggiunta di quantità considerevoli di carbonio nanometrico. Le stesse ricette sono state trattate anche in azoto, direttamente a 1400°C (rampa 10°C/min, mantenimento 1 ora): in assenza di ossigeno la conversione $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ non è più ostacolata, inoltre lo stato di valenza inferiore diventa stabile ad elevate temperature. Al termine del trattamento i campioni mostrano una debole colorazione grigiastria, indice di una quantità davvero trascurabile di carbonio residuo. La figura seguente riporta i pattern di diffrazione.

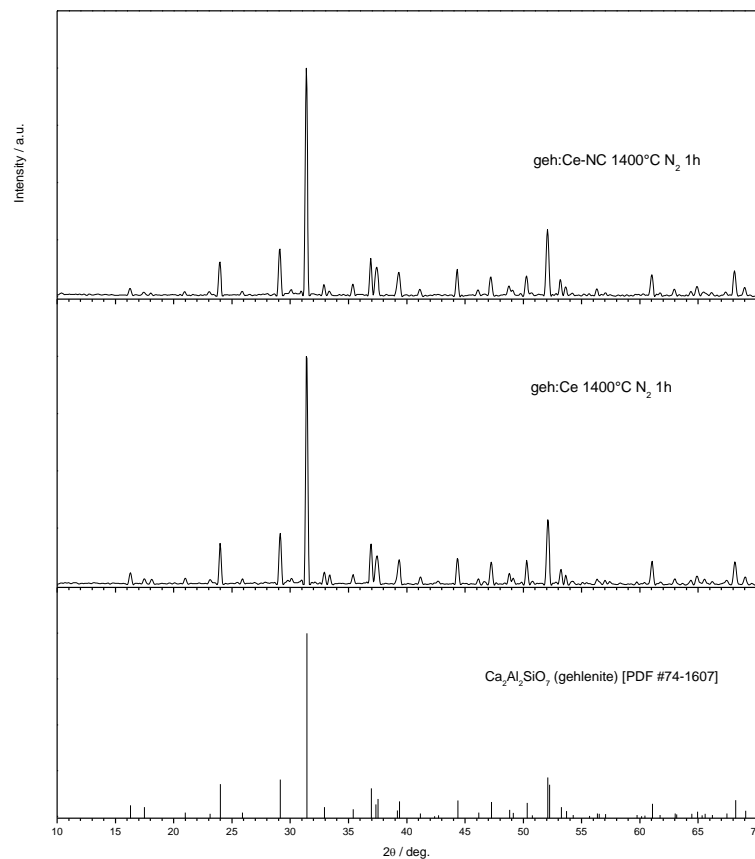


Figura 5. 12: Pattern XRD di Geh:Ce e Geh:Ce-NC trattati in azoto a 1400°C.

Per entrambi i campioni la corrispondenza con lo standard nr. 74-1607 è ottima, inoltre non vi è più traccia dei picchi caratteristici della ceria: questo significa che CeO_2 si è dapprima trasformata in Ce_2O_3 con perdita di ossigeno (grazie alle condizioni localmente riducenti e all'elevata temperatura), quindi il carbonio ha catturato l'ossigeno rimanente e i cationi Ce^{3+} sono stati incorporati nella struttura della gehlenite. Come nel caso dei campioni contenenti europio, da questa analisi non è possibile affermare con certezza che i ceramici prodotti siano ossinitruri, la struttura infatti è sempre quella di un silicato. Nella figura seguente sono riportati gli spettri di eccitazione ed emissione dei due campioni.

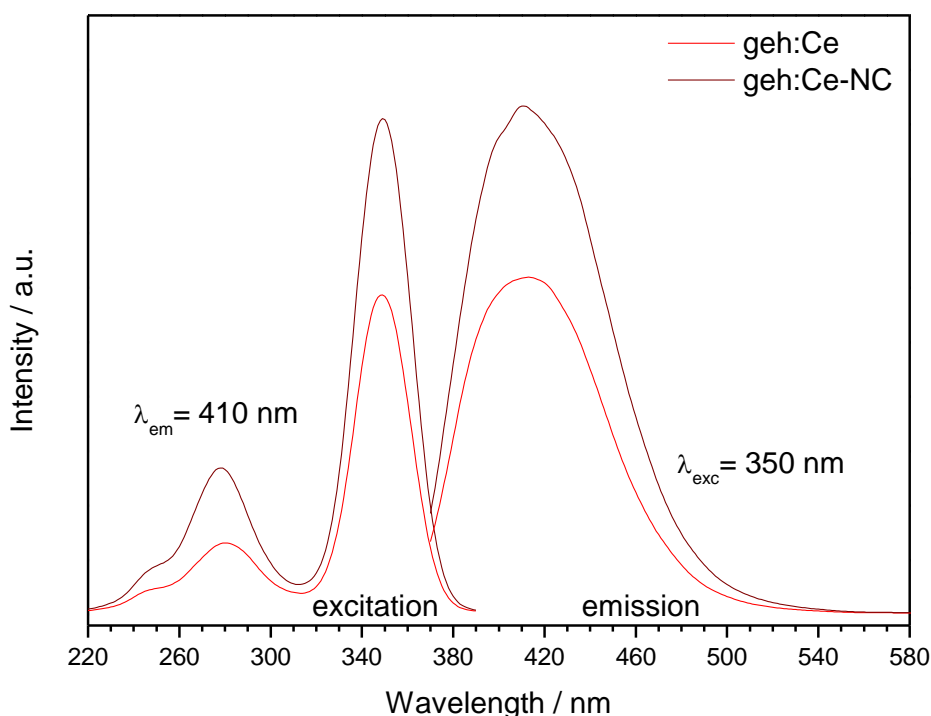


Figura 5. 13: Analisi di fluorescenza su Geh:Ce e Geh:Ce-NC trattati in azoto.

Contrariamente a quanto osservato per i batch contenenti europio, il drogaggio con Ce^{3+} comporta bande di emissione e assorbimento piuttosto ampie: l'eccitazione a 350 nm produce una luminescenza centrata a 410 nm (quindi lo Stokes shift è ridotto), legata alla transizione $5d \rightarrow 4f$ del cerio. In particolare la notevole ampiezza della banda di emissione è dovuta al disordine sostituzionale, in assenza del quale si avrebbero due picchi distinti (splitting dello stato a energia minima $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$). Le posizioni delle bande di eccitazione ed assorbimento sono molto simili per i due campioni, mentre l'intensità è superiore per la formulazione in cui si è eliminata la compensazione di carica. Quest'ultima differenza può essere una conferma dell'efficacia del nostro approccio, ma potrebbe essere semplicemente legata alle condizioni operative: ad esempio una granulometria leggermente diversa al termine della macinazione a umido, diluizione errata della sospensione o precipitazione delle particelle in cuvetta. Nella sintesi di gehlenite drogata con cerio, Kodama ha osservato 5 picchi di eccitazione, rispettivamente a 228, 244, 278, 300 e 352 nm: questi corrispondono ai 5 livelli energetici degli stati eccitati $5d$. Inoltre il picco di emissione è centrato esattamente a 410 nm: questo porta a pensare che l'eventuale presenza di azoto nei nostri campioni sia abbastanza piccola.

5.1.2 Ricetta per hardystonite

La formulazione Har (senza alcun attivatore) è stata sottoposta innanzitutto ad un trattamento in aria, con rampa di salita di 10°C/min e mantenimento per un'ora a 1300°C. All'uscita dal forno le polveri sono bianche. L'analisi di diffrazione ha prodotto il seguente pattern.

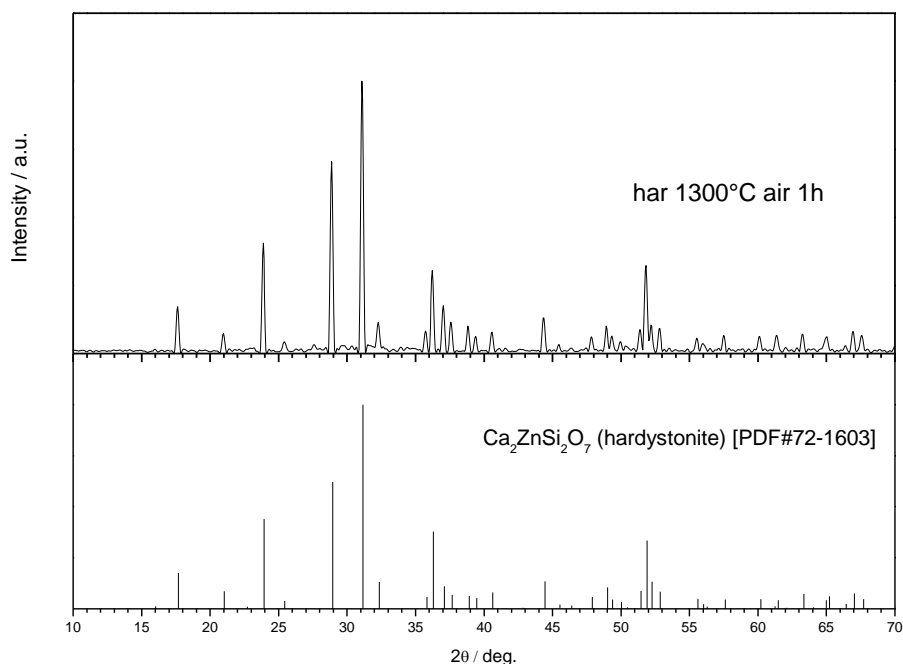


Figura 5. 14: Pattern XRD di Har, dopo trattamento in aria a 1300°C.

Come per la formulazione Geh:Eu trattata in aria, anche in questo caso i picchi sono ben definiti e non vi è traccia di fase amorfa: il campione è totalmente cristallino e la corrispondenza con lo standard nr. 72-1603 (hardystonite) è perfetta. Questo significa che il trattamento scelto è sufficiente per portare a completamento la reazione voluta.

L'analisi di fluorescenza è stata effettuata assumendo inizialmente una lunghezza d'onda di emissione pari a 400 nm: è noto infatti che l'hardystonite presenta in natura una luminescenza che varia dal viola al blu. L'analisi allo spettrofluorimetro ha rivelato che il nostro campione emette ad energie maggiori, per questo motivo il filtro a 410 nm è inadeguato.

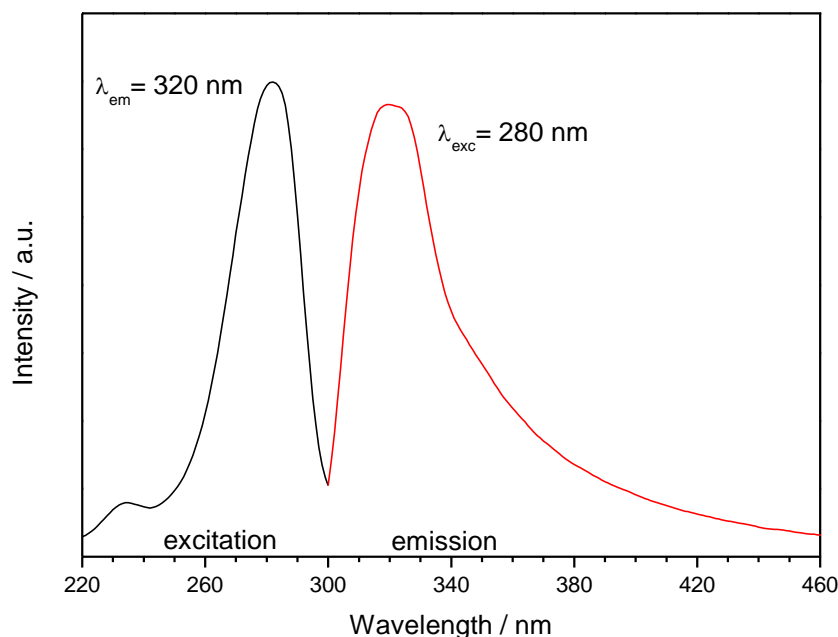


Figura 5. 15: Analisi di fluorescenza su Har, dopo trattamento in aria.

Si osserva che lo Stokes shift è molto piccolo, solo 40 nm circa. Il picco di assorbimento principale è centrato a 280 nm; l'emissione presenta un massimo a 320 nm, ma vi è una coda che si estende fino al viola. Questo fosforo è quindi di scarso interesse per applicazioni in pc-wLEDs, la sua luminescenza nello spettro visibile è infatti troppo debole.

Lo stesso batch è stato trattato anche in azoto a 1300°C, nella speranza di ottenere una variazione di composizione con conseguente spostamento della banda di emissione verso il rosso. La figura seguente mostra il pattern di diffrazione prodotto.

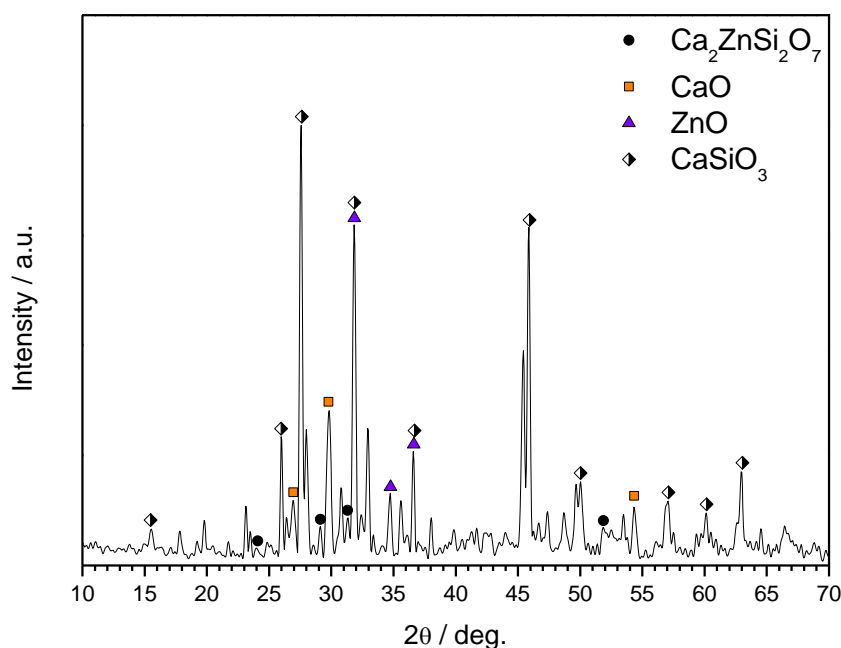


Figura 5. 16: Pattern di diffrazione di Har, dopo trattamento a 1300°C in azoto.

Si nota immediatamente la notevole differenza con il pattern precedente: il rumore di fondo è elevato e si possono individuare molte fasi diverse. L'hardystonite è presente in minima parte, si trovano CaO e ZnO non reagiti; le fasi predominanti sono silicati di calcio $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, anche se per chiarezza è evidenziato solo CaSiO_3 . Infine non si osserva alcuna nitrurazione rilevante. Per ovvi motivi non è stata effettuata l'analisi di fluorescenza su questo campione. Si è effettuato un trattamento in azoto anche a 1400°C su Har per cercare di promuovere la cristallizzazione di un'unica fase. All'estrazione dal forno però il crogiolo conteneva un materiale compatto e trasparente: a quanto pare i fillers hanno reagito con la silice formando un vetro. In seguito a questo esperimento la formulazione Har è stata abbandonata.

5.2 Silicati di ittrio e Y-SiONs

- Trattamenti in aria

Per prima cosa le ricette Y-MS:Eu e Y-DS:Eu sono state sottoposte al trattamento standard in aria: rampa di salita $10^\circ\text{C}/\text{min}$, stazionamento a 1300°C per un'ora e raffreddamento libero. La temperatura di trattamento è stata scelta in base a esperienze precedenti: da analisi di diffrazione ai raggi X si è visto infatti che la trasformazione $X_1 \rightarrow X_2$ (monosilicato) appare completa a 1300°C , mentre i picchi principali della fase X_1 sono visibili fino a 1200°C . All'uscita dal forno le nostre polveri presentano un colore bianco, poiché tutto il carbonio libero del precursore è stato eliminato nell'atmosfera. Si è verificata subito l'eventuale fluorescenza dei campioni illuminandoli con un led blu-violetto (400 nm circa) a nostra disposizione. Nella figura seguente viene presentato solo Y-MS:Eu, poiché mostra una luminescenza più intensa.

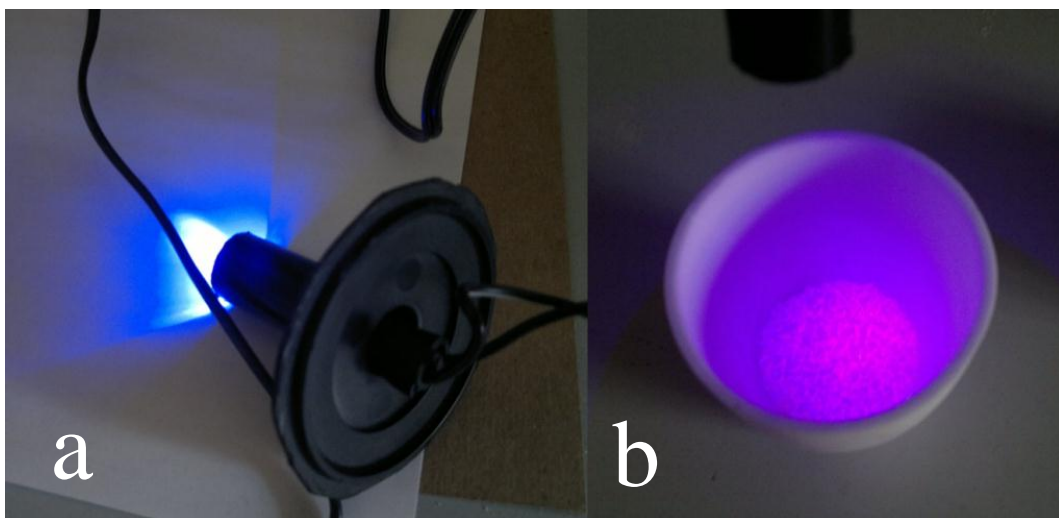


Figura 5. 17: a) LED blu-violetto artigianale, con emissione a 400 nm; b) Polveri di MS:Eu dopo trattamento a 1300°C in aria, illuminate attraverso il LED.

La luce osservata può trarre in inganno: essa infatti è data dalla somma della radiazione prodotta dal led e della fluorescenza del campione. Quindi si può affermare che esso emette nel rosso. Dopo la macinazione a mano sono stati registrati i diffrattogrammi di entrambi i campioni.

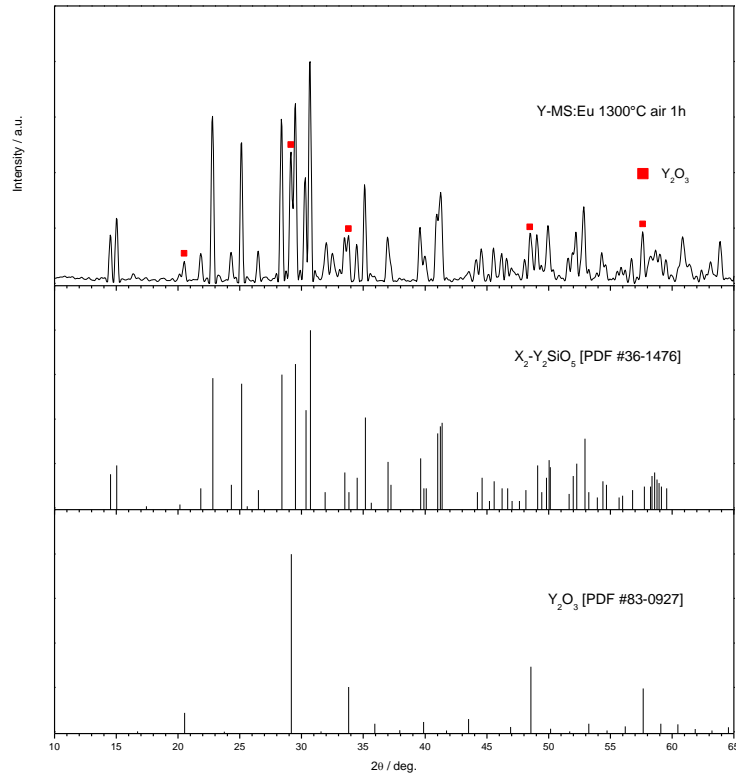


Figura 5. 18: Pattern XRD di Y-MS:Eu, dopo trattamento a 1300°C in aria.

Si nota che il pattern di MS:Eu presenta molti picchi, tutti piuttosto stretti e definiti. Dal confronto con lo standard nr. 36-1476 si ha una corrispondenza quasi perfetta, tranne per alcuni picchi (evidenziati in figura) che indicano chiaramente la presenza di ittria non reagita. Anche se il campione non è proprio pure-phase, probabilmente Eu^{3+} ha sostituito Y^{3+} anche nei siti dell'ossido. Il monosilicato formatosi è del tipo X_2 (fase che si forma ad alte temperature): è noto che, a parità di concentrazione del drogante, la struttura X_2 mostra un'intensità di emissione maggiore di X_1 , nonostante questa dia luogo ad un quenching termico inferiore alle alte temperature. Andiamo ora ad esaminare il diffrattogramma di DS:Eu.

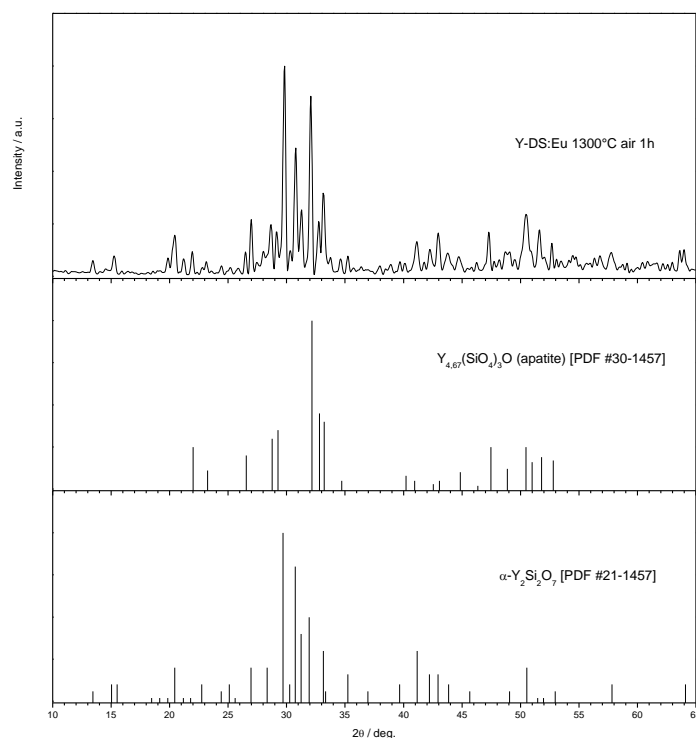


Figura 5. 19: Pattern XRD di Y-DS:Eu, dopo trattamento a 1300°C in aria.

Anche in questo caso si osservano molti picchi e l'identificazione delle fasi non è banale. Come ci si aspettava si è formato il disilicato di ittrio, nella forma alfa. Esso presenta alcuni picchi in comune con il monosilicato X_2 , a causa delle somiglianze tra le due strutture. Tuttavia il software ha scelto come fase più probabile lo standard nr. 30-1457: si tratta di un composto dalla formula $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$, che presenta la stessa struttura esagonale dell'apatite. Le apatiti hanno formula generale $Ca_5(PO_4)_3[F, OH, Cl]$ e una struttura tridimensionale pluristratificata; la particolare disposizione degli anioni PO_4^{3-} comporta la formazione di canali che ospitano normalmente ioni calcio, ossidrili e fluoruro. La natura ionica del cristallo permette la sostituzione di ioni del reticolo con altri di analoga grandezza e carica. Nel nostro caso gli anioni sono SiO_4^{4-} , mentre lo ione europio può sostituire facilmente Y^{3+} in quanto possiede la stessa carica e un raggio ionico molto simile.

A questo punto è stato preparato un batch per il disilicato senza però aggiungere alcun attivatore. Questo è stato poi sottoposto al trattamento in aria, quindi è stata effettuata l'analisi di diffrazione per il confronto con la ricetta precedente.

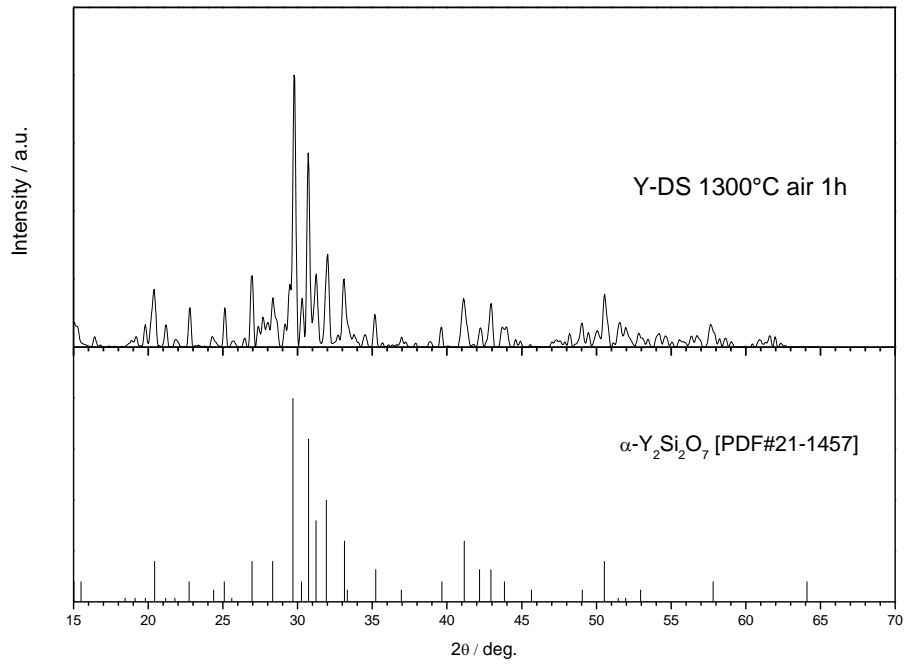


Figura 5. 20: Pattern XRD di Y-DS, dopo trattamento in aria.

Nel pattern prodotto si individua come fase principale il disilicato alfa: la corrispondenza è molto buona, anche se il materiale potrebbe contenere una piccola quantità di monosilicato. In questo caso non si osserva assolutamente la fase $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$: questa è una chiara indicazione del fatto che l'eurobio, anche se presente in quantità minima, è comunque in grado di influenzare la stabilità delle diverse fasi cristalline alle alte temperature. Questa osservazione è in accordo con quanto riportato da Cannas.

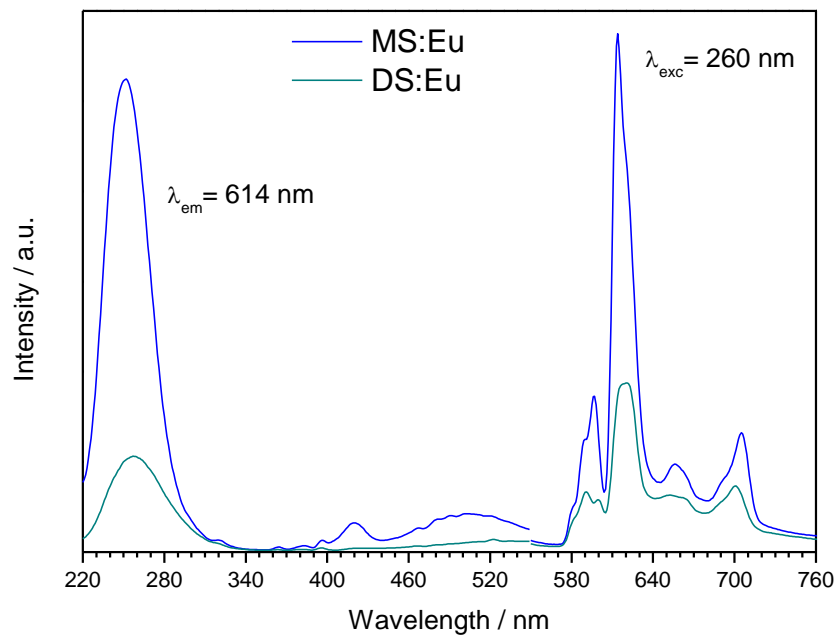


Figura 5. 21: Analisi di fluorescenza su MS:Eu e DS:Eu trattati in aria.

Le misure di fotoluminescenza sono state effettuate assumendo per entrambi i campioni YS:Eu un picco di emissione a 614 nm, esattamente come si è fatto per il campione Geh:Eu (vedi 5.1.1). Gli spettri ottenuti sono molto simili, con una banda di eccitazione principale (charge-transfer transition) attorno a 260 nm e altre gobbe secondarie legate a transizioni di dipolo. In emissione si osserva un picco principale alla lunghezza d'onda prevista (nel rosso), assieme ad altri, tutti comunque legati alle transizioni $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ dello ione Eu^{3+} . Assumendo che le condizioni sperimentali siano le stesse, si può dire che tra i due campioni in esame MS:Eu presenta la maggiore intensità di emissione (e assorbimento). Questo risultato è in accordo con l'impressione avuta illuminando le polveri attraverso il led blu-violetto. Probabilmente DS:Eu risulta penalizzato a causa della composizione finale meno omogenea.

La fase $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ può derivare dall'ossidazione di YN-apatite: $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$. Quest'ultima può essersi formata durante il cracking del polimero preceramico, ma in seguito l'atmosfera ossidante del forno ha provocato la sostituzione anionica. Per verificare questa ipotesi si è andati a "forzare" la riduzione carbotermica, mescolando DS:Eu con nerofumo in percentuali del 50 e 100% in peso rispetto al batch di partenza. Queste miscele sono state poi pressate per compattare il materiale e trattate a 1300°C per un'ora.

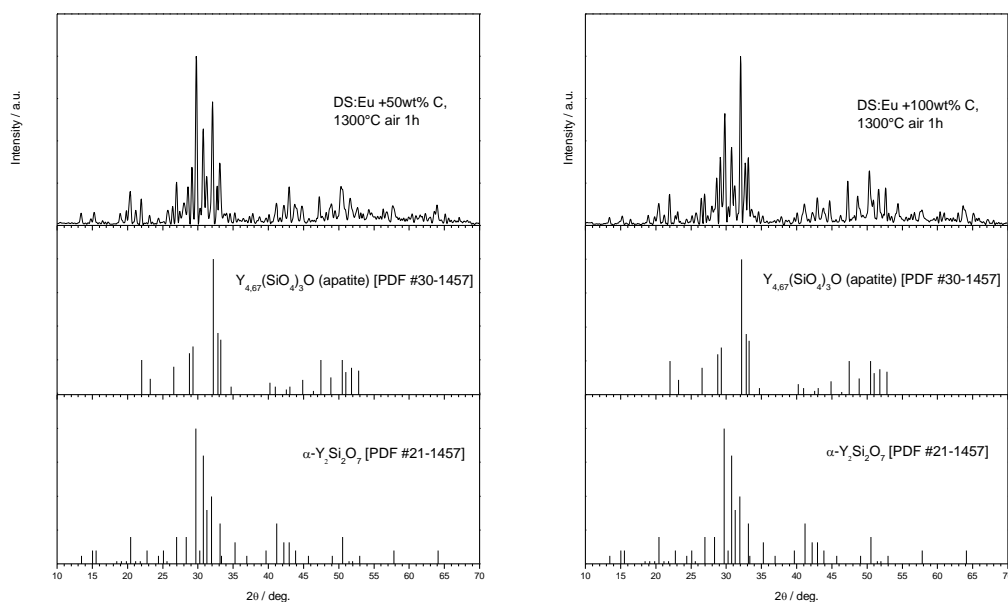


Figura 5. 22: Pattern XRD di DS:Eu trattato in aria con aggiunte di carbonio.

Si vede che i pattern di diffrazione sono simili a quello del campione senza carbonio aggiunto: le fasi principali sono sempre il disilicato di ittrio e l'apatite, tuttavia quest'ultima si

è sviluppata moltissimo nel campione contenente il maggior tenore di carbonio (100%). Questa osservazione sembra confermare la nostra ipotesi sull'origine della fase $Y_{4,67}(SiO_4)_3O$.

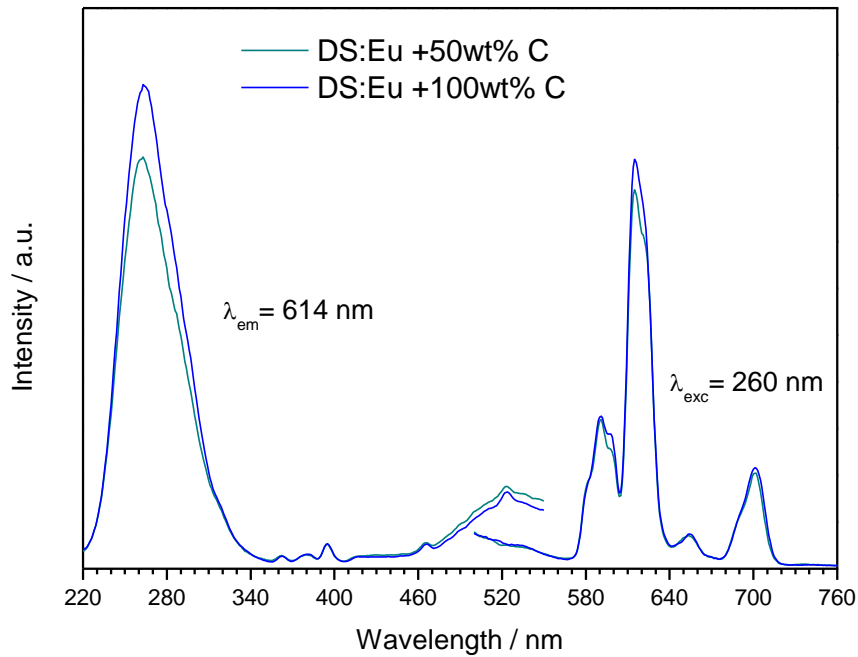


Figura 5. 23: Analisi di fluorescenza su DS:Eu trattato in aria con aggiunte di carbonio.

Gli spettri di fluorescenza dei due campioni sono praticamente sovrapponibili, sia in eccitazione che in emissione. Le posizioni dei picchi sono le stesse osservate per i campioni precedenti e le transizioni sono quelle tipiche dello ione Eu^{3+} . Si nota solamente una piccola differenza nell'intensità dei picchi principali, che sembra favorire il campione cui è stato aggiunto più carbonio, cioè quello con il maggior contenuto di fase apatite.

Oltre ai batch contenenti europio, è stata preparata un'altra formulazione per il disilicato contenente il 5% atomico di cerio rispetto all'ittrio. Questa ricetta, chiamata DS:Ce, è stata sottoposta innanzitutto al trattamento standard in aria.

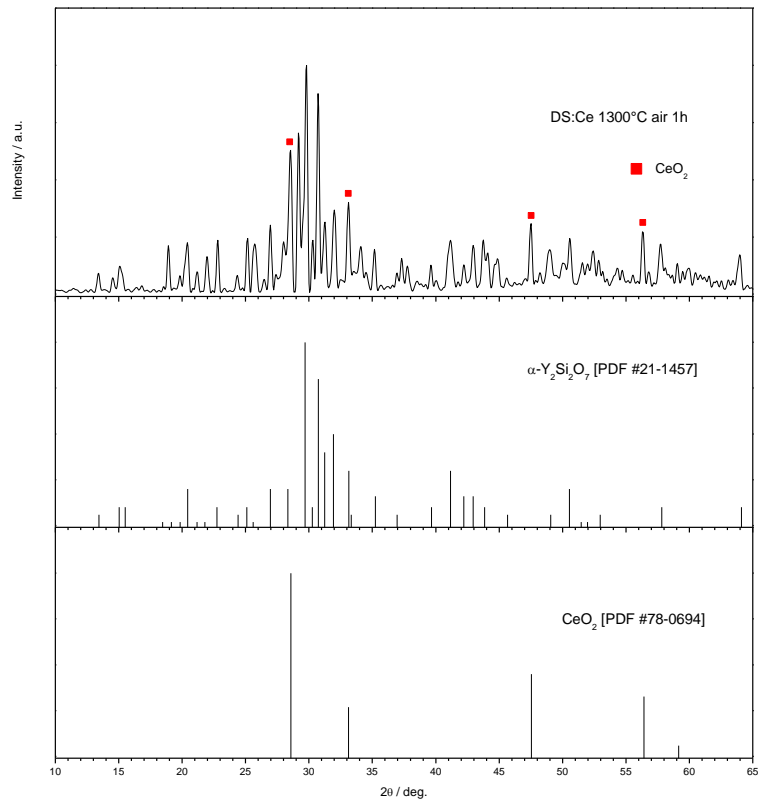


Figura 5. 24: Pattern XRD di Y-DS:Ce, dopo trattamento in aria a 1300°C.

Il pattern di diffrazione mostra come fase prevalente il disilicato di ittrio nella forma alfa, ma potrebbero esservi anche $X_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ e $\beta/\gamma/\delta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Tuttavia si nota facilmente che alcuni picchi, piuttosto significativi, non appartengono a nessuno di questi composti: si tratta di CeO_2 che non ha reagito durante il trattamento (come è accaduto per Geh:Ce), a causa dell'atmosfera ossidante del forno. Per ovvi motivi su questo campione non è stata eseguita l'analisi allo spettrofluorimetro.

- Trattamenti in azoto

I batch Y-MS:Eu e Y-DS:Eu sono stati trattati in azoto con rampa di 10°C/min, stazionamento a 1300°C per un'ora e spegnimento. La foto seguente ritrae i campioni appena estratti dal forno a tubo.



Figura 5. 25: Campioni MS:Eu e DS:Eu (da sinistra) dopo trattamento a 1300°C in azoto.

Il colore grigio delle scaglie è dovuto molto probabilmente ad un residuo carbonioso, che dalla foto sembra più consistente nel campione DS:Eu. Non si osserva invece la colorazione gialla tipica dei batch Geh:Eu e Geh:Eu-NC trattati in azoto: una possibile spiegazione verrà data più avanti.

Il pattern di diffrazione di MS:Eu è riportato in figura. Si nota che le fasi principali individuate dal software sono gli ossinitruri $Y_5(SiO_4)_3N$ (con struttura dell'apatite) e $Y_4Si_2O_7N_2$ (con struttura della cuspidina). Il tenore di azoto di questi materiali è piuttosto basso, tuttavia il risultato è importante considerando che i precursori di partenza erano dei semplici polisilossani. Infine vi è certamente una parte di monosilicato X_2 .

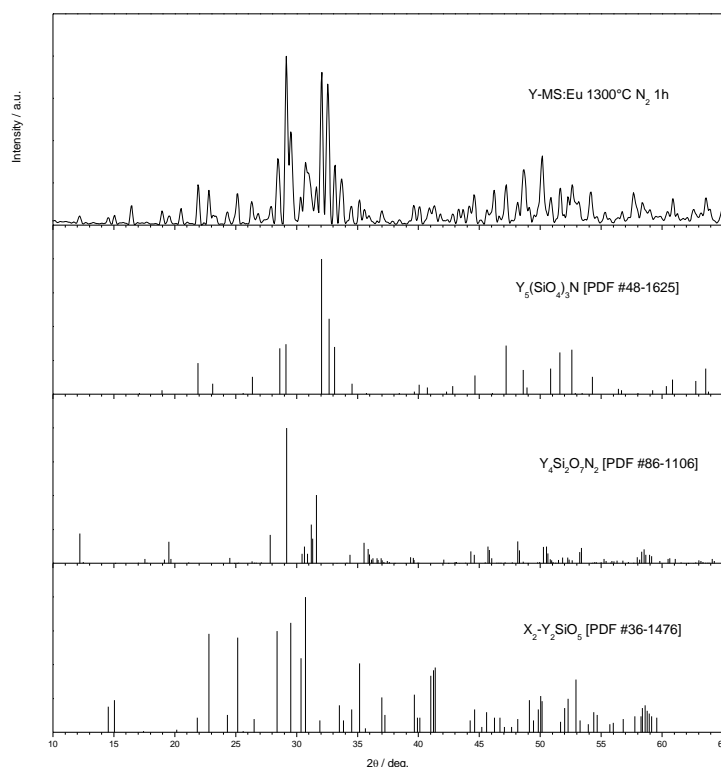


Figura 5. 26: Pattern XRD di MS:Eu dopo trattamento a 1300°C in azoto.

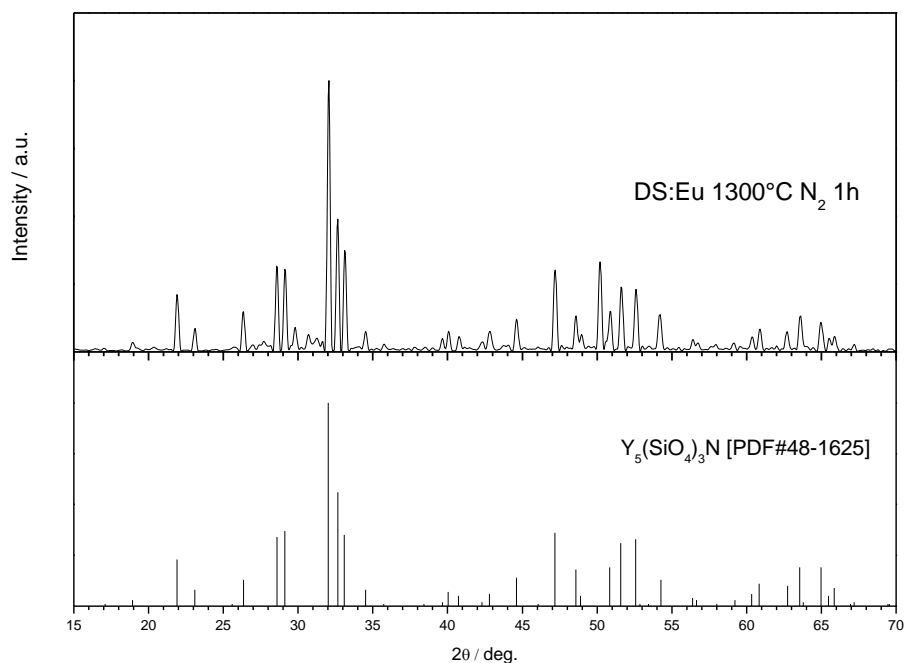


Figura 5. 27: Pattern XRD di DS:Eu dopo trattamento a 1300°C in azoto.

Il campione DS:Eu trattato in azoto mostra un pattern di diffrazione con picchi molto definiti, tutti riconducibili ad un'unica fase: $Y_5(SiO_4)_3N$, detta semplicemente YN-apatite. Non vi è traccia né del disilicato di ittrio né tantomeno del monosilicato. Si ha quindi un'ulteriore conferma del fatto che lo ione europio stabilizza la struttura dell'apatite, in aria come in azoto: forse questo accade perché favorisce la formazione di una fase intermedia più “aperta”.

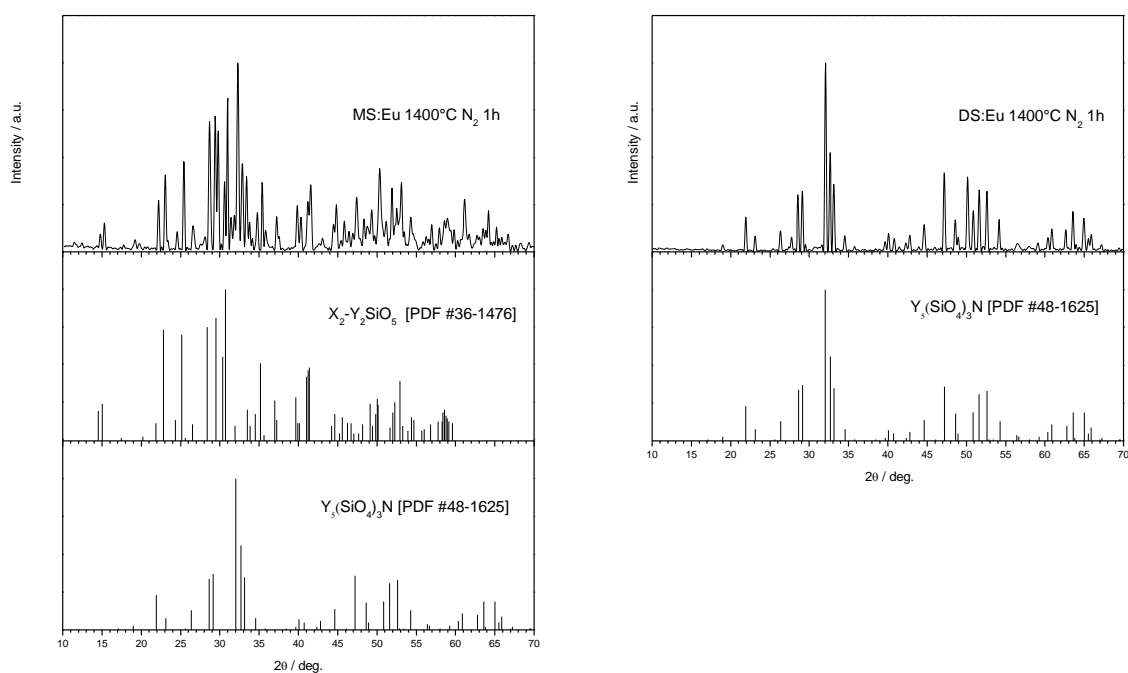


Figura 5. 28: Pattern XRD di MS:Eu e DS:Eu trattati a 1400°C in azoto.

Esaminiamo ora i pattern degli stessi batch sottoposti ad un trattamento a 1400°C in azoto, sempre per un'ora. Nel caso di DS:Eu la situazione non cambia, la corrispondenza con lo standard nr. 48-1625 è praticamente perfetta. Invece si ha un'inversione nel pattern di MS:Eu: rispetto al campione trattato a 1300°C, qui il monosilicato torna ad essere la fase preponderante, mentre YN-apatite diventa secondaria.

La figura seguente riporta gli spettri di eccitazione ed emissione di MS:Eu trattato a 1300 e 1400°C in azoto. Si osservano le tipiche transizioni legate alla presenza dello ione Eu^{3+} , le posizioni dei picchi sono invariate. Gli spettri del campione trattato a 1300°C hanno un'intensità nettamente inferiore, probabilmente a causa di un maggiore disordine nella struttura cristallina. È assente l'emissione blu dovuta a Eu^{2+} : qui l'eurobio preferisce conservare lo stato di ossidazione maggiore per sostituire Y^{3+} più agevolmente. Secondo quanto visto finora, la colorazione gialla dei campioni Geh trattati in azoto sarebbe attribuibile alla presenza di Eu^{2+} .

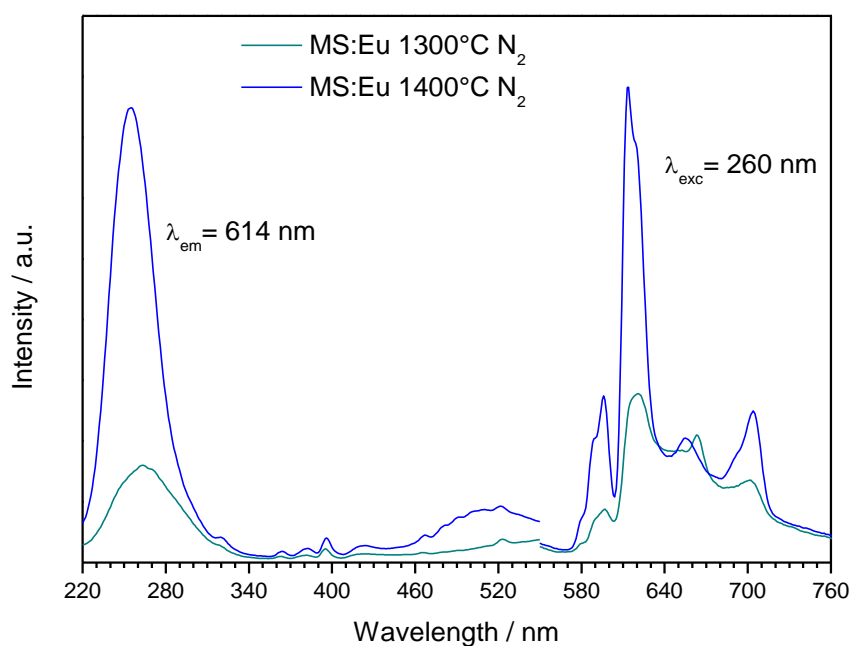


Figura 5. 29: Confronto tra spettri di fluorescenza di MS:Eu trattato a 1300 e 1400°C in azoto.

A questo punto si è prelevata una parte del campione DS:Eu trattato a 1300°C, quindi la si è lasciata per un'ora a 800°C in aria per eliminare il residuo carbonioso. Come previsto, al termine del trattamento le polveri hanno riacquisito un colore biancastro, tuttavia il materiale sembra aver perso tutto l'azoto incorporato in precedenza. Nella figura seguente si vede che il suo pattern di diffrazione è ben diverso da quelli di entrambe le ricette (con e senza attivatore) trattate in aria a 1300°C: dopo il trattamento a 800°C non rimane traccia di apatite, si forma

invece disilicato di ittrio nella forma alfa e anche beta/gamma: quest'ultima è praticamente assente dai campioni visti in precedenza. È inoltre interessante esaminare il diagramma di fase $Y_2O_3-SiO_2$, in base al quale sembrerebbe che la struttura del disilicato possa evolvere (da triclina a monoclina) solo oltre i $1400^\circ C$.

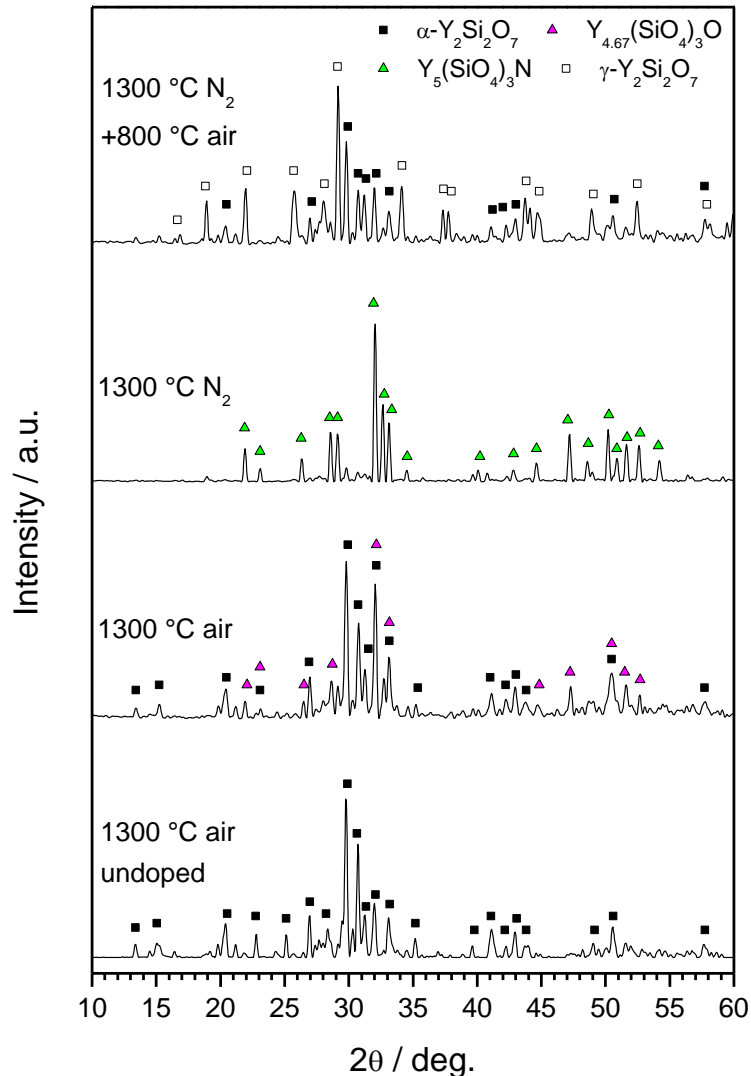


Figura 5. 30: Confronto tra pattern XRD di DS con e senza attivatore e dopo trattamenti diversi.

Nella Figura 5. 31 sono posti a confronto gli spettri di eccitazione ed emissione del batch DS:Eu, dopo trattamenti termici diversi. Si osserva che il campione trattato in aria, già esaminato in precedenza, ha l'emissione più intensa. I batch trattati in azoto (soprattutto a $1300^\circ C$) presentano delle intensità molto basse, tanto che i picchi di emissione sono appena accennati. Il campione che ha subito un trattamento doppio mostra una particolarità nello spettro di eccitazione: il picco infatti è spostato di circa 10 nm verso il rosso. Questo è dovuto probabilmente alla variazione della struttura cristallina: nella fase $\gamma-Y_2Si_2O_7$ il legame Eu-O

ha un carattere più covalente (minore lunghezza di legame), che implica un maggiore effetto nefelauxetico.

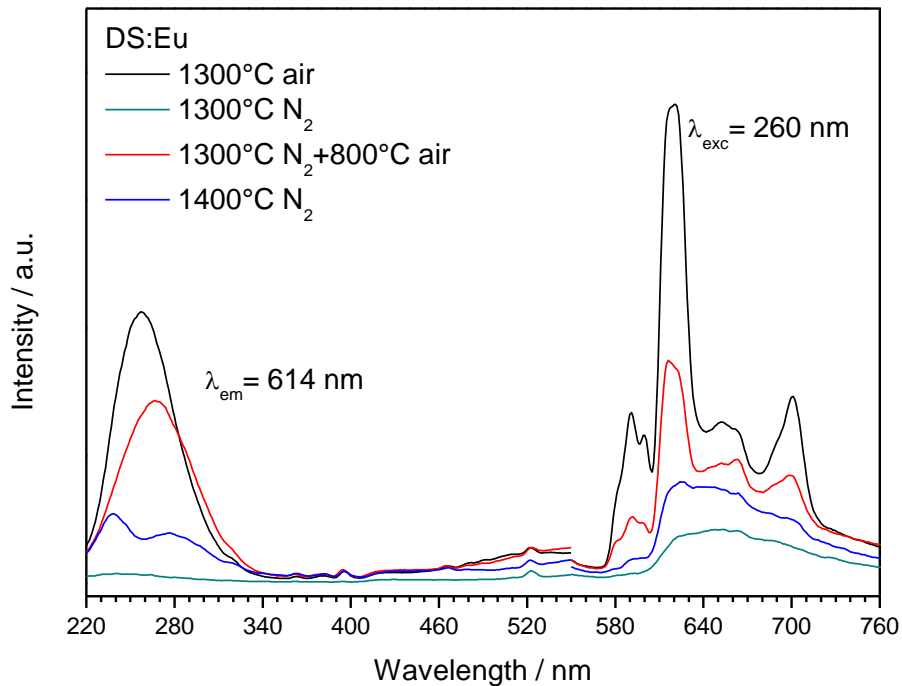


Figura 5. 31: Confronto tra spettri di fluorescenza di DS:Eu dopo trattamenti diversi.

La ricetta DS:Ce è stata sottoposta ad un trattamento in azoto con salita a 10°C/min e mantenimento per un'ora a 1400°C. Il pattern di diffrazione mostra picchi ben definiti, il rumore di fondo è praticamente assente e la corrispondenza con lo standard nr. 48-1625 (YN-apatite) è perfetta. Contrariamente a quanto osservato per lo stesso batch trattato in aria, in questo caso non vi è traccia di CeO₂ residua: il cerio è stato incorporato nel reticolo cristallino e probabilmente ha favorito lo sviluppo dell'apatite, proprio come l'eurobio.

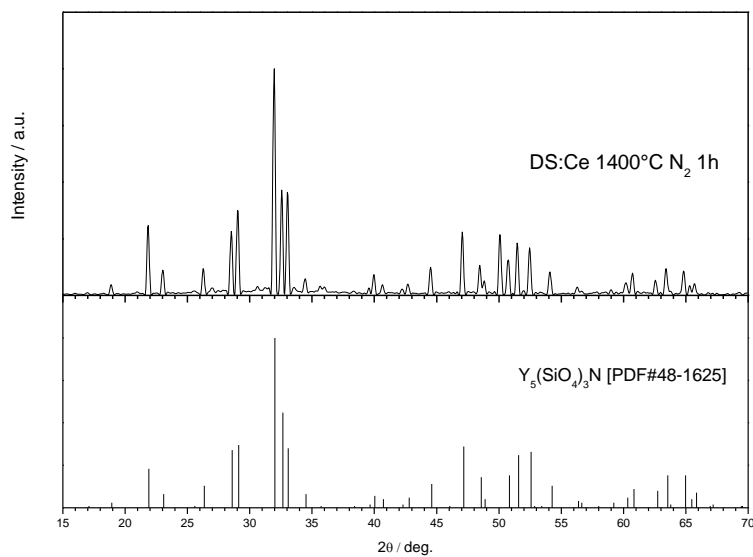


Figura 5. 32: Pattern XRD di DS:Ce dopo trattamento a 1400°C in azoto.

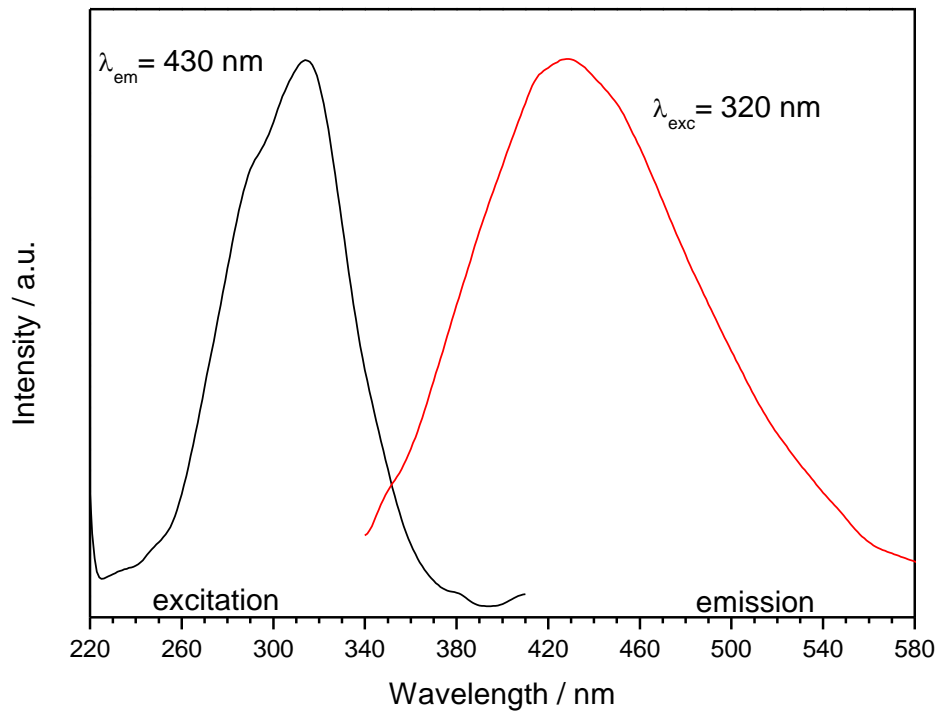


Figura 5. 33: Analisi di fluorescenza su Y-DS:Ce trattato in azoto a 1400°C.

Dall'analisi allo spettrofluorimetro si hanno bande di eccitazione ed emissione piuttosto larghe, tipiche del drogaggio con Ce^{3+} . Rispetto a quanto visto per i campioni Geh:Ce, qui si ha uno Stokes shift superiore, legato senza dubbio alla diversa struttura del materiale: il picco di eccitazione si trova infatti a 320 nm, mentre quello di emissione è posizionato a 430 nm. Questo materiale si rivela dunque interessante per la sua luminescenza blu.

Dopo aver visto che il batch DS:Eu incorpora azoto più efficacemente di MS, si è tentato di produrre una fase molto nitrurata (senza europio) attraverso un trattamento a 1400°C in azoto. Sono stati preparati 4 diversi batch per il disilicato (rapporto ponderale ittria/MK=1,578), aggiungendo via via una quantità sempre maggiore di carbonio nanometrico per facilitare l'estrazione dell'ossigeno. Sapendo che il residuo ceramico della resina contiene un 12,8% di carbonio, se ne è aggiunto rispettivamente uno 0, 25, 50 e 100% rispetto alla quantità già presente. All'uscita dal forno tutti i campioni presentano un colore nerastro, dovuto sicuramente ad un eccesso di carbonio.

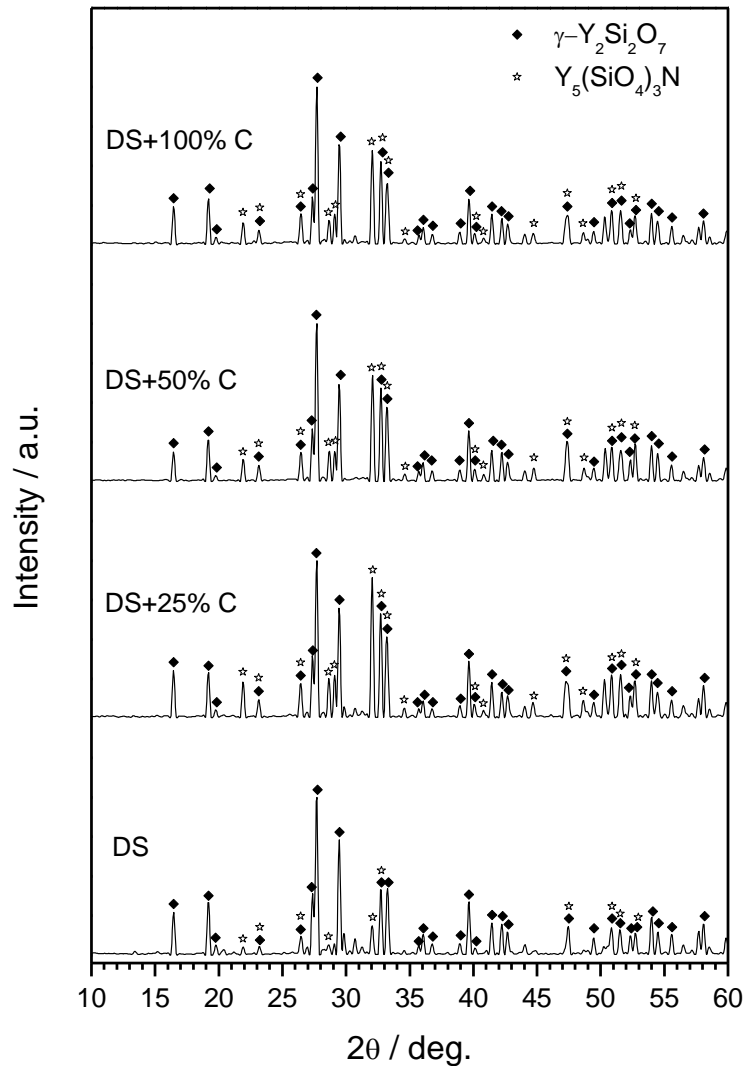


Figura 5. 34: Confronto tra pattern XRD di DS con varie aggiunte di carbonio, dopo trattamento in azoto.

I pattern di diffrazione ottenuti dai 4 campioni sono molto simili, vengono quindi riportati assieme per un confronto. Si osserva che la fase prevalente in tutti i casi è il disilicato nella forma monoclinica, con una parte minore di YN-apatite. Il campione con il 25% di carbonio aggiunto presenta dei picchi più sviluppati per $Y_5(SiO_4)_3N$, ma le aggiunte successive non hanno portato ulteriori benefici.

Oltre alle ricette Y-MS e Y-DS sono state preparate altre formulazioni contenenti ittrio per la sintesi di ossinitruri. Si è partiti dalla formula della gehlenite e, sostituendo l'ossido di calcio con ittria, si è ottenuta la formula $Y_2Al_2SiO_5N_2$. Altre due ricette sono volte ad ottenere $Y_2Si_3O_3N_4$, cioè YN-melilite, che mostra un'alta intensità di emissione quando drogata con Ce^{3+} : per il bilanciamento della reazione (vedi 4.3.2) si è utilizzato in un caso del nerofumo, nell'altro una miscela di MK+H44.

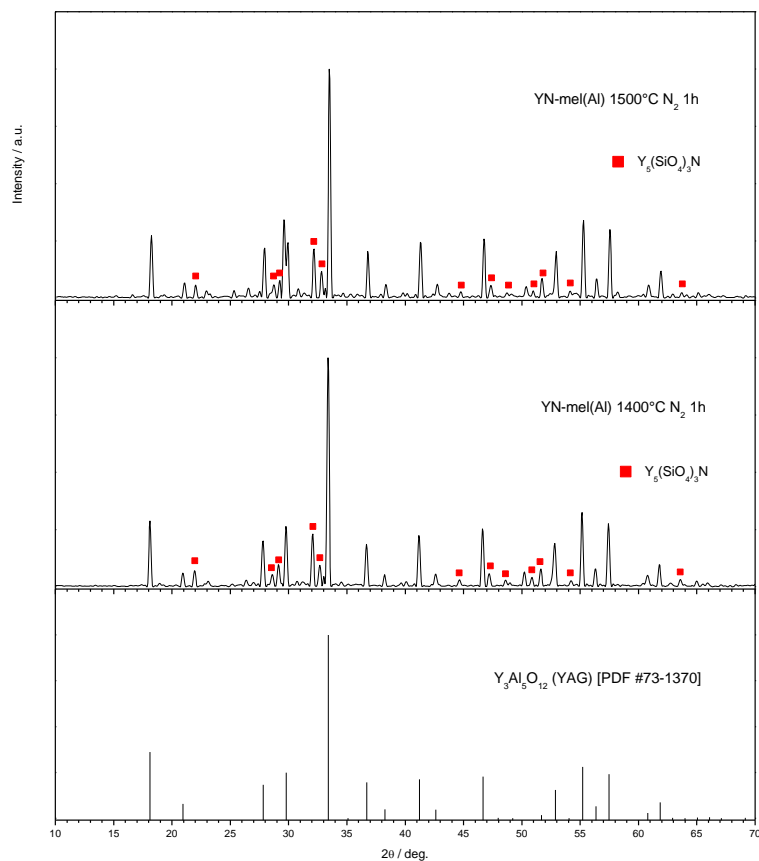
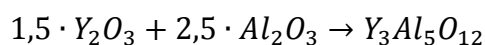


Figura 5.35: Pattern XRD di YN-mel(Al) dopo trattamento in azoto a 1400 e 1500°C.

La figura mostra i pattern di diffrazione del batch YN-mel(Al) trattato in azoto, senza drogaggio. Già a 1400°C il materiale è altamente cristallino, purtroppo però la fase principale è il granato di ittrio e alluminio (YAG), molto diffuso per la produzione di lasers a stato solido. La presenza di questa fase si spiega facilmente: i nanofillers hanno reagito tra loro “ignorando” il residuo ceramico del silicone, secondo la reazione (bilanciata)



Il campione presenta anche una minima parte di fase nitrurata, ma non si tratta di YN-melilite bensì di YN-apatite. Nella stessa figura è riportato anche lo spettro dello stesso batch trattato a 1500°C per un’ora: non si hanno variazioni significative, segno che il granato si forma a temperature relativamente basse per poi rimanere stabile. Dopo queste prove il batch YN-mel(Al) è stato abbandonato.

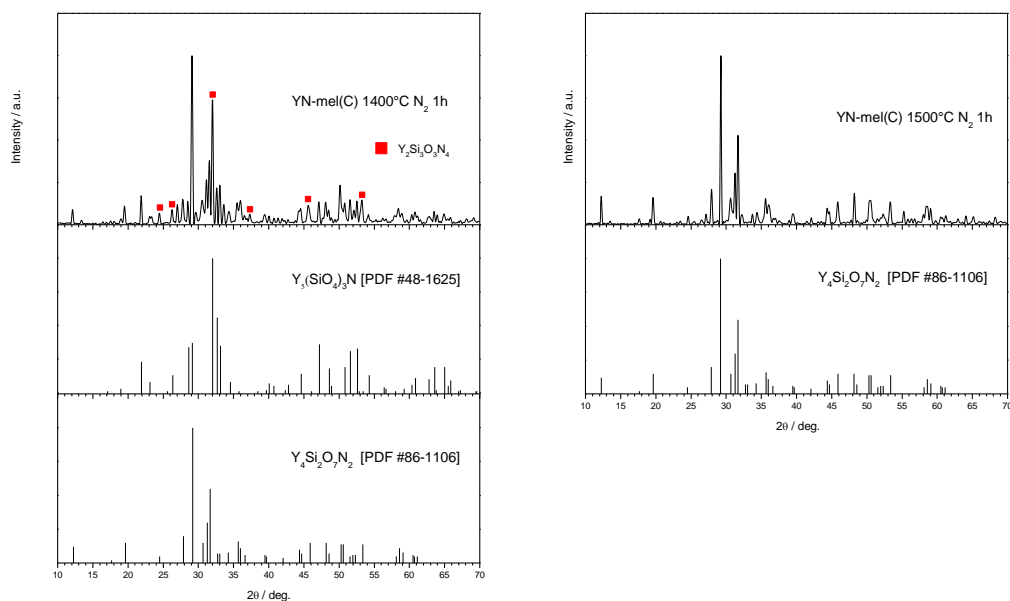


Figura 5. 36: Pattern XRD di YN-mel(C) dopo trattamento a 1400 e 1500°C in azoto.

Il batch YN-mel(C), dopo il trattamento a 1400°C, appare costituito da una miscela di ossinitruri: si tratta principalmente di $Y_5(SiO_4)_3N$ e $Y_4Si_2O_7N_2$, con una percentuale minore di melilite $Y_2Si_3O_7N_4$. Il trattamento a 1500°C produce un ceramico pure-phase, in cui YN-apatite lascia posto a $Y_4Si_2O_7N_2$ (con struttura della cuspidina); non rimane traccia della melilite. Dopo queste prove è stato preparato un batch YN-mel(C):Ce, trattato in azoto a 1400°C. Si nota che il suo pattern di diffrazione corrisponde perfettamente con lo standard nr. 48-1625, ancora una volta il drogante ha stabilizzato la struttura dell'apatite. Il cerio inoltre è stato incorporato efficacemente nella struttura.

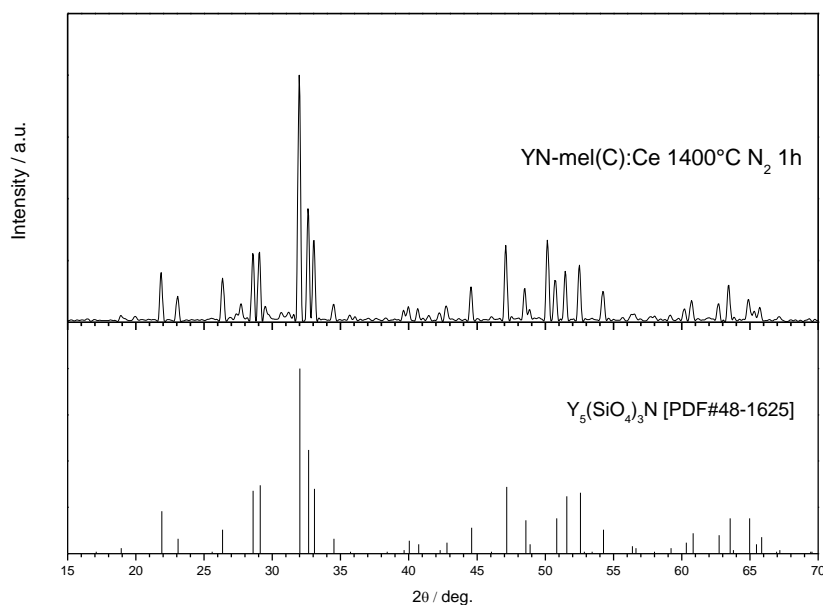


Figura 5. 37: Pattern XRD di YN-mel(C):Ce dopo trattamento a 1400°C in azoto.

L'analisi allo spettrofluorimetro rivela degli spettri molto simili a quelli osservati per il campione DS:Ce: le posizioni di eccitazione (320 nm) ed emissione (430 nm) sono praticamente uguali, e questo non deve stupire dato che la fase cristallina è la stessa per i due campioni. Le intensità sono inferiori per questo secondo batch, forse perché le polveri hanno un colore leggermente più scuro.

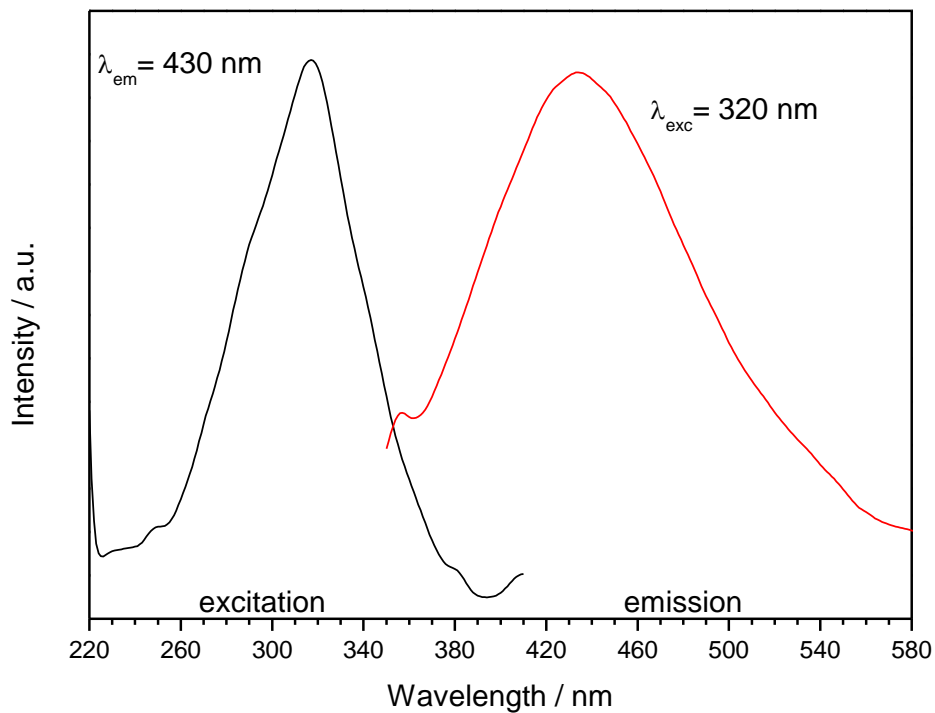


Figura 5. 38: Analisi di fluorescenza su YN-mel(C):Ce, dopo trattamento a 1400°C in azoto.

In Figura 5. 39 sono riportati i pattern di diffrazione del batch YN-mel(H44) trattato a 1400 e 1500°C in atmosfera di azoto. I picchi sono netti e in entrambi i casi si vede che la composizione del ceramico finale è data da una miscela di ossinitruri: YN-apatite è sempre presente, ma nel campione trattato a 1400°C si osserva una fase molto nitrurata, YSiO₂N (con struttura della pseudowollastonite). YN-melilite compare solamente nel campione trattato a 1500°C.

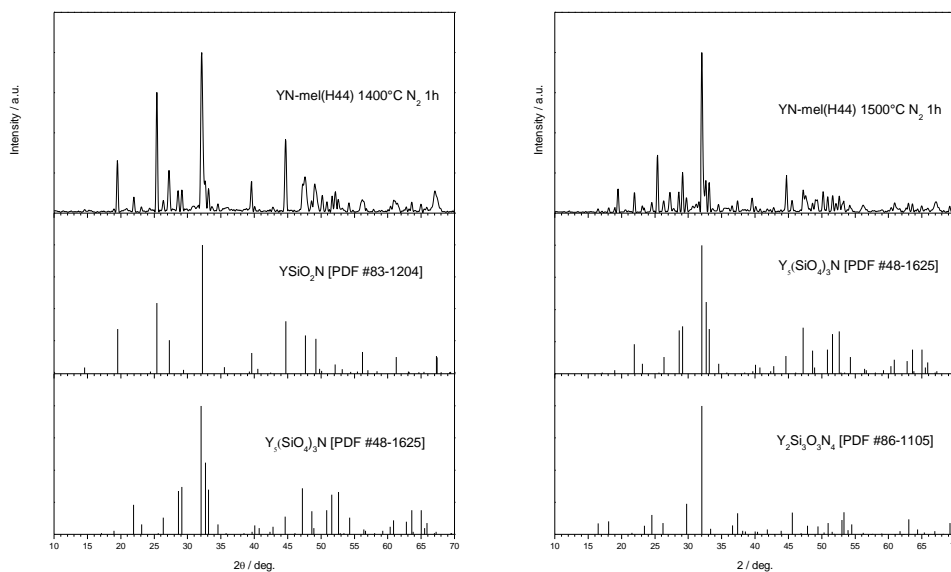


Figura 5. 39: Pattern XRD di YN-mel(H44) dopo trattamento a 1400 e 1500°C in azoto.

A questo punto è stato realizzato un nuovo batch introducendo l'attivatore, quindi si è effettuato il trattamento in azoto a 1400°C: il pattern di diffrazione mostra che il ceramico prodotto non è per niente un ossinitruro, si tratta infatti di disilicato di ittrio nella forma alfa. Questa trasformazione fa pensare ad una contaminazione di ossigeno: essa può avvenire nelle prime fasi di preparazione della miscela, ma anche durante il trattamento in forno. Se il tubo non è perfettamente isolato dall'esterno, essendo il flusso di azoto mantenuto a pressione inferiore rispetto all'atmosfera esterna, può entrare dell'aria che provoca l'ossidazione del campione già a temperature ridotte, a causa dell'elevata reattività dei polimeri impiegati. Dopo questa prova non è stata eseguita l'analisi allo spettrofluorimetro.

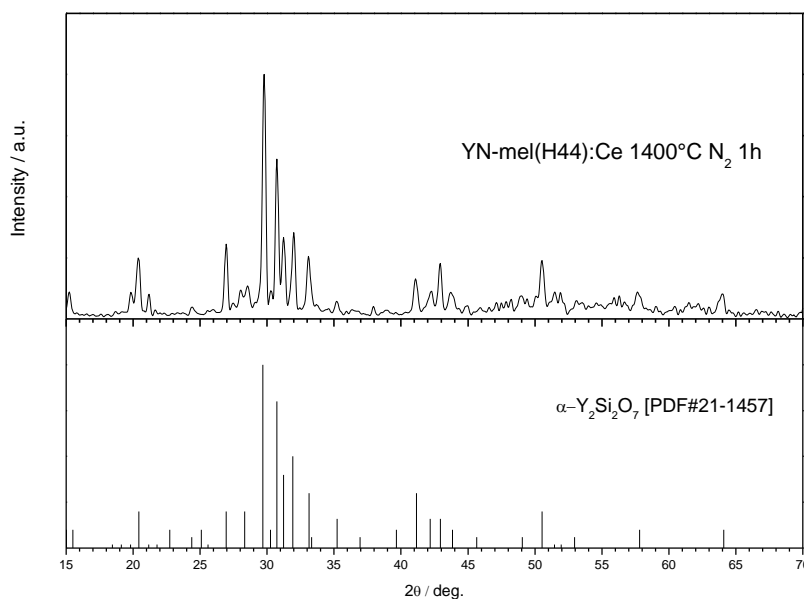


Figura 5. 40: Pattern XRD di YN-mel(H44):Ce dopo trattamento a 1400°C in azoto.

È stato realizzato un ultimo batch per la sintesi della fase $YSiO_2N$, che nel lavoro di van Krevel presenta la massima intensità di emissione tra le 4 fasi Y-SiON. Questa formulazione è stata preparata usando una miscela di MK e PSZ come polimeri preceramici, quindi è stata trattata in azoto a $1400^\circ C$ per un'ora. La figura di diffrazione mostra che la fase principale è ancora una volta YN-apatite, con una parte minore di $X_2-Y_2SiO_5$.

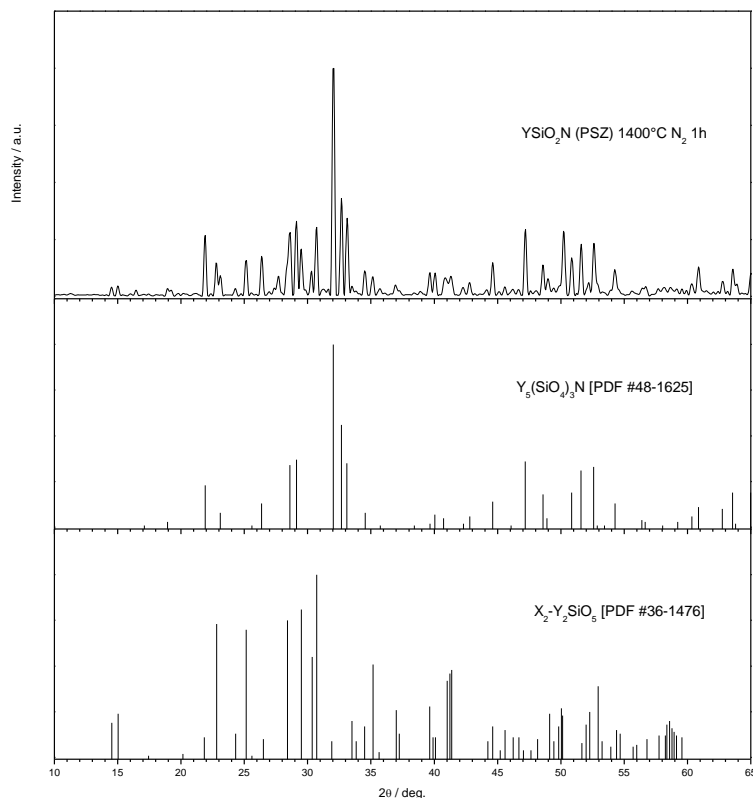


Figura 5. 41: Pattern XRD di $YSiO_2N(PSZ)$ dopo trattamento a $1400^\circ C$ in azoto.

5.3 SiAlONs

Attraverso il metodo descritto in 4.3.3 sono state preparate delle ricette per la sintesi di ceramici α -SiAlON, utilizzando come polimero preceramico il polisilazano PSZ 20. La formula cercata è $Ca_{1,5}Si_9Al_3N_{16}$. Dopo il trattamento di curing il materiale è stato sottoposto ad un trattamento in azoto con salita a $10^\circ C/min$ e stazionamento a $1400^\circ C$ per un'ora. All'uscita dal forno le scaglie presentano un colore scuro e sono molto dure da macinare a mano: quasi sicuramente il campione contiene una fase vetrosa. Va comunque ricordato che con i metodi tradizionali si opera tra i 1800 e i $2000^\circ C$, con tempi variabili tra le 5 e le 10 ore di trattamento. Il pattern di diffrazione è riportato nella figura seguente.

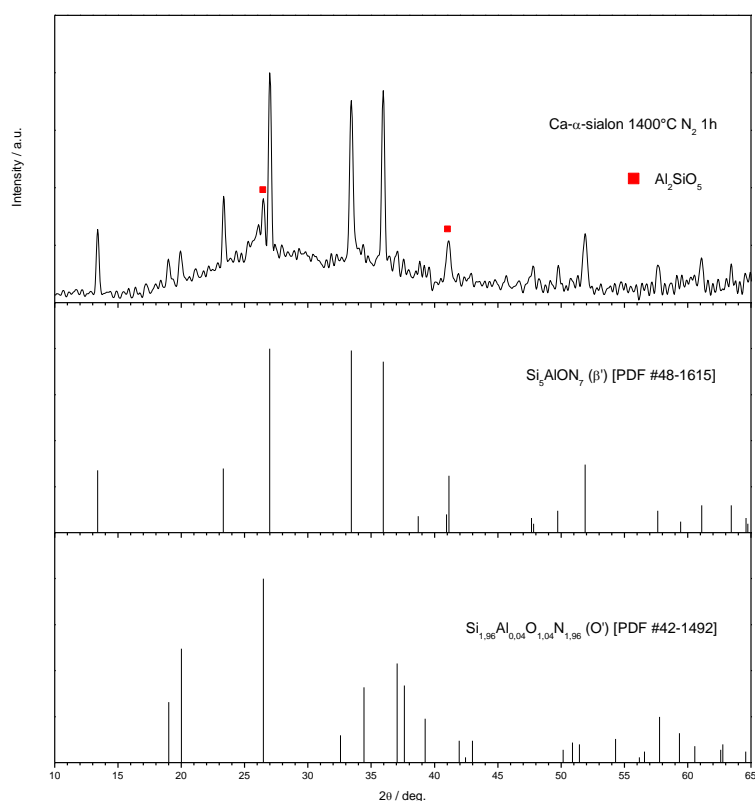


Figura 5. 42: Pattern XRD di Ca- α -sialon dopo trattamento a 1400°C in azoto.

Rispetto ai pattern esaminati in precedenza questo mostra un'ampia gobba, che conferma la presenza di una fase amorfa. Dall'analisi dei picchi si vede che la fase principale è un β '-sialon, con formula Si_5AlON_7 (o $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$, gli standard sono molto simili). I picchi minori sono invece attribuibili ad un O'-sialon con formula $\text{Si}_{1,96}\text{Al}_{0,04}\text{O}_{1,04}\text{N}_{1,96}$ (o $\text{Si}_{1,84}\text{Al}_{0,16}\text{O}_{1,16}\text{N}_{1,84}$). Può esservi anche una piccola parte di alluminosilicato (sillimanite). A quanto pare il calcio non è entrato nella struttura per formare il sialon alfa desiderato, ma si è invece combinato con della silice per produrre una fase vetrosa. Come se non bastasse, la fase vetrosa a bordo grano favorisce la trasformazione ricostruttiva $\alpha \rightarrow \beta$: in genere la trasformazione inversa non avviene, a causa della maggiore stabilità chimica della fase beta. Tipicamente la fase alfa è termodinamicamente stabile solo al di sopra dei 1550°C, quindi al di sotto di questa temperatura presenta un'elevata energia libera che favorisce la trasformazione a β ' (termicamente attivata). Il contenuto di ossigeno del prodotto finale è molto più alto (in particolare nell'O'-sialon) di quanto previsto, forse anche a causa di una tenuta del forno non perfetta.

Dopo questo esperimento è stato preparato un nuovo batch con la stessa formula di riferimento, aggiungendo un drogaggio di europio al 2% atomico: è noto infatti che fosfori Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ presentano un'emissione gialla se illuminati da luce blu, quindi sono

perfetti per la realizzazione di LEDs a luce bianca. Entrambe le ricette sono state sottoposte ad un trattamento particolare per favorire la cristallizzazione del materiale: rampa di 10°C/min e mantenimento a 1450°C per 3 ore. Purtroppo nei pattern di diffrazione si osserva ancora la gobba legata alla fase amorfa, il rumore di fondo è anche più alto nel campione drogato: Eu_2O_3 può infatti favorire la formazione di una fase vetrosa a bordo grano. Come nel caso precedente, i nostri ceramici sono costituiti prevalentemente da β' -sialon e, in misura inferiore, da O'-sialon. L'aumento della temperatura e del tempo di trattamento non ha prodotto gli effetti sperati, ma ha favorito lo sviluppo della fase silicatica.

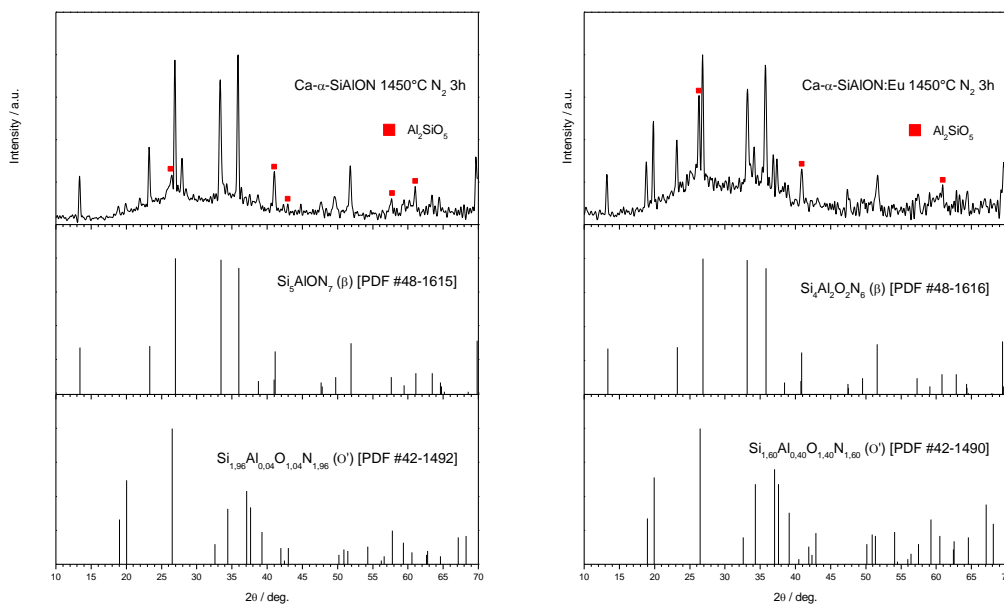


Figura 5. 43: Pattern XRD di Ca- α -sialon con e senza europio, dopo trattamento a 1450°C per 3h in azoto.

Si è provato a sintetizzare un α' -sialon (con formula $\text{CaSi}_9\text{Al}_3\text{ON}_{15}$) anche a partire da polisilossani: si è utilizzata una miscela H44+MK, con rapporto molare pari a 2, in modo da avere più carbonio libero dopo la separazione di fase e favorire così la nitrurazione. Anche questo batch è stato trattato a 1350°C per 3 ore. Al termine del trattamento le polveri sono grigie, segno che il contenuto di carbonio residuo è inferiore rispetto ai campioni precedenti. Il pattern di diffrazione prodotto presenta una gobba molto estesa, indice di una fase amorfa piuttosto consistente. L'analisi dei picchi non è semplice, tuttavia si riescono ad individuare due fasi cristalline principali: un sialon alfa e un probabile alluminosilicato (mullite) o X-sialon (isomorfo alla mullite). Anche in questo caso il contenuto di ossigeno nel prodotto finale è molto superiore a quello sperato.

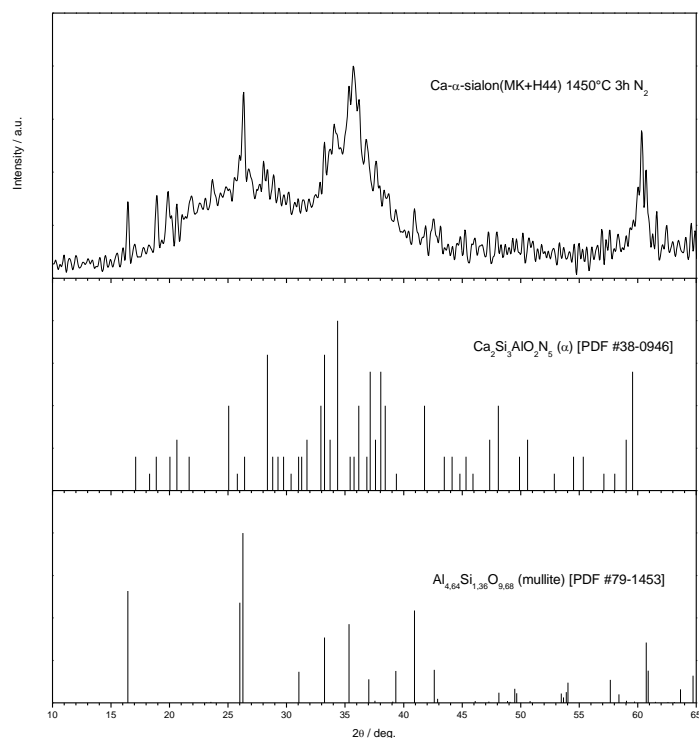


Figura 5. 44: Pattern XRD di Ca- α -sialon (MK+H44) dopo trattamento a 1450°C per 3h in azoto.

5.4 Approfondimento sulla purezza dei campioni

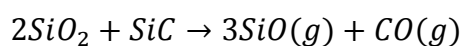
La purezza di fase non è forse il requisito più importante in un fosforo, tuttavia è noto che eventuali impurezze o fasi secondarie alterano il campo dei ligandi attorno ai cationi responsabili della luminescenza: di conseguenza si può avere una modifica delle bande spettrali, con perdita in efficienza di emissione. Inoltre la fase secondaria può influenzare la stabilità termica e/o chimica del fosforo, fino a renderlo inutilizzabile.

Perché i campioni contenenti la terra rara siano in grado di luminescere devono verificarsi delle condizioni sperimentali particolari. Consideriamo di lavorare in atmosfera di azoto. Innanzitutto l'introduzione dell'ossido (Eu₂O₃ o CeO₂) nella miscela preceramica comporta la presenza di ulteriore ossigeno, che dev'essere rimosso durante il trattamento termico ad opera del carbonio. Anche dopo aver rimosso l'ossigeno in eccesso, se si vuole alterare lo stato di ossidazione del catione drogante (ad esempio da Ce⁴⁺ a Ce³⁺) può essere necessario dell'ulteriore carbonio. Quindi questo elemento è molto importante nella formulazione, tuttavia non bisogna nemmeno eccedere perché un residuo anche piccolo risulta deleterio per l'efficienza del fosforo prodotto. La fase di miscelazione è fondamentale per realizzare un sistema omogeneo: grazie alla tecnica PDCs è possibile mescolare polimero e fillers fino a livello molecolare, aumentando la reattività del sistema. Un trattamento a temperatura

sufficientemente elevata e con un mantenimento adeguato consente la riduzione dell'ossido e lo scambio elettronico necessario, ma anche questa fase è delicata: il flusso di azoto deve essere tale da raggiungere tutto il campione, e non solo la parte più esposta.

Si è visto come i batch preparati per la sintesi di SiAlONs abbiano prodotto dei campioni ricchi in fase vetrosa: senza dubbio la causa principale è la presenza di CaO nei reagenti, tuttavia anche l'ossido dell'attivatore può aver favorito questo fenomeno. È noto infatti che Y_2O_3 viene spesso usata per promuovere la sinterizzazione delle fasi sialon per flusso viscoso, poiché va a formare un sottile strato vetroso al bordo dei grani. Eu_2O_3 è molto simile ed è quindi in grado di reagire allo stesso modo: se si vuole produrre un fosforo bisogna impedire questo fenomeno, garantendo allo ione europio la mobilità necessaria per entrare all'interno del reticolo e non formare fasi vetrose indesiderate. Ecco perché nella formulazione si è aggiunta una quantità minima di attivatore: bisogna permettere l'aggiustamento del reticolo per ospitare il lantanide, garantendo così una resa quantica elevata.

Dai risultati ottenuti in questa esperienza si è visto che la monofasicità è un traguardo spesso difficile da raggiungere: essa infatti non richiede semplicemente le giuste formulazioni di partenza (stechiometria ottimale dei reagenti) e condizioni di processo (tipo di atmosfera, tempo e temperatura di trattamento), ma è anche legata alle caratteristiche del sistema ceramico di interesse. Spesso infatti si verificano delle reazioni secondarie (indesiderate), che provocano effetti non-stechiometrici. Ad esempio in atmosfera di azoto si osserva facilmente la formazione di silicati perché l'ossigeno non viene espulso se non ad elevate temperature: i silicati cristallizzano a temperature relativamente basse e in seguito sono poco reattivi. Inoltre la separazione di fase nel residuo ceramico del precursore, in seguito a pirolisi, produce specie utili come SiO_2 e C, ma anche indesiderate come il carburo di silicio. Quest'ultimo può promuovere la perdita di silicio attraverso la reazione:



La perdita di silicio è grave perché cambia le quantità di reagenti disponibili per la formazione del ceramico di interesse; inoltre una parte dell'ossigeno viene espulsa con il silicio. Nelle nostre formulazioni l'unico prodotto secondario previsto era CO: ecco spiegato perché molti campioni presentavano un colore tendente al nero all'uscita dalla fornace.

Un altro fenomeno da tenere in considerazione è il possibile degrado del PSZ legato alle condizioni operative. Nonostante i fillers siano stati preventivamente asciugati in stufa per una notte, essi possono aver trattenuto una minima parte di umidità grazie alla loro elevata superficie specifica. È chiaro che questo fenomeno influenza tutta la procedura successiva, in

quanto le molecole d'acqua estraggono azoto dal polimero (sotto forma di ammoniaca), variando la composizione del residuo ceramico del polisilazano e la sua resa. Eventuale umidità può essere entrata anche durante la manipolazione del palloncino e nel trasferimento della miscela preceramica all'interno del forno per la reticolazione.

Conclusioni

La nostra attività sperimentale ha avuto come scopo la sintesi di fosfori ceramici, per la realizzazione di LEDs a luce bianca: è stata utilizzata la tecnica PDCs, che permette di sfruttare l'elevata reattività del residuo polimerico e ottenere così le fasi cristalline previste a temperature inferiori rispetto alle tecniche tradizionali.

Nella prima parte della nostra esperienza sono state preparate delle formulazioni per la sintesi di fosfori silicati contenenti europio, a partire da una resina siliconica miscelata con ossidi nanometrici. Dopo un semplice trattamento termico a 1300°C in aria sono stati ottenuti dei materiali cristallini pure-phase. Lo ione Eu^{3+} in posizione sostituzionale conferisce a questi materiali una luminescenza rossa (con il picco principale a 620 nm circa), con possibilità di eccitazione a 260 o 395 nm. Delle tre componenti che formano la luce bianca, l'occhio umano è particolarmente sensibile a quella rossa: oggi purtroppo i fosfori rossi commerciali eccitabili nel vicino UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{-}410$ nm) sono pochi, e in genere quelli esistenti sono prodotti attraverso metodo sol-gel abbinato a costosi post-trattamenti. I materiali da noi prodotti in questa fase possono essere adatti allo scopo.

I primi batch di partenza contenenti europio sono stati sottoposti in seguito ad un trattamento in azoto: anche in questo caso si sono prodotti dei materiali completamente cristallini. Per alcune ricette si è osservata una colorazione particolare, accompagnata da una variazione nello spettro di emissione: questa è dovuta alla parziale riduzione dello ione Eu^{3+} a Eu^{2+} , favorita dalle condizioni localmente riducenti date dal cracking del polimero preceramico e dalla struttura cristallina cercata (gehlenite). In questo caso l'analisi di diffrazione ai raggi X non ha potuto confermare la nitrurazione del materiale, che mantiene la struttura del silicato. Questi campioni emettono sia nel rosso che nel blu, quindi potrebbero rivelarsi interessanti se accoppiati con un fosforo verde, in modo da avere poi tutte le componenti principali della luce bianca.

I batch per silicati di ittrio hanno mostrato chiaramente che è possibile ottenere una nitrurazione importante già con un trattamento a 1300°C per un'ora in azoto, senza bisogno di aggiungere nitruri nei fillers di partenza. Questi campioni presentano sempre la caratteristica emissione rossa di Eu^{3+} , mentre non si osserva la presenza di Eu^{2+} . Inoltre si è notato che l'eurobio, anche se in quantità minima, influenza fortemente la composizione finale del campione: esso promuove infatti la formazione di apatite, $\text{Y}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ in aria e $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ in azoto. Si tratta di una struttura piuttosto "aperta", in cui i tetraedri $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ rimangono

isolati tra loro, permettendo al catione drogante di occupare comodamente un sito destinato all'ittrio.

Le fasi Y-SiON sono interessanti poiché le materie prime (silicone e ittria) sono facili da maneggiare ed è possibile lavorare in azoto a temperature inferiori (1300-1400°C) rispetto a quelle richieste dai SiAlONs. In seguito ai primi risultati positivi sono state preparate alcune formulazioni per la sintesi di fasi come YN-melilite ($Y_2Si_3O_3N_4$): nonostante il bilanciamento applicato alle reazioni, tutti i campioni mostravano un chiaro residuo carbonioso (colorazione nera e tendenza a sporcare) al termine del trattamento in azoto. Questo è dovuto molto probabilmente alla formazione di SiC, con successiva evaporazione di SiO che comporta una perdita di silicio ed un eccesso di carbonio. In genere i campioni sono costituiti da una miscela di ossinitruri, dove si osservano principalmente $Y_5(SiO_4)_3N$ (apatite) e $Y_4Si_2O_7N_2$ (cuspidina); più raramente si hanno anche $YSiO_2N$ (pseudowollastonite) e $Y_2Si_3O_3N_4$ (melilite). L'introduzione di una piccola quantità di CeO_2 nei reagenti porta alla formazione di pura YN-apatite, anche partendo da formulazioni diverse: il cerio viene ridotto dalla forma Ce^{4+} a Ce^{3+} ed influenza allo stesso modo dell'europio la stabilità delle fasi cristalline alle alte temperature. I campioni drogati con cerio presentano un'emissione centrata a 430 nm, quindi possono essere usati come fosfori blu se accoppiati ad un LED UV.

Nell'ultima parte della nostra esperienza sono state preparate delle formulazioni per la sintesi di Ca- α -sialon, utilizzando come precursore un polisilazano: questo polimero contiene dell'azoto nella catena principale, ma in presenza di umidità libera reagisce velocemente liberando ammoniaca e trasformandosi in un polisilossano. Nonostante le precauzioni adottate nella procedura sperimentale, i campioni ottenuti mostrano delle fasi ricche in ossigeno (O'-sialon e silicati): queste si formano prima che l'ossigeno dei reagenti possa essere eliminato come CO e in seguito rimangono stabili. Inoltre si può essere formato del SiC, con successiva perdita di silicio ed alterazione della stechiometria. Il CaO ha formato una fase vetrosa che rimane nei campioni finali, e che favorisce la trasformazione ricostruttiva $\alpha \rightarrow \beta$ del SiAlON.

I materiali luminescenti prodotti da polimeri preceramici richiedono ancora studi approfonditi, ad esempio per una precisa analisi quantitativa delle fasi e per trovare la correlazione tra spettro di fluorescenza e composizione chimica. È necessario ottimizzare le formulazioni in modo da migliorare la purezza di fase e quindi la resa quantica: in particolare sono da modificare le ricette per le fasi Y-SiON, tenendo conto delle reazioni secondarie come lo sviluppo di SiO. Il recupero di silicio permetterebbe di ottenere la fase cercata ed eliminare il residuo carbonioso, con un miglioramento delle proprietà di luminescenza. Per

quanto riguarda i Ca- α -sialon, è necessario rivedere le ricette e/o lavorare in atmosfere particolari (N_2 con H_2 o NH_3): in questo modo si favorirebbe la riduzione degli ossidi e la nitrurazione del materiale, ostacolando la formazione della fase vetrosa. Infine sarebbe interessante confrontare gli spettri di fotoluminescenza dei nostri fosfori con quelli di prodotti commerciali, e magari accoppiarli ad un LED opportuno per verificarne la stabilità termica. L'approccio PDCs è molto promettente, in quanto la formabilità della matrice polimerica potrebbe essere sfruttata per realizzare coatings luminescenti, o anche fibre o strutture porose.

La tabella finale riassume i risultati ottenuti durante l'esperienza in laboratorio: sono indicate le diverse formulazioni, il tipo di atmosfera (aria o azoto) di trattamento, la temperatura (salvo diversa indicazione, il mantenimento ha durata di 1h), l'eventuale drogaggio, se il campione è pure-phase (e la fase prodotta), il tipo di emissione e il colore delle polveri al termine del trattamento.

Legenda delle ricette:

- Geh gehlenite;
- Har hardystonite;
- NC = senza compensazione di carica;
- Y-MS monosilicato di ittrio;
- Y-DS disilicato di ittrio;
- YN-mel $Y_2Al_2SiO_5N_2$ (Al) o $Y_2Si_3O_3N_4$ (C e H44), con struttura della melilite;

FORMULAZIONE	ATMOSFERA	TEMPERATURA [°C]	DOPING	PUREZZA DI FASE	LUMINESCENZA	COLORE
Meliliti						
Geh	aria	1300	Eu ₂ O ₃	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	rosso (620 nm)	bianco
			CeO ₂	no	\	bianco
	azoto	1300	no	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	\	grigio chiaro
			Eu ₂ O ₃	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	blu+rosso (440+620 nm)	giallo chiaro
		1400	Eu ₂ O ₃	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	blu+rosso (440+620 nm)	giallo intenso
CeO ₂	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	blu-violetto (410 nm)	grigio chiaro			
Geh +50 wt% C	aria	1300	CeO ₂	no	\	bianco
Geh +100 wt% C				no	\	bianco
Geh NC	aria	1300	CeO ₂	no	\	bianco
		1300	Eu ₂ O ₃	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	blu+rosso (440+620 nm)	giallo chiaro
	azoto	1400	Eu ₂ O ₃	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	blu+rosso (440+620 nm)	giallo intenso
			CeO ₂	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	blu-violetto (410 nm)	grigio chiaro
Geh NC +50 wt% C	aria	1300	CeO ₂	no	\	bianco
Geh NC +100 wt% C				no	\	bianco
Har	aria	1300	no	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	UV (320 nm)	bianco
		azoto	1300	no	no	\
	1400		no	\ vetrificazione	\	\
YS e Y-SiON						
Y-MS	aria	1300	Eu ₂ O ₃	no	rosso (620 nm)	bianco
		azoto	1300	Eu ₂ O ₃	no	rosso (620 nm)
	1400		Eu ₂ O ₃	no	rosso (620 nm)	grigio chiaro
Y-DS	aria	1300	no	α -Y ₂ Si ₂ O ₇	\	bianco
			Eu ₂ O ₃	no	rosso (620 nm)	bianco
			CeO ₂	no	\	bianco

FORMULAZIONE	ATMOSFERA	TEMPERATURA [°C]	DOPING	PUREZZA DI FASE	LUMINESCENZA	COLORE
Y-DS	azoto	1300	Eu ₂ O ₃	Y ₅ (SiO ₄) ₃ N	rosso (620 nm)	grigio scuro
		1300 +800 aria	Eu ₂ O ₃	no	rosso (620 nm)	bianco
		1400	Eu ₂ O ₃	Y ₅ (SiO ₄) ₃ N	rosso (620 nm)	grigio scuro
			CeO ₂	Y ₅ (SiO ₄) ₃ N	blu (430 nm)	grigio scuro
Y-DS +50 wt% C	aria	1300	Eu ₂ O ₃	no	rosso (620 nm)	bianco
Y-DS +100 wt% C				no	rosso (620 nm)	bianco
Y-DS	azoto	1400	no	no	\	grigio scuro
Y-DS +25% C (su MK)				no	\	grigio scuro
Y-DS +50% C (su MK)				no	\	grigio scuro
Y-DS +100% C (su MK)				no	\	grigio scuro
YN-mel(Al)	azoto	1400	no	no	\	nero
		1500	no	no	\	nero
YN-mel(C)	azoto	1400	no	no	\	nero
			CeO ₂	Y ₅ (SiO ₄) ₃ N	blu (430 nm)	nero
		1500	no	Y ₄ Si ₂ O ₇ N ₂	\	nero
YN-mel(H44)	azoto	1400	no	no	\	nero
			CeO ₂	α-Y ₂ Si ₂ O ₇	non misurata	nero
		1500	no	no	\	nero
YSiO ₂ N (PSZ)	azoto	1400	no	no	\	grigio chiaro
SiAlON						
Ca-α-sialon (PSZ)	azoto	1400	no	no	\	grigio scuro
		1450, 3h	no	no	\	grigio scuro
			Eu ₂ O ₃	no	\	grigio scuro
Ca-α-sialon (MK+H44)	azoto	1450, 3h	no	no	\	grigio chiaro

Bibliografia

- ❖ M. Baricco, G. Angella, (a cura di) R. Montanari, Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali, *AIM*, 2005, cap. 2-3
- ❖ E. Bernardo, G. Parcianello, P. Colombo, Novel synthesis and applications of yttrium silicates from a silicone resin containing oxide nano-particle fillers, *Ceramics International*, vol. 38 (2012) 5469-5474
- ❖ E. Bernardo, P. Colombo, S. Hampshire, SiAlON-Based Ceramics from Filled Preceramic Polymers, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89 (2006) 3839-3842
- ❖ William D. Callister, Materials science and engineering – An introduction, 7° edizione, Wiley, 2007, cap. 12-13
- ❖ C. Cannas, M. Mainas, A. Musinu, G. Piccaluga, S. Enzo, M. Bazzoni, A. Speghini, M. Bettinelli, Structural investigations and luminescence properties of nanocrystalline europium-doped yttrium silicates prepared by a sol-gel technique, *Optical Materials*, vol. 29 (2007) 585-592
- ❖ W. Y. Ching, L. Ouyang, Y. Xu, Electronic and optical properties of Y_2SiO_5 and $Y_2Si_2O_7$ with comparisons to α - SiO_2 and Y_2O_3 , *Physical Review B*, vol. 67, 245108 (2003)
- ❖ X. H. Chuai, H. J. Zhang, F. Sh. Li, K. Ch. Chou, The luminescence of Eu^{3+} ion in $Ca_2Al_2SiO_7$, *Optical Materials*, vol. 25 (2004) 301-305
- ❖ J. H. Chung, J. H. Ryu, Photoluminescence and LED application of β -SiAlON:Eu²⁺ green phosphor, *Ceramics International* (2012)
- ❖ P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics, *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 93 (2010) 1805-1837
- ❖ E. Courcot, F. Rebillat, F. Teyssandier, C. Louchet-Pouillier, Thermochemical stability of the Y_2O_3 - SiO_2 system, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009
- ❖ Xu Fang-Fang, Wen Shu-Lin, L.-O. Nordberg, T. Ekstrom, Nucleation and Growth of the Elongated α' -SiAlON, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17 (1997) 1631-1638

- ❖ M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994, cap. 1-3 e 6
- ❖ P. Ghosh, S. Sadhu, A. Patra, Preparation and photoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8 (2006) 3342-3348
- ❖ V. A. Izhevskiy, L. A. Genova, J. C. Bressiani, F. Aldinger, Progress in SiAlON ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20 (2000) 2275-2295
- ❖ K. H. Jack, Sialons and related nitrogen ceramics Review, *Journal of Materials Science*, vol. 11 (1976) 1135-1158
- ❖ N. Kodama, Y. Tanii, M. Yamaga, Optical properties of long-lasting phosphorescent crystals Ce^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and CaYAl_3O_7 , *Journal of Luminescence*, vol. 87-89 (2000) 1076-1078
- ❖ N. Kodama, N. Sasaki, M. Yamaga, Y. Masui, Long-lasting phosphorescence of Eu^{2+} in melilite, *Journal of Luminescence*, vol. 94-95 (2001) 19-22
- ❖ J. W. H. van Krevel, H. T. Hintzen, R. Metselaar, A. Meijerink, Long wavelength Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 268 (1998) 272-277
- ❖ L. Liu, R. Xie, N. Hirosaki, T. Takeda, C. Zhang, J. Li, X. Sun, Photoluminescence properties of β -SiAlON: Yb^{2+} , a novel green-emitting phosphor for white light-emitting diodes, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 12 (2011) 034404
- ❖ Y. Liu, C. N. Xu, K. Nonaka, H. Tateyama, Strong blue, green and red light emission at elevated temperatures from Y_2SiO_5 doped by the rare-earth ions, *Journal of Materials Science*, vol. 36 (2001) 4361-4364
- ❖ M. Muller, J. Rogner, W. Bauer, R. Knitter, Influence of the surface constitution on the as-sintered strength of Si_3N_4 micro specimens, *Materials Science and Engineering A*, vol. 528 (2011) 7895-7900
- ❖ G. Parciannello, E. Bernardo, P. Colombo, Optimization of Phase Purity of β' -Sialon Ceramics Produced from Silazanes and Nano-Sized Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, (2012) 1-7
- ❖ K. P. Plucknett, M. H. Lewis, Microstructure and fracture toughness of Si_3N_4 based ceramics subjected to pre-sinter heat treatments, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17 (1998) 1987-1990

- ❖ Xiao Qin, Y. Ju, S. Bernhard, N. Yao, Europium-doped yttrium silicate nanophosphors prepared by flame synthesis, *Materials Research Bulletin*, vol. 42 (2007) 1440-1449
- ❖ K. Sakuma, N. Hirosaki, R. Xie, Y. Yamamoto, T. Suehiro, Optical properties of excitation spectra of (Ca,Y)- α -SiAlON:Eu yellow phosphors, *Physica Status Solidi*, vol. 3 (2006) 2701-2704
- ❖ H. Segawa, H. Yoshimizu, N. Hirosaki, S. Inoue, Fabrication of silica glass containing yellow oxynitride phosphor by the sol-gel process, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 12 (2011) 034407
- ❖ P. L. Wang, H. Y. Tu, W. Y. Sun, D. S. Yan, M. Nygren & T. Ekstrom, Study on the Solid Solubility of Al in the Melilite Systems $R_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$ with R=Nd, Sm, Gd, Dy and Y, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 15 (1995) 689-695
- ❖ R. Xie, N. Hirosaki, Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs – A review, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 8 (2007) 588-600
- ❖ R. Xie, N. Hirosaki, Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs – A review, *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 8 (2007) 588-600
- ❖ S. S. Yao, L. H. Xue, Y. Y. Li, Y. You, Y. W. Yan, Concentration quenching of Eu^{2+} in a novel blue-green emitting phosphor: $Ba_2ZnSi_2O_7:Eu^{2+}$, *Applied Physics B*, vol. 96 (2009) 39-42
- ❖ S. Yao, L. Xue, Y. Yan, M. Yan, Preparation and Luminescence Property of Red-Emitting Hardystonite Phosphors by Near-Ultraviolet Irradiation, *Journal of The American Ceramic Society*, vol. 94 (2011) 1477-1482
- ❖ S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties, *Materials Science and Engineering R*, vol. 71 (2010) 1-34
- ❖ Q. Zhang, J. Wang, M. Zhang, W. Ding, Q. Su, Enhanced photoluminescence of $Ca_2Al_2SiO_7:Eu^{3+}$ by charge compensation method, *Applied Physics A*, vol. 88 (2007) 805-809
- ❖ W. Zhang, P. Xie, C. Duan, K. Yan, M. Yin, L. Lou, S. Xia, J. Krupa, Preparation and size effect on concentration quenching of nanocrystalline $Y_2SiO_5:Eu$, *Chemical Physics Letters*, vol. 292 (1998) 133-136
- ❖ Y. Zhang, A. Quaranta, G. D. Sorarù, Synthesis and luminescent properties of novel Eu^{2+} -doped silicon oxycarbide glasses, *Optical Materials*, vol. 24 (2004) 601-605

Ringraziamenti

Voglio ringraziare prima di tutto la mia famiglia, ed in particolare i miei genitori. Grazie perché in questi 24 anni (abbondanti) mi siete sempre stati accanto e mi avete sostenuto senza mai chiedere nulla in cambio. Il merito del mio lavoro va prima di tutto a voi, vi voglio bene.

Proseguo ringraziando il mio relatore, il professor Bernardo: una persona di grandissima disponibilità, che mi ha guidato in questa tesi passo per passo, risolvendo i miei dubbi e regalandomi preziosi consigli. Ha accolto con il massimo entusiasmo anche i risultati meno incoraggianti, suggerendomi ogni volta una possibile soluzione. Voglio ringraziare anche il professor Colombo, che si è sempre mostrato interessato al mio lavoro e mi ha dato diversi suggerimenti. Un grazie enorme a Giulio, che durante la mia tesi triennale mi ha insegnato a muovermi nel laboratorio senza fare troppi danni e mi ha sempre seguito con grande pazienza in tutti i miei esperimenti, guidandomi anche nell'interpretazione dei risultati. Nonostante la distanza, è riuscito ad aiutarmi anche in questa occasione.

Ringrazio i tecnici Mauro, Roberta e Sirio e tutti quanti lavorano al secondo piano dell'edificio di Ex Fisica Tecnica: Michela, Erika, Laura, Gioia, Giovanni, Mauro, Marco (che mi ha "prestato" il carbon black, l'etanolo e il disperbyk), e tutti i dottorandi e laureandi che hanno sopportato la mia arroganza in questi mesi (e in quelli della triennale), contribuendo a rendere le mie giornate meno noiose. Un grazie particolare va al mio collega e compagno di sventura Marco, un altro a Luca per l'abbondante razione di paste, e un altro ancora a Gilles, per le lunghe lezioni di francese e per avermi fatto compagnia nella demolizione del forno a tubo. Voglio ringraziare anche l'intero Race Up Team per l'esperienza unica che mi ha regalato quest'anno, e infine tutti gli amici che da tempo mi accompagnano e mi aiutano a crescere attraverso la musica. Grazie di cuore.